

Caractérisation et vieillissement de composants supercondensateurs hybrides : étude sous contrainte de températures négatives

*Characterization and aging of hybrid
supercapacitor modules : study for negative
temperatures constraints*

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay

École doctorale n° 575, Electrical, optical, bio : physics and engineering
(EOBE)

Spécialité de doctorat : Génie électrique

Unité de recherche : Université Paris-Saclay, ENS Paris-Saclay, CNRS, SATIE,
91190, Gif-sur-Yvette, France

Référent : ENS Paris-Saclay

Thèse présentée et soutenue à Paris-Saclay,

le 18/03/2021, par

Zeineb CHABRAK PAYET

Composition du jury

Christophe Forgez

Professeur des universités, Université de Technologie de Compiègne

Président

Corinne ALONSO

Professeur des universités, Université Toulouse III

Rapporteuse

Hamid GUALOUS

Professeur des universités, Université de Caen Normandie

Rapporteur

Serge PELISSIER

Directeur de recherche, Université Gustave Eiffel

Examineur

Nagham EL GHOSSEIN

Enseignante-chercheuse, ECAM Lyon

Invitée

Richard LALLEMAND

Ingénieur de recherche, Université Gustave Eiffel

Invité

Direction de la thèse

Alexandre DE BERNARDINIS

Directeur de recherche, Université Gustave Eiffel

Directeur de thèse

Pascal VENET

Professeur des universités, Université Claude Bernard Lyon 1

Codirecteur de thèse

"Qui n'aime pas gravir la montagne, vivra éternellement au fond des vallées"

Abou El Kacem Chebbi

Remerciements

Ce mémoire est le fruit de trois ans de travail dans l'équipe du laboratoire SATIE, unité mixte de recherche de l'université Gustave Eiffel sur le campus de Versailles Satory. Durant toutes ces années, j'ai travaillé dans une ambiance très conviviale avec une très belle équipe, et pour cela je leur en suis reconnaissante et j'aimerais les remercier.

Je tiens tout d'abord à remercier chaleureusement mon directeur de thèse, M. Alexandre de Bernardinis pour son encadrement et sa disponibilité. Je remercie aussi infiniment mon co-directeur de thèse, M. Pascal Venet pour son aide, son encadrement et sa patience tout au long de ces trois années, malgré la distance. Parfois, le chemin était cabossé, mais j'ai réussi à aller jusqu'au bout et à évoluer depuis le début de la thèse grâce à eux. Ensuite, je souhaite remercier chaleureusement M. Richard Lallemand pour son aide sur toute la partie expérimentale de ce travail et sa disponibilité pour répondre à mes questions techniques. Sans lui, le volet expérimental n'aurait pas pu voir le jour et je le remercie infiniment.

Je suis très honorée que Mme Corinne Alonso et M. Hamid Gualous aient accepté de rapporter sur ces travaux de thèse. Je les remercie pour leur retour et leurs remarques constructives. Je remercie aussi M. Christophe Forgez, M. Serge Pelissier et Mme Nagham el Ghossein d'avoir accepté de participer à mon jury et d'avoir examiné mon travail.

Je tiens également à remercier très chaleureusement M. Zoubir Khatir de m'avoir accepté au sein de l'équipe du SATIE Versailles, mais aussi pour tous les moments d'échanges et les discussions enrichissantes durant les quatre années passées au laboratoire. Il était toujours disposé à m'aider au-delà des aspects scientifiques et pour cela je lui suis très reconnaissante.

Par la même occasion, je remercie tous mes collègues du campus de l'université Gustave Eiffel à Versailles, permanents et non-permanents, pour les moments d'échange et de convivialité et pour les amitiés qui en ont résulté. Je spécifie, M. Damien Ingrosso qui m'a beaucoup aidé dans la mise en place des bancs expérimentaux. Je remercie plus généralement toutes les personnes du laboratoire SATIE sur les différents campus et celles de l'université Gustave Eiffel, que j'ai pu rencontré lors des séminaires, des pots de thèse, des journées de rencontre et toutes les autres occasions auxquelles j'ai pu participer.

Enfin, je remercie du fond du cœur mes parents, mon mari et toute ma famille qui m'ont toujours soutenu, poussé à aller plus loin et ne jamais baisser les bras.

Table des matières

1	Introduction aux systèmes de stockage de l'énergie électrique	20
1.1	Les batteries lithium-ion	23
1.1.1	Présentation et composition	23
1.1.2	Vieillessement des batteries lithium-ion	27
1.2	Supercondensateurs	30
1.2.1	Présentation et composition	30
1.2.2	Vieillessement des supercondensateurs	32
1.3	Lithium-ion capacitor	34
1.3.1	Présentation	34
1.3.2	Fonctionnement interne et mouvement des ions	38
1.3.3	Composition chimique	41
1.3.3.1	L'électrode positive	41
1.3.3.2	L'électrode négative	43
1.3.3.3	Pré-lithiation du graphite	44
1.3.3.4	L'électrolyte et le séparateur	46
1.3.4	Vieillessement des supercondensateurs hybrides LIC	49
1.3.5	Applications utilisant des LIC	53
1.3.6	Conclusion	55
2	Caractérisation et modélisation des "Lithium-ion Capacitors"	56
2.1	Caractérisation électrochimique	57

2.1.1	Protocole expérimental	57
2.1.2	Diagrammes de Nyquist de l'impédance	59
2.1.3	Capacité en fonction de la tension	67
2.1.4	Modélisation de type circuit électrique équivalent	70
2.1.4.1	Modèles du supercondensateur	70
2.1.4.2	Les modèles de la batterie lithium-ion	72
2.1.4.3	Modèle de type circuit électrique du LIC à partir des mesures fréquentielles	74
2.2	Caractérisation énergétique	81
2.2.1	Protocole expérimental des mesures temporelles	82
2.2.2	Diagramme de Ragone	85
2.2.2.1	Diagramme de Ragone du LIC	85
2.2.2.2	Comparaison avec les diagrammes de Ragone d'une batterie lithium-ion et d'un supercondensateur	88
2.3	Conclusion sur la caractérisation des LIC	91
3	Vieillessement calendaire des lithium-ion capacitors LIC	93
3.1	Processus expérimental	96
3.2	Résultats et interprétations	98
3.2.1	Évolution de la capacité C et la résistance interne R à -10°C	99
3.2.2	Variation des diagrammes de Nyquist de l'impédance	99
3.2.2.1	Évolution temporelle de la capacité C à -10°C	100
3.2.2.2	Évolution de la capacité C à 25°C	102
3.2.2.3	Évolution temporelle de la résistance interne R à -10°C	103
3.2.2.4	Évolution de la résistance interne R À 25°C	104
3.2.2.5	Courbes C=f(V) à 25°C	105
3.2.2.6	Suivi de l'évolution des paramètres du circuit équivalent	107
3.2.3	Évolution de la capacité C et la résistance interne R à -30°C	109

3.2.3.1	Mesures effectuées aux températures de vieillissement res- pectives	109
3.2.3.2	Mesures effectuées à 25°C pour les LIC vieillis à -30°C	113
3.2.3.3	C=f(V)	113
3.2.4	Comparaison entre le vieillissement calendaire à haute et basse tem- pérature	114
3.2.5	Lois de suivi du vieillissement calendaire des LICs	117
3.2.5.1	Loi d'Arrhenius	118
3.2.5.2	Approche par isotherme de Langmuir	120
3.2.5.3	Modèle de vieillissement se basant sur la croissance de la couche à l'interface électrode/électrolyte	123
3.2.6	Conclusion sur le vieillissement calendaire à température négative	126
4	Vieillissement en cyclage des lithium-ion capacitors	128
4.1	Introduction au vieillissement en cyclage des LIC	128
4.2	Processus expérimental	130
4.2.1	Mesures physiques et caractérisations périodiques	131
4.2.1.1	Mesures physiques	131
4.2.1.2	Caractérisation temporelle et fréquentielle	132
4.2.2	Composition du banc de cyclage	133
4.2.3	Choix du cycle de courant	135
4.2.4	Choix du macro-cycle de température	137
4.3	Résultats du vieillissement	139
4.3.1	Processus de vieillissement	139
4.3.2	Comparaison entre le cyclage en continu et le cyclage alterné	140
4.3.3	Résultats des vieillissements à -10°C et à -30°C	142
4.3.3.1	Changements physiques et morphologiques	143
4.3.3.2	Évolution de la capacité en fonction de la tension et du mou- vement des ions	145

4.3.3.3	Suivi de l'évolution fréquentielle de C et R à la température de vieillissement de -10°C et de -30°C	147
4.3.3.4	Suivi de l'évolution des paramètres du circuit équivalent à -10°C et -30°C	153
4.3.3.5	Suivi de l'évolution fréquentielle de C et R à la température ambiante de 25°C	157
4.3.3.6	Synthèse sur les mécanismes de vieillissement	160
4.3.3.7	Phénomènes de régénération	163
4.3.3.8	Courbes IC-DV	165
4.3.3.9	Suivi temporel	170
4.3.4	Lois de vieillissement des LIC en cyclage à température négative . . .	174
4.3.4.1	Approche par isotherme de Langmuir	175
4.3.4.2	Approximation du vieillissement par la croissance de la couche à l'interface électrode/électrolyte	177
4.3.4.3	Loi d'Arrhenius	181
4.3.5	Conclusion sur le vieillissement en cyclage	183

A Modèle électrique avec une source de tension à partir des mesures temporelles190

Table des figures

1.1	Positionnement sur un diagramme de Ragone des différents types de batteries et évolution de la distance parcourue par une voiture électrique par recharge [1]	24
1.2	Mouvement des ions lithium dans une batterie lithium-ion [2]	26
1.3	Mécanismes de dégradation de la batterie lithium-ion [3]	27
1.4	Diagramme de Ragone montrant la stabilité des supercondensateurs, indépendamment de la température [4]	31
1.5	Principe de fonctionnement du supercondensateur [5]	33
1.6	Courbe de charge et de décharge d'une cellule en hybridation parallèle type YUNASKO	36
1.7	Courbe de charge et de décharge d'une cellule en hybridation série type JSR Micro	36
1.8	Hybridation du LIC	36
1.9	Succession des couches internes du LIC JSR Micro [6]	37
1.10	Variation des potentiels des électrodes négative et positive en fonction des mouvements d'ions [7]	40
1.11	Position des ions aux différentes tensions caractéristiques	41
1.12	Effet de la pré-lithiation sur l'électrode négative, ALL étant la quantité de lithium perdue à la première charge [8]	45
1.13	Décalage des potentiels des deux électrodes [9]	50
1.14	Chute de tension liée à la résistance [9]	50

1.15 Dégradation de la capacité des LIC vieilliss en vieillissement calendaire en "floating charge", exemple à 70°C [10]	51
1.16 Dégradation de la résistance des LIC vieilliss en vieillissement calendaire en "floating charge", exemple à 70°C [10]	51
1.17 Dégradation de la capacité mesurée à 2.2V sur les trois intervalles de cyclage avec F1 entre 2.2V et 3V, F2 entre 3V et 3.8V et F3 sur l'intervalle entier [11]	52
2.1 LIC JSR Micro [12]	57
2.2 Organisation des étapes de caractérisation des LIC	58
2.3 Diagrammes de Nyquist pour chaque tension à toutes les températures de test pour les LIC 3300F	60
2.4 Diagrammes de Nyquist pour chaque température à toutes les tensions pour les LIC 3300F	61
2.5 Circuit RC série	62
2.6 Diagrammes de Nyquist à plusieurs températures pour un supercondensateur de type BCAP0350 Maxwell Technologies 350 F [13]	63
2.7 Diagrammes de Nyquist à différentes températures pour une batterie Li/S [14]	63
2.8 Évolution des valeurs de la résistance au maximum des demi-cercles pour les LIC 3300F	66
2.9 Évolution des valeurs de la capacité à 10mHz pour les LIC 3300F	66
2.10 Diagrammes de Bode à 2.2V pour les LIC 3300F	66
2.11 Diagrammes de Bode à 3V pour les LIC 3300F	66
2.12 Diagrammes de Bode à 3.8V pour les LIC 3300F	67
2.13 Représentation de la capacité en fonction de la tension pour toutes les températures de test pour les LIC 3300F	68
2.14 Modèle simples pores SP du supercondensateur [15]	70
2.15 Comparaison entre l'impédance expérimentale et modélisée par un modèle simple pore SP [15], avec R_0 la résistance ohmique	72

2.16 Comparaison entre l'impédance expérimentale et modélisée par un modèle simple pore SP avec CPE [15], où $\gamma = 0.891$ est égale à $1 - \gamma$ définie précédemment	72
2.17 Modèle équivalent de la batterie lithium-ion utilisant un circuit de Randle	73
2.18 Modèle équivalent généralisé de la batterie lithium-ion	74
2.19 Modèle fréquentiel choisi pour les LIC	75
2.20 Mesures expérimentales de l'impédance et les réponses du modèle proposé sur les diagrammes de Nyquist à 25°C pour les différentes tensions de mesure	76
2.21 Mesures expérimentales de l'impédance et les réponses du modèle proposé sur les diagrammes de Nyquist à -25°C pour les différentes tensions de mesure	76
2.22 Mesures expérimentales de l'impédance et les réponses du modèle proposé sur toutes les courbes de Nyquist (différentes températures et tensions)	77
2.23 Comparaison entre C mesurée et C simulée à 2.2V	78
2.24 Comparaison entre R mesurée et R simulée à 2.2V	78
2.25 Comparaison entre C mesurée et C simulée à 3V	78
2.26 Comparaison entre R mesurée et R simulée à 3V	78
2.27 Comparaison entre C mesurée et C simulée à 3.8V	79
2.28 Comparaison entre R mesurée et R simulée à 3.8V	79
2.29 Évolution des valeurs de R0	80
2.30 Évolution des valeurs de R1	80
2.31 Évolution des valeurs de Q1	81
2.32 Évolution des valeurs de Q2	81
2.33 Évolution des valeurs de γ_1	81
2.34 Évolution des valeurs de γ_2	81
2.35 Exemple de diagramme de Ragone global [16]	82
2.36 Banc de test avec chambre thermique	83
2.37 Exemple de tensions d'une cellule en décharge à différents courants de test et à 45°C pour une cellule ULTIMO 2300F	84

2.38 Comparaison entre le diagramme de Ragone donné par le fabricant JSR Micro (courant maximal de test de 480A) et les mesures expérimentales à 25°C pour un LIC Ultimo 3300F	86
2.39 Diagrammes de Ragone du LIC 3300F pour toutes les températures testées	86
2.40 Diagrammes de Ragone du LIC 2300F pour toutes les températures testées	87
2.41 Comparaison entre les diagrammes de Ragone d'une batterie lithium-ion, d'un supercondensateur et du LIC 3300F	90
3.1 Positionnement des LIC vieilles en calendrier dans la chambre thermique, exemple des cellules 2300-30	97
3.2 Barres d'erreur sur les mesures moyennes des cellules vieilles en vieillissement calendaire à -10°C, mesurées à l'état neuf et à -10°C	97
3.3 Barres d'erreur sur les mesures moyennes des cellules vieilles en vieillissement calendaire à -30°C, mesurées à l'état neuf et à -30°C	97
3.4 Évolution des diagrammes de Nyquist de l'impédance tout au long du vieillissement à 2.2V	99
3.5 Évolution des diagrammes de Nyquist de l'impédance tout au long du vieillissement à 3V	99
3.6 Évolution des diagrammes de Nyquist de l'impédance tout au long du vieillissement à 3.8V	100
3.7 Évolution de la capacité mesurée à 10mHz à -10°C	101
3.8 Évolution de la capacité mesurée à 10mHz à 25°C	102
3.9 Évolution de la résistance interne mesurée à 100mHz et -10°C	103
3.10 Évolution de la résistance interne mesurée à 100mHz à 25°C	104
3.11 Mesure initiale et finale, $C=f(V)$, LIC vieilli à 2.2V	105
3.12 Mesure initiale et finale, $C=f(V)$, LIC vieilli à 3V	105
3.13 Mesure initiale et finale, $C=f(V)$, LIC vieilli à 3.8V	106
3.14 Courbes $C=f(V)$ pour les trois LIC aux 17 points de mesure	106
3.15 Courbes $R=f(V)$ pour les trois LIC aux 17 points de mesure	107

3.16	Résistance ohmique normalisée R_0	108
3.17	Résistance de transfert de charge normalisée R_1	108
3.18	Coefficient de CPE1 normalisé Q_1	109
3.19	Coefficient de CPE1 normalisé Q_2	109
3.20	Coefficient de dispersion normalisé γ_1	109
3.21	Coefficient de dispersion normalisé γ_2	109
3.22	Évolution de la capacité normalisée des cellules vieilles à -30°C	110
3.23	Comparaison de l'évolution de la capacité normalisée des cellules vieilles à -10°C et à -30°C	110
3.24	Interpolation linéaire des mesures fréquentielles de C à -10°C et à -30°C	110
3.25	Zoom sur l'interpolation linéaire des mesures fréquentielles de C à -10°C et à -30°C	110
3.26	Évolution de la résistance interne normalisée des cellules vieilles à -30°C	111
3.27	Comparaison de l'évolution de la résistance interne normalisée des cellules vieilles à -10°C et à -30°C	111
3.28	Interpolation linéaire des mesures fréquentielles de R à -10°C et à -30°C	112
3.29	Zoom sur l'interpolation linéaire des mesures fréquentielles de R à -10°C et à -30°C	112
3.30	Comparaison de l'évolution de la capacité normalisée des cellules vieilles à -10°C et à -30°C , mesures à 25°C	113
3.31	Comparaison de l'évolution de la résistance interne normalisée des cellules vieilles à -10°C et à -30°C , mesures à 25°C	113
3.32	Comparaison de l'évolution de la capacité normalisée des cellules vieilles à -10°C et à -30°C , mesures à 25°C	114
3.33	Comparaison de l'évolution de la résistance interne normalisée des cellules vieilles à -10°C et à -30°C , mesures à 25°C	114
3.34	Capacité normalisée aux tensions et températures de vieillissement	115
3.35	Résistance interne normalisée aux tensions et températures de vieillissement	116

3.36	Tracés d'Arrhenius à 2.2V pour le vieillissement calendaire à -10°C et -30°C .	119
3.37	Tracés d'Arrhenius à 3V pour le vieillissement calendaire à -10°C et -30°C . .	119
3.38	Approximation de la capacité par isotherme de Langmuir à 2.2V	121
3.39	Approximation de la résistance interne à 100mHz par isotherme de Langmuir à 2.2V	121
3.40	Approximation de la capacité par isotherme de Langmuir à 3V	122
3.41	Approximation de la résistance interne à 100mHz par isotherme de Langmuir à 3V	122
3.42	Approximation de la capacité par isotherme de Langmuir à 3.8V	122
3.43	Approximation de la résistance interne à 100mHz par isotherme de Langmuir à 3.8V	122
3.44	Approximation de la capacité par la croissance des couches de passivation à 2.2V	124
3.45	Approximation de la résistance interne à 100mHz par la croissance des couches de passivation à 2.2V	124
3.46	Approximation de la capacité par la croissance des couches de passivation à 3V	125
3.47	Approximation de la résistance interne à 100mHz par la croissance des couches de passivation à 3V	125
3.48	Approximation de la capacité par la croissance des couches de passivation à 3.8V	125
3.49	Approximation de la résistance interne à 100mHz par la croissance des couches de passivation à 3.8V	125
4.1	Points de mesure des dimensions de chaque LIC	132
4.2	Séquencement temporel des caractérisations temporelles et fréquentielles .	133
4.3	Position des LIC dans la chambre thermique et flux d'air	134
4.4	Composition du banc de cyclage complet	134
4.5	Cycle de courant et réponse en tension	136

4.6	Macro-cycle de température et courant associé avec une température ambiante à -10°C	138
4.7	Macro-cycle de température et courant associé avec une température ambiante à -30°C	138
4.8	Comparaison entre les capacités normalisées pour les deux types de vieillissement	141
4.9	Comparaison entre les résistances normalisées pour les deux types de vieillissement	141
4.10	Points de mesure pour C et R lors des mesures temporelles	143
4.11	Capacité en fonction de la tension mesurée à 25°C pour les LIC vieillis en cyclage alterné et -10°C	145
4.12	Capacité en fonction de la tension mesurée à -10°C pour les LIC vieillis en cyclage alterné et -10°C	145
4.13	Capacité en fonction de la tension mesurée à 25°C pour les LIC vieillis en cyclage alterné et -30°C	147
4.14	Capacité en fonction de la tension mesurée à -30°C pour les LIC vieillis en cyclage alterné et -30°C	147
4.15	Évolution de la capacité relative mesurée à 10mHz au cours du vieillissement alterné à -10°C aux trois tensions de mesure à -10°C	148
4.16	Évolution de la capacité relative mesurée à 10mHz au cours du vieillissement alterné à -30°C aux trois tensions de mesure à -30°C	149
4.17	Évolution de la résistance en fonction de la fréquence à 2.2V pour JSR10-1 mesurée à -10°C pour un vieillissement alterné à -10°C	151
4.18	Évolution de la résistance en fonction de la fréquence à 3V pour JSR10-1 mesurée à -10°C pour un vieillissement alterné à -10°C	151
4.19	Évolution de la résistance en fonction de la fréquence à 3.8V pour JSR10-1 mesurée à -10°C pour un vieillissement alterné à -10°C	151

4.20	Évolution de la résistance interne relative mesurée à 10mHz aux trois tensions de mesure au cours du vieillissement alterné à -10°C	152
4.21	Évolution de la résistance interne relative mesurée à 100mHz aux trois tensions de mesure au cours du vieillissement alterné à -10°C	152
4.22	Évolution de la résistance interne normalisée en fonction du temps de vieillissement pour toutes les cellules ayant subi un vieillissement alterné à -30°C .	152
4.23	Comparaison des capacités mesurées et Q_1 , Q_2 à -10°C	154
4.24	Comparaison des capacités mesurées et Q_1 , Q_2 à -30°C	155
4.25	Comparaison des résistances mesurées et celles simulées à -10°C	156
4.26	Comparaison des résistances mesurées et celles simulées à -30°C	157
4.27	Évolution de la capacité moyenne relative au cours du vieillissement aux trois tensions de mesure à 25°C pour les JSR vieillis à -10°C	158
4.28	Évolution de la capacité moyenne relative au cours du vieillissement aux trois tensions de mesure à 25°C pour les JSR vieillis à -30°C	158
4.29	Évolution de la résistance interne moyenne relative au cours du vieillissement aux trois tensions de mesure à 25°C pour les JSR vieillis à -10°C	159
4.30	Évolution de la résistance interne moyenne relative au cours du vieillissement aux trois tensions de mesure à 25°C pour les JSR vieillis à -30°C	159
4.31	Diagrammes de Nyquist à 2.2V pour la cellule JSR30-1 mesurés à 25°C après vieillissement alterné à -30°C	160
4.32	Courbe $C=f(V)$ mesurée à 25°C pour le LIC JSR30-1 à 17 tensions après vieillissement alterné à -30°C	161
4.33	Pseudo-tension OCV du LIC JSR10-3 en décharge	167
4.34	Courbe IC de JSR10-3	168
4.35	Courbe DV de JSR10-3	169
4.36	Zoom sur la courbe DV	169
4.37	Quantification des dégradations LAM et LLI	170

4.38 Évolution de la tension de JSR10-1 mesurée à -10°C avec le vieillissement alterné à -10°C	171
4.39 Évolution de la tension de JSR30-1 mesurée à -30°C avec le vieillissement alterné à -30°C	171
4.40 Évolution de la tension de JSR10-1 mesurée à -10°C au début et à la fin du vieillissement alterné à -10°C	172
4.41 Évolution de la tension de JSR30-1 mesurée à -30°C au début et à la fin du vieillissement alterné à -30°C	172
4.42 Évolution du courant de JSR10-1 mesurée à -10°C avec le vieillissement alterné à -10°C	172
4.43 Évolution du courant de JSR30-1 mesurée à -30°C avec le vieillissement alterné à -30°C	172
4.44 Évolution de la température du boîtier de JSR10-1 lors le vieillissement alterné à -10°C	173
4.45 Évolution de la température du boîtier de JSR30-1 lors le vieillissement alterné à -10°C	173
4.46 Évolution de la capacité moyenne des trois LIC en vieillissement alterné à -10°C mesurée à -10°C, modélisation par l'approche de Langmuir sur 100% du temps	176
4.47 Évolution de la capacité moyenne des trois LIC en vieillissement alterné à -10°C mesurée à -10°C, modélisation par l'approche de Langmuir sur 50% du temps	176
4.48 Évolution de la résistance interne moyenne des trois LIC en vieillissement alterné à -10°C mesurée à -10°C, modélisation par l'approche de Langmuir sur 100% du temps	176
4.49 Évolution de la résistance interne moyenne des trois LIC en vieillissement alterné à -10°C mesurée à -10°C, modélisation par l'approche de Langmuir sur 50% du temps	176

4.50	Évolution de la capacité moyenne des trois LIC en vieillissement alterné à -30°C mesurée à -30°C, modélisation par l'approche de Langmuir sur 100% du temps	177
4.51	Évolution de la capacité moyenne des trois LIC en vieillissement alterné à -30°C mesurée à -30°C, modélisation par l'approche de Langmuir sur 50% du temps	177
4.52	Évolution de la résistance interne moyenne des trois LIC en vieillissement alterné à -30°C mesurée à -30°C, modélisation par l'approche de Langmuir sur 100% du temps	178
4.53	Évolution de la résistance interne moyenne des trois LIC en vieillissement alterné à -30°C mesurée à -30°C, modélisation par l'approche de Langmuir sur 50% du temps	178
4.54	Évolution de la capacité moyenne des trois LIC en vieillissement alterné à -10°C mesurée à -10°C, modélisation par l'approche par la croissance des SEI sur 100% du temps	179
4.55	Évolution de la capacité moyenne des trois LIC en vieillissement alterné à -10°C mesurée à -10°C, modélisation par l'approche par la croissance des SEI sur 50% du temps	179
4.56	Évolution de la résistance interne moyenne des trois LIC en vieillissement alterné à -10°C mesurée à -10°C, modélisation par l'approche par la croissance des SEI sur 100% du temps	179
4.57	Évolution de la résistance interne moyenne des trois LIC en vieillissement alterné à -10°C mesurée à -10°C, modélisation par l'approche par la croissance des SEI sur 50% du temps	179
4.58	Évolution de la capacité moyenne des trois LIC en vieillissement alterné à -30°C mesurée à -30°C, modélisation par l'approche par la croissance des SEI sur 100% du temps	180

4.59	Évolution de la capacité moyenne des trois LIC en vieillissement alterné à -30°C mesurée à -30°C, modélisation par l'approche par la croissance des SEI sur 50% du temps	180
4.60	Évolution de la résistance interne moyenne des trois LIC en vieillissement alterné à -30°C mesurée à -30°C, modélisation par l'approche par la croissance des SEI sur 100% du temps	181
4.61	Évolution de la résistance interne moyenne des trois LIC en vieillissement alterné à -30°C mesurée à -30°C, modélisation par l'approche par la croissance des SEI sur 50% du temps	181
4.62	Courbes d'Arrhenius à 2.2V des LIC vieilles en vieillissement en cyclage alterné à -10°C et -30°C	182
4.63	Courbes d'Arrhenius à 3V des LIC vieilles en vieillissement en cyclage alterné à -10°C et -30°C	182
4.64	Courbes d'Arrhenius à 3.8V des LIC vieilles en vieillissement en cyclage alterné à -10°C et -30°C	183
A.1	Modèle électrique avec source de tension du Lithium-ion capacitor	191
A.2	Comparaison entre les tensions OCV mesurées à 25°C et à -10°C pour une cellule LIC neuve	192
A.3	Points de mesure R en temporel	192
A.4	Comparaison entre la tension mesurée du LIC JSR et la tension simulée avec le modèle électrique	193

Liste des tableaux

2.1	Caractéristique des LIC JSR Micro provenant de la datasheet [12]	57
3.1	Matrice expérimentale des LIC en vieillissement calendaire	96
3.2	Valeurs des variables a_c , b_c , a_r et b_r avec les coefficients de détermination	123
3.3	Résumé sur le vieillissement calendaire	126
4.1	Matrice des cellules utilisées dans les tests	131
4.2	Mesures physiques moyennes avant cyclage des cellules de test	132
4.3	Variation de la masse des LIC avant et après cyclage alterné à -10°C	144
4.4	Variation de l'épaisseur du boîtier du côté du collecteur négatif des LIC avant et après cyclage alterné à -10°C	144
4.5	Valeurs des coefficients de détermination à -10°C , approximation de Langmuir	177
4.6	Valeurs des coefficients de détermination à -30°C , approximation de Langmuir	177
4.7	Valeurs des coefficients de détermination à -10°C , approximation par la croissance de la couche à l'interface électrode/électrolyte	180
4.8	Valeurs des coefficients de détermination à -30°C , approximation par la croissance de la couche à l'interface électrode/électrolyte	180

Introduction générale

Avec l'augmentation des problématiques écologiques et environnementales actuelles, dont la pollution et le réchauffement climatique, résultats de l'utilisation massive des ressources fossiles, les politiques nationales et internationales visent un changement progressif des habitudes de production et de l'utilisation de l'énergie. En effet, les méthodes classiques de production de l'énergie et les transports comptent parmi les premières sources de pollution. On parle alors d'élargir les champs de productions photovoltaïques et éoliens, de remplacer les voitures à moteur thermique par des voitures hybrides ou électriques et d'autres projets visant à respecter les critères et normes environnementales en vigueur. Seulement, l'un des verrous communs à tous ces projets d'amélioration de qualité environnementale est la nécessité de stocker au mieux l'énergie électrique.

Pour répondre à ce dernier besoin, des systèmes de stockage ont commencé à être développés avec des technologies s'améliorant au fur et à mesure du besoin grandissant. Deux catégories sortent du lot en ce qui concerne les systèmes de stockage de l'énergie électrique. Celle des batteries (ou accumulateurs électrochimiques) d'une part, avec des réactions chimiques d'oxydoréduction qui leur confèrent une grande densité d'énergie et les supercondensateurs d'autre part qui se basent sur un stockage électrostatique dynamique permettant d'obtenir une grande densité de puissance. Si la batterie lithium-ion qui se classe parmi les technologies les plus récentes des batteries électrochimiques est l'élément de stockage d'énergie le plus répandu actuellement grâce à sa très grande densité d'énergie et une densité de puissance suffisante pour la majorité des applications, l'utilisation des supercondensateurs reste limitée à cause de leur densité d'énergie insuffisante.

Des solutions d'hybridation des deux éléments de stockage permettent d'améliorer le rendement et la durée de vie de la batterie lithium-ion en utilisant la propriété de l'absorption des pics de puissance des supercondensateurs.

Dans un souci de simplification et pour gagner sur le coût et l'encombrement des systèmes de stockage, des recherches portant sur l'hybridation interne entre un accumulateur lithium-ion et un supercondensateur ont été développés. Ces travaux ont permis de faire émerger un supercondensateur hybride dénommé « lithium-ion capacitor » ou LIC. L'hybridation dans ce cas consiste alors à utiliser une électrode caractéristique de chaque élément et de les associer ensemble dans un électrolyte. Cette conception permet d'augmenter la densité d'énergie du supercondensateur hybride ainsi créé tout en maintenant une densité de puissance assez importante et une durée de vie prolongée.

Si les batteries lithium-ion et les supercondensateurs ont largement été étudiés dans la littérature, on ne peut en dire de même pour les LIC de par leur jeunesse. Le but de cette thèse est alors d'essayer de compléter les travaux déjà existants, en se concentrant sur un aspect encore peu développé, le comportement des LIC dans des conditions de températures négatives. Cette étude permettra de découvrir de nouvelles propriétés et facettes du LIC peu connues jusqu'alors. Ce travail de thèse est consacré dans un premier temps à la caractérisation des « lithium-ion capacitor » à l'état neuf sur une large gamme de température de fonctionnement. Le résultat de cette caractérisation a permis de mettre en relief le comportement spécifique du LIC à température négative, c'est pour cela que cette condition est utilisée ensuite pour les essais de vieillissement. Les essais de vieillissement accéléré permettent d'atteindre la fin de vie des composants en fonction des paramètres de vieillissement choisis, dont la température, la tension et le cycle de puissance ou de courant plus rapidement. Dans un deuxième temps, deux types de vieillissement ont été testés. Le premier type est un vieillissement calendaire où aucun courant n'est appliqué, il est donc accéléré par l'application d'une contrainte en température et d'une tension constante. Le deuxième type est le vieillissement en cyclage pour lequel le choix du cycle de courant appliqué influence les résultats obtenus.

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à la présentation des trois composants de stockage de l'énergie électrique considérés, à savoir l'accumulateur lithium-ion, le supercondensateur et le LIC. Pour ces trois éléments, une présentation de leur composition, de leur mode de fonctionnement et de leur vieillissement est effectuée. La connaissance des caractéristiques de l'accumulateur lithium-ion et du supercondensateur est d'une importance primordiale pour la caractérisation des LIC vu leurs propriétés hybrides.

Le deuxième chapitre est dédié à la caractérisation des LIC à l'état neuf. Des tests temporels et fréquentiels sur une large gamme de températures ambiantes permettent de tracer les diagrammes de Nyquist de l'impédance et de Ragone, nécessaires pour déterminer les comportements communs ainsi que les différences du LIC avec les deux autres composants de stockage. Les mesures expérimentales permettent d'élaborer des modèles de circuit équivalent pouvant simuler le comportement des LIC sur toute la gamme de température testée.

Le troisième chapitre étudie le vieillissement calendaire des LIC. Deux températures négatives, -10°C et -30°C , sont choisies pour les essais ainsi que des tensions caractéristiques des LIC, pour observer l'évolution des paramètres internes en fonction du temps. Les résultats permettent d'établir une loi de vieillissement calendaire et d'effectuer la comparaison avec les résultats de la littérature obtenus à haute température.

Le quatrième et dernier chapitre est consacré au vieillissement en cyclage. Un courant issu d'un profil d'alternodémarrageur d'un moteur thermique d'une voiture hybride est appliqué aux LIC aux mêmes températures ambiantes que le vieillissement calendaire. Ce dernier chapitre permet d'observer les performances dynamiques du LIC dans un milieu hostile et de les comparer avec celles de la batterie lithium-ion, connue pour avoir un comportement dégradé à ces températures. Les LIC sont testés à la limite de leur capacité et une comparaison entre le vieillissement aux températures négatives et positives est effectuée.

Le manuscrit s'achève par une conclusion et des perspectives ouvertes sur d'éventuelles expérimentations à poursuivre dans le cadre de la vérification et de la confirmation des hypothèses émises tout au long de ce travail.

Chapitre 1

Introduction aux systèmes de stockage de l'énergie électrique

Les systèmes de stockage de l'énergie électrique sont des éléments essentiels dans la grande majorité des équipements électriques. Qu'ils soient stationnaires comme les fermes d'éoliennes ou les champs de production photovoltaïque, ou mobiles comme pour le cas des voitures hybrides et électriques, ces systèmes ont besoin de stocker l'énergie électrique pour leur fonctionnement.

Aujourd'hui, ces installations sont de plus en plus nombreuses de jour en jour et se déploient à plus grande échelle dans plusieurs domaines, augmentant ainsi le besoin de stocker l'énergie. Ceci peut vite devenir bloquant dans certains cas, notamment car la capacité de stockage des éléments électrochimiques actuels est limitée et qu'elle dépend fortement de son environnement et de ces contraintes, des cycles de puissance appliqués, etc.

Le choix des éléments de stockage d'énergie pour une utilisation donnée repose sur deux grandeurs principales. La première est la densité d'énergie qui permet de déterminer la quantité d'énergie que peut délivrer l'élément en fonction du temps par unité de masse ou de volume. C'est une mesure très importante dans les cas d'applications nécessitant d'assurer une autonomie maximale. L'élément de stockage d'énergie électrochimique le plus approprié selon ses performances énergétiques dans cette catégorie est sans nul doute la

batterie, ou accumulateur électrochimique.

La deuxième grandeur est la densité de puissance qui représente la puissance instantanée délivrée par unité de masse ou de volume, elle est essentielle dans des applications nécessitant un fort appel en puissance d'une courte durée. Un exemple de composant avec une forte densité de puissance est le supercondensateur.

Cependant, entre la batterie et le supercondensateur, la différence est large, et le besoin se fait sentir de plus en plus pour des composants de stockage de l'énergie ayant des propriétés intermédiaires, capables d'avoir à la fois une densité d'énergie acceptable ainsi qu'une grande densité de puissance. Pour cela, de nouveaux composants aux fonctionnalités hybrides ont été développés depuis quelques années.

Ainsi ces dernières années ont vu l'émergence des supercondensateurs hybrides, ou lithium-ion capacitors abrégé par LIC, qui fusionnent les propriétés de deux principaux dispositifs de stockage d'énergie électrique classiques, la batterie lithium-ion aujourd'hui largement répandue et le supercondensateur. Ces composants de stockage sont étudiés dans tous leurs aspects, physico-chimique, électrochimique, en vieillissement... Le LIC étant un élément récent, il n'a pas encore été autant détaillé. Cette thèse vise alors à caractériser ces supercondensateurs hybrides d'une manière approfondie afin de pouvoir les situer énergétiquement entre la batterie et le supercondensateur. En effet, afin de pouvoir élargir l'utilisation d'un tel composant, une connaissance fine de toutes ses caractéristiques est nécessaire. Vu son caractère hybride provenant des propriétés conjointes des batteries lithium-ion et des supercondensateurs, la connaissance du LIC est étroitement liée à celle de ces deux éléments. Pour cela, ils seront aussi considérés dans ce chapitre pour comparer leurs performances.

L'état de l'art de chaque élément de stockage d'énergie comporte deux grandes parties. La première concerne la caractérisation de l'élément, avec une description de sa composition interne, des réactions internes responsables de l'obtention de la capacité de stockage et des applications potentielles de ce composant. La deuxième concerne le vieillissement, sa maîtrise permet de suivre l'évolution au cours du temps de signatures, d'observer le

comportement des sollicitations sur la durée de la vie du composant et d'établir un modèle qui permet de prévoir leur fin de vie. Les critères de fin de vie utilisés couramment dans la littérature sont une diminution de capacité de 20% par rapport à la capacité initiale et une résistance équivalente série qui double de valeur.

La durée de vie des éléments de stockage en utilisation se compte en milliers voire en centaines de milliers de cycles selon le composant. Afin d'obtenir des résultats plus rapides et exploitables à l'échelle d'une étude, des techniques d'accélération du vieillissement sont souvent utilisées. Il existe deux catégories de vieillissement :

- Le vieillissement calendaire, lui-même divisé en deux sous-catégories. La première consiste à laisser les cellules en circuit ouvert, aucun courant n'est alors appliqué, seule la température est imposée. Ce type de vieillissement est particulièrement adapté aux batteries qui ont des courants d'auto décharges très faibles et qui peuvent donc rester longtemps à la même tension sans avoir à être rechargées [17]. La deuxième catégorie dénommée souvent "floating", consiste à imposer un courant très faible à la cellule, pour maintenir la tension constante afin de contrer l'auto décharge. Elle est utilisée surtout pour les supercondensateurs qui ont un taux d'auto décharge assez élevé, ce qui ne leur permet pas de rester en circuit ouvert à la même tension constante sur le long terme [18] sans aide extérieure.
- Le vieillissement en cyclage, où un cycle déterminé de courant est appliqué en continu à la cellule. Ce type de vieillissement dépend de plusieurs facteurs. Tout d'abord, la température ambiante, qui est un facteur important dont les effets peuvent différer si l'on applique une forte contrainte de température positive ou négative. Ensuite, le choix du cycle et l'amplitude du courant peuvent avoir des conséquences sur la rapidité d'évolution du vieillissement et les mécanismes qui entrent en jeu. Pour cela, il faut prendre en considération tous ces facteurs en choisissant le protocole de cyclage. Le courant est souvent choisi pour tester des conditions réelles d'application, comme c'est le cas pour des applications automobiles par exemple [19].

Les travaux de cette thèse sont consacrés à la caractérisation électrique et au vieillissement

sement de cellules supercondensateurs hybrides LIC. De par leur caractère hybride, leurs mécanismes de vieillissement sont très intimement liés à ceux des batteries lithium-ion et des supercondensateurs. Un état de l'art de ces mécanismes doit alors être effectué afin de pouvoir retrouver les similitudes et les différences pour l'étude menée sur les LIC.

Ainsi, ce premier chapitre sera divisé en trois grandes parties, dédiées chacune à un élément de stockage d'énergie électrique, à savoir la batterie lithium-ion, le supercondensateur et enfin un état de l'art sur le lithium-ion capacitor ou supercondensateur hybride, l'élément principal de cette thèse.

Ce chapitre n'inclura pas la description des modèles électriques des éléments, cet aspect étant traité dans le chapitre 2.

1.1 Les batteries lithium-ion

1.1.1 Présentation et composition

Les batteries lithium-ion sont une des dernières générations de batteries commercialisées et les plus répandues et utilisées. Elles sont apparues après plusieurs autres générations contenant différentes compositions chimiques telles que le plomb Pb/Acide, le nickel cadmium Ni-Cd, le nickel métal hydrure NiMH... Les batteries lithium-ion sont actuellement les éléments de stockage d'énergie les plus fréquemment utilisés dans les différentes applications portables ou nomades tels que pour les téléphones et les ordinateurs portables, les applications d'électromobilité comme dans les voitures électriques et hybrides ou les applications stationnaires mettant en oeuvre des énergies renouvelables comme les champs de panneaux photovoltaïques ou les éoliennes, pour gérer l'intermittence énergétique.

La raison du déploiement à grande échelle de ces éléments est liée à leur densité d'énergie très élevée et leur densité de puissance suffisante qui permettent à la batterie de délivrer de l'énergie sur une durée suffisamment longue avec une durée de charge relativement courte, grâce aux matériaux utilisés et aux réactions chimiques faradiques internes met-

tant en jeu l'intercalation et la désintercalation des ions Li^+ . La figure 1.1 montre la position des différentes chimies des batteries sur le diagramme de Ragone représentant la densité massique de puissance en fonction de la densité massique d'énergie.

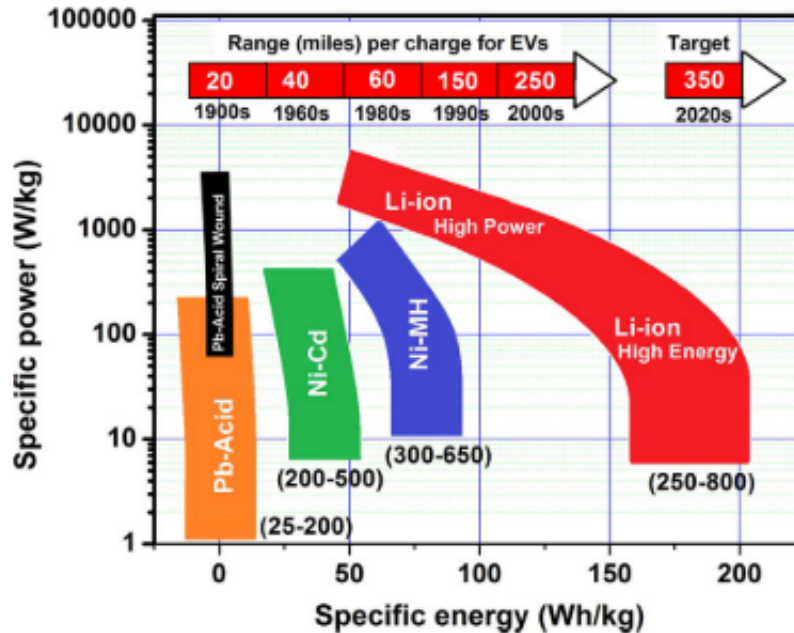
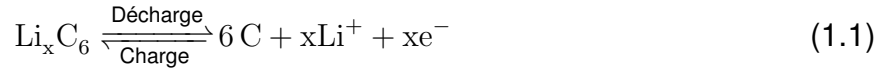


FIGURE 1.1 – Positionnement sur un diagramme de Ragone des différents types de batteries et évolution de la distance parcourue par une voiture électrique par recharge [1]

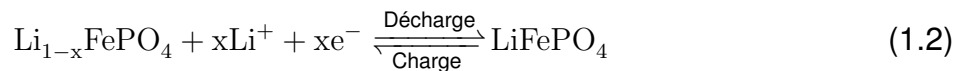
La batterie lithium-ion est constituée d'une électrode négative et d'une électrode positive séparées par un séparateur, le tout baignant dans un électrolyte.

L'électrode négative peut être constituée de trois groupes de matériaux [20], un premier à base de matériaux d'intercalation, un deuxième utilisant des matériaux basés sur des réactions de conversion chimique et un dernier basé sur des matériaux qui peuvent faire un alliage avec le lithium.

Parmi ces trois groupes, c'est le premier qui est largement répandu dans les batteries commercialisées, et le matériau généralement utilisé est le graphite prédopé en ions lithium. Le graphite permet une intercalation/ désintercalation réversible et rapide des ions Li^+ ce qui lui confère une grande capacité de stockage. L'équation qui régit cette réaction est décrite par l'équation (1.1).



L'électrode positive de la batterie lithium-ion est généralement composée d'un matériau à insertion d'ions ayant un réseau cristallin stable [20] permettant l'insertion des ions lithium et contenant un mélange de matériaux. Les trois grandes familles de matériaux utilisés sont [20] les chalcogénures tels que TiO_2 , les oxydes métalliques de transition tels que le LiCo , LiMO_2 , NMC, LiMn_2O_2 ... et les composants polyanions tels que le LiFePO_4 . Actuellement, les oxydes métalliques sont les matériaux les plus utilisés dans les équipements portables, spécifiquement le LiCoO_2 . Or, malgré la grande capacité théorique de ce type de matériaux, leur capacité utilisable est bien plus faible, car une grande partie est consommée par la transition de phase du matériau lors de la décharge [20]. Pour éviter cette perte de capacité, les batteries avec les polyanions comme le LiFePO_4 sont de plus en plus utilisées. Des tests [21] ont aussi permis de prouver que les batteries avec une électrode positive en LiFePO_4 (LFP) sont bien plus résistantes face à l'emballement thermique que celles avec une électrode en LiCoO_2 , prise comme exemple pour les tests. En effet, la liaison atomique forte entre le phosphore et l'oxygène sur la surface active inhibe le dégagement de l'oxygène [22], rendant ainsi l'électrode plus stable surtout dans des conditions environnementales difficiles. Dans le cas d'une électrode positive en LiFePO_4 , l'équation qui régit l'électrode est décrite par (1.2).



Les équations (1.1) et (1.2) ont lieu simultanément à chaque instant, avec à chaque fois un ion lithium qui quitte une électrode et migre vers l'électrolyte, et un autre ion s'intercale dans la deuxième électrode en provenance de l'électrolyte. D'un autre côté, lorsqu'un ion lithium est désintercalé, un électron est libéré et transféré dans le circuit extérieur. Ce cycle se passe en charge et en décharge, seul le rôle de chaque électrode change à chaque fois, et bascule entre oxydation et réduction. L'équation générale (1.3) dans ce type de batterie

est alors décrite par la somme des deux demi-équations (1.1) et (1.2).



L'électrolyte de la batterie est composé d'un mélange de solvants organiques, contenant différents carbonates d'alkyle tels que le carbonate d'éthyle EC, le carbonate de diméthyle DMC, le carbonate d'éthylméthyle EMC... Dans ce solvant est dissout un sel de lithium, généralement le LiPF_6 . Des recherches sont toujours en cours afin de trouver des additifs pour améliorer les caractéristiques de l'électrolyte [23, 24] mais la composition chimique reste globalement la même.

Le principe de fonctionnement global d'une batterie lithium-ion, par exemple d'une batterie LiMO_2 , est représenté sur la figure 1.2.

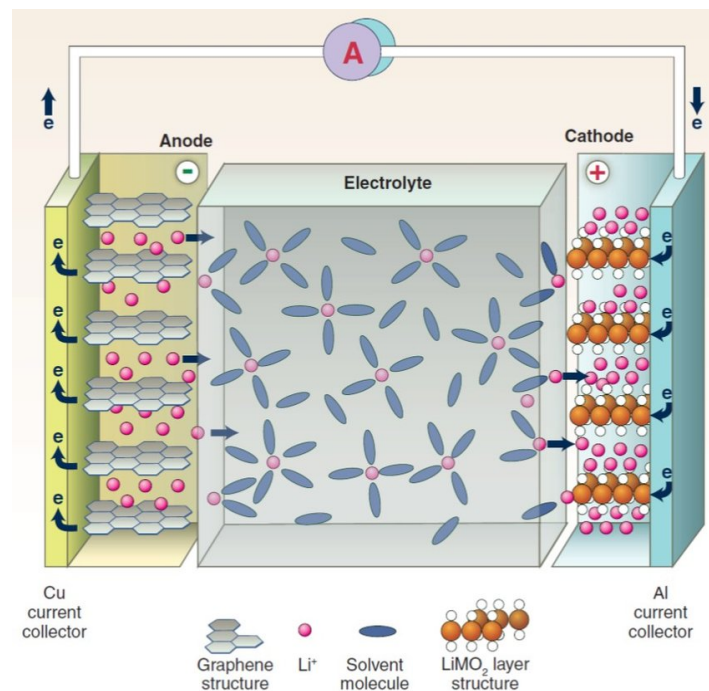


FIGURE 1.2 – Mouvement des ions lithium dans une batterie lithium-ion [2]

La capacité C_{batt} de la batterie se mesure en ampère-heure (Ah) et elle est directement proportionnelle au courant, s'il est constant, et au temps de décharge de la cellule.

1.1.2 Vieillessement des batteries lithium-ion

La batterie subit plusieurs mécanismes de vieillissement qui diffèrent suivant les deux électrodes, positive et négative. Étant donné que l'électrode négative est l'élément le plus important pour la suite des travaux, sachant que le LIC étudié comporte une électrode négative identique, l'état de l'art sera orienté dans ce sens. Le vieillissement des différents types d'électrodes positives ne sera pas détaillé de manière approfondie, d'autant plus qu'il dépend fortement du type de matériau utilisé pour cette électrode. Plusieurs mécanismes de dégradation peuvent participer à la dégradation de la batterie lithium-ion et agir sur sa durée de vie. Ils sont souvent physico-chimiques et affectent directement les composants internes de la cellule. Ils engendrent des dégradations sur les collecteurs de courant, sur les électrodes, sur le séparateur. . . Ils peuvent influencer sur le rendement des réactions internes d'oxydo-réduction, tels que la perte d'ions lithium cyclables, la croissance de la couche SEI (Solid Electrolyte Interface) et la décomposition de l'électrolyte.

Les mécanismes de dégradations internes les plus importants sont décrits sur la figure 1.3, ils ne sont pas tous facilement détectables ni facilement modélisables [3], pour cela les études dans la littérature se concentrent généralement sur les plus dominants et ceux qui causent le plus de dégâts aux batteries.

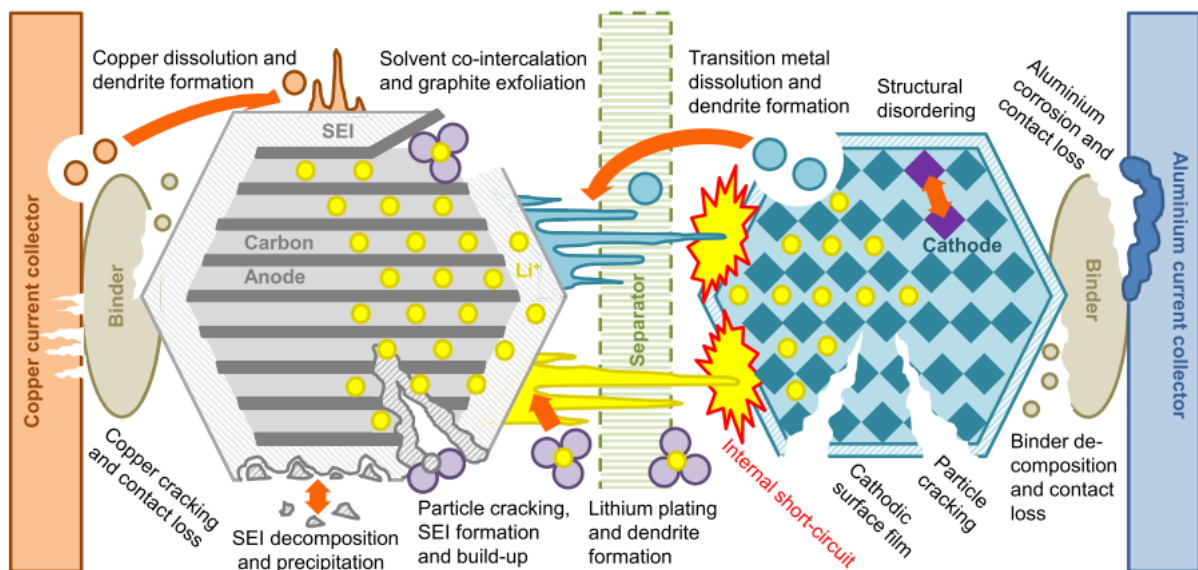


FIGURE 1.3 – Mécanismes de dégradation de la batterie lithium-ion [3]

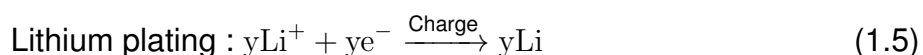
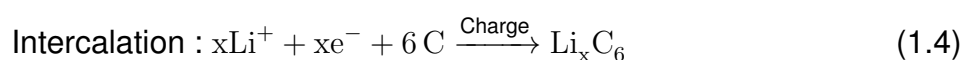
Les mécanismes dominants sont divisés en trois groupes [3] :

- Perte du lithium cyclable : les ions lithium initialement présents dans l'électrolyte et qui interviennent normalement dans les réactions principales d'oxydoréduction peuvent être consommés par des réactions parasites dans l'électrolyte, ou se déposer sur la couche SEI et former une couche de lithium solide. . . Ces ions sont alors consommés d'une manière irréversible et ne peuvent plus participer aux réactions d'oxydoréduction, ce qui cause une baisse de la capacité et une augmentation de la résistance interne de la cellule.
- Perte de matériaux actifs sur l'électrode négative : les ions lithium ne peuvent plus s'intercaler dans certaines zones du graphite devenues inactives, bouchées ou ayant subi des fissures. Ceci contribue à l'augmentation de la résistance interne de la batterie et à la baisse de la capacité puisque les ions lithium ont plus de mal à s'intercaler.
- Perte de matériaux actifs sur l'électrode positive : les mécanismes sont assez similaires à ceux présents sur l'électrode négative, des sites peuvent se boucher, empêchant l'intercalation des ions lithium.

Le mécanisme reconnu pour être celui qui endommage le plus les batteries lithium-ion, surtout lors de leur fonctionnement à haute température, est la croissance de la couche SEI à l'interface électrode négative/électrolyte. Bien que cette couche soit essentielle au bon fonctionnement de la batterie et à la protection de l'électrode négative [25], sa composition évolue au cours du temps et son épaisseur augmente de plus en plus, ce qui rend l'intercalation des ions lithium dans l'électrode difficile et fait ainsi augmenter la résistance et diminuer la capacité. La couche SEI est créée lors de la première charge de la batterie. L'électrolyte, en contact avec l'électrode négative, se trouve instable dans sa fenêtre de fonctionnement [26], il est alors réduit et les produits de cette décomposition se posent à la surface de l'électrode et empêchent le contact direct de l'électrolyte avec le graphite. L'électrolyte n'étant plus en contact direct avec l'électrode, il ne peut plus continuer à se décomposer en créant ainsi la couche SEI qui devient imperméable à toutes les particules de l'électrolyte, seuls les ions Li^+ peuvent la traverser.

Durant le vieillissement, la couche SEI réagit avec l'électrolyte et se décompose elle-même pour créer de nouvelles molécules qui viennent se poser dessus la rendant plus épaisse. Typiquement, le sel LiPF_6 est un facteur important dans la décomposition de la couche SEI [27].

Aux températures négatives, un autre mécanisme apparaît, toujours sur l'électrode négative, qui consiste en le dépôt d'une couche de lithium solide à la surface de cette électrode. Ce mécanisme est connu sous le nom de «lithium plating». Il est favorisé aux températures négatives avec le potentiel de l'électrode négative qui devient égal voir inférieur à celui du lithium solide 0V vs. Li/Li^+ . Ce dépôt peut aussi apparaître lors de l'utilisation de forts courants de cyclage et lors de la surcharge des cellules. D'un point de vue chimique, la formation de cette couche résulte de la réaction directe d'un ion lithium avec un électron afin de créer un atome de lithium, qui vient se poser sur l'électrode négative. Cette réaction se déroule en charge, simultanément avec la réaction d'intercalation des ions lithium dans le graphite.



Cette déposition peut, dans des cas d'usage non extrêmes, passer inaperçue, car le lithium déposé en charge peut revenir à un état ionisé ou même s'intercaler dans le graphite au repos ou à la décharge. Mais dans certains cas, surtout lorsque l'amplitude du courant est forte, la déposition du lithium devient plus rapide que la réaction inverse, et le lithium solide s'accumule alors à la surface de l'électrode négative. Un autre effet est aussi la réaction du lithium solide avec l'électrolyte, car il est très réactif en milieu aprotique, ce qui crée de nouvelles espèces qui viennent elles-mêmes se déposer à la surface de l'électrode [28], en faisant augmenter la résistance de la batterie.

Parmi les effets les plus dangereux du dépôt de lithium solide se trouve la formation de dendrites, une création d'un filament long de lithium superposé, qui peut percer le séparateur

et créer un court-circuit dans la cellule induisant ainsi un emballement thermique.

1.2 Supercondensateurs

1.2.1 Présentation et composition

Le supercondensateur peut-être considéré comme l'élément de stockage d'énergie qui est complémentaire de la batterie [29]. En effet, contrairement à cette dernière, il ne repose pas sur des réactions faradiques pour stocker l'énergie, mais sur des réactions électrostatiques non faradiques de type double couche électrique qui se crée sur chacune des électrodes. Ce type de stockage lui confère une grande densité de puissance, mais une faible densité d'énergie, le rendant très attractif pour des applications nécessitant une forte dynamique de courant. En effet, la création de la double couche ne faisant pas intervenir une réaction chimique avec cinétique et échange d'ions, le processus est alors très rapide et peut réagir très vite aux sollicitations.

De plus, contrairement à la batterie qui souffre d'une durée de vie assez courte et d'un fonctionnement très dépendant de la température extérieure, le supercondensateur a une durée de vie très longue qui se comptabilise en centaines de milliers, voire en quelques millions de cycles selon l'usage et un comportement peu dépendant de la température sur toute la plage d'utilisation [30].

La figure 1.4 montre la stabilité des diagrammes de Ragone d'un supercondensateur avec un électrolyte à base d'acétonitrile, le plus couramment utilisé, et son indépendance à la température.

Le supercondensateur se compose de deux électrodes identiques, face-à-face, baignant dans un électrolyte et séparées par un séparateur.

Les électrodes se composent généralement d'un matériau poreux avec une grande surface active afin d'avoir un contact maximal avec les particules chargées. Le matériau le plus répandu pour les supercondensateurs est le charbon, activé par différentes méthodes

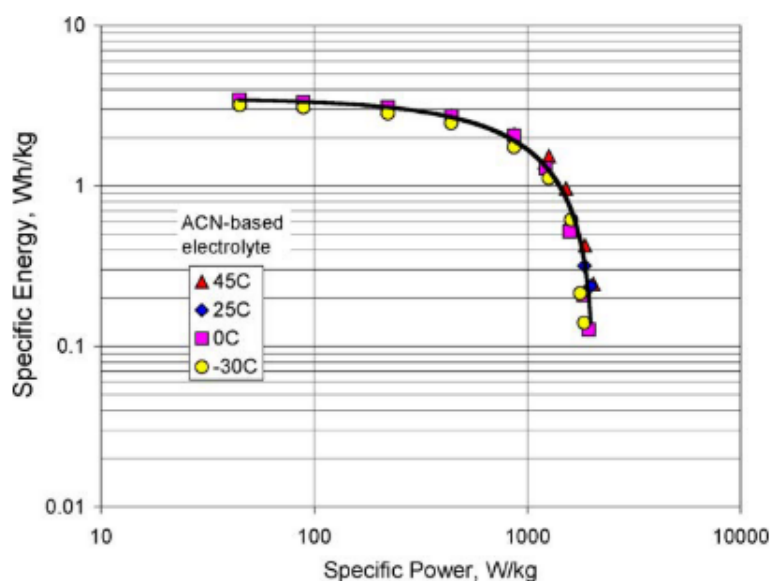


FIGURE 1.4 – Diagramme de Ragone montrant la stabilité des supercondensateurs, indépendamment de la température [4]

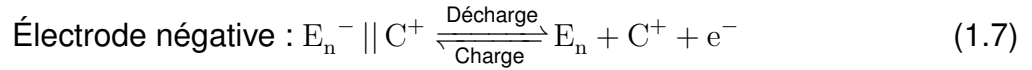
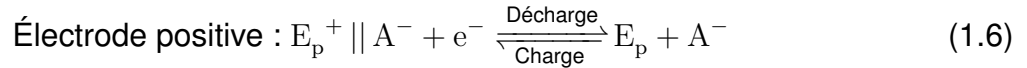
permettant la création des pores, nécessaires pour augmenter la surface active.

L'électrolyte utilisé est composé en général d'un solvant organique, le plus souvent de l'acétonitrile ACN ou du carbonate de propyle PC, avec un sel dissout, source d'anions et de cation. Le sel le plus utilisé est le Bt_4NBF_4 .

Comme il n'y a pas de réaction chimique faradique dans la cellule, il n'y a pas d'échange d'ions entre les deux électrodes, seuls les électrons e^- circulent d'une électrode à l'autre à travers le circuit extérieur lors de la charge/décharge. Lors de la charge, un surplus de charges positives s'accumule sur l'électrode positive, attirant ainsi les anions de l'électrolyte et formant la première double couche. La deuxième est obtenue grâce à l'accumulation des cations sur l'électrode négative qui a gagné des électrons à travers le circuit externe.

En décharge, les anions et les cations sont désorbés des électrodes et reviennent dans l'électrolyte et les électrons qui se sont accumulés sur l'électrode négative reviennent vers l'électrode positive afin d'assurer la neutralité.

Les équations correspondantes à la formation des deux doubles couches sont données par les équations 1.6 et 1.7 :



Avec E_p et E_n les électrodes positives et négatives respectivement, A^- et C^+ les anions et les cations et \parallel représente l'interface électrode électrolyte.

Les deux doubles couches en série ainsi obtenues permettent d'avoir la capacité totale du supercondensateur représentée par l'équation 1.8.

$$\frac{1}{C_{SC}} = \frac{1}{C_{E^+}} + \frac{1}{C_{E^-}} \quad (1.8)$$

Avec C_{SC} la capacité totale du supercondensateur, C_{E^+} la capacité de la double couche sur l'électrode positive et C_{E^-} celle de la double couche sur l'électrode négative.

Comme les électrodes sont identiques, les capacités générées sont égales, la capacité totale obtenue donnée par l'équation 1.9 est alors égale à la moitié de la capacité d'une seule double couche.

$$C_{SC} = \frac{C_{E^+}}{2} \quad (1.9)$$

La figure 1.5 représente le mode de fonctionnement global conventionnel du supercondensateur, le mouvement des électrons du circuit extérieur n'est pas représenté.

1.2.2 Vieillessement des supercondensateurs

Le supercondensateur est connu pour sa longue durée de vie même avec des cycles de courant très fort. En effet, comme son fonctionnement ne requiert aucune réaction chimique d'oxydoréduction, ceci évite les dégradations de type perte d'ions cyclables, comme c'est le cas pour la batterie, mais n'empêche cependant pas les dégradations liées à la perte de matière active.

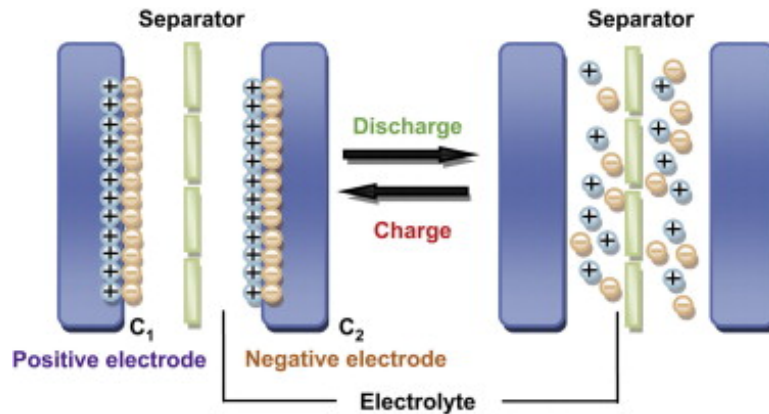


FIGURE 1.5 – Principe de fonctionnement du supercondensateur [5]

Pour les supercondensateurs, ces processus sont la cause majeure du vieillissement et de la perte de capacité. Ils sont initiés par les réactions parasites qui peuvent avoir lieu à l'interface carbone actif/électrolyte entre les ions de l'électrolyte et les groupes fonctionnels. En effet, pour augmenter la surface active du carbone et obtenir un matériau très poreux, il est activé en utilisant différentes techniques d'activation qui permettent l'obtention des pores. Or, les techniques utilisables qui sont employées conduisent aussi à la création de groupes fonctionnels à la surface du carbone, composés généralement de groupes carboxyle, lactone et phénol.

Bien que ces groupes peuvent avoir des effets positifs dans la cellule [31], leur interaction avec l'électrolyte organique comme c'est le cas pour les supercondensateurs peut mener à des réactions parasites avec celui-ci, dont les produits viennent se poser à l'entrée des pores et potentiellement les bloquer. Ce phénomène a été observé et confirmé dans [32], où des analyses aux rayons X ont permis de comparer les compositions des électrodes avant et après un vieillissement calendaire. Les résultats ont montré l'apparition de plusieurs atomes provenant de l'électrolyte, tel que le bore B, le fluor F, l'azote N... provenant de Et_4N^+ et BF_4^- . Les concentrations de ces composants sont plus importantes à la surface des électrodes qu'à l'intérieur, ce qui prouve leur dépôt à l'interface électrode/électrolyte, aux endroits où se trouve l'entrée des pores.

Le but de la création des pores sur le carbone étant d'augmenter sa surface active, les boucher revient à réduire cette surface et donc à diminuer la capacité, car les ions ne

peuvent plus être adsorbés à la surface des pores bouchés, menant ainsi à une perte de matière active.

De plus, la réaction des groupes fonctionnels avec l'électrolyte peut aussi produire des molécules gazeuses en plus des résidus solides, majoritairement du méthane, de l'éthane, du dioxygène et du dihydrogène. Ces gaz peuvent être adsorbés dans les pores ou se déplacer librement dans la cellule, contrairement aux dépôts solides. Ceci peut créer une pression dans le boîtier qui le fait gonfler et peut même amener des fissurations aux électrodes [15] et engendrer ainsi des dégradations au niveau des collecteurs de courant. Les molécules gazeuses peuvent aussi être adsorbées dans le séparateur, ce qui ralentit le transfert des ions et fait augmenter la résistance [32].

La décomposition des impuretés de l'électrolyte est un mécanisme de vieillissement observable dans le vieillissement calendaire et en cyclage [18]. En cyclage, il engendre non seulement une baisse de capacité, mais aussi une augmentation de la résistance de l'électrolyte puisque le mouvement des ions devient de plus en plus limité avec l'augmentation des pores inaccessibles. Cependant, un phénomène de régénération de la capacité et de la résistance a été observé lors de phase de repos après une phase de cyclage, qui a pu être expliqué par un possible débouchage de pores dû à l'instabilité thermodynamique de leur présence non uniforme à la surface de l'électrode [18]. La régénération n'est toutefois pas observable pendant le vieillissement calendaire, car les dépôts des impuretés restent dans un état électrochimique stable pendant tout le vieillissement, qui ne leur permet pas de se détacher de la surface de l'électrode.

1.3 Lithium-ion capacitor

1.3.1 Présentation

Le lithium-ion capacitor (LIC), connu aussi sous le nom de supercondensateur hybride, est le résultat d'une hybridation interne de deux électrodes fabriquées à partir de matériaux

issus de ceux des batteries lithium-ion et des supercondensateurs. L'hybridation interne peut être sous deux formes, en parallèle avec deux électrodes composées chacune d'un mélange d'un matériau à insertion de lithium et d'un matériau à carbone, ou bien en série avec deux électrodes avec des matériaux distincts, l'une avec un matériau à insertion d'ions lithium, l'autre avec un matériau en carbone [33].

