



HAL
open science

Caractérisations de matériaux pour la réalisation de supercondensateurs pour des applications automobiles

Yinghui Liu

► **To cite this version:**

Yinghui Liu. Caractérisations de matériaux pour la réalisation de supercondensateurs pour des applications automobiles. Matériaux. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2018. Français. NNT : 2018TOU30209 . tel-03270913

HAL Id: tel-03270913

<https://theses.hal.science/tel-03270913v1>

Submitted on 25 Jun 2021

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

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

Université Fédérale



Toulouse Midi-Pyrénées

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par :
Yinghui LIU

le Jeudi 3 mai 2018

Titre :

**Caractérisations de matériaux pour la réalisation de
supercondensateurs pour des applications automobiles**

École doctorale et discipline ou spécialité :
EDSDM: Sciences et génie des matériaux - CO034

Unité de recherche :
CIRIMAT UMR CNRS 5085 (Instituts Carnot)

Directeur/trice(s) de Thèse :

Pr. Patrice SIMON et Dr. Pierre-Louis TABERNA

Jury :

C. GHIMBEU, Chargé de Recherche, IS2M, Université de Haut-Alsace - Rapporteur

F. FAVIER, Directeur de Recherche, Institut Charles Gerhardt, Montpellier - Rapporteur

M. RESPAUD, Professeur, LPCNO, INSA Toulouse - Examineur

N. BATISSE, Maître de Conférence, Institut de Chimie, Clermont Ferrand - Examineur

Remerciements

Je tiens à remercier tout d'abord très sincèrement mon directeur de thèse, Professeur Patrice Simon, pour son enseignement, ses conseils et pour m'avoir toujours encouragée.

Un grand merci également à mon co-directeur de thèse, Docteur Pierre-Louis Taberna, pour son savoir inépuisable de l'électrochimie, mais également dans les autres domaines, pour ses précieux conseils, sa pédagogie et sa patience.

J'adresse mes sincères remerciements au Docteur Camélia Ghimbeu et au Docteur Frédéric Favier, d'avoir accepté de rapporter ces travaux de thèse, pour leurs remarques pertinentes et leurs suggestions. Je souhaite remercier Professeur Marc Respaud, Docteur Nicolas Batisse d'avoir participé au jury et pour l'intérêt particulier qu'ils ont porté à ce travail.

Je remercie l'entreprise Renault s.a.s. qui a financé cette thèse et en particulier mon tuteur industriel, Docteur Benoît Soucaze-Guillous, qui suit avec intérêt l'évolution de ce sujet.

Mes remerciements vont aussi aux différentes équipes de recherche avec qui j'ai collaboré tout au long de mes différents travaux.

Je remercie vivement Docteur Pascal Puech de centre d'élaboration de matériaux et d'études structurales (CEMES), pour son enseignement dans le domaine de la spectroscopie Raman, pour ses conseils et ses critiques qui ont contribué à la réalisation de ce travail et pour sa sympathie.

J'adresse mes sincères remerciements à toutes les personnes que j'ai côtoyées au CIRIMAT et qui ont rendu ces 3 ans et demi de thèse très agréables.

Un grand merci à Barbara pour son aide au quotidien, son appui sur ce sujet, pour ses conseils tant scientifiques que personnels, pour sa gentillesse, son soutien constant et son amitié.

Merci à Marie-Jo pour les discussions RMN et ses conseils. Merci également à Pierre Alphonse pour ses disponibilités et ses aides constant sur les mesures de ATG-IR. Merci à Benjamin pour les mesures de la Fluorescence des rayons X. Merci à Barbara et Marie-Claire pour leurs aides sur les mesures de BET.

Merci à Murielle, Jessie, Maryse, Nabila, Sandrine, Christiane, toute l'équipe gestion pour leur gentillesse et leur aide dans les tâches administratives.

Merci aux anciens du bureau 133 : Dasha, son initiation dans les sports et dans les musiques, Elodie pour sa sympathie, sa gentillesse et les aides tout au long de ma thèse, Assane pour son « couillon » avoir animé le bureau.

Merci Wan-Yu pour ses aides et son soutien quotidien durant les premières années dans le laboratoire. Merci à Peihua pour son humour, sa joie de vivre, et les discussions scientifiques. Merci à Zifeng pour son soutien scientifique et ses conseils. Le relais est à présent passé à Dasha, Itchy et Xue à qui je souhaite plein de réussite !

Je tiens spécialement remercie à Florence, pour son soutien et encouragement durant toute la thèse.

Merci à tous les collègues, Candida, Marie, Inthu, Quentin, Loïc, Kévin ... ça fait plaisir de travailler à côté de vous.

Un grand merci à mes parents qui ont toujours cru en moi. Merci pour leur soutien sans limite et leur présence le jour J. Et enfin, la personne qui a vécu cette expérience au plus près de moi, Jérémie, que je remercie pour son extrême patience, ses encouragements, son amour.

Merci à tous !

Contexte de la thèse

Cette thèse a été financée par la société Renault dans le cadre d'une Convention CIFRE n°2014/0557. Ces travaux ont été supervisés côté Renault par Dr. Benoît Soucaze-Guillous au sein du département « Système Gestion Energie – Batterie 14 V », dirigé par Sophie ESPANOL.

Table des matières

Introduction générale	7
Chapitre I : Etude bibliographique.....	13
I. Généralité.....	15
I.1. Le stockage de l'énergie électrique : de la batterie au supercondensateur	15
I.1.1. Processus faradiques.....	16
I.1.2. Processus non faradiques ou capacitifs	16
I.2. Les supercondensateurs à double couche électrochimique	17
I.2.1. Principe de la double couche électrochimique	17
I.2.2. Fonctionnement	20
I.2.3. Les différents types de supercondensateurs.....	22
II. Les composants des supercondensateurs capacitifs et leurs caractéristiques.....	23
II.1. Les matières actives	24
II.1.1. Le carbone	24
II.1.2. Le liant.....	27
II.2. L'électrolyte	28
II.3. Le collecteur de courant	29
II.4. Le séparateur	29
II.5. Répartition des coûts/composants dans un supercondensateur – Exemple d'un dispositif commercial de la compagnie Maxwell	30
III. Les applications des supercondensateurs.....	33
III.1. Le marché des supercondensateurs	34
III.2. Les « design » supercondensateurs chez les automobilistes.....	37
III.3. Les challenges : supercondensateurs vs cahier des charges d'automobile	39
IV. Origines et mécanismes de vieillissement	40
IV.1. Influence de la présence d'impuretés dans le carbone.....	41
IV.2. Les réactions de dégradation de l'électrolyte	41
IV.3. Influence des groupes fonctionnels de surface du carbone	43

V. Objectifs de la thèse	45
Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales	59
I. Matériaux utilisés et cellules de supercondensateurs de laboratoire	61
I.1. Carbones poreux	61
I.2. L'électrolyte utilisé	63
I.3. Assemblage des cellules	63
II. Techniques de caractérisations électrochimiques	65
II.1. Vieillessement Calendaire	65
II.2. Cyclage Galvanostatique	65
II.3. Courant de fuite	67
II.4. Charge Irréversible Totale	68
II.5. Efficacité Coulombique	69
II.6. Voltammétrie cyclique	69
II.6.1. Principe de la voltammétrie cyclique	70
II.6.2. Voltammétrie cyclique d'une électrode de carbone poreux	71
II.6.3. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)	72
II.6.4. Analyse du courant de fuite par Chronoampérométrie (CA)	76
III. Techniques de caractérisations analytiques	78
III.1. Analyse Thermogravimétrique (ATG)	78
III.2. Spectrométrie de fluorescence des rayons X	79
III.3. Adsorption de gaz	80
III.3.1. Les isothermes d'adsorption-désorption	81
III.3.2. Détermination de la surface spécifique par la méthode BET	82
III.3.3. Calcul de la distribution de taille de pore par la théorie NLDFT	83
III.4. Analyse du Point IsoElectrique	83
III.5. Titration des fonctions de surface par la méthode de Boehm	84
III.6. Analyse Thermogravimétrique & Infrarouge	85
III.7. Spectroscopie Raman	85

III.8. Analyse par Thermodesorption Programmée couplée à la Spectroscopie de Masse (TPD-MS)	89
III.9. Spectroscopie RMN	90
III.9.1. Principe et fonctionnement	90
III.9.2. Le déplacement chimique	92
III.9.3. Influence de l'environnement du noyau	93
III.9.4. Solvant utilisé.....	94
Chapitre III : Caractérisation des carbones et tests électrochimiques de vieillissement de cellules de supercondensateurs	99
I. Introduction	101
II. Le vieillissement d'un supercondensateur Maxwell	101
II.1. Protocole de vieillissement.....	101
II.2. Supercondensateur Maxwell [10 F ; 2,7 V]	102
II.3. Vieillissement électrochimique du supercondensateur Maxwell [10 F ; 2,7 V]	102
II.4. Conclusions du vieillissement électrochimique du supercondensateur Maxwell ..	105
III. Caractérisations des carbones poreux	106
III.1. Pureté des carbones.....	106
III.2. Surface spécifique et distribution de tailles des pores des carbones.....	108
III.3. Mesure du point isoélectrique (PIE)	110
III.4. Les fonctions de surface du carbone : titration par la méthode de Boehm	111
IV. Performances des carbones alternatifs en cellule de laboratoire	112
IV.1. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique des cellules de supercondensateur assemblées à partir des différents charbons actifs	112
IV.2. Performance en Voltammétrie Cyclique (CV)	114
IV.3. Mesure de la tension limite par chronoampérométrie	117
V. Variation de la capacité et de la résistance de cellules de laboratoire au cours du vieillissement	119
V.1. Électrodes de carbone YP-50F.....	120
V.2. Électrodes de carbone Chemviron	121

V.3. Électrodes de carbone Eurocarb.....	122
V.4. Électrodes de carbone Aquacarb.....	123
V.5. Premier bilan des tests de vieillissement effectués sur les différents charbons actifs : YP-50F, Chemviron, Eurocarb et Aquacarb.....	124
VI. Analyses post-mortem des cellules de laboratoire.....	125
VI.1. Étude du vieillissement d'une cellule à deux compartiments séparés.....	129
VII. Conclusions.....	132
Chapitre IV : Etude mécanismes des vieillissements des supercondensateurs.....	135
I. Vieillissements électrochimiques des supercondensateurs YP-50F et Chemviron.....	137
I.1. Vieillissement du supercondensateur assemblé avec le carbone YP-50F durant les tests électrochimiques.....	138
I.2. Vieillissement électrochimique du supercondensateur Chemviron.....	140
I.3. Variation du coefficient de diffusion des ions au cours du vieillissement.....	143
I.3.1. Méthode de calcul du coefficient de diffusion.....	144
I.3.2. Exemple du calcul du coefficient diffusion.....	145
I.3.3. Variation du coefficient de diffusion dans les électrodes de carbone YP-50F et Chemviron.....	146
I.4. Résumée des analyses électrochimiques.....	147
II. Caractérisations analytiques des carbones après vieillissement.....	148
II.1. Résultats de caractérisation ATG-IR.....	148
II.1.1. Caractérisations par ATG-IR du carbone YP-50F.....	148
II.1.2. Caractérisation ATG-IR du Chemviron.....	151
II.1.3. Résumé des résultat ATG-IR du YP-50F et du Chemviron.....	153
II.2. Caractérisation par spectroscopie Raman.....	154
II.3. Analyses par Thermodésorption Programmée couplée à la Spectroscopie de Masse (TPD-MS).....	157
II.3.1. Principe de l'analyse et exploitation des résultats.....	157
II.3.2. Résultats d'analyse TPD-MS des électrodes à base de carbone YP-50F.....	160
II.3.3. Analyse TPD-MS des électrodes à base de carbone Chemviron.....	162
II.4. Caractérisation des électrodes par adsorption de gaz.....	164
II.4.1. Analyse par adsorption de gaz des carbones YP-50F vieillis et non-vieillis.....	165

II.4.2. Analyse par adsorption de gaz des carbones Chemviron vieillis et non-vieillis	169
II.5. Conclusions des caractérisations des carbones	173
III. Conclusions.....	175
Chapitre V : L'étude de l'influence de la fonction de surface	177
I. Vieillissements électrochimiques des supercondensateurs Eurocarb et Chemviron	179
I.1. Vieillissement électrochimique du supercondensateur Eurocarb.....	181
I.2. Vieillissement électrochimique du supercondensateur Aquacarb	185
I.3. Conclusions	188
II. Variations du coefficient de diffusion ionique	189
II.1. Evolution du coefficient de diffusion apparent dans les carbones Eurocarb et Aquacarb au cours des cycles de vieillissement	189
II.2. Conclusions	190
III. Analyse de l'étape floating	190
III.1. Paramètres caractéristiques de l'étape floating du supercondensateur Maxwell..	191
III.2. Paramètres caractéristiques de l'étape <i>floating</i> du supercondensateur assemblé avec le carbone Eurocarb	192
III.3. Paramètres caractéristiques de l'étape de <i>floating</i> du supercondensateur Aquacarb	194
III.4. Paramètres caractéristiques de l'étape floating du supercondensateur YP-50F ...	195
III.5. Paramètres caractéristiques de l'étape <i>floating</i> du supercondensateur Chemviron	197
III.6. Analyse de la variation du courant durant la phase de <i>floating</i>	199
III.7. Résumé des analyses des paramètres de l'étape <i>floating</i>	203
IV. Conclusions.....	204
Conclusions générales et perspectives	207
Annexes.....	215

Introduction générale

Introduction générale

Un des défis majeurs auquel notre société doit faire face aujourd'hui est la diminution des émissions de gaz à effet de serre et le développement de nouvelles sources d'énergie renouvelables. Le développement des énergies renouvelables, telles que le photovoltaïque et l'éolien, implique notamment le développement de systèmes de stockage électrochimique de l'énergie performants, afin d'accorder la production et la consommation de l'énergie. Les mêmes enjeux sont présents du côté de la mobilité : le déploiement de véhicules hybrides et électriques, pour diminuer les émissions de CO₂ et limiter la consommation d'énergies fossiles comme le pétrole, nécessite également des systèmes de stockage électrochimique de l'énergie performants.

Dans le domaine du stockage électrochimique de l'énergie, deux technologies sont actuellement disponibles, avec des caractéristiques complémentaires : les accumulateurs (accumulateurs au plomb, lithium métal polymère, Li-ion, etc) et les supercondensateurs. Ces derniers, objets de ce travail, reposent sur un principe de fonctionnement mettant en œuvre un stockage d'énergie électrostatique, où les ions d'un électrolyte viennent s'adsorber à la surface de carbones de grande surface développée. Les supercondensateurs délivrent des puissances plus élevées que les batteries, mais possèdent des densités d'énergies plus faibles que les batteries. [2] Ensemble avec les accumulateurs, ils recouvrent la grande majorité des besoins en énergie et puissance embarquées.

Dans un contexte de développement durable, le groupe Renault a décidé d'étudier le couplage entre accumulateurs (énergie) et supercondensateurs (puissance) dans les véhicules hybrides et électriques pour optimiser les consommations d'énergie thermique et/ou d'énergie électrique, en diminuant la taille des batteries, réduisant ainsi la masse du véhicule.

Cependant, il existe deux freins principaux à l'utilisation des supercondensateurs dans l'automobile :

- Le coût des systèmes (€/Wh) reste trop élevé, notamment par rapport à celui d'un accumulateur au plomb.
- L'absence de normalisation des tailles de cellules proposées par les différents fabricants, qui font des cellules dites *one size fits all*.

Les supercondensateurs commerciaux sont donc aujourd'hui mal adaptés au marché automobile ; et surdimensionnés en termes de performance, plus particulièrement en termes de durée de vie. Face à ces problématiques, une piste d'amélioration importante consiste à trouver des stratégies pour diminuer le coût de production des supercondensateurs en adaptant en

particulier une diminution des performances en durée de vie, en accord avec le cahier des charges.