L'intégration d'un matériau à insertion de lithium dans les deux électrodes offre à la cellule obtenue des performances plus proches de la batterie [34], notamment un profil de tension de charge et décharge incluant un plateau (cf. fig. 1.6), ainsi qu'une plus grande densité d'énergie pouvant aller jusqu'à 30Wh/kg et plus [35]. L'hybridation en série, quant à elle, permet l'obtention d'une courbe de tension plus proche de celle d'un supercondensateur classique, plus linéaire (cf. fig. 1.7), ceci lui confère une plus grande densité de puissance. D'un autre côté, l'augmentation des tensions seuils maximale et minimale conférée par l'électrode en graphite lui assure une bonne densité d'énergie. Il faut toutefois faire attention au ratio de masse entre l'électrode positive et négative afin d'assurer le meilleur rendement [36].

Sur le marché actuel, les cellules LIC commerciales ont principalement un type d'hybridation série, tels que les LIC des fabricants JSR Micro, LICAP ou encore Taiyo Yuden qui sont actuellement les seuls à commercialiser leurs cellules à grande échelle. Les cellules avec un type d'hybridation parallèle ne sont pas encore commercialisées en masse, c'est le cas des LIC de type "pouch cell" du constructeur YUNASKO par exemple, qui sont encore dans la phase de test.

Dans la suite du travail, nous étudions en premier lieu, les LIC à hybridation en série tels que ceux de JSR Micro. Des LIC du type YUNASKO ont été testés lors de cette thèse, mais les résultats de leur mesure ne sont pas exploitables. Pour cela, ils ne seront pas traités dans la suite du travail.

Les LIC considérés sont constitués de deux électrodes, positive et négative, issues respectivement d'un supercondensateur et d'une batterie lithium-ion (cf. fig. 1.8), d'un électrolyte et d'un séparateur [37].

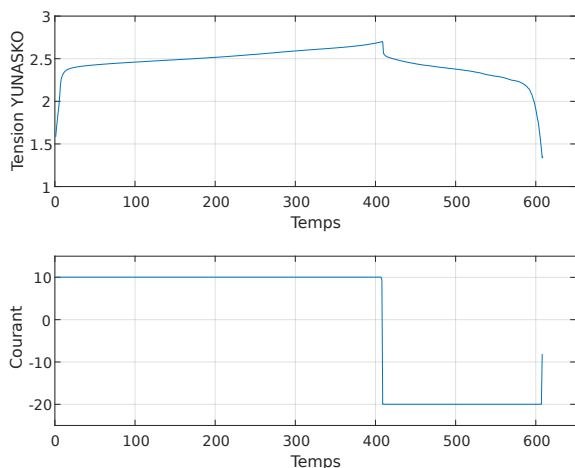


FIGURE 1.6 – Courbe de charge et de décharge d’une cellule en hybridation parallèle type YUNASKO

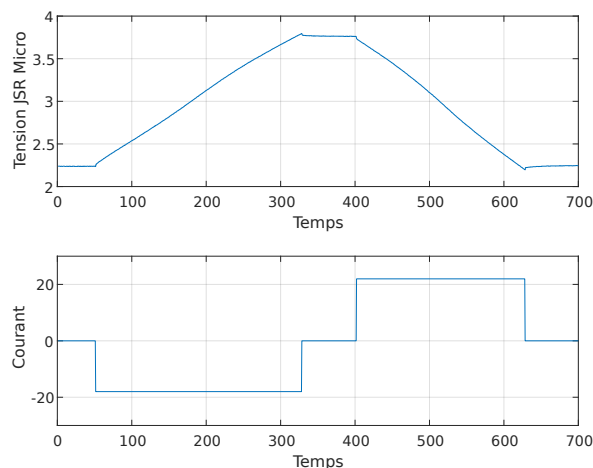


FIGURE 1.7 – Courbe de charge et de décharge d’une cellule en hybridation série type JSR Micro

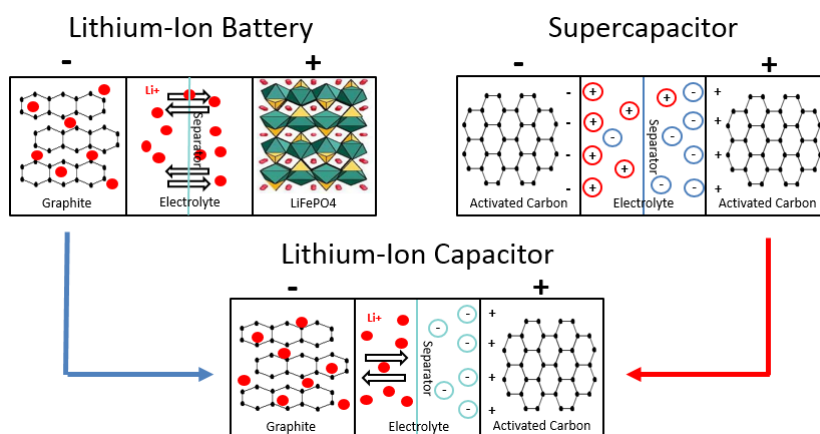


FIGURE 1.8 – Hybridation du LIC

L'électrode positive est composée essentiellement de carbone actif et collée sur un collecteur de courant en aluminium. L'électrode négative est, quant à elle, constituée d'un matériau à insertion d'ions lithium, généralement du graphite, et collée sur une électrode en cuivre. L'électrolyte utilisé dans ce genre de cellule est un solvant organique aprotique avec un sel de LiPF_6 dissout, qui permet le transport des ions lithium. Le séparateur est un matériau qui forme une fine couche perméable au passage des ions et imperméable au passage de toutes les autres espèces, ce qui protège la cellule d'un éventuel court-circuit en empêchant les électrodes positive et négative de rentrer en contact. La figure 1.9 explicite la composition d'un LIC commercialisé JSR Micro avec les différents composants décrits.

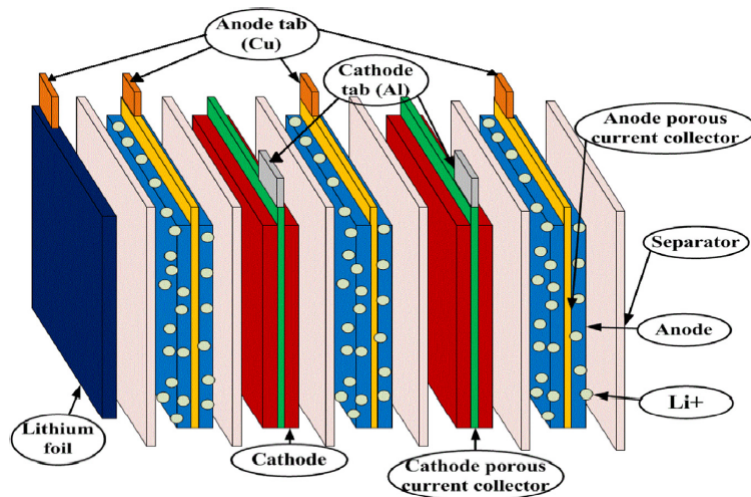


FIGURE 1.9 – Succession des couches internes du LIC JSR Micro [6]

De par son hybridation, le LIC se caractérise par un mélange de deux réactions se passant simultanément sur ses deux électrodes. Les deux réactions sont fondamentalement différentes, mais leurs effets sont complémentaires et contribuent à améliorer le comportement du LIC par rapport à celui d'un supercondensateur en augmentant sa densité d'énergie et par rapport à la batterie en augmentant sa densité de puissance.

- La première réaction est une réaction d'oxydoréduction dite faradique qui se passe sur l'électrode négative. Celle-ci consiste en l'intercalation et la désintercalation des ions lithium dans le matériau de l'électrode négative, d'une manière réversible.
- La deuxième réaction est une réaction non faradique de type double couche électrique qui se produit sur la surface de l'électrode positive, où soit les anions PF_6^- soit les cations Li^+ sont adsorbés et désorbés. Cette réaction se divise en deux parties suivant la tension de la cellule. Entre la tension minimale et la tension neutre, ce sont les ions Li^+ qui sont accumulés à la surface de l'électrode, tandis qu'entre la tension neutre et la tension maximale, les ions PF_6^- prennent la place des Li^+ à la surface de l'électrode positive. La tension neutre étant celle à laquelle le carbone actif est à l'équilibre sans aucune espèce adsorbée à sa surface.

De ce fait, la capacité totale de la cellule hybride peut être considérée comme étant une

mise en série des deux capacités de l'électrode positive et négative (Cf. équation 1.10).

$$\frac{1}{C_{LIC}} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_{BAT}} \quad (1.10)$$

Avec C_{LIC} la capacité totale du LIC en Farad, C_{SC} la capacité de l'électrode positive identique à celle d'un supercondensateur et C_{BAT} la capacité de l'électrode négative identique à celle d'une batterie lithium-ion (en Farad).

La capacité de l'électrode négative est très supérieure à celle de l'électrode positive. Par exemple, dans [38], la capacité du carbone actif est égale 80 mAh.g^{-1} et celle du graphite est égale à 372 mAh.g^{-1} . Ces valeurs sont les valeurs théoriques de capacité, elles peuvent changer suivant l'électrolyte et la quantité de matière active utilisée, mais les ordres de grandeur restent les mêmes. La capacité totale de la cellule peut donc être considérée comme égale à la capacité de l'électrode positive (Cf. équation 1.11). C'est alors l'évolution de la capacité de cette électrode qui va être prédominante et importante dans l'évolution de la capacité totale de la cellule.

$$C_{LIC} \approx C_{SC} \quad (1.11)$$

1.3.2 Fonctionnement interne et mouvement des ions

Dans cette partie est détaillé le fonctionnement des supercondensateurs hybrides LIC les plus répandus et commercialisés, incluant du graphite à l'électrode négative et du carbone activé à l'électrode positive.

La tension de la cellule obtenue résulte de la différence entre le potentiel de l'électrode positive et celui de l'électrode négative (cf. équation 1.12). A l'état neutre, cette différence donne la tension neutre de la cellule. À cette tension, aucune espèce n'est adsorbée sur l'électrode positive.

$$V_{LIC} = V_p - V_n \quad (1.12)$$

Avec V_p le potentiel de l'électrode positive et V_n celui de l'électrode négative.

Le carbone actif a une fenêtre de stabilité électrochimique de fonctionnement assez large pouvant varier entre 1.5V et 5V par rapport au potentiel d'une électrode de référence en lithium pris à 0V. Cette différence est notée *vs. Li/Li⁺*. Cette fenêtre dépend fortement de l'électrolyte utilisé, surtout pour les électrolytes organiques, comme c'est le cas dans le LIC. En effet, au-delà des seuils limites, le carbone réagit avec l'électrolyte qui commence à se décomposer et à créer une couche SEI (Solid Electrolyte Interface) sur l'électrode positive, en bloquant les pores et en empêchant l'adsorption/désorption des ions [39]. Il est alors important de ne pas dépasser ces seuils pour un bon fonctionnement de l'électrode. Les seuils utilisés dans les LIC sont généralement entre 2V et 4V *vs. Li/Li⁺*.

Pour le graphite pré-lithié de l'électrode négative, son potentiel est très faible *vs. Li/Li⁺* et la pré-lithiation le rend très stable en charge et en décharge. Il varie alors très peu et bascule dans un intervalle réduit entre un minimum très proche de 0V et un maximum ne dépassant pas 0.25V à 0.3V *vs. Li/Li⁺* [39, 20].

Les LIC ainsi construits, fonctionnent principalement entre 2.2V et 3.8V, avec une tension neutre égale à 3V, résultant de la différence entre les potentiels du carbone actif à l'état neutre 3.1V *vs. Li/Li⁺* et celui du graphite 0.1V *vs. Li/Li⁺*, correspondant à l'OCV (Open Circuit Voltage) de la cellule à la sortie d'usine.

Le fonctionnement du LIC incluant une électrode positive en carbone actif et une électrode négative en graphite met en jeu la présence simultanée de deux réactions différentes qui interviennent chacune sur une électrode. La tension de la cellule en fonction des mouvements des ions générée est représentée à la figure 1.10, issue de [7], où les auteurs ont pu suivre le mouvement des ions dans un supercondensateur hybride, en utilisant des méthodes de tracking in situ tel que la résonance magnétique nucléaire. Ceci a permis de mieux comprendre les interactions des ions aux surfaces des électrodes.

— Le potentiel de l'électrode positive (courbe supérieure de la figure 1.10) est divisé en

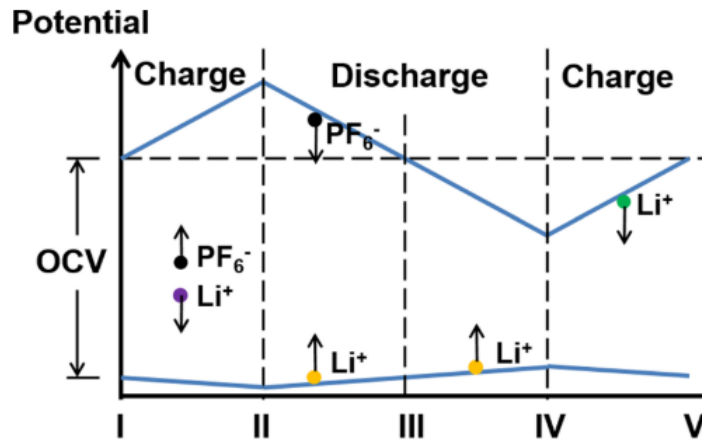
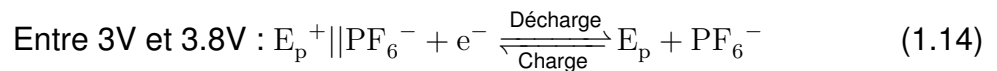
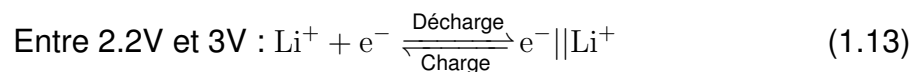


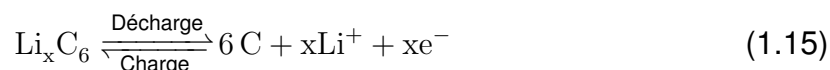
FIGURE 1.10 – Variation des potentiels des électrodes négative et positive en fonction des mouvements d'ions [7]

deux parties, centrées sur la tension neutre de 3V. Lors de la charge de 3V à 3.8V, les anions PF_6^- sont adsorbés de l'électrolyte à la surface de l'électrode puis sont désorbés à la décharge. En décharge de 3V à 2.2V, les cations Li^+ sont adsorbés à leur tour en provenance de l'électrolyte. En charge, ils sont alors désorbés. Les équations correspondantes aux doubles couches ainsi créées sont présentées par les équations 1.13 et 1.14, [11], où E_p représente l'électrode positive, $E_p^+||\text{PF}_6^-$ représente la double couche créée par l'électrode positive et les anions, et $e^-||\text{Li}^+$ représente la double couche créée par les cations et les électrons provenant du circuit extérieur sur l'électrode positive.

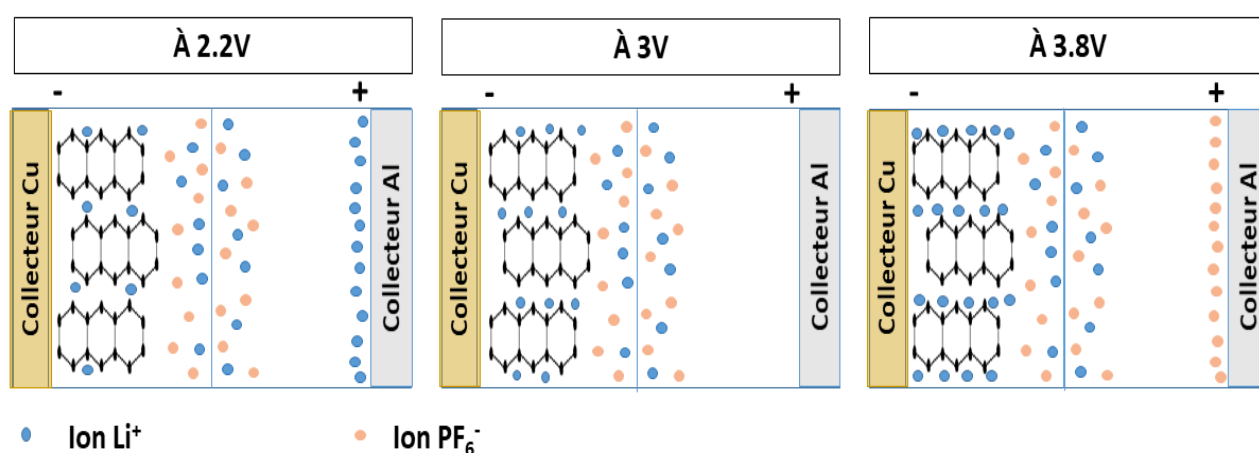


- Le potentiel de l'électrode négative ne dépend que de l'intercalation des ions lithium Li^+ . L'intercalation ou la désintercalation des ions est continue lorsque la tension de la cellule varie de 2.2V à 3.8V. En charge, les Li^+ s'intercalent et en décharge ils se désintercalent. Le potentiel de l'électrode négative varie très faiblement pendant la

charge et la décharge, et il est inversement proportionnel au niveau de lithiation de l'électrode. L'équation de la réaction chimique régissant le déplacement des ions est décrite par l'équation 1.15.



La figure 1.11 explicite les différents états électrochimiques de la cellule LIC en fonction de la tension et des placements des ions.



1.3.3 Composition chimique

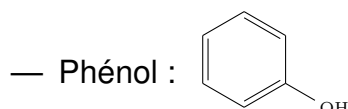
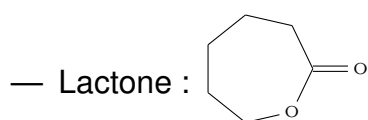
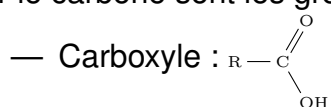
1.3.3.1 L'électrode positive

L'électrode positive utilisée dans le LIC est semblable aux électrodes du supercondensateur classique et elle est constituée essentiellement d'une matière avec une grande surface active, typiquement le carbone, avec des liants qui permettent de lier les grains de carbone.

Cette électrode est le siège de la réaction non faradique d'adsorption des ions à sa surface. Les ions s'accumulent à la surface de l'électrode afin de former une double couche électrique. Plus la surface active du matériau est grande, plus la capacité résultante est grande [40]. Pour cela, des procédés d'activation sont utilisés afin de rendre le carbone poreux. Les ions pourront ainsi pénétrer dans les pores ce qui augmente la surface de contact.

L'activation du carbone permet d'obtenir le carbone activé ayant des pores de différentes tailles, classés suivant l'Union Internationale de la chimie pure et appliquée (IUPAC) en trois catégories : microspores < 2 nm, mésospores entre 2nm et 50 nm et macrospores > 50 nm.

Cependant, toutes les techniques d'activation utilisées font apparaître des groupes fonctionnels à la surface de l'électrode, qui se posent généralement aux entrées des pores et qui peuvent nuire aux performances du carbone. Les groupes fonctionnels les plus communs sur le carbone sont les groupes organiques suivants :



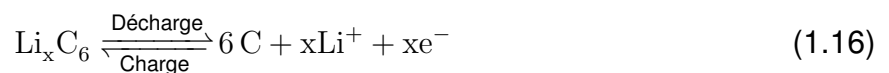
Ces groupes fonctionnels participent d'un côté, à augmenter la fenêtre de stabilité électrochimique du carbone et donc permettre l'obtention d'une plus grande tension de fonctionnement de la cellule, ainsi qu'une augmentation de la capacité de l'électrode avec des réactions pseudo-capacitives. Mais d'un autre côté, ils réagissent aussi avec les composants de l'électrolyte ce qui peut nuire au carbone et à toute la cellule, surtout à long terme [31].

Dans la littérature, de plus en plus de travaux en électrochimie cherchent à améliorer les performances de l'électrode positive en utilisant d'autres types de carbone, tels que les nanotubes de carbone, du graphène ou d'autres dérivés du carbone [41], mais ces types de matériaux ne sont encore utilisés qu'au niveau du laboratoire, le seul matériau commercialisé reste le carbone activé [40].

1.3.3.2 L'électrode négative

L'électrode négative est constituée de matériaux à insertion d'ions. Pour les cellules commercialisées, les matériaux les plus utilisés sont le graphite et le $\text{Li}_4\text{To}_5\text{O}_{12}$. D'autres recherches visant à améliorer les performances de l'électrode négative sont effectuées comme par exemple en utilisant du $\text{LiTi}_{2-x}\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ [42] pour retrouver deux comportements différents de la cellule suivant le niveau de courant appliqué, ou encore l'introduction de l'étain (Sn) dans le carbone de l'électrode négative [43] afin d'obtenir une plus grande capacité de stockage du lithium. Le matériau qui semble le plus prometteur est le carbone à base de nanoparticules, qui permet d'augmenter considérablement la densité de puissance grâce à la diminution de la distance parcourue par les ions lithium entre le bulk (le vide entre la matière de l'électrode) et l'électrode rendant ainsi la diffusion bien plus rapide [44].

En utilisant des matériaux à insertion de lithium pour l'électrode négative, le stockage d'énergie ainsi généré est de type chimique, avec une réaction d'oxydoréduction entre les ions provenant de l'électrolyte et le matériau d'électrode. Dans la suite du travail, le matériau considéré pour l'électrode négative du LIC est le graphite. C'est un dérivé du carbone caractérisé par une structure en couche et des carbones en liaison cyclique (liaison forte). La réaction avec les ions lithium est représentée par l'équation 1.16. En charge, les ions lithium s'intercalent dans le graphite en provenance de l'électrolyte et en décharge, ils sont désintercalés de l'électrode. Cette intercalation se produit sans "réelles" liaisons avec le carbone, mais ce sont des électrons provenant du circuit extérieur qui viennent s'attacher aux ions Li^+ . Il n'y a donc pas un réel transfert de charge entre le lithium et le carbone.



Le nombre de remplissage ne peut augmenter que si toutes les places de l'ordre d'avant ont été remplies. On a donc la possibilité d'avoir du LiC_{18} , LiC_{12} et LiC_6 suivant l'augmentation du remplissage des niveaux et donc avec un nombre d'ions lithium croissant. Le potentiel du graphite vs. Li/Li^+ évolue dans le sens contraire de la lithiation, plus l'électrode est

lithiée, plus son potentiel est bas.

La réaction d'oxydoréduction entre les ions lithium et le graphite dépend très fortement du milieu dans lequel elle se produit, surtout de l'électrolyte, mais aussi des conditions extérieures, telles que la température, le courant... Le choix d'un électrolyte approprié s'impose dans ce cas, surtout du fait que la stabilité du carbone lui-même en dépend [45].

1.3.3.3 Pré-lithiation du graphite

La pré-lithiation du graphite de l'électrode négative est une étape essentielle et très importante dans le processus de fabrication du LIC [46]. En effet, il est connu que, lors du premier cycle de charge/décharge d'une nouvelle cellule, une couche SEI (Solid Electrolyte Interface) se forme à la surface de l'électrode négative. La formation de cette couche consomme des ions lithium d'une manière irréversible, ce qui les rend inutilisables et donc perdus. Cette perte affecte directement la capacité utilisable de la cellule ainsi formée, tout autant que la densité d'énergie qu'elle pourra fournir.

Comme la formation de la couche SEI protectrice est fondamentale, elle ne peut donc être supprimée. Des techniques ont alors été développées afin de pallier la perte irréversible du lithium causée par cette couche, avec des ions lithium pré intercalés dans le graphite. Ceci est illustré sur la figure 1.12.

D'un autre côté, la pré-lithiation du graphite permet de faire baisser le potentiel de l'électrode négative et donc d'augmenter la fenêtre de tension de fonctionnement de la cellule. En effet, la tension de la cellule est le résultat de la différence entre les potentiels des électrodes positive et négative (cf. équation 1.12).

Le potentiel de l'électrode positive varie en fonction de l'état de charge avec un potentiel élevé. Donc pour augmenter la tension maximale de la cellule, il faut que le potentiel de l'électrode négative soit le plus faible et le plus stable possible [44], c'est le cas du graphite avec un potentiel redox de 0.2V vs. Li/Li⁺. La pré-lithiation contribue à faire encore diminuer ce potentiel, il peut ainsi atteindre 0.1V vs. Li/Li⁺, ce qui participe à augmenter la densité d'énergie de la cellule obtenue. Le premier LIC jamais proposé [47] avait une élec-

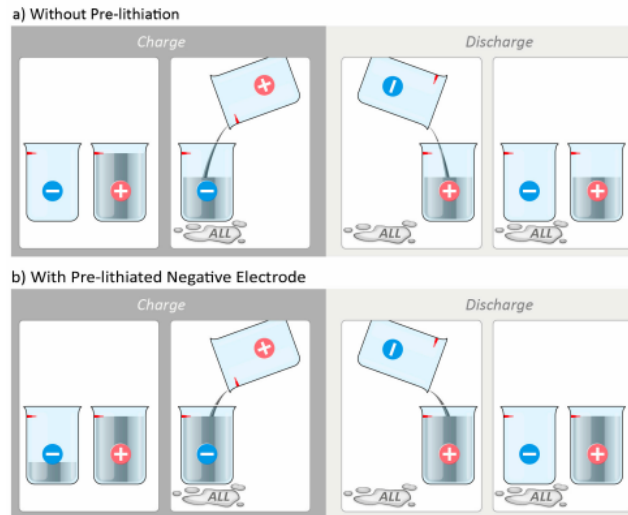


FIGURE 1.12 – Effet de la pré-lithiation sur l'électrode négative, ALL étant la quantité de lithium perdue à la première charge [8]

trode négative en LTO, avec un grand potentiel redox ($1.5V$ vs. Li/Li^+). De plus, le LTO étant un matériau ne pouvant être pré-lithié, la cellule résultante avait une fenêtre de fonctionnement réduite. L'utilisation du graphite a permis d'améliorer cette fenêtre en augmentant, en conséquence, la densité d'énergie [48].

Par contre, la pré-lithiation du graphite doit être effectuée à un certain degré bien calculé, car au-delà, des effets indésirables peuvent apparaître, comme une augmentation de la résistance de l'électrode négative due à une augmentation considérable de la couche SEI ainsi qu'à une perte rapide de la capacité après quelques cycles [49]. De plus, si l'électrode est trop lithiée, son potentiel peut descendre en dessous de $0V$ vs. Li/Li^+ ce qui peut créer des dépôts de lithium métal et des dendrites lors de son utilisation avec de forts courants [9]. Le taux optimal trouvé est autour de 70 à 80 %.

Les méthodes de pré-lithiation du graphite se divisent en trois familles [8] :

- Les méthodes électrochimiques qui consistent à rajouter une électrode en lithium métal considérée comme électrode positive séparée de l'électrode négative en graphite par un séparateur, le contact n'est donc pas direct et se passe à travers un circuit extérieur. La pré-lithiation se fait en chargeant cette nouvelle cellule. Cette méthode permet de contrôler la quantité de lithium pré intercalé, mais elle est complexe à

mettre en place, car l'électrode pré lithiée doit être démontée afin de pouvoir l'utiliser ensuite.

- Le contact direct entre l'électrode en graphite et le lithium solide, où une électrode de lithium métal est insérée dans la cellule, et reliée directement à l'électrode négative. Ainsi, les deux électrodes sont en court-circuit interne et les ions lithium peuvent se déplacer rapidement pour pré doper l'électrode en graphite. C'est la technique utilisée notamment par le constructeur JSR Micro pour les LIC commercialisés [50]. L'électrode en lithium est visible sur la figure 1.9. Cette technique permet une pré-lithiation rapide et bien maîtrisée du degré de lithium pré dopé.
- L'utilisation d'additifs directement dans l'électrode, tel que l'ajout d'une poudre de lithium métallique stabilisée (Stabilized Lithium Metal Powder SLMP) qui permet d'avoir une pré-lithiation précise sans avoir à ajouter du lithium solide et diminuer ainsi les risques liés à ce composant [51].

D'autres techniques sont étudiées afin de remplacer cette étape de pré-lithiation par une lithiation in-situ afin de simplifier la fabrication des LIC [52], car cette étape reste complexe.

1.3.3.4 L'électrolyte et le séparateur

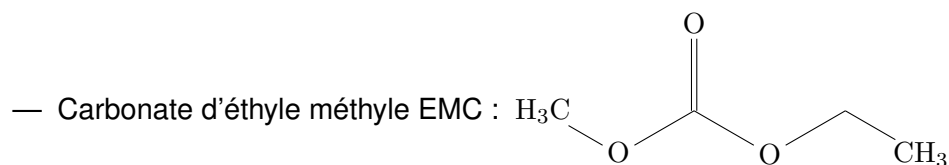
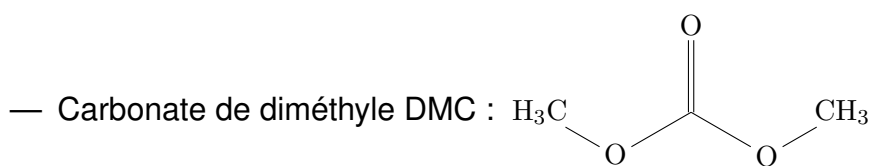
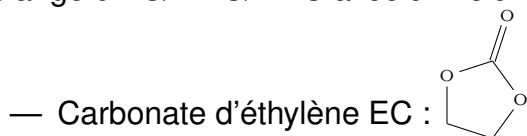
L'électrolyte utilisé dans les supercondensateurs hybrides est un électrolyte non-aqueux, semblable à celui utilisé dans les batteries lithium-ion. Un électrolyte non-aqueux a une conductivité plus faible que les électrolytes aqueux généralement utilisés pour les supercondensateurs, mais il permet l'obtention d'une plus grande fenêtre de potentiel utilisable, augmentant ainsi l'énergie totale de la cellule [53]. De plus, il a été démontré que l'amélioration de la composition de l'électrolyte des LIC permet d'améliorer ses performances surtout aux températures négatives afin d'éviter le "lithium plating" [54].

L'électrolyte des LIC est généralement composé d'un mélange de carbonates d'alkyle linéaires et cycliques, formant ainsi un solvant organique aprotique. Un sel contenant des ions lithium est aussi dissout dans ce mélange. Des additives peuvent être rajoutés dans l'électrolyte afin d'augmenter les performances électrochimiques des LIC [55].

L'électrolyte dans le LIC est un élément essentiel, car il contribue dans le transport des ions lithium d'une électrode vers une autre, sans pour autant être consommé. Pour cela, le choix de ces composants doit prendre en compte plusieurs éléments pour minimiser les réactions parasites auxquelles il peut participer, surtout que tous les autres composants, les deux électrodes et le séparateur, doivent baigner dedans en continu. L'électrolyte détermine aussi la vitesse des ions, il doit donc avoir une grande conductivité ionique afin d'atteindre une plus grande densité de puissance de la cellule [40], mais il doit aussi être un bon isolant électronique afin de minimiser l'auto décharge.

Les solvants utilisés dans un tel électrolyte doivent eux-mêmes avoir des caractéristiques spécifiques afin de permettre la dissolution du sel et le transport rapide des ions avec une faible viscosité, sans interagir avec aucun autre composant de la cellule, surtout avec les électrodes qui sont en contact direct avec l'électrolyte. Les solvants les plus utilisés dans les cellules commercialisées sont un mélange de carbonate de propyle PC, carbonate d'éthylène EC, carbonate de diméthyle DMC et carbonate d'éthyle méthyle EMC.

Pour les LIC de JSR Micro qui sont utilisés dans cette étude, la composition exacte de l'électrolyte a été découverte en démontant une cellule neuve [11], elle est composée d'un mélange d'EC/DMC/EMC avec un volume de 25 :27 :48.



Le sel généralement utilisé dans les LIC est le LiPF_6 . C'est un sel inorganique dont les anions PF_6^- et les cations Li^+ ont des tailles suffisamment petites pour pouvoir s'insérer dans les pores de l'électrode positive.

Quand ils sont dans l'électrolyte, les ions lithium se trouvent sous une forme solvatée. En effet, étant des ions isolés, les molécules de l'électrolyte viennent les entourer et forment des liaisons covalentes créant ainsi une couche de solvation autour des ions Li^+ . Cette couche dépend fortement de la concentration des molécules cycliques du carbonate d'éthylène EC, car cette molécule a une liaison plus forte avec l'ion lithium, donc plus difficile à casser, ce qui risque d'augmenter la résistance de la cellule. Comme l'EC est minoritaire dans le LIC, la couche de solvation se compose alors en majorité d'une liaison entre Li^+ avec une molécule linéaire de DMC ou EMC. La désolvation des ions lithium à l'interface SEI est alors plus rapide et la résistance est plus faible.

Cette couche de solvation est un facteur très important dans la caractérisation du LIC, car, elle intervient dans deux cas importants :

- Sur l'électrode positive, suivant la taille de l'ion solvaté, il est soit adsorbé avec sa couche de solvation, soit celle-ci subit une distorsion ou une désolvation partielle suivant la taille des pores [15]. La couche de solvation agrandit considérablement la taille de l'ion, et l'empêche d'accéder aux plus petits pores. Ceci le rend plus grand que les anions PF_6^- . En effet, le rayon ionique du Li^+ passe de 76 pm pour un ion non solvaté à 400 pm pour un ion solvaté, alors que le rayon ionique des anions PF_6^- est de 254 pm, ce qui rend l'adsorption des anions sur l'électrode positive plus facile que celle des cations.
- Sur l'électrode négative, l'ion lithium ne peut pas s'intercaler avec sa couche de solvation, celle-ci est décomposée par la couche SEI. Cette étape fait partie du transfert de charge et elle constitue même l'étape ralentissant ce transfert [56], ce qui peut affecter les performances du LIC sur le long terme.

Le séparateur dans un LIC est une membrane fine qui assure l'isolation électrique entre les électrodes positive et négative afin d'éviter les courts-circuits internes, tout en permettant le passage des ions lithium. Les matériaux les plus utilisés pour le séparateur sont les polymères, tels que le polypropylène et le polyéthylène. Les polymères sont de bons candidats grâce à leur faible coût et à leur nature poreuse ainsi qu'à leur flexibilité [57]. De plus, ces

matériaux sont très résistants face aux contraintes mécaniques et chimiques, une propriété très importante pour les séparateurs afin de protéger la cellule.

1.3.4 Vieillessement des supercondensateurs hybrides LIC

Contrairement aux travaux abondants étudiant le vieillissement de la batterie et du supercondensateur, le vieillissement du supercondensateur hybride lithium-ion est un sujet très peu approfondi jusqu'à maintenant compte tenu de la jeunesse du composant, les travaux le concernant sont donc à ce jour peu publiés.

Étant donné la structure hybride du LIC combinant une électrode de type batterie et une autre de type supercondensateur, le réflexe premier est de penser que lors de son vieillissement, les mécanismes de dégradation qu'il peut subir seront un mélange des mécanismes de vieillissement des deux éléments de stockage ensemble.

Seulement, afin de mettre en avant les mécanismes de dégradations, des tests de vieillissement doivent être mis en œuvre. Or, comme les différents mécanismes reposent sur différentes conditions de vieillissement, ils ne peuvent être tous mis en évidence simultanément.

Les premières études de cyclage ont été effectuées sur des cellules LIC de laboratoire, avec un suivi interne des potentiels des deux électrodes par rapport à une électrode de référence en lithium. Durant le cyclage et après 500 cycles de charge et de décharge à un courant constant, le plus grand changement a été observé au niveau des fenêtres de potentiel des deux électrodes [9]. Sur la figure 1.13, on peut observer que la fenêtre de fonctionnement de l'électrode positive a diminué indiquant une utilisation plus faible de cette électrode et donc une perte de capacité tandis que celle de l'électrode négative a augmenté dû à une plus faible intercalation des ions lithium ce qui prouve leur consommation irréversible pendant le cyclage [9], car plus le graphite est lithié, plus son potentiel est faible. De plus, une observation de la chute de tension due à l'augmentation de la résistance interne a été constatée. Il a été observé que la résistance de l'électrode en carbone actif restait presque constante alors que celle du graphite augmentait menant à l'augmentation de la résistance totale de la cellule (cf. figure 1.14). Ceci est majoritairement dû à la croissance

de la couche SEI. Seulement, ces tests ne prenaient pas en compte l'effet de la température et des différents courants ou cycles.

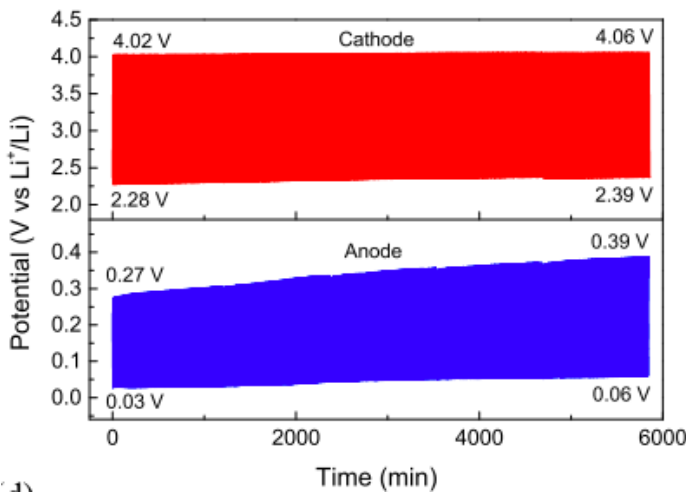


FIGURE 1.13 – Décalage des potentiels des deux électrodes [9]

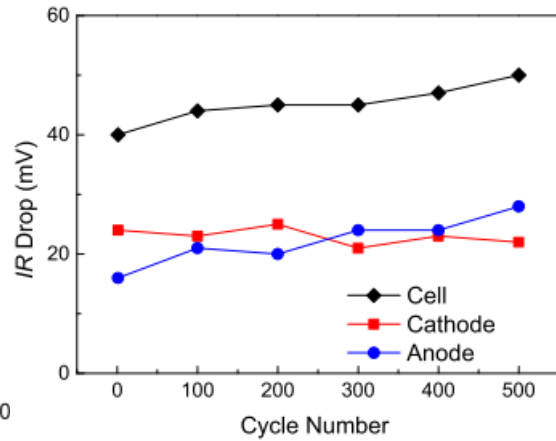


FIGURE 1.14 – Chute de tension liée à la résistance [9]

Le vieillissement de cellules LIC commerciales de fabricants non dévoilés a d'abord été élaboré pour l'utilisation dans l'espace de ces éléments de stockage en remplacement des batteries lithium-ion dont la durée de vie dans les conditions très rudes est largement affectée [58]. Le but est alors de comparer les résultats de ces deux composants pour différentes températures de vieillissement et en utilisant plusieurs taux de profondeur de décharge DoD. Dans la pré-étude [59], les tests ont été effectués au laboratoire, les températures variant de 0°C à 60°C. Il a été démontré que plus la température augmente, plus la capacité diminue et les dégradations augmentent. Par contre, la profondeur de décharge influe très peu sur le vieillissement, contrairement à la batterie. En utilisant les cellules LIC dans un environnement spatial, une contrainte du vide s'installe pour laquelle il n'y a plus de pression. Sous cette condition, le vieillissement est plus sévère qu'à une pression normale et la capacité perd 2% de plus. Malgré tout, il a été observé que le LIC rattrapait la densité d'énergie de la batterie lithium-ion sur le long terme, puisque la batterie perdait un très fort pourcentage de capacité de stockage rapidement, et que cette dégradation était d'autant plus accélérée que le DoD était important contrairement au LIC [58].

Un travail plus détaillé sur le vieillissement des LIC a été élaboré dans [11], étudiant le

vieillessement calendaire à haute température (60°C et 70°C) et le vieillissement en cyclage avec des cycles simples de charge/décharge à courant constant de 100A à 40°C. Les résultats ont montré des différences de dégradations des cellules suivant la plage de tension utilisée, avec une différence entre celle entre 2.2V et 3V et celle entre 3V et 3.8V. Les résultats du vieillissement calendaire effectué aux trois tensions significatives de 2.2V, 3V et 3.8V, ont montré que le LIC vieillit très peu s'il est stocké à 3V que ce soit en "floating" ou en circuit ouvert comme le montre les figures 1.15 et 1.16 pour un vieillissement en "floating". Pour les tensions de 2.2V et 3.8V, la perte de capacité et l'augmentation de la résistance sont significatives et les dégradations s'accroissent avec l'augmentation de la température [60, 10].

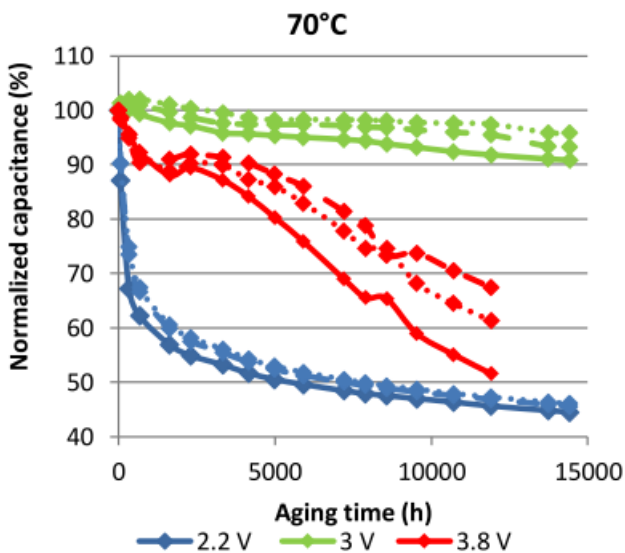


FIGURE 1.15 – Dégradation de la capacité des LIC vieillissés en vieillissement calendaire en "floating charge", exemple à 70°C [10]

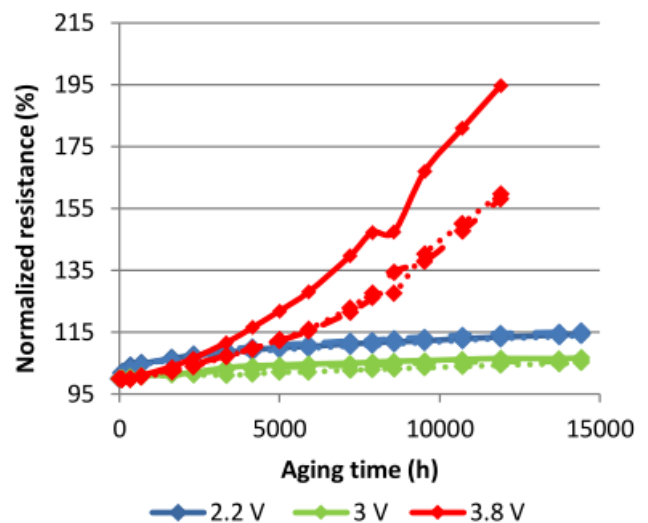


FIGURE 1.16 – Dégradation de la résistance des LIC vieillissés en vieillissement calendaire en "floating charge", exemple à 70°C [10]

Du côté du vieillissement en cyclage, trois types d'essais ont été effectués afin de mettre en valeur les effets du cyclage sur plusieurs plages de tension : sur l'intervalle entre 2.2V et 3V où seuls les ions Li^+ sont adsorbés et désorbés sur l'électrode positive tandis que l'électrode négative passe d'un état délithié à un état à moitié lithié, sur l'intervalle entre 3V et 3.8V où seuls les anions PF_6^- interviennent sur l'électrode positive et l'état de l'électrode négative varie entre un état à moitié lithié et complètement lithié, et le cyclage sur tout

l'intervalle de tension entre 2.2V et 3.8V. Il a été démontré que la plus grande dégradation au niveau de la capacité provient de l'intervalle entre 2.2V et 3V, où la cellule réagit plus comme une batterie et échange le même type d'ions, en l'occurrence les ions lithium. Il s'est avéré donc que ce type d'échange est le plus dévastateur pour la cellule, puisque la dégradation de la capacité sur l'intervalle entre 3V et 3.8V n'est pas aussi importante. Les dégradations sur l'intervalle entier reflètent celles du premier intervalle (entre 2.2V et 3V), car elles l'incluent [11] (cf. fig 1.17).

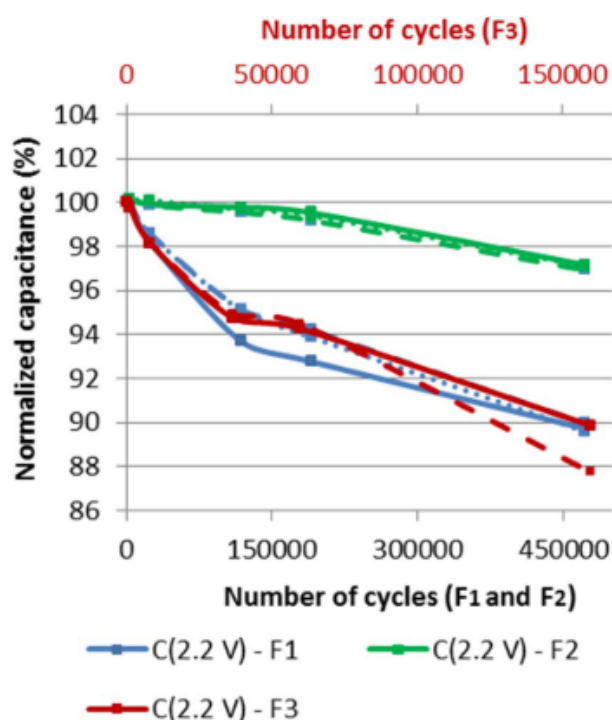


FIGURE 1.17 – Dégradation de la capacité mesurée à 2.2V sur les trois intervalles de cyclage avec F1 entre 2.2V et 3V, F2 entre 3V et 3.8V et F3 sur l'intervalle entier [11]

Ces travaux seront notre point de référence pour la suite du travail, afin de déterminer les différences et les similitudes entre le vieillissement à haute température déjà effectué et celui à basse température que l'on proposera par la suite.

Plus récemment, un autre travail [61] a étudié le vieillissement des supercondensateurs hybrides LIC du même constructeur JSR Micro, pour d'autres températures de tests variant entre 0°C et 45°C, en vieillissement calendaire et en cyclage. Pour le vieillissement calendaire en "floating", et contrairement aux résultats trouvés dans [11] qui mentionnaient un

vieillessement minimal à 3V, les auteurs ont observé un vieillissement minimal à 3.8V à la fois pour la capacité et la résistance interne. D'un autre côté, à 3V, l'évolution de la résistance est la plus élevée aux trois températures de mesure. Cette différence entre les deux travaux peut provenir des méthodes de mesures utilisées, les auteurs dans [11] utilisent des mesures fréquentielles de spectroscopie d'impédance à faible courant et à la température de vieillissement, alors que ceux dans [61] utilisent des mesures temporelles avec injection de courant ou de puissance et changent la température, ce qui peut faire varier considérablement les résultats.

Pour le vieillissement en cyclage, trois profils de puissance différents ont été appliqués aux cellules LIC, correspondant à des profils d'applications où les LIC peuvent être utilisés comme source principale d'énergie, comme un système de stockage pour récupérer l'énergie de freinage ou comme un système d'alimentation de secours qui permet de délivrer de l'énergie rapidement. Pour ces tests en cyclage, le suivi de l'évolution de C et R n'est pas effectué en utilisant des mesures EIS, mais avec des mesures temporelles. De ce fait, il n'est pas possible de comparer l'évolution de ces grandeurs aux trois tensions 2.2V, 3V et 3.8V dans [11]. Par contre, le résultat intéressant pour la suite de nos travaux est la comparaison de l'évolution du vieillissement des cellules aux différentes températures de test. Les auteurs de [61] ont observé un vieillissement plus prononcé à 45°C suivi par celui à 0°C et enfin celui à 25°C.

1.3.5 Applications utilisant des LIC

Étant donné que le développement du LIC est récent, son déploiement à grande échelle n'est pas encore à l'ordre du jour. La majorité des applications testées restent encore à une petite échelle. Une application commercialisée pouvant être citée est l'utilisation des LIC dans des alimentations sans interruption (UPS) [62].

Une autre application intéressante à mentionner est le module PowerLIC [63], développé par Centum ADETEL, et combinant plusieurs cellules de LIC JSR Micro 2300F, augmentant ainsi la densité d'énergie globale délivrée. Ce module est essentiellement destiné aux

applications de transport, parmi elles le projet "100% Catenary free" [64] vise à rendre les tramways indépendants des caténaïres afin de désencombrer les villes des câbles caténaïres aériens, les LIC se chargeant alors en station pendant l'arrêt des tramways. Ce projet a commencé à être évalué pour la première fois à Nice en France et à Kaohsiung à Taiwan. L'utilisation des modules PowerLIC combinés (module global Neosee [65]) permet l'obtention d'un système de stockage d'énergie intelligent, avec une tension maximale de 750V DC et une énergie typique de 1.5kWh. Les tests montrent pour le moment des performances équivalentes, voire meilleures que pour les tramways classiques, surtout au niveau énergétique et de la maintenance.

Pour les expériences à échelle réelle, un grand projet a été conduit sur plusieurs années [66, 67, 68, 69], qui vise à utiliser une unité de stockage d'énergie électrique à base de LIC dans une station de tramway, afin de récupérer l'énergie de freinage et la restituer au démarrage des tramways entre deux stations. L'étude est partie d'un modèle réduit jusqu'à un essai en station réelle de tramway en Italie.

En ce qui concerne les applications stationnaires de génération d'énergie, l'utilisation des LIC a permis de créer une machine synchrone virtuelle contribuant à stabiliser les fluctuations de puissance générées par des installations photovoltaïques et injectées dans le réseau [70]. Une autre utilisation a permis aussi d'augmenter le rendement de ce même type d'installation en mettant des LIC à la sortie des panneaux photovoltaïques, augmentant ainsi l'utilisation et les performances des convertisseurs lors des phases d'absence de radiations du soleil [71]. L'utilisation de LIC en remplacement des condensateurs du bus DC des éoliennes permet aussi de réduire les pics de puissance produits et obtenir ainsi une puissance plus stable disponible sur le réseau [72].

Pour les applications embarquées à usage militaire, l'hybridation d'une batterie lithium-ion avec des LIC a permis de gagner du poids et de réduire l'encombrement par rapport à l'utilisation de batterie toute seule [73]. En effet, pour une application nécessitant des impulsions de courant fort, les batteries utilisées doivent être surdimensionnées pour pouvoir répondre à la demande en puissance. L'ajout d'un supercondensateur LIC en hybridation

avec la batterie permet alors de délivrer la puissance nécessaire lors des pics de courant en favorisant ainsi le rendement de la batterie qui peut alors prolonger sa durée de vie.

1.3.6 Conclusion

Dans ce premier chapitre, les deux principaux systèmes de stockage de l'énergie électrique, la batterie lithium-ion et le supercondensateur ont été introduits, ainsi que le nouvel élément hybride, le lithium-ion capacitor qui sera au coeur de l'étude dans cette thèse.

Malgré la différence de composition électrochimique entre la batterie lithium-ion et le supercondensateur, leurs rôles sont complémentaires et offrent le choix entre une grande densité de puissance ou une grande densité d'énergie.

Chapitre 2

Caractérisation et modélisation des "Lithium-ion Capacitors"

Afin de pouvoir situer le "lithium-ion capacitor" du point de vue de ses caractéristiques et de ses performances énergétiques entre la batterie et le supercondensateur, il faut tout d'abord le caractériser, électriquement et électro-chimiquement. Ces caractérisations permettent d'extraire des modèles qui pourront alors être utilisés selon des domaines applicatifs dédiés.

Deux types de caractérisations peuvent être utilisées pour aboutir à un modèle [74]. Une première temporelle qui se base sur des mesures de courant et de tension en fonction du temps. Une deuxième fréquentielle qui se base sur des techniques de mesure électrochimiques, effectuées à différentes fréquences. Le but de ces modèles est de pouvoir les implémenter dans des systèmes plus complexes afin d'émuler correctement le comportement physique et dynamique des cellules réelles.

Les tests expérimentaux ont été appliqués à des cellules LIC commerciales, ULTIMO 2300F ULR ou ULTIMO 3300F LR, du fabricant international JSR Micro, ayant les caractéristiques indiquées dans le tableau 2.1. Leur forme parallélépipédique de leur boîtier(cf. figure 2.1) permet de gagner de la place par rapport aux composants ayant une forme cylindrique. Ce type de cellule a une composition identique à celle présentée dans le chapitre



FIGURE 2.1 – LIC JSR Micro [12]

précèdent avec une électrode positive en carbone actif, une électrode négative en graphite et un électrolyte contenant un sel ionique de LiPF_6 .

Mesure	Ultimo 2300F ULR	Ultimo 3300F LR
Température	-30°C...70°C	-30°C...70°C
Tension	2.2V...3.8 V	2.2V...3.8 V
Capacité	2300 F	3300 F
Résistance à 1kHz	0.6 $m\Omega$	0.7 $m\Omega$
Densité d'énergie	8 Wh/kg	13 Wh/kg
Masse	0.365 kg	0.350 kg

TABLE 2.1 – Caractéristique des LIC JSR Micro provenant de la datasheet [12]

Ce chapitre se divise en deux grandes parties, suivant l'organisation présentée sur la figure 2.2 :

2.1 Caractérisation électrochimique

2.1.1 Protocole expérimental

La caractérisation électrochimique des LIC se base sur des mesures fréquentielles qui permettent de déterminer l'impédance interne des cellules, à partir desquelles peuvent être calculées les valeurs de la capacité et de la résistance interne en fonction de la fréquence. Les mesures sont effectuées en utilisant la technique de la spectroscopie d'impédance élec-

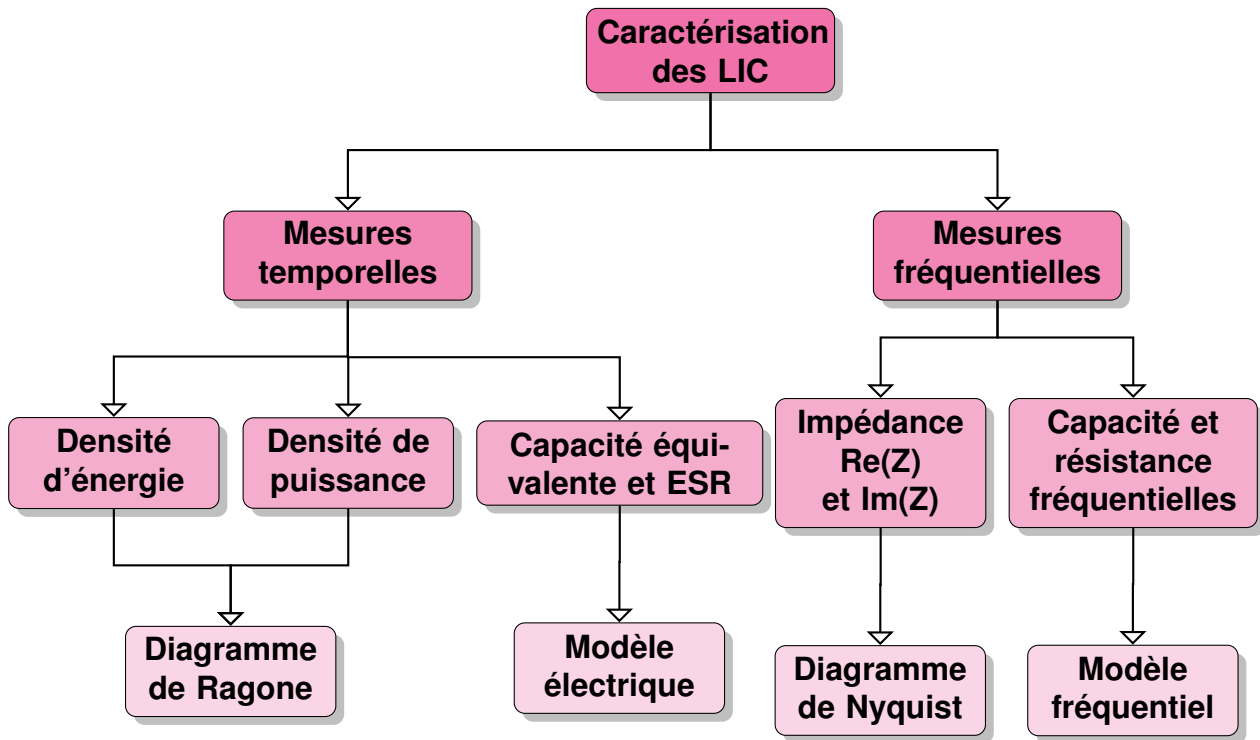


FIGURE 2.2 – Organisation des étapes de caractérisation des LIC

trochimique, appelée EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy), c'est-à-dire en déterminant l'impédance complexe après la division de la tension par le courant. Elle peut se faire suivant deux modes distincts :

- Le mode galvanostatique avec l'imposition d'un courant sinusoïdal d'une amplitude connue, qui fait varier la tension de mesure autour d'un point déterminé.
- Le mode potentiostatique avec l'imposition d'une tension sinusoïdale qui génère un courant de mesure.

Puisque le LIC est un élément dont la tension ne peut dépasser certaines limites électriques maximales ou minimales, le mode galvanostatique a été choisi car il permet de contrôler le courant imposé. L'amplitude du courant choisi dans ce cas doit être maîtrisée afin d'obtenir une impédance avec un minimum de bruit en hautes fréquences et un minimum d'oscillations de la tension en basses fréquences.

Le protocole suivant a été déterminé pour les mesures. Il a été utilisé pour deux cellules LIC, l'une à 2300F et l'autre à 3300F :

- Mesures à 4 points : câblage des LIC avec deux câbles de puissance et deux câbles de mesures.
- Mise en chambre thermique de marque ESPEC pour imposition de la température de test. Pour chaque température, la cellule subit un conditionnement durant la nuit avant d'initier les tests le lendemain.
- Le test consiste à charger la cellule à la tension considérée avec un protocole CCCV (Constant Charge Constant Voltage) avec un courant de charge de 10A et une phase CV de 30min. À la fin de la stabilisation de la tension, la mesure d'impédance est effectuée en utilisant un spectromètre d'impédance de la marque Zahner incluant une unité IM6 avec un module de charge PP240.
- Les tests sont effectués pour différentes températures : -30°C , -25°C , -10°C , 0°C , 25°C , 45°C , 65°C . Le courant galvanostatique a une amplitude maximale de 5A, les tensions de tests sont 2.2V, 2.6V, 3V, 3.4V et 3.8V et la fréquence de balayage varie entre 100kHz et 10mHz.

2.1.2 Diagrammes de Nyquist de l'impédance

On peut observer sur toute la figure 2.3 que les diagrammes de Nyquist changent complètement de morphologie suivant que la température soit positive ou négative. Les différences d'impédance à haute température et à température négative pour une même tension ne permettent pas de discerner le spectre à température positive lorsqu'ils sont mis à la même échelle. La comparaison peut mieux se faire sur la figure 2.4.

La capacité C série et la résistance série R (cf. figure 2.5) peuvent être calculées en fonction des parties réelle et imaginaire de l'impédance et de la fréquence, comme indiqué par les équations 2.1 et 2.2 [75].

La résistance représente la partie réelle de l'impédance, la capacité est inversement proportionnelle à la partie imaginaire de l'impédance. De plus, il est à noter que la capacité évolue dans le même sens que la température, alors que la résistance évolue dans le sens contraire.

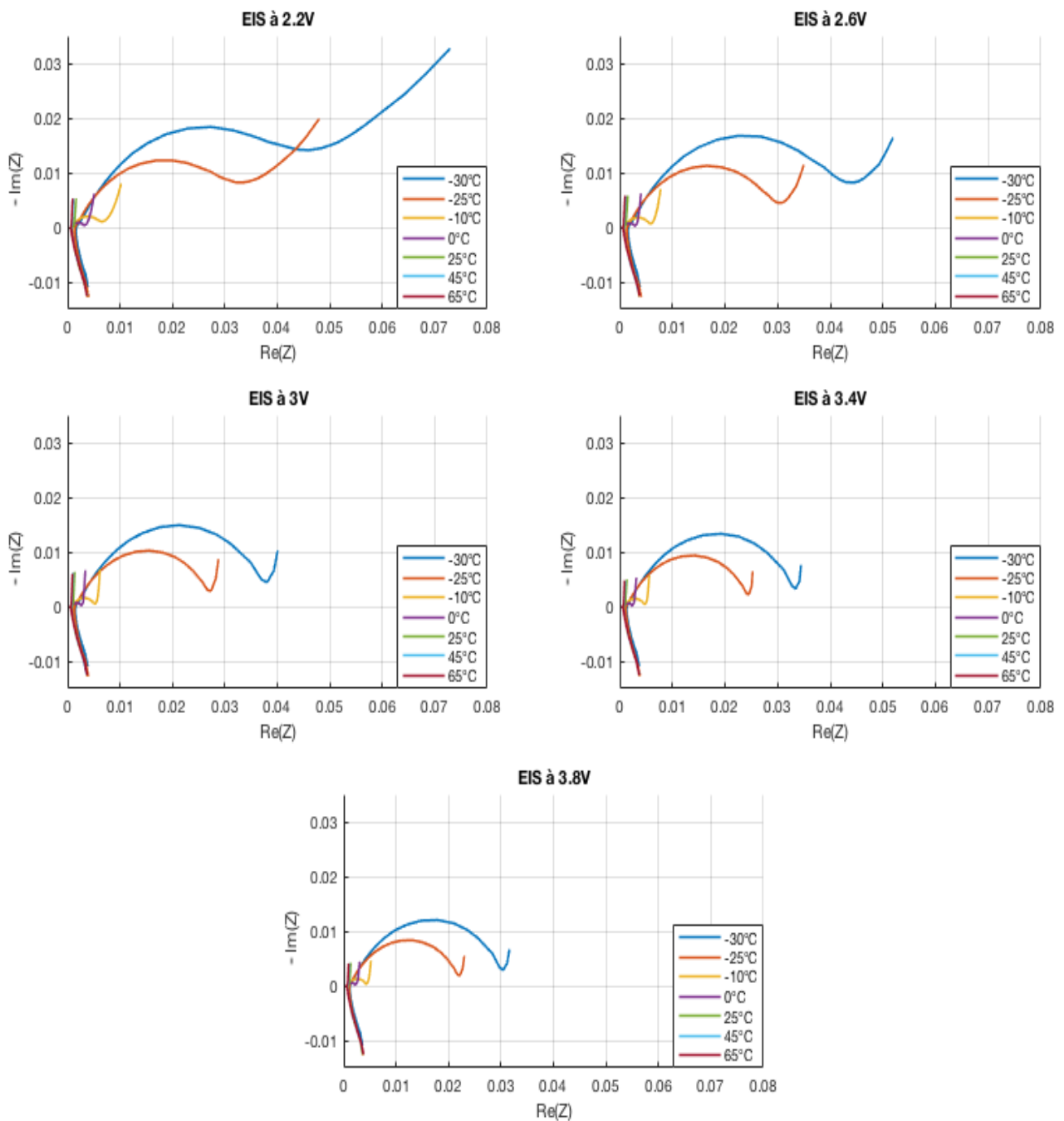


FIGURE 2.3 – Diagrammes de Nyquist pour chaque tension à toutes les températures de test pour les LIC 3300F

En plus de la diminution de la capacité et de l'augmentation de la résistance à basse température, la forme des diagrammes de Nyquist change considérablement avec l'apparition à températures négatives de "demi-cercles" de plus en plus larges, inexistantes à température positive. Afin d'interpréter la morphologie changeante des diagrammes de Nyquist, on peut

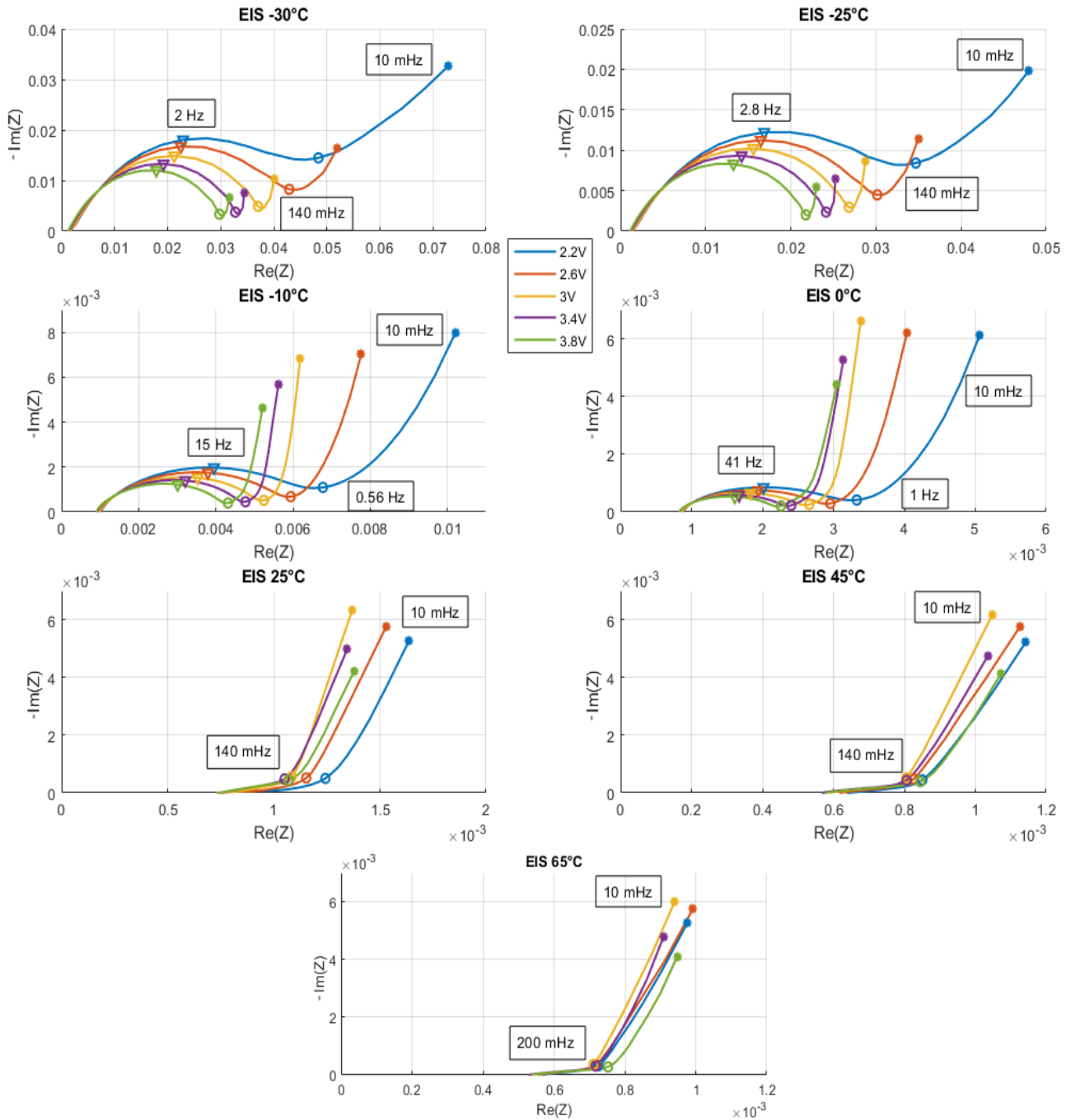


FIGURE 2.4 – Diagrammes de Nyquist pour chaque température à toutes les tensions pour les LIC 3300F

d'abord rappeler ceux des autres éléments de stockage.

Pour un supercondensateur, la courbe de Nyquist de l'impédance se compose usuellement d'une demi-droite dans les fréquences moyennes avec une pente de 45° qui leur est caractéristique et qui représente le caractère poreux des électrodes [13, 76]. La capacité

$$\text{Capacité } C : C(f) = \frac{-1}{2.\pi.\text{Im}(Z).f} \quad (2.1)$$

$$\text{Résistance série } R : R(f) = \text{Re}(Z) \quad (2.2)$$

Avec $\text{Re}(Z)$ la partie réelle de l'impédance mesurée et $\text{Im}(Z)$ sa partie imaginaire.

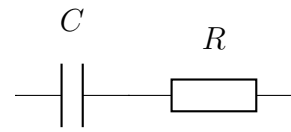


FIGURE 2.5 – Circuit RC série

augmente progressivement dans cette zone lorsque la fréquence diminue en raison de l'adsorption de plus en plus d'ions. En effet, plus la fréquence est faible et plus les ions ont le temps de pénétrer dans les pores les plus petits ce qui fait augmenter la capacité. À partir d'une certaine fréquence, l'impédance du supercondensateur se transforme en une demi-droite quasi verticale qui se rapproche de l'impédance d'un condensateur idéal en série avec une résistance. Le supercondensateur a alors une résistance qui ne dépend plus de la fréquence. Sur la figure 2.6, on peut voir que la capacité des supercondensateurs est faiblement dépendante de la température, ce qui était confirmé par les diagrammes de Ragone de la figure 1.4. La résistance quant à elle est plus dépendante de la température, mais sa réponse varie suivant la composition interne du supercondensateur.