Aujourd'hui, les supercondensateurs commerciaux ont comme matière active d'électrode du carbone poreux de grande surface spécifique. Un axe de travail, pour baisser le coût de fabrication des supercondensateurs, est d'étudier les mécanismes de vieillissement des supercondensateurs carbone / carbone et d'identifier les différentes sources responsables des réactions parasites qui limitent la durée de vie de ces systèmes. En connaissant ces paramètres, nous pourrons donc moduler les composants selon les besoins.

Dans un supercondensateur, l'électrolyte et le carbone sont les deux principaux composants responsables du coût du produit. Concernant l'électrolyte, sur le marché Européen il s'agit d'un mélange de solvant à base d'acétonitrile et d'un sel de tétraéthylammonium tétrafluoborate. Or, hormis un changement complet de formulation – comme par exemple l'utilisation d'un électrolyte aqueux –, le coût des constituants varie très peu en fonction leur niveau de qualité des éléments constitutifs de l'électrolyte. En revanche, les carbones activés présentent une plus grande variété de coûts en fonction de leurs propriétés physico-chimiques (taux d'impuretés, fonctions de surfaces, porosité...), c'est pourquoi, nos études ont porté principalement sur le comportement en vieillissement de cellules de supercondensateur utilisant des carbones ayant des caractéristiques différentes. Durant ce travail, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à trois types de carbones fabriqués à base de noix de coco, que nous nommons carbones alternatifs. Ces carbones diffèrent entre eux par les teneurs en cendres (impuretés), la nature et la quantité de groupes fonctionnels de surface, par leur surface spécifique ainsi que par leur distribution respective en taille de pore. Le choix de ces carbones alternatifs repose sur leur coût très favorable par rapport au carbone de référence utilisé par la plupart des fabricants de supercondensateurs, le carbone YP-50F de la société Kuraray (Japon) qui constituera notre carbone de référence. Notre travail s'est donc focalisé sur l'étude du vieillissement électrochimique de cellules de supercondensateurs de laboratoire, assemblées avec les différents carbones, avec pour objectif final d'essayer d'identifier les phénomènes responsables du vieillissement. Cette étude permettra d'en déduire les caractéristiques nécessaires des carbones alternatifs candidats au remplacement des carbones commerciaux.

Le premier chapitre de cette thèse présente l'état de l'art des différents travaux menés sur les supercondensateurs, avec un focus particulier sur les mécanismes de stockage de charges et de vieillissement. Après une brève introduction sur les principes de fonctionnement, les

différents composants des supercondensateurs à base de carbone seront présentés. En connaissant la répartition du coût des différents composants, nous pourrons développer nos études en se concentrant sur les principaux contributeurs à ce coût : l'électrolyte et le charbon actif. Ensuite, nous présenterons un état des lieux du marché des supercondensateurs, leurs domaines d'applications. Nous verrons plus en détails le cas particulier des applications automobiles et les challenges associés. Pour finir, une revue des travaux précédents sur l'étude des mécanismes de vieillissement des supercondensateurs à base de carbone poreux nous permettra de connaître l'état de l'art sur ce sujet.

Le deuxième chapitre décrit les matériaux, les techniques expérimentales et les principales méthodes de caractérisations que nous avons utilisées durant ce travail de thèse.

Le troisième chapitre est consacré à une étude préliminaire des performances des supercondensateurs assemblés avec les différents carbones sélectionnés. Nous commencerons par une étude du vieillissement d'un supercondensateur commercial de la société Maxwell, qui nous servira de référence. Ensuite, le résultat des analyses physico-chimiques des carbones alternatifs et du carbone de référence YP-50F seront présentées comme point de départ de cette étude. Les études électrochimiques préliminaires des cellules de supercondensateurs de laboratoire seront également présentées avant de soumettre ces cellules à des tests de vieillissement électrochimique.

Le quatrième chapitre est centré sur l'étude comparative du vieillissement des supercondensateurs de laboratoire assemblés avec les carbones YP-50F et Chemviron. Nous comparerons les évolutions des coefficients de diffusion ionique apparents calculés durant le vieillissement ; des caractérisations physico-chimiques des carbones, avant et après vieillissement, nous permettront de proposer des hypothèses sur les différents mécanismes de vieillissement de ces deux carbones.

Dans le dernier chapitre, nous comparons les performances électrochimiques de supercondensateurs assemblés avec deux autres carbones – Eurocarb et Aquacarb – possédant des fonctions de surface différentes.

Enfin, conclusion générale présente la synthèse des principaux résultats obtenus au cours de cette thèse ainsi que les perspectives de ces travaux.

Références bibliographiques :

- [1] “Voiture hybride : fonctionnement, avantages et inconvénients,” *Automobile Propre..*
- [2] P. Simon and Y. Gogotsi, “Materials for electrochemical capacitors,” *Nat. Mater.*, vol. 7, no. 11, pp. 845–854, Nov. 2008.

Chapitre I : Etude bibliographique

I. Généralité

I.1. Le stockage de l'énergie électrique : de la batterie au supercondensateur

En 1746, P. Van Musschenbroek, professeur de physique à Leyde aux Pays-Bas, a démontré fortuitement qu'il était possible d'accumuler l'électricité en connectant un fil de laiton immergé dans une bouteille remplie d'eau à un générateur de charges à friction. En approchant sa main gauche du fil de laiton pour le retirer de l'eau, il ressent une violente secousse. Cette expérience est connue sous le nom de « bouteille de Leyde ». Cependant, ce n'est qu'à la fin du XVIII^{ème} siècle que Benjamin Franklin a proposé le principe de fonctionnement de ce condensateur en décrivant l'existence d'une électricité positive à l'armature interne et d'une électricité négative sur la bouteille ; le verre de la bouteille jouant le rôle diélectrique entre les deux armatures. La décharge électrique provient de la recombinaison de ces deux charges au travers du conducteur (corps humain). Le phénomène est de mieux en mieux compris, et Henry Cavendish propose la notion de capacité, définissant l'aptitude d'un corps d'accumuler une quantité d'électricité sous polarisation en potentiel. Alessandro Volta propose bientôt la première pile primaire en associant des disques de zinc et de cuivre séparé par du papier imbibé d'eau salée (Figure I- 1) ; il reprend le terme de capacité pour établir la relation entre la quantité d'électricité stockée (Q) et la tension (U).



(a)



--- Séparateur
 — Collecteur de courant
 Acide électrolyte

(b)

Figure I- 1 : Exemple de la batterie Volta : (a) photo de la batterie Volta ; (b) schéma représentatif de la pile Volta.

En 1832, le physicien et chimiste anglais Michael Faraday publie les lois sur l'électrolyse, dans lesquelles, entre autres choses, il montre la proportionnalité entre la masse de matière déposée et la quantité d'électricité passée dans le circuit. Cette constante, appelée plus tard constante de Faraday, est définie comme la quantité d'électricité transportée par une mole d'électrons. Les bases de l'électrochimie étant jetées, le XIXème siècle verra la découverte de nombreux systèmes de stockage d'énergie : la pile Daniel (1836), l'accumulateur au plomb (1859), la pile Leclanché (1866) ainsi que l'accumulateur Nickel-Cadmium (1899). La fin du XXème siècle sera marqué par la découverte et la commercialisation par Sony des accumulateurs Li-ion.

En résumé, ce rapide historique fait ressortir les deux grands types de stockage de l'énergie électrique qui ont été successivement découverts mettant en jeu des mécanismes différents de stockage de l'énergie : le stockage diélectrique – également appelé non faradique ou capacitif - et le stockage électrochimique – dit faradique [1] [2].

I.1.1. Processus faradiques

Dans le cas de processus faradiques, comme c'est le cas des piles et des accumulateurs, le stockage de l'énergie se fait par des réactions d'oxydo-réduction impliquant un transfert d'électron : $Ox + ne^- \leftrightarrow Red$

Typiquement, les accumulateurs au plomb [3], au nickel cadmium (Ni-Cd) [4], nickel/métal hydrure (NiMH) [5], lithium et Li-ion [6], sont les accumulateurs les plus utilisés. L'énergie est donc stockée dans le volume du matériau, en cassant et en formant de nouvelles liaisons chimiques. La quantité d'énergie stockée est alors importante, mais la vitesse de réaction est limitée par le transport des ions.