Quant aux batteries, leur diagramme de Nyquist est spécifique grâce à sa forme incluant un ou plusieurs demi-cercles, suivant la composition interne de la batterie. Ce demi-cercle apparaît aux moyennes fréquences et représente le transfert de charge et la capacité de double couche qui prennent place à l'interface électrolyte/électrode. Usuellement pour les batteries lithium-ion, la forme du diagramme de Nyquist ne varie pas avec la température, seul le rayon du demi-cercle varie, comme on peut le voir sur la figure 2.7.

Pour les LIC, on observe donc des caractéristiques entre celles de la batterie et du supercondensateur en fonction de la température. À haute température, on retrouve le même type de diagramme de Nyquist que celui du supercondensateur (SC), avec une demi-droite inclinée aux moyennes fréquences et une droite en basses fréquences moins verticale que celle du SC, ce qui prouve la dispersion de la réponse par rapport à une réponse capacitive idéale. Cette dispersion dépend de la tension appliquée, montrant une réponse de type élément à phase constante, plutôt qu'une réponse de type condensateur idéal.

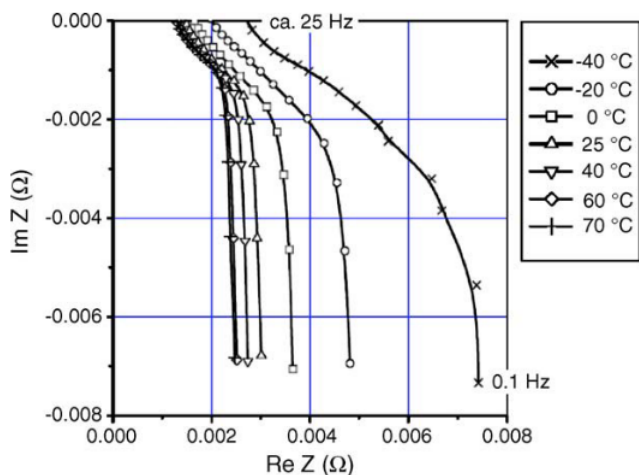


FIGURE 2.6 – Diagrammes de Nyquist à plusieurs températures pour un supercondensateur de type BCAP0350 Maxwell Technologies 350 F [13]

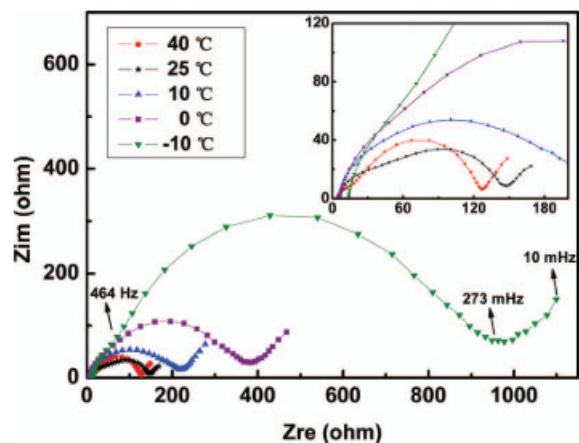


FIGURE 2.7 – Diagrammes de Nyquist à différentes températures pour une batterie Li/S [14]

En allant vers les températures négatives, on observe l'apparition d'un demi-cercle aux fréquences moyennes qui remplace la demi-droite à 45°. Les rayons de ces demi-cercles augmentent au fur et à mesure que la température baisse, ce qui rappelle la réponse fréquentielle des batteries lithium-ion. La demi-droite verticale à basse fréquence reste inchangée dans sa forme, seule sa pente change.

Afin d'expliquer le changement des allures des diagrammes de Nyquist en fonction de la température, il est important de déterminer les processus qui interviennent à chaque intervalle de fréquences.

Les parties de courbes aux très hautes fréquences ne sont pas représentées sur la figure 2.4, elles sont liées à la réponse inductive due aux câblages et à la connectique de contact. Elles sont constantes et invariantes avec la température, comme on peut le voir sur la figure 2.3. L'étude commence alors à partir de l'intersection de la courbe avec l'axe des réels, au point représentant la résonance.

À ce point d'intersection, la partie imaginaire est nulle, la cellule LIC est résistive et est due aux résistances physiques de la cellule tels que les collecteurs de courant, les électrodes, l'électrolyte... L'augmentation avec la diminution de la température de cette résistance, peu visible sur la figure 2.4 de par la différence des échelles, où elle passe de 0.5

$m\Omega$ à 65°C à $1.5 m\Omega$ à -30°C , est due à la difficulté de passage du courant dans l'électrolyte avec les températures négatives. Cependant, elle varie très faiblement en fonction de la tension de mesure.

Dans l'intervalle des moyennes fréquences, où on peut observer les demi-cercles aux températures négatives et les demi-droites à 45° à hautes températures, c'est un autre processus qui entre en jeu et qui est directement lié au mouvement des ions dans la cellule, plus précisément au transfert des ions Li^+ .

Ce processus est le transfert de charge et est bien connu pour les batteries lithium-ion et se passe alternativement sur l'électrode négative et positive, suivant si la cellule est en charge ou en décharge.

Pour les LIC, le transfert de charge ne se passe que sur l'électrode négative en graphite, puisqu'il n'y a pas d'intercalation d'ions sur l'électrode positive.

Ce processus est divisé en trois parties [56] :

- La dé-solvatation des ions lithium dans la couche SEI à l'interface de l'électrode, où ils perdent leur couche de solvatation.
- Le transport de ces ions à travers la couche SEI jusqu'à l'électrode.
- La réaction des ions lithium avec le graphite et la réception d'électrons depuis le circuit externe.

Ces trois étapes dépendent fortement de la nature de la couche SEI à l'interface électrolyte/graphite, elle-même dépendante de l'électrolyte. Des travaux visant à améliorer les performances des batteries lithium-ion ont essayé d'étudier les facteurs limitant le transfert de charge dans ces cellules. Ils ont trouvé que l'étape la plus lente est, dans la majorité des cas, selon l'électrolyte et les additifs utilisés, la première étape qui consiste en la dé-solvatation des ions lithium [56, 77] car elle nécessite une grande énergie d'activation. En comparaison avec la diffusion, processus intervenant à très basses fréquences, qui est généralement connu comme le processus le plus lent dans une réaction chimique à températures ambiantes moyennes, le transfert de charge peut même être considéré comme

limitant à températures négatives [78, 28] avec l'augmentation excessive de la résistance de la couche SEI qui bloque très fortement le passage des ions lithium. Ceci peut être directement observé sur les demi-cercles de la figure 2.4, où leur rayon s'agrandit quand la température baisse. Le rayon des demi-cercles étant proportionnel à la résistance de transfert de charge, plus il est grand, plus cette résistance augmente. L'évolution de la résistance liée aux demi-cercles aux moyennes fréquences peut être observée sur la figure 2.8, avec des valeurs très élevées aux températures négatives qui diminuent puis se stabilisent à une valeur bien plus faible à partir de 0°C. Cette évolution est faiblement dépendante de la tension de mesure.

La dernière partie des courbes de Nyquist est la demi-droite se rapprochant de la verticale qui représente la diffusion des ions dans les électrodes. La diffusion, définie par le passage des ions d'une zone concentrée à une zone moins concentrée, intervient à très basses fréquences, car c'est un processus lent, et plus les ions ont le temps de s'intercaler ou d'être adsorbés, plus la capacité de la cellule augmente. La diffusion est fonction d'un coefficient de diffusion qui détermine sa rapidité. Dans [79], il a été démontré que ce coefficient suit une loi d'Arrhénius en fonction de la température et il diminue lorsque la température baisse. Ceci se retrouve dans l'augmentation de la partie imaginaire de l'impédance avec la diminution de la température, reflétant la diminution de la capacité. L'évolution de la capacité à la fréquence minimale de mesure, soit 10 mHz, est visible sur la figure 2.9. Elle varie considérablement avec la tension de mesure contrairement à la résistance de transfert de charge. Sa valeur est faible aux températures négatives puis elle augmente et se stabilise à partir de 0°C.

Les mesures fréquentielles permettent aussi d'observer la dépendance des paramètres internes avec la température. Les figures 2.10, 2.11 et 2.12 tracent l'évolution de la partie réelle et la partie imaginaire de l'impédance des LIC, mesurées à différentes températures, en fonction de la fréquence.

Les lignes noires tracées sur les courbes délimitent les zones où différents mécanismes prennent place. Trois zones différentes peuvent être indiquées, délimitant les basses, les

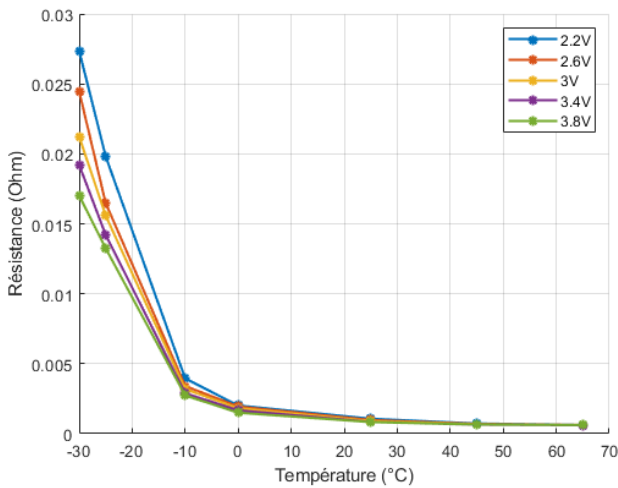


FIGURE 2.8 – Évolution des valeurs de la résistance au maximum des demi-cercles pour les LIC 3300F

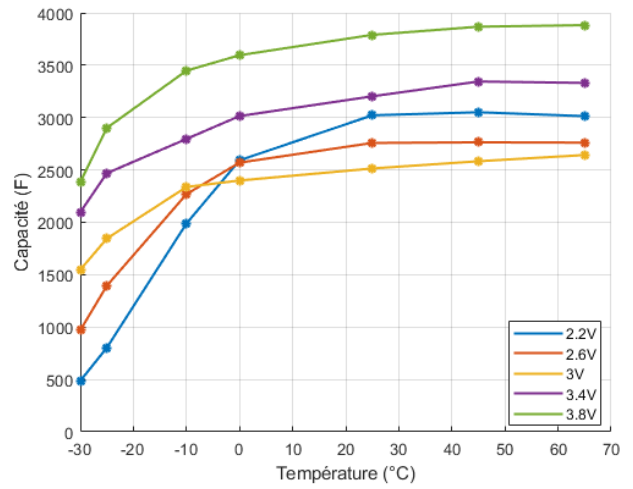


FIGURE 2.9 – Évolution des valeurs de la capacité à 10mHz pour les LIC 3300F

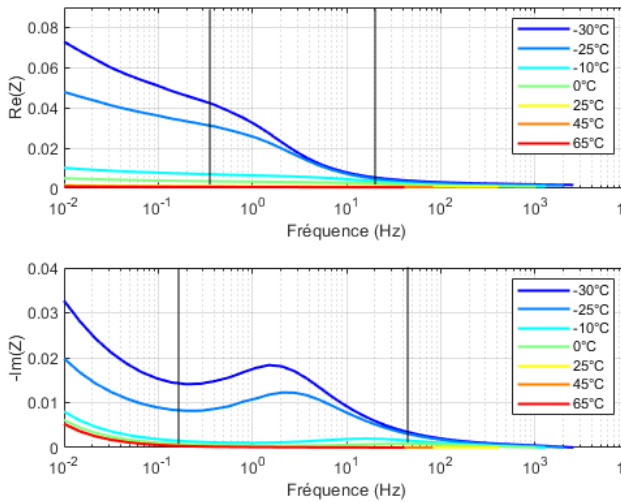


FIGURE 2.10 – Diagrammes de Bode à 2.2V pour les LIC 3300F

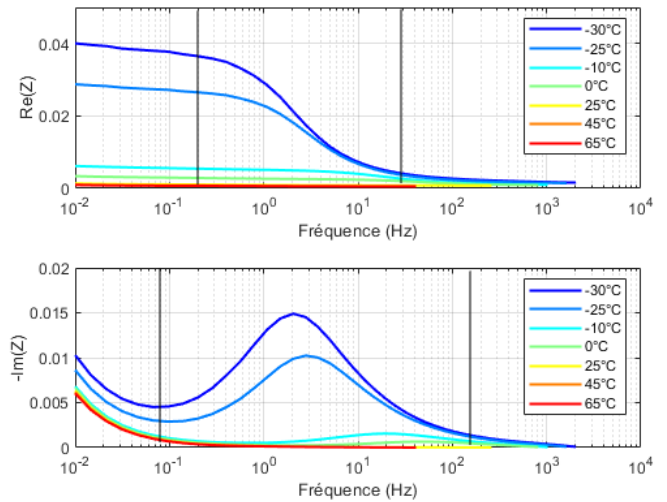


FIGURE 2.11 – Diagrammes de Bode à 3V pour les LIC 3300F

moyennes et les hautes fréquences. Selon [80], dans la première zone à très basse fréquence, on peut observer la dépendance des coefficients de diffusion des ions lithium dans l'électrolyte et dans l'électrode négative ainsi que le facteur thermodynamique de l'électrolyte, par rapport à la température T . On peut déduire que pour toutes les tensions de mesure, ces coefficients sont très dépendants de T , surtout à température négative où la résistance augmente et la capacité C baisse puisque inversement proportionnellement à $-\text{Im}(Z)$.

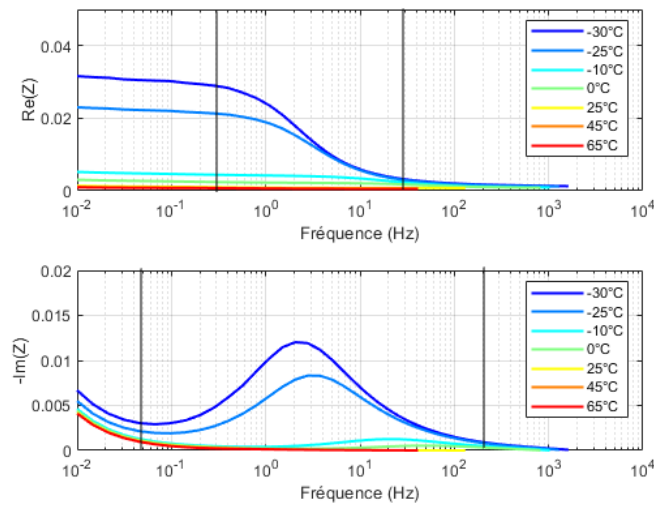


FIGURE 2.12 – Diagrammes de Bode à 3.8V pour les LIC 3300F

La zone des fréquences moyennes est liée au transfert de charge. Les coefficients qui rentrent en jeu dans cette partie sont le coefficient de réaction de transfert de charge ainsi que la capacité de double couche des deux électrodes. Si la résistance baisse dans cette zone, l'inverse de la partie imaginaire augmente considérablement à température négative équivalent à une forte diminution de la capacité de double couche qui peut provenir d'un arrêt du transfert de charge. De plus, la fréquence maximale au sommet des demi-cercles baisse et passe de 20Hz et plus pour les températures au-delà de 0°C à 2Hz à -30°C indiquant une forte baisse de la vitesse du transfert de charge.

La dernière zone à haute fréquence est liée à la conductivité ionique de l'électrolyte qui apparaît être moins impactée par la température même s'il est plus difficile de discerner les différences dans cette zone.

2.1.3 Capacité en fonction de la tension

Parmi les courbes importantes qui peuvent être exploitées des mesures EIS, se trouve la courbe traçant l'évolution de la capacité en fonction de la tension. En effet, de par la construction du LIC et la cinétique des ions, fortement liée à la tension comme expliqué dans le paragraphe 1.3.2, la capacité générée peut changer en fonction de la tension appliquée

[75]. Afin de pouvoir tracer l'évolution de C en fonction de la tension, la valeur choisie pour la capacité est celle mesurée à la plus petite fréquence de test, soit 10 mHz. À cette fréquence, la capacité du LIC est maximale et son comportement est optimal car proche d'un profil d'usage dans les applications réelles. Les courbes obtenues pour toutes les températures de mesure sont représentées sur la figure 2.13.

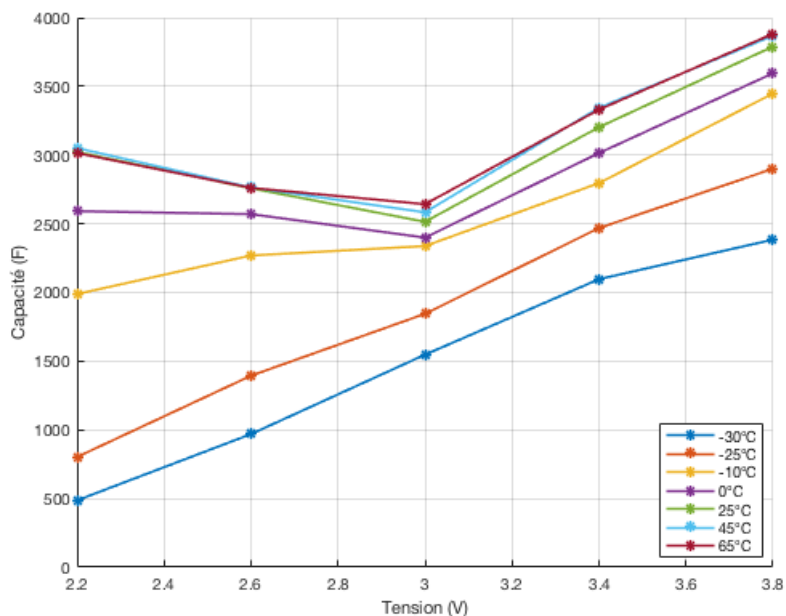


FIGURE 2.13 – Représentation de la capacité en fonction de la tension pour toutes les températures de test pour les LIC 3300F

Pour les températures supérieures ou égales à 0°C, les courbes présentent une forme caractéristique en V, spécifique aux LIC et déjà analysée dans la littérature [11]. La courbe en V admet un minimum à 3V, tension considérée comme étant la tension neutre de la cellule, où aucun ion ne se trouve adsorbé sur l'électrode positive en carbone actif. La forme spécifique est complètement liée aux mouvements des ions représentés à la figure 1.11 du paragraphe 1.3.2.

À 2.2V, les cations Li^+ sont adsorbés sur l'électrode positive, et en allant vers 3V, ils se désorbent petit à petit jusqu'à ce que cette électrode retrouve un état neutre à 3V, ce qui fait baisser la capacité jusqu'à son minimum. À partir de 3V jusqu'à 3.8V, ce sont les anions PF_6^- qui commencent à être adsorbés sur l'électrode positive, en augmentant ainsi

la capacité jusqu'à un maximum à 3.8V. Comme expliqué dans le chapitre précédent (1.3.3), les anions PF_6^- sont de plus petites tailles, ils peuvent atteindre de plus petits pores ce qui explique l'asymétrie de la capacité par rapport à 3V.

En allant vers les températures négatives, cette forme caractéristique commence à disparaître pour laisser place à une courbe monotone ascendante avec un minimum à 2.2V. On suppose alors que la tension neutre baisse graduellement de 3V jusqu'à 2.2V voire moins, et on retrouve une courbe de la capacité en fonction de la tension plus semblable à celle du supercondensateur, où un seul type d'ions est adsorbé sur l'électrode positive, les anions PF_6^- .

Ce phénomène de changement de la tension neutre est observé ici en fonction de la température, mais a aussi été retrouvé dans la littérature lors d'un vieillissement des cellules LIC. En effet, dans [11], les cellules perdent la forme en V de leur courbe $C=f(V)$ avec le temps, pour la même température et la même tension, suite à un vieillissement calendaire à 60°C et à 70°C, aux trois tensions caractéristiques des LIC, soit 2.2V, 3V et 3.8V. La tension neutre se décale alors au fur et à mesure du vieillissement d'une valeur égale à 3V jusqu'à une valeur inférieure ou égale à 2.2V.

Le décalage de la tension neutre en fonction de la température est lié au changement des potentiels des électrodes. La tension neutre étant directement liée aux potentiels des électrodes V_p pour l'électrode positive et V_n pour l'électrode négative, comme le montre l'équation, le changement de V_p ou de V_n peut induire une translation de cette tension.

$$V_{neutre} = V_p - V_n \quad (2.3)$$

Le potentiel de l'électrode positive est assez constant et ne dépend pas de la température, par contre, il a été démontré que celui de l'électrode négative en dépend fortement. En effet, V_n pour un LIC à température ambiante de 25°C est très faible, de l'ordre de 0.1V vs. Li^+/Li . Mais cette valeur augmente considérablement en allant vers les températures négatives [81] avec la diffusion limitée des ions lithium dans le graphite, ce qui diminue la valeur de V_{neutre} .

2.1.4 Modélisation de type circuit électrique équivalent

Un modèle de type circuit électrique équivalent se basant sur le diagramme de Nyquist peut être proposé suite à une caractérisation fréquentielle. Il existe dans la littérature différents modèles électriques équivalents pour la batterie lithium-ion et le supercondensateur.

2.1.4.1 Modèles du supercondensateur

La modélisation électrique des supercondensateurs se base principalement sur le caractère poreux des électrodes en carbone actif. En effet, la capacité des supercondensateurs est directement liée à la taille des pores, à leur distribution, mais aussi à la taille des ions. Plus la pénétrabilité des ions dans les pores est grande, plus la capacité est grande.

Le modèle qui s'en suit, appelé modèle simple pore (SP) (cf. figure 2.14), issu des travaux de De Levie [82] prend en compte une taille unique pour tous les pores avec une forme cylindrique parfaite, en considérant les ions comme des points de charge, en négligeant leur taille réelle par rapport aux pores. Le modèle obtenu est composé d'une infinité de circuits R//C en série.

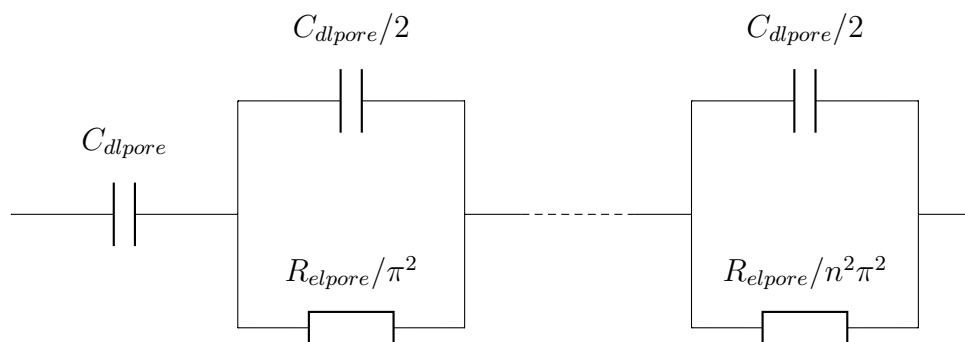


FIGURE 2.14 – Modèle simples pores SP du supercondensateur [15]

L'impédance totale de cette structure est donnée par l'équation 2.4. En allant vers des fréquences très basses, l'impédance totale tend vers une asymptote verticale parallèle à l'axe des ordonnées, rappelant l'impédance d'un condensateur en série avec une résistance. Or, ceci n'étant le cas ni pour un supercondensateur ni pour un LIC, ce modèle ne représente

pas parfaitement ces deux éléments.

$$Z_{SP} = \sqrt{\frac{R_{el}}{j\omega C_{dl}}} \cdot \coth(j\omega C_{dl} R_{el}) \quad (2.4)$$

avec $C_{dl} = n \cdot C_{dlpore}$ et $R_{el} = \frac{R_{elpore}}{n}$, C_{dlpore} étant la capacité d'un seul pore et R_{elpore} sa résistance, n le nombre de pores de la structure SP.

Afin d'améliorer ce modèle et de le rendre plus adapté pour les supercondensateurs, les condensateurs des circuits R//C peuvent être changés par des éléments à phase constante (CPE) [83], qui permettent de mettre en valeur la dispersion des tailles des pores des électrodes [84]. L'impédance du CPE est représentée par l'équation 2.5, où la seule différence avec un condensateur C est l'exposant γ .

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^\gamma C_{dl}} \quad (2.5)$$

Ce modèle introduit un facteur de dispersion γ dont la valeur varie entre 0 et 1. Plus il est proche de 1, plus le CPE se comporte comme un condensateur idéal, et plus γ se rapproche de 0 plus la dispersion de la taille des pores est importante.

Ce deuxième modèle, avec des circuits R//CPE en série, représente mieux l'évolution de l'impédance globale du supercondensateur, mais n'est pas toujours facilement exploitable pour comprendre les différents mécanismes mis en jeu.

Les figures 2.15 et 2.16 montrent la différence des résultats entre l'application d'un modèle simple pore et un modèle simple pore avec CPE à la place de C pour un supercondensateur [15].

Le dernier modèle du supercondensateur pouvant être considéré est un modèle multi-pores qui peut prendre en compte les caractéristiques physiques du carbone actif afin d'avoir un modèle plus fidèle à la réalité [85]. Il se base sur la taille des pores pour créer une catégorisation par leur rayon. Plus le rayon d'un pore est petit, plus sa constante de temps est grande, les ions mettant plus de temps pour s'y insérer. Les pores avec le même rayon sont alors regroupés, chaque groupe étant assigné à une branche de type simple pore. Ces

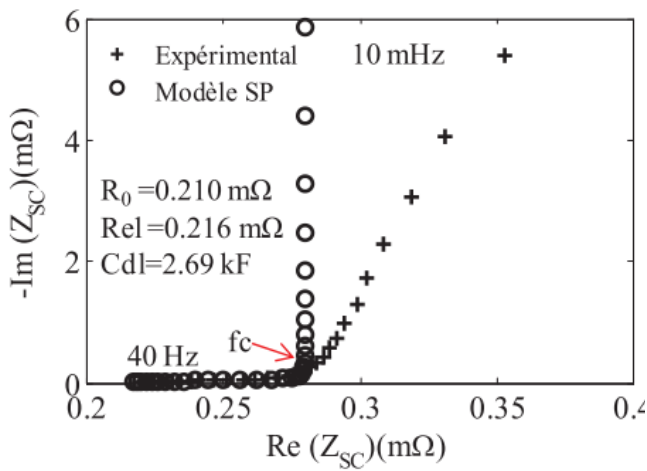


FIGURE 2.15 – Comparaison entre l'impédance expérimentale et modélisée par un modèle simple pore SP [15], avec R_0 la résistance ohmique

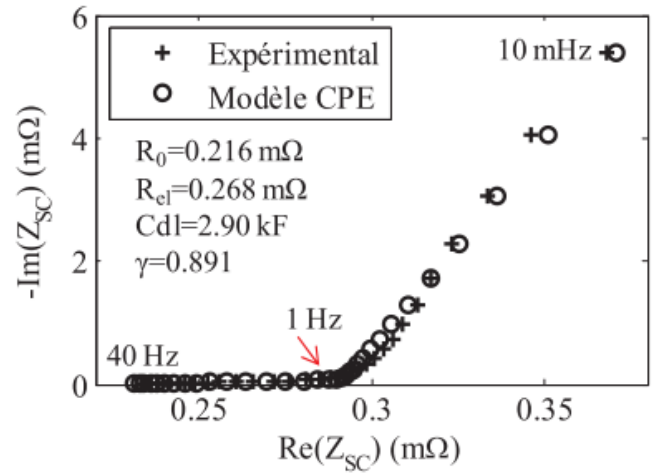


FIGURE 2.16 – Comparaison entre l'impédance expérimentale et modélisée par un modèle simple pore SP avec CPE [15], où $\gamma = 0.891$ est égale à $1 - \gamma$ définie précédemment

branches sont ensuite mises en parallèle afin d'obtenir le modèle global. On constate alors que plus il y a de branches, plus le modèle est précis [15].

2.1.4.2 Les modèles de la batterie lithium-ion

Étant donné la différence de composition et des mécanismes internes, les modèles utilisés sont différents entre le supercondensateur et la batterie lithium-ion. En effet, si les modèles du supercondensateur se basent principalement sur le type d'électrode, ceux de la batterie lithium-ion se basent en premier lieu sur les mécanismes de transport des ions.

Comme il a été expliqué dans le paragraphe 2.2.2, le diagramme de Nyquist de la batterie lithium-ion se décompose en deux parties distinctes représentant chacune un mécanisme de transport d'ions. Ce sont eux qui déterminent le modèle fréquentiel équivalent de la batterie, en plus de la résistance ohmique qui représente l'impédance de la cellule quand la partie imaginaire est nulle.

Plusieurs modèles existent pour la batterie, un des plus répandus, car assez fidèle et simple, est celui qui se base sur un circuit de Randle (cf. figure 2.17). Comme ce circuit comporte un condensateur idéal et une impédance de Warburg (un CPE avec un indice de

dispersion égal à 0.5), il ne peut pas représenter tous les types de batteries de manière générale.

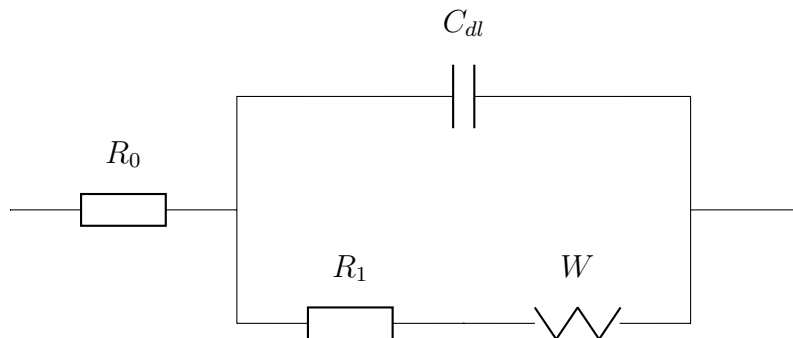


FIGURE 2.17 – Modèle équivalent de la batterie lithium-ion utilisant un circuit de Randle

En moyennes fréquences, le diagramme de Nyquist de la batterie a une forme d'un demi-cercle avec des imperfections. Ce demi-cercle représente le transfert d'ions depuis l'électrolyte jusqu'à la surface de l'électrode. Comme un circuit de Randle composé d'un condensateur C_{dl} en parallèle modélise un accumulateur parfait, il peut être modifié afin de suivre l'imperfection du demi-cercle réel. Pour cela, le condensateur C_{dl} peut être remplacé par un CPE. Le CPE, avec son coefficient de dispersion, représente l'imperfection du demi-cercle. La résistance R_1 en parallèle représente la résistance de transfert de charge [86]. Dans certaines études [14], plusieurs circuits CPE//R peuvent être utilisés pour modéliser notamment certains types de batteries lithium-ion où on peut observer dans leurs diagrammes de Nyquist deux demi-cercles consécutifs en moyennes fréquences.

Pour les fréquences inférieures à 1Hz, le diagramme de Nyquist prend la forme d'une demi-droite non parallèle à l'axe des imaginaires. Si dans certaines références bibliographiques [87, 88] la diffusion est modélisée par une impédance de Warburg, celle-ci ne peut être utilisée pour tous les types de batteries, étant donné que l'angle qu'elle fait avec l'axe des imaginaires reste constant. En effet, l'impédance de Warburg est un CPE avec un coefficient de dispersion constant de 0.5 d'où résulte une pente constante de 45° par rapport à la verticale. Afin de modéliser le mécanisme de la diffusion d'une manière plus généralisée sans se limiter à une pente de 45° , un CPE simple suffit .

On obtient alors le circuit représenté par la figure 2.18

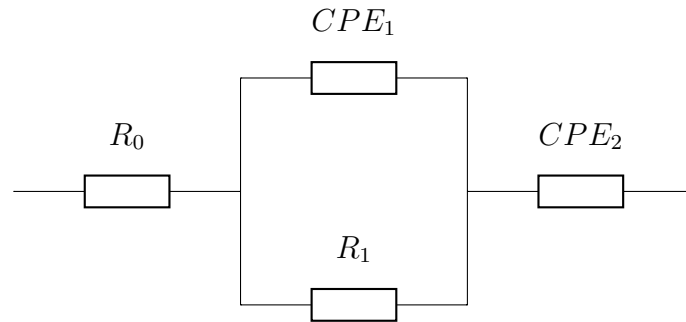


FIGURE 2.18 – Modèle équivalent généralisé de la batterie lithium-ion

2.1.4.3 Modèle de type circuit électrique du LIC à partir des mesures fréquentielles

Étant donné son caractère hybride et vu les différences de modélisation entre le supercondensateur et la batterie lithium-ion, on peut penser que pour modéliser le LIC, un mélange entre les deux modèles précédents peut être considéré. Comme montré sur la figure 2.3, les diagrammes de Nyquist du LIC ont des allures différentes suivant la température. Il est alors souhaitable que le modèle choisi puisse modéliser ces changements en variant seulement les valeurs des éléments sans modifier le modèle.

Les premiers essais de modélisation du LIC se sont basés sur les modèles de supercondensateurs, présentés dans le paragraphe 2.3.1, incluant des modèles simple pore et multipores.

Le modèle simple pore, tout comme pour le supercondensateur lui-même, n'est pas un modèle adapté pour toute la gamme de fréquence utilisée. Il suit bien l'impédance dans les moyennes fréquences, mais il est incapable de la suivre dans les basses fréquences. Les essais réalisés dans [89, 90] ont confirmé ce constat suite à des simulations comparées aux mesures expérimentales.

Le modèle multipores, testé dans [91] présente des performances en basses fréquences meilleures que le modèle SP, mais les tests ont été effectués pour une seule température d'essai.

Même constat pour le modèle avec CPE, où les condensateurs du modèle simple pore sont remplacés par des CPE, qui a montré de bons résultats [89]. Il suit correctement l'évolution de l'impédance sur toute la gamme de fréquences, quelques petites erreurs persistent

sur les courbes de suivi de la capacité C et de la résistance R, mais globalement le modèle est bien adapté. Seulement, il n'a été testé que pour les températures positives. Tous ces modèles, basés sur les modèles de supercondensateurs ne prennent pas en compte la présence de l'électrode négative en graphite et le transfert de charge qui y prend place, inexistant dans un supercondensateur classique. Or, cette électrode est le siège de réactions chimiques non négligeables influençant significativement la cinétique de la cellule LIC et son impédance globale. Pour cela, nous proposons de prendre en compte le transfert de charge dans le modèle choisi. Par ailleurs, l'apparition de demi-cercles sur les diagrammes de Nyquist à basse température confirme son rôle qui devient plus important dans ces conditions, car la vitesse de transport et de diffusion des ions diminue, modifiant ainsi l'impédance globale.

Le modèle que l'on a choisi est donc identique au modèle de la batterie lithium-ion présenté au paragraphe (2.1.4.2) et représenté sur la figure 2.19, avec une résistance ohmique (rectangle rouge), un CPE//R pour le transfert de charge (rectangle vert) et un CPE pour la diffusion (rectangle orange).

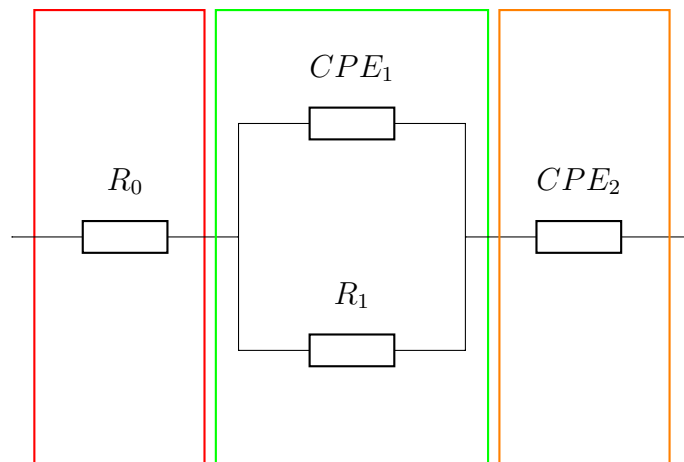


FIGURE 2.19 – Modèle fréquentiel choisi pour les LIC

L'impédance globale Z_{LIC} est donnée par l'équation 2.6, où R_0 est la résistance ohmique, Q_1 et γ_1 sont les éléments de CPE_1 , Q_2 et γ_2 les éléments de CPE_2 .

$$Z_{LIC} = R_0 + \frac{R_1}{1 + R_1 Q_1 (j\omega)_1^{\gamma_1}} + \frac{1}{Q_2 (j\omega)_2^{\gamma_2}} \quad (2.6)$$

La validation de ce modèle est réalisée grâce à des simulations numériques réalisées en utilisant le logiciel EC-Lab. Il permet d'effectuer des "fitting" des courbes expérimentales avec la fonction Zfit qui a été utilisée pour se rapprocher des courbes à toutes les tensions et les températures de test. Ensuite, pour des raisons de lisibilité des courbes, elles ont été retracées sur le logiciel Matlab. Le but du "fitting" est de confirmer que le modèle obtenu convient bien à la modélisation des processus internes du LIC quelle que soit la température ambiante appliquée. Les variations des valeurs des composants peuvent permettre de suivre la cinétique des ions dans la cellule en fonction de la température.

Les figures 2.20 et 2.21 montrent que le modèle est assez bien adapté aux températures négatives et positives puisqu'il permet de suivre le changement de forme de l'impédance sur les diagrammes de Nyquist, avec l'apparition et la disparition du demi-cercle aux moyennes fréquences.

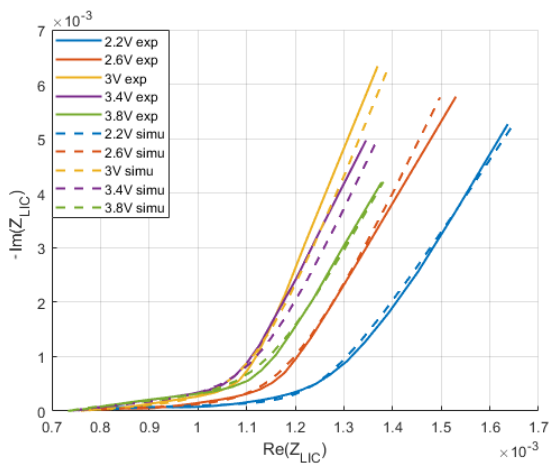


FIGURE 2.20 – Mesures expérimentales de l'impédance et les réponses du modèle proposé sur les diagrammes de Nyquist à 25°C pour les différentes tensions de mesure

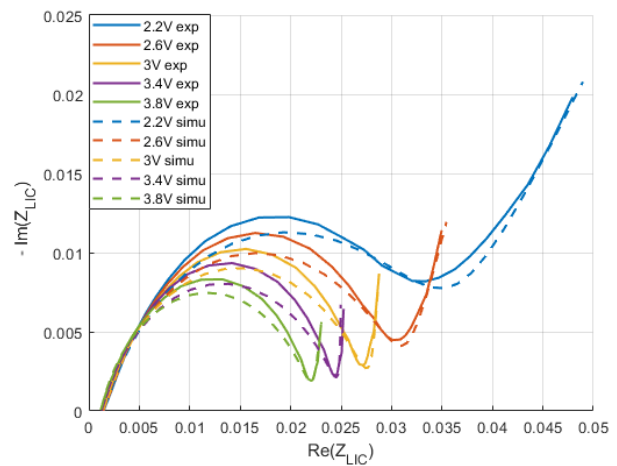


FIGURE 2.21 – Mesures expérimentales de l'impédance et les réponses du modèle proposé sur les diagrammes de Nyquist à -25°C pour les différentes tensions de mesure

Ceci peut être vu aussi sur l'ensemble des courbes d'impédance, pour toutes les tensions et températures de test, sur la figure 2.22.

Afin de mieux visualiser la précision du modèle aux parties réelles et imaginaires, un "fitting" a été effectué directement pour la résistance série R et la capacité C, en utilisant les équations 2.1 et 2.2, pour les trois tensions de mesures et à toutes les températures de test.

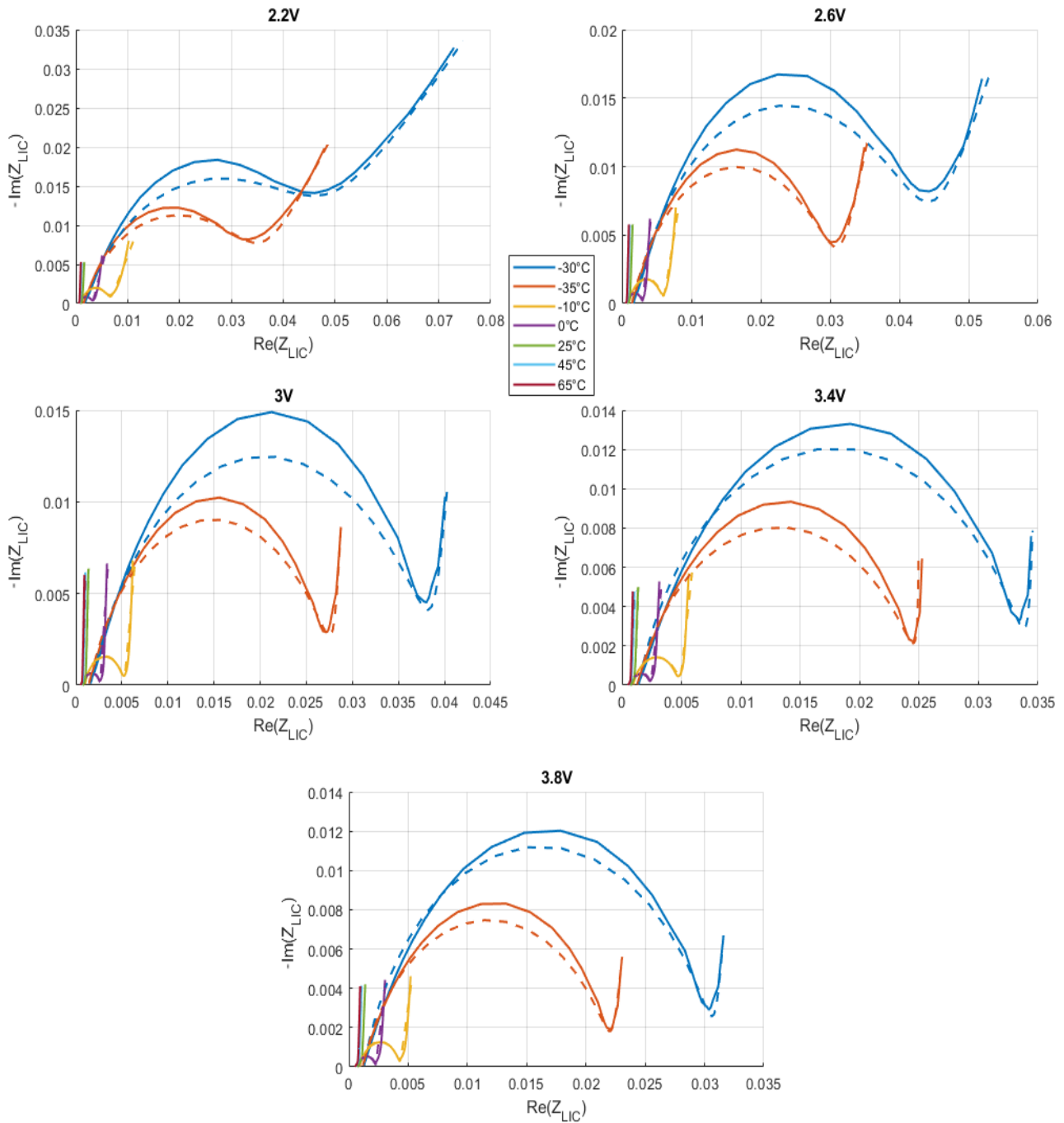


FIGURE 2.22 – Mesures expérimentales de l'impédance et les réponses du modèle proposé sur toutes les courbes de Nyquist (différentes températures et tensions)

Les courbes de C et R en fonction de la fréquence sont tracées sur les figures 2.23, 2.24, 2.25, 2.26, 2.27 et 2.28.

Ces courbes montrent que les résistances en fonction de la fréquence sont bien suivies, les erreurs étant faibles pour toutes les tensions et les températures. Pour la capacité en

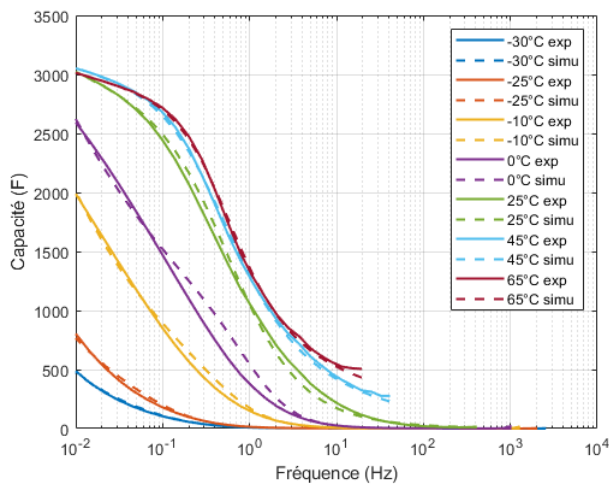


FIGURE 2.23 – Comparaison entre C mesurée et C simulée à 2.2V

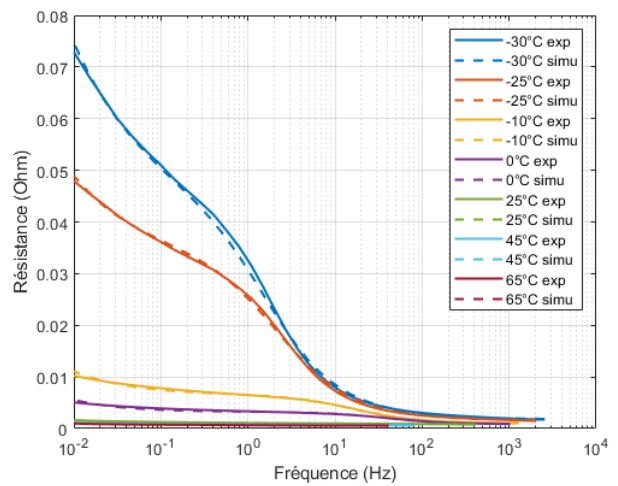


FIGURE 2.24 – Comparaison entre R mesurée et R simulée à 2.2V

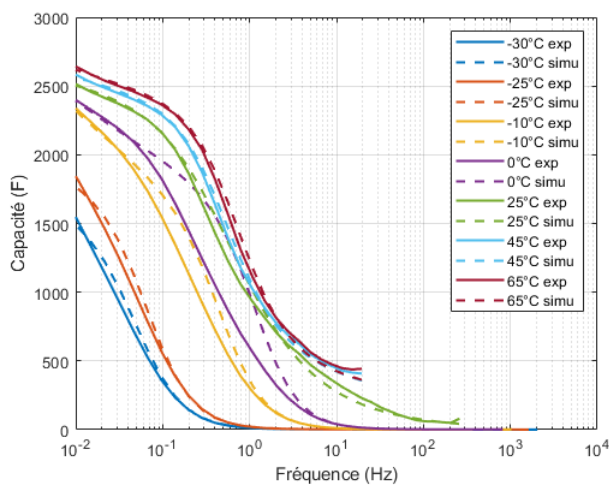


FIGURE 2.25 – Comparaison entre C mesurée et C simulée à 3V

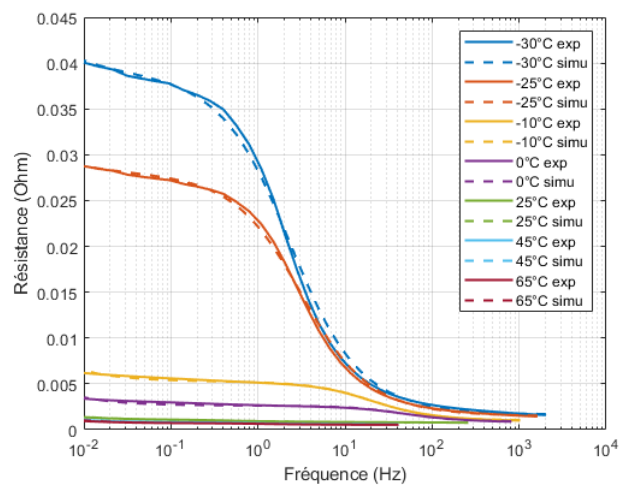


FIGURE 2.26 – Comparaison entre R mesurée et R simulée à 3V

fonction de la fréquence, l'erreur est un peu plus grande sur les deux températures de -10°C et 0°C (cf. figures 2.23, 2.25 et 2.27) pour lesquelles la mobilité des ions commence à changer. Elle est surtout importante pour les moyennes fréquences (cf. figures 2.25 et 2.27) montrant la transition entre le demi-cercle visible aux températures négatives et la demi-droite aux températures positives. À part ces deux températures, le reste est correctement "fitté" montrant la concordance du modèle pour la cellule LIC pour toutes les températures.

Les variations des paramètres du circuit équivalent peuvent être représentées suivant la tension et la température. Cela peut permettre d'observer et de confirmer les processus

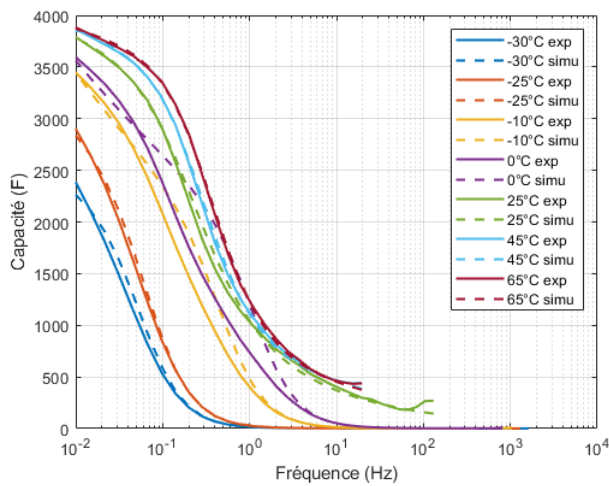


FIGURE 2.27 – Comparaison entre C mesurée et C simulée à 3.8V

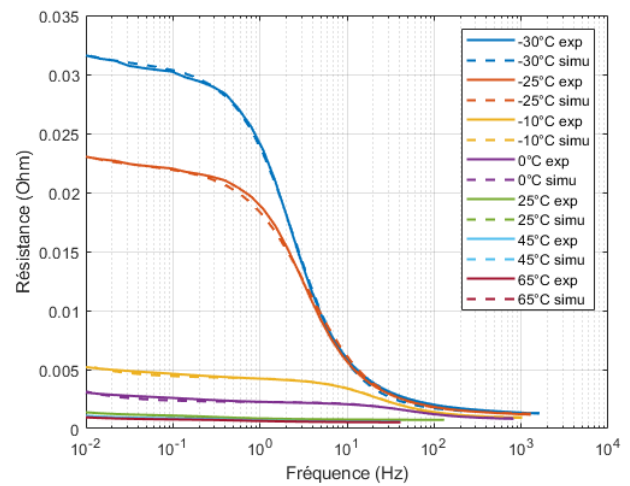


FIGURE 2.28 – Comparaison entre R mesurée et R simulée à 3.8V

internes et leur importance essentiellement en fonction de la température.

Les premiers paramètres à suivre sont la résistance interne ohmique R_0 représentée à la figure 2.29 et la résistance de transfert de charge R_1 représentée à la figure 2.30. On peut observer que ces résistances varient peu avec la tension, mais dépendent très fortement de la température. En effet, si la valeur de R_0 triple en passant de 65°C à -30°C, celle de R_1 augmente de plus de 20 fois, ce qui indique la très grande difficulté rencontrée par les ions lors du transfert de charge aux températures négatives. Ceci rejoint donc ce qui a déjà été décrit dans le paragraphe 2.1.2, les valeurs des paramètres calculés peuvent être validées. La résistance de transfert de charge issue des mesures fréquentielles, c'est-à-dire celle qui se trouve au maximum du demi-cercle sur le diagramme de Nyquist issue des mesures EIS, a une variation en fonction de la température (cf. $R=f(\text{Température})$ sur la figure 2.8) quasi identique à celle de la figure 2.30. Cette comparaison permet de valider la pertinence du modèle pour son adéquation concernant le suivi du transfert de charge.

Ensuite, le suivi des coefficients des CPE permet d'évaluer l'évolution des mécanismes liés à la capacité de double couche et à la diffusion. Le CPE_1 est lié au processus de double couche. Sur la figure 2.31, la valeur de Q_1 passe de l'ordre de la dizaine pour les températures négatives à de l'ordre du millier pour les températures positives. Ceci correspond à l'apparition et la disparition du demi-cercle en fonction de la température. En effet, Q_1 est lié

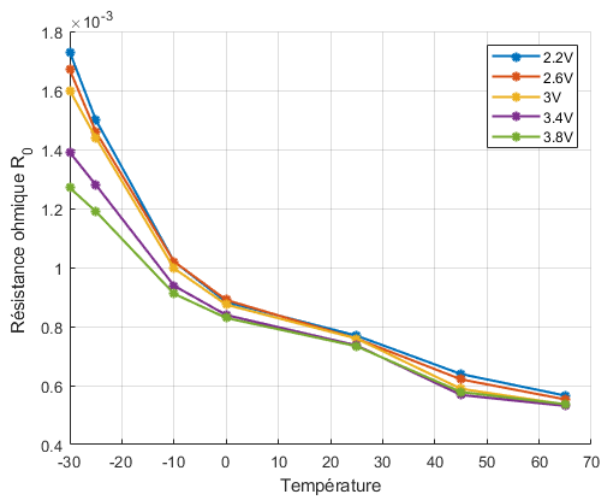


FIGURE 2.29 – Évolution des valeurs de R_0

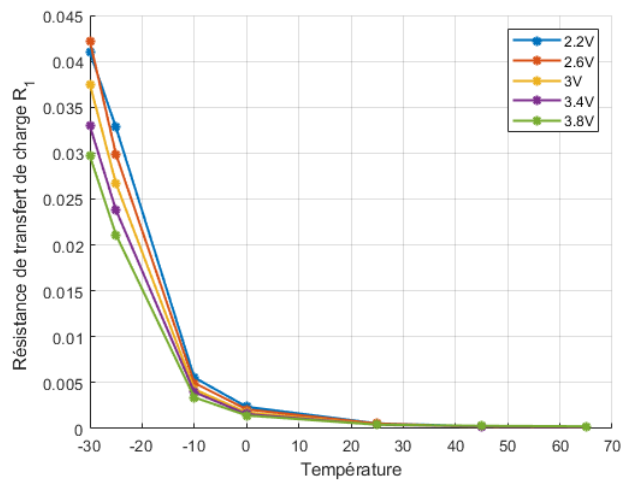


FIGURE 2.30 – Évolution des valeurs de R_1

au rayon du demi-cercle aux moyennes fréquences. Si ce coefficient est petit, le demi-cercle est visible, comme pour les températures négatives. À haute température, ce demi-cercle disparaît laissant place à une portion de droite qui peut être assimilée à une portion d'un cercle de très grand rayon lié à l'augmentation conséquente de la valeur de Q_1 .

Le CPE_2 d'autre part, est lié au processus de diffusion à très basses fréquences. Son coefficient reflète la capacité de stockage de la cellule dans la mesure où celle-ci est maximale à basse fréquence. On retrouve donc sur la figure 2.32, une évolution de Q_2 qui varie d'une part avec la tension de mesure, et d'autre part avec la température, ce qui ressemble fortement à l'évolution de la capacité C des cellules, mesurée expérimentalement et retrouvée sur la figure 2.9 du paragraphe 2.1.2.

Enfin, les coefficients des CPE_1 et CPE_2 n'ont pas les mêmes allures. D'un côté γ_1 (cf. figure 2.33) a une forme en V avec un minimum à 25°C difficile à interpréter. D'un autre côté, le coefficient γ_2 (cf. figure 2.34) varie en fonction de la température et de la tension jusqu'à 25°C, puis il se stabilise à une valeur très proche de 1. On peut donc interpréter que la dispersion de la taille des pores est plus grande à températures négatives et dépend plus de la tension, mais plus on augmente la température plus le CPE se rapproche d'un comportement d'une capacité idéale, la dispersion devenant très faible.

Le modèle équivalent issu des mesures fréquentielles a été adapté au domaine tem-

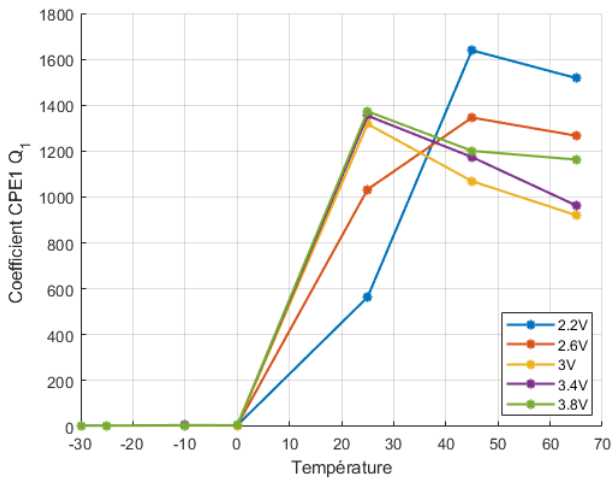


FIGURE 2.31 – Évolution des valeurs de Q_1

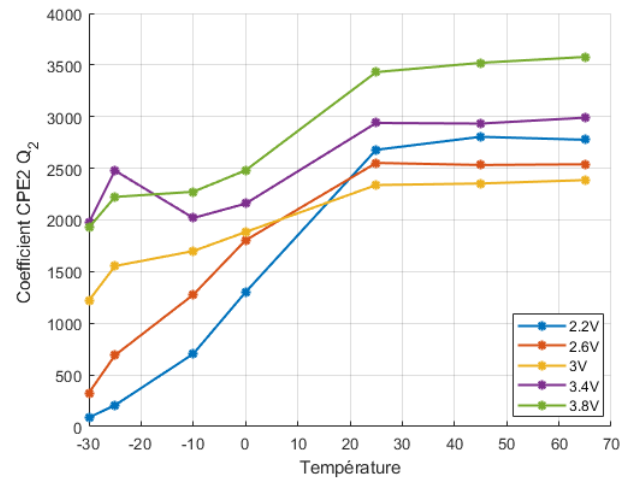


FIGURE 2.32 – Évolution des valeurs de Q_2

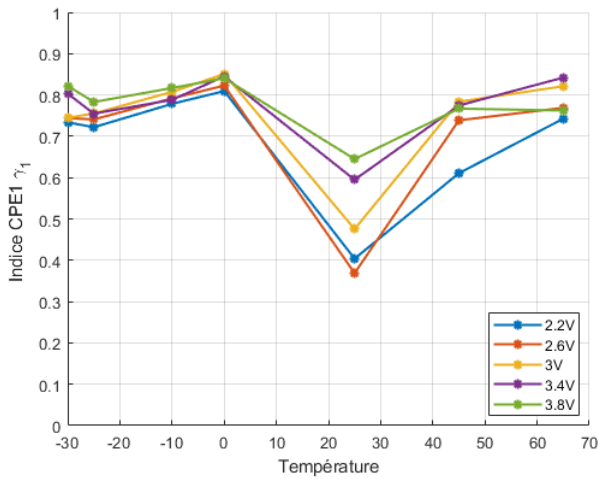


FIGURE 2.33 – Évolution des valeurs de γ_1

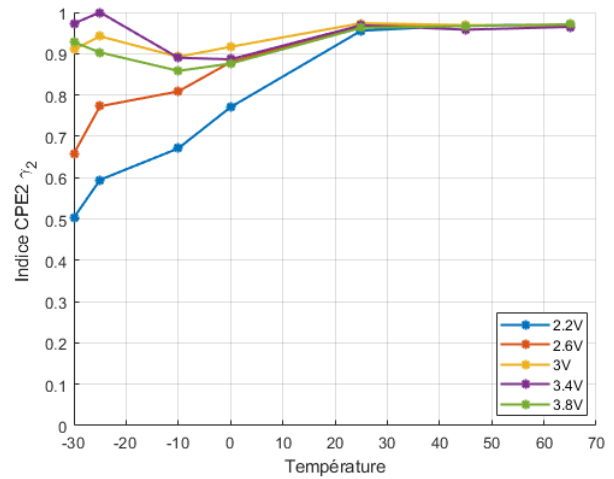


FIGURE 2.34 – Évolution des valeurs de γ_2

porel en rajoutant une source de tension OCV (Open Circuit Voltage) afin de faciliter son utilisation dans les schémas équivalents des systèmes utilisant des LIC. Cette adaptation est expliquée en détail dans l'annexe 1.

2.2 Caractérisation énergétique

La caractérisation énergétique peut permettre de tracer un diagramme de Ragone complet pour les LIC étudiés, pour toute la gamme de température qu'ils peuvent supporter. Dans la littérature, les LIC sont souvent placés sur un diagramme de Ragone d'une manière

globale pour une seule température, en général la température ambiante de 20°C comme sur la figure 2.35. Il n'est donc pas toujours facile de pouvoir les comparer efficacement avec les batteries lithium-ion ou avec les supercondensateurs, d'autant plus que les performances des batteries varient très fortement avec la température contrairement aux supercondensateurs. De ce fait, tracer un diagramme de Ragone des LIC pour une seule température ne permet pas de déterminer leur dépendance à ce facteur.

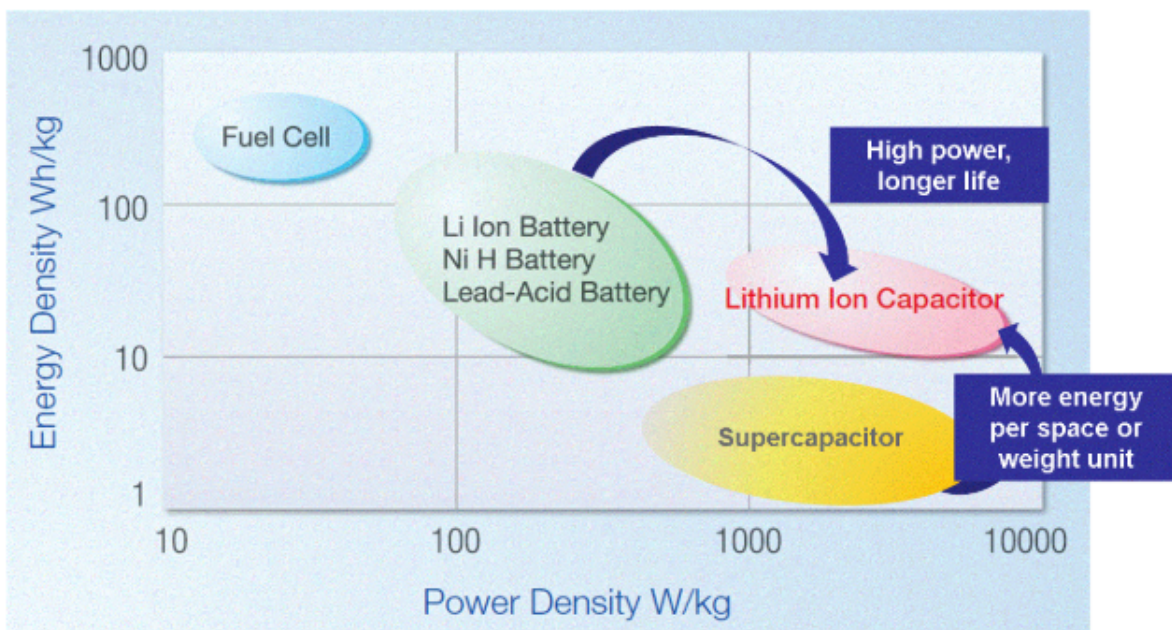


FIGURE 2.35 – Exemple de diagramme de Ragone global [16]

Afin d'illustrer les densités d'énergie et de puissance des LIC en fonction de la température, plusieurs tests ont été effectués sur toute la gamme de température accessible. Dans le but de comparer les performances des trois éléments de stockage d'énergie, batterie lithium-ion, supercondensateur et LIC, les mêmes essais ont été effectués sur un échantillon de chaque composant afin de tracer leur diagramme de Ragone.

2.2.1 Protocole expérimental des mesures temporelles

Les mesures temporelles sont issues de cycles de charge et de décharge effectués avec des courants différents pour plusieurs températures.

Le protocole est divisé en différentes parties, le matériel utilisé est illustré sur la figure 2.36 :

- La cellule LIC est d'abord reliée à un banc de décharge développé au laboratoire SATIE Versailles de l'université Gustave Eiffel (anciennement IFSTTAR), qui permet de charger la cellule à un courant constant de 18A et de la décharger avec des courants allant jusqu'à 400A. Les courants utilisés pour les tests varient entre 10A et 400A quand cela est possible (même si théoriquement les cellules LIC peuvent admettre des courants allant jusqu'à 1100A à 25°C [16]). Le cycle considéré est composé d'une charge complète jusqu'à 3.8V à courant constant CC (constant current) à 18A suivi d'une phase de tension constante CV (constant voltage) jusqu'à ce que le courant soit inférieur à 0.5A avant de décharger la cellule complètement en mode CC au courant de test choisi jusqu'à 2.2V. Le test s'achève par une dernière phase CV pour stabiliser la tension et annuler le courant.

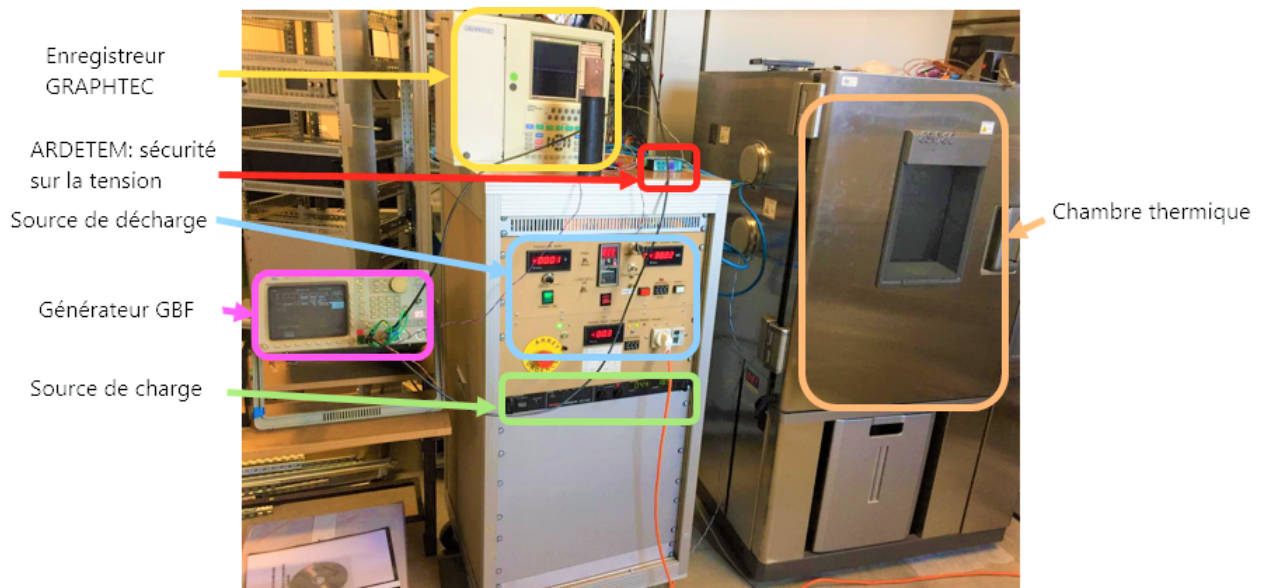


FIGURE 2.36 – Banc de test avec chambre thermique

- La cellule est placée dans une chambre thermique de la marque ESPEC afin de réguler la température ambiante. Les températures appliquées pour les tests varient entre -30°C et 65°C. Pour chaque changement de température, la cellule est maintenue dans la chambre thermique pendant la nuit, avant de faire les tests le lendemain,

ce qui assure une température interne la plus homogène possible.

- Les cycles de charge et de décharge sont enregistrés à l'aide d'un enregistreur analogique Graphtec (cf. figure 2.36) et les données sont traitées à l'aide du logiciel Matlab.

La figure 2.37 montre les courbes de tension en décharge avec tous les courants de décharge utilisés, variant de 10A à 400A.

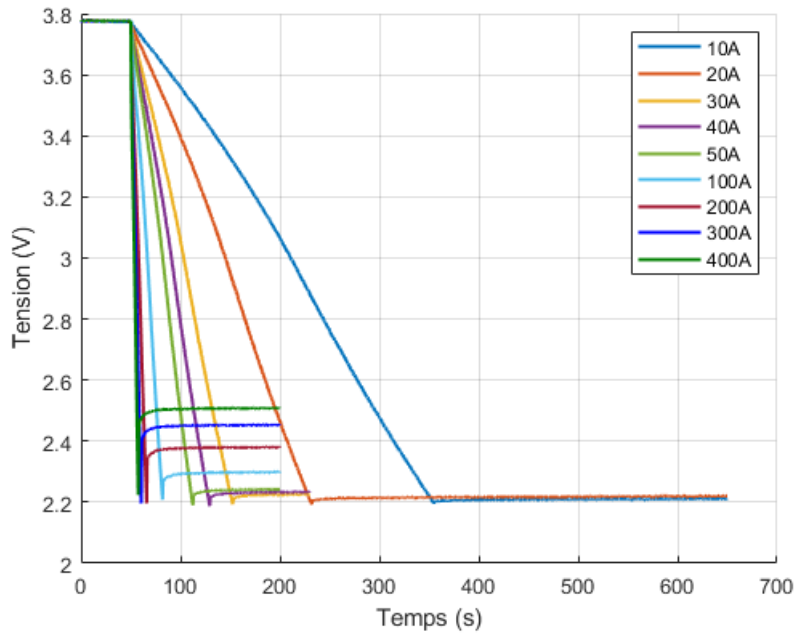


FIGURE 2.37 – Exemple de tensions d'une cellule en décharge à différents courants de test et à 45°C pour une cellule ULTIMO 2300F

Le diagramme de Ragone étant une représentation de la densité d'énergie en fonction de la densité de puissance, il est impératif de définir les équations utilisées pour calculer ces grandeurs selon les équations 2.7 et 2.8.

La densité de puissance massique du LIC au point maximal en W/kg est :

$$P = \max\left(\frac{V(t) \cdot I_{dech}(t)}{M}\right) \quad (2.7)$$

avec P la densité de puissance massique maximale, V(t) la tension de décharge, $I_{dech}(t)$ le courant du test et M la masse de la cellule.

La puissance a été prise au point maximal afin de pouvoir comparer ensuite les différents

éléments de stockage d'énergie entre eux. La puissance maximale, dans ce cas, est le meilleur indicateur.

La densité d'énergie massique du LIC en Wh/kg est :

$$E = \frac{\int V(t) \cdot I_{dech}(t) \cdot dt}{3600 * M} \quad (2.8)$$

avec E la densité d'énergie massique, V(t) la tension de décharge, $I_{dech}(t)$ le courant du test et M la masse de la cellule.

Ces deux grandeurs sont comparées uniquement en décharge à la même température d'essai, étant donné que la charge se fait toujours avec le même courant.

2.2.2 Diagramme de Ragone

2.2.2.1 Diagramme de Ragone du LIC

Afin de valider la méthode de calcul des densités massiques d'énergie et de puissance, une comparaison avec le diagramme de Ragone donné par le fabricant JSR Micro a été effectuée [12]. Le diagramme donné a été établi avec un protocole similaire à celui que nous avons défini précédemment, en utilisant des courants de décharge variant entre 10A et 480A. Le test a été effectué seulement pour une seule température, appelée température ambiante, supposée égale à 25°C (la température utilisée n'étant pas clairement indiquée).

La comparaison, visible sur la figure 2.38, montre que les mesures expérimentales à 25°C suivent parfaitement la trajectoire de la courbe donnée par le constructeur pour un LIC Ultimo 3300F prismatique. La légère différence dans les valeurs peut provenir de l'éventuelle différence de température de test et des erreurs éventuelles sur les mesures. La méthode de mesure a donc été validée pour la suite.

Les données expérimentales récoltées pour toutes les températures ont ensuite permis de tracer les diagrammes de Ragone du LIC pour montrer la dépendance de ses caractéristiques à la température. Elles sont représentées sur la figure 2.39 pour le LIC 3300F et sur la figure 2.40 pour le LIC 2300F.

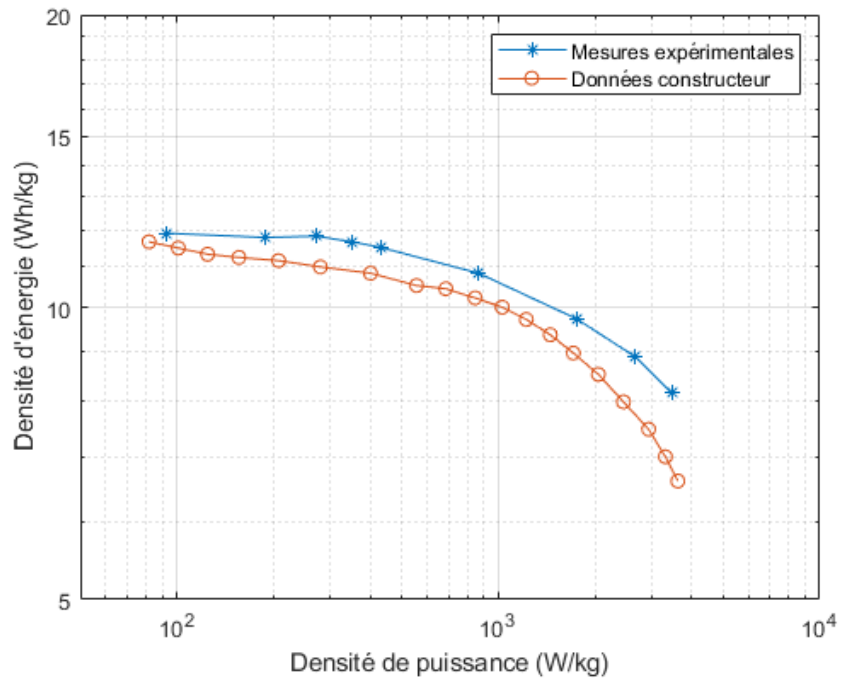


FIGURE 2.38 – Comparaison entre le diagramme de Ragone donné par le fabricant JSR Micro (courant maximal de test de 480A) et les mesures expérimentales à 25°C pour un LIC Ultimo 3300F

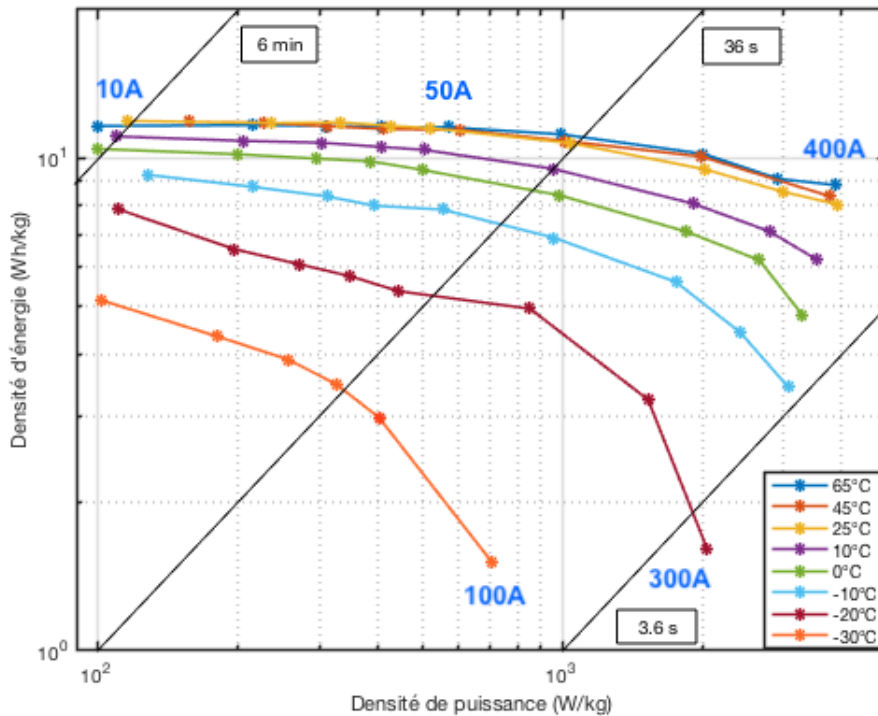


FIGURE 2.39 – Diagrammes de Ragone du LIC 3300F pour toutes les températures testées

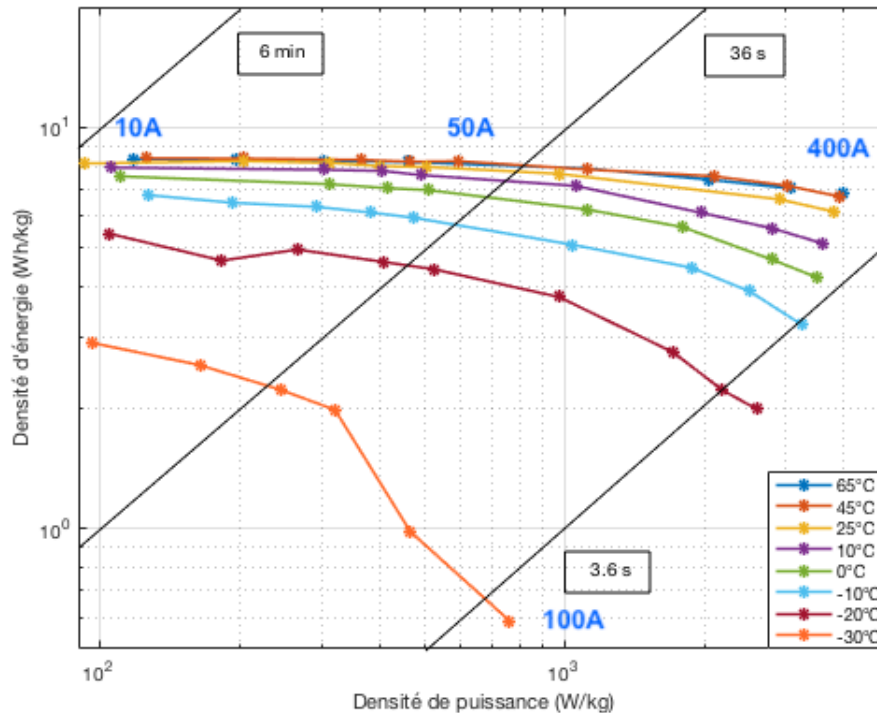


FIGURE 2.40 – Diagrammes de Ragone du LIC 2300F pour toutes les températures testées

Les mesures pour les deux types de cellules 2300F et 3300F sont équivalentes, avec des dépendances similaires à la température. Les densités de puissance des deux cellules sont très proches, mais le LIC 2300F a une densité d'énergie maximale plus faible de l'ordre de 8 Wh/kg, contre 13Wh/kg pour les LIC 3300F.

Le comportement des LIC s'avère être dépendant de la température, plus elle baisse, plus la densité d'énergie baisse. À partir de 0°C, cette perte devient considérable, et le courant devient limité, avec un maximum de 100A en décharge à -30°C. La densité de puissance subit aussi une diminution, mais son taux reste faible et passe de 4kW/kg à 65°C à 3kW/kg à -10°C pour le LIC 3300F. Les densités de puissance à -20°C et -30°C ne peuvent être comparées avec le reste des températures, le courant maximal de 400A n'ayant pu être atteint.

La dépendance de la densité de puissance à la température est directement liée à l'équation 2.7. Le calcul de la densité de puissance fait intervenir la tension incluant la chute de tension due à la résistance interne. À haute température, la résistance est faible donc la

chute de tension l'est aussi. La tension maximale est donc proche pour toutes les températures d'où une densité de puissance assez constante. Par contre, plus la température baisse, plus la résistance interne de la cellule augmente entraînant une chute de tension plus forte donc une tension maximale utilisable plus faible. Cela explique la baisse de la densité de puissance pour des températures inférieures à 0°C.

Afin d'interpréter la très forte baisse de la densité d'énergie du LIC en fonction de la température, il faut considérer le LIC comme un système thermodynamique, où l'énergie est égale à l'énergie de Gibbs ΔG , définie par l'équation 2.9, proportionnelle à la différence de tension entre l'électrode positive et négative.

$$\Delta G = k * (V_p - V_n) \quad (2.9)$$

avec V_p le potentiel de l'électrode positive et V_n le potentiel de l'électrode négative, k un coefficient de proportionnalité.

À haute température, le potentiel de l'électrode négative est très faible et varie très peu avec les cycles de charge et décharge (cf. figure 1.10). Mais plus la température baisse, plus ce potentiel augmente dû à la diffusion limitée des ions à température négative [81] et plus l'amplitude de son oscillation augmente [92]. Le potentiel de l'électrode positive varie quant à lui plus faiblement. De cette manière, la différence entre les deux potentiels se réduit entraînant ainsi une baisse de l'énergie de Gibbs et donc de la densité d'énergie.

2.2.2.2 Comparaison avec les diagrammes de Ragone d'une batterie lithium-ion et d'un supercondensateur

Dans le paragraphe précédent, les différents diagrammes de Ragone pour différentes températures ont été tracés pour les LIC JSR Micro. Pour situer le LIC avec d'autres éléments de stockage d'énergie, on peut comparer son diagramme de Ragone à ceux d'autres composants établis dans les mêmes conditions. Une comparaison avec une batterie lithium-ion et un supercondensateur a donc été effectuée pour permettre de déterminer les points

positifs et négatifs du LIC par rapport à ces deux composants. La cellule utilisée dans cette partie est le LIC Ultimo 3300F.

Le supercondensateur utilisé provient du fabricant Maxwell avec une capacité de 3000F. Pour tracer son diagramme de Ragone, les mêmes courants de décharge ainsi que les mêmes températures utilisés pour le LIC lui ont été appliqués.

La batterie utilisée est une batterie de type LiFePO_4 du fabricant A123 Systems avec une capacité de 1.1Ah (équivalente à 2200F). Comme le courant maximal de décharge de la batterie est limité à 30A, les courants de test utilisés ont été : 1A, 5A, 10A, 20A et 30A. De plus, comme la température maximale de fonctionnement de la cellule est de 60°C , la température ambiante maximale de test a été choisie à 45°C afin de pouvoir la comparer avec les autres cellules. De plus, malgré la température minimale constructeur de -30°C , la batterie ne délivre aucune énergie à des températures inférieures à -10°C (elle ne peut être déchargée avec aucun courant, même à 1A).

Les diagrammes de Ragone obtenus pour les trois composants de stockage d'énergie sont représentés sur la figure 2.41 où on peut voir clairement que le LIC se situe entre la batterie et le supercondensateur, en termes de densité d'énergie. La densité de puissance quant à elle, peut être comparée entre le LIC et la batterie, mais pas entre le LIC et le supercondensateur, étant donné que les deux n'ont pas été testés avec leur courant de décharge maximal respectif de plus de 1000A.

Ce qui est aussi très intéressant à noter est la dépendance à la température des trois composants. Les performances de la batterie dépendent, comme prévu, très fortement de la température, surtout aux températures négatives, où la densité d'énergie chute d'une manière drastique, très rapidement.

Le supercondensateur quant à lui, a un comportement très peu dépendant de la température, tous les diagrammes de Ragone se superposant à toutes les températures. Celui-ci offre donc un avantage considérable aux températures négatives, malgré une densité d'énergie globalement faible par rapport au LIC, ne dépassant pas 4.5 Wh/kg .

Le LIC se situe encore entre les deux comportements car son comportement dépend de

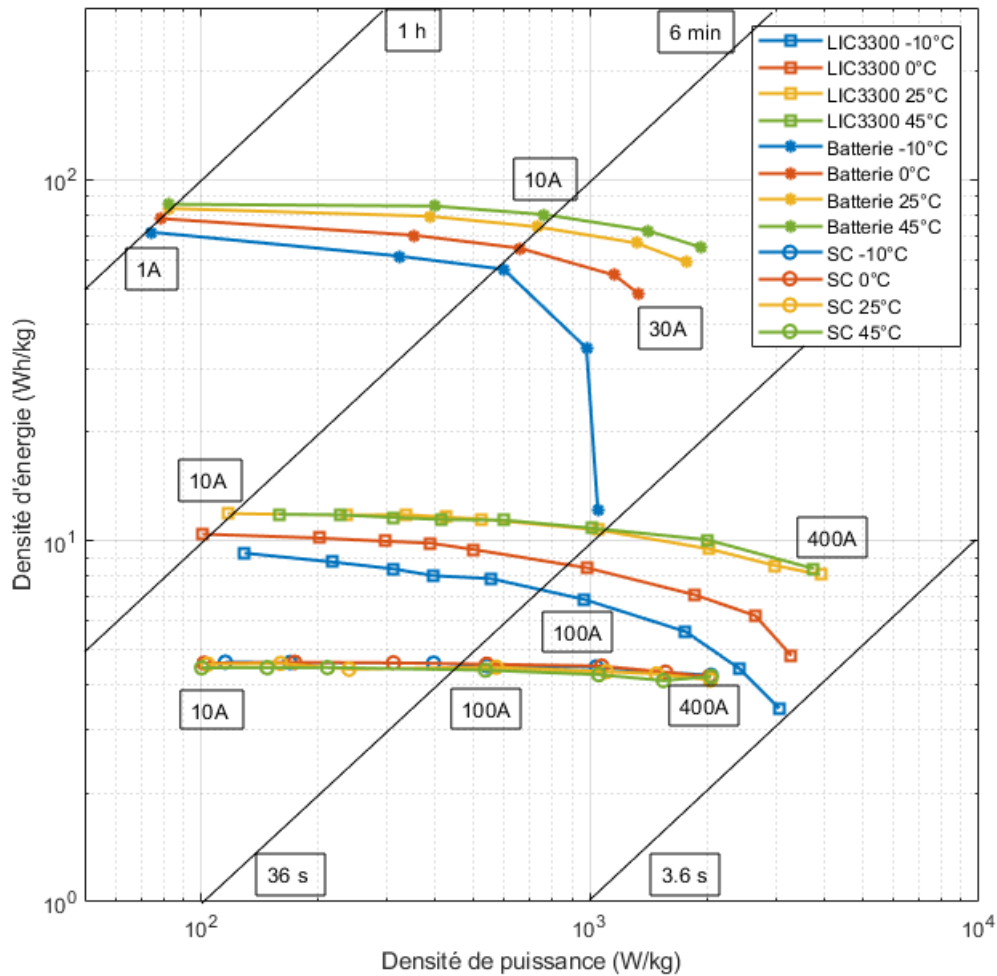


FIGURE 2.41 – Comparaison entre les diagrammes de Ragone d’une batterie lithium-ion, d’un supercondensateur et du LIC 3300F

la température, mais de manière moindre que celui de la batterie lithium-ion, dans la mesure où il peut délivrer de l’énergie même pour les températures limites négatives. Le LIC a hérité des caractéristiques des deux autres éléments de stockage. À haute température, son comportement est stable avec une densité d’énergie assez élevée, mais qui reste incomparable avec celle de la batterie, 12 Wh/kg pour le LIC contre 85 Wh/kg pour la batterie considérée. À température négative, son comportement dépend plus de la température, mais reste acceptable. La densité de puissance, quant à elle, reste élevée et varie peu, comme pour le supercondensateur.

En considérant ces résultats, le choix de l'élément de stockage d'énergie à utiliser dans une application donnée doit se faire aussi en se basant sur la température, car les caractéristiques électriques de chaque élément peuvent varier d'une manière complètement différente en fonction de l'environnement dans lequel il se trouve.

2.3 Conclusion sur la caractérisation des LIC

La caractérisation électrique et fréquentielle des LIC sur toute la gamme de température de fonctionnement possible a permis de déceler les points de ressemblance ou les nouvelles caractéristiques par rapport aux batteries lithium-ion et les supercondensateurs classiques.

La caractérisation électrique a permis de placer le LIC sur un diagramme de Ragone et a remarqué que son fonctionnement change selon la température. À haute température, le LIC est stable avec une grande densité de puissance et une densité d'énergie suffisante et plus forte que celle d'un supercondensateur, mais tout de même moins importante que celle de la batterie lithium-ion. Par contre, à basse température, le comportement du LIC n'est plus stable et des pertes visibles de densité d'énergie et de puissance sont visibles, nuisant à son rendement énergétique.

La caractérisation fréquentielle a confirmé cette tendance de dépendance à la température avec des diagrammes de Nyquist qui changent de forme à haute ou basse températures, où le mécanisme de transfert de charge prend une dimension importante. Ceci confirme le fait que le LIC a tendance à ressembler à la batterie lithium-ion lorsque la température descend en dessous de 0°C.

Les mesures fréquentielles ont aussi fait apparaître une caractéristique unique des LIC, avec une courbe de capacité en fonction de la tension en V. Or, cette courbe aussi est dépendante de la température et sa forme caractéristique disparaît dès lors que la température devient négative. Étant donné que la forme en V provient du fait que deux types d'ions différents sont adsorbés à la surface de l'électrode positive en carbone actif, sa disparition est synonyme d'un changement de fonctionnement interne, donc un seul type d'ion est adsorbé

pour que la courbe devienne monotone.

Afin de continuer dans cette démarche de caractérisation des LIC surtout à basse température, les chapitres suivants traiteront du vieillissement calendaire et en cyclage des LIC aux températures négatives pour observer leur réponse et la comparer avec les résultats à haute température, mais aussi avec les autres éléments de stockage de l'énergie.

Chapitre 3

Vieillessement calendaire des lithium-ion capacitors LIC

Deux types de vieillissement ont été appliqués aux cellules LIC (comme expliqué dans l'introduction du chapitre 1), un vieillissement calendaire et un vieillissement en cyclage, suivant différentes conditions expérimentales. Les résultats de ces deux types de vieillissement seront détaillés dans deux chapitres différents. Ce chapitre est consacré à l'étude de l'évolution des paramètres internes des cellules, principalement la capacité C et la résistance interne R , en fonction du temps afin de suivre leur comportement durant un vieillissement calendaire.

Pour le vieillissement calendaire des éléments de stockage de l'énergie électrique, aucun courant significatif ne leur est appliqué, typiquement lorsqu'ils sont au repos ou stockés hors usage. Les seuls facteurs qui rentrent alors en compte sont la température et la tension de vieillissement (ou l'état de charge). Le vieillissement calendaire peut être divisé en deux catégories, visant chacune à observer une fonctionnalité différente :

- Le vieillissement calendaire en circuit ouvert : il permet d'observer l'évolution de la tension, de la capacité et de la résistance interne des éléments de stockage, en circuit ouvert, sans qu'aucun courant ne leur soit appliqué. Les résultats permettent de rendre compte de l'évolution réelle des cellules en cas de stockage, le vieillissement

est accéléré seulement avec l'application d'une température extrême, généralement haute et un choix adapté de la tension de vieillissement [93]. Ce test n'est généralement pas adapté aux éléments de stockage avec un fort taux d'auto-décharge, tels que les supercondensateurs classiques car leur courant de fuite est relativement important faisant ainsi baisser leur tension assez rapidement, ce qui ne permet pas d'observer le vieillissement à une tension constante.

- Le vieillissement calendaire en "floating charge" : dans ce test, les éléments de stockage sont reliés à une source de tension qui permet de maintenir une tension constante tout au long de l'essai, en appliquant un courant très faible de régulation. Ces essais sont généralement plus contraignants, car les cellules ne sont pas complètement au repos, mais ils permettent néanmoins d'assurer une tension constante dans le temps et d'éviter les problèmes d'auto-décharge.

Dans la littérature, plusieurs études ont déjà abordé l'effet du vieillissement calendaire pour les supercondensateurs et les batteries lithium-ion, majoritairement à fortes températures. Pour le supercondensateur, il est démontré que la haute température et une forte tension réduisent leur durée de vie [94]. Pour la majorité des chimies de batteries, il est démontré que l'augmentation de la température est la cause principale de l'accélération du vieillissement calendaire [95], et que le stockage à un fort SOC (State of Charge), impact le vieillissement [96]. Les vieillissements calendaires à températures négatives sont, quant à eux, peu abordés car les batteries lithium-ion et les supercondensateurs résistent bien au vieillissement dans ces conditions.

À haute température, la cause principale du vieillissement calendaire des supercondensateurs avec un électrolyte organique est la décomposition de ce dernier à l'interface électrode/électrolyte et sa réaction avec les groupes fonctionnels présents à la surface du carbone actif [32]. Les produits de ces réactions d'oxydo-réduction se posent alors à l'entrée des pores du carbone et les bouchent, empêchant ainsi l'adsorption des ions. Ceci conduit à la perte de capacité de stockage et à l'augmentation de la résistance interne. La décomposition est accélérée en augmentant la tension de stockage (tension constante de

vieillessement) et la température, car l'électrolyte peut ainsi dépasser sa fenêtre de stabilité ce qui accélère sa décomposition [97]. Si la tension de stockage dépasse la tension nominale du supercondensateur, des dégagements gazeux peuvent avoir lieu, provoquant entre autres un gonflement du boîtier.

Pour les batteries lithium-ion, le mécanisme de vieillissement prédominant à haute température en vieillissement calendaire est la croissance des couches de passivation sur les deux électrodes, positive et négative. La croissance est d'autant plus importante que la température est haute et l'état de charge est important [17], car ces conditions sont idéales pour la prolifération des réactions secondaires parasites [93]. Plus précisément, la croissance de la couche SEI sur la surface de l'électrode négative en graphite génère une perte de lithium cyclable reconnue pour être la cause principale du vieillissement [98]. Plus la batterie lithium-ion est stockée à un SOC important, donc à un état de lithiation de l'électrode négative élevé et un potentiel très faible vs. Li/Li^+ , plus les dégradations sur la capacité sont grandes. Ainsi, il est préconisé de stocker les batteries lithium-ion à moins de 50% de lithiation de leur électrode négative en graphite [17]. Dans la littérature, le vieillissement calendaire à température négative des batteries lithium-ion n'est presque pas étudié car elles vieillissent très peu ou pas dans ces conditions.

Le vieillissement calendaire des supercondensateurs hybrides LIC, quant à lui, a déjà été étudié à haute température (60°C et 70°C) [60] mais aussi à une température minimale de 0°C [61]. À haute température, les mesures par spectroscopie d'impédance à la température et tension de vieillissement montrent une évolution des dégradations non monotone en fonction de la tension [60]. En effet, la plus faible dégradation est observée à 3V, la tension neutre à ces températures, et non pas à 2.2V, tension à laquelle le SOC est égal à 0%. Les résultats à température de 0°C dans [61] sont plus difficiles à comparer, car les mesures ne sont pas faites dans les mêmes conditions, avec le même protocole expérimental. Elles sont toutes effectuées à 25°C au lieu de la température de vieillissement en utilisant une méthode temporelle impliquant des cycles de charge/décharge qui risquent d'influencer le vieillissement à chaque mesure. Avec leur méthode de mesure, les auteurs ont déterminé

que la température qui affecte le moins la capacité des LIC est 0°C. En revanche, pour la résistance, les dégradations sont moindres à 25°C.

Dans notre étude, nous avons fait le choix d'appliquer un vieillissement calendaire à température négative, à -10°C et à -30°C afin de compléter la gamme de température déjà étudiée, d'observer l'évolution de la capacité et la résistance interne pour ces contraintes extrêmes de vieillissement et étudier d'éventuelles différences avec l'évolution à haute température.

3.1 Processus expérimental

La première étape de caractérisation des LIC utilisés est leur caractérisation physique et métrique.

Les LIC utilisés pour le vieillissement calendaire proviennent du fabricant JM Energy (JSR Micro). Ce sont des ULTIMO 2300F ULR, dont les caractéristiques sont décrites dans le tableau 2.1 du chapitre 2.

Pour chaque température de test imposée, trois cellules LIC, provenant de la même série, sont vieilles, une à chaque tension caractéristique, 2.2V, 3V et 3.8V, suivant le tableau 3.1 ci-après. Les cellules LIC vieilles à -10°C seront appelées par la suite 2300-10 et celles vieilles à -30°C 2300-30. La figure 3.1 montre l'emplacement des LIC dans la chambre thermique pour un vieillissement calendaire à -30°C.

	2.2V	3V	3.8V
-10°C	1	1	1
-30°C	1	1	1

TABLE 3.1 – Matrice expérimentale des LIC en vieillissement calendaire

Afin de quantifier la dispersion des mesures EIS initiales des cellules vieilles, les figures 3.2 et 3.3 tracent les barres d'erreur sur les courbes de l'impédance de Nyquist moyenne à chaque tension de vieillissement (2.2V, 3V et 3.8V) pour les trois cellules vieilles à la même température. Pour les cellules vieilles à -10°C (cf. figure 3.2), la dispersion des mesures

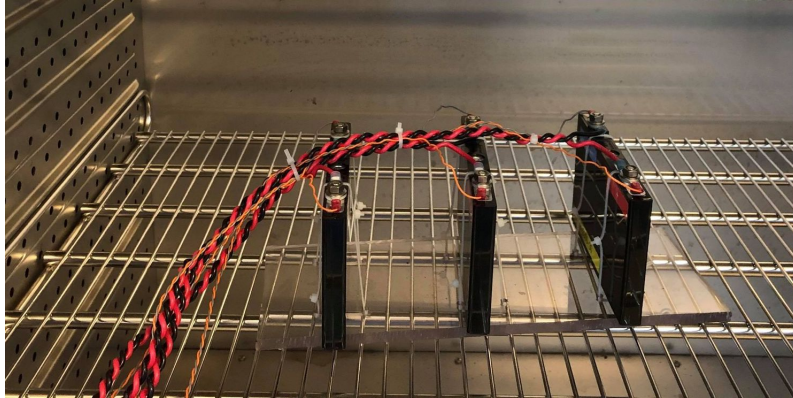


FIGURE 3.1 – Positionnement des LIC vieilles en calendaire dans la chambre thermique, exemple des cellules 2300-30

initiales à -10°C est très faible, que ce soit pour la partie réelle ou la partie imaginaire de l'impédance. Pour les cellules vieilles à -30°C (cf. figure 3.3), la dispersion est très faible à 3V et à 3.8V, par contre elle est plus importante à 2.2V, surtout par rapport à la partie imaginaire. Dans ce cas, la cellule vieillie à 2.2V est choisie de façon à avoir les parties réelle et imaginaire les plus petites donc la capacité la plus grande et la résistance interne la plus faible au début du vieillissement.

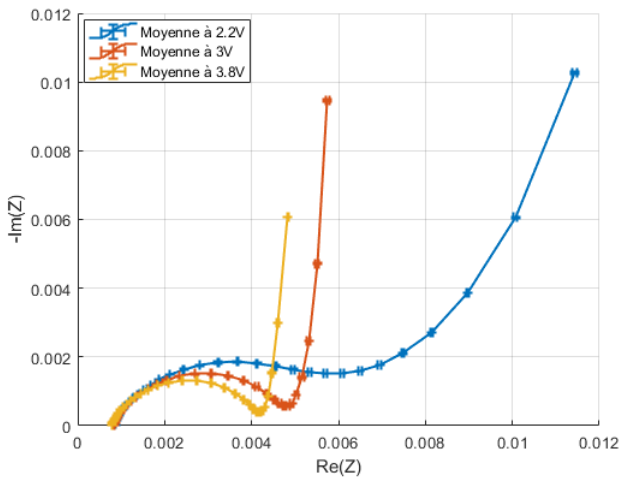


FIGURE 3.2 – Barres d'erreur sur les mesures moyennes des cellules vieilles en vieillissement calendaire à -10°C , mesurées à l'état neuf et à -10°C

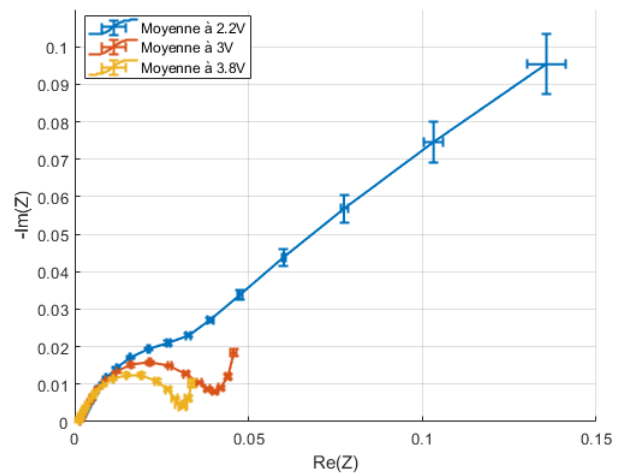


FIGURE 3.3 – Barres d'erreur sur les mesures moyennes des cellules vieilles en vieillissement calendaire à -30°C , mesurées à l'état neuf et à -30°C

Les essais sont effectués en "floating charge", la tension est maintenue constante à l'aide d'une source de tension continue externe et les trois cellules de chaque essai sont mises

dans deux chambres thermiques distinctes, l'une réglée à -10°C et l'autre à -30°C .

Les mesures de suivi de l'évolution de la capacité et de la résistance interne ont été effectuées à l'aide du spectromètre d'impédance Zahner IM6 en mode galvanostatique avec un courant d'ondulation maximum de 5A. Les fréquences de mesure varient entre 100kHz et 10mHz. Pour le suivi du vieillissement, la capacité a été mesurée à 10mHz et la résistance interne à 100mHz.

Les caractérisations fréquentielles initiales et finales ont été effectuées, pour chaque cellule, aux trois tensions caractéristiques à la température ambiante de 25°C et à la température de vieillissement. Ensuite, tout au long du vieillissement, les mesures EIS n'ont été effectuées qu'à la tension et la température de vieillissement, afin d'éviter tout éventuel changement physico-chimique qui peut se produire si l'on applique un courant pour la charge ou la décharge des LIC ou si l'on fait varier la température ambiante.

Comme la chambre thermique avec une température ambiante à -10°C a dû être arrêtée à quelques reprises, des mesures EIS intermédiaires à 25°C ont pu être intercalées.

Il est à noter qu'à l'arrêt du vieillissement calendaire en "floating charge", aucune modification massique et métrique apparente n'a été observée sur toutes les cellules vieilles à -10°C et à -30°C .

3.2 Résultats et interprétations

Comme les temps de vieillissement des LIC aux deux conditions de températures différentes ne sont pas égaux, car des LIC ont vieilli 17 mois à -10°C et seulement 4 mois à -30°C (au début, seul le vieillissement à -10°C était prévu, ensuite, il a été décidé de rajouter un vieillissement à une deuxième température négative pour pouvoir comparer les deux résultats ensemble), les présentations des interprétations ont été divisées en deux parties. Une première détaillant les résultats obtenus à -10°C , une deuxième détaillant ceux à -30°C et les comparant avec ceux à -10°C . Enfin, une comparaison avec des vieillissements à haute température issus de la littérature est effectuée.

3.2.1 Évolution de la capacité C et la résistance interne R à -10°C

3.2.2 Variation des diagrammes de Nyquist de l'impédance

L'évolution des deux paramètres internes C et R est directement liée aux changements qui surviennent dans les courbes de Nyquist de l'impédance mesurée avec la méthode de la spectroscopie d'impédance. Les figures 3.4, 3.5 et 3.6 montrent l'évolution à différents instants du vieillissement, des courbes de Nyquist de l'impédance mesurée à 2.2V, 3V et 3.8V et à -10°C. Il n'est cependant pas possible de mettre les trois figures à la même échelle, l'impédance à 2.2V étant très grande, la lisibilité des courbes aux deux autres tensions ne serait plus possible.

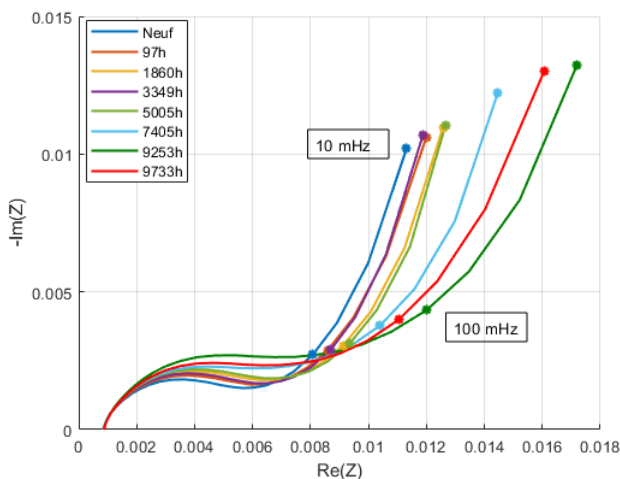


FIGURE 3.4 – Évolution des diagrammes de Nyquist de l'impédance tout au long du vieillissement à 2.2V

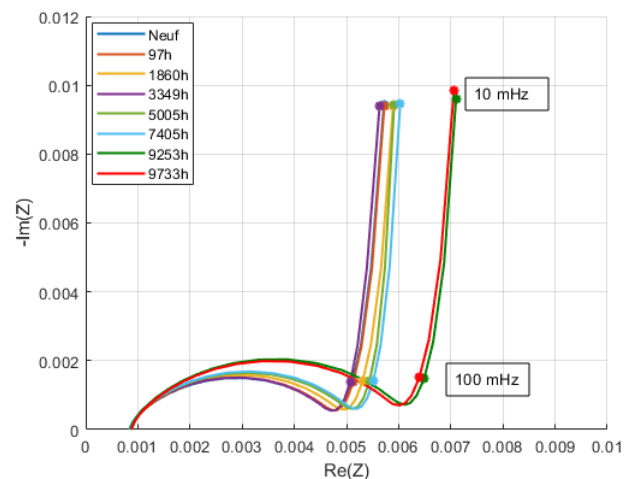


FIGURE 3.5 – Évolution des diagrammes de Nyquist de l'impédance tout au long du vieillissement à 3V

La variation de la partie imaginaire des courbes à 10mHz est inversement proportionnelle à la variation de la capacité. Plus la quantité « $-Im(Z)$ » est grande, plus la capacité est faible. L'évolution de la capacité est plus prononcée à 2.2V qu'aux deux autres tensions d'essai. Quant à la résistance, elle est directement proportionnelle à la partie réelle des courbes de Nyquist donc aux valeurs des impédances sur l'axe des abscisses. Plus le point à 100mHz a une grande abscisse, plus la résistance est grande. L'augmentation de R est visible à toutes les tensions, mais elle est plus prononcée à 2.2V.

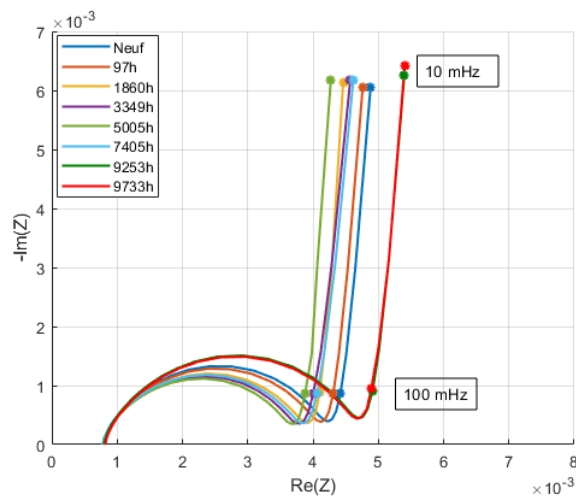


FIGURE 3.6 – Évolution des diagrammes de Nyquist de l'impédance tout au long du vieillissement à 3.8V

3.2.2.1 Évolution temporelle de la capacité C à -10°C

La figure 3.7 trace l'évolution de la capacité C en vieillissement calendaire à la température d'essai de -10°C. Si les cellules vieilles à 3V et 3.8V ne montrent pas un fort taux de dégradation où la capacité perd au maximum 6% à 3.8V et 5% à 3V, la cellule vieillie à 2.2V montre quant à elle une plus grande dégradation en perdant plus de 20% de sa capacité initiale. Ces résultats sont très inattendus et montrent une nouvelle propriété des LIC, car en effectuant un vieillissement calendaire à température négative, le vieillissement était supposé être minime, surtout à faible SOC, comme c'est le cas pour les batteries lithium-ion.

Suivant les mesures à l'état neuf de la courbe $C=f(V)$ (cf. figure 2.13 du chapitre 2), à la température de vieillissement de -10°C, on observe la perte de la forme en V prononcée de la courbe. Étant donné que cette forme est le résultat du changement du type d'ions adsorbés à la surface de l'électrode positive, la perte de cette forme en V indique qu'un seul type d'ions est majoritairement adsorbé à la surface de cette électrode. Comme la capacité ne cesse d'augmenter en fonction de la tension, ce sont alors les anions PF_6^- qui sont principalement adsorbés à la surface de l'électrode positive.

La baisse de la capacité observée pour la cellule vieillie à 2.2V à -10°C, malgré la plus petite taille des ions PF_6^- adsorbés par rapport aux Li^+ solvatés semble plutôt liée à l'élec-

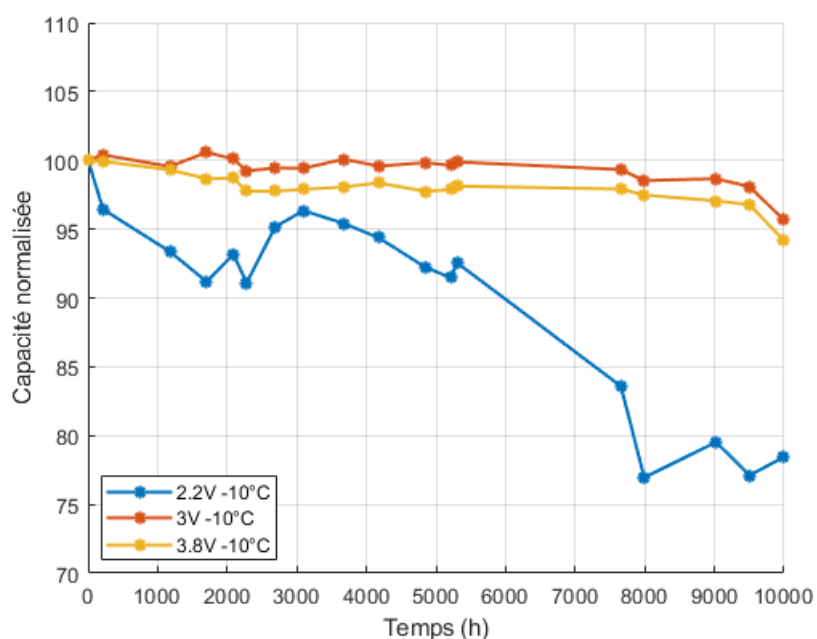


FIGURE 3.7 – Évolution de la capacité mesurée à 10mHz à -10°C

trode négative. En effet, afin d'assurer une neutralité de l'électrolyte, la quantité d'ions de PF_6^- adsorbée à la surface de l'électrode positive doit être équivalente à la quantité de Li^+ intercalée à l'électrode négative en graphite. Or, à 2.2V, l'électrode négative est à son état le moins lithié, provoquant une capacité plus faible qu'à 3V et à 3.8V. De plus, avec la condition de vieillissement à température négative, le potentiel de l'électrode négative en graphite augmente à cette température extrême ce qui fait baisser sa capacité [81] due à une lithiation encore plus faible. La capacité de la cellule LIC, normalement équivalente à celle de son électrode positive suivant l'équation 1.11, se retrouve alors limitée par la capacité de l'électrode négative. La perte de capacité est plus prononcée à 2.2V qu'à 3V et 3.8V car plus la tension augmente plus l'électrode négative est lithié faisant ainsi augmenter la capacité et le potentiel de l'électrode.

De plus, les réactions des composants de l'électrolyte avec les groupes fonctionnels sur l'électrode positive peuvent induire à un bouchage des pores de cette électrode, même à faible pourcentage, induisant une perte encore plus importante de la capacité, surtout à 2.2V.

3.2.2.2 Évolution de la capacité C à 25°C

Comme la température de la chambre thermique dans laquelle étaient placés les LIC vieillissant à -10°C est montée plusieurs fois accidentellement à 25°C au cours du vieillissement, des mesures EIS à cette température ont pu être effectuées. L'évolution de la capacité à 25°C est représentée sur la figure 3.8. Il est à noter que le dernier point, représenté par un cercle, a été effectué après deux cycles de réveil des LIC, consistant en deux cycles consécutifs de charge et de décharge à 10A.

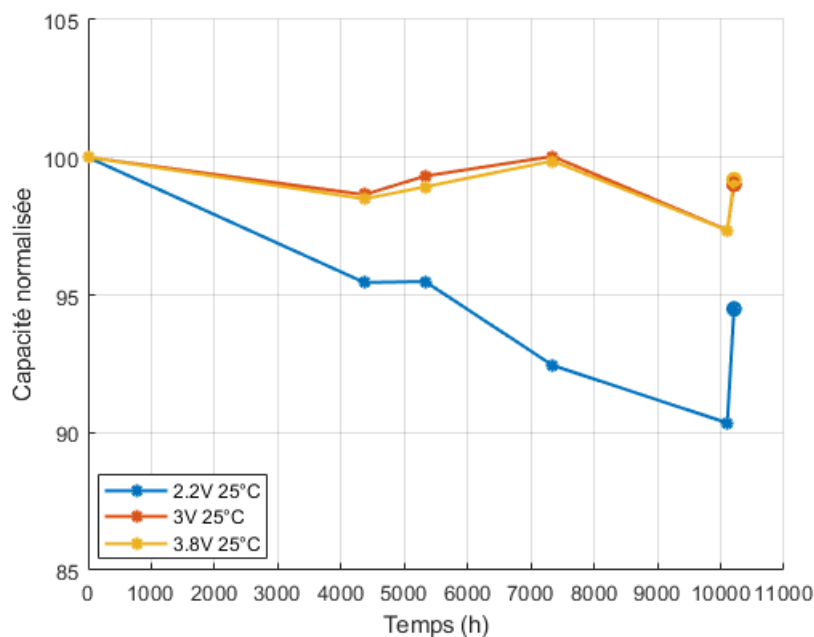


FIGURE 3.8 – Évolution de la capacité mesurée à 10mHz à 25°C

On observe qu'avant la dernière mesure (points de mesure représentés par des cercles), les dégradations de la capacité mesurée à 25°C suivaient la même tendance que les courbes mesurées à -10°C, mais avec des valeurs deux fois moins importantes. Ceci confirme les hypothèses énoncées concernant le bouchage des pores d'autant plus que la dégradation la plus importante reste toujours à 2.2V où il y a adsorption d'ions lithium sur l'électrode positive à la température de mesure de 25°C. Les valeurs des taux de perte moins importants à 25°C peuvent provenir d'un mouvement plus rapide des ions et une diffusivité plus grande augmentant ainsi la capacité.

Le dernier point de mesure effectué après les deux cycles de charge et décharge montre une importante régénération des performances car la capacité augmente de presque 5% par rapport à la dernière valeur avant la phase de réveil à 2.2V et de 2% à 3V et 3.8V. Cette régénération peut être due à un délogement des impuretés accumulées aux entrées des pores de l'électrode positive [99] avec l'application d'un courant qui libérerait ainsi le passage aux ions.

3.2.2.3 Évolution temporelle de la résistance interne R à -10°C

La figure 3.9 représente l'évolution de la résistance interne des LIC en fonction du nombre d'heures de vieillissement. L'ordre observé pour les dégradations n'est pas tout à fait le même que pour la capacité, mais l'augmentation la plus importante reste à 2.2V avec près de 40% d'augmentation par rapport à la valeur initiale mesurée, suivie de celle à 3V avec 25% et enfin celle à 3.8V ne dépassant pas 10%.

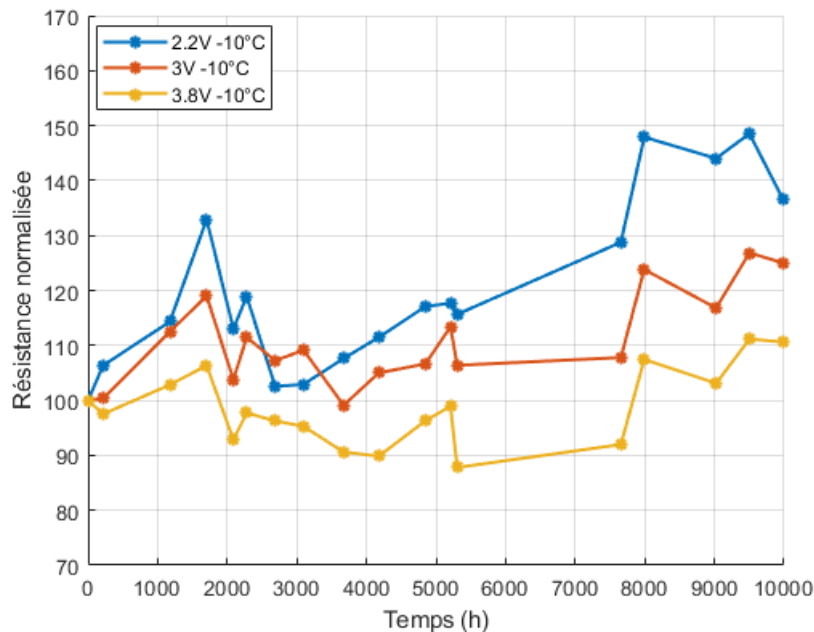


FIGURE 3.9 – Évolution de la résistance interne mesurée à 100mHz et -10°C

Les dégradations de la résistance interne sont liées au bouchage des pores sur l'électrode positive. Celui-ci empêche les ions d'être adsorbés en augmentant ainsi la résistance

de l'électrode positive et donc celle de la cellule entière. En plus, la baisse de conductivité ionique de l'électrolyte n'améliore pas le flux d'ions. À 3V, on retrouve une augmentation très faible jusqu'à 8000 heures, suivie d'une augmentation soudaine assez importante due aux mêmes causes que la diminution de la capacité. À 3.8V tension à laquelle l'électrode négative est fortement lithiée, la résistance diminue au lieu d'augmenter, et ce jusqu'à 8000 heures de vieillissement. Ceci peut être dû à une meilleure redistribution des ions lithium intercalés dans l'électrode négative. Plus la tension reste stabilisée, plus les ions ont le temps de mieux s'intercaler dans le graphite en diminuant ainsi la résistance de la cellule à cette tension qui est majoritairement liée au transfert de charge à cette température [100].

3.2.2.4 Évolution de la résistance interne R À 25°C

La figure 3.10 trace les évolutions de la résistance interne mesurée à 25°C qui suivent les mêmes tendances que les courbes mesurées à -10°C, mais avec des valeurs d'augmentation de R moins importantes. Les mêmes conclusions peuvent donc être tirées pour les deux températures de mesure.

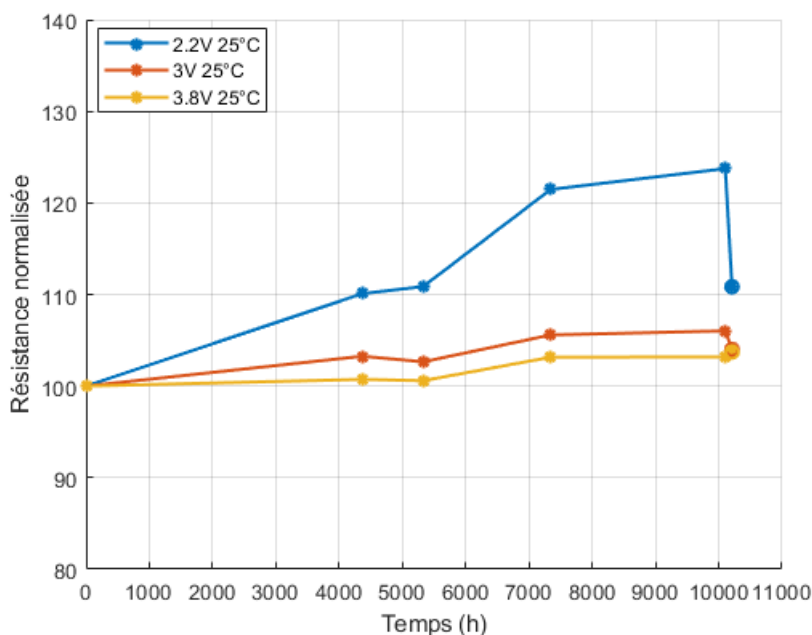


FIGURE 3.10 – Évolution de la résistance interne mesurée à 100mHz à 25°C

Le dernier point de mesure effectué après les deux cycles de réveil montre une chute importante de la résistance à 2.2V permettant de retrouver 15% de la résistance perdue, le gain de résistance est de l'ordre de quelques pourcents à 3V alors que cette évolution est très faible, voire inexistante, à 3.8V. Cette régénération des performances est très liée à l'électrode positive et à la libération des pores bouchés. Ainsi, les ions circulent plus facilement ce qui fait baisser la résistance. La régénération à 3.8V est difficilement explicable.

3.2.2.5 Courbes $C=f(V)$ à 25°C

La courbe de la capacité en fonction de la tension est une courbe caractéristique du LIC. Malheureusement, lors du vieillissement calendaire, il n'est pas possible de voir son évolution au cours du temps puisque les mesures EIS ne sont effectuées que pour la seule tension de vieillissement pour chaque cellule. On peut tout de même observer son évolution entre la mesure initiale et finale à 25°C. Ces mesures pour chaque LIC sont montrées sur les figures 3.11, 3.12 et 3.13. Il est à noter que les mesures finales ont été réalisées avant les deux cycles de réveil des LIC.

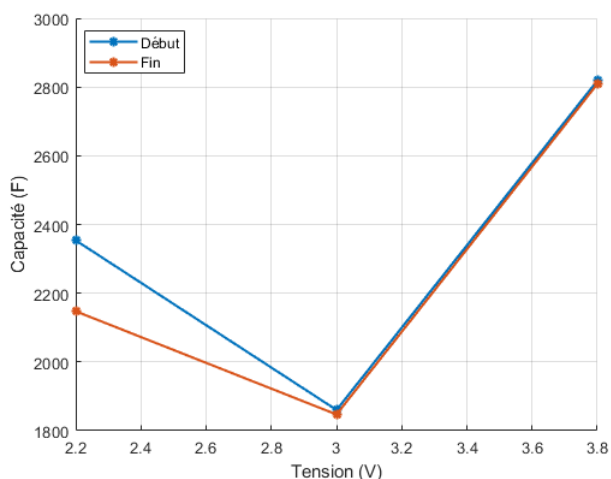


FIGURE 3.11 – Mesure initiale et finale, $C=f(V)$, LIC vieilli à 2.2V

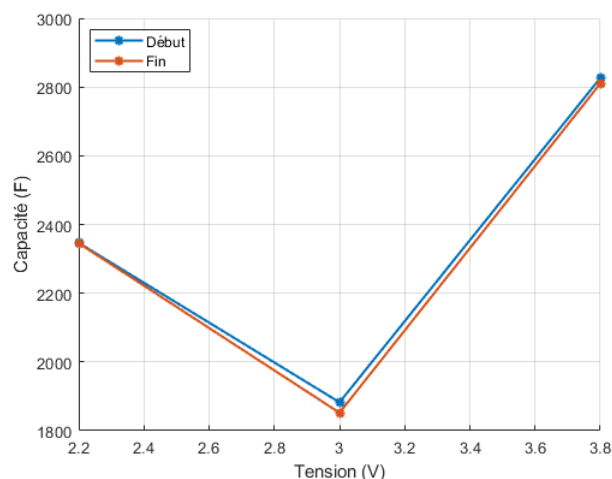


FIGURE 3.12 – Mesure initiale et finale, $C=f(V)$, LIC vieilli à 3V

Sur ces figures, on observe que les courbes $C=f(V)$ conservent leur forme caractéristique en V pour les trois cellules que ce soit au début ou après 17 mois de vieillissement calendaire en "floating charge". La seule dégradation notable se trouve au niveau du LIC vieilli à 2.2V

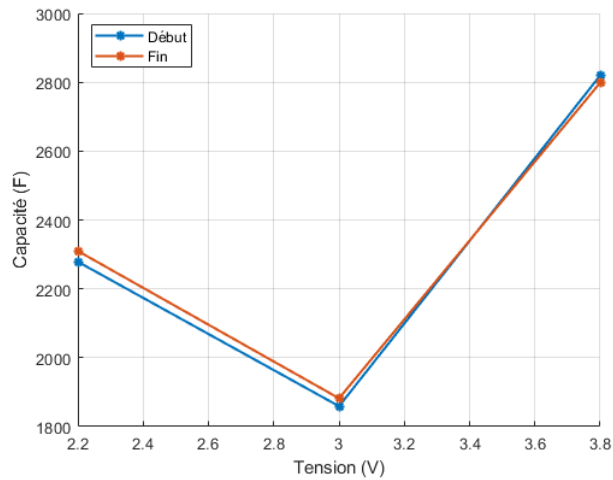


FIGURE 3.13 – Mesure initiale et finale, $C=f(V)$, LIC vieilli à 3.8V

où la perte de capacité à 2.2V est assez visible. Pour toutes les autres tensions et pour tous les LIC, les dégradations sont minimales et très peu visibles, reflétant la faible influence du vieillissement sur les paramètres des LIC à la température de vieillissement de -10°C .

La figure 3.14 montre les courbes $C=f(V)$ tracées à la fin du vieillissement pour les trois différentes cellules LIC pour 17 points de mesure, allant de 2.2V à 3.8V en augmentant de 0.1V à chaque pas de tension.

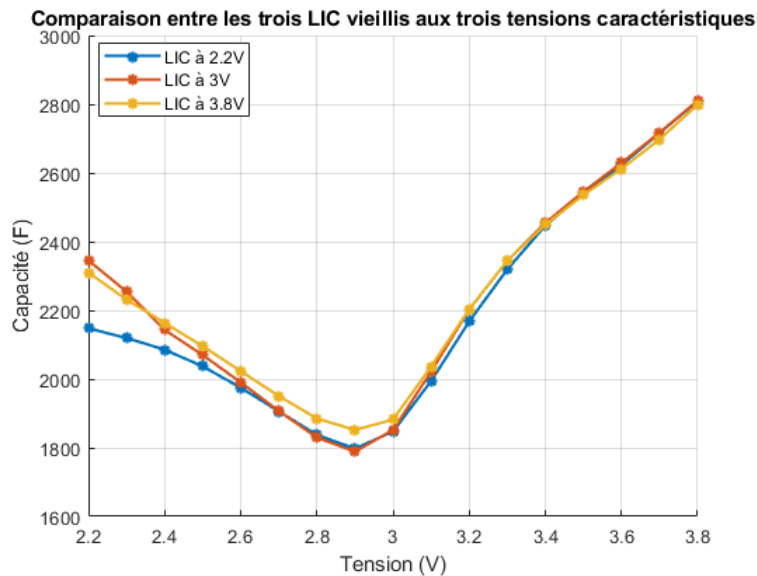


FIGURE 3.14 – Courbes $C=f(V)$ pour les trois LIC aux 17 points de mesure

Cette figure confirme la forme en V et le minimum de la capacité entre 2.9V et 3V, donc

la tension neutre ne s'est pas décalée à 25°C. On observe aussi que lorsque la tension est entre 3V et 3.8V, les trois courbes sont superposées malgré la différence des LIC indiquant un très faible vieillissement sur cet intervalle. Dans l'intervalle entre 2.2V et 3V, on observe la diminution de capacité de la cellule vieillie à 2.2V. Cette diminution concerne l'intervalle entre 2.2V et 2.5V, c'est-à-dire lorsque les ions Li⁺ sont adsorbés sur l'électrode positive.

De ce constat, on peut conclure que lors du stockage des LIC à -10°C, il faut privilégier une tension constante plus grande que 3V afin d'assurer un minimum de dégradation de la capacité. Ce constat est aussi validé pour la résistance, car la courbe de R en fonction de la tension sur la figure 3.15 montre une dégradation plus importante de la cellule vieillie à 2.2V.

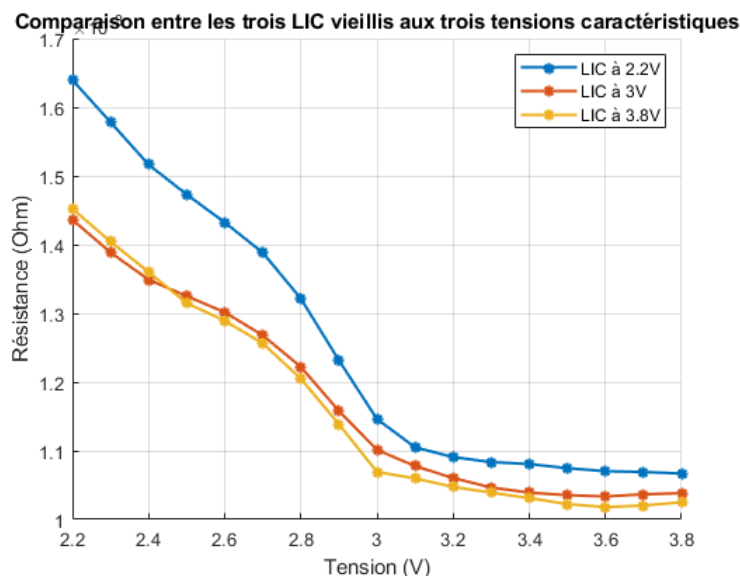


FIGURE 3.15 – Courbes R=f(V) pour les trois LIC aux 17 points de mesure

3.2.2.6 Suivi de l'évolution des paramètres du circuit équivalent

Le suivi des paramètres du circuit équivalent (cf. chapitre 2, figure 2.19) peut permettre de mettre en évidence certains des mécanismes qui surviennent lors du vieillissement et donc de valider les hypothèses émises dans le paragraphe précédent.

Le calcul des paramètres équivalents est effectué en utilisant le logiciel EC-Lab.

Pour chaque paramètre, R_0 , R_1 , Q_1 , γ_1 , Q_2 et γ_2 , les figures 3.16, 3.17, 3.18, 3.19, 3.20 et 3.21 montrent le pourcentage d'évolution par rapport à la mesure initiale.

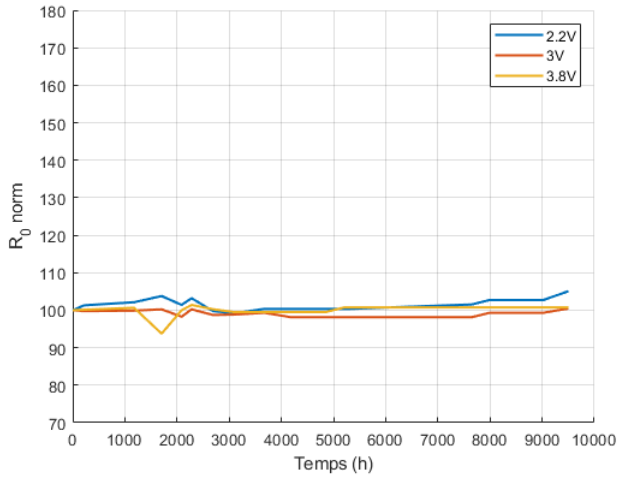


FIGURE 3.16 – Résistance ohmique normalisée R_0

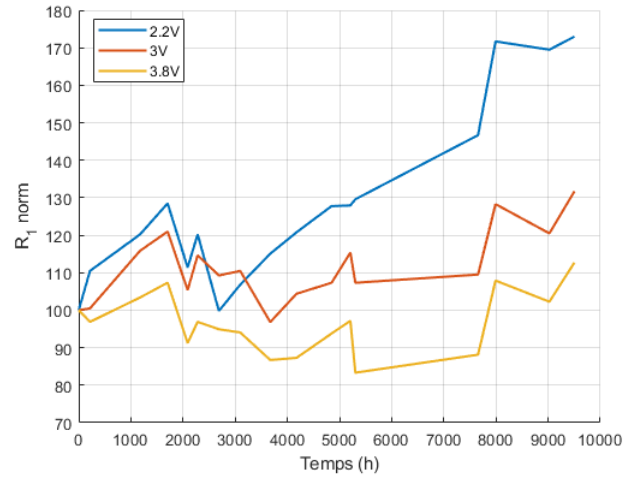


FIGURE 3.17 – Résistance de transfert de charge normalisée R_1

En ce qui concerne les résistances, la résistance ohmique R_0 semble n'évoluer que très peu aux trois tensions. Cette résistance liée à la conduction ohmique des électrodes et de l'électrolyte reste presque constante ce qui montre que le vieillissement calendaire à -10°C n'engendre pas de dégradation physique de ces éléments.

Par contre, la résistance R_1 représentant la résistance de transfert de charge évolue fortement et suit l'évolution de la résistance mesurée à 100mHz de la figure 3.9 montrant ainsi que l'augmentation de la résistance est liée à un mécanisme bloquant le transfert de charge à l'intérieur des cellules surtout à 2.2V.

Pour les coefficients des CPE Q_1 et Q_2 représentant respectivement la capacité de double couche et la diffusion, on observe une dégradation dans les deux cas à 3V et à 3.8V avec un pourcentage plus grand pour Q_1 lié à la capacité de double couche qui semble bien confirmer le bouchage des pores de l'électrode positive. À 2.2V, l'évolution a une forme irrégulière pouvant être causée par la forme du diagramme de Nyquist à cette tension qui semble ne plus pouvoir être bien représentée par le modèle.

L'évolution des coefficients de dispersion γ_1 et γ_2 a aussi une forme irrégulière qui ne peut être interprétée correctement.

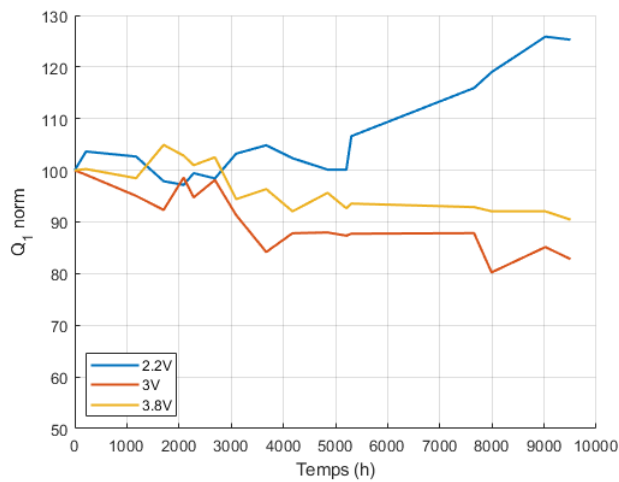


FIGURE 3.18 – Coefficient de CPE1 normalisé Q_1

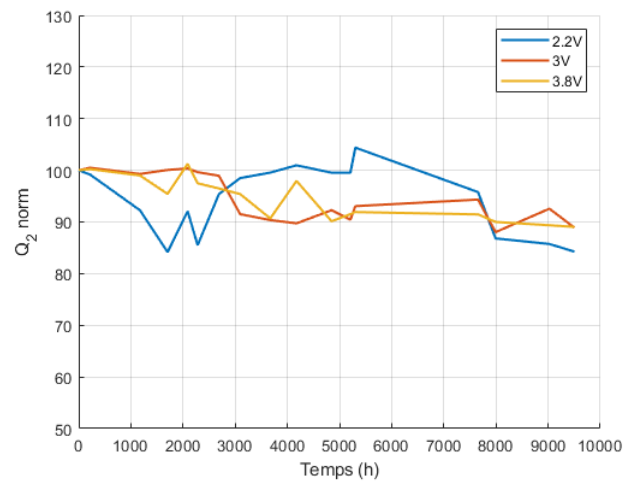


FIGURE 3.19 – Coefficient de CPE1 normalisé Q_2

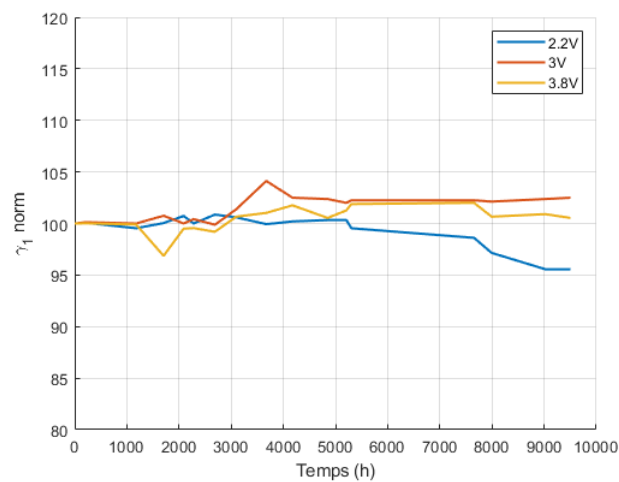


FIGURE 3.20 – Coefficient de dispersion normalisé γ_1

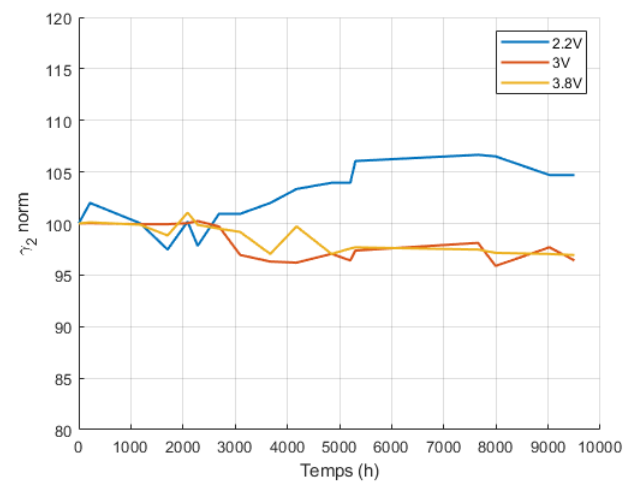


FIGURE 3.21 – Coefficient de dispersion normalisé γ_2

3.2.3 Évolution de la capacité C et la résistance interne R à -30°C

3.2.3.1 Mesures effectuées aux températures de vieillissement respectives

Les figures 3.22 et 3.26 tracent l'évolution de la capacité et de la résistance interne des cellules LIC vieilles en vieillissement calendaire à -30°C tandis que les figures 3.23 et 3.27 comparent les évolutions de C et R pour les cellules LIC vieilles à -10°C et à -30°C. Le vieillissement à -30°C n'ayant duré que 2800 heures, cette durée sera utilisée en référence pour la comparaison. Quant aux figures 3.24 et 3.28, une interpolation linéaire est

appliquée aux évolutions temporelles de C et R afin d'arriver à une fin de vie de référence des cellules LIC de 20% de perte de capacité ou de 100% d'augmentation de la résistance. Cette projection permet de voir l'effet des deux températures sur la fin de vie à chaque tension. Un zoom de ces figures est effectué sur les figures 3.25 et 3.29 afin de mieux observer l'effet de l'interpolation linéaire au début du vieillissement.