I.1.2. Processus non faradiques ou capacitifs

Le stockage des charges sous forme purement électrostatique, c'est à dire sans réaction chimique ou électrochimique aux électrodes, représente ce qui est appelé le stockage non faradique ou capacitif. Dans ce cas, le stockage d'énergie se fait simplement par séparation de charge à l'interface électrode / diélectrique. Dans les condensateurs diélectriques, c'est l'orientation des dipôles du matériau diélectrique sous un champ électrique qui entraîne une accumulation de charge à l'interface armature métallique / diélectrique [7] [8]. La capacité

dépend de la surface du matériau diélectrique – isolant électrique - placé entre les deux armatures (électrodes), de la distance entre deux électrodes et de la permittivité du diélectrique considéré Eq I- 1.

$$C = S \times \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{d} \quad \text{Eq I- 1}$$

Où C est la capacité en farad, ϵ_r est la constante diélectrique du matériau (sans dimension), ϵ_0 est la permittivité du vide (F/m), S est la surface accessible du matériau (en m²) et d est la distance entre deux électrodes (en m).

En plus des condensateurs diélectriques classiques et leur dérivés (condensateurs électrochimiques), il existe d'autres types de dispositifs de stockage de l'énergie dont le principe de fonctionnement s'appuie sur la séparation de charges à l'interface électrode / diélectrique : ce sont les supercondensateurs. Ce sont des systèmes comprenant deux électrodes de grande surface développée – un carbone activé le plus souvent –, immergées dans un électrolyte. Lors de la polarisation, ce sont les ions de l'électrolyte qui viennent compenser la charge des électrodes, chargeant ainsi « la double couche électrochimique », qui est la zone dans laquelle se fait l'accommodation du potentiel. Les supercondensateurs sont présentés dans ce qui suit.

I.2. Les supercondensateurs à double couche électrochimique

Un supercondensateur est composé de deux électrodes, composées d'un collecteur de courant – une feuille d'aluminium est couramment utilisée pour cet usage – sur lequel est déposée une couche de matière active composée d'un carbone activé mis en forme avec un liant. Entre les deux polarités d'électrode est intercalé un séparateur assurant l'isolation électronique entre les électrodes mais assurant la conduction ionique. L'ensemble de ces composants sont imprégnés dans un électrolyte.

I.2.1. Principe de la double couche électrochimique

Le concept de double couche électrochimique a été proposé par Helmholtz en 1879, en étudiant les suspensions colloïdales. Dans ce modèle, il est proposé que les ions de l'électrolyte viennent compenser l'excès de charge présent à la surface d'une électrode conductrice, en

formant une monocouche de contre-ions compacte à la surface de l'électrode (Figure I- 2). Ce modèle, simple, définit un plan de charges à la surface de l'électrode et un autre plan de charges opposées côté électrolyte. Ces deux couches sont séparées d'une distance d , qui est la distance minimale d'approche des ions à la surface, conditionnée par le rayon des ions solvatés. Helmholtz assimile la double couche à un condensateur classique dont la capacité peut être décrite par l'Eq I- 1 ; cependant, dans ce cas, ϵ_r est la constante diélectrique de l'électrolyte, d est la distance d'approche des ions à l'électrode et S est la surface de l'électrode en contact avec l'électrolyte. [9]

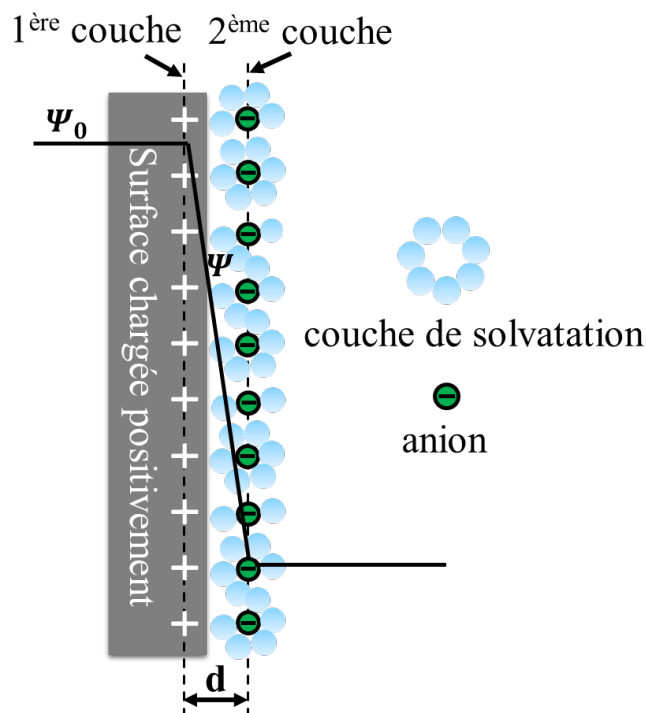


Figure I- 2 : Représentation schématique du modèle Helmholtz de la double couche électrochimique. Cas d'une polarisation positive de l'électrode.

Gouy [10], Chapman [11], puis Stern [12] et Grahame [13] ont ensuite affiné le modèle. Stern propose de réunir le modèle d'Helmholtz, considérant une couche compacte d'ions à la surface de l'électrode, et celui de Gouy-Chapman, dans lequel les ions subissent l'agitation thermique – dans ce cas une couche diffuse d'ions est obtenue (Figure I- 3) [12]. Grahame affine ce modèle en tenant compte de la présence d'ions spécifiquement adsorbés, ce qui amène finalement à diviser la couche compacte du modèle de Stern en deux plans de charge : un plan de Helmholtz Interne (PHI), correspondant aux ions spécifiquement adsorbés, et un plan d'Helmholtz externe (PHE), celui des ions non-spécifiquement adsorbés.

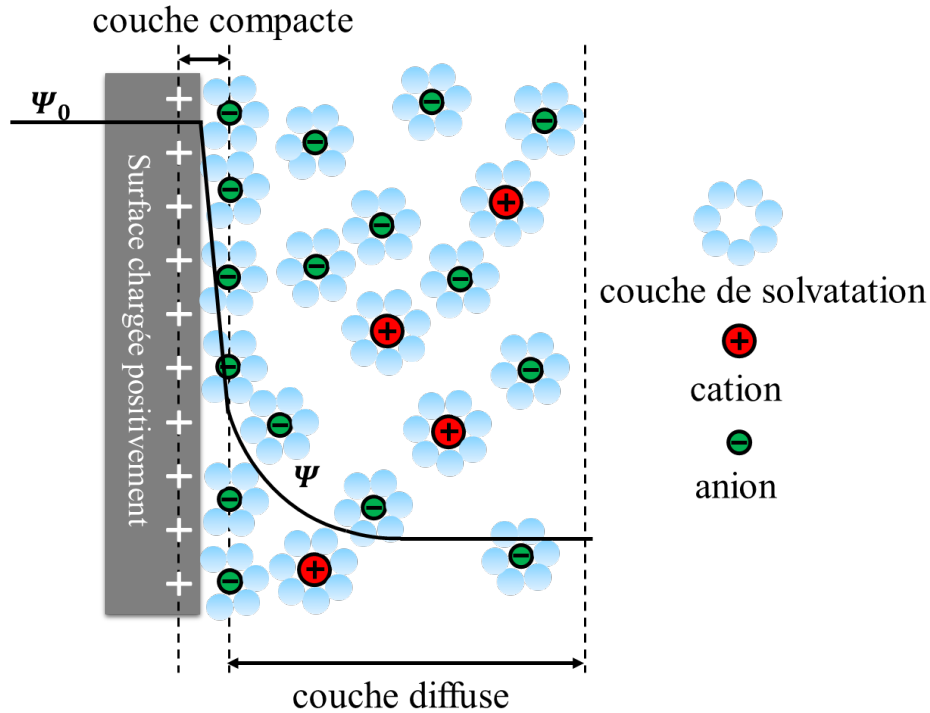


Figure I- 3 : Représentation schématique du modèle Stern en combinant le modèle de Helmholtz (couche compacte) et le modèle de Gouy-Chapman (couche diffuse).