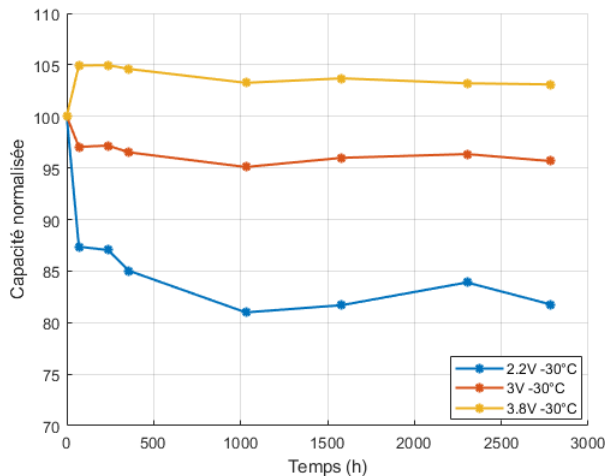


FIGURE 3.22 – Évolution de la capacité normalisée des cellules vieilles à -30°C

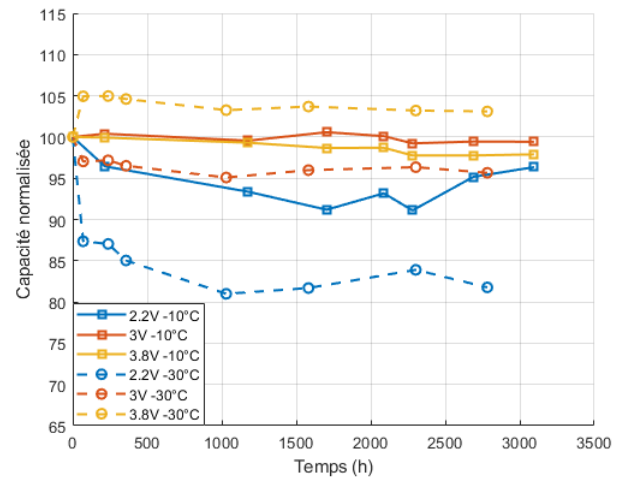


FIGURE 3.23 – Comparaison de l'évolution de la capacité normalisée des cellules vieilles à -10°C et à -30°C

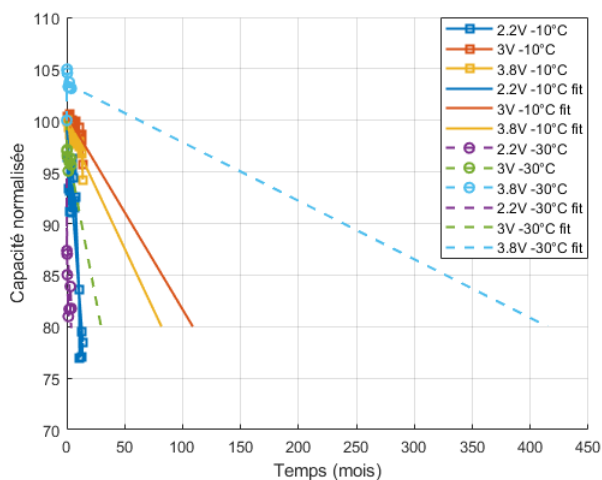


FIGURE 3.24 – Interpolation linéaire des mesures fréquentielles de C à -10°C et à -30°C

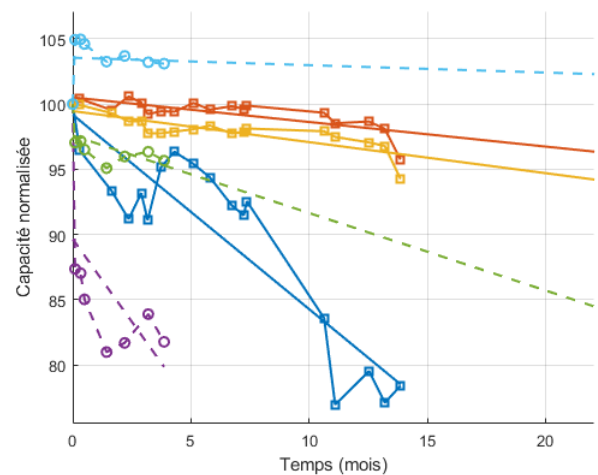


FIGURE 3.25 – Zoom sur l'interpolation linéaire des mesures fréquentielles de C à -10°C et à -30°C

Les capacités à 2.2V et à 3V (cf. figure 3.23), pour un vieillissement à -30°C , évoluent

dans le même sens que celles mesurées à -10°C avec un taux de dégradation plus grand pour la plus basse température, allant jusqu'à presque 20% de perte de capacité après près de 2800h et 2.2V contre 5% à -10°C . Cette hausse du taux de dégradation confirme la relation entre la perte de la capacité et l'intercalation de plus en plus faible des ions Li^+ dans l'électrode négative causant une adsorption très faible des ions PF_6^- sur l'électrode positive. En effet, vu que la température de vieillissement de -30°C est plus extrême pour les LIC que la température de -10°C , le potentiel de l'électrode négative augmente encore plus [81] et son augmentation affecte aussi la cellule à 3V, où l'électrode est moyennement lithiée. La capacité des LIC n'est alors plus équivalente à leur électrode positive, mais elle est bien limitée par l'électrode négative qui voit sa capacité largement affectée par la baisse de température.

L'augmentation de la capacité à 3.8V est plus difficilement explicable, mais comme l'électrode négative est à son état le plus lithié à 3.8V, on peut supposé que le vieillissement calendaire à cette tension constante permet aux ions de mieux s'intercaler et se répartir dans l'électrode, ce qui permet d'augmenter sa capacité malgré la température extrême.

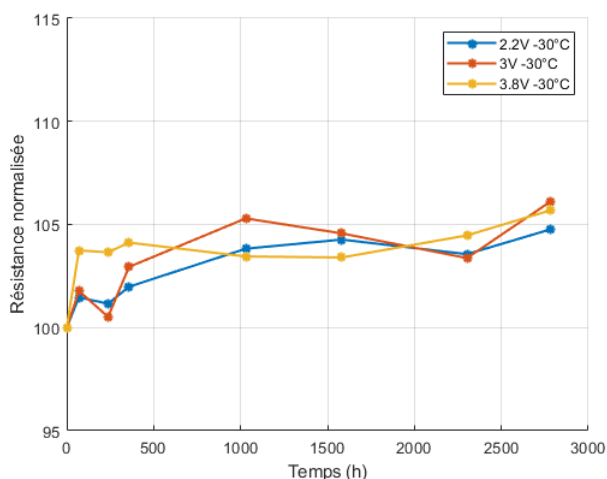


FIGURE 3.26 – Évolution de la résistance interne normalisée des cellules vieillies à -30°C

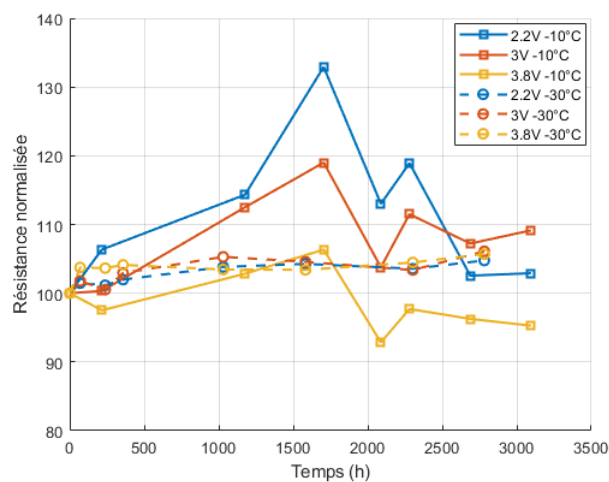


FIGURE 3.27 – Comparaison de l'évolution de la résistance interne normalisée des cellules vieillies à -10°C et à -30°C

Les interpolations linéaires sur les figures 3.24 et 3.25 permettent d'établir un ordre de dégradation se basant sur le nombre de mois nécessaires pour atteindre la fin de vie des

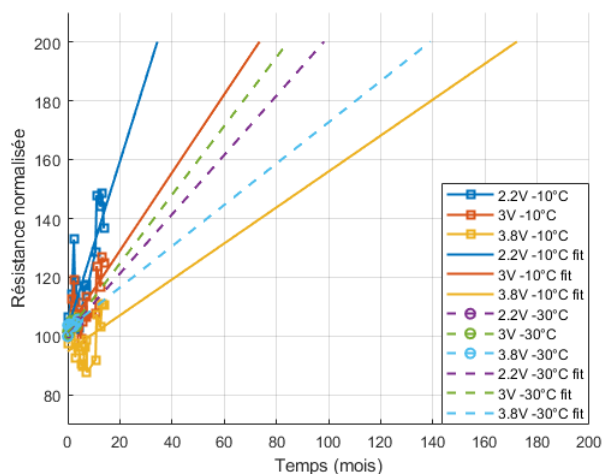


FIGURE 3.28 – Interpolation linéaire des mesures fréquentielles de R à -10°C et à -30°C

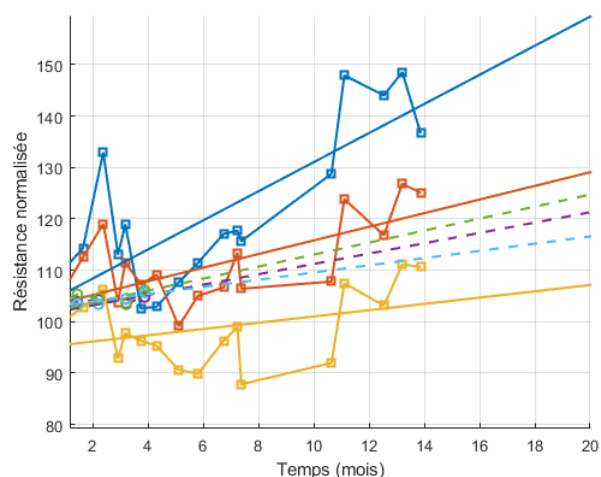


FIGURE 3.29 – Zoom sur l'interpolation linéaire des mesures fréquentielles de R à -10°C et à -30°C

cellules. On peut observer que les cellules vieillies à 2.2V sont les premières à atteindre leur fin de vie pour les deux températures de vieillissement. À -10°C , la cellule vieillie à 3V est la dernière à atteindre sa fin de vie tandis qu'à -30°C , c'est la cellule vieillie à 3.8V qui dure le plus longtemps, montrant que suivant la température ambiante d'utilisation, il faut bien choisir la tension à laquelle les LIC doivent être stockés afin de prolonger leur durée de vie.

Pour les résistances, les dégradations mesurées à -30°C à toutes les tensions sont plus faibles et plus proches les unes des autres que celles mesurées à -10°C . Ceci peut être lié au fait que les cellules LIC vieillies à -30°C soient restées dans une température parfaitement constante tout au long du vieillissement, alors que celles vieillies à -10°C ont dû subir les changements de température liés à des arrêts accidentels de la chambre thermique, ce qui a peut-être pu affecter l'évolution de la résistance. Pour autant, l'ordre de dégradation reste le même aux deux températures, et les cellules à 2.2V montrent une augmentation plus rapide de leur résistance interne. Les interpolations linéaires de R observables sur les figures 3.28 et 3.29 montrent que les cellules vieillies à -10°C atteignent leur fin de vie avant celles vieillies à -30°C à part pour la cellule vieillie à 3.8V. Ceci peut montrer que le fait d'avoir une température stable peut participer à la stabilisation et à l'augmentation des durées de vie des LIC.

3.2.3.2 Mesures effectuées à 25°C pour les LIC vieillies à -30°C

Les mesures initiales et finales effectuées à 25°C pour les cellules vieillies à -30°C ont été ajoutées sur le même graphe que ceux des cellules vieillies à -10°C (cf. figures 3.30 et 3.31). On remarque que les dégradations des cellules 2300-30 sont plus faibles que les celles des cellules 2300-10 aux mêmes nombres d'heures de vieillissement, que ce soit pour la capacité ou la résistance.

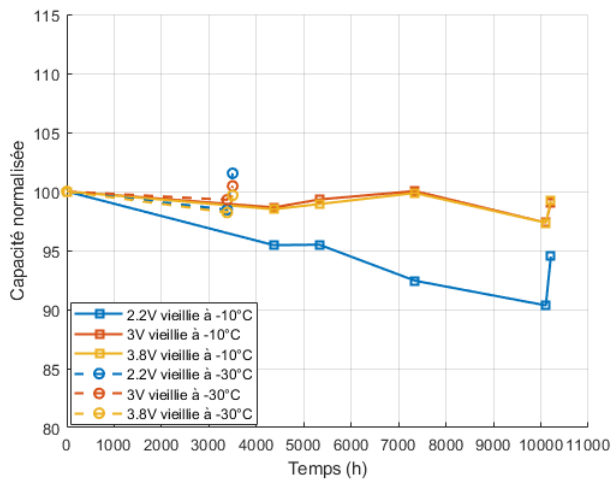


FIGURE 3.30 – Comparaison de l'évolution de la capacité normalisée des cellules vieillies à -10°C et à -30°C, mesures à 25°C

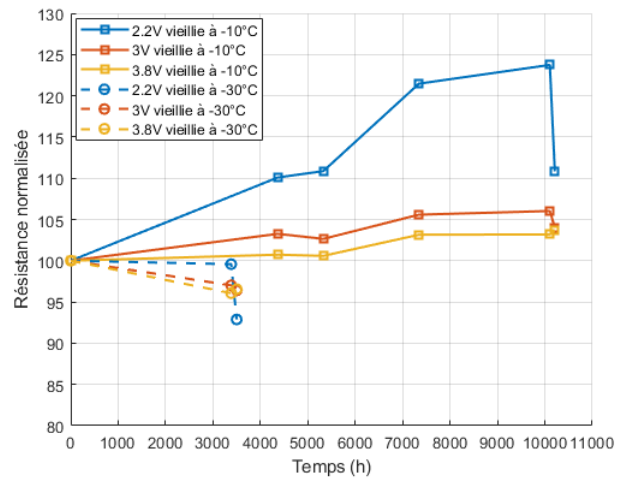


FIGURE 3.31 – Comparaison de l'évolution de la résistance interne normalisée des cellules vieillies à -10°C et à -30°C, mesures à 25°C

Néanmoins comme le même nombre d'heures de vieillissement n'a pas été atteint, il n'est pas possible de comparer les deux graphiques. Par contre, on observe la même régénération de la capacité à la fin du vieillissement et après deux cycles de charge et de décharge appliqués aux LIC. Ceci peut confirmer que la perte de capacité peut provenir de la précipitation parasite de produits sur les électrodes que l'application d'un courant permet de déloger.

3.2.3.3 C=f(V)

Les figures 3.32 et 3.33 tracent l'évolution de la capacité et la résistance interne des trois LIC vieillies à -30°C en fonction de la tension, avec un pas de mesure de 0.1V. On remarque

que la courbe $C=f(V)$ a conservé sa forme en V, comme c'est le cas pour les LIC 2300-10. La seule différence se voit pour le LIC vieilli à 3V, où la capacité ne décroît pas linéairement en fonction de la tension entre 2.2V et 3V, contrairement aux LIC vieilles à 2.2V et à 3.8V. La cellule vieilliée à 3.8V et -30°C contrairement à celle vieilliée à -10°C , montre une diminution de la capacité à 3V par rapport aux deux autres cellules. Pour la résistance, les variations pour les trois LIC évoluent de la même manière, cette température de vieillissement calendaire n'affectant pas une tension plus que l'autre contrairement à -10°C , où la cellule vieilliée à 2.2V avait subi plus de dégradations.

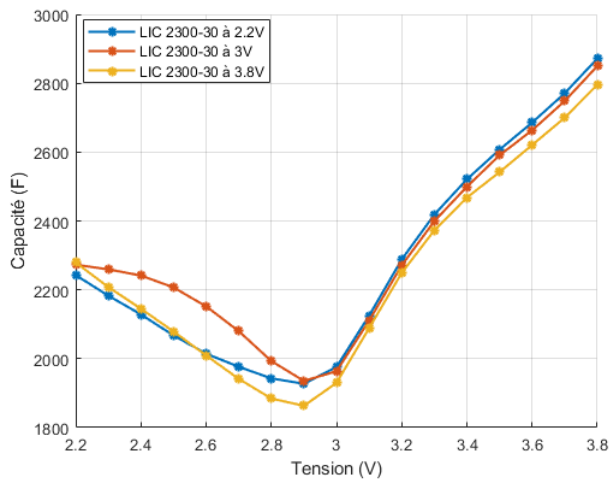


FIGURE 3.32 – Comparaison de l'évolution de la capacité normalisée des cellules vieilles à -10°C et à -30°C , mesures à 25°C

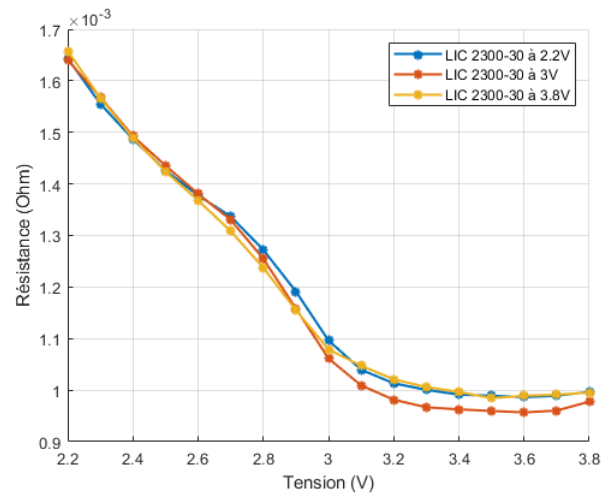


FIGURE 3.33 – Comparaison de l'évolution de la résistance interne normalisée des cellules vieilles à -10°C et à -30°C , mesures à 25°C

3.2.4 Comparaison entre le vieillissement calendaire à haute et basse température

Dans le travail de thèse de N. El Ghossein [11], un vieillissement calendaire a été appliqué pour des cellules LIC 3300F à 60°C et à 70°C , en "floating charge". Les mesures EIS ont été appliquées suivant le même protocole de mesure, permettant ainsi de comparer les résultats avec ceux issus de ce travail. Comme les durées des vieillissements ne sont pas les mêmes, les conclusions ne peuvent être catégoriques, surtout pour l'essai à -30°C , qui

n'a duré que 4 mois contre 17 mois pour les vieillissements à haute température.

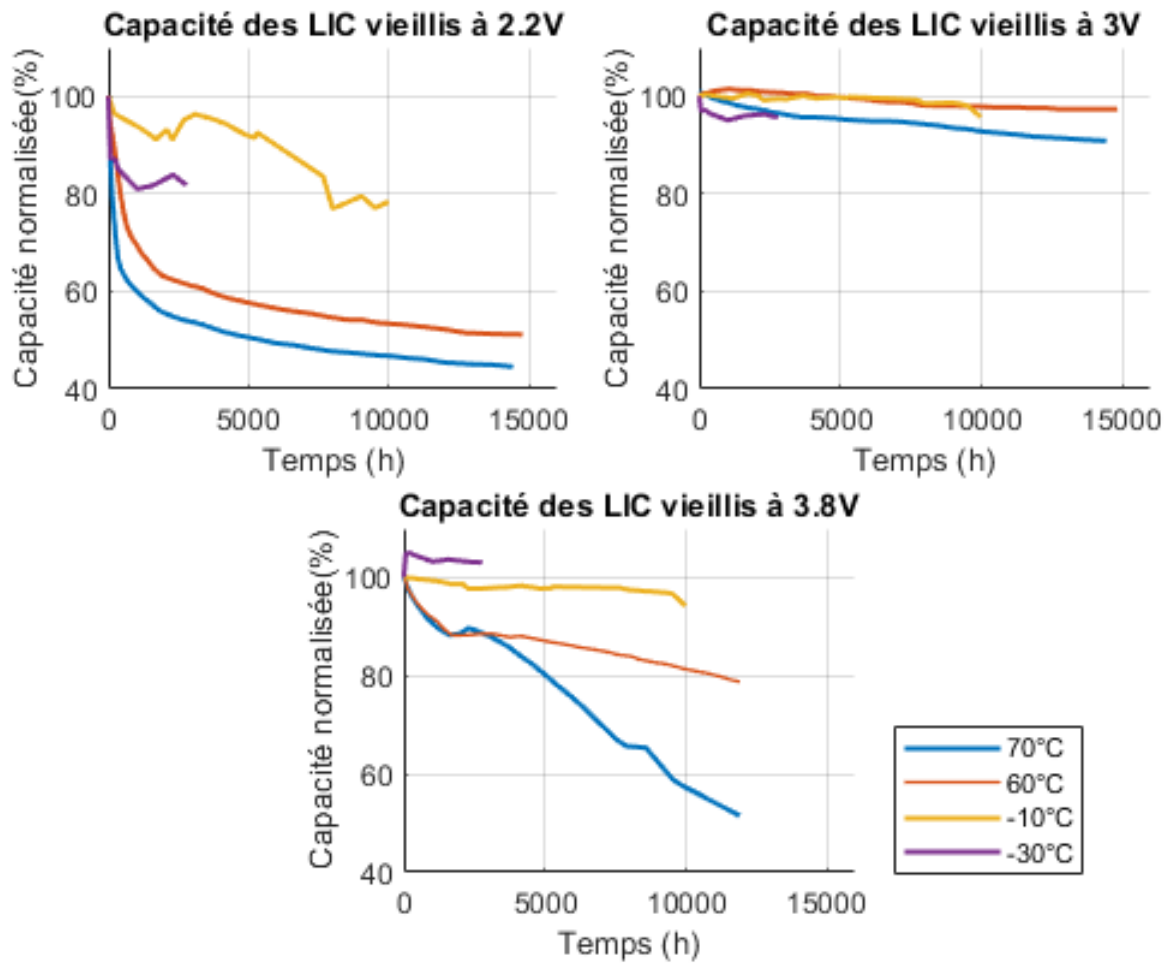


FIGURE 3.34 – Capacité normalisée aux tensions et températures de vieillissement

La figure 3.34 trace l'évolution de la capacité normalisée pour les cellules LIC vieillis aux quatre températures différentes, 70°C, 60°C, -10°C et -30°C. On observe que les dégradations aux températures négatives sont moins importantes que celles à haute température, impliquant un effet plus prononcé du vieillissement calendaire à haute température, surtout à 2.2V. La plus grande chute de capacité à 60°C et à 70°C se passe dans les premières heures de vieillissement, lors de la phase de brûlage, ce qui n'est pas le cas à température négative. La phase de brûlage se compose essentiellement des réactions entre l'électrolyte et les groupes fonctionnels sur l'électrode positive conduisant au bouchage des pores. Étant donné que ce mécanisme très prononcé à haute température n'est pas celui qui règne

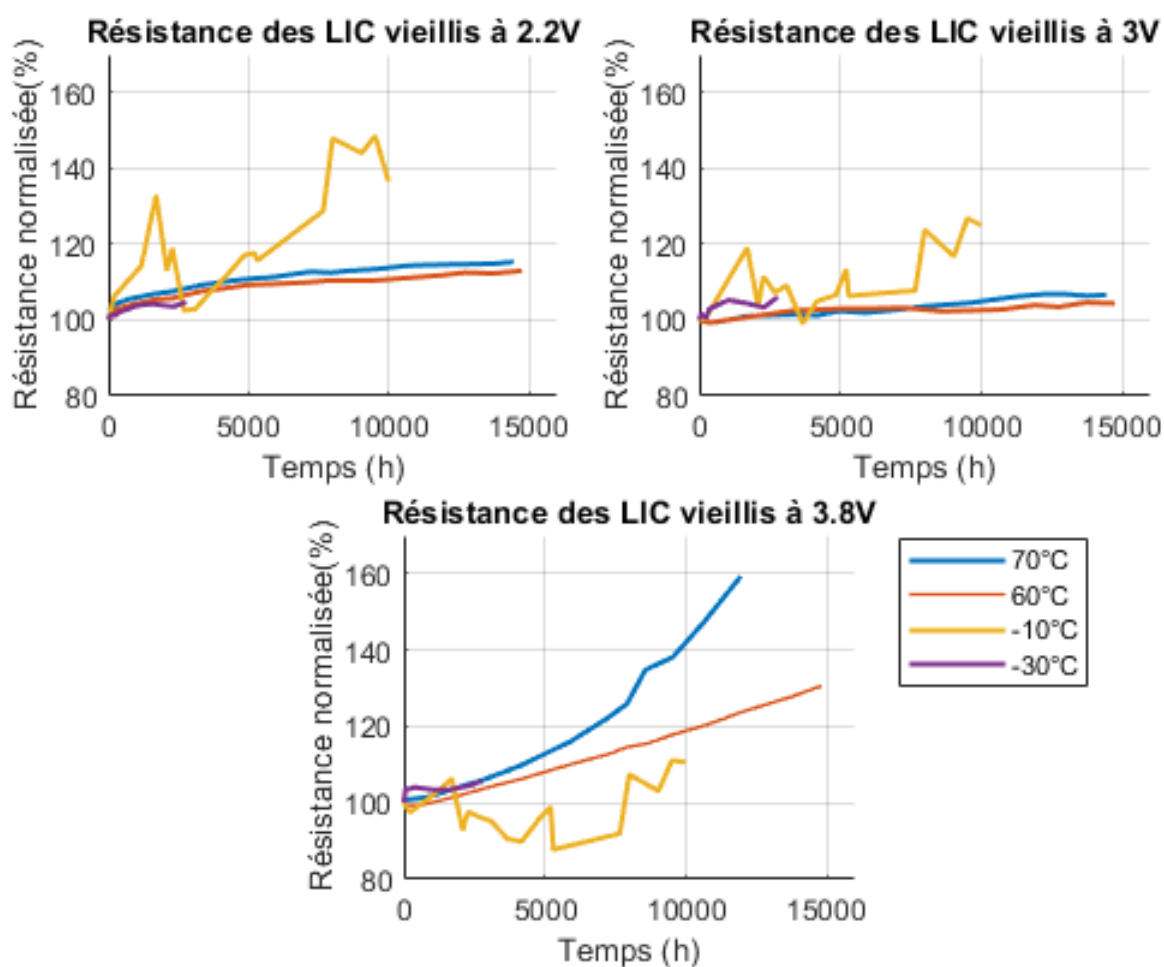


FIGURE 3.35 – Résistance interne normalisée aux tensions et températures de vieillissement

à température négative, ceci peut expliquer la différence dans les taux de dégradations. Son effet est d'autant plus visible à 2.2V car à haute température et à cette tension ce sont les ions Li^+ et non pas les ions PF_6^- qui sont adsorbés à la surface de l'électrode positive. Vu leur plus grande taille, ils ont plus de difficultés à pénétrer dans les pores bouchés, d'où la chute de la capacité à 2.2V.

Pour la tension de 3.8V où les mêmes ions sont adsorbés sur l'électrode positive à températures positive et négative, soient les ions PF_6^- , il semblerait que la température négative est toujours plus favorable, peut être parce qu'elle inhibe les réactions parasites qui peuvent consommer les ions Li^+ et les empêcher de s'intercaler dans l'électrode négative en baissant ainsi la capacité.

À 3V, la différence entre le vieillissement à basse et haute température est moins importante, cette tension étant la tension neutre à haute température et une tension où l'électrode négative est moyennement lithiée pour les températures négatives, semblant ainsi n'impacter que très faiblement le vieillissement.

Pour les dégradations de la résistance interne, elles sont équivalentes pour toutes les températures sauf à -10°C , où l'évolution de cette grandeur n'est pas monotone donc ne permet pas une comparaison satisfaisante.

3.2.5 Lois de suivi du vieillissement calendaire des LICs

Les essais de vieillissement calendaire accéléré en laboratoire permettent de tester et de valider des lois de vieillissement afin de prédire la fin de vie des composants aux conditions de vieillissement appliquées, mais aussi en extrapolant les résultats à d'autres températures et tensions de vieillissement.

Les mécanismes de vieillissement des LIC étant en majorité de nature électrochimique, les lois de vieillissement doivent pouvoir suivre la cinétique des réactions chimiques qui ont lieu à l'intérieur des cellules.

Parmi les lois les plus répandues, trois peuvent facilement être appliquées aux LIC puisqu'elles répondent aux exigences de modélisation énoncées :

- La loi d'Arrhenius : très utilisée pour les batteries et les supercondensateurs, elle permet de déterminer l'accélération du vieillissement en fonction de la température. Pour cela, il est nécessaire d'effectuer des essais de vieillissement à des températures différentes.
- L'approche par isotherme de Langmuir : appliquée surtout pour les supercondensateurs, elle permet de suivre et de quantifier la perte de surface active du carbone qui induit une perte de capacité et de résistance.
- Modèle de vieillissement se basant sur la croissance de la couche à l'interface électrode/électrolyte : il peut être appliqué aux supercondensateurs pour suivre l'évolution de la couche d'oxydation sur le carbone actif ou pour les batteries pour suivre l'évo-

lution de la couche SEI sur le graphite.

3.2.5.1 Loi d'Arrhenius

La loi d'Arrhenius est une loi empirique importante en cinétique chimique, qui permet de déterminer la vitesse d'une réaction chimique en fonction de la température, suivant l'équation 3.1.

$$k = A \cdot \exp \frac{-E_a}{KT} \quad (3.1)$$

avec k le coefficient de vitesse de la réaction, A un facteur pré-exponentiel, E_a l'énergie d'activation de la réaction en eV, K la constante de Boltzman en eV/K et T la température en degré Kelvin.

L'énergie d'activation est le facteur le plus important de cette équation qui permet de déterminer la vitesse de la réaction. Plus elle est petite, plus la réaction est rapide et plus elle est grande plus la réaction est lente.

La loi d'Arrhenius peut être appliquée à tous les systèmes où des réactions chimiques ont lieu. En particulier, elle a été adaptée dans le domaine des éléments de stockage de l'énergie électrique afin de pouvoir quantifier les dégradations des cellules en fonction de la température. En considérant que les causes majeures de dégradations des LIC sont chimiques, avec les réactions parasites, cette loi peut alors être adaptée afin de suivre leur vitesse de dégradation, elle-même proportionnelle à la vitesse des réactions prenant place à l'intérieur.

En appliquant le logarithme népérien à l'équation 3.1, on obtient une équation qui relie linéairement le taux de dégradation et la température. La pente de la courbe obtenue indique l'énergie d'activation, suivant l'équation 3.2.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{K} \cdot \frac{1}{T} \quad (3.2)$$

Comme à 3.8V pour la cellule LIC vieillie à -30°C les résultats ont donné une dégradation

positive de la capacité, la loi d'Arrhenius ne sera pas appliquée à cette tension.

Pour les tensions de 2.2V et 3V, les tracés d'Arrhenius qui leur sont associés sont présentés sur les figures 3.36 et 3.37.

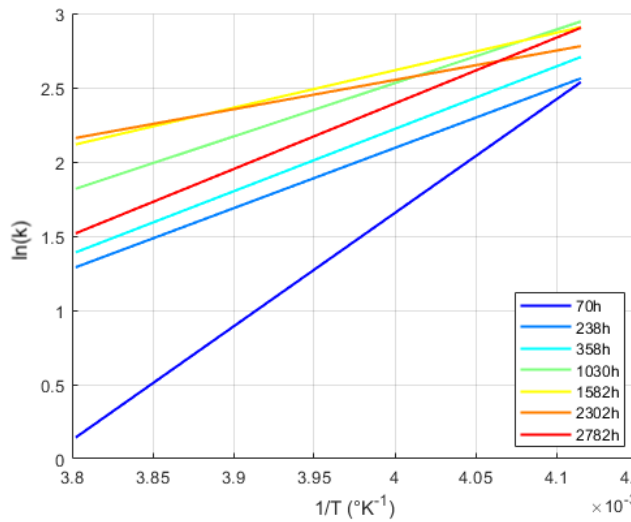


FIGURE 3.36 – Tracés d'Arrhenius à 2.2V pour le vieillissement calendaire à -10°C et -30°C

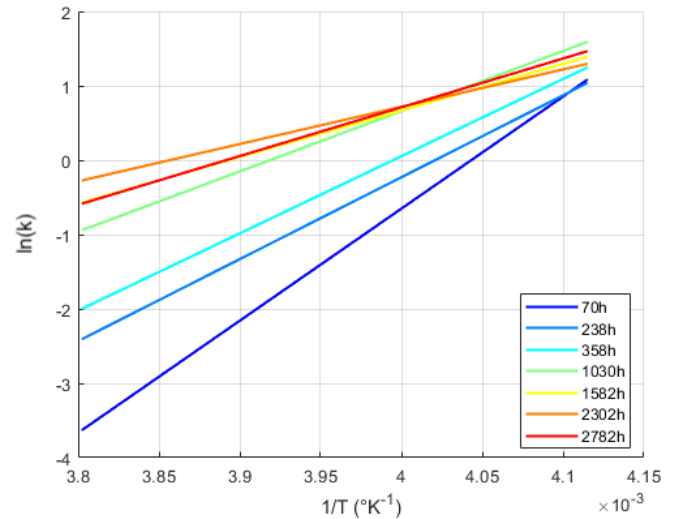


FIGURE 3.37 – Tracés d'Arrhenius à 3V pour le vieillissement calendaire à -10°C et -30°C

On observe qu'à partir de 236h de vieillissement, les courbes d'Arrhenius tendent à avoir la même pente, même si elles ne sont pas complètement parallèles. Ceci peut provenir du fait que les points n'ont pas été mesurés aux mêmes moments, donc une interpolation a été effectuée.

Malgré les erreurs éventuelles de mesure, on peut voir que les courbes ont des pentes ascendantes dans le sens contraire du sens habituel. Ceci induit à des énergies d'activation apparentes négatives. L'énergie d'activation moyenne calculée à partir des pentes des dégradations entre -10°C et -30°C à 2.2V étant égale à -0.29eV et celle à 3V est égale à -0.62eV. La pente inverse à celle trouvée à haute température [11] confirme le changement de processus de vieillissement qui entre en jeu aux températures négatives.

Pour confirmer cette tendance, il faudrait avoir des résultats de vieillissement à -30°C pour une durée de vieillissement plus longue.

3.2.5.2 Approche par isotherme de Langmuir

Cette méthode a été utilisée dans les travaux de R.Chaari [99] afin de quantifier les dégradations de la capacité des supercondensateurs, en supposant que le vieillissement calendaire est lié majoritairement à l'adsorption irréversible de gaz, voire d'autres espèces, à la surface du carbone actif, bouchant ainsi les pores et diminuant la surface active donc la capacité. La capacité perdue est décrite par l'équation 3.3. Cette même équation peut aussi être appliquée pour quantifier les dégradations de la résistance (cf. équation 3.4) puisque la réduction de la surface active participe à l'augmentation de la résistance interne.

$$\Delta C = \frac{a_c \cdot t}{1 + b_c \cdot t} \quad (3.3)$$

$$\Delta R = \frac{a_r \cdot t}{1 + b_r \cdot t} \quad (3.4)$$

a_c , b_c , a_r et b_r sont des constantes issues de la fusion des équations de Faraday et de Langmuir utilisées dans [99], t est le temps de vieillissement.

Afin de normaliser les valeurs obtenues, les équations 3.5 et 3.6 ont été utilisées pour homogénéiser les résultats mesurés pour tous les LIC, avec C_{init} et R_{init} les valeurs initiales de C et R mesurées et C_{norm} et R_{norm} les valeurs normalisées en %.

$$C_{norm} \% = \frac{C_{init} - \frac{a_c \cdot t}{1 + b_c \cdot t}}{C_{init}} * 100 \quad (3.5)$$

$$R_{norm} \% = \frac{R_{init} + \frac{a_r \cdot t}{1 + b_r \cdot t}}{R_{init}} * 100 \quad (3.6)$$

Comme indiqué par l'équation 1.11 et en supposant que la capacité du LIC est équivalente à celle de son électrode positive, on peut supposer que l'approche par isotherme de Langmuir peut convenir pour estimer les dégradations de la capacité et de la résistance des LIC, suivant les équations 3.3 et 3.4. Des calculs ont été effectués sur Matlab afin d'estimer les paramètres a_c , b_c , a_r et b_r pour tous les LIC vieillis en vieillissement calendaire.

Suivant la technique utilisée par R.German [15] pour vérifier la validité d'une loi de vieillissement, l'approche de Langmuir a été appliquée aux cellules pour trois temps de mesure donc trois approximations

- La première (Approx 1) prend en compte tout l'intervalle de temps réel de vieillissement.
- La deuxième (Approx 2) prend en compte 60% du temps de vieillissement.
- La troisième (Approx 3) prend en compte 80% du temps de vieillissement.

Le but de la 2^{ème} et la 3^{ème} approximation consiste à valider la loi de vieillissement en observant la concordance des prédictions sur le temps qui reste.

Le résultat des approximations utilisant l'approche par isotherme de Langmuir sur les cellules vieilles à -30°C sont données par les figures suivantes, 3.38, 3.40 et 3.42 pour la capacité et 3.39, 3.41 et 3.43 pour la résistance interne. Le fait que la température de la chambre thermique à -10°C ait changé pendant le vieillissement ne permet pas d'appliquer cette approche sur les cellules ayant vieilli à cette température compte tenu des résultats bruités.

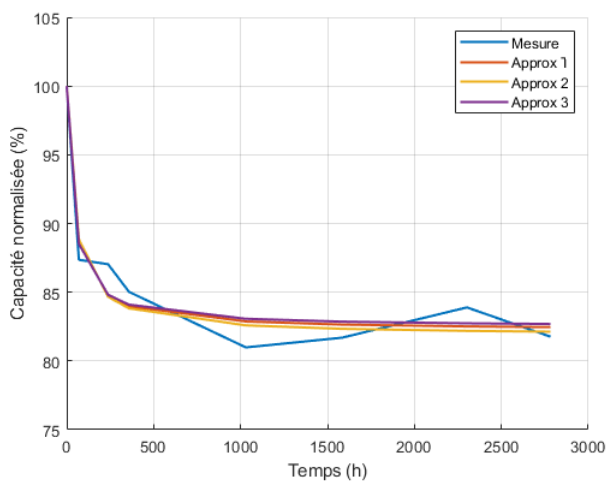


FIGURE 3.38 – Approximation de la capacité par isotherme de Langmuir à 2.2V

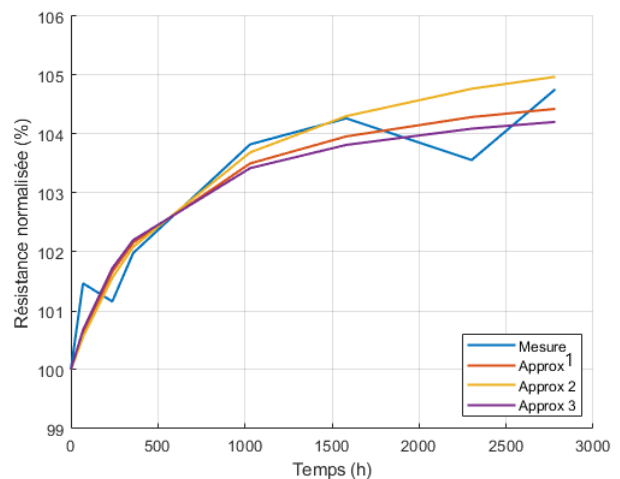


FIGURE 3.39 – Approximation de la résistance interne à 100mHz par isotherme de Langmuir à 2.2V

Pour les variations de la capacité, à part celles au vieillissement de 3.8V qui augmente au lieu de baisser, les trois approximations semblent suivre correctement l'évolution de la

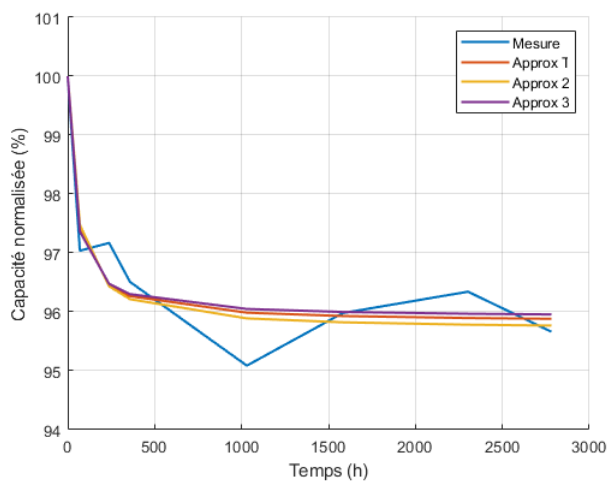


FIGURE 3.40 – Approximation de la capacité par isotherme de Langmuir à 3V

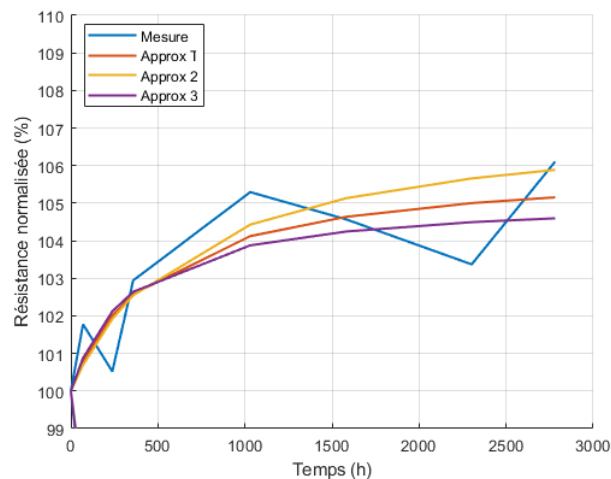


FIGURE 3.41 – Approximation de la résistance interne à 100mHz par isotherme de Langmuir à 3V

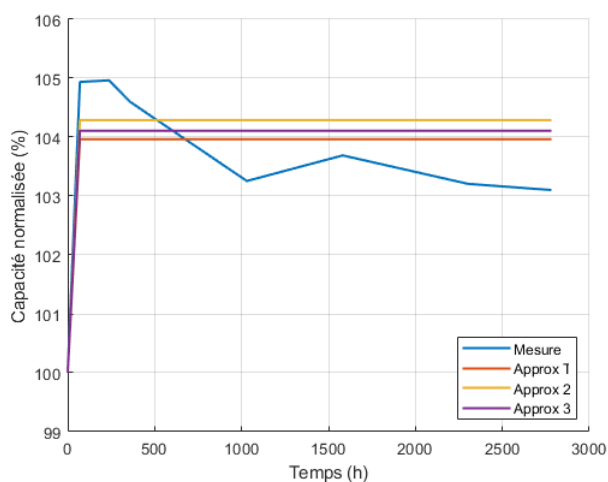


FIGURE 3.42 – Approximation de la capacité par isotherme de Langmuir à 3.8V

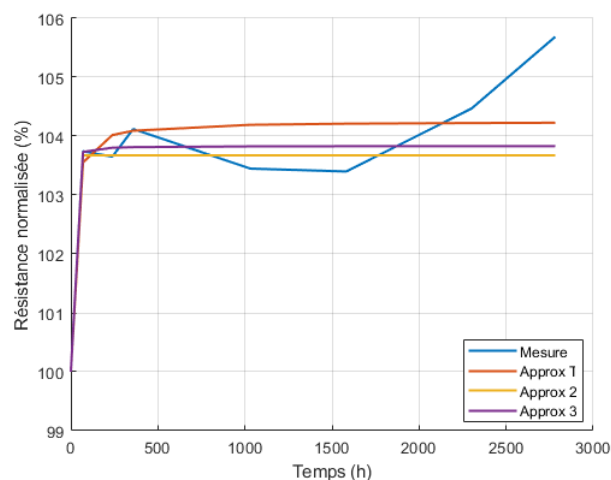


FIGURE 3.43 – Approximation de la résistance interne à 100mHz par isotherme de Langmuir à 3.8V

dégradation de C (cf. figures 3.38 et 3.40). La différence entre les trois approximations est très faible et le résultat traduit une moyenne de la courbe mesurée. Par contre, pour la résistance, les trois approximations ne sont pas toujours équivalentes. L'approximation n'utilisant que 60% du temps de vieillissement s'éloigne à la fin du vieillissement à 2.2V et 3V. Ceci peut être dû à la forme non monotone de la courbe mesurée. D'une manière générale, cette loi de vieillissement se basant sur une approche par isotherme de Langmuir peut être consi-

	a_c	b_c	R_c^2	a_r	b_r	R_r^2
2.2V 100%	0.85	0.03	0.94	5.04e-06	1.95e-3	0.91
2.2V 60%	0.79	0.02	0.95	4.30e-06	1.4e-3	0.92
3V 100%	1.03	0.02	0.89	4.6e-06	2.1e-3	0.76
3V 60%	0.92	0.02	0.89	4.00e-06	1.45e-3	0.81
3.8V 100%	- 2.30e+04	3.57e+02	0.80	9.53e-05	0.07	0.81
3.8V 60%	- 2.05e+04	2.93e+02	0.98	3.40	3.02e+03	0.97

TABLE 3.2 – Valeurs des variables a_c , b_c , a_r et b_r avec les coefficients de détermination

dérée pour le suivi du vieillissement calendaire des LIC, mais sa validité dépend de la forme des courbes mesurées, surtout pour la résistance interne. Par contre, cette approche ne peut être utilisée dans le cas d'arrêt de la température de vieillissement donc elle n'est pas généralisable.

3.2.5.3 Modèle de vieillissement se basant sur la croissance de la couche à l'interface électrode/électrolyte

Dans [15], une loi de vieillissement calendaire a été utilisée, en modélisant l'évolution des dégradations de la capacité et de la résistance interne en fonction de la racine carrée du temps, suivant les formules modélisant les valeurs normalisées de C et R. Cette loi se base sur les travaux de Wagner qui stipule qu'au cours du vieillissement, une couche d'oxydation se crée à l'interface de l'électrode des supercondensateurs dont la cinétique suit une loi en racine carrée en fonction du temps, selon les équations 3.7 qui mesure les dégradations normalisées de la capacité et 3.8 qui mesure celles de la résistance interne.

$$C_{norm} \% = \frac{C_{init} - A_c \sqrt{t}}{C_{init}} * 100 \quad (3.7)$$

$$R_{norm} \% = \frac{R_{init} + A_r \sqrt{t}}{R_{init}} * 100 \quad (3.8)$$

Cette loi peut aussi être extrapolée pour les batteries lithium-ion où une couche SEI à l'interface électrode/ électrolyte voit son épaisseur augmenter au fur et mesure du vieillissement [101]. La vitesse d'augmentation de l'épaisseur peut aussi être modélisée avec la même fonction en racine carrée, indiquant une forte dégradation au début du vieillissement, puis une vitesse de dégradation moins importante.

Cette loi pour les supercondensateurs a été utilisée dans [15] et les résultats obtenus permettaient de bien prédire l'avancement du vieillissement de ces composants.

Pour les LIC, composants hybrides, cette loi se basant sur la croissance des couches sur les interfaces électrode/ électrolyte peut très bien convenir puisque d'un côté, la couche SEI sur le graphite est sujette à la croissance comme pour les batteries, et de l'autre côté, une couche d'oxydation peut se créer sur l'électrode en carbone comme pour les supercondensateurs.

Le résultat de l'application de cette loi est donné par les figures 3.44, 3.46 et 3.48 pour la capacité et 3.45, 3.47 et 3.49 pour la résistance interne, pour les cellules LIC vieilles à -30°C par souci de comparaison avec l'approche par isotherme de Langmuir. Les temps pour la simulation sont choisis de la même manière que le paragraphe précédent avec un essai à $t=100\%$, $t=60\%$ et $t=80\%$.

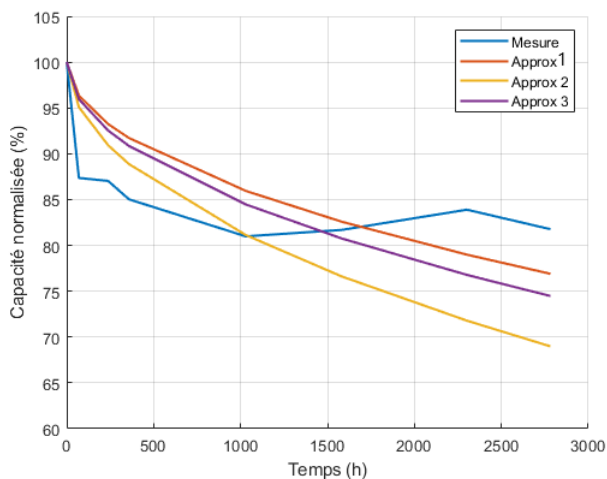


FIGURE 3.44 – Approximation de la capacité par la croissance des couches de passivation à 2.2V

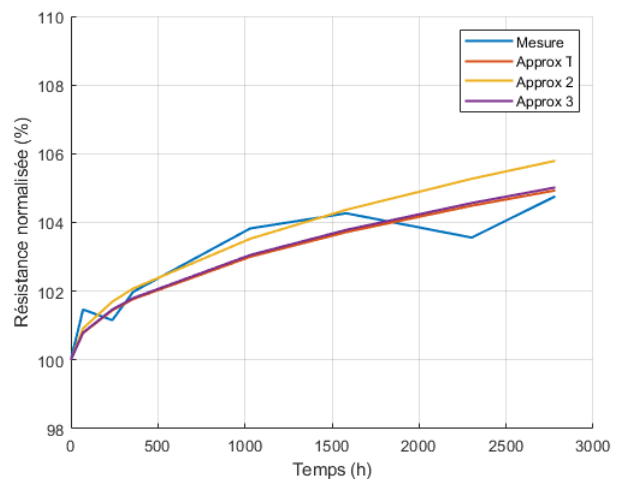


FIGURE 3.45 – Approximation de la résistance interne à 100mHz par la croissance des couches de passivation à 2.2V

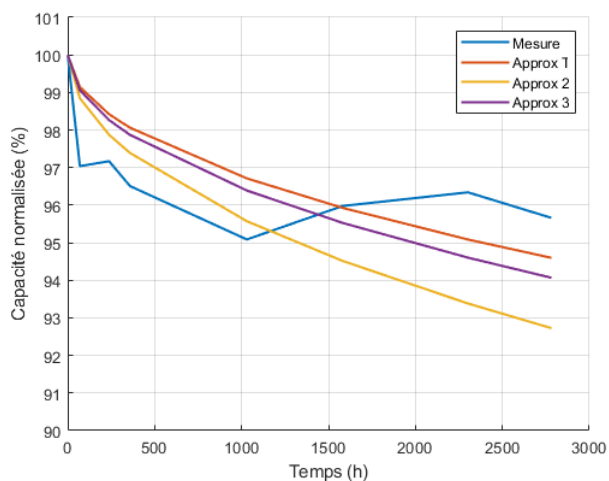


FIGURE 3.46 – Approximation de la capacité par la croissance des couches de passivation à 3V

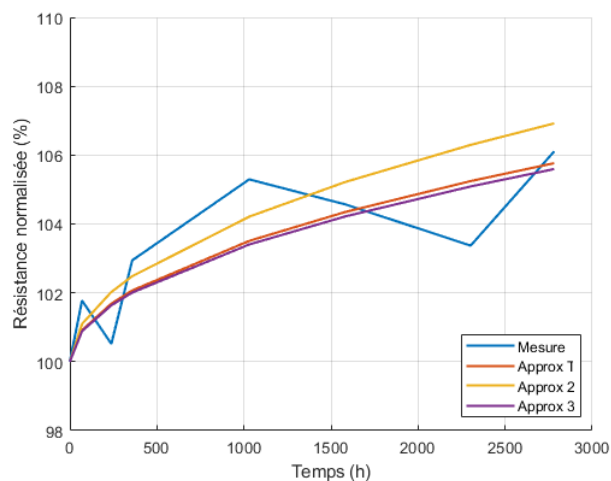


FIGURE 3.47 – Approximation de la résistance interne à 100MHz par la croissance des couches de passivation à 3V

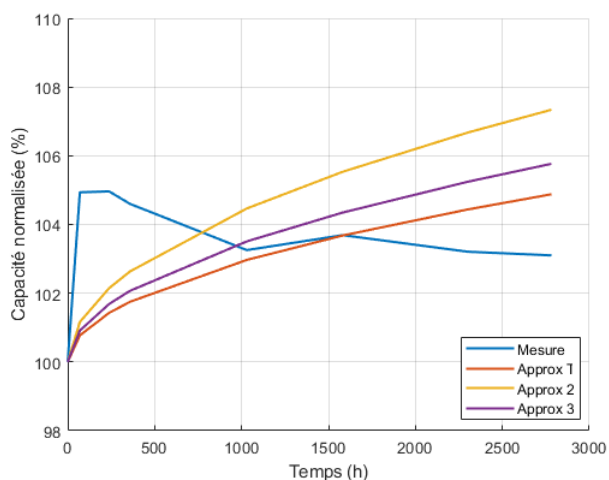


FIGURE 3.48 – Approximation de la capacité par la croissance des couches de passivation à 3.8V

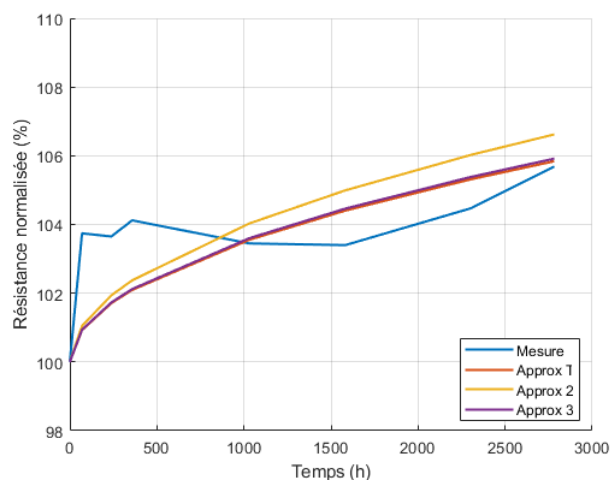


FIGURE 3.49 – Approximation de la résistance interne à 100MHz par la croissance des couches de passivation à 3.8V

On observe sur ces figures que l'approximation des courbes ne suit pas correctement l'évolution de la capacité et la résistance, les courbes d'approximation divergent et s'éloignent de la vraie trajectoire de vieillissement, surtout pour les courbes de prédiction avec $t=60\%$ du temps de vieillissement. Cette méthode contrairement à la méthode des isothermes de Langmuir, ne semble pas pouvoir être appliquée aux LIC aux températures de vieillissement négatives.

3.2.6 Conclusion sur le vieillissement calendaire à température négative

Dans ce chapitre, le vieillissement calendaire en "floating charge" des LIC 2300F a été étudié pour deux températures de vieillissement différentes, -10°C et -30°C . Le tableau 3.3 résume les hypothèses des mécanismes de vieillissement ayant eu lieu sur les électrodes positives et négatives.

Les dégradations sont moindres qu'à haute température, car la cinétique des réactions principales et parasites est lente. Contrairement à ce qui était attendu, les dégradations de la capacité sont bien présentes surtout à 2.2V, donc à la tension minimale de fonctionnement des LIC. À haute température, la capacité du LIC est équivalente à celle de l'électrode positive car la capacité de l'électrode négative est très grande, à température négative, cette capacité baisse à cause d'une hausse du potentiel de l'électrode négative. De ce fait, la capacité du LIC devient limitée à cause de celle de son électrode négative. Ceci se retrouve surtout à 2.2V où le taux de lithiation de l'électrode négative est très faible.

Électrode concernée	Mécanisme de vieillissement	Grandeur affectée
Électrode positive	Bouchage des pores dû aux réactions parasites, faible mais présent	La capacité de stockage et la résistance
Électrode négative	Pas d'évolution de la couche SEI mais diffusion très limitée et augmentation du potentiel de l'électrode menant à une baisse de capacité	La capacité de stockage et la résistance interne

TABLE 3.3 – Résumé sur le vieillissement calendaire

Les dégradations sur l'électrode positive se répercutent surtout à travers les dégradations de la capacité, et ceux liés à l'électrode négative se retrouvent avec l'augmentation assez importante de la résistance interne.

Les lois de vieillissement établies montrent que la loi se basant sur l'augmentation de

l'épaisseur des interfaces électrodes/électrolyte n'est pas adaptée dans le cas des LIC vieillis, mais que celle qui se base sur la diminution de la surface active est valable, car il y a moins d'ions qui sont adsorbés à la surface de l'électrode positive.

Dans le chapitre suivant, le vieillissement en cyclage aux mêmes températures de vieillissement est traité, afin d'observer la similarité et les différences entre les deux types de vieillissement sur l'évolution des dégradations des LIC.

Chapitre 4

Vieillessement en cyclage des lithium-ion capacitors

4.1 Introduction au vieillissement en cyclage des LIC

Les systèmes de stockage de l'énergie électrique tels que les LIC spécifiquement, ont une durée de vie normale très longue qui se comptabilise en centaine de milliers de cycles [16] s'ils ne sont pas confrontés à des conditions extrêmes lors de leur utilisation dans les applications industrielles. De plus, cette durée de vie dépend fortement des conditions d'utilisation des éléments. Les applications liées au transport sont souvent utilisées pour observer les dégradations des batteries lithium-ion [102] ou des supercondensateurs [99]. Afin de quantifier l'évolution de leurs paramètres internes en fonction du vieillissement, il est nécessaire d'accélérer la survenue de leur fin de vie en laboratoire en leur appliquant des conditions de stress qui se manifestent généralement par des cycles de courants ou de puissance forts et des températures hautes. Les résultats obtenus sont ensuite extrapolés pour déterminer la fin de vie des cellules dans des conditions normales d'utilisation en élaborant des lois de vieillissement. Cette étude est très importante en amont de l'utilisation des cellules de stockage dans des applications industrielles, car elle donne une idée de leur évolution au cours du temps, ce qui peut permettre de prédire leur fin de vie et d'envisager

d'éventuelles maintenances avant d'arriver à la défaillance des systèmes.

Le vieillissement des éléments de stockage dépend fortement des conditions de test, c'est-à-dire du cycle de courant ou de puissance appliqué et de la température ambiante de test. Pour le courant, non seulement la valeur maximale appliquée est importante, mais aussi la valeur du courant efficace, en plus de l'existence ou non de période de repos qui permettent une relaxation de la tension.

Après l'étude bibliographique concernant le vieillissement en cyclage des cellules LIC, il s'est avéré que les travaux sur cet aspect sont encore limités. Trois études majeures connues traitent de manière approfondie de ce sujet. Dans [11], les LIC sont cyclés sur trois fenêtres de tensions différentes, pour un courant de charge et de décharge constant égal à 100A et une température haute égale à 45°C. Ces tests ont montré que la fenêtre de tension entre 2.2V et 3V est celle qui détériore le plus les LIC, car à ces tensions, le fonctionnement du LIC est semblable à celui des batteries lithium-ion. Les deux autres travaux traitent du vieillissement des LIC sur une gamme plus large de température, allant jusqu'à 0°C. Dans [59, 58], les LIC sont étudiés afin d'observer leur comportement en remplacement des batteries lithium-ion dans des petits vaisseaux spatiaux. Il s'avère que jusqu'à cette température, les LIC ont un rendement bien meilleur que celui des batteries lithium-ion avec une perte de capacité bien moins importante. Malgré le manque de travaux sur le vieillissement des supercondensateurs classiques (SC) à basse température, une étude antérieure des mêmes auteurs [103] a étudié le vieillissement des SC à 0°C pour le même cycle et il s'avère que les LIC ont une meilleure rétention de capacité.

Dans [61], les LIC ont été testés avec différents profils de véhicules électriques en remplacement ou en hybridation avec des batteries lithium-ion. Il a été observé que le cyclage à 25°C était celui qui dégradait le moins les LIC pour tous les cycles de courants utilisés, qu'il soit rapide ou lent. À la plus basse température testée de 0°C, la dégradation de la capacité reste équivalente aux autres températures, mais l'augmentation de la résistance est plus importante, surtout pour des cycles de courants lents, car la basse température rend le transport des ions moins fluide.

Une étude très intéressante non dédiée au vieillissement examine l'hybridation d'une batterie lithium-ion d'un côté avec un supercondensateur classique et d'un autre avec un supercondensateur LIC [104] pour un test avec un profil de courant de voiture électrique à différentes températures allant jusqu'à -20°C . L'étude conclut que l'hybridation avec le SC ne permet pas d'obtenir de l'énergie en dessous de 0°C alors que l'hybridation avec le LIC permet de délivrer de l'énergie même à -20°C . Il est donc intéressant d'observer la réponse du LIC seul sur du long terme afin de quantifier sa tenue dans des conditions extrêmes pour une éventuelle hybridation avec les batteries lithium-ion.

Au vu du manque d'étude traitant du vieillissement des LIC à des températures inférieures à 0°C , nous avons choisi d'effectuer des tests de vieillissement en cyclage à deux températures négatives. Une première à -10°C est considérée comme clémente, car les LIC ne sont pas à la limite de leur capacité et leur température interne augmente relativement vite avec le cyclage, ce qui peut leur permettre de fonctionner dans leur zone de confort. La deuxième température choisie est plus extrême puisqu'à la limite de la gamme de température acceptée par les LIC JSR Micro, soit -30°C . À cette température, les cellules ont bien plus de mal à fonctionner correctement, le but est alors de tester cette limite afin de la comparer avec celle des batteries [105] et des supercondensateurs.

Avec le résultat des deux essais de vieillissement à deux températures différentes, mais un même processus de cyclage, nous allons essayer d'établir la loi de vieillissement des cellules LIC à température négative et de la comparer à celle établie pour une température positive [106], si toutefois cela s'avère possible.

4.2 Processus expérimental

Le vieillissement en cyclage, comme c'était le cas pour le vieillissement calendaire, a été appliqué sur plusieurs éléments de LIC JM Energy [12].

La matrice des cellules utilisées pour chaque température et type de vieillissement est présentée dans le tableau 4.1. Deux températures ambiantes différentes ont été utilisées,

-10°C et -30°C. À la température de -10°C, deux essais ont été effectués. Dans le premier essai en cyclage, le courant appliqué est continu, alors que le courant du deuxième essai est alterné entre une phase d'application de courant et une phase de repos. Pour chaque essai, trois cellules LIC JSR ULTIMO 3300F mises en série ont été utilisées, reliées entre elles par une barre de cuivre.

	Essai continu -10°C	Essai alterné -10°C	Essai alterné -30°C
Température ambiante	-10°C	-10°C	-30°C
Nombre de LIC	3	3	3
Nomination	JSR10 cont (1,2,3)	JSR10 alter (1,2,3)	JSR30 alter(1,2,3)

TABLE 4.1 – Matrice des cellules utilisées dans les tests

4.2.1 Mesures physiques et caractérisations périodiques

4.2.1.1 Mesures physiques

Avant le début du cyclage, des mesures des caractéristiques physiques (masse et dimensions) des cellules testées ont été effectuées afin de pouvoir les comparer avec celles à la fin du cyclage. Ceci peut permettre d'observer les changements de morphologie tels que les gonflements ou les déformations qui peuvent indiquer un dégagement gazeux. La différence de masse peut être reliée à la perte de matière, consommée lors du vieillissement. La masse des cellules est pesée à l'aide d'une balance numérique étalonnée et les mesures métriques sont prises avec un étrier digital suivant les emplacements de mesure détaillés sur la figure 4.1.

Pour les tests de vieillissement en cyclage à -10°C alterné, les cellules LIC ne proviennent pas toutes de la même série de production, une différence dans la masse a été observée (deux cellules d'une même série JSR10-1 et JSR10-3 ayant une masse moyenne de 349g et une cellule d'une série différente JSR10-2 pesant 320g). Leurs dimensions sont, elles, équivalentes. Les trois cellules en cyclage à -30°C proviennent toutes de la même série de fabrication donc très peu de différences physiques sont observables entre elles. Les

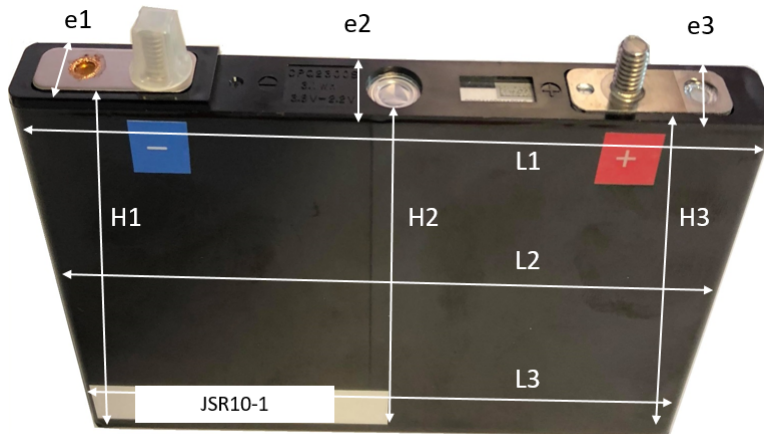


FIGURE 4.1 – Points de mesure des dimensions de chaque LIC

mesures physiques moyennes de tous les LIC sont présentées dans le tableau 4.2.

Cellules	Masse (g)	H1 (mm)	H2 (mm)	H3 (mm)	L1 (mm)	L2 (mm)	L3 (mm)	e1 (mm)	e2 (mm)	e3 (mm)
JSR10 cont	320.1	95.5	93.3	93.5	150.1	150.3	150.2	15.6	15.4	15.4
JSR10 al-ter	349/320	96.1	93.3	94.0	150.0	150.1	150.0	15.7	15.6	15.7
JSR30 al-ter	348.8	92.0	89.3	89.9	150.2	105.4	150.2	15.0	15.3	15.3

TABLE 4.2 – Mesures physiques moyennes avant cyclage des cellules de test

4.2.1.2 Caractérisation temporelle et fréquentielle

Afin de pouvoir suivre l'évolution des paramètres internes des cellules en cyclage, des caractérisations électrochimiques et électriques ont été effectuées. Elles sont divisées en deux types :

- Les caractérisations électriques temporelles : elles ont été réalisées en continu et en temps réel puisque le courant et la tension des cellules ont été enregistrés tout au long du cyclage.
- Les caractérisations électrochimiques fréquentielles : utilisant les mesures EIS, elles ont été réalisées périodiquement, lorsque nécessaire. Les mesures EIS ont été effectuées pour deux températures différentes :

- À 25°C au départ, à la fin et après des périodes d'arrêt forcées du cyclage.
- À la température de vieillissement (-10°C et -30°C), plus fréquemment.

Le séquençage temporel de ces caractérisations est illustré sur la figure 4.2.