Selon ce modèle, la capacité de la double couche, C_{DC} , correspond à l'association en série de la capacité de la couche d'Helmholtz C_H et de la couche Gouy-Chapman C_{GC} (Figure I- 4).

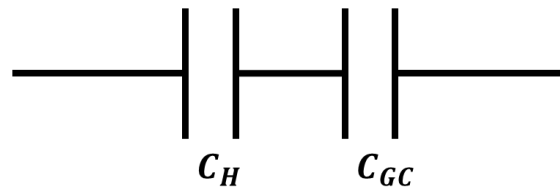


Figure I- 4 : Circuit équivalent de la capacité d'une double couche électrochimique (modèle Stern)

$$\frac{1}{C_{DC}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \quad \text{Eq I- 2}$$

Dans des électrolytes concentrés (cas des supercondensateurs), l'épaisseur de la couche diffuse est négligeable et $\frac{1}{C_{GC}} \rightarrow 0$. Par conséquent, la capacité de la double couche C_{DC} peut être réduite à celle de la couche Helmholtz C_H (Figure I- 4).

I.2.2. Fonctionnement

Un supercondensateur comprend deux électrodes (positive et négative) plongées dans un électrolyte. Lors de la charge, les ions sont adsorbés à la surface de l'électrode et chargent la double couche de Helmholtz ; (Figure I- 5) inversement, pendant la décharge, les ions sont désorbés.

Selon Figure I- 5, un supercondensateur peut être représenté électriquement par deux capacités C_1 et C_2 en série, séparées par une résistance. La capacité du supercondensateur C_{SC} s'écrit alors selon l'équation suivante :

$$\frac{1}{C_{SC}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad \text{Eq I- 3}$$

La capacité d'une électrode (C_1 ou C_2) est obtenue d'après l'équation Eq I- 4.

$$C_1 = S \times \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{d} \quad \text{Eq I- 4}$$

Où S est la surface l'électrode en contact avec l'électrolyte, d est la distance d'approche des ions à l'électrode en mètre, ϵ_r est la constante diélectrique de l'électrolyte en farad par mètre.

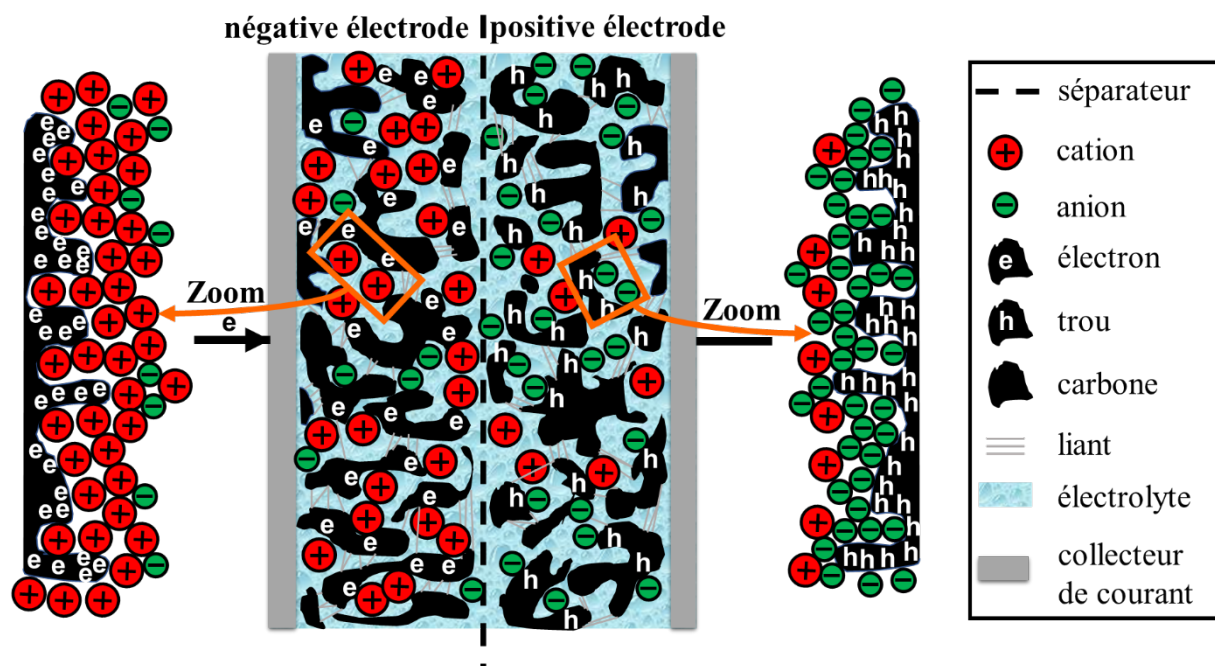


Figure I- 5 : Représentation schématique d'un supercondensateur à l'état chargé : l'électrode positive à droite du séparateur et l'électrode négative à gauche du séparateur. Les couches compactes Helmholtz sont schématisées dans les zooms. Pour un souci de clarté, le cortège de solvation n'est pas représenté sur ce schéma.

Cette équation est assez simpliste puisqu'elle a été établie à partir d'un modèle de deux électrodes planes et parallèles ; elle ne tient pas compte de la géométrie et de la taille des pores.

Depuis 2008, les théoriciens ont proposé de nombreux modèles décrivant la double couche formée dans les microporosités [14]. Ces résultats sont confirmés par les valeurs expérimentales mesurées par Chmiola *et al.* [15] Contrairement au modèle traditionnel des supercondensateurs, ces résultats ont montrés que : (i) pour les porosités inférieures à 1 nm, la capacité est inversement proportionnelle à celle du diamètre moyen ; (ii) un seul ion par pore, sans la couche de solvation, produit la capacité maximale. [16]

Il peut être définie également l'énergie massique maximale (E_{max} , Eq I- 5) et la puissance massique maximale (P_{max} , Eq I- 6) :

$$E_{max} = \frac{C \times V_0^2}{(2 \times 3600 \times m)} \text{ (Wh} \cdot \text{kg}^{-1}) \quad \text{Eq I- 5}$$

$$P_{max} = \frac{V_0^2}{4 \times R_{interne} \times m} \text{ (W} \cdot \text{kg}^{-1}) \quad \text{Eq I- 6}$$

avec V_0 la tension nominale du système (V), C la capacité (F), $R_{interne}$ la résistance interne du supercondensateur (Ω) et m la masse sa masse totale (kg).

Le processus de stockage étant électrostatique, il n'y a pas – ou très peu – de variation de volume des électrodes et de réactions irréversibles. La durée de vie en cycle des supercondensateurs est donc théoriquement infinie ; de façon pratique, elle atteint plusieurs millions de cycles. [17] L'absence de résistance de transfert de charge et le stockage surfacique conduit également à des puissances élevées. Les supercondensateurs ont des puissances massiques maximale plus élevés que celles des accumulateurs (batteries), mais moins élevés que celles des condensateurs classiques. Le stockage électrostatique étant un stockage limité à la surface, les supercondensateurs offrent des énergies massiques moins élevés que celles des accumulateurs (batteries), mais plus grandes que celles des condensateurs classiques. La Figure I- 6 (diagramme de Ragone) resitue les performances des supercondensateurs en comparaison de celles des accumulateurs et condensateurs.

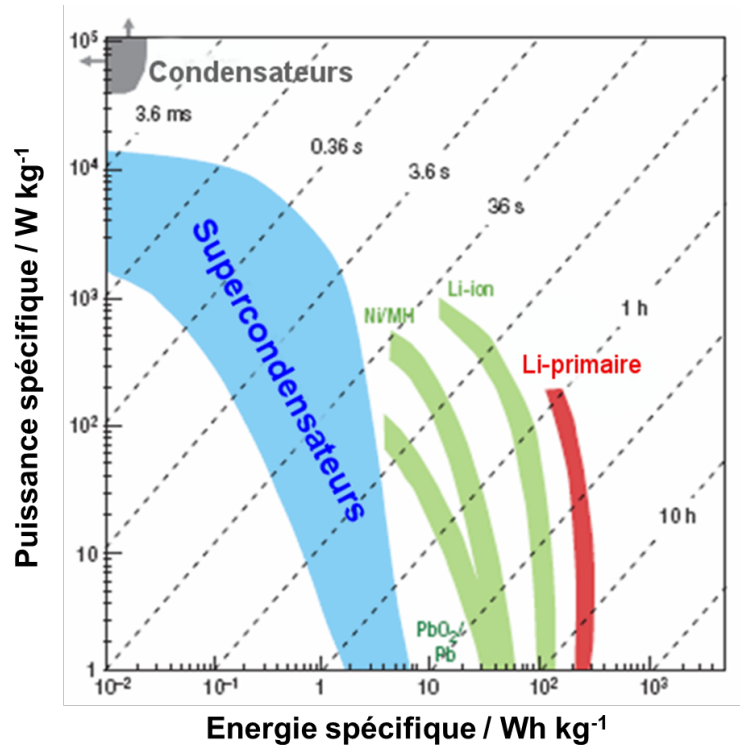


Figure I- 6 : Digramme de Ragone des différents systèmes de stockage de l'énergie [16]

I.2.3. Les différents types de supercondensateurs

Actuellement, il existe plusieurs types de supercondensateurs. Ils sont classés en 3 catégories :

- Supercondensateurs de type double couche électrochimique (en anglais : EDLC pour *Electrical Double Layer Capacitor*) à base de carbone poreux : ce sont les supercondensateurs plus répandus stockant la charge dans la double couche électrochimique (purement capacitif) ... Nous nous intéresserons seulement à ce type de supercondensateurs dans cette thèse ;
- Supercondensateurs de type pseudocapacitif mettent en jeu des réactions rédox confinés à la surface des matériaux d'électrode (faradique) ;
- Supercondensateurs de type hybride qui associent une électrode de supercondensateur à une électrode de batterie.

Le fonctionnement d'un supercondensateur type capacitif a déjà été décrit dans la partie I.2.2.

Le stockage pseudocapacitif met en jeu des réactions rédox utilisant des matériaux d'électrode dont la signature électrochimique est capacitive ; aucune limitation diffusionnelle n'est observée puisque les charges sont stockées à la surface de la matière active, par oxydation-réduction de sites actifs. Ce type de stockage permet d'augmenter la capacité et donc la densité d'énergie des systèmes. Les conditions d'obtention d'une signature capacitive à partir d'un couple redox est un transfert de charge réversible, aucune limitation diffusionnelle ainsi qu'un cinétique de type Frumkin [18] [19] [20] [21].

Deux familles de matériaux sont principalement reportés comme matériaux de type pseudocapacitif : les oxydes métalliques tels que les oxydes métalliques (MnO_2 [22], RuO_2 [23], [24], FeWO_4 [25] [26], Fe_3O_4 [27], Nb_2O_5 [28], MoO_3 [29, p. 3] et les matériaux de type MXene (carbures métalliques) [30] [31]).

Les supercondensateurs de type hybride associent une électrode mettant en jeu des réactions faradiques (électrode d'accumulateurs ou pseudo-capacitive) – c'est cette électrode qui fournira l'énergie – et une électrode capacitive, seule la double couche électrochimique intervient lors du processus de stockage de charge – celle-ci constituera l'électrode de puissance.[32] [33]

L'objectifs de cette thèse étant d'adapter les supercondensateurs EDLCs (carbone / carbone) au cahier des charges du secteur de l'automobile, les supercondensateurs pseudocapacitifs et hybrides ne seront pas abordés dans ce manuscrit, car ils présentent l'inconvénient, entre autres, d'une faible cyclabilité, du fait de l'implication de réactions faradiques. Les prochaines parties de ce chapitre seront consacrées à l'étude des supercondensateurs type capacitifs EDLC (carbone/carbone), au travers en particulier de l'analyse de leur durée de vie. Enfin, nous cherchons à savoir s'il est concevable de modifier un supercondensateur afin de l'adapter au cahier des charges de Renault ; cahier des charges détaillé lors du paragraphe III.3.

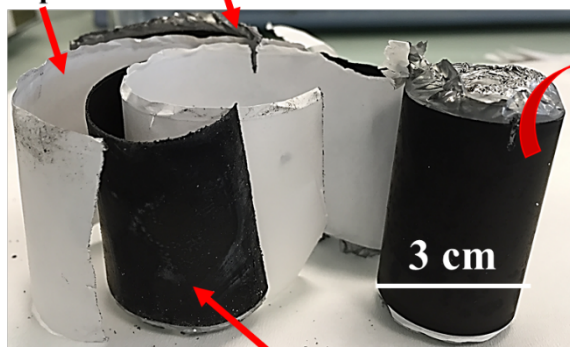
II. Les composants des supercondensateurs capacitifs et leurs caractéristiques

La Figure I- 7 montre un exemple d'un supercondensateur commercial de chez Maxwell (Maxwell D Cell 350 F 2,7 V). Le film actif constitué de carbone poreux est déposé à partir d'une encre sur chaque côté de feuille en aluminium pour constituer une électrode. Les électrodes positives et les électrodes négatives sont séparées par un séparateur. L'ensemble de

ces composants est imprégné dans un électrolyte, puis scellé dans un boîtier étanche. Dans cette partie, nous allons décrire leurs fonctions, leurs principales caractéristiques et leurs méthodes de préparation.

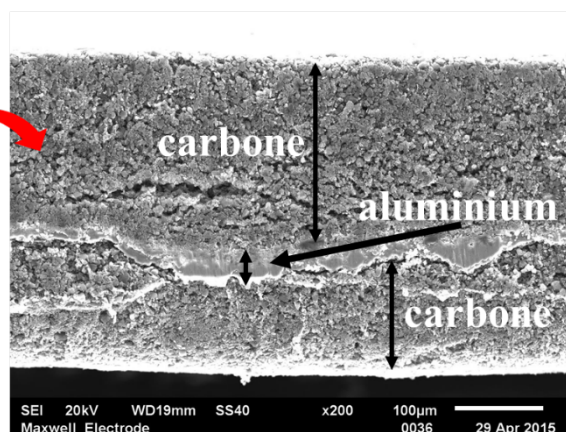
Carbone revêtu sur la feuille d'aluminium (électrode positive)

Séparateur



Carbone revêtu sur la feuille d'aluminium (électrode négative)

(a)



(b)

Figure I- 7 : Exemple d'un supercondensateur Maxwell D cell 350 F 2,7 V : (a) Maxwell D cell 350 F 2,7 V désassemblé ; (b) Image Microscopie électronique à balayage (MEB) d'une électrode Maxwell D cell.

II.1. Les matières actives

La matière active utilisée dans les électrodes de supercondensateurs doit être un conducteur électronique – de préférence de type métallique afin d'assurer le transport des électrons et des trous – et (électro)chimiquement stable, afin de ne pas limiter la tension de cellule et de garantir d'une bonne cyclabilité. A ce titre, les matériaux carbonés sont d'excellents candidats. Ce sont donc des poudres de carbone activé, mises en œuvre avec liant organique, qui sont utilisées pour former le film de matériau actif ; ce film est ensuite enduit/co-laminé les collecteurs de courant.

II.1.1. Le carbone

Selon l'équation Eq I- 1, la capacité d'une électrode de supercondensateur est proportionnelle à sa surface spécifique. C'est pourquoi pendant longtemps le seul critère de

préparation des carbones a été d'obtenir des surfaces spécifiques (m^2/g) les plus élevées possibles. Cependant, ce critère n'est pas suffisant car il a été démontré que la capacité dépend aussi fortement de la distribution en tailles de pore du carbone [16] (voir plus loin, section I.2.2).

Il existe plusieurs variétés de carbone utilisables dans les supercondensateurs (Figure I-8), qui vont différer principalement par leur texture et leur structure. On peut citer : les oignons de carbone [34], les nanotubes de carbone (NTC) [35], le graphène [36], les carbones activés [37], les carbones dérivés de carbure [38] [39], les carbones issus de template [40].