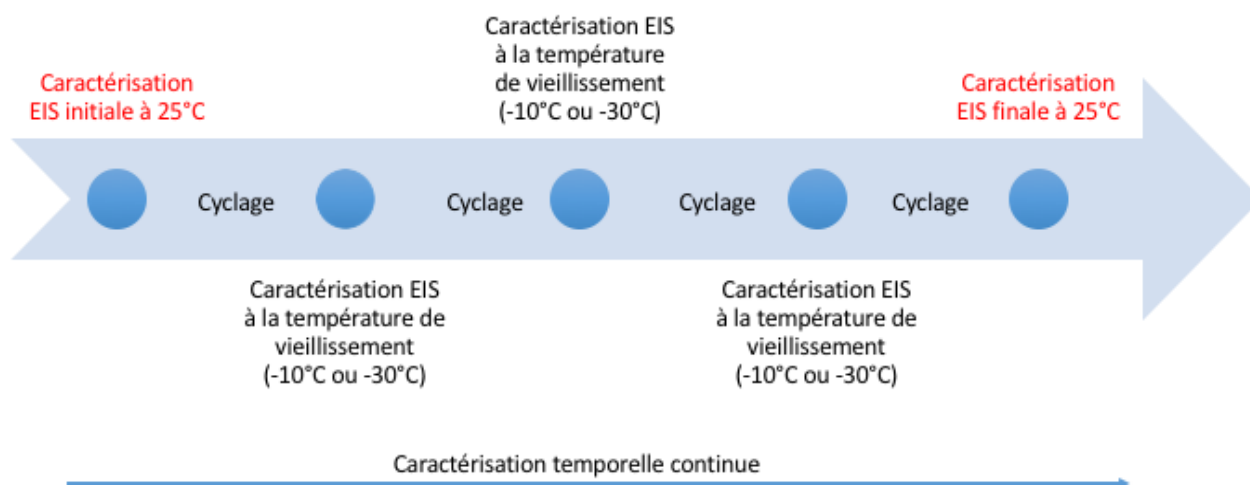


FIGURE 4.2 – Séquençage temporel des caractérisations temporelles et fréquentielles

Par ailleurs, des mesures de la température de surface pour chaque cellule ont été effectuées en plaçant un thermocouple de type K au centre d'une face de chaque LIC. Pour les LIC vieillissant à -10°C, des thermocouples du même type ont été installés du côté des bornes négatives, mais leur fiabilité est limitée du fait de la proximité immédiate avec les barres de cuivre reliant les LIC entre eux, qui chauffent. Ces thermocouples n'ont donc pas été installés pour les cellules vieillissant à -30°C.

Les cellules en série ont été placées dans les chambres thermiques (spécifiées dans le paragraphe suivant) en veillant à avoir une circulation d'air suffisamment homogène entre elles. Pour ce faire, elles ont été placées avec la face la plus large parallèle au flux d'air, comme le montre la figure 4.3.

4.2.2 Composition du banc de cyclage

Le banc de cyclage est composé de plusieurs parties, illustré sur la figure 4.4 et détaillé ci-après :

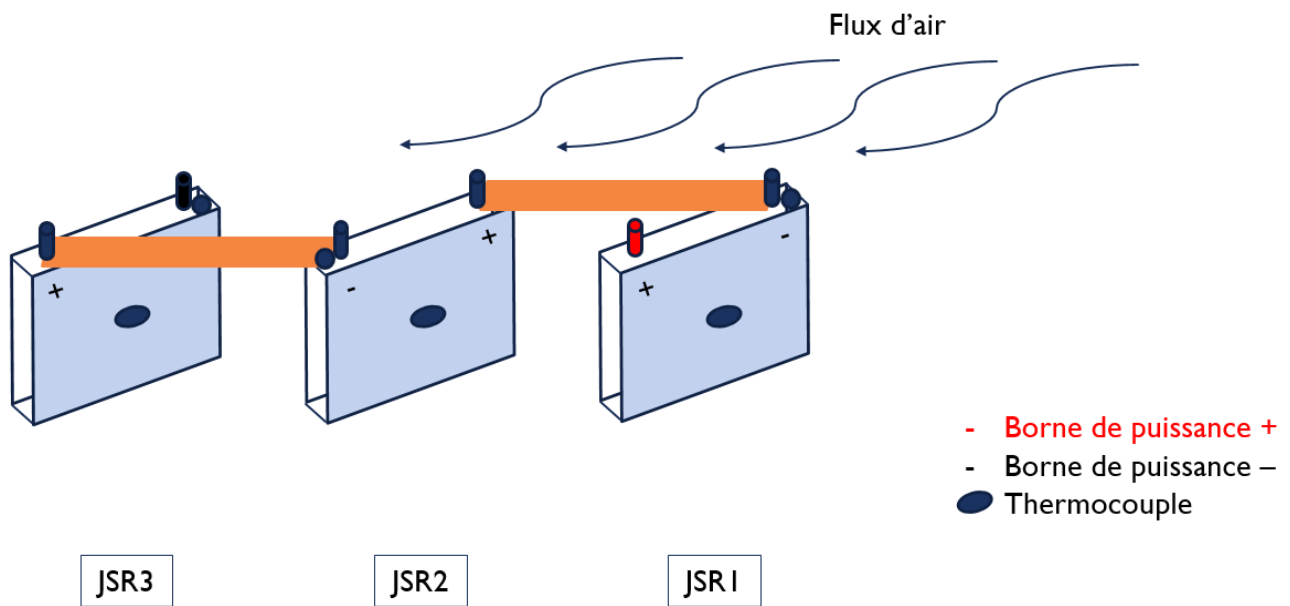


FIGURE 4.3 – Position des LIC dans la chambre thermique et flux d'air

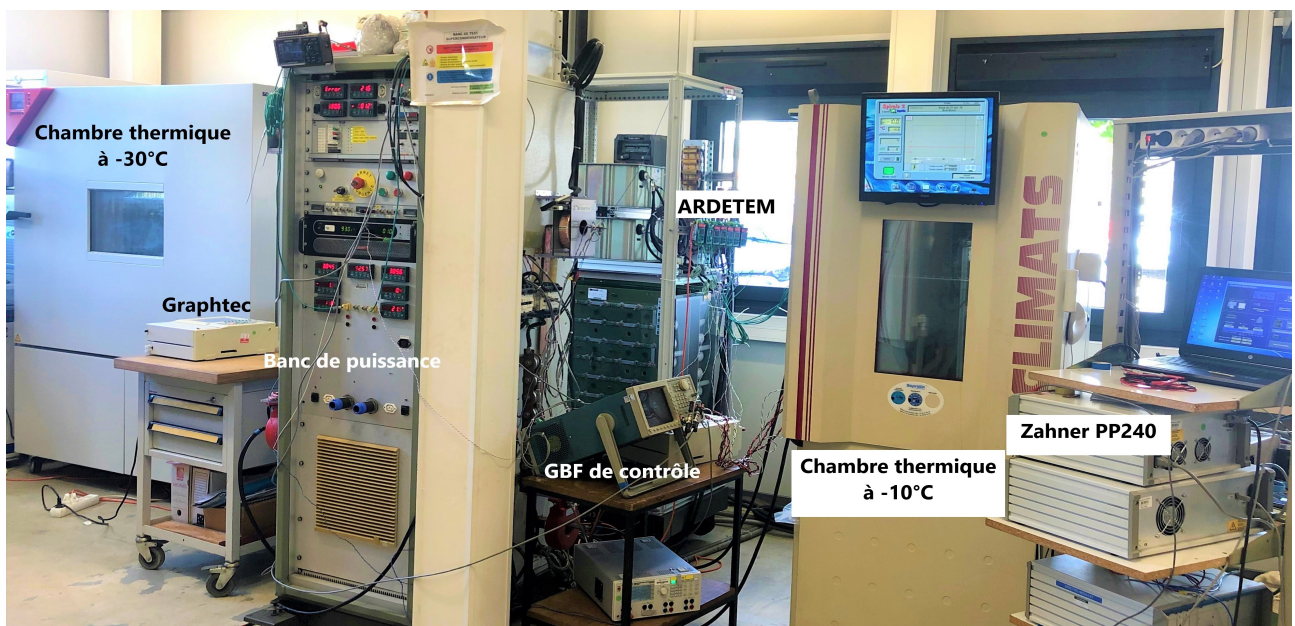


FIGURE 4.4 – Composition du banc de cyclage complet

- Le banc de puissance, conçu au sein du laboratoire pour un projet antérieur de vieillissement de supercondensateurs permet l'application d'un courant fort en charge et en décharge. Cependant, il nécessite un contrôle externe qui lui fournit la forme ainsi que la valeur du courant à appliquer.
- Une source GBF permet d'imposer la commande de courant au banc de puissance.

La source utilisée permet de créer différents profils de commande.

- Deux chambres thermiques différentes permettent de réguler la température ambiante de vieillissement.
- Deux enregistreurs Graphtec avec 16 voies chacun permettent l'observation en temps réel et l'enregistrement des données de tous les LIC en test. Ainsi, les tensions des trois cellules en cyclage ainsi que leur courant et les températures à leurs surfaces sont surveillés en continu.

Comme le banc de puissance ne permet pas un contrôle de la tension, des boîtiers analogiques Ardetem ont été rajoutés afin de sécuriser les LIC en appliquant des limites basse et haute de tension ce qui permet de déterminer précisément la fin de la charge et de la décharge.

4.2.3 Choix du cycle de courant

Le vieillissement à -10°C ayant été initié en premier, la mise en place du protocole de cyclage a été choisie en fonction de cette température. Ensuite, des vérifications ont été effectuées afin de valider le test à -30°C .

Le vieillissement en cyclage des cellules LIC est un sujet encore peu développé dans la littérature. Les travaux qui ont été menés utilisent souvent un cycle simple de charge/décharge à courant constant [11, 59]. Les cycles utilisés ne sont pas représentatifs d'une application potentielle pour les LIC. Néanmoins, très récemment, une nouvelle étude sur le vieillissement a été publiée, utilisant des cycles de fonctionnement de voitures électriques, pour trois cas différents : avec des LIC remplaçant complètement les batteries lithium-ion, en hybridation pour la récupération lors des phases de freinages, ou alors en tant qu'éléments de stockage de secours "back-up" [61]. Seulement, la méthode de suivi du vieillissement de ce travail ne permet pas une comparaison globale avec notre travail, car seules les mesures temporelles sont utilisées pour quantifier les dégradations, les mesures EIS n'ayant pas été utilisées.

Afin d'accélérer le vieillissement et d'observer l'effet d'une application de transport, nous

avons choisi d'appliquer un cycle d'alterno-démarrreur de voiture hybride (fonction Stop/Start) qui a déjà été utilisé au sein du laboratoire lors d'une précédente application [107] pour suivre le vieillissement de supercondensateurs classiques [108]. Le cycle de courant ainsi que la réponse en tension d'une cellule LIC sont représentés sur la figure 4.5. Ce cycle est composé d'une phase de décharge avec un premier pic de courant (1) pour activer la fonction, suivie d'une pause (2) puis d'un deuxième pic (3) simulant le redémarrage du moteur thermique suivi d'une décharge complète (4) jusqu'à la tension minimale de 2.2V. Après une deuxième pause (5), le freinage récupératif permet de charger (6) les LIC jusqu'à leur tension maximale de 3.8V avant une dernière phase de pause (7). Il est à noter que la durée totale du cycle est constante égale à 97s, les périodes de repos ainsi que les deux pics de décharge ont aussi une durée fixe. Par contre les durées de la charge et de la décharge totales sont variables et ne sont limitées que par les valeurs maximales et minimales de la tension des cellules. La diminution des temps de charge et de décharge pendant le vieillissement est liée à la variation de la capacité de stockage.

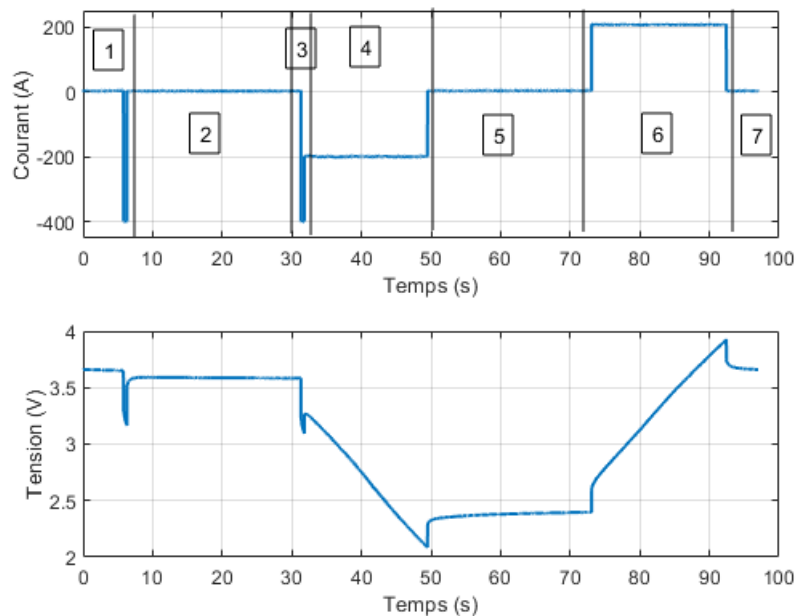


FIGURE 4.5 – Cycle de courant et réponse en tension

On a choisi d'appliquer un courant avec des valeurs de paliers constantes. Plusieurs essais ont été effectués pour déterminer les valeurs qui permettent d'obtenir une charge

et une décharge entières à -10°C tout en ayant des courants d'amplitude suffisamment forte pour accélérer au mieux le vieillissement. Le choix s'est porté sur 200A en charge et en décharge, avec les pics de décharge à 400A. La valeur efficace du courant varie en fonction du vieillissement considéré, mais reste suffisamment importante pour l'accélérer. Après un test sur les cellules LIC mises à la température de -30°C , les valeurs de courant ci-dessus ont été validées. Il a tout de même fallu augmenter les seuils de tension maximale et minimale pour contrer la chute de tension causée par la croissance de la résistance interne entre -10°C et -30°C .

4.2.4 Choix du macro-cycle de température

Le cyclage en courant provoque une augmentation de la température interne des LIC due aux pertes par effet Joule proportionnelles à la résistance interne. À basse température, la résistance interne des LIC est bien plus importante qu'à haute température (cf. figure 2.29 du paragraphe 2.1.4.3 montrant l'évolution de la résistance ohmique d'une cellule LIC neuve en fonction de la température), provoquant ainsi une hausse importante de la température interne des cellules.

Ainsi, si la température ambiante de la chambre thermique est à -10°C et qu'un courant de cyclage continu est appliqué, la température de la cellule LIC augmente jusqu'à 25°C , température à laquelle les dégradations sont très faibles, ce que le test en cyclage continu a démontré. Pour éviter cela, on a choisi pour le protocole expérimental, d'alterner une phase de cyclage et une phase de repos. Ainsi, la température des LIC bascule entre -10°C au repos et au début du cyclage et une moyenne de 25°C au bout de quelques cycles tout au long du vieillissement. Les périodes de cyclage et de repos choisies ont une durée d'une heure chacune. La période de cyclage comporte 37 cycles de courant. Les deux heures consécutives seront appelées macro-cycle de température dans la suite. Un macro-cycle est représenté sur les figures 4.6 et 4.7, avec les LIC placés respectivement dans une chambre thermique à -10°C et -30°C .

Pour les LIC à -30°C , même si leur résistance interne est plus grande qu'à -10°C , leur

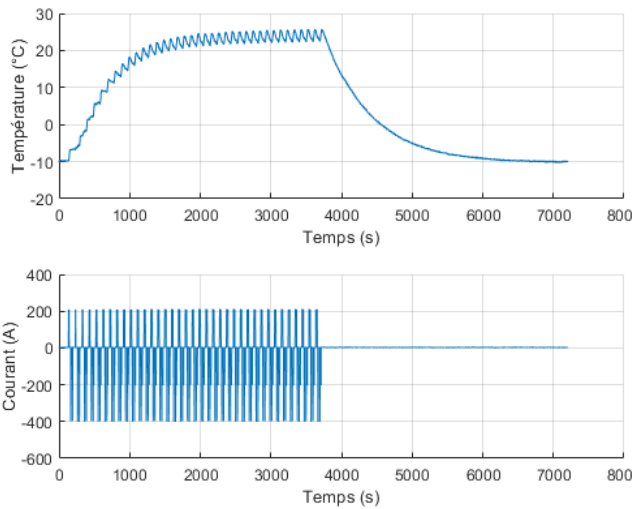


FIGURE 4.6 – Macro-cycle de température et courant associé avec une température ambiante à -10°C

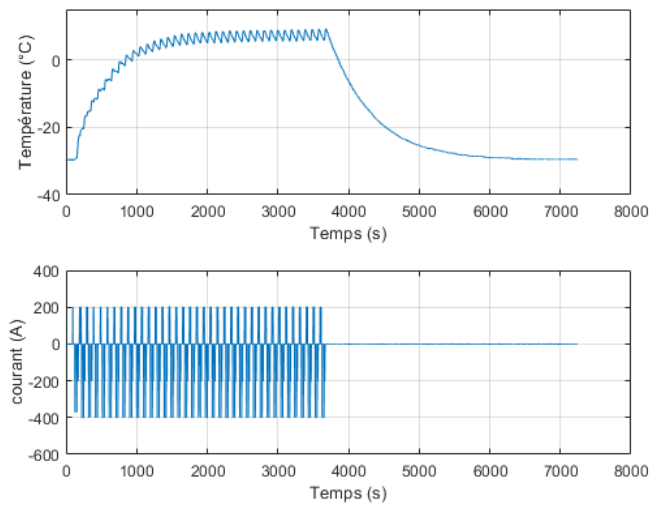


FIGURE 4.7 – Macro-cycle de température et courant associé avec une température ambiante à -30°C

température interne n'augmente pas autant, car les durées de charge et de décharge à cette température sont bien moins longues donc les pertes thermiques moins importantes. Ainsi, les températures des cellules dans la chambre thermique à -30°C augmentent jusqu'à 6°C au début du cyclage, mais la température maximale baisse rapidement pour arriver à -5°C après 379 heures de cyclage effectif. Pour les cellules vieillissantes à -10°C , leur température augmente de 3° maximum après 1865 heures de cyclage. Par contre, la température ne se stabilise plus à la fin de chaque heure. Les figures représentant l'évolution de la température des boîtiers des LIC seront présentées plus tard dans ce chapitre.

Récapitulations des dénominations concernant les cycles utilisées par la suite :

- Un cycle de courant est un seul cycle de courant d'une durée de 97s,
- Un macro-cycle de courant comprend 37 cycles de courant consécutifs,
- Un macro-cycle de température comprend un macro-cycle de courant suivi d'une heure de repos.

4.3 Résultats du vieillissement

4.3.1 Processus de vieillissement

Au vu de la composition hybride des supercondensateurs LIC, il est attendu que lors de leur vieillissement, des processus de vieillissement spécifiques aux batteries lithium-ion [109] et aux supercondensateurs conventionnels [110] surviennent sur chacune des électrodes respectivement négative et positive.

Parmi ces processus se trouve la perte de matière active affectant toute la cellule. En effet, elle peut concerner l'électrode positive en carbone actif avec la diminution de sa surface active en raison du bouchage des pores, mais aussi l'électrode négative en graphite avec des déformations qu'elle peut subir ainsi que l'isolement de particules de graphite [111]. Ce processus peut être noté LAM pour "Loss of Active Material". Le deuxième processus qui affecte aussi la cellule entière est la perte de lithium cyclable LLI ("Loss of Lithium Inventory") [43]. À l'état neuf, les ions Li^+ dans les LIC se trouvent à l'état ionique dans l'électrolyte, provenant du LiPF_6^- ou bien intercalés dans l'électrode en graphite pré-lithiée. Lors du cyclage, les Li^+ peuvent réagir avec plusieurs éléments, en parallèle avec la réaction principale d'oxydo-réduction. Ces réactions parasites consomment alors les ions Li^+ d'une façon irréversible faisant ainsi baisser leur taux dans l'électrolyte. Plus l'électrolyte est pauvre en ions Li^+ , plus les ions sont arrachés à l'électrode négative afin de conserver la neutralité de l'électrolyte, faisant ainsi augmenter son potentiel vs. Li/Li^+ et baisser sa capacité. Parmi les réactions parasites, il y a la réaction des ions Li^+ avec les groupes fonctionnels sur l'électrode positive, ainsi que leur consommation par la couche SEI sur l'électrode négative qui voit son épaisseur augmenter.

Dans des conditions spécifiques de fonctionnement, une autre cause de perte de lithium cyclable peut apparaître. Cette dégradation très répandue dans les batteries lithium-ion à température négative est dénommée le "lithium plating" [112] et se manifeste par un dépôt de lithium solide sur l'électrode négative. La condition la plus favorable au "lithium plating" est la charge des cellules à température négative. Dans cette condition, il est très difficile

de l'éviter [28]. Une autre cause est l'application de courant fort pour charger les composants de stockage. En effet, pendant la charge, les ions Li^+ s'intercalent dans l'électrode négative. Les étapes d'intercalation sont nombreuses, en commençant par la diffusion des ions dans l'électrolyte et en finissant par leur diffusion dans la partie solide de l'électrode. Or, la première partie est bien plus rapide que la dernière. En utilisant un courant fort, les ions se retrouvent alors accumulés à l'interface électrolyte/électrode créant une saturation de gradient d'ions Li^+ qui augmente ainsi la probabilité de leur dépôt sur l'électrode sans s'y intercaler [28]. De plus, plus la température est basse, plus la diffusion dans le graphite est lente, avec un coefficient de diffusion qui suit une loi d'Arrhenius en fonction de la température [79], favorisant alors le "lithium plating". De plus, de par la construction du LIC et les méthodes de stabilisation de l'électrode négative, il a été démontré que le processus de "lithium plating" arrive facilement sur les LIC [113]. D'ailleurs, ce dépôt a même été observé pour des LIC vieillies en calendrier à haute température [106].

En plus des effets directs du vieillissement par cyclage, des effets liés au fonctionnement en température négative peuvent apparaître. Avec des températures inférieures à 0°C , la conductivité ionique baisse considérablement [114] et la capacité stockée diminue surtout sur l'électrode négative en graphite.

4.3.2 Comparaison entre le cyclage en continu et le cyclage alterné

Dans ce paragraphe, une comparaison des dégradations observées pour deux cyclages différents, effectués à la même température extérieure c'est-à-dire -10°C , est effectuée. Le premier cyclage se passe en continu sans période de repos, la température interne des LIC reste alors constamment à 25°C . Lors du deuxième, alterné, la température interne des LIC monte à une moyenne de 25°C mais redescend périodiquement à -10°C . Il est à noter que le cyclage en continu a été arrêté au bout d'un mois et demi d'essai, car les dégradations de C et R étaient minimales. Néanmoins, ce court essai a tout de même permis de mettre en évidence l'impact de l'arrêt du courant et la baisse associée de la température des cellules vieillies.

Les figures 4.8 et 4.9 montrent la différence de variation en fonction du nombre de cycles de courant des capacités et des résistances internes normalisées suivant les équations 4.1 et 4.2 mesurées en utilisant la méthode fréquentielle pour les deux types de vieillissement, et moyennées pour les trois tensions caractéristiques des LIC. C_{norm} et R_{norm} sont les valeurs normalisées en pourcents, C_n et R_n les valeurs mesurées au cycle de courant n et C_{init} et R_{init} les valeurs initiales mesurées de la capacité et de la résistance interne. Les résultats sont une moyenne issue des mesures effectuées sur les trois LIC utilisés pour chaque type de vieillissement. L'erreur importante observée sur les barres d'erreur de la courbe mesurée à 2.2V pour le vieillissement alterné provient des différences de cellules utilisées et sera expliquée ultérieurement.

$$C_{norm} = \frac{C_n}{C_{init}} * 100 \quad (4.1)$$

$$R_{norm} = \frac{R_n}{R_{init}} * 100 \quad (4.2)$$

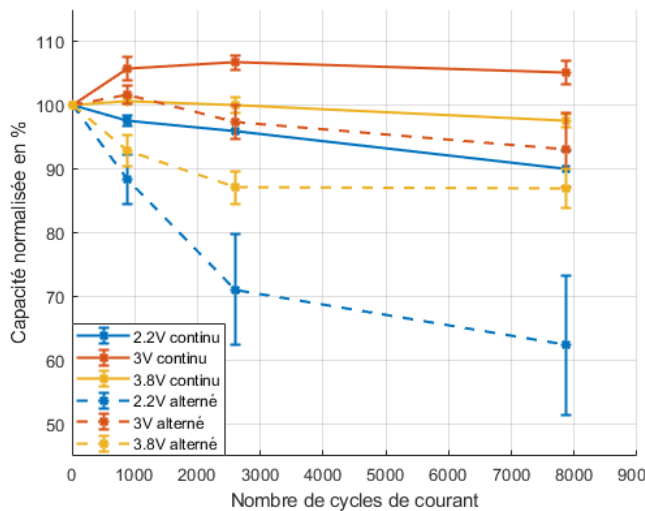


FIGURE 4.8 – Comparaison entre les capacités normalisées pour les deux types de vieillissement

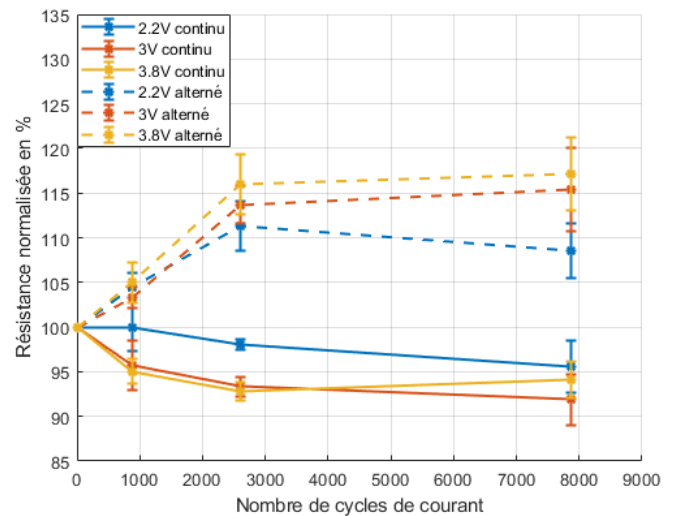


FIGURE 4.9 – Comparaison entre les résistances normalisées pour les deux types de vieillissement

On peut observer sur ces figures que la différence entre les vieillissements est bien visible, que se soit au niveau de la capacité ou de la résistance interne. Par exemple, à 2.2V, après 8000 cycles de courant, la capacité perd 38% de sa valeur initiale en cyclage alterné alors qu'elle ne perd que 10% en cyclage continu. De même, la résistance interne à la même tension augmente de 8% en cyclage alterné alors qu'elle baisse en cyclage continu

puisque les cellules sont restées à une température positive favorable tout au long de l'essai. Le constat est le même pour les autres tensions. Ceci confirme l'impact sur le vieillissement des cellules LIC du passage répété à la température négative. Il s'avère que les quelques cycles effectués au début de chaque macro-cycle lorsque la température interne des LIC est encore négative sont les responsables majeurs des dégradations. Ceci prouve l'existence de processus de vieillissement spécifiques aux températures négatives qui ne peuvent être observés si la température des LIC reste constante, même à une température ambiante externe négative. Plus particulièrement, c'est la phase de charge à température négative qui induit des endommagements aux LIC, similaires aux résultats observés pour des batteries lithium-ions [115] puisque c'est pendant la charge que l'électrode négative du LIC est sujette au dépôt de lithium solide. C'est en chargeant le LIC entre 2.2V et 3.8V que les ions Li^+ s'intercalent dans le graphite.

Ces résultats confirment que le choix d'un cyclage alterné est judicieux, car il permet davantage l'observation des processus de vieillissement à température négative et ainsi l'accélération des dégradations. L'important dans ce test n'est pas la température négative ambiante, mais bien celle interne des LIC. Le cyclage continu a montré qu'à une température négative ambiante, le comportement du LIC n'est presque pas affecté. Le choix d'un cyclage alterné est d'autant plus justifié qu'il est plus représentatif d'une application réelle éventuelle des LIC comme par exemple leur utilisation dans des voitures hybrides ou électriques qui ne fonctionnent pas en continu, leur température interne pouvant varier. Le résultat de la comparaison entre un cyclage continu et un cyclage alterné prouve alors que l'utilisation réelle des cellules LIC engendre une dégradation plus importante qu'un test en continu.

4.3.3 Résultats des vieillissements à -10°C et à -30°C

Étant donné que les tests effectués à la température ambiante de -10°C ont débuté en premier et que leur durée est plus longue permettant ainsi un suivi plus approfondi des dégradations, ils seront pris pour référence. Les dégradations lors du vieillissement à -30°C seront ensuite comparées à celles à -10°C .

Le suivi de la capacité C et de la résistance R se fait de deux manières différentes :

- Par les mesures par spectroscopie d'impédance : comme indiqué par les équations 2.1 et 2.2, les valeurs de C et R sont prises à la fréquence de mesure la plus basse pour C, soit à 10mHz pour C, car c'est une fréquence représentative de l'utilisation réelle et à la fréquence de 100mHz pour R, où la courbe de $R=f(f)$ présente un palier stable.
- Par les mesures temporelles : la tension et le courant de chaque cellule sont enregistrés en permanence, C et R peuvent être calculés en utilisant les équations 4.3 et 4.4. Étant donné que la décharge est composée de plusieurs parties, les mesures sont effectuées lors de la charge qui se fait en une fois, suivant les points illustrés sur la figure 4.10. Vu que la forme de la tension du LIC change durant le vieillissement et que la capacité est dépendante de la tension, la capacité calculée par la formule 4.3 reste approximative.

$$C = \frac{I_{charge} \cdot (t_2 - t_1)}{V_2 - V_1} \quad (4.3)$$

$$R = \frac{V_1 - V_0}{I_{charge}} \quad (4.4)$$

I_{charge} étant le courant de charge, t_1 et t_2 sont respectivement les temps de début et de fin de la charge, montrés sur la figure 4.10, V_0 et V_1 sont respectivement la tension avant et après le saut de tension et V_2 est la tension de fin de charge.

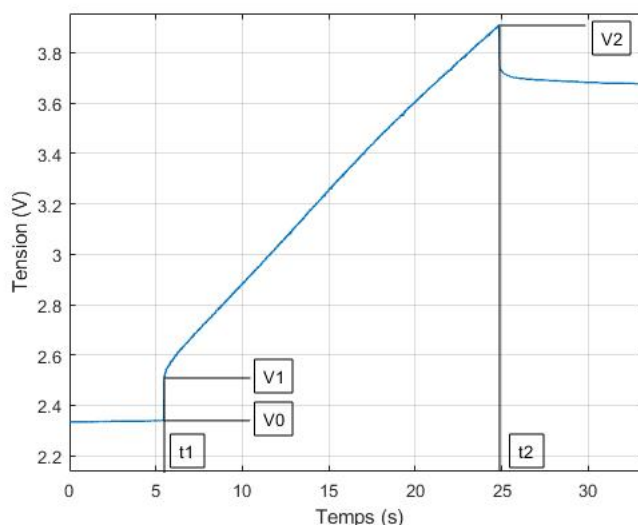


FIGURE 4.10 – Points de mesure pour C et R lors des mesures temporelles

4.3.3.1 Changements physiques et morphologiques

Après les avoir retirées de la chambre thermique, les cellules JSR vieilles en cyclage alterné à -10°C ont été pesées afin d'observer d'éventuelle diminution de leur masse. Le

résultat est montré dans le tableau 4.3, où on peut noter qu'aucune variation notable n'a été observée. Ceci exclut par conséquent l'échappement de l'électrolyte ou autre produit sous forme gazeuse.

	Masse (g) avant cyclage	Masse (g) après cyclage
JSR10-1 alter	348.8	348.83
JSR10-2 alter	320.28	320.67
JSR10-3 alter	349.23	349.56

TABLE 4.3 – Variation de la masse des LIC avant et après cyclage alterné à -10°C

En revanche, un changement de forme du boîtier a eu lieu au niveau de la surface latérale. Le boîtier a gonflé du côté du collecteur de courant négatif, et ce de la même manière pour les trois LIC testés. Du côté du collecteur positif, un très faible gonflement palpable seulement au touché et n'engendrant pas une augmentation de l'épaisseur a été observé pour les deux cellules JSR10-1 et JSR10-3. Le changement d'épaisseur sur le côté négatif est présenté dans le tableau 4.4 (il peut indiquer un dépôt de matière sur ce côté qui n'existe pas du côté du collecteur positif ou un problème de gaz).

	e1 (mm) avant cyclage	e1 (mm) après cyclage
JSR10-1 alter	15.5	18
JSR10-2 alter	15.7	17.5
JSR10-3 alter	15.6	18

TABLE 4.4 – Variation de l'épaisseur du boîtier du côté du collecteur négatif des LIC avant et après cyclage alterné à -10°C

Ce type de gonflement n'a pas encore été cité dans la littérature, ou pour des essais de vieillissement en cyclage à haute température [11]. Dans nos essais, les LIC ayant subi le cyclage en continu n'ont pas subi de changement de forme. Après l'arrêt du test en continu, des tests en cyclage alterné leur ont été appliqués et le gonflement du boîtier est apparu.

Ceci indique que ce gonflement est une cause directe du changement répétitif de la température du LIC entre les contraintes en température chaude et froide.

Les autres mesures physiques n'ont pas évolué entre le début et la fin du vieillissement.

4.3.3.2 Évolution de la capacité en fonction de la tension et du mouvement des ions

Les mécanismes de vieillissement sont étroitement liés aux ions et à leur déplacement dans l'électrolyte et sur les interfaces électrodes/électrolyte, que ce soit du côté de l'électrode positive ou de l'électrode négative. Il est alors important de déterminer l'emplacement des ions aux températures considérées et d'observer leur évolution en fonction du temps de vieillissement, car cela conditionne les interprétations qui peuvent être effectuées par la suite.

Les courbes représentées ci-dessous sont mesurées aux températures de vieillissement (cf. figures 4.12 et 4.14), soit à -10°C et à -30°C , et à la température de 25°C (cf. figures 4.11 et 4.13), afin de constater la différence.

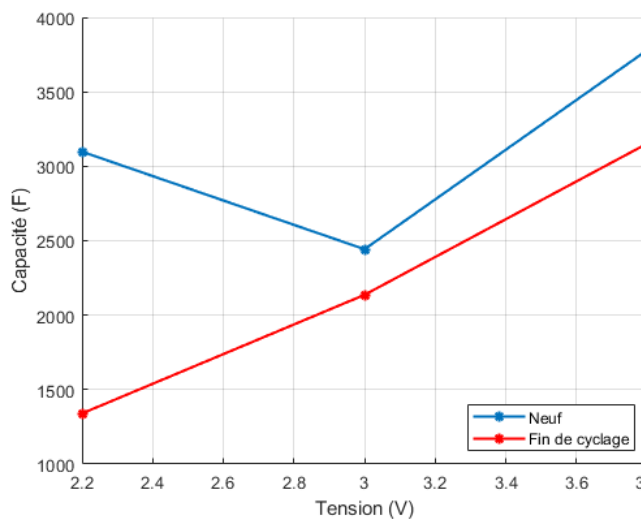


FIGURE 4.11 – Capacité en fonction de la tension mesurée à 25°C pour les LIC vieillis en cyclage alterné et -10°C

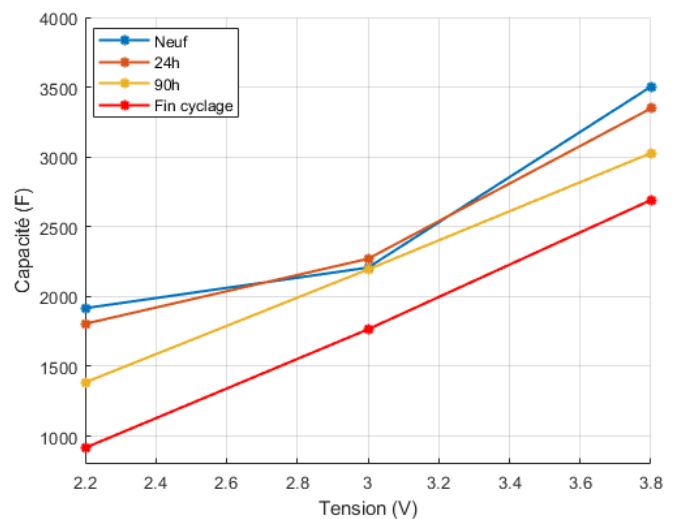


FIGURE 4.12 – Capacité en fonction de la tension mesurée à -10°C pour les LIC vieillis en cyclage alterné et -10°C

Les deux courbes $C=f(V)$ mesurées à 25°C (cf. figures 4.11 et 4.13) montrent une forme en V caractéristique des LIC avant le début du cyclage, avec une tension neutre à 3V. Pour

des composants sains, les ions sont positionnés sur les électrodes comme expliqué sur la figure 1.11 (chapitre 1), avec les Li^+ sur l'électrode positive à 2.2V, aucun ion sur cette électrode à 3V et les ions PF_6^- à 3.8V. L'électrode négative quant à elle, voit son état de lithiation augmenter lorsque la tension augmente. Par contre, à l'issue du vieillissement, les courbes perdent totalement leur forme en V et deviennent linéaires en fonction de la tension, indiquant ainsi un changement dans l'emplacement des ions et de la tension neutre. Cette nouvelle forme de courbe montre que les ions Li^+ ne sont plus adsorbés à la surface de l'électrode positive, mais que ce sont les ions PF_6^- qui prennent leur place et sont adsorbés sur l'électrode positive pour toutes les tensions, faisant ainsi glisser la tension neutre à une valeur inférieure ou égale à 2.2V. Ces observations ont déjà été effectuées pour des vieillissements ayant eu lieu à haute température [11], mais comme des mesures in situ n'ont malheureusement pas été réalisées dans la littérature, les conclusions avancées restent des hypothèses.

La courbe mesurée à -10°C (cf. figure 4.12) montre qu'au tout début du cyclage, la courbe de la capacité en fonction de la tension avait encore une forme en V caractéristique du LIC, visible, mais moins prononcée qu'à 25°C . Or, cette forme de courbe est perdue très rapidement après seulement 90h du début de vieillissement, soit pour 1665 cycles de courant. La courbe de $C(V)$ devient alors linéaire en fonction de la tension et le reste jusqu'à la fin du cyclage indiquant le décalage de la tension neutre en dessous de 2.2V. Ce décalage de la tension neutre indique que l'électrode positive à 3V n'est plus vierge d'ions, mais qu'il y a adsorption d'anions PF_6^- .

Dans le cas des mesures à -30°C visibles sur la figure 4.14, les courbes sont linéaires dès le début indiquant qu'à cette température, les ions Li^+ ne sont jamais adsorbés à la surface de l'électrode positive, et que ce ne sont que les ions PF_6^- qui le sont.

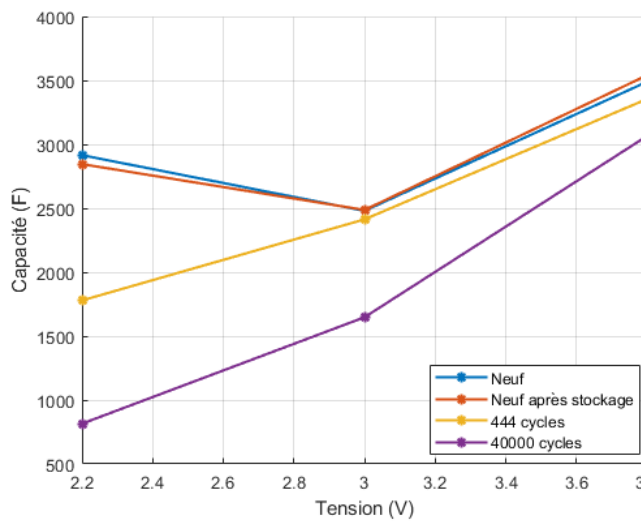


FIGURE 4.13 – Capacité en fonction de la tension mesurée à 25°C pour les LIC vieillis en cyclage alterné et -30°C

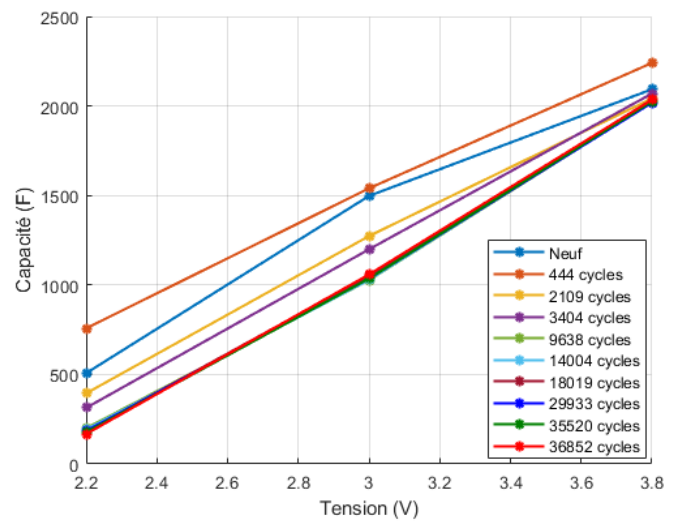


FIGURE 4.14 – Capacité en fonction de la tension mesurée à -30°C pour les LIC vieillis en cyclage alterné et -30°C

4.3.3.3 Suivi de l'évolution fréquentielle de C et R à la température de vieillissement de -10°C et de -30°C

Sur la figure 4.15, traçant l'évolution des mesures fréquentielles de la capacité relative C à la température de vieillissement de -10°C, on observe une évolution de dégradation de la capacité rapide au début puis plus lente, avec une vitesse différente pour chaque tension de mesure. La capacité se dégrade rapidement au début du vieillissement puis commence à se stabiliser à partir de 6000 cycles de courant. La dégradation la plus importante est observée à 2.2V allant jusqu'à perdre plus de 40% de sa valeur initiale après seulement 6000 cycles, et plus de la moitié de sa valeur initiale à la fin du cyclage pour les cellules JSR10-1 et JSR10-3. Ensuite, les dégradations à 3V et à 3.8V sont assez équivalentes pour les deux cellules JSR1 et JSR3, la capacité perd 20% de sa valeur initiale à 3V et 22% à 3.8V. Toutefois, les trois cellules n'ont pas le même comportement, le LIC JSR10-2 ne perd que 8% de capacité initiale à 3V à la fin du vieillissement. Il semble que la différence des taux de dégradations entre les trois cellules provienne du fait qu'elles n'appartiennent pas au même lot de production. Comme la cellule JSR10-2 provient d'un lot plus ancien, il est probable que le constructeur ait introduit des modifications internes qui ont conduit à la

divergence des résultats pour les LIC les plus récents. Toutefois, même si les valeurs des dégradations changent, les allures des courbes restent identiques.

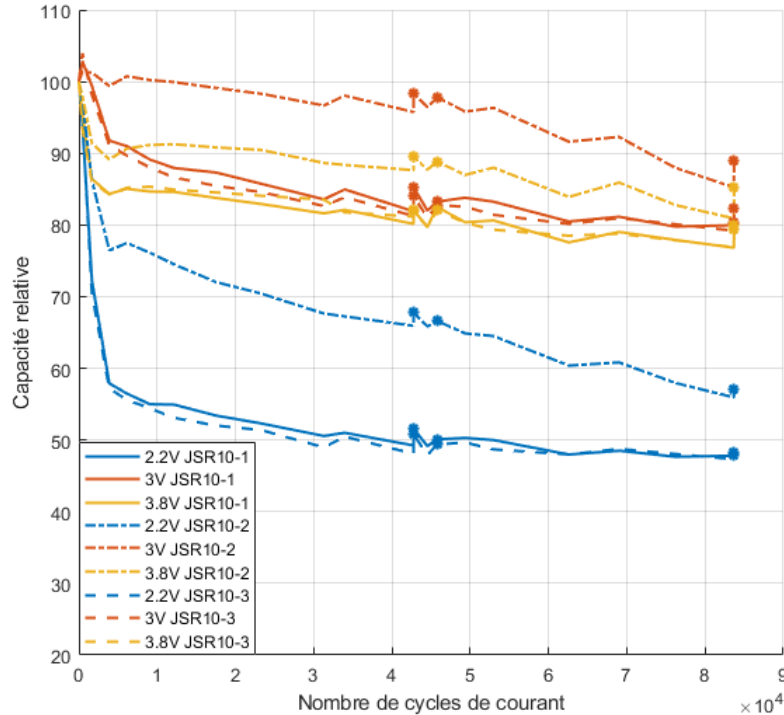


FIGURE 4.15 – Évolution de la capacité relative mesurée à 10mHz au cours du vieillissement alterné à -10°C aux trois tensions de mesure à -10°C

L'évolution de la capacité des LIC testées à -30°C , observée sur la figure 4.16, est identique pour les trois cellules, contrairement aux essais à -10°C , puisqu'elles proviennent toutes de la même série de production. Aussi, à cette température, la différence de dégradation entre les trois tensions de mesure est bien plus nette. La plus grande dégradation se retrouve toujours à 2.2V, avec une perte de capacité de l'ordre de 60% par rapport à la capacité initiale. La deuxième plus grande dégradation est observée à 3V, avec une diminution de 30% de la capacité. Enfin, la dégradation à 3.8V est très faible et ne dépasse pas 10% à la fin du cyclage. Cette évolution montre une différence avec celle observée à -10°C , où les dégradations à 3V et à 3.8V étaient assez équivalentes. Ceci indique une modification de mécanisme qui affecte surtout la tension de 3V, car à -30°C c'est elle qui subit le plus grand changement.

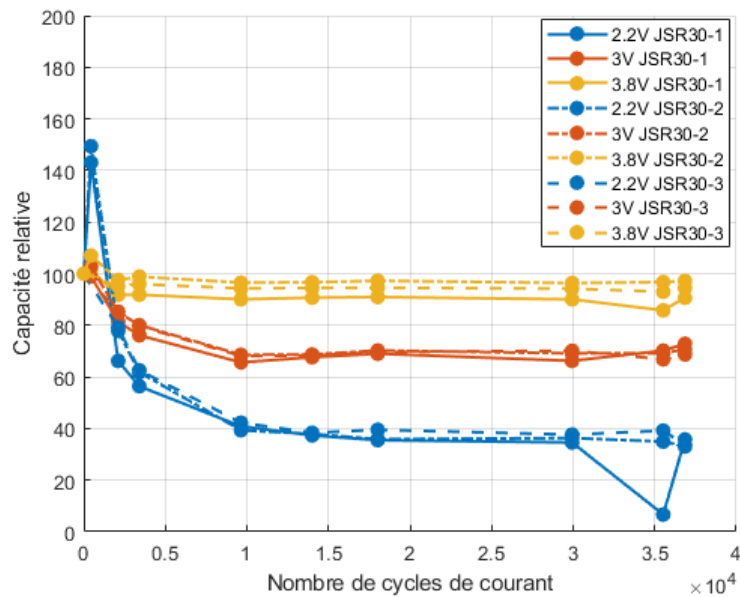


FIGURE 4.16 – Évolution de la capacité relative mesurée à 10mHz au cours du vieillissement alterné à -30°C aux trois tensions de mesure à -30°C

La forme de la dégradation de la courbe temporelle de la capacité se divise en deux parties. Une première avec une chute rapide de la capacité jusqu'à 6000 cycles environ pour les deux températures, suivie d'une phase où la capacité évolue très lentement au cours du vieillissement.

La première étape avec une chute importante de la capacité au début du cyclage est un effet assez connu pour les supercondensateurs classiques ayant des électrodes en carbone actif, appelé phase de brûlage [15]. Durant cette phase, les groupes fonctionnels présents sur la surface de l'électrode en carbone actif, résultat de son activation, réagissent avec les composants de l'électrolyte. Les produits de ces réactions se déposent à l'entrée des pores du carbone causant leur bouchage [32]. La phase de brûlage affecte les LIC à toutes les tensions de mesure, mais son impact est d'autant plus visible à 2.2V. Cette phase consomme d'une manière irréversible les ions PF_6^- , voire les ions Li^+ de l'électrolyte qui réagissent avec les groupes fonctionnels faisant ainsi baisser leur taux dans l'électrolyte. Afin de contrer cette perte d'ions Li^+ et d'assurer une neutralité de l'électrolyte, des ions lithium pré-lithiés Li^+ sur l'électrode négative peuvent être arrachés, faisant ainsi baisser sa capacité. Comme à 2.2V, l'électrode négative est déjà à son état le moins lithié, une baisse du taux d'ions

lithium provoque une forte chute de la capacité de la cellule. À 3V, l'électrode négative étant à un état moyennement lithié, la baisse totale de capacité est moins importante qu'à 2.2V. À 3.8V, cette électrode est à son état le plus lithié, la perte de lithium influence alors moins la capacité totale.

Durant la deuxième phase observée, la capacité reste assez stable et les dégradations sont très faibles en fonction du temps. Les LIC rentrent dans une phase où les plus petits pores sont déjà bouchés résultat de la phase de brûlage, ceux qui restent sont suffisants pour adsorber les ions PF_6^- , et la perte de lithium cyclable n'est plus accélérée par les réactions parasites.

Pour les résistances internes des cellules LIC, les mesures à 10mHz et à 100mHz montrent une différence à 2.2V (cf. figures 4.20 et 4.21). Cette différence est due au fait qu'à cette tension, la courbe de $R=f(f)$ n'est pas stable et il n'y a pas de plateau dans la courbe de la résistance en fonction de la fréquence, contrairement à 3V et à 3.8V, comme le montrent les figures 4.17, 4.18 et 4.19, pour les cellules vieilles à -10°C . Cette observation reste valable pour le test à -30°C . Cette grande variation de la résistance en fonction de la fréquence provient de la dégradation significative du flux de courant dans la structure poreuse de l'électrode positive en carbone actif [13] où pour de faibles fréquences les ions ont du mal à pénétrer dans les pores.

De ce fait, en comparant les résistances internes R à 10mHz et 100mHz, la position de la courbe de dégradation de la résistance à 2.2V change par rapport aux deux autres tensions. Ceci est visible sur les figures 4.20 et 4.21. Pour la suite, nous considérons la résistance à 100mHz, car c'est celle qui rend le mieux compte de la résistance de transfert de charge.

Sur la figure 4.21 traçant l'évolution de la résistance interne en fonction du temps pour les JSR10, la différence de dégradation entre les trois tensions de mesure n'est pas aussi importante que celle pour la capacité. De même, très peu de différences apparentes existent entre les trois cellules de test. Contrairement à l'évolution temporelle de C , celle de R continue à augmenter d'une façon monotone jusqu'à la fin du cyclage.

Les courbes 4.22 montrent l'évolution de la résistance interne normalisée en fonction du

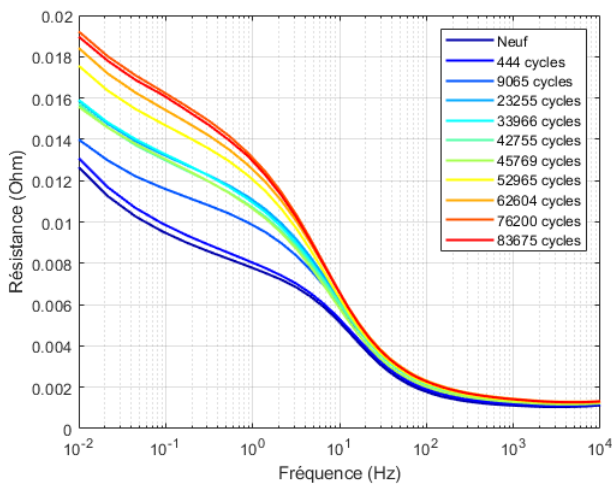


FIGURE 4.17 – Évolution de la résistance en fonction de la fréquence à 2.2V pour JSR10-1 mesurée à -10°C pour un vieillissement alterné à -10°C

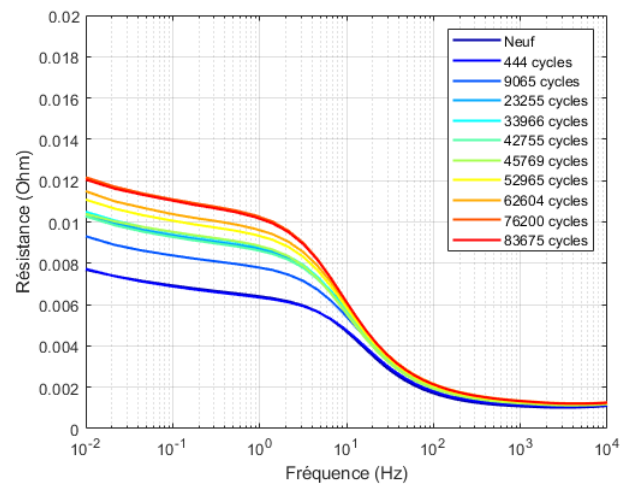


FIGURE 4.18 – Évolution de la résistance en fonction de la fréquence à 3V pour JSR10-1 mesurée à -10°C pour un vieillissement alterné à -10°C

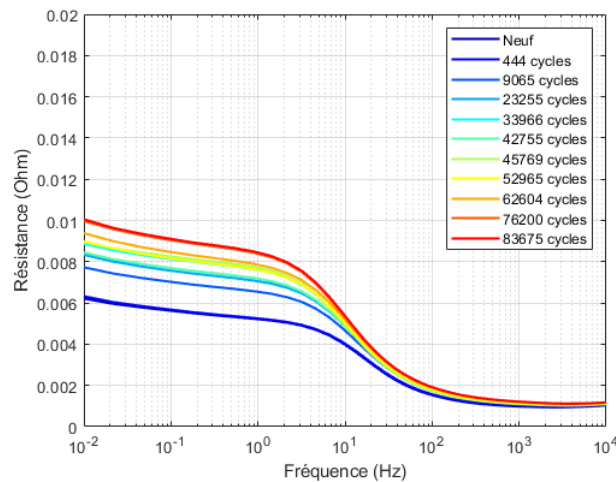


FIGURE 4.19 – Évolution de la résistance en fonction de la fréquence à 3.8V pour JSR10-1 mesurée à -10°C pour un vieillissement alterné à -10°C

temps de vieillissement pour les trois LIC lors du vieillissement alterné à -30°C .

Contrairement à ce qui est observé à -10°C , l'évolution temporelle de la résistance interne aux trois tensions n'est pas très proche. Les valeurs des dégradations à 2.2V et 3V restent très similaires tout au long du vieillissement (avec une petite déviation de la cellule JSR30-1 après 30000 cycles), avec 40% d'augmentation par rapport à la valeur initiale. La dégradation à 3.8V est la plus faible puisque de l'ordre de 20%. Ceci est difficile à interpré-

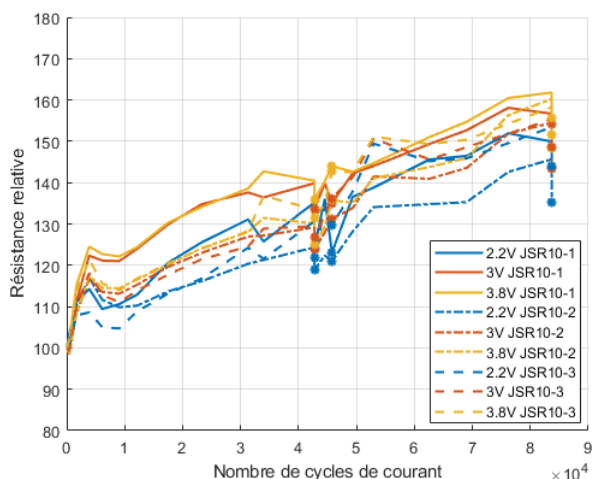


FIGURE 4.20 – Évolution de la résistance interne relative mesurée à 10MHz aux trois tensions de mesure au cours du vieillissement alterné à -10°C

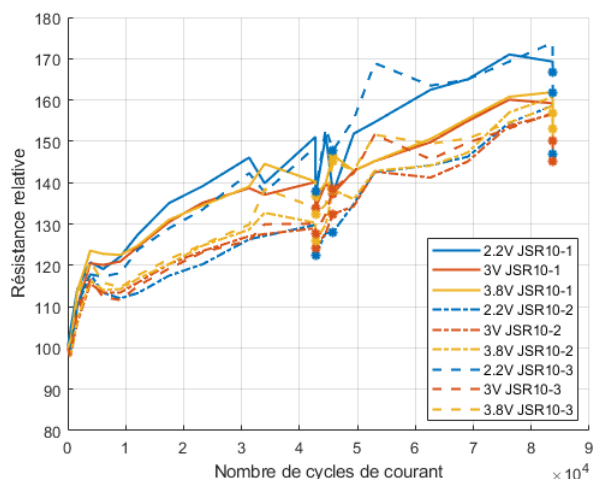


FIGURE 4.21 – Évolution de la résistance interne relative mesurée à 100MHz aux trois tensions de mesure au cours du vieillissement alterné à -10°C

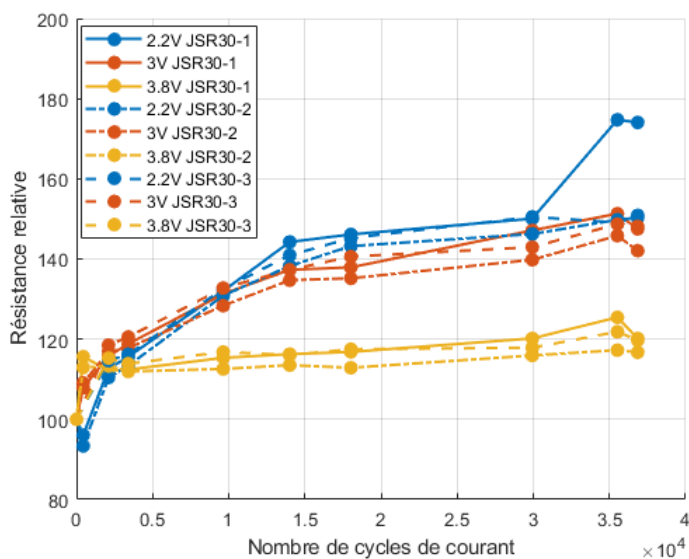


FIGURE 4.22 – Évolution de la résistance interne normalisée en fonction du temps de vieillissement pour toutes les cellules ayant subi un vieillissement alterné à -30°C

ter, surtout qu'à la tension de 3.8V, le "lithium plating" doit avoir lieu, augmentant ainsi la résistance de transfert de charge, ce qui ne se retrouve pas dans les résultats.

L'une des causes de la dégradation de la résistance interne peut provenir d'un mécanisme de dégradation commun et spécifique aux cyclages aux températures négatives, le "lithium plating". Ce mécanisme apparaît lorsque le potentiel de l'électrode négative en gra-

phite atteint une valeur égale ou plus faible que 0 vs. Li/Li⁺ lors de la charge à courant fort. La résistance interne augmente alors considérablement à cause de la polarisation de l'électrode. Vu la diffusivité réduite des ions dans le graphite avec la température négative, un gradient d'ions lithium se crée à l'interface électrode/électrolyte menant ainsi les ions à se transformer en lithium solide qui vient se déposer sur l'électrode négative en graphite. Cette couche de lithium solide empêche alors le transfert de charge augmentant ainsi la résistance et ceci pour toutes les tensions. De plus, ce mécanisme contribue à la perte de lithium cyclable dans le LIC, faisant aussi baisser la capacité. En plus du "lithium plating", la baisse du potentiel d'électrode peut dépasser la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte, amenant ainsi à sa décomposition à l'interface électrode/électrolyte [116]. Cette décomposition crée alors de nouvelles espèces indésirables qui viennent se poser sur l'électrode bloquant encore plus l'intercalation des ions lithium, en augmentant ainsi la résistance interne et en baissant la capacité.

Or vu la forte augmentation de la résistance à 2.2V, ce phénomène ne peut être la seule cause de vieillissement des LIC. Le bouchage des pores à l'électrode positive peut aussi contribuer à cette augmentation, vu que les ions ont plus de mal à être adsorbés. En effet, plus la fréquence est faible, plus les ions prennent du temps pour pénétrer dans les pores de l'électrode, l'augmentation de la résistance aux très faibles fréquences indiquant un blocage des pores montrant que les ions peuvent difficilement y pénétrer. Ceci est visible surtout à -30°C, où la charge complète des LIC et la stabilisation de la tension à 2.2V devenait impossible avec l'avancement du vieillissement.

4.3.3.4 Suivi de l'évolution des paramètres du circuit équivalent à -10°C et -30°C

Pour pouvoir confirmer les hypothèses énoncées pour les deux températures de test, un suivi de l'évolution des paramètres du circuit équivalent (cf. figure 2.19 du chapitre 2) a été effectué à l'aide du logiciel EC-LAB. Comme l'évolution des trois cellules vieilles à la même température est assez similaire, les résultats ne seront montrés que pour une seule cellule de chaque test, JSR10-1 pour l'essai à -10°C et JSR30-2 pour l'essai à -30°C. Les figures

4.23 et 4.24 comparent l'évolution de la capacité mesurée à 100mHz et celle mesurée à 10mHz avec les coefficients des CPE, donc Q1 et Q2. Les figures 4.25 et 4.26 comparent, quant à elles, l'évolution de la résistance interne mesurée à l'intersection de la courbe de l'impédance de Nyquist avec l'axe des réels et celle mesurée à 100mHz avec les résistances R0 et R1.

La capacité à 10mHz représente la capacité de diffusion des LIC, représentée par le CPE2 dans le circuit équivalent et celle mesurée à 100mHz donne une idée sur la capacité de transfert de charge équivalente au CPE1 du circuit équivalent. Même si les coefficients des CPE ne sont pas homogènes à des capacités, leur évolution donne une idée sur la tendance globale du processus qu'ils représentent.

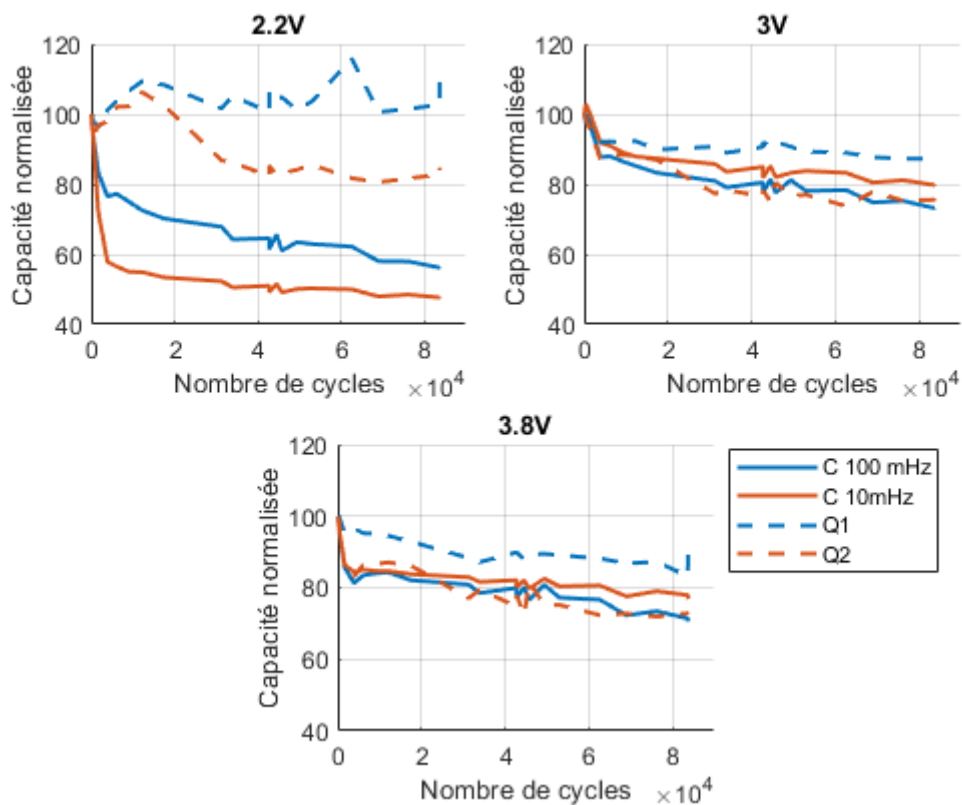


FIGURE 4.23 – Comparaison des capacités mesurées et Q₁, Q₂ à -10°C

Sur la figure 4.23, nous pouvons constater qu'à 2.2V, les capacités mesurées et Q₁, Q₂ n'ont pas la même évolution. Le problème à cette tension est que les diagrammes de l'impédance de Nyquist sont difformes et le schéma équivalent représente mal les évolutions

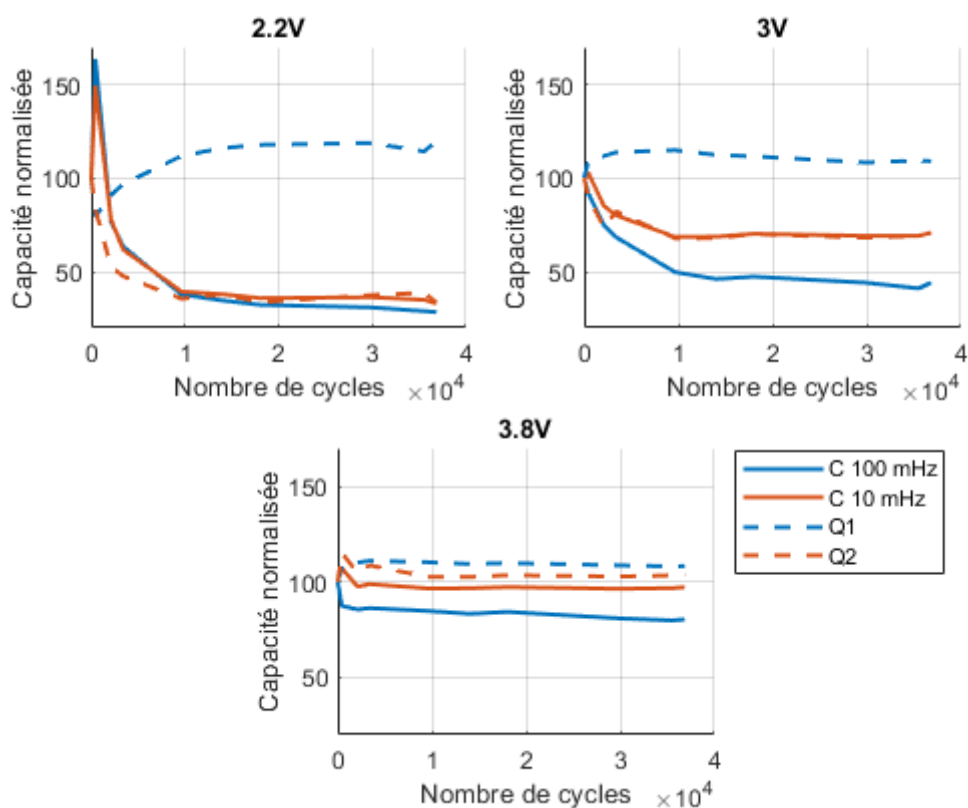


FIGURE 4.24 – Comparaison des capacités mesurées et Q_1 , Q_2 à -30°C

d'impédance.

À 3V et à 3.8V, les paramètres C à 10mHz et Q_2 , représentant la diffusion ont une évolution équivalente, contrairement à C à 100mHz et Q_1 . Ceci peut être dû au fait que le choix de C à 100mHz n'est peut-être pas optimisé pour représenter la capacité de transfert de charge. De plus, l'emplacement du point mesuré à 100mHz évolue sur la courbe de l'impédance sur le diagramme de Nyquist impliquant une mesure peu fiable.

Les mêmes observations se retrouvent pour le vieillissement alterné à -30°C sur la figure 4.24, cette fois à 2.2V et à 3V, l'équivalence entre C à 10mHz et Q_2 est très nette, elle l'est un peu moins à 3.8V, mais les deux courbes ont toujours des formes similaires. Par contre, cette figure confirme la non-concordance des mesures de C à 100mHz avec Q_1 .

La capacité C mesurée à 10mHz est représentative du vieillissement des LIC, on peut confirmer que le processus de diffusion représenté par Q_2 est celui qui impacte le plus le vieillissement de la capacité, que ce soit pour la diffusion des ions dans l'électrode négative

en graphite bloquée par la couche de lithium solide ou celle dans les pores de l'électrode positive en carbone bouchés par les impuretés.

La résistance ohmique $R_{ohmique}$ mesurée sur le diagramme de Nyquist de l'impédance à l'intersection de la courbe avec l'axe des réels est égale à la résistance R_0 du circuit équivalent. Celle mesurée à 100mHz est représentative de la résistance de transfert de charge R_1 du circuit équivalent.