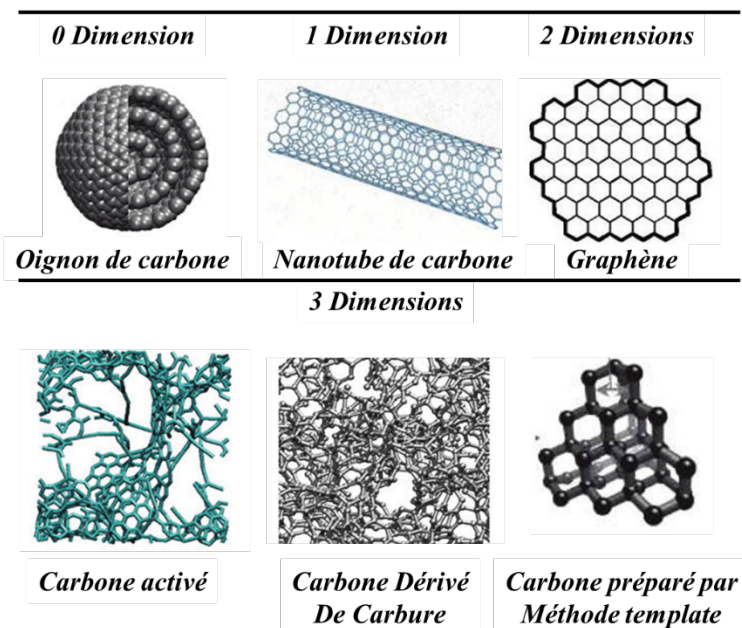


Figure I- 8 : Schémas de la structure de différents carbones utilisés dans les supercondensateurs [41].

Durant cette thèse, nous nous sommes intéressés aux carbones activés, qui sont les carbones utilisés dans les systèmes commerciaux. Les carbones activés possèdent une surface spécifique élevée, au-delà de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. Ils peuvent être décrits schématiquement comme un assemblage de fragments individuels de voiles de « graphènes » orientés de façon aléatoire. (Figure I- 9) [42]

La pureté du carbone (taux de cendre), la présence de fonctions de surface, la teneur en impuretés (métaux, eau, etc.) influencent les performances des supercondensateurs, en particulier leur durée de vie.

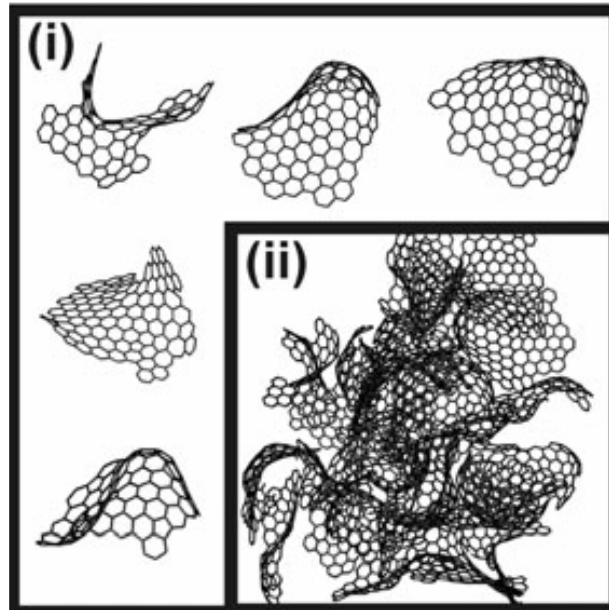


Figure I- 9 : Modèle de carbone non graphitisant : (i) les fragments individuels ; (ii) structure construite à partir de fragments (2D) [42]

II.1.1.1. Les sources de carbone activé

Les carbones activés n'existent pas à l'état naturel. Ils sont obtenus par traitements thermiques ou chimiques de précurseurs riches en carbone. Ces précurseurs peuvent être la noix de coco, le bois [16], le bambou [43], la poix [44] et des matières synthétiques [45] [46].

II.1.1.2. Les méthodes de production

Le précurseur carboné est tout d'abord carbonisé (traitement thermique) sous atmosphère inerte. La porosité d'un carbone, issue d'une seule carbonisation, n'est pas suffisamment développée pour la plupart des applications. Par conséquent, un processus d'activation est nécessaire. L'activation est une oxydation sélective du carbone sous atmosphère oxydante (air ou vapeur d'eau ou CO_2) qui va augmenter la surface spécifique du carbone en créant un réseau de pores. Selon Rodriguez-Reinoso *et al.* [47], plusieurs facteurs (température d'activation, dilution de la vapeur et agent d'activation) conditionnent la porosité du charbon actif final. En utilisant une température d'environ 800 °C, ils ont découvert que l'activation par la vapeur d'eau n'est pas favorable à la création de microporosité et de mésoporosité, car le processus de la réaction entraîne la production de CO et de H_2 . Ces gaz

sont des inhibiteurs de la réaction de l'activation (en particulier H₂). La vapeur d'eau diluée à l'azote peut diminuer significativement le taux de gazéification (production de CO et de H₂), favorisant ainsi le développement de la microporosité et de la mésoporosité. Comme la molécule d'eau est plus grande que celle du dioxyde de carbone, l'activation avec de la vapeur d'eau ou de la vapeur d'eau diluée avec de l'azote crée une plus grande taille moyenne de pore que l'activation avec du dioxyde de carbone. L'activation par dioxyde de carbone est favorable à la création de microporosité. D'autre part, un plus grand nombre de groupes oxygénés de surface sont obtenus.

Quant à l'activation chimique, elle est réalisée sous un flux de gaz inerte (ex : N₂), en utilisant un mélange solide avec le carbone ou en solution d'oxydants tels que KOH, NaOH, etc. [16] [48] [49] Selon le précurseur utilisé, la méthode d'activation est différente afin d'atteindre un maximum de surface spécifique. Les différents mécanismes se déroulant durant l'activation chimique sont décrits dans de nombreuses publications [50] [51] [52] [53]. D'après Sugo *et al.* [49], si la température d'activation est trop basse, non seulement le processus sera lent mais aussi la conductivité du carbone sera faible (aromatization insuffisante du carbone). Mais si la température d'activation est trop élevée, la taille moyenne de pore tend à augmenter notablement. Par conséquent, en générale, la température d'activation est comprise entre 600 °C – 850 °C. Dans cette gamme de température, le développement de la porosité est plus favorable pour des rapports KOH/carbone élevés (par exemple) et les débits de gaz inerte importants. De plus, la quantité de fonctions de surface diminue aussi avec l'augmentation de la température d'activation ; mais celle-ci augmente quand les débits de gaz inerte augmentent. [50]

Après le traitement d'activation, le carbone activé est lavé (eau, acide ou base). Après le lavage, le carbone activé est broyé puis séché. [49]

II.1.2. Le liant

Le carbone poreux étant obtenu sous forme de poudre, il est nécessaire d'ajouter un liant pour former un film de matière active. Les liants utilisés sont choisis parmi le Polytétrafluoroéthylène (PTFE), la Carboxyméthyle Cellulose (CMC), ou le Polyfluorure de Vinylidène (PVDF). [54] [55] [56] [57]

II.2. L'électrolyte

L'électrolyte, obtenu par la dissociation d'un sel dans un solvant, doit présenter une conductivité ionique élevée – idéalement au-delà que quelques mS/cm – ainsi qu'un domaine de stabilité électrochimique le plus large possible. Un autre critère important est le comportement en température de l'électrolyte en vue des applications à haute et basse température. Les électrolytes sont donc comparés entre eux principalement selon ces trois critères. Les autres propriétés physiques, plus ou moins liée entre elles, peuvent aussi influencer les performances du système : les températures d'ébullition, de fusion, de transition vitreuse et également le point d'éclair ; la solubilité du sel ; la constante diélectrique du solvant ; la viscosité du solvant ; la mouillabilité du carbone par l'électrolyte, etc.