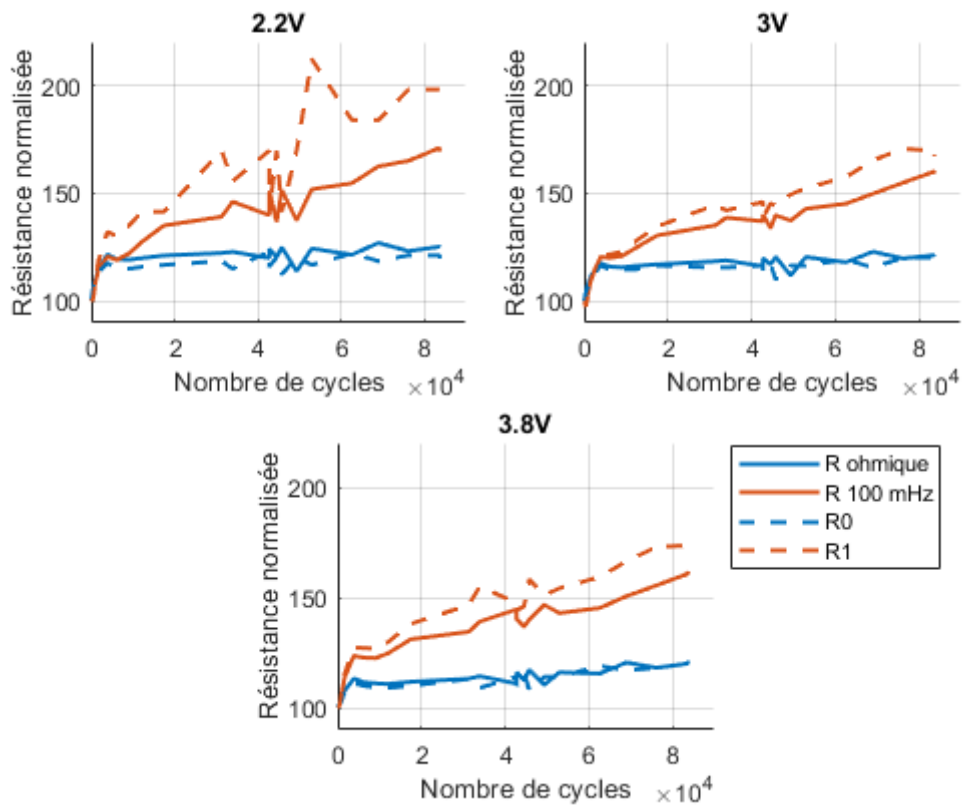


FIGURE 4.25 – Comparaison des résistances mesurées et celles simulées à -10°C

Pour la résistance, il est clair sur les deux figures 4.25 et 4.26 que les résistances simulées R_0 et R_1 correspondent bien à celles mesurées. Sur ces figures, on observe que la résistance de transfert de charge R_1 , représentative du vieillissement, augmente en suivant parfaitement la trajectoire de R à 100mHz, confirmant ainsi que le vieillissement de la résistance est causé en premier lieu par l'augmentation des résistances de transfert de charge des LIC, que ce soit lors du vieillissement à -10°C ou à -30°C .

Il est à noter que les résistances ohmiques à -10°C augmentent plus que celles à -30°C .

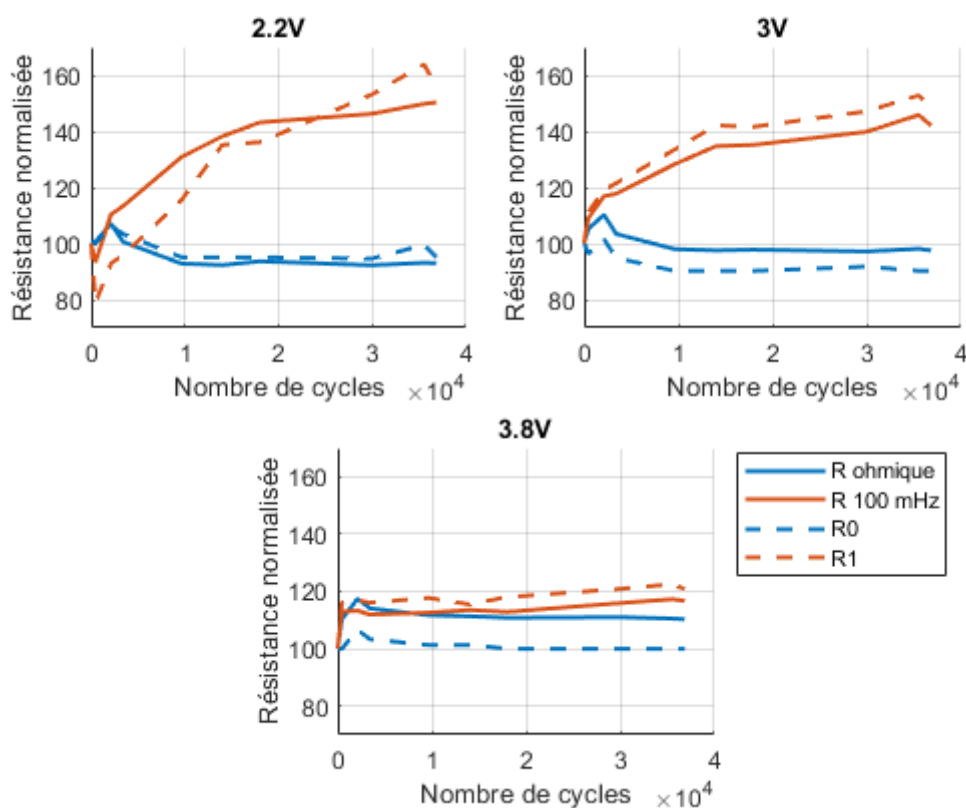


FIGURE 4.26 – Comparaison des résistances mesurées et celles simulées à -30°C

Comme elles représentent entre autres des détériorations physiques des électrodes, leur augmentation à -10°C (cf. courbes bleues sur la figure 4.25) peut être liée au gonflement du boîtier observé sur du côté des collecteurs négatifs des LIC. À -30°C, presque aucun changement physique du boîtier n'a été observé, expliquant que la résistance ohmique à cette température varie peu (cf. courbes bleues sur la figure 4.26).

4.3.3.5 Suivi de l'évolution fréquentielle de C et R à la température ambiante de 25°C

En plus des mesures EIS effectuées à la température de vieillissement, c'est-à-dire à -10°C et -30°C, des mesures EIS à 25°C ont été effectuées au début et à la fin du cyclage, mais aussi en d'autres points lors des arrêts accidentels du banc et de la chambre thermique. Les cellules LIC vieilles à -30°C n'ont pas subi d'arrêts multiples de la température de la chambre thermique comme ce fut le cas à -10°C.

Ces mesures à 25°C montrent la même tendance d'évolution de la capacité que celles

effectuées à la température de vieillissement (cf. figures 4.27 et 4.28). Dans les deux cas, les valeurs des capacités relatives mesurées à 3V et à 3.8V sont proches et les dégradations sont relativement faibles, même si elles atteignent 30% à 3V à -30°C . Malgré cela, elles restent bien moins importantes que les dégradations à 2.2V qui atteignent 60% de perte de capacité à -10°C et 70% à -30°C . Ces pertes sont même plus importantes à 25°C que celles mesurées aux températures de vieillissement.

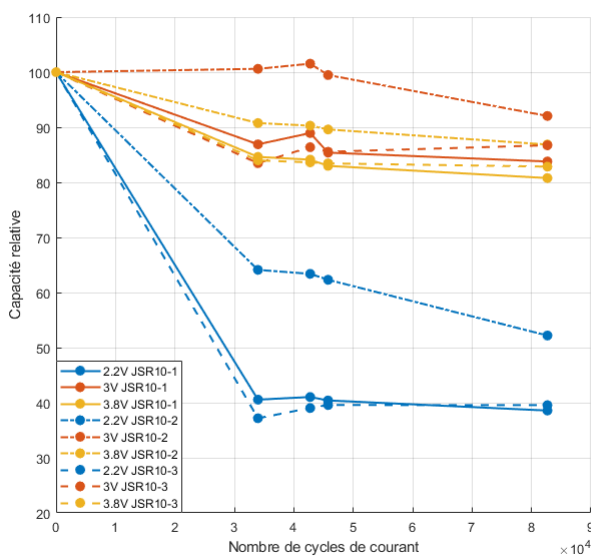


FIGURE 4.27 – Évolution de la capacité moyenne relative au cours du vieillissement aux trois tensions de mesure à 25°C pour les JSR vieillis à -10°C

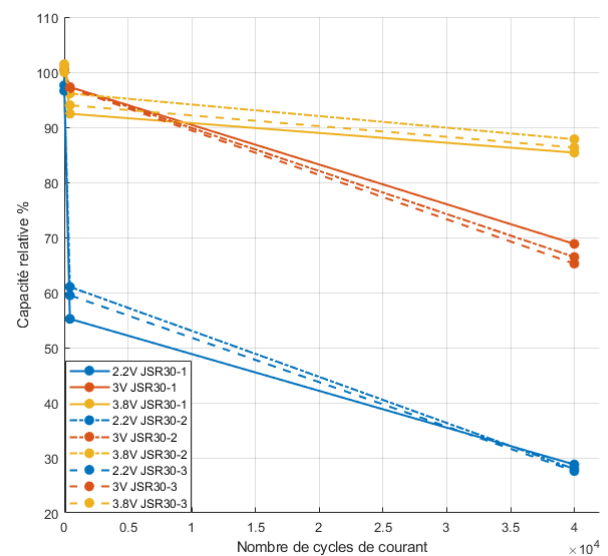


FIGURE 4.28 – Évolution de la capacité moyenne relative au cours du vieillissement aux trois tensions de mesure à 25°C pour les JSR vieillis à -30°C

Pour la résistance (cf. figures 4.29 et 4.30), une grande différence est visualisable (surtout à 2.2V) entre les mesures aux deux températures de test (-10°C et -30°C) et à 25°C . Cette différence empêche la mise à la même échelle des deux figures sous peine de ne plus distinguer les courbes de la figure 4.29. En effet, les cellules vieilles à -30°C voient leur résistance mesurée à 25°C augmenter jusqu'à 400% par rapport à leur valeur initiale. L'évolution à 3V et à 3.8V est toujours proche avec en moyenne 20% d'augmentation, et ce pour les trois LIC testés. L'évolution identique des résistances des trois LIC indique que l'augmentation importante de R à 2.2V ne provient pas d'un problème survenu aléatoirement. Cette augmentation s'accompagne aussi d'un changement de la forme du diagramme

de Nyquist à cette tension, comme le montre la figure 4.31.

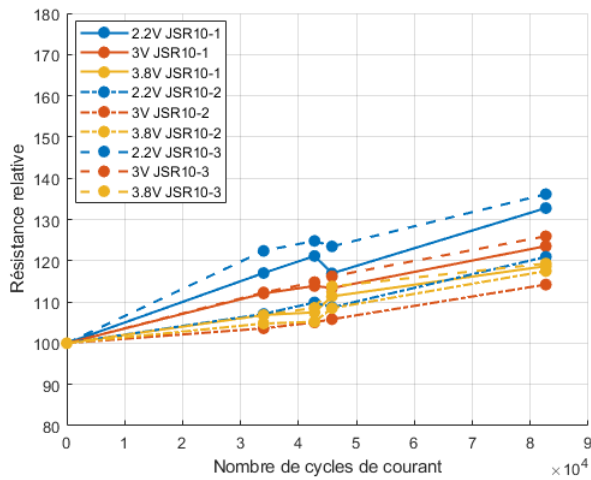


FIGURE 4.29 – Évolution de la résistance interne moyenne relative au cours du vieillissement aux trois tensions de mesure à 25°C pour les JSR vieillis à -10°C

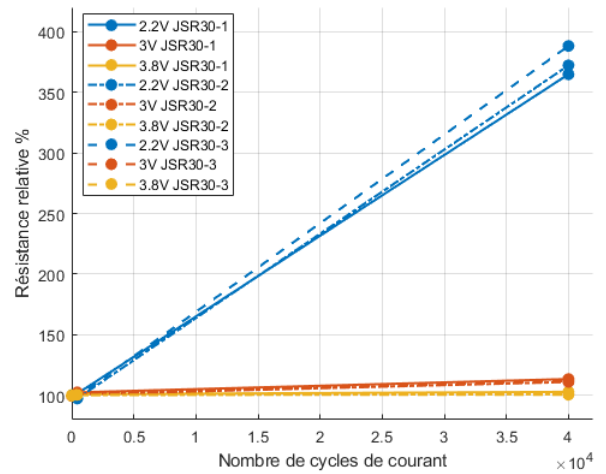


FIGURE 4.30 – Évolution de la résistance interne moyenne relative au cours du vieillissement aux trois tensions de mesure à 25°C pour les JSR vieillis à -30°C

On observe que la courbe après 40000 cycles de courant change de forme, la partie de la diffusion à basse fréquence étant très distordue et la résistance très accrue. Ceci peut provenir d'une rupture physique interne liée à l'augmentation de la température des LIC suite au cyclage à basse température. Cette attitude a été observée avec des batteries lithium-ion vieilles en cyclage dans des conditions extrêmes de température négatives et qui sont même parvenues à l'explosion lors de l'augmentation de leur température [117].

Puisqu'à 2.2V, comme aux autres tensions ce sont les anions PF_6^- qui sont adsorbés sur l'électrode positive en carbone actif, car la tension neutre s'est décalée de 3V à une valeur inférieure ou égale à 2.2V (cf. figure 4.11), le type d'ion adsorbé n'est pas la cause de l'augmentation de la résistance.

Le vieillissement à -30°C comme celui à -10°C affecte largement les mesures à 25°C, car les LIC ne reviennent pas à un fonctionnement normal avec l'augmentation de la température. Ceci montre l'existence de mécanismes de vieillissement irréversibles en fonction de la température, sûrement liés à des dégradations matérielles internes, comme le décollement des électrodes de la surface des collecteurs par exemple. Le gonflement observé sur les

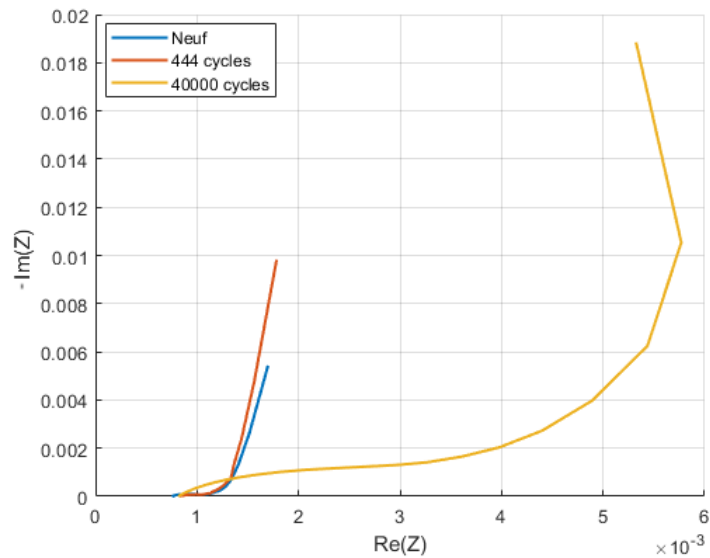


FIGURE 4.31 – Diagrammes de Nyquist à 2.2V pour la cellule JSR30-1 mesurés à 25°C après vieillissement alterné à -30°C

boîtiers est une des conséquences des dégradations irréversibles.

Parmi les effets irréversibles, il y a le décalage de la tension neutre de 3V à une valeur inférieure ou égale à 2.2V. Ce décalage a été observé pour des mesures à la température de vieillissement, mais il persiste avec les mesures à 25°C. La courbe de la capacité en fonction de la tension de la cellule JSR10-1 (cf. figure 4.32), mesurée pour 17 tensions, avec un pas de 0,1V montre le changement de forme de cette courbe et la perte définitive de la forme en V caractéristique des LIC.

D'après toutes ces constatations se basant sur les dégradations de la capacité et de la résistance interne des LIC en vieillissement en cyclage alterné et en les comparant avec les dégradations observées en cyclage continu à -10°C et en cyclage à 40°C, des hypothèses concernant les mécanismes de vieillissement possibles peuvent alors être énoncées au paragraphe suivant.

4.3.3.6 Synthèse sur les mécanismes de vieillissement

Les processus de dégradation internes des LIC sont liés en premier lieu au mouvement des ions à l'intérieur de la cellule et à leur positionnement par rapport aux électrodes. La

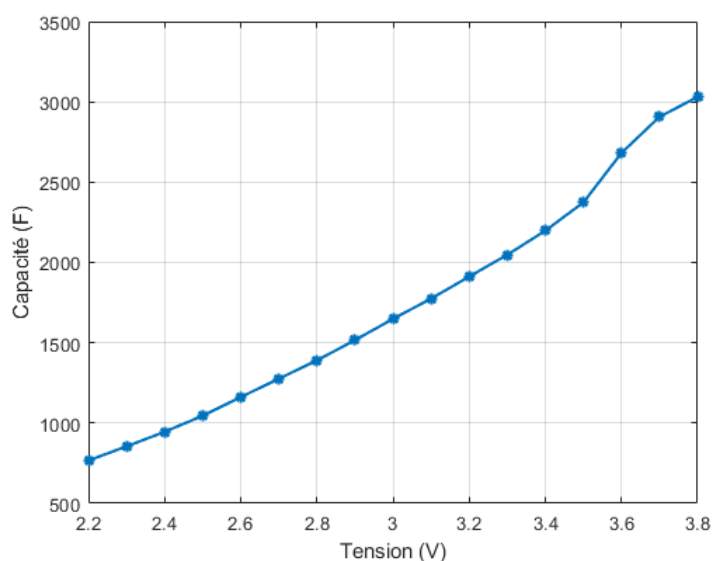


FIGURE 4.32 – Courbe $C=f(V)$ mesurée à 25°C pour le LIC JSR30-1 à 17 tensions après vieillissement alterné à -30°C

dégradation de la capacité est plus liée aux mécanismes de vieillissement au niveau de l'électrode positive (cf. équation 1.11) alors que celle de la résistance interne est plutôt liée à l'électrode négative, siège du transfert de charge.

La dégradation majeure qui attaque l'électrode positive en carbone actif est le bouchage des pores à sa surface due à l'interaction de l'électrolyte et des ions PF_6^- avec les groupes fonctionnels présents à l'interface électrode positive/électrolyte. Les produits de ces réactions parasites se posent à l'entrée des pores et empêchent la pénétration des ions à l'intérieur ce qui réduit la surface active de l'électrode et donc la capacité générée. L'effet de ce processus de vieillissement sur la perte de capacité est différent suivant les tensions de mesure. En effet, comme indiqué sur la figure 1.11, il existe trois positions principales pour les différents types d'ions dans la cellule LIC, aux trois tensions de référence, lorsque le LIC est neuf. Or cette disposition peut changer au fur et à mesure du vieillissement pouvant introduire des changements dans les mécanismes de vieillissement à chaque tension. Si on considère que les ions sont placés dans le LIC comme à l'état neuf et pour des températures supérieures ou égales à -10°C, les mécanismes de dégradation liés aux trois tensions de mesure sont les suivants :

À 2.2V, ce sont les ions lithium Li^+ qui sont adsorbés sur l'électrode positive en carbone actif. De par leur solvatation dans l'électrolyte qui fait augmenter leur taille, ces ions ne peuvent plus pénétrer dans les pores bouchés ce qui conduit à la chute de la capacité à cette tension. À 3.8V, ce sont les ions PF_6^- qui se trouvent adsorbés sur l'électrode positive. Ces ions ont une plus petite taille que les ions lithium solvatés, ils ont donc plus de facilité à pénétrer dans les plus petits pores, même avec les produits parasites posés sur la surface de l'électrode. Pour cela, la capacité à 3.8V est affectée, mais d'une façon moindre qu'à 2.2V. À 3V, aucun ion n'est adsorbé sur l'électrode positive, les dégradations à cette tension doivent être minimales. Ceci est vrai pour des températures supérieures ou égales à -10°C . L'effet du bouchage des pores devient moindre pour des températures plus faibles, car ce sont les mêmes espèces qui sont adsorbées à la surface de l'électrode positive à toutes les tensions.

Un autre processus de vieillissement peut rentrer en jeu et affecter la capacité. Il est lié à la perte des ions lithium cyclables. La quantité de Li^+ dans l'électrolyte des LIC est finie, et leur interaction avec la couche SEI ou leur dépôt sous forme solide sur l'électrode négative peut les consommer d'une manière irréversible. De ce fait, plus la perte de lithium cyclable dans l'électrolyte est grande et plus des ions lithium doivent être arrachés à l'électrode négative pré-lithiée. Ceci doit affecter directement son potentiel qui augmente, sa capacité qui diminue, causant ainsi la diminution de la tension neutre d'un côté et la baisse de la capacité de l'autre. Pour les températures extrêmes négatives, la baisse de diffusivité des ions Li^+ dans le graphite conduit aussi au même résultat.

Pour interpréter l'augmentation de la résistance, il est nécessaire de rappeler les processus de vieillissement de la batterie lithium-ion à l'électrode en graphite. En effet, si la capacité est liée en grande partie à l'électrode positive en carbone actif, la résistance elle, est plutôt liée à l'électrode négative en graphite, surtout aux moyennes et basses fréquences où on retrouve la résistance de transfert de charge. Cette résistance est d'autant plus grande que la température est basse. Les processus de vieillissement de la batterie lithium-ion, spécifiques aux températures négatives, sont dus au "lithium plating". Ce dépôt de lithium solide

qui se pose à l'interface électrode négative/électrolyte apparaît sous certaines conditions, où le potentiel de l'électrode devient négatif par rapport au lithium (0V vs. Li/Li⁺). Parmi ces conditions, il y a la charge de la cellule à température négative et l'application d'un courant fort jusqu'à la tension où le graphite est le plus lithié. Il s'avère que ces conditions sont satisfaites dans notre cas.

En effet, les quelques cycles de courant qui se passent réellement à une température négative au début de chaque macro-cycle ont un fort impact sur le "lithium plating" et en conséquence sur l'augmentation de la résistance. Cette augmentation est observée aux trois tensions de mesure. De plus, plus le cyclage avance, plus le nombre de cycles effectifs ayant lieu à température négative augmente. Ceci peut alors expliquer l'augmentation continue de la résistance interne (les détails seront présentés dans un paragraphe suivant).

4.3.3.7 Phénomènes de régénération

Sur les figures 4.15 et 4.21, on observe quelques phases de régénération des performances se manifestant en un gain soudain de capacité et une baisse de la résistance interne. Ces régénérations ont différentes amplitudes provenant en premier lieu de la cause de leur apparition. Durant le cyclage, des arrêts de courant, volontaires ou non, sont survenus, pour différentes raisons. Ces arrêts de courant ont généralement été accompagnés d'arrêts de la régulation de la température de la chambre thermique, ce qui a replacé les LIC en test à une température ambiante autour de 18°C (température de la salle). Les mesures réalisées après ces arrêts ont montré l'apparition de ces régénérations.

Ces phénomènes ont déjà été observés dans la littérature dans le cas des batteries lithium-ion et des supercondensateurs. Pour la batterie, les causes internes physiques sont peu expliquées, le but des études étant généralement de modéliser ces phases de régénération afin de les intégrer dans les modèles globaux des batteries lithium-ion, car ils sont importants pour le calcul de leur SOH (state of health) [118, 119]. Pour les supercondensateurs par exemple, ces régénérations sont fréquentes et connues. Elles sont observées lorsque le cyclage est interrompu d'une manière régulière, avec des pauses relativement

longues [18] ou lors de changement de température [99]. Leurs effets sont visibles sur la capacité, mais très rarement sur la résistance interne [119].

La régénération des performances est liée à la durée de l'arrêt, plus il est long, plus le gain est important, même si, à partir d'un certain moment il arrive à saturation [18]. Le changement de température d'une température extrême généralement haute vers une température plus clémente (20°C) permet d'augmenter l'amplitude de la régénération [99]. La régénération des performances des supercondensateurs est liée principalement à un délogement progressif des impuretés accumulées aux entrées des pores et à une meilleure distribution des ions dans les pores à l'arrêt du courant de cyclage [18].

Dans le cas des LIC lors de nos tests, la régénération est observable, mais les conséquences sont différentes de celles pour les batteries et les supercondensateurs puisque la régénération est aussi visible sur R. Comme à chaque fois qu'une interruption du courant a eu lieu elle a toujours été accompagnée d'une interruption de la régulation de température, il a été difficile de déterminer si la régénération provenait de l'arrêt du courant ou de l'augmentation de la température. Puisque les mesures EIS lors des essais de vieillissement nécessitaient l'arrêt du courant et qu'aucune régénération n'était perceptible, nous avons supposé que cette dernière est liée à l'augmentation de la température.

Pour valider cette hypothèse, un test avec une augmentation volontaire de la température en suivant le protocole de test suivant a été effectué :

- Point de mesure EIS à -10°C après une période de cyclage
- Augmentation de la température jusqu'à 25°C et repos pendant 24h
- Point de mesure EIS à 25°C
- Réapplication de la température à -10°C et repos pendant la nuit
- Point de mesure EIS à -10°C sans cyclage
- Reprise normale du cyclage

Le résultat de ce test est une hausse nette de la capacité et une baisse de la résistance interne entre le point précédent l'augmentation de la température et le point d'après. D'après les hypothèses énoncées dans la thèse de R. Chaari [99], qui peuvent s'appliquer aux LIC,

la cause principale de l'augmentation de la capacité au repos est liée la désorption des espèces indésirables de la surface de l'électrode positive, libérant ainsi les pores bouchés et augmentant la capacité.

Pour la résistance, la cause de sa régénération ne peut être liée à la même raison, car si c'était le cas, on l'aurait observé pour les supercondensateurs. Une hypothèse probable de la baisse de la résistance avec l'augmentation de la température est l'intercalation du lithium solide déposé sur l'électrode négative dans l'électrode. En effet, le dépôt du lithium solide à l'interface électrode négative/électrolyte est un processus en majorité réversible. Son intercalation dans le graphite nécessite d'avoir des conditions contraires à celles qui le font apparaître en premier lieu, donc une température négative et un courant fort. En arrêtant le courant, donc les sollicitations rapides de la réaction électrochimique d'intercalation et en augmentant la température, on crée un environnement favorable à l'intercalation des ions Li^+ dans le graphite libérant ainsi l'interface de la couche solide déposée et baissant la résistance. Ce phénomène peut aussi participer à l'augmentation de la capacité globale de la cellule LIC.

4.3.3.8 Courbes IC-DV

En plus du suivi du vieillissement à l'aide des mesures EIS, une méthode utilisée de plus en plus en littérature pour les batteries lithium-ion [111, 120, 121, 122], introduite par Dubarry *et al.* [123], permet de valider les hypothèses de mécanismes de vieillissement internes sans utilisation de mesures in situ. Elle consiste à tracer les courbes IC-DV et à suivre les changements de forme qui surviennent tout au long du vieillissement. La courbe IC (Incremental Capacity) représente dQ/dV en fonction de la tension, où Q est la charge en Ah, et la courbe DV (Differential Voltage) représente dV/dQ en fonction de la charge. Il est à noter que, comme cette méthode n'a pas encore été utilisée à notre connaissance pour caractériser les LIC, les résultats qui sont présentés se basent sur des hypothèses faites à partir de comparaisons effectuées dans le cas des batteries lithium-ion.

Afin de calculer les différentiels de la tension et de la charge, des mesures complé-

mentaires ont été effectuées. Elles ont consisté à mesurer la pseudo-tension OCV (Open Circuit Voltage) d'une des cellules du test (JSR10-3) à différentes périodes du vieillissement. La pseudo-tension OCV permet alors de calculer la dérivée de la tension par rapport à la charge dV/dQ et son inverse. Une mesure de la pseudo-tension OCV a été effectuée en déchargeant le LIC avec un courant très faible (de l'ordre de C/100) de telle façon que la résistance interne n'intervienne quasiment pas dans l'équation 4.5 (cf. équations 4.5 et 4.6). Le courant nominal des LIC défini par le constructeur est égal à 100A.

$$U_{LIC} = OCV_{LIC} - R \cdot I_{dcharge} \quad (4.5)$$

$$\text{Si } I_{dcharge} \ll I_{nominal} : U_{LIC} \approx OCV_{LIC} \quad (4.6)$$

Pour notre mesure, une décharge totale de la cellule JSR10-3 entre 3.8V et 2.2V a été effectuée périodiquement après les mesures EIS. Le courant de décharge appliqué était constant égal à 1A, la chute de tension dans ce cas est estimée inférieure à 1mV, en considérant la résistance à -10°C calculée au début du cyclage, égale à 0.8m Ω (la valeur de cette résistance augmente très faiblement à la fin du cyclage et ne dépasse pas 1m Ω). Les pseudo-tensions OCV mesurées à différents instants du vieillissement sont représentées sur la figure 4.33 en fonction de la quantité de charge consommée.

À partir de ces courbes, les dérivées dQ/dV et dV/dQ ont été calculées numériquement en utilisant la fonction «Diff (dérivée)» du logiciel Matlab. Comme les dérivées numériques peuvent être bruitées, un filtre leur a été appliqué en utilisant la fonction «Smooth». Les courbes filtrées ont été vérifiées afin de représenter au mieux les courbes réelles. Les résultats des calculs sont illustrés par les figures 4.34 pour la courbe IC et la figure 4.35 pour la courbe DV. Sur la courbe IC, le niveau de lithiation de l'électrode en graphite augmente avec les tensions croissantes et sur la courbe DV ce niveau augmente avec les charges croissantes.

Selon [120] et [123], les courbes IC et DV permettent de déterminer l'apparition des mé-

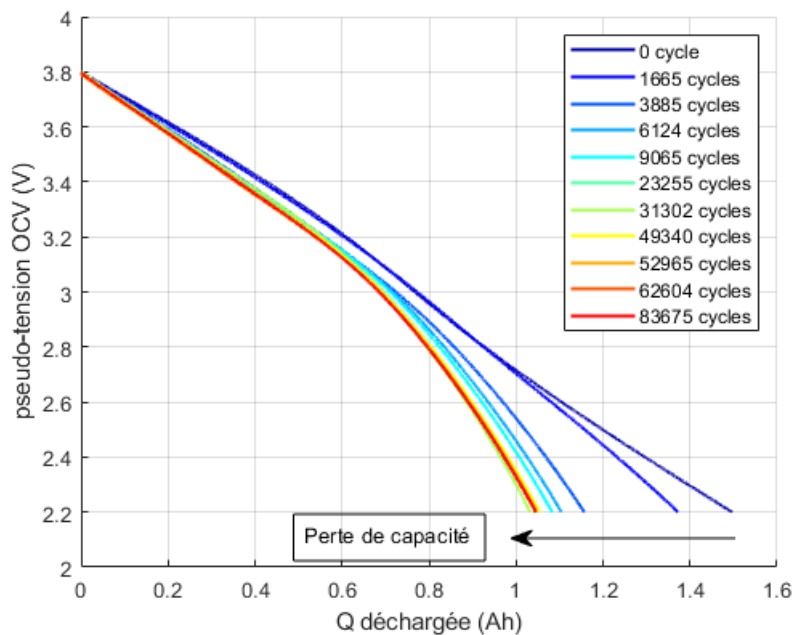


FIGURE 4.33 – Pseudo-tension OCV du LIC JSR10-3 en décharge

canismes de vieillissement relatifs à la perte de matière active sur les électrodes (LAM), la perte de lithium cyclable dans la cellule (LLI) et la perte de conduction liée à des dégradations matérielles (CL pour Conductibility Loss).

CL est directement liée à l'augmentation de la résistance ohmique dont l'augmentation implique une différence entre la pseudo-tension OCV mesurée et l'OCV réel. Ce mécanisme n'affecte alors pas la capacité des LIC et on peut le déterminer si la courbe IC se décale vers des tensions plus faibles. Sur la courbe DV, aucun changement notable n'est alors observé. Comme l'augmentation de la résistance ohmique est faible, son effet n'est pas visible dans notre cas.

Le deuxième mécanisme que l'on peut détecter est la perte de matière active (LAM). Pour les batteries lithium-ion et plus spécifiquement leur électrode négative, elle se manifeste par des fissurations dans l'électrode ainsi que la perte de sites d'intercalation d'ions lithium [124]. Pour l'électrode en carbone actif, la perte de matière active est liée au bouchage des pores à sa surface. Ce mécanisme est détectable lorsque les pics sur la courbe IC perdent de leur amplitude pour une même tension et que les "vallées" sur la courbe DV s'amplifient [111].

Enfin, la perte de lithium cyclable (LLI) se retrouve plus facilement sur la courbe DV qui se décale vers des capacités plus faibles indiquant une baisse dans la quantité de lithium qui s'intercale et se désintercale [120] et une baisse des pics sur la courbe IC, mais avec un décalage des tensions. Les mécanismes LAM et LLI restent plus difficilement séparables sur la courbe IC.

La figure 4.34 montre l'évolution des courbes IC à plusieurs instants du vieillissement, depuis le début (0 cycle) jusqu'à la fin (83675 cycles). La forme de ces courbes est très différente de celles que l'on trouve en littérature pour les batteries lithium-ion, et les pics de dQ/dV ne sont pas vraiment observables. Pour cela, on a choisi de ne pas s'attarder sur ces courbes, car leur interprétation n'est pas évidente.

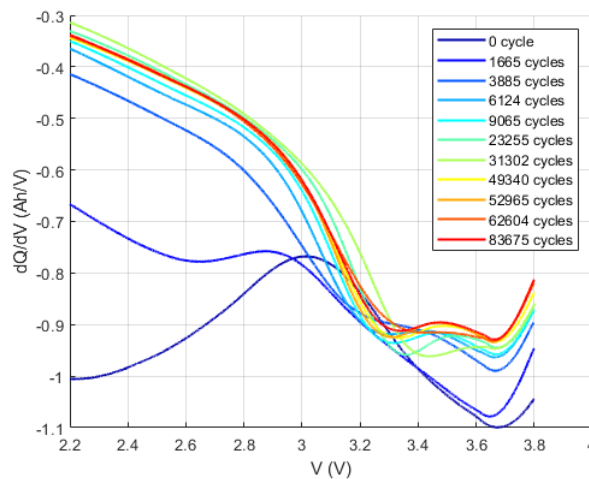


FIGURE 4.34 – Courbe IC de JSR10-3

Sur la figure 4.35, on peut visualiser la baisse importante de la capacité, Q passe d'une valeur de 1.5Ah à près de 1Ah après le vieillissement, avec un grand saut au début, impliquant ainsi une grande perte de lithium cyclable. Le fait que cette forte perte ait lieu lorsque l'électrode négative est à son état le plus lithié peut indiquer l'existence du "lithium plating". Dans la partie de la courbe où l'électrode négative est la moins lithiée, on observe une variation de l'amplitude des plateaux (cf. figure 4.36), ce qui correspond à une perte de matière active et vient ainsi confirmer l'hypothèse de la perte de surface active de l'électrode positive.

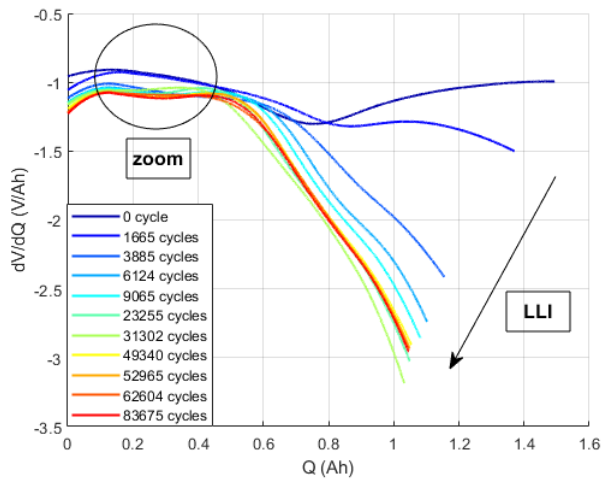


FIGURE 4.35 – Courbe DV de JSR10-3

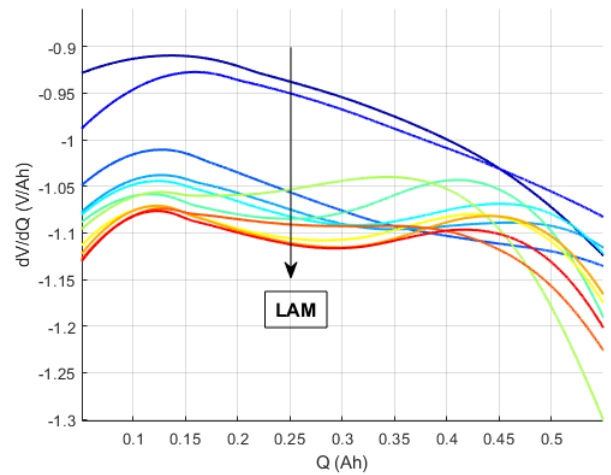


FIGURE 4.36 – Zoom sur la courbe DV

Afin de quantifier les dégradations et comparer leur impact, une méthode de calcul des taux de perte par LLI et LAM a été introduite dans [120] utilisant les équations 4.7 et 4.8. L'indice 1 représente la première mesure, lorsque le LIC est neuf, l'indice k représente la $k^{\text{ème}}$ mesure de la pseudo-tension OCV.

$$LLI\% = \frac{|max(Q_1)| - |max(Q_k)|}{|max(Q_1)|} * 100 \quad (4.7)$$

$$LAM\% = \frac{|max(\frac{dQ}{dV_1})| - |max(\frac{dQ}{dV_k})|}{|max(\frac{dQ}{dV_1})|} * 100 \quad (4.8)$$

La figure 4.37 compare les taux de dégradation causés par la perte de lithium cyclable LLI et par la perte de matière active LAM. On peut remarquer que les dégradations causées par la LAM sont plus importantes que celles causées par la LLI. Ceci rejoint les constatations effectuées aussi sur la perte de capacité mesurée à 2.2V et 3.8V. La perte à 2.2V est plus importante et liée à la LAM et la la perte à 3.8V est moins importante liée à la LLI confirmant ainsi les hypothèses énoncées auparavant.

On remarque aussi une stabilisation qui suit une baisse des taux de dégradations des LAM et LLI après la limite en trait noir indiquée sur la figure 4.37. Ce trait représente le moment à partir duquel les arrêts accidentels de température de la chambre thermique ont

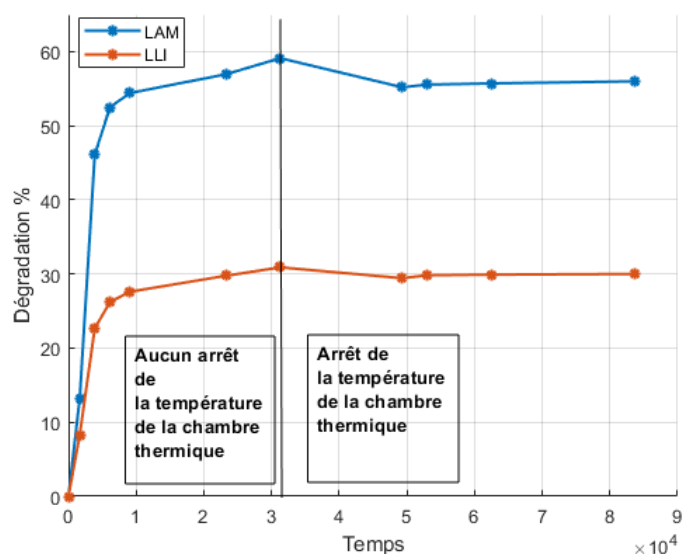


FIGURE 4.37 – Quantification des dégradations LAM et LLI

commencé. On observe alors qu’une régénération des performances pour les deux mécanismes plus importante pour la perte de matière active. On peut ainsi penser que l’augmentation de la température permet de déloger les impuretés qui ont pu boucher les pores de l’électrode positive comme indiqué dans [99].

4.3.3.9 Suivi temporel

Le suivi temporel du vieillissement a été fait en continu avec l’enregistrement permanent de la tension, du courant et de la température de chaque cellule lors des tests aux deux températures. L’enregistrement n’a pas toujours été effectué à la même fréquence d’échantillonnage, faute d’espace de stockage des données. De plus, plus les fichiers sont volumineux, plus leur traitement s’est avéré difficile. Ainsi, des points de mesures avec un pas d’échantillonnage plus petit ont été effectués régulièrement. Les figures 4.38 et 4.39 montrent l’évolution de la tension des LIC JSR10-1 et JSR30-1 (les variations temporelles des tensions des autres ayant la même allure). Pour la cellule JSR10-1, les tensions ont été initialisées à la même tension d’origine, et pour la cellule JSR30-1, elles ont été laissées au niveau de mesure sans changement. Pour la cellule JSR30-1, une différence est alors observable pour la tension initiale en fonction du vieillissement qui provient de l’augmentation

de la résistance interne.

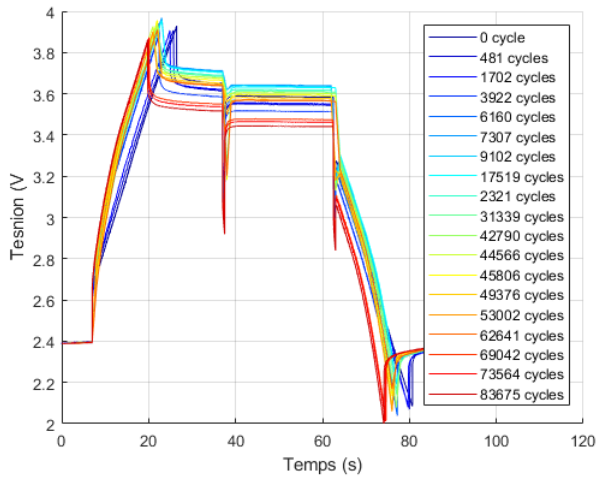


FIGURE 4.38 – Évolution de la tension de JSR10-1 mesurée à -10°C avec le vieillissement alterné à -10°C

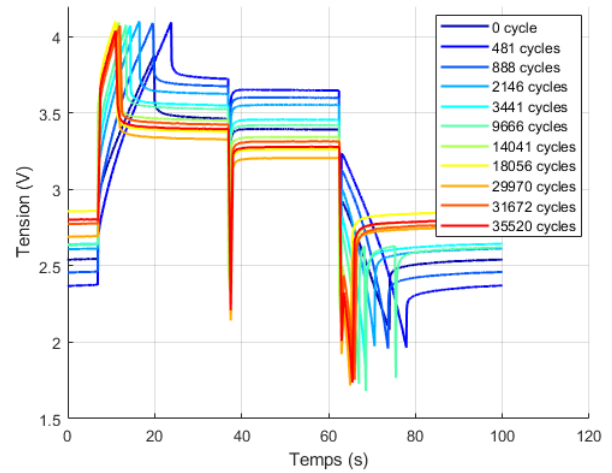


FIGURE 4.39 – Évolution de la tension de JSR30-1 mesurée à -30°C avec le vieillissement alterné à -30°C

Afin de pouvoir calculer l'évolution de la capacité et de la résistance interne des LIC JSR10-1 et JSR30-1 entre le début et la fin de leur vieillissement, les tensions initiales et finales sont illustrées sur les figures 4.40 et 4.41. On peut mesurer sur ces figures, la résistance de JSR10-1 qui est passée de $1.03\text{m}\Omega$ à $1.34\text{m}\Omega$ augmentant ainsi de 30% par rapport à sa valeur initiale. La capacité quant à elle perd 28% de sa valeur initiale en passant de 2927F à 2128F, en utilisant l'équation 4.3. Pour la cellule JSR30-1, les dégradations sont plus grandes, la capacité perd 32% de sa valeur initiale en passant d'une capacité de 2681F à 1846F. La résistance augmente de 130% par rapport à sa valeur initiale et passe de $1.85\text{m}\Omega$ à $4.29\text{m}\Omega$. Les pertes de capacité à -10°C et à -30°C à la fin du cyclage sont équivalentes à la moyenne des pertes mesurées aux trois tensions par la méthode fréquentielle EIS. Quant à la résistance, sa valeur est plus faible que la valeur mesurée par la méthode fréquentielle à -10°C , mais plus grande à -30°C , pour cela, il est difficile de se baser sur cette mesure pour quantifier l'augmentation de la résistance interne.

La perte de la capacité se retrouve aussi dans les temps de charge et décharge qui diminuent considérablement au fur et à mesure du vieillissement indiquant aussi une diminution de la densité d'énergie stockée. L'évolution temporelle du courant peut être observée sur les

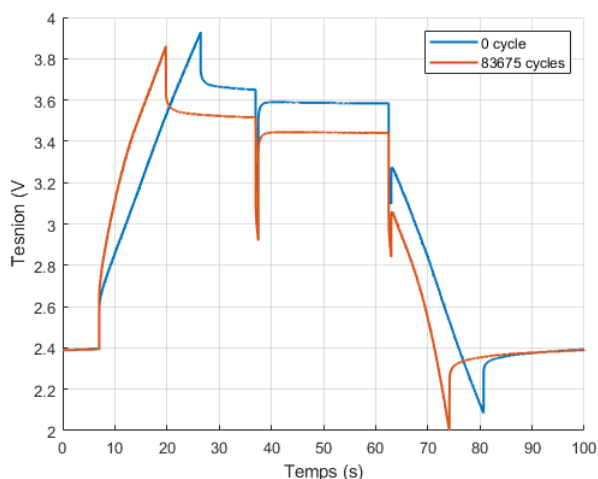


FIGURE 4.40 – Évolution de la tension de JSR10-1 mesurée à -10°C au début et à la fin du vieillissement alterné à -10°C

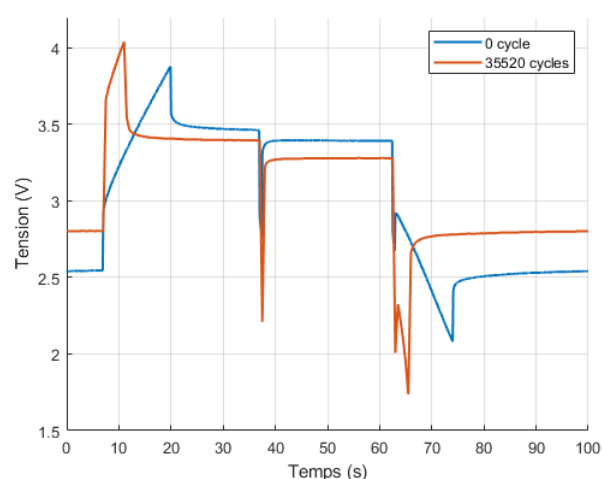


FIGURE 4.41 – Évolution de la tension de JSR30-1 mesurée à -30°C au début et à la fin du vieillissement alterné à -30°C

courbes 4.42 et 4.43.

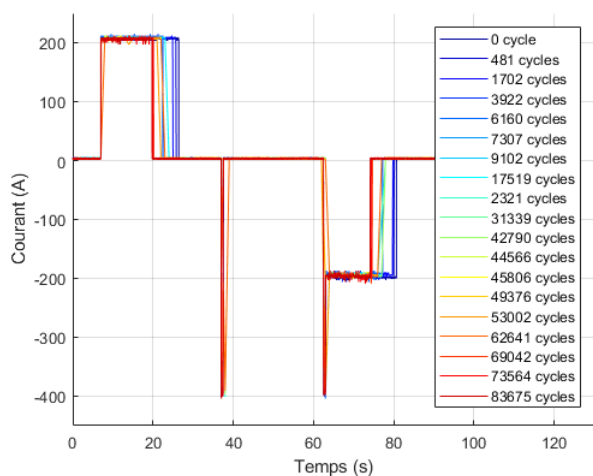


FIGURE 4.42 – Évolution du courant de JSR10-1 mesurée à -10°C avec le vieillissement alterné à -10°C

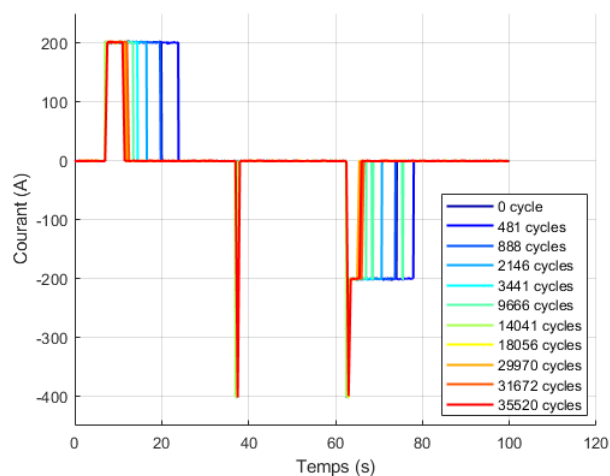


FIGURE 4.43 – Évolution du courant de JSR30-1 mesurée à -30°C avec le vieillissement alterné à -30°C

La différence entre les vieillissements à -10°C et à -30°C est liée à la rapidité à laquelle les LIC se dégradent. En effet, si pour le LIC JSR10-1 les temps de charge et décharge varient lentement, celui de JSR30-1 diminue très vite à chaque mesure.

Lors du vieillissement, la température des boîtiers des LIC en test est aussi une donnée importante. Son évolution pendant le vieillissement durant un macro-cycle est représentée

à la figure 4.44 pour les tests à -10°C et sur la figure 4.45 pour les tests à -30°C .

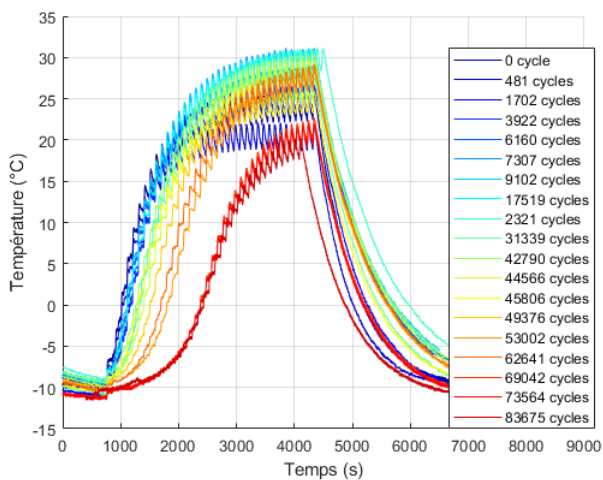


FIGURE 4.44 – Évolution de la température du boîtier de JSR10-1 lors le vieillissement alterné à -10°C

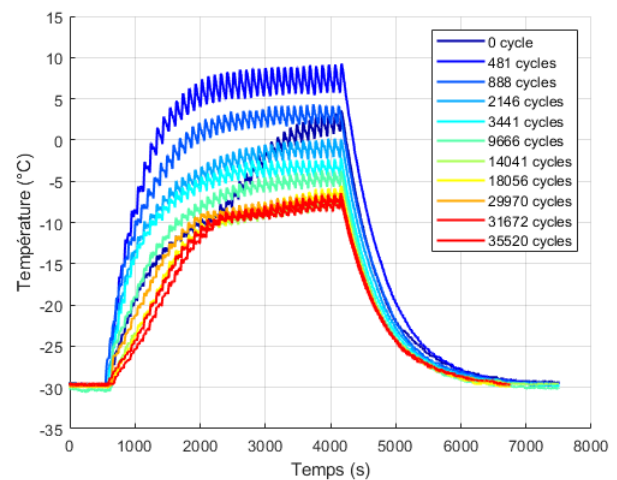


FIGURE 4.45 – Évolution de la température du boîtier de JSR30-1 lors le vieillissement alterné à -10°C

À -10°C , au début du vieillissement, lorsque les temps de charge et de décharge étaient relativement longs, la température du LIC JSR10-1 augmentait rapidement et que 3 cycles de courant étaient à une température inférieure à 0°C . Après 83657 cycles de courant, la cellule reste à température négative pour 17 cycles de courant, créant ainsi un "cercle vicieux" de vieillissement (cf. figure 4.44). En effet, plus le LIC vieillit, plus sa température reste négative longtemps, accélérant encore plus son vieillissement.

Pour la cellule vieillie à -30°C , sa température évolue bien plus rapidement. À noter que pour le tout premier cycle lorsque la cellule était encore neuve (indiqué par 0 cycle sur la figure 4.45), la température ne monte pas correctement, car les seuils de tension maximale et minimale imposés n'étaient pas optimisés. Ils ont été modifiés par la suite pour permettre aux LIC de mieux cyclé. Après seulement 3404 cycles de courant, la température du boîtier du LIC JSR30-1 ne dépasse plus 0°C et reste toujours à une température négative. Ceci limite le cyclage en courant dans la mesure où, si la température de la cellule est très faible, le cycle de courant ne peut être effectué dans sa totalité et les temps de charge et de décharge deviennent très faibles. Malgré cela, on observe bien que le LIC a tout de même subi une dégradation significative. Dans [125], il est démontré que la température

de cellules lithium-ion ne dépend pas seulement de la résistance interne qui conduit aux pertes par effet Joule. En effet, l'énergie thermique produite lors de l'évolution de l'entropie de l'électrode négative produit une variation de la température interne et sa contribution peut même dépasser celle liée aux pertes par effet Joule. Étant donné que le changement d'entropie est aussi lié au mouvement des ions, une variation plus faible de la température entre celle au repos et celle en cyclage peut provenir d'un plus faible mouvement des ions lors de la diffusion. Plus le vieillissement avance, plus la diffusion est lente, la température des LIC augmentant moins. La différence observée entre l'évolution de la température à -10°C et à -30°C peut provenir aussi de la différence de cinétique interne des ions dans les LIC concernés.

4.3.4 Lois de vieillissement des LIC en cyclage à température négative

Comme pour le vieillissement calendaire, des lois de vieillissement sont proposées pour les LIC ayant vieilli en cyclage alterné à température négative, modélisant la dégradation de leur capacité et de leur résistance ce qui peut permettre ainsi de prédire l'évolution de ces paramètres et la fin de vie des LIC.

Les lois de vieillissement utilisées ici sont l'approche par isotherme de Langmuir et l'approximation du vieillissement par la croissance de la couche à l'interface électrode/électrolyte. Les protocoles de modélisations sont identiques à ceux utilisés dans le chapitre 3, avec à chaque fois, deux temps différents d'identification :

- Le temps de vieillissement entier permettant de valider le modèle.
- La moitié du temps de vieillissement permettant non seulement de valider le modèle, mais aussi de prédire l'avancement des dégradations sur la deuxième moitié du temps et d'observer ainsi la concordance des dégradations réelles et prévisionnelles.

Ces lois sont appliquées aux résultats des essais de cyclage aux deux températures différentes.

4.3.4.1 Approche par isotherme de Langmuir

Cette approche ayant été présentée en détail dans le chapitre 3, seuls les résultats sont exposés dans ce chapitre. Rappelons que la modélisation se base sur les équations 4.9 et 4.10 qui permettent de suivre les évolutions normalisées de la capacité et de la résistance internes par rapport à leur valeur initiale respective.

$$C_{norm} \% = \frac{C_{init} - \frac{a_c \cdot t}{1 + b_c \cdot t}}{C_{init}} * 100 \quad (4.9)$$

$$R_{norm} \% = \frac{R_{init} + \frac{a_r \cdot t}{1 + b_r \cdot t}}{R_{init}} * 100 \quad (4.10)$$

Les résultats de la modélisation de C_{norm} et R_{norm} mesurés à -10°C et à -30°C sont illustrés sur les figures 4.46, 4.48, 4.50 et 4.52 pour 100% du temps de vieillissement, et 4.47, 4.49, 4.51 et 4.53 pour 50% du temps de vieillissement. Comme les mesures à -10°C ont subi de nombreux arrêts qui ont conduit à des régénérations des performances, les points de mesure effectués après les arrêts accidentels de température ont été supprimés afin de ne garder que les points qui n'ont pas été altérés par ces arrêts.

On observe sur les figures que les modélisations qui prennent en compte tout le temps de vieillissement ainsi que la partie prédite sur les autres modélisations suivent correctement l'évolution des paramètres mesurés. Ceci peut être quantifié aussi par les valeurs du coefficient de détermination R^2 calculé suivant l'équation, 4.11 et présentées dans les tableaux 4.5 et 4.6 pour les mesures effectuées pour les vieillissements en cyclage alterné respectivement à -10°C et à -30°C , avec R^2_C le coefficient de détermination calculé pour la capacité C_{norm} et R^2_R celui calculé pour la résistance R_{norm} .

$$R^2 = \frac{\sum (y_{sim} - y_{mes})^2}{\sum (y_{mes} - moyenne(y_{mes}))^2} \quad (4.11)$$

avec y_{mes} la valeur mesurée de C_{norm} ou R_{norm} et y_{sim} le résultat de la modélisation.

L'approche par isotherme de Langmuir permet de prédire avec une bonne fidélité l'évolu-

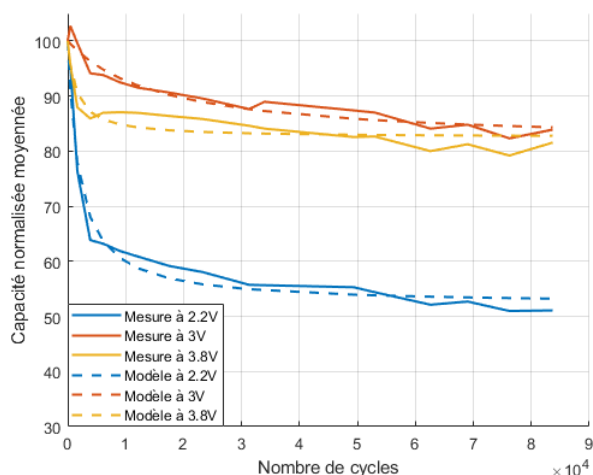


FIGURE 4.46 – Évolution de la capacité moyenne des trois LIC en vieillissement alterné à -10°C mesurée à -10°C , modélisation par l’approche de Langmuir sur 100% du temps

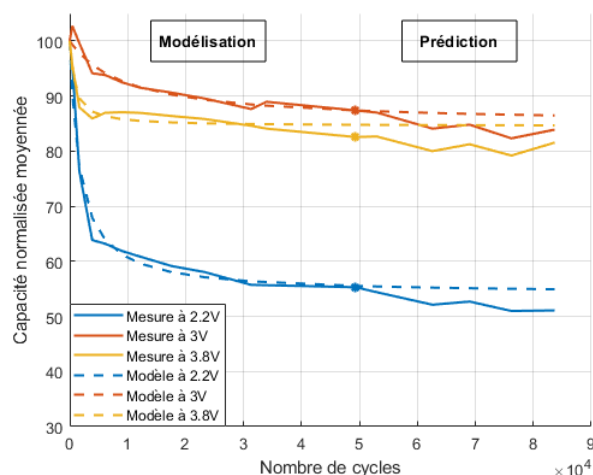


FIGURE 4.47 – Évolution de la capacité moyenne des trois LIC en vieillissement alterné à -10°C mesurée à -10°C , modélisation par l’approche de Langmuir sur 50% du temps

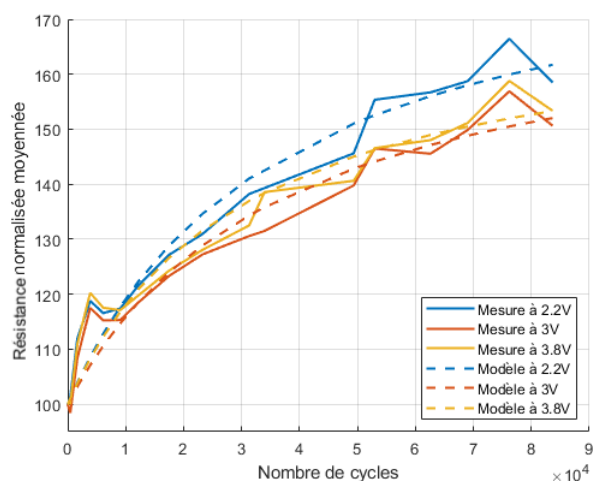


FIGURE 4.48 – Évolution de la résistance interne moyenne des trois LIC en vieillissement alterné à -10°C mesurée à -10°C , modélisation par l’approche de Langmuir sur 100% du temps

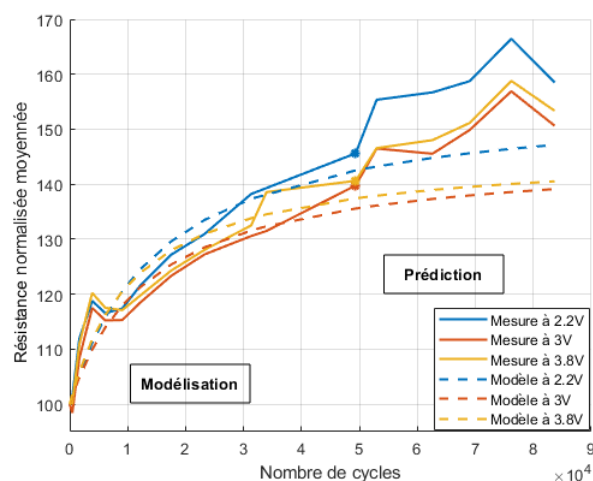


FIGURE 4.49 – Évolution de la résistance interne moyenne des trois LIC en vieillissement alterné à -10°C mesurée à -10°C , modélisation par l’approche de Langmuir sur 50% du temps

tion des dégradations des LIC, et ce aux deux températures d’essais, avec un meilleur suivi de la capacité . C’est une loi de vieillissement qui peut donc convenir pour modéliser les dégradations des paramètres des LIC à basse température.

	2.2V à 100% du temps	à 2.2V du 50% du temps	à 3V du 100% du temps	à 3V du 50% du temps	à 3.8V du 100% du temps	à 3.8V du 50% du temps	à 3.8V du temps
R_c^2	0.979	0.981	0.943	0.935	0.862	0.937	
R_r^2	0.958	0.928	0.950	0.931	0.938	0.905	

TABLE 4.5 – Valeurs des coefficients de détermination à -10°C , approximation de Langmuir

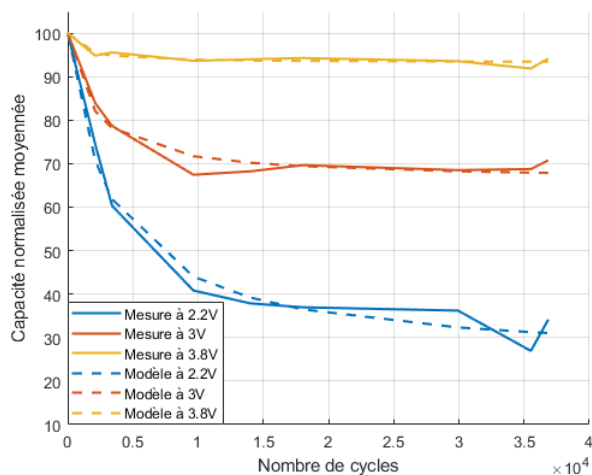


FIGURE 4.50 – Évolution de la capacité moyenne des trois LIC en vieillissement alterné à -30°C mesurée à -30°C , modélisation par l'approche de Langmuir sur 100% du temps

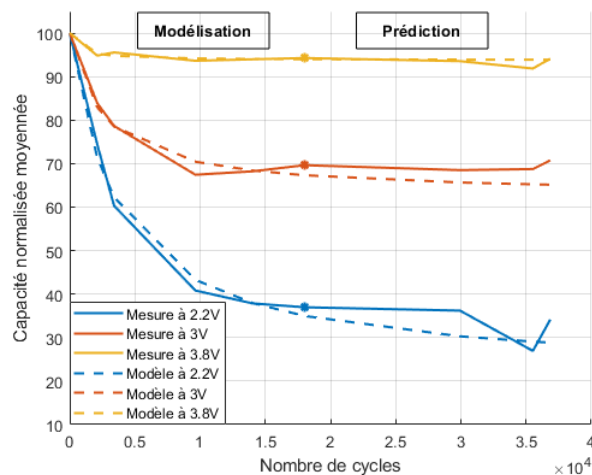


FIGURE 4.51 – Évolution de la capacité moyenne des trois LIC en vieillissement alterné à -30°C mesurée à -30°C , modélisation par l'approche de Langmuir sur 50% du temps

	2.2V à 100% du temps	à 2.2V du 50% du temps	à 3V du 100% du temps	à 3V du 50% du temps	à 3.8V du 100% du temps	à 3.8V du 50% du temps	à 3.8V du temps
R_c^2	0.984	0.993	0.963	0.981	0.889	0.959	
R_r^2	0.991	0.996	0.986	0.992	0.912	0.99	

TABLE 4.6 – Valeurs des coefficients de détermination à -30°C , approximation de Langmuir

4.3.4.2 Approximation du vieillissement par la croissance de la couche à l'interface électrode/électrolyte

Cette approximation se base sur la théorie de l'évolution des couches aux interfaces électrode/électrolyte en racine carrée par rapport au temps de vieillissement. Les équations de calcul du modèle sont décrites par les équations 4.12 et 4.13.

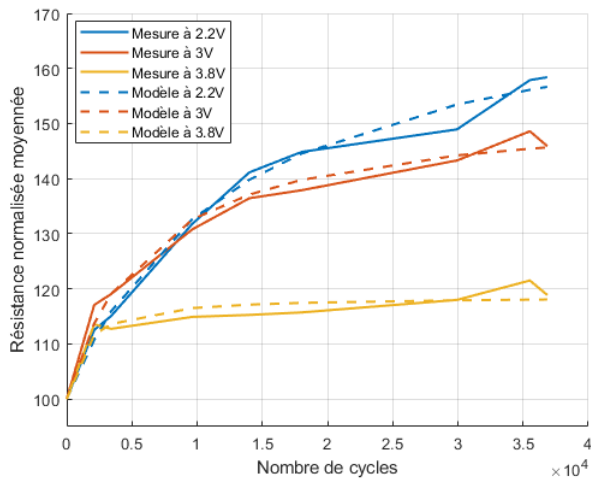


FIGURE 4.52 – Évolution de la résistance interne moyenne des trois LIC en vieillissement alterné à -30°C mesurée à -30°C , modélisation par l'approche de Langmuir sur 100% du temps

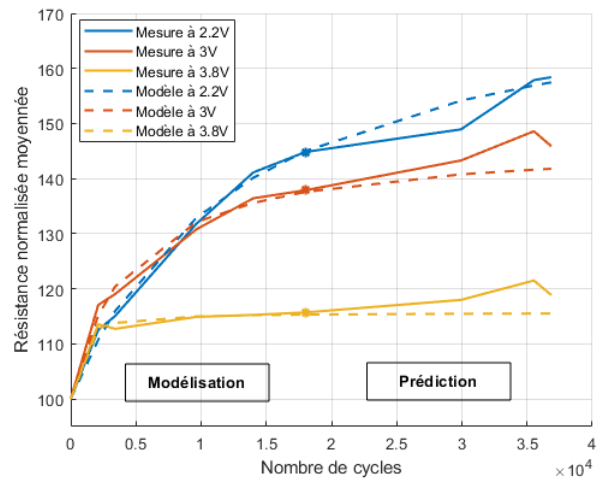


FIGURE 4.53 – Évolution de la résistance interne moyenne des trois LIC en vieillissement alterné à -30°C mesurée à -30°C , modélisation par l'approche de Langmuir sur 50% du temps

$$C_{norm}\% = \frac{C_{init} - A_c\sqrt{t}}{C_{init}} * 100 \quad (4.12)$$

$$R_{norm}\% = \frac{R_{init} + A_r\sqrt{t}}{R_{init}} * 100 \quad (4.13)$$

Les résultats issus de cette modélisation sont tracés sur les figures 4.54, 4.56, 4.58 et 4.60 pour un test sur 100% du temps effectif de vieillissement et les figures 4.55, 4.57, 4.59 et 4.61 pour un test à 50% de ce temps. Les valeurs du coefficient de détermination R^2 calculées suivant l'équation 4.11 et issues de ces tests sont présentées dans les tableaux 4.7 et 4.8 pour les mesures effectuées pour les vieillissements en cyclage alterné respectivement à -10°C et à -30°C , avec R^2_C le coefficient de détermination calculé pour la capacité C_{norm} et R^2_R celui calculé pour la résistance R_{norm} .

Pour ce type de modélisation, on observe que les résultats ne sont pas en accord avec les valeurs mesurées pour les dégradations de C, contrairement à la méthode précédente. Cela se retrouve dans les valeurs très faibles du coefficient de détermination calculé pour toutes les tensions de mesure. La modélisation se dégrade encore plus sur la partie prédic-

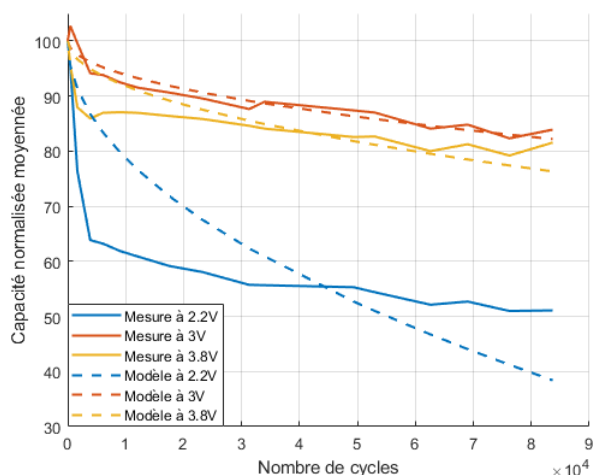


FIGURE 4.54 – Évolution de la capacité moyenne des trois LIC en vieillissement alterné à -10°C mesurée à -10°C , modélisation par l’approche par la croissance des SEI sur 100% du temps

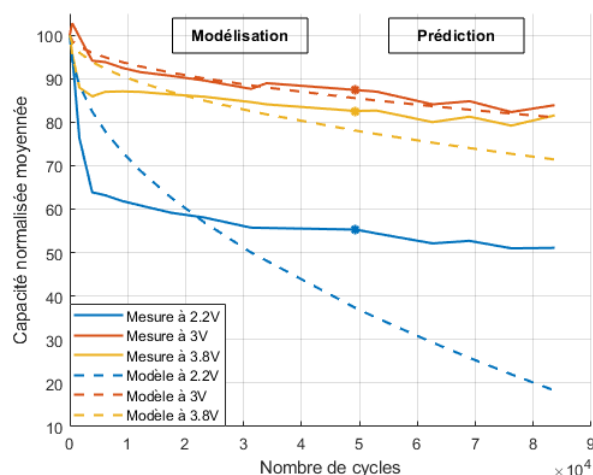


FIGURE 4.55 – Évolution de la capacité moyenne des trois LIC en vieillissement alterné à -10°C mesurée à -10°C , modélisation par l’approche par la croissance des SEI sur 50% du temps

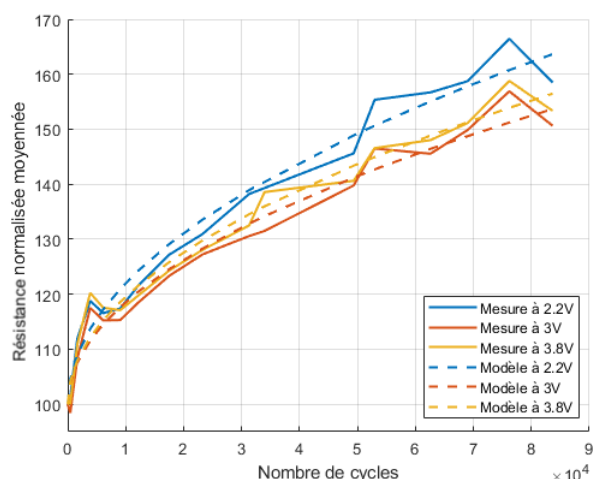


FIGURE 4.56 – Évolution de la résistance interne moyenne des trois LIC en vieillissement alterné à -10°C mesurée à -10°C , modélisation par l’approche par la croissance des SEI sur 100% du temps

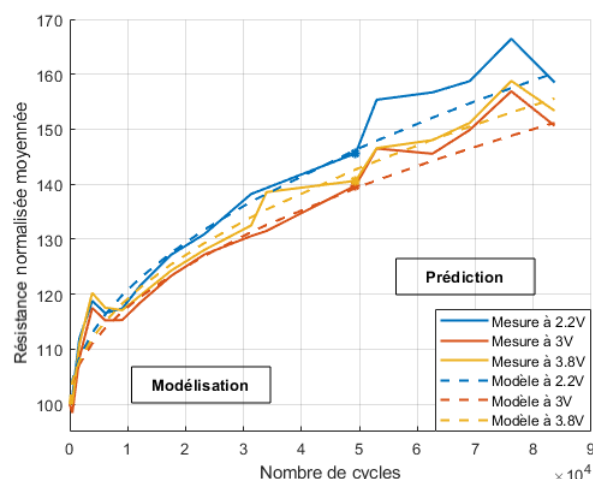


FIGURE 4.57 – Évolution de la résistance interne moyenne des trois LIC en vieillissement alterné à -10°C mesurée à -10°C , modélisation par l’approche par la croissance des SEI sur 50% du temps

tion qui ne permet pas de prédire correctement l’évolution des paramètres, surtout pour la capacité. Pour la résistance, les résultats sont moins éloignés des mesures, mais ne permettent tout de même pas de valider l’utilisation de cette loi de vieillissement. En revanche, le fait que la variation de la résistance soit plus modélisable en utilisant cette méthode que

	2.2V à 100% du temps	à 2.2V 50% du temps	à 3V du temps	3V à 100% du temps	3V à 50% du temps	3.8V à 100% du temps	à 3.8V 50% du temps	à 3.8V du temps
R_c^2	0.284	0.483	0.922	0.875	0.324	0.238		
R_r^2	0.976	0.967	0.971	0.955	0.970	0.936		

TABLE 4.7 – Valeurs des coefficients de détermination à -10°C , approximation par la croissance de la couche à l'interface électrode/électrolyte

la variation de la capacité peut nous permettre de relier la dégradation de la résistance à un processus de vieillissement relatif à une augmentation de l'épaisseur de la couche électrode/électrolyte, contrairement à la capacité qui ne dépend pas de ce type de dégradation.

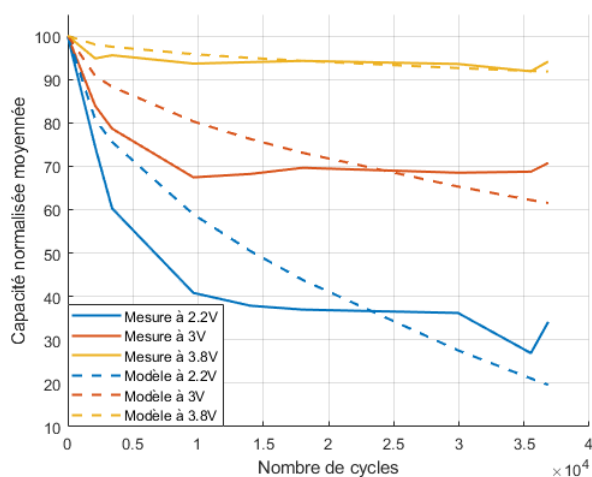


FIGURE 4.58 – Évolution de la capacité moyenne des trois LIC en vieillissement alterné à -30°C mesurée à -30°C , modélisation par l'approche par la croissance des SEI sur 100% du temps

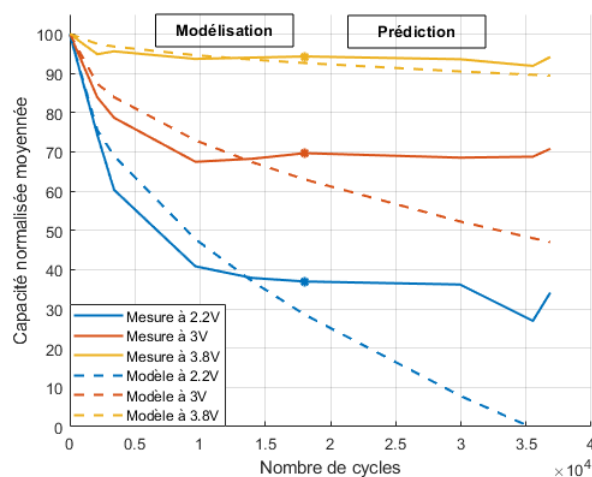


FIGURE 4.59 – Évolution de la capacité moyenne des trois LIC en vieillissement alterné à -30°C mesurée à -30°C , modélisation par l'approche par la croissance des SEI sur 50% du temps

	2.2V à 100% du temps	à 2.2V 50% du temps	à 3V du temps	3V à 100% du temps	3V à 50% du temps	3.8V à 100% du temps	à 3.8V 50% du temps	à 3.8V du temps
R_c^2	0.984	0.993	0.963	0.981	0.889	0.959		
R_r^2	0.991	0.996	0.986	0.992	0.912	0.99		

TABLE 4.8 – Valeurs des coefficients de détermination à -30°C , approximation par la croissance de la couche à l'interface électrode/électrolyte

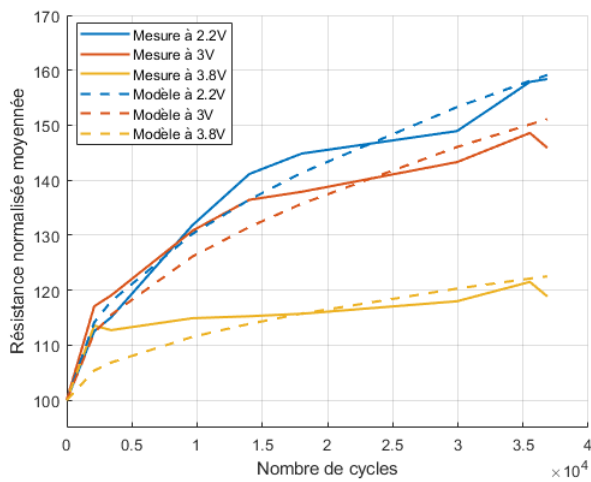


FIGURE 4.60 – Évolution de la résistance interne moyenne des trois LIC en vieillissement alterné à -30°C mesurée à -30°C , modélisation par l'approche par la croissance des SEI sur 100% du temps

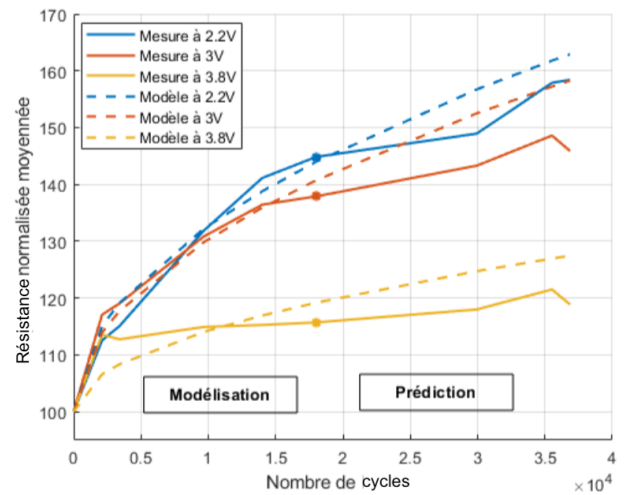


FIGURE 4.61 – Évolution de la résistance interne moyenne des trois LIC en vieillissement alterné à -30°C mesurée à -30°C , modélisation par l'approche par la croissance des SEI sur 50% du temps

4.3.4.3 Loi d'Arrhenius

Cette approche ayant été présentée en détail dans le chapitre 3, seuls les résultats sont exposés dans ce chapitre. Rappelons que la modélisation se base sur les équations 4.14 et 4.15 qui permettent de tracer le taux de dégradation k en fonction de l'inverse de la température en $^{\circ}\text{K}$.

$$k = A \cdot \exp \frac{-E_a}{KT} \quad (4.14)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{K} \cdot \frac{1}{T} \quad (4.15)$$

Pour les LIC des tests à -10°C et à -30°C , les courbes d'Arrhenius ont été tracées aux trois tensions de mesure, 2.2V, 3V et 3.8V. Pour chaque température, les taux de dégradations des trois LIC en test ont été moyennés. Pour les LIC vieillis à -10°C qui ont subi des arrêts et des régénérations de capacité, les points de mesure qui suivent les arrêts ont été supprimés comme expliqué auparavant. Ensuite, afin d'obtenir les points aux mêmes temps de vieillissement, les courbes mesurées à -10°C ont été interpolées suivant l'axe temporel

des courbes à -30°C .

Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures 4.62, 4.63 et 4.64.

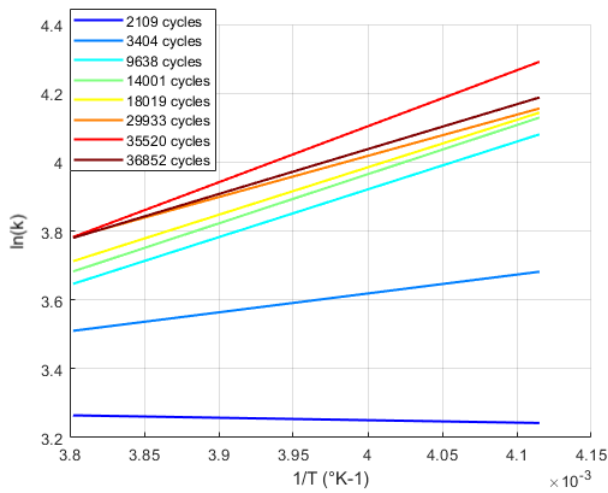


FIGURE 4.62 – Courbes d'Arrhenius à 2.2V des LIC vieilles en vieillissement en cyclage alterné à -10°C et -30°C

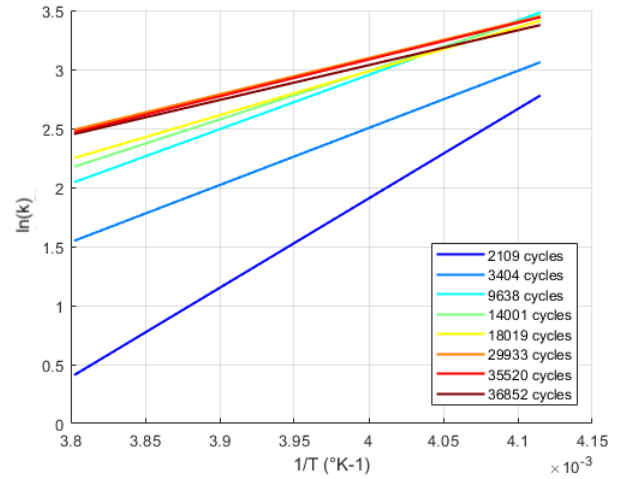


FIGURE 4.63 – Courbes d'Arrhenius à 3V des LIC vieilles en vieillissement en cyclage alterné à -10°C et -30°C

On observe sur les trois figures que les courbes ne sont pas parallèles, mais présentent des pentes similaires surtout après 9636h de cyclage, lorsque le vieillissement commence à se stabiliser après la phase de brûlage. Le moyennage des taux de dégradations ainsi que les mesures qui ont été effectuées à des moments différents du vieillissement peuvent être la cause des courbes non parallèles dues aux erreurs que les mesures ont pu introduire. La moyenne des énergies d'activation mesurées pour les trois tensions est différente et est égale à -0.118eV à 2.2V, à -0.301eV à 3V et à 0.238eV à 3.8V.

Le signe de l'énergie d'activation ainsi que la pente des courbes d'Arrhenius à 2.2V et à 3V ne sont pas communs et montrent une dégradation plus importante en allant vers une température plus basse, c'est à dire cela correspond à un sens contraire de ce qui est calculé pour les LIC à des températures supérieures ou égales à 0°C [59]. Néanmoins, cette inversion de pente faisant apparaître une énergie d'activation apparente négative a déjà été observée dans le cas de batteries lithium-ion testées sous différentes températures [126]. Dans le cas des LIC, il semblerait que le point de changement de pente se situe autour de 0°C [59].

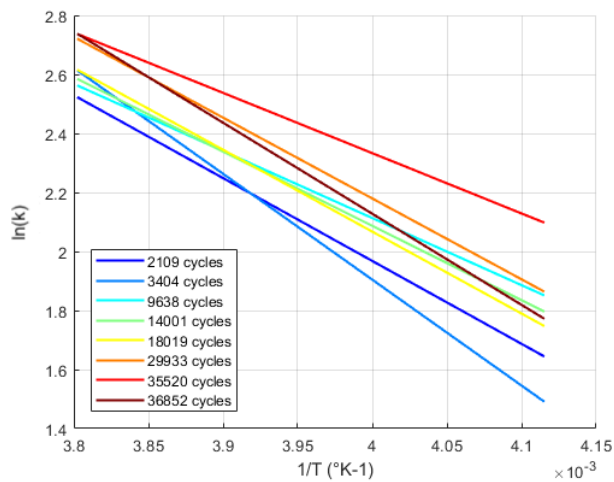


FIGURE 4.64 – Courbes d'Arrhenius à 3.8V des LIC vieilles en vieillissement en cyclage alterné à -10°C et -30°C

Le changement de pente des courbes d'Arrhenius indique en premier lieu un changement dans les mécanismes de vieillissement [127] ayant lieu dans les LIC. À 3V, ce changement est prévisible, puisqu'à température positive, il n'y avait pas d'adsorption d'ions à cette tension, donc les dégradations sont minimales. À 2.2V, on a vu que les mécanismes de vieillissement sur l'électrode positive étaient identiques à ceux observés à haute température, mais l'apparition du "lithium plating" ayant lieu sur l'électrode négative peut être la cause de ce changement de pente.

À 3.8V, la pente des courbes d'Arrhenius n'a pas changé de sens et l'énergie d'activation reste positive et du même ordre de grandeur que celle trouvée dans [59] pour des tests à haute température, indiquant que le même processus de vieillissement lié majoritairement au bouchage des pores est à envisager pour toutes les températures.

4.3.5 Conclusion sur le vieillissement en cyclage

Dans ce chapitre, le vieillissement en cyclage à deux températures différentes, -10°C et -30°C, avec un cycle de courant d'alternateur de voiture hybride a été étudié. Il s'avère que les LIC sont des cellules sensibles à la température négative qui les fait vieillir plus vite qu'à température positive. La perte de capacité et l'augmentation de la résistance

sont bien plus prononcées en termes de valeurs normalisées, sans oublier que déjà aux températures négatives, les valeurs de capacité sont plus faibles qu'à haute température et les valeurs de résistance interne plus importantes.

D'après le suivi des dégradations, l'observation et l'analyse des changements obtenus, il est probable que certains mécanismes de vieillissement retrouvés à température négative soient semblables à ceux trouvés à température haute [11]. De plus, d'autres mécanismes de vieillissement tel que le "lithium plating" viennent accélérer les dégradations internes.

Le cyclage thermique des LIC a un rôle important dans le vieillissement dans la mesure où le passage répétitif d'une température positive à une température négative accélère la perte de capacité.

De façon similaire aux résultats obtenus pour un vieillissement à 40°C [106], le vieillissement à température négative dégrade plus la capacité et la résistance dans l'intervalle de tension entre 2.2V et 3V, fenêtre dans laquelle le LIC se comporte davantage comme une batterie lithium-ion. De ce fait, le LIC a hérité de la mauvaise tenue des batteries à basse température et de leur vieillissement rapide.

Pour conclure, les LIC vieillissent en cyclage alterné à une température ambiante négative ont une durée de vie assez limitée, qui diminue en baissant la température. Malgré cela, les cellules peuvent se charger même dans ces conditions extrêmes. On peut ainsi penser que les LIC pourront être utilisés pour le démarrage de voitures électriques ou hybrides par exemple, lorsque la température extérieure ne permet pas d'utiliser la batterie. Cette utilisation ne doit cependant pas être fréquente sous peine de dégrader les LIC.

Conclusion générale et perspective

L'utilisation des composants de stockage de l'énergie électrique dans des applications à grande échelle (par exemple dans les domaines du transport ou des réseaux) nécessite en premier lieu une phase de caractérisation qui permet de connaître leurs spécificités afin de pouvoir les utiliser dans les meilleures conditions et en toute sécurité. Plusieurs caractérisations ont été effectuées et sont décrites dans cette thèse, elles ont donné des résultats intéressants et parfois inattendus, qui montrent la spécificité des supercondensateurs hybrides ou lithium-ion capacitor (LIC) par rapport aux batteries lithium-ion et aux supercondensateurs classiques. Des caractérisations électriques temporelles et fréquentielles ainsi que des essais de vieillissement ont permis d'observer la réponse des LIC pour différentes gammes de températures et d'identifier la rupture existante entre leur comportement dynamique à haute et à basse température. Suivant les résultats des essais, des modèles électriques de type circuit électrique équivalent ont été établis prenant en compte les propriétés électrochimiques internes des cellules qui permettent ainsi de simuler le changement de leur comportement. Le vieillissement a permis de cibler les points forts et faibles des LIC hérités des deux autres composants de stockage. Des lois de vieillissement ont pu être proposées permettant la prédiction de la fin de vie des LIC suivant les contraintes appliquées.

Dans la première partie de ce travail, une étude bibliographique a été effectuée, notamment concernant les batteries lithium-ion et les supercondensateurs. En effet, le caractère hybride des LIC étudiés ayant une électrode en graphite et une en carbone actif rend son étude étroitement liée à celle des deux éléments de stockage. Ainsi, les réactions d'oxydo-réduction et électrostatiques de double couche ayant lieu respectivement sur chacune des

électrodes ont été présentées ainsi que leur rôle dans la capacité du LIC. Ces réactions conduisent les ions à avoir un mouvement dépendant de la tension conférant au LIC son caractère spécifique. Lors de la charge de la tension minimale à la tension maximale, deux types d'ions interviennent dans le stockage d'énergie sur l'électrode positive, les ions Li^+ et les ions PF_6^- . Une tension neutre apparaît alors comme étant une tension seuil qui marque l'intervention de chaque type d'ions. Le vieillissement, calendaire et en cyclage, a aussi été étudié pour les deux éléments de stockage ainsi que pour le LIC et il a été mentionné que le premier mécanisme de vieillissement des LIC à haute température était semblable à celui des supercondensateurs, c'est à dire lié au phénomène de bouchage des pores de l'électrode positive.

Dans la partie suivante, une étude focalisée autour des LIC à l'état neuf a été effectuée. Les caractérisations expérimentales avec des mesures temporelles et fréquentielles ont permis de tracer, un diagramme de Ragone complet dont les échelles s'étendent sur toute la gamme de température de fonctionnement admissible pour les LIC. Cela a permis aussi de les positionner sur ce diagramme entre une batterie lithium-ion et un supercondensateur testés dans les mêmes conditions expérimentales. Ce diagramme démontre clairement que le LIC présente de meilleures performances que le supercondensateur en termes de densité d'énergie, mais qu'il n'est pas équivalent d'un point de vue énergétique à la batterie lithium-ion. Il a une très grande densité de puissance, mais celle-ci décroît avec les températures négatives contrairement au supercondensateur. On peut donc conclure que le LIC est le meilleur candidat pour des applications nécessitant une densité d'énergie moyenne et une grande densité de puissance pour des fonctionnement à des températures supérieures à 0°C . Dans ce chapitre, un circuit électrique équivalent a aussi été établi. Celui-ci avait déjà été présenté dans la littérature, mais sa validation n'avait été effectuée que pour les hautes températures. Étant donné que les diagrammes de Nyquist du LIC changent complètement de morphologie pour des températures positives et négatives, il a été nécessaire de valider l'utilisation du circuit équivalent pour toutes ces températures. Il s'est avéré que le circuit ainsi développé pouvait très bien représenter le LIC à toutes les températures, avec une pré-

cision supérieure à haute température pour laquelle il n'y a pas la présence du demi-cercle de transfert de charge apparaissant sur le diagramme de Nyquist aux moyennes fréquences.

Après les caractérisations des LIC à l'état neuf, notre contribution a permis d'observer l'évolution des paramètres internes des LIC lors des vieillissements calendaires et en cyclage à température négative, soit à -10°C et -30°C . Une étude bibliographique exhaustive nous a montré que ces températures n'avaient jusqu'alors pas été étudiées pour le vieillissement des supercondensateurs hybrides.

Le vieillissement calendaire à température négative a montré que les LIC subissent des dégradations quantifiables, contrairement à ce qui était attendu, même si elle restent moins importantes qu'à haute température. En effet, à basse température, les réactions parasites restent limitées, mais, il s'est avéré que le fait de maintenir la tension constante aux bornes des composants peut tout-de-même conduire au bouchage des pores de l'électrode positive en carbone actif. La dégradation la plus importante affectant alors la tension minimale, il a donc été conclu que le stockage des LIC à ces températures doit se faire de préférence pour des tensions supérieures à 3V afin de limiter leur vieillissement.

Le vieillissement en cyclage avec un cycle représentatif d'un usage d'alternateur-démarrreur de véhicule hybride électrique incluant une succession de phase de cyclage et de repos a permis, de montrer l'effet de la charge à température négative et de comparer les résultats avec un cyclage continu. Les dégradations sont largement plus importantes lors de l'alternance des phases de cyclage et de repos, confirmant le caractère «destructeur» des cyclages lorsque la température interne du LIC est inférieure à 0°C . Ces tests ont donc permis de mettre en évidence la ressemblance des mécanismes de vieillissement entre les LIC et les batteries lithium-ion aux températures négatives, avec la présence probable du mécanisme de «lithium plating» caractéristique des batteries. La conclusion de ces essais est que le LIC présente des similitudes fortes par rapport aux batteries lithium-ion aux basses températures en héritant de ses points faibles, mais à une moindre échelle. Les LIC bien qu'affectés permettent la fourniture d'énergie même à la plus faible température de fonctionnement de -30°C , alors que cette propriété n'est pas possible dans le cas des batteries

lithium-ion.

Parmi les contributions de ce travail se trouve le tracé des courbes d'Arrhenius qui montrent une pente apparente négative similaire à celle des batteries lithium-ion, avec des dégradations plus importantes pour les températures négatives décroissantes. Un changement de pente traduit l'apparition d'un nouveau mécanisme interne de vieillissement aux températures négatives différent de celui apparaissant pour des températures positives.

Les travaux de cette thèse pourraient être approfondis et consolidés sur les points énumérés ci-dessous :

- Des études post-mortem nécessitant la mise en œuvre de techniques et d'outils spécifiques permettraient de vérifier la validité des hypothèses énoncées dans ce travail, comme celle de la présence du mécanisme de «lithium plating» sur l'électrode négative en graphite et le bouchage des pores de l'électrode positive en carbone. L'observation de l'aspect physique des électrodes et des collecteurs de courant permettrait de consolider les hypothèses sur la perte de lithium cyclable (délithiation du graphite) et sur l'adhérence du matériau actif sur les collecteurs.
- L'application d'une troisième électrode de référence en lithium permettrait d'observer le mouvement des ions aux basses températures et de confirmer le déplacement de la tension neutre de 3V à une tension inférieure ou égale à 2.2V. Le mouvement des ions et de la tension neutre ont bien été validés par des travaux similaires pour des températures positives [7], mais les travaux à températures négatives n'ont pas été effectués.
- La prolongation du vieillissement calendaire sur un plus long terme serait nécessaire afin d'observer l'évolution de la capacité et de la résistance, surtout à 3V et 3.8V pour confirmer qu'à ces tensions caractéristiques la perte de capacité est négligeable.
- La prolongation du vieillissement en cyclage jusqu'à la limite «physico-chimique» des LIC serait aussi à effectuer, ce qui permettrait d'étudier la sécurité des cellules en observant l'évolution de leurs températures internes et la présence d'éventuelles défaillances critiques liées à la déformation des boîtiers . Cette prolongation du cyclage

permettrait enfin d'observer une éventuelle rupture dans les variations temporelles de la capacité et de la résistance interne.

- Il serait intéressant d'établir des essais de vieillissement en cyclage selon le même protocole expérimental, mais pour des températures supérieures ou égale à 0°C, ce qui permettrait de tracer les courbes d'Arrhenius et d'étudier la déformation de la courbe de capacité en fonction de la tension en V.

Annexe A

Modèle électrique avec une source de tension à partir des mesures temporelles

Afin d'intégrer les éléments de stockage d'énergie électrique dans des applications comme par exemple dans des applications de transport [128], un modèle électrique avec une source de tension OCV (Open Circuit Voltage) peut être nécessaire pour simuler leur comportement.

Dans la littérature, plusieurs modèles de LIC sont utilisés se basant sur les modèles des autres éléments de stockage et incluant les effets de la température dans certains cas [129]. Parmi eux, on peut retrouver des modèles se basant sur ceux des supercondensateurs, n'incluant pas une tension de circuit ouvert (OCV) [130, 131, 132, 133]. D'autres modèles font intervenir une source de tension OCV afin de modéliser la tension à vide des cellules lorsqu'aucun courant ne les traverse. Ce modèle est plus semblable à celui des batteries et illustre le fait que la tension des LIC est bornée et ne peut atteindre 0V contrairement à celle des supercondensateurs. On retrouve ce modèle dans [6] et [134]. Des modèles plus complexes se basent sur les données physiques des LIC [135] ainsi que sur des équations mathématiques pour fitter les résultats expérimentaux [136].

Afin de modéliser le LIC, nous avons choisi ici un modèle incluant une source OCV, semblable à celui d'une batterie lithium-ion. Les CPE utilisés auparavant dans le modèle

fréquentiel ont été remplacés par des condensateurs idéaux pour annuler la dépendance à la fréquence et une source de tension a été rajoutée afin de modéliser la tension de circuit ouvert OCV. Le modèle obtenu est représenté sur la figure A.1.

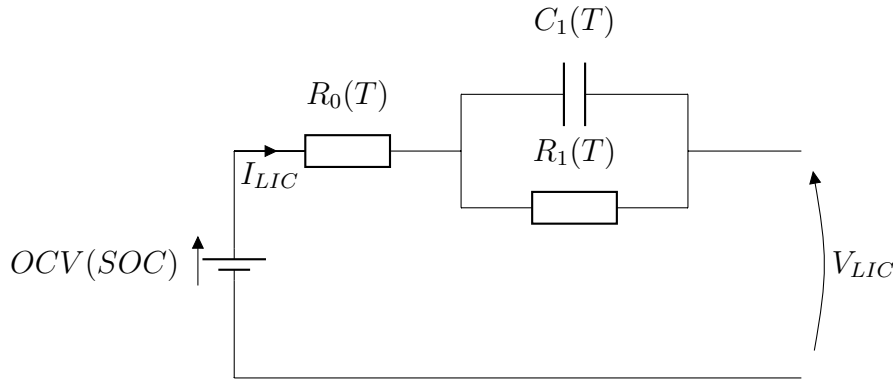


FIGURE A.1 – Modèle électrique avec source de tension du Lithium-ion capacitor

Il a déjà expliqué que le comportement du LIC dépend fortement de la température. Son modèle doit alors tenir compte de cette dépendance en prenant en compte la variation des éléments le constituant. Pour la tension d'OCV, il a été démontré qu'elle varie très faiblement avec la température [6]. Par ailleurs, une mesure de la tension pseudo-OCV d'un LIC JSR 3300F, avec un de 1A courant de décharge, effectuée à 25°C et à -10°C a permis de valider ce constat (cf. figure A.2). L'OCV peut alors être considérée invariable avec le changement de température pour une cellule neuve.

La tension du LIC a la sortie du modèle peut alors être déterminée par l'équation A.1 :

$$V_{LIC} = OCV(SOC) - R_0(T)I_{LIC} - V_1(T) \quad (A.1)$$

avec $V_1(T)$ la tension du circuit C//R, égale à :

$$V_1(T) = I_{LIC}R_1(1 - e^{-\frac{t}{R_1C_1}}) \quad (A.2)$$

La simulation est effectuée en utilisant le logiciel Matlab/Simulink. La détermination des valeurs des composants du modèle a été effectuée par une mesure directe de la résistance R_0 suivant l'équation A.3. Pour déterminer C_1 et R_1 , une optimisation de l'erreur entre la

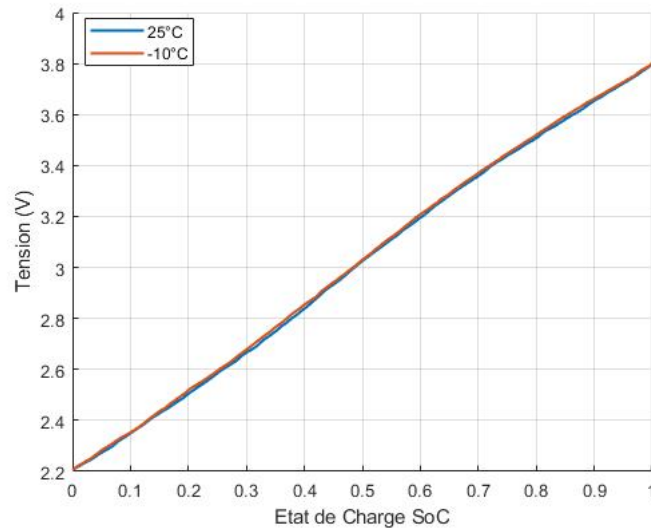


FIGURE A.2 – Comparaison entre les tensions OCV mesurées à 25°C et à -10°C pour une cellule LIC neuve

mesure et l'équation A.2 a été effectuée en utilisant la méthode des moindres carrés avec la fonction `lsqcurvefit` de Matlab. Le résultat de la simulation est donné à la figure A.4, pour le cycle de courant détaillé dans [108] et qui sera utilisé ultérieurement dans cette étude (cf. chapitre 4). La tension de circuit ouvert OCV est directement injectée dans le circuit avec une "look-up table" des valeurs mesurées en fonction de la charge.

$$R_0 = \frac{V_1 - V_0}{I_{charge}} \quad (\text{A.3})$$

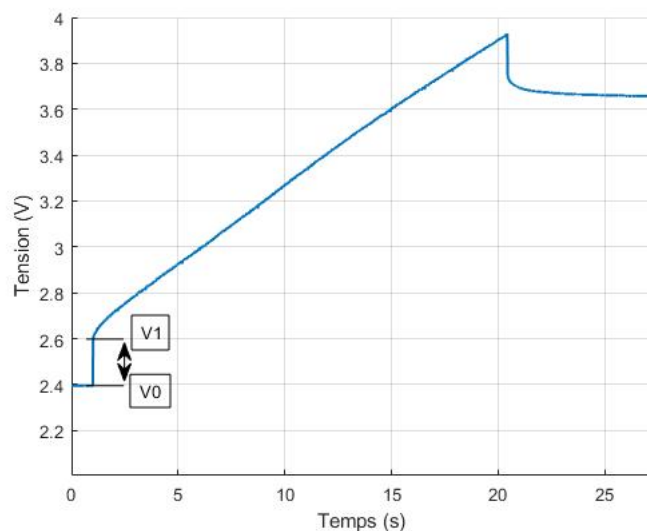


FIGURE A.3 – Points de mesure R en temporel

La simulation dans ce cas a été réalisée pour une seule température, mais la même

méthode peut être appliquée pour toutes les températures.

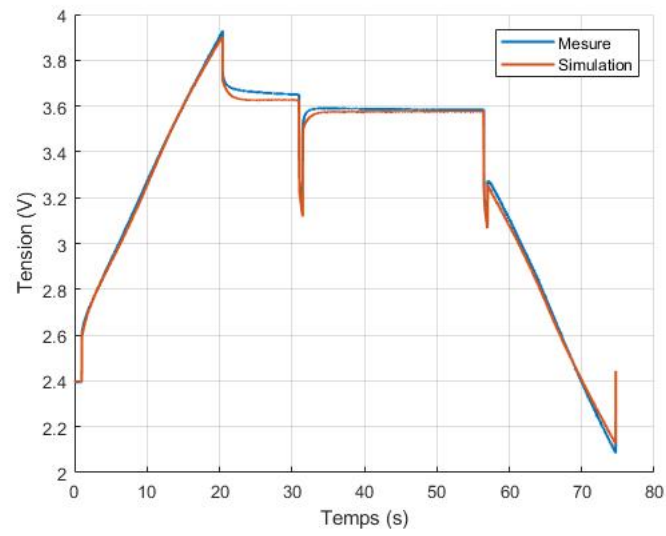


FIGURE A.4 – Comparaison entre la tension mesurée du LIC JSR et la tension simulée avec le modèle électrique

Bibliographie

- [1] A. Opitz, P. Badami, L. Shen, K. Vignarooban, and A. M. Kannan, “Can Li-Ion batteries be the panacea for automotive applications?,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 68, no. April 2016, pp. 685–692, 2017.
- [2] J. Wandt, *Operando Characterization of Fundamental Reaction Mechanisms and Degradation Processes in Lithium-Ion and Lithium-Oxygen Batteries*. PhD thesis, Technische universität München, 2017.
- [3] C. R. Birkl, M. R. Roberts, E. McTurk, P. G. Bruce, and D. A. Howey, “Degradation diagnostics for lithium ion cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 341, pp. 373–386, 2017.
- [4] P. Liu, M. Verbrugge, and S. Soukiazian, “Influence of temperature and electrolyte on the performance of activated-carbon supercapacitors,” *Journal of Power Sources*, vol. 156, no. 2, pp. 712–718, 2006.
- [5] X. Li and B. Wei, “Supercapacitors based on nanostructured carbon,” *Nano Energy*, vol. 2, no. 2, pp. 159 – 173, 2013.
- [6] 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, apr 2015.
- [7] A. Shellikeri, I. Hung, Z. Gan, and J. P. Zheng, “In Situ NMR Tracks Real-Time Li Ion

- Movement in Hybrid Supercapacitor-Battery Device,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, pp. 6314–6323, mar 2016.
- [8] F. Holtstiege, P. Bärmann, R. Nölle, M. Winter, and T. Placke, “Pre-lithiation strategies for rechargeable energy storage technologies : Concepts, promises and challenges,” *Batteries*, vol. 4, mar 2018.
- [9] 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.
- [10] N. El Ghossein, A. Sari, and P. Venet, “Effects of the Hybrid Composition of Commercial Lithium-Ion Capacitors on Their Floating Aging,” *IEEE Transactions on Power Electronics*, vol. 34, pp. 2292–2299, mar 2019.
- [11] N. El 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 - Proceedings*, vol. 2018-Janua, pp. 1–5, 2018.
- [12] J. Micro, “<https://www.musashi-es.co.jp/en/product/cell/>,” 2017.
- [13] R. Kötz, M. Hahn, and R. Gallay, “Temperature behavior and impedance fundamentals of supercapacitors,” *Journal of Power Sources*, vol. 154, no. 2, pp. 550–555, 2006.
- [14] Z. Deng, Z. Zhang, Y. Lai, J. Liu, J. Li, and Y. Liu, “Electrochemical impedance spectroscopy study of a lithium/sulfur battery : Modeling and analysis of capacity fading,” *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 160, no. 4, 2013.
- [15] R. German, *Etude du vieillissement calendaire des supercondensateurs et impact des ondulations de courant haute fréquence*. PhD thesis, Université Claude Bernard Lyon 1, 2013.

- [16] Jan Ronsmans and Benoit Lalande, "Combining energy with power : Lithium-Ion Capacitors Jan," in *2015 International Conference on Electrical Systems for Aircraft, Railway, Ship Propulsion and Road Vehicles (ESARS)*, IEEE, 2015.
- [17] P. Keil, S. F. Schuster, J. Wilhelm, J. Travi, A. Hauser, R. C. Karl, and A. Jossen, "Calendar Aging of Lithium-Ion Batteries," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 163, no. 9, pp. A1872–A1880, 2016.
- [18] E. H. El Brouji, O. Briat, J. M. Vinassa, N. Bertrand, and E. Woirgard, "Impact of calendar life and cycling ageing on supercapacitor performance," *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, vol. 58, no. 8, pp. 3917–3929, 2009.
- [19] L. Lu, X. Han, J. Li, J. Hua, and M. Ouyang, "A review on the key issues for lithium-ion battery management in electric vehicles," *Journal of Power Sources*, vol. 226, pp. 272–288, 2013.
- [20] E. K. Heidari, A. Kamyabi-gol, M. H. Sohi, and A. Ataie, "Electrode Materials for Lithium Ion Batteries : A Review," *Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials*, vol. 51, no. 1, pp. 1–12, 2018.
- [21] K. Zaghbi, J. Dubé, A. Dallaire, K. Galoustov, A. Guerfi, M. Ramanathan, J. Prakash, A. Mauger, C. Julien, and A. Benmayza, "Enhanced thermal safety and high power performance of carbon-coated LiFePO₄ olivine cathode for Li-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 219, pp. 36–44, 2012.
- [22] T. H. Kim, J. S. Park, S. K. Chang, S. Choi, J. H. Ryu, and H. K. Song, "The current move of lithium ion batteries towards the next phase," *Advanced Energy Materials*, vol. 2, no. 7, pp. 860–872, 2012.
- [23] S. S. Zhang, "A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 162, no. 2 SPEC. ISS., pp. 1379–1394, 2006.

- [24] T. R. Jow, J. L. Allen, M. Marx, K. Nechev, B. Deveney, and S. Rickman, "Electrolytes, SEI and charge discharge kinetics of Li-ion batteries," in *ECS Transactions*, vol. 25, pp. 3–12, 2010.
- [25] S. J. An, J. Li, C. Daniel, D. Mohanty, S. Nagpure, and D. L. Wood, "The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling," *Carbon*, vol. 105, pp. 52–76, 2016.
- [26] M. B. Pinsona and M. Z. Bazant, "Theory of SEI formation in rechargeable batteries : Capacity fade, accelerated aging and lifetime prediction," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 160, no. 2, 2013.
- [27] B. S. Parimalam, A. D. MacIntosh, R. Kadam, and B. L. Lucht, "Decomposition Reactions of Anode Solid Electrolyte Interphase (SEI) Components with LiPF₆," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, pp. 22733–22738, oct 2017.
- [28] Q. Liu, C. Du, B. Shen, P. Zuo, X. Cheng, Y. Ma, G. Yin, and Y. Gao, "Understanding undesirable anode lithium plating issues in lithium-ion batteries," *RSC Advances*, vol. 6, no. 91, pp. 88683–88700, 2016.
- [29] G. Wang, L. Zhang, and J. Zhang, "A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors," *Chemical Society Reviews*, vol. 41, no. 2, pp. 797–828, 2012.
- [30] G. Xiong and A. Kundu, "Influence of temperature on supercapacitor performance," *SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology*, vol. 25, pp. 71–114, 2015.
- [31] Z. Ding, V. Trouillet, and S. Dsoke, "Are Functional Groups Beneficial or Harmful on the Electrochemical Performance of Activated Carbon Electrodes?," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 166, no. 6, pp. A1004–A1014, 2019.
- [32] 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," *Journal of Power Sources*, vol. 171, pp. 1046–1053, sep 2007.

- [33] D. Cericola, P. Novák, A. Wokaun, and R. Kötz, "Hybridization of electrochemical capacitors and rechargeable batteries : An experimental analysis of the different possible approaches utilizing activated carbon, Li₄Ti₅O₁₂ and LiMn₂O₄," *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 10305–10313, dec 2011.
- [34] D. Ruan, Y. Huang, L. Li, J. Yuan, and Z. Qiao, "A Li₄Ti₅O₁₂+AC/LiMn₂O₄+AC hybrid battery capacitor with good cycle performance," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 695, pp. 1685–1690, 2017.
- [35] L. Jin, J. Zheng, Q. Wu, A. Shellikeri, S. Yturriaga, R. Gong, J. Huang, and J. P. Zheng, "Exploiting a hybrid lithium ion power source with a high energy density over 30 Wh/kg," *Materials Today Energy*, vol. 7, pp. 51–57, mar 2018.
- [36] 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," *Journal of Power Sources*, vol. 282, pp. 385–393, may 2015.
- [37] K. Teruaki Tezuka, N. Toshihiro Hayashi, N.-g. Nobuo Ando, H. Yuu Watanabe, K. Makoto Taguchi, and K. Naoshi Yasuda, "United States Patent."
- [38] C. Decaux, G. Lota, E. Raymundo-Piñero, E. Frackowiak, and F. Béguin, "Electrochemical performance of a hybrid lithium-ion capacitor with a graphite anode preloaded from lithium bis(trifluoromethane)sulfonimide-based electrolyte," in *Electrochimica Acta*, vol. 86, pp. 282–286, dec 2012.
- [39] S. Dsoke, "Expanding the Cathodic Potential Window of Activated Carbon Electrodes in a Lithium-Salt Containing Electrolyte," *Batteries & Supercaps*, vol. 1, pp. 215–222, dec 2018.
- [40] B. Li, J. Zheng, H. Zhang, L. Jin, D. Yang, H. Lv, C. Shen, A. Shellikeri, Y. Zheng, R. Gong, J. P. Zheng, and C. Zhang, "Electrode Materials, Electrolytes, and Challenges in Nonaqueous Lithium-Ion Capacitors," *Advanced Materials*, vol. 30, apr 2018.

- [41] 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 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as the negative electrode," *Journal of Power Sources*, vol. 331, pp. 156–166, nov 2016.
- [42] C. J. Peng, D. S. Tsai, C. H. Chang, and H. Y. Wei, "The lithium ion capacitor with a negative electrode of lithium titanium zirconium phosphate," *Journal of Power Sources*, vol. 274, pp. 15–21, jan 2015.
- [43] F. Sun, J. Gao, Y. Zhu, X. Pi, L. Wang, X. Liu, and Y. Qin, "A high performance lithium ion capacitor achieved by the integration of a Sn-C anode and a biomass-derived microporous activated carbon cathode," *Scientific Reports*, vol. 7, feb 2017.
- [44] 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, 2016.
- [45] T. Zhang, B. Fuchs, M. Secchiarioli, 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.
- [46] 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.
- [47] G. G. Amatucci, F. Badway, A. D. Pasquier, and T. Zheng, "An asymmetric hybrid nonaqueous energy storage cell," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 148, no. 8, p. A930, 2001.
- [48] T. Aida, K. Yamada, and M. Morita, "An advanced hybrid electrochemical capacitor that uses a wide potential range at the positive electrode," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 9, no. 12, p. A534, 2006.

- [49] S. Kumagai, T. Ishikawa, and N. Sawa, "Cycle performance of lithium-ion capacitors using graphite negative electrodes at different pre-lithiation levels," *Journal of Energy Storage*, vol. 2, pp. 1–7, 2015.
- [50] N. Yasuda, T. Chiba, K. Okada, and K. Hiraiwa, "Lithium Ion Capacitor." US Patent No. 9,324,502 B2.
- [51] W. Cao, Y. Li, B. Fitch, J. Shih, T. Doung, and J. Zheng, "Strategies to optimize lithium-ion supercapacitors achieving high-performance : Cathode configurations, lithium loadings on anode, and types of separator," *Journal of Power Sources*, vol. 268, pp. 841–847, dec 2014.
- [52] S. S. Zhang, "Eliminating pre-lithiation step for making high energy density hybrid Li-ion capacitor," *Journal of Power Sources*, vol. 343, pp. 322–328, 2017.
- [53] R. Agrawal, Y. Hao, Y. Song, C. Chen, and C. Wang in *Energy Harvesting and Storage : Materials, Devices, and Applications VI*, vol. 9493, p. 94930B, SPIE, may 2015.
- [54] A. Cappelto, W. J. Cao, J. F. Luo, M. Hagen, D. Adams, A. Shelikeri, K. Xu, and J. P. Zheng, "Performance of wide temperature range electrolytes for Li-Ion capacitor pouch cells," *Journal of Power Sources*, vol. 359, pp. 205–214, 2017.
- [55] J. Boltersdorf, S. A. Delp, J. Yan, B. Cao, J. P. Zheng, T. R. Jow, and J. A. Read, "Electrochemical performance of lithium-ion capacitors evaluated under high temperature and high voltage stress using redox stable electrolytes and additives," *Journal of Power Sources*, vol. 373, pp. 20–30, jan 2018.
- [56] T. R. Jow, S. A. Delp, J. L. Allen, J. P. Jones, and M. C. Smart, "Factors limiting Li⁺ charge transfer kinetics in li-ion batteries," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 165, no. 2, pp. A361–A367, 2018.
- [57] A. Muzaffar, M. B. Ahamed, K. Deshmukh, and J. Thirumalai, "A review on recent

- advances in hybrid supercapacitors : Design, fabrication and applications,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 101, no. October 2018, pp. 123–145, 2019.
- [58] M. Uno and A. Kukita, “Development and On-Orbit Demonstration of Lithium-Ion Capacitor-Based Power System for Small Spacecraft,” in *Supercapacitor Design and Applications*, InTech, nov 2016.
- [59] M. Uno and A. Kukita, “Cycle Life Evaluation Based on Accelerated Aging Testing for Lithium-Ion Capacitors as Alternative to Rechargeable Batteries,” *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, vol. 63, pp. 1607–1617, mar 2016.
- [60] N. El Ghossein, A. Sari, and P. Venet, “Degradation behavior of Lithium-Ion Capacitors during calendar aging,” in *2017 6th International Conference on Renewable Energy Research and Applications, ICRERA 2017*, vol. 2017-Janua, pp. 142–146, 2017.
- [61] M. Soltani, J. Ronsmans, and J. Van Mierlo, “Cycle life and calendar life model for lithium-ion capacitor technology in a wide temperature range,” *Journal of Energy Storage*, vol. 31, no. April, p. 101659, 2020.
- [62] SOCOMEC, “https://www.socomec.fr/gamme-systemes-stockage-energie_fr.html?product=/li-ion-capacitor-ups_fr.html,” 2020.
- [63] C. ADETEL, “http://www.aode-electronics.com/files/419/1_datasheet_powerlic_2016.pdf,” 2016.
- [64] C. ADETEL, “http://www.heritagetrolley.org/images/centum_adetel_aptaj_nj_190407.pdf,” 2019.
- [65] C. ADETEL, “<https://www.adetelsolution.com/app/uploads/2017/07/flyer-neosee.pdf>,” 2017.
- [66] F. Ciccarelli, G. Clemente, D. Iannuzzi, and D. Lauria, “An analytical solution for optimal design of stationary Lithium-ion capacitor storage device in light electrical transporta-

- tion networks,” *International Review of Electrical Engineering*, vol. 8, no. 3, pp. 989–999, 2013.
- [67] F. Ciccarelli, A. Del Pizzo, and D. Iannuzzi, “Improvement of energy efficiency in light railway vehicles based on power management control of wayside lithium-ion capacitor storage,” *IEEE Transactions on Power Electronics*, vol. 29, no. 1, pp. 275–286, 2014.
- [68] F. Ciccarelli, D. Iannuzzi, K. Kondo, and L. Fratelli, “Line-Voltage Control Based on Wayside Energy Storage Systems for Tramway Networks,” *IEEE Transactions on Power Electronics*, vol. 31, pp. 884–899, jan 2016.
- [69] F. Ciccarelli, D. Iannuzzi, D. Lauria, and P. Natale, “Optimal Control of Stationary Lithium-Ion Capacitor-Based Storage Device for Light Electrical Transportation Network,” *IEEE Transactions on Transportation Electrification*, vol. 3, pp. 618–631, sep 2017.
- [70] K. Koyanagi, Y. Hida, Y. Ito, K. Yoshimi, R. Yokoyama, M. Inokuchi, T. Mouri, and J. Eguchi, “A smart photovoltaic generation system integrated with Lithium-ion capacitor storage,” in *Proceedings of the Universities Power Engineering Conference*, vol. 2011-Janua, IEEE, 2011.
- [71] 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 *Proceedings of the Universities Power Engineering Conference*, p. 1237, 2014.
- [72] G. Mandic, A. Nasiri, E. Ghotbi, and E. Muljadi, “Lithium-ion capacitor energy storage integrated with variable speed wind turbines for power smoothing,” *IEEE Journal of Emerging and Selected Topics in Power Electronics*, vol. 1, pp. 287–295, dec 2013.
- [73] P. H. Smith, R. B. Sepe, K. G. Waterman, and L. J. Myron, “Development and analysis of a lithium carbon monofluoride battery-lithium ion capacitor hybrid system for high pulse-power applications,” *Journal of Power Sources*, vol. 327, pp. 495–506, sep 2016.

- [74] Z. Chabrak, A. d. Bernardinis, P. Venet, and R. Lallemand, "Lithium-Ion Capacitors : Characterization and Modeling at Both High and Low Temperatures," in *ELECTRIMACS*, (Salerno, Italy), May 2019.
- [75] N. El 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 - Proceedings*, 2016.
- [76] S. Buller, E. Karden, D. Kok, and R. W. De Doncker, "Modeling the dynamic behavior of supercapacitors using impedance spectroscopy," *IEEE Transactions on Industry Applications*, vol. 38, pp. 1622–1626, nov 2002.
- [77] T. Abe, H. Fukuda, Y. Iriyama, and Z. Ogumi, "Solvated Li-ion transfer at interface between graphite and electrolyte," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 151, no. 8, 2004.
- [78] C. Wang, A. J. Appleby, and F. E. Little, "Low-Temperature Characterization of Lithium-Ion Carbon Anodes via Microperturbation Measurement," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 149, no. 6, p. A754, 2002.
- [79] T. L. Kulova, A. M. Skundin, E. A. Nizhnikovskii, and A. V. Fesenko, "Temperature effect on the lithium diffusion rate in graphite," *Russian Journal of Electrochemistry*, vol. 42, pp. 259–262, mar 2006.
- [80] S. Tippmann, D. Walper, L. Balboa, B. Spier, and W. G. Bessler, "Low-temperature charging of lithium-ion cells part I : Electrochemical modeling and experimental investigation of degradation behavior," *Journal of Power Sources*, vol. 252, pp. 305–316, 2014.
- [81] P. H. Smith, T. N. Tran, T. L. Jiang, and J. Chung, "Lithium-ion capacitors : Electrochemical performance and thermal behavior," *Journal of Power Sources*, vol. 243, pp. 982–992, 2013.

- [82] R. D. Levie, "Electrochemical response of porous and rough electrodes, advances in electrochemistry and electrochemical engineering," *Wiley Interscience*, vol. 6, pp. 329–397, 1967.
- [83] R. Kötz and M. Carlen, "Principles and applications of electrochemical capacitors," *Electrochimica Acta*, vol. 45, pp. 2483–2498, 2000.
- [84] H. K. Song, H. Y. Hwang, K. H. Lee, and L. H. Dao, "Effect of pore size distribution on the frequency dispersion of porous electrodes," *Electrochimica Acta*, vol. 45, no. 14, pp. 2241–2257, 2000.
- [85] A. HAMMAR, *Modélisation du supercondensateur et étude de son vieillissement : Utilisation dans les applications de transport ferroviaire*. PhD thesis, Université Claude BERNARD – Lyon1, 2006.
- [86] S. M. Alavi, C. R. Birkl, and D. A. Howey, "Time-domain fitting of battery electrochemical impedance models," *Journal of Power Sources*, vol. 288, pp. 345–352, 2015.
- [87] W. Ahn, K. B. Kim, K. N. Jung, K. H. Shin, and C. S. Jin, "Synthesis and electrochemical properties of a sulfur-multi walled carbon nanotubes composite as a cathode material for lithium sulfur batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 202, pp. 394–399, 2012.
- [88] L. Yuan, X. Qiu, L. Chen, and W. Zhu, "New insight into the discharge process of sulfur cathode by electrochemical impedance spectroscopy," *Journal of Power Sources*, vol. 189, no. 1, pp. 127–132, 2009.
- [89] N. E. Ghossein, A. Sari, and P. Venet, "A Lithium-Ion Capacitor electrical model considering pore size dispersion," *Proceedings of the IEEE International Conference on Industrial Technology*, vol. 2018-Febru, no. February, pp. 1738–1742, 2018.
- [90] S. Barcellona, F. Ciccarelli, D. Iannuzzi, and L. Piegari, "Modeling and parameter iden-

- tification of lithium-ion capacitor modules,” *IEEE Transactions on Sustainable Energy*, vol. 5, no. 3, pp. 785–794, 2014.
- [91] H. Gualous, G. Alcicek, Y. Diab, A. Hammar, P. Venet, and K. Adams, “Lithium Ion capacitor characterization and modelling,” *Energy*, vol. 124, pp. 1–4, 2008.
- [92] J. Zhang, J. Wang, Z. Shi, and Z. Xu, “Electrochemical behavior of lithium ion capacitor under low temperature,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 817, pp. 195–201, may 2018.
- [93] 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,” *Journal of Power Sources*, vol. 241, pp. 680–689, 2013.
- [94] R. German, A. Sari, P. Venet, Y. Zitouni, O. Briat, and J. M. Vinassa, “Ageing law for supercapacitors floating ageing,” in *IEEE International Symposium on Industrial Electronics*, pp. 1773–1777, Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 2014.
- [95] J. Catton, “Calendar Aging and Lifetimes of LiFePO₄ Batteries and Considerations for Repurposing,” tech. rep., 2017.
- [96] S. Grolleau, A. Delaille, H. Gualous, P. Gyan, R. Revel, J. Bernard, E. Redondo-Iglesias, and J. Peter, “Calendar aging of commercial graphite/LiFePO₄ cell - Predicting capacity fade under time dependent storage conditions,” *Journal of Power Sources*, vol. 255, pp. 450–458, 2014.
- [97] M. Ayadi, O. Briat, A. Eddahech, R. German, G. Coquery, and J. M. Vinassa, “Thermal cycling impacts on supercapacitor performances during calendar ageing,” *Microelectronics Reliability*, vol. 53, no. 9-11, pp. 1628–1631, 2013.
- [98] M. Kassem and C. Delacourt, “Postmortem analysis of calendar-aged graphite/LiFePO₄ cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 235, pp. 159–171, 2013.

- [99] R. Chaari, *Evaluation et modélisation du vieillissement des supercondensateurs pour des applications véhicules hybrides*. PhD thesis, Université de Bordeaux 1, 2014.
- [100] S. S. Zhang, K. Xu, and T. R. Jow, "Electrochemical impedance study on the low temperature of Li-ion batteries," *Electrochimica Acta*, vol. 49, no. 7, pp. 1057–1061, 2004.
- [101] M. Ecker, J. B. Gerschler, J. Vogel, S. Käbitz, F. Hust, P. Dechent, and D. U. Sauer, "Development of a lifetime prediction model for lithium-ion batteries based on extended accelerated aging test data," *Journal of Power Sources*, vol. 215, pp. 248–257, 2012.
- [102] 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 de Bordeaux 1, 2013.
- [103] M. Uno and K. Tanaka, "Accelerated charge-discharge cycling test and cycle life prediction model for supercapacitors in alternative battery applications," *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, vol. 59, no. 12, pp. 4704–4712, 2012.
- [104] P. Keil and A. Jossen, "Improving the low-temperature performance of electric vehicles by hybrid energy storage systems," in *2014 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference, VPPC 2014*, 2014.
- [105] S. S. Zhang, K. Xu, and T. R. Jow, "The low temperature performance of Li-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 115, no. 1, pp. 137–140, 2003.
- [106] N. El Ghossein, *Étude et modélisation du fonctionnement et du vieillissement des «Lithium-Ion Capacitors» (LiC)*. PhD thesis, Université Claude Bernard Lyon 1, 2018.
- [107] M. Ayadi, *Étude et modélisation du vieillissement des supercondensateurs en mode combiné cyclage / calendaire pour applications transport*. PhD thesis, Université de Bordeaux, 2015.

- [108] A. D. Bernardinis, R. Reynaud, C. B. Yakam, Z. Chabrak, H. B. Ahmed, R. Lallemand, and J. Kauv, "Supercapacitors aging study : Models theoretical analysis and attempt to physical correlation related to applied cycles for transport application," in *2018 International Conference on Applied and Theoretical Electricity (ICATE)*, pp. 1–8, 2018.
- [109] X. Han, L. Lu, Y. Zheng, X. Feng, Z. Li, J. Li, and M. Ouyang, "A review on the key issues of the lithium ion battery degradation among the whole life cycle," *eTransportation*, vol. 1, p. 100005, 2019.
- [110] Y. Liu, B. Soucaze-Guillous, P. L. Taberna, and P. Simon, "Understanding of carbon-based supercapacitors ageing mechanisms by electrochemical and analytical methods," *Journal of Power Sources*, vol. 366, pp. 123–130, 2017.
- [111] W. Wu, W. Wu, X. Qiu, and S. Wang, "Low-temperature reversible capacity loss and aging mechanism in lithium-ion batteries for different discharge profiles," *International Journal of Energy Research*, vol. 43, pp. 243–253, jan 2019.
- [112] M. Petzl, M. Kasper, and M. A. Danzer, "Lithium plating in a commercial lithium-ion battery - A low-temperature aging study," *Journal of Power Sources*, vol. 275, pp. 799–807, feb 2015.
- [113] S. Sivakkumar, J. Nerkar, and A. Pandolfo, "Rate capability of graphite materials as negative electrodes in lithium-ion capacitors," *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 9, pp. 3330 – 3335, 2010.
- [114] J. Li, C. F. Yuan, Z. H. Guo, Z. A. Zhang, Y. Q. Lai, and J. Liu, "Limiting factors for low-temperature performance of electrolytes in LiFePO₄/Li and graphite/Li half cells," *Electrochimica Acta*, vol. 59, pp. 69–74, 2012.
- [115] T. Rauhala, K. Jalkanen, T. Romann, E. Lust, N. Omar, and T. Kallio, "Low-temperature aging mechanisms of commercial graphite/LiFePO₄ cells cycled with a simulated electric vehicle load profile—A post-mortem study," *Journal of Energy Storage*, vol. 20, no. October, pp. 344–356, 2018.

- [116] 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.
- [117] M. Fleischhammer, T. Waldmann, G. Bisle, B. I. Hogg, and M. Wohlfahrt-Mehrens, "Interaction of cyclic ageing at high-rate and low temperatures and safety in lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 274, pp. 432–439, 2015.
- [118] D. Wang, J. Z. Kong, Y. Zhao, and K. L. Tsui, "Piecewise model based intelligent prognostics for state of health prediction of rechargeable batteries with capacity regeneration phenomena," *Measurement : Journal of the International Measurement Confederation*, vol. 147, p. 106836, 2019.
- [119] A. Eddahech, O. Briat, and J. M. Vinassa, "Lithium-ion battery performance improvement based on capacity recovery exploitation," *Electrochimica Acta*, vol. 114, pp. 750–757, 2013.
- [120] C. Pastor-Fernández, K. Uddin, G. H. Chouchelamane, W. D. Widanage, and J. Marco, "A Comparison between Electrochemical Impedance Spectroscopy and Incremental Capacity-Differential Voltage as Li-ion Diagnostic Techniques to Identify and Quantify the Effects of Degradation Modes within Battery Management Systems," *Journal of Power Sources*, vol. 360, pp. 301–318, 2017.
- [121] Y. C. Zhang, O. Briat, J. Y. Delétage, C. Martin, N. Chadourne, and J. M. Vinassa, "Efficient state of health estimation of Li-ion battery under several ageing types for aeronautic applications," *Microelectronics Reliability*, vol. 88-90, pp. 1231–1235, sep 2018.
- [122] M. Ouyang, Z. Chu, L. Lu, J. Li, X. Han, X. Feng, and G. Liu, "Low temperature aging mechanism identification and lithium deposition in a large format lithium iron

- phosphate battery for different charge profiles,” *Journal of Power Sources*, vol. 286, pp. 309–320, jul 2015.
- [123] M. Dubarry, C. Truchot, and B. Y. Liaw, “Synthesize battery degradation modes via a diagnostic and prognostic model,” *Journal of Power Sources*, vol. 219, pp. 204–216, 2012.
- [124] V. Agubra and J. Fergus, “Lithium ion battery anode aging mechanisms,” 2013.
- [125] R. Srinivasan and B. G. Carkhuff, “Empirical analysis of contributing factors to heating in lithium-ion cells : Anode entropy versus internal resistance,” *Journal of Power Sources*, vol. 241, pp. 560–566, 2013.
- [126] T. Waldmann, M. Wilka, M. Kasper, M. Fleischhammer, and M. Wohlfahrt-Mehrens, “Temperature dependent ageing mechanisms in Lithium-ion batteries - A Post-Mortem study,” *Journal of Power Sources*, vol. 262, pp. 129–135, sep 2014.
- [127] P. Atkins and J. De Paula, *Physical Chemistry*. 2006.
- [128] K. Nakajo, S. Aoki, T. Yatsuda, S. Takahashi, K. Motegi, Y. Kobayashi, and Y. Shiraishi, “Modeling of a Lithium-Ion Capacitor and Its Charging and Discharging Circuit in a Model-Based Design,” *Circuits and Systems*, vol. 07, no. 01, pp. 11–22, 2016.
- [129] Y. Firouz, N. Omar, P. Van den Bossche, and J. Van Mierlo, “Electro-thermal modeling of new prismatic lithium-ion capacitors,” in *2014 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)*, pp. 1–6, 2014.
- [130] 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,” in *Electrochimica Acta*, vol. 86, pp. 305–315, dec 2012.
- [131] E. Manla, G. Mandic, and A. Nasiri, “Development of an electrical model for lithium-ion

ultracapacitors,” *IEEE Journal of Emerging and Selected Topics in Power Electronics*, vol. 3, pp. 395–404, jun 2015.

- [132] S. Barcellona, S. Grillo, and L. Piegari, “A novel current dependent lithium ion capacitor model : Analysis and experimental driving cycle test validation,” in *2017 6th International Conference on Clean Electrical Power : Renewable Energy Resources Impact, ICCEP 2017*, pp. 585–590, 2017.
- [133] S. Barcellona, F. Ciccarelli, D. Iannuzzi, and L. Piegari, “Overview of Lithium-ion Capacitor Applications Based on Experimental Performances,” *Electric Power Components and Systems*, vol. 44, pp. 1248–1260, jul 2016.
- [134] M. Soltani, G. Berckmans, J. Jaguemont, J. Ronsmans, S. Kakihara, O. Hegazy, J. Van Mierlo, and N. Omar, “Three dimensional thermal model development and validation for lithium-ion capacitor module including air-cooling system,” *Applied Thermal Engineering*, vol. 153, pp. 264–274, may 2019.
- [135] J. M. Campillo-Robles, X. Artetxe, K. del Teso Sánchez, C. Gutiérrez, H. Macicior, S. Röser, R. Wagner, and M. Winter, “General hybrid asymmetric capacitor model : Validation with a commercial lithium ion capacitor,” *Journal of Power Sources*, vol. 425, pp. 110–120, jun 2019.
- [136] X. Li, Z. Huang, Y. Tian, and J. Tian, “Modeling and comparative analysis of a lithium-ion hybrid capacitor under different temperature conditions,” *International Journal of Energy Research*, no. December 2019, pp. 1–20, 2020.

Titre : Caractérisation et vieillissement de composants supercondensateurs hybrides : étude sous contrainte de températures négatives

Mots clés : supercondensateur hybride, lithium-ion capacitor, caractérisation, vieillissement, système de stockage d'énergie

Résumé : Les travaux de cette thèse concernent l'étude et la caractérisation électrique des "Lithium-ion Capacitors LIC". Les LIC sont des composants de stockage de l'énergie électrique issus d'une hybridation interne entre une batterie lithium-ion LIB et un supercondensateur SC. Leur étude est divisée en deux parties. La première partie étudie les LIC à l'état neuf, avec des mesures temporelles et fréquentielles sur une large gamme de température de fonctionnement, qui permettront de tracer les diagrammes de Nyquist et de Ragone et d'établir leurs modèles équivalents. La deuxième partie vise à approfondir la caractérisation en appliquant des méthodes de vieillissement sur les LIC afin d'observer l'évolution de leur performance dynamique au cours du temps. Pour compléter les travaux existants dans la littérature, le choix de la température de vieillissement s'est porté sur deux températures ambiantes négatives. Les résultats de ces essais permettent d'élaborer des lois de vieillissement visant à prédire la fin de vie des éléments. Le manuscrit est divisé en quatre chapitres. Le

premier est consacré à la présentation des LIC, des LIB et des SC. Le deuxième chapitre étudie les LIC à l'état neuf et permet de les situer au niveau de leurs performances énergétiques entre les LIB et les SC selon les résultats des caractérisations temporelles et fréquentielles. Les essais sont appliqués à différentes températures afin d'observer la différence de comportement physique selon les températures positives et négatives appliquées. Le troisième chapitre présente le vieillissement calendaire des LIC, pour deux températures négatives différentes, -10°C et -30°C . Le résultat permet alors d'observer l'évolution des LIC dans le temps en situation de stockage ou au repos. Enfin, le quatrième chapitre étudie le vieillissement en cyclage des LIC lors de l'application d'un cycle de courant d'alternateur-démarrateur de voiture hybride, pour les mêmes températures ambiantes négatives. Ces essais, dans des conditions expérimentales relativement sévères, permettent d'observer les limites comportementales des LIC et de prédire leur fin de vie avec des lois de vieillissement appropriées.

Title : Characterization and aging of hybrid supercapacitor modules : study for negative temperatures constraints

Keywords : hybrid supercapacitor, lithium-ion capacitor, characterization, aging, electrical storage systems

Abstract : The work of this Ph.D. thesis focuses on the study and the electrical characterization of "Lithium-ion Capacitors LIC". LICs are electrical energy storage components resulting from an internal hybridization between a lithium-ion battery LIB and a supercapacitor SC. Their characterization is divided into two parts. The first part studies fresh LIC cells, with time and frequency measurements over a wide operating temperature range. This will allow to draw Nyquist and Ragone diagrams and to establish equivalent models for the cells. The second part aims to deepen the characterization by applying specific aging methods on LIC cells in order to observe the evolution of their behavior and performance over time. To complete the existing work in the literature, the choice of the aging temperature was based on two negative ambient temperatures. The results of these tests make it possible to develop aging laws that aim to predict the end of life of the storage components. The manuscript is divided

into four chapters. The first one is devoted to the presentation of LICs but also LIBs and SCs. The second chapter studies fresh LIC cells in order to situate them physically from their energetic performances between lithium-ion batteries and supercapacitors according to the results of temporal and frequency characterizations. The tests are applied at different temperatures in order to observe the difference in behavior according to positive and negative temperatures. The third chapter presents the calendar aging of LICs for two different negative temperatures, -10°C and -30°C . The result then allows the observation of the evolution of the cells over time in case of storage or at rest time. Finally, the fourth and last chapter studies the cycling aging of LICs during the application of an HEV car starter-booster current cycle, for the same negative ambient temperatures. These tests, under fairly severe conditions, make it possible to observe the limits of LICs and to predict their end of life with appropriate aging laws.