Actuellement, les électrolytes utilisés dans les supercondensateurs sont : les électrolytes aqueux [58] [59] [60], organiques [61] [62] [63], les liquides ioniques [64] [65]. [16] [66], bien que ces derniers entraînent un surcoût important. Le Tableau I- 1 liste les principales caractéristiques des différents électrolytes utilisés dans le domaine des supercondensateurs. Les électrolytes organiques offrent un bon compromis entre conductivité et fenêtre de potentiel élevée ; ils permettent d'atteindre les plus fortes valeurs de densité d'énergie. Pour cette raison, les fabricants de supercondensateurs utilisent principalement les électrolytes organiques.

Tableau I- 1 : Propriétés des différents types d'électrolytes [67] [68] [69]

Electrolyte	Fenêtre de potentiel maximale (V)	Température de fonctionnement (°C)	Conductivité à 25 °C (mS/cm)
Aqueux	≤ 0,9	-20 ; +80	≤ 400
Organiques	2,5 - 3	-40 ; +80	~ 60
Liquides ioniques	≤ 5	-80 ; +100	≤ 15

En raison de la plus grande stabilité électrochimique des électrolytes non-aqueux, la plupart des supercondensateurs commerciaux utilisent des sels de tétraéthylammonium tétrafluoroborate (Et_4NBF_4) dissous dans l'acétonitrile (ACN) ou le carbonate de propylène (PC). A concentration égale, l'ACN présente une meilleure conductivité que le PC : 60 mS/cm^{-1} pour l'ACN et 13 mS/cm^{-1} pour le PC à 25 °C [70]. Ce dernier est principalement utilisé au

Japon en raison du faible point d'éclair et de sa plus faible toxicité que l'ACN [16]. Les performances de l'électrolyte à base d'ACN, en termes de puissance et d'énergie, sont supérieures à celles de l'électrolyte à base de PC ; cette différence est encore plus marquée à basse température. (Tableau I- 2)

Tableau I- 2 : Les électrolytes et la tension de travail utilisés dans les Supercondensateurs Commerciaux [71] [72] [73]

Fabricants	Electrolyte	Tension de travail (V)
Maxwell	ACN	2,7
	ACN	3,0
Nesscap	PC	2,7
Nippon ChemiCon	PC	2,5
LS Cable	PC	2,8
Ioxus	ACN	2,7

II.3. Le collecteur de courant

Le collecteur de courant permet d'assurer la collecte et le transfert des charges (électrons) vers/depuis la matière active. Par conséquent, il doit être conducteur électronique et électrochimiquement stable dans l'électrolyte. Il doit être également léger car il contribue à augmenter la masse morte (inactive au sens du stockage des charges). En milieu aqueux corrosifs (KOH ou H₂SO₄ concentrés), l'acier inoxydable est souvent préféré pour sa bonne résistance à la corrosion [74]. L'aluminium est utilisé en milieu organique pour la même raison [75].

II.4. Le séparateur

Le séparateur est un film poreux qui permet d'isoler électriquement les deux électrodes, mais qui assure également le passage des ions (conductivité ionique). Le choix du séparateur

repose principalement sur sa stabilité chimique et électrochimique vis-à-vis de l'électrolyte mais aussi sur sa stabilité thermique.

Les autres caractères importants du séparateur sont : la porosité, la tortuosité et la tenue mécanique [76]. Les deux premiers points vont directement conditionner la résistivité ionique du séparateur. Pour cela, la porosité des séparateurs doit être au moins égale à 50 %. Afin d'obtenir une résistance la plus faible possible, l'épaisseur du séparateur se situe en général, en dessous de 50 μm – il est difficile toutefois de garantir une bonne isolation électrique en-deçà de 10 μm d'épaisseur.

Trois familles de séparateur peuvent être utilisées :

- Les films polymères poreux (à base de PTFE, polypropylène, polyéthylène...) [77]
- Les séparateurs celluloseux (film) [61]
- Les membranes type Nafion (mais coût élevé) [78] [79]

II.5. Répartition des coûts/composants dans un supercondensateur – Exemple d'un dispositif commercial de la compagnie Maxwell

Dans un supercondensateur D Cell 350 F 2,7 V (Figure I- 10), l'emballage compte pour 29 % de la masse totale (Figure I- 11).

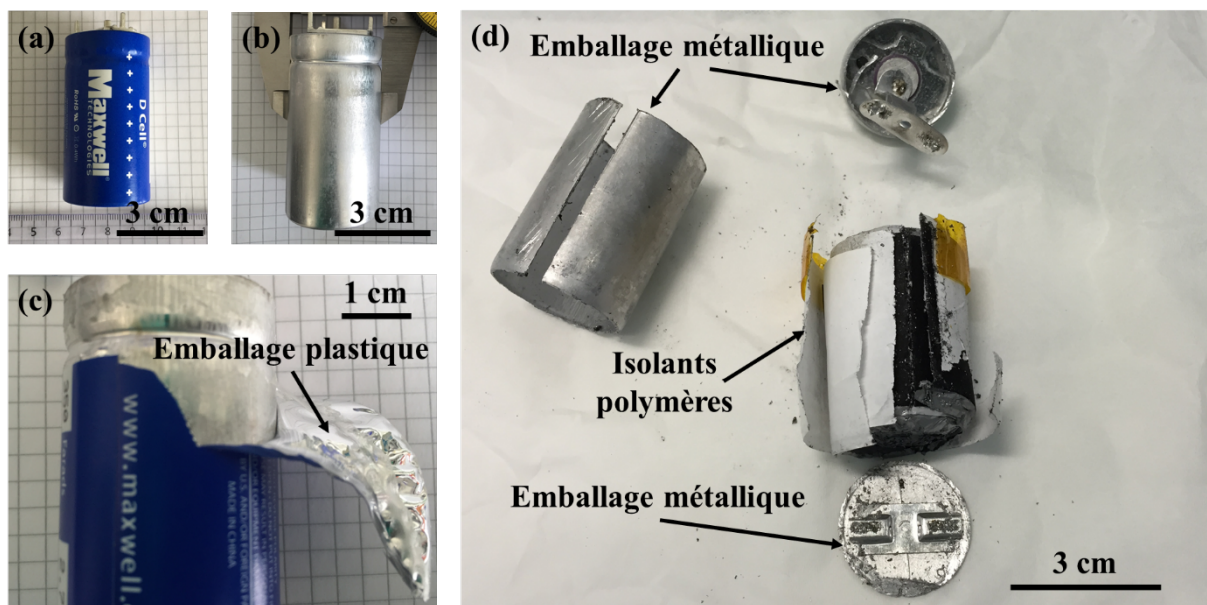


Figure I- 10 : Photo d'un supercondensateur Maxwell D Cell, 350 F, 2,7 V : (a) photo de la cellule intacte ; (b) photo de la cellule sans emballage plastique ; (c) photo de la cellule avec emballage plastique déchiré ; (d) photo de la cellule désassemblée.

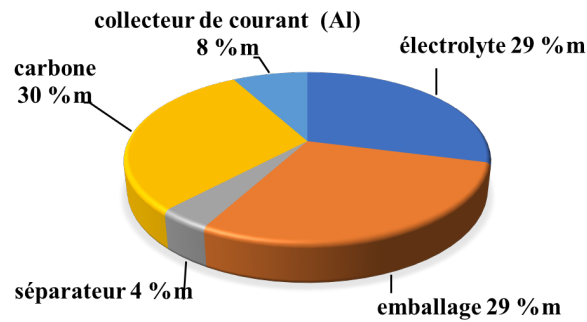


Figure I- 11 : Camembert de la répartition en pourcentage massique des différents composants d'un supercondensateur Maxwell D Cell 350 F, 2,7 V.

Cependant, la masse de l'emballage varie en fonction de la taille du supercondensateur. Par conséquent, nous ne compterons pas l'emballage dans nos calculs. Sans la contribution de l'emballage, l'électrolyte (NEt_4BF_4 1 M dans ACN) représente 43 %m de la masse d'un supercondensateur, la matière active carbonée (charbon actif YP-50F de chez Kuraray) 42 %m, le collecteur de courant 11 %m (feuille d'aluminium) et le séparateur (feuille de cellulose) 4 %m (Figure I- 12).

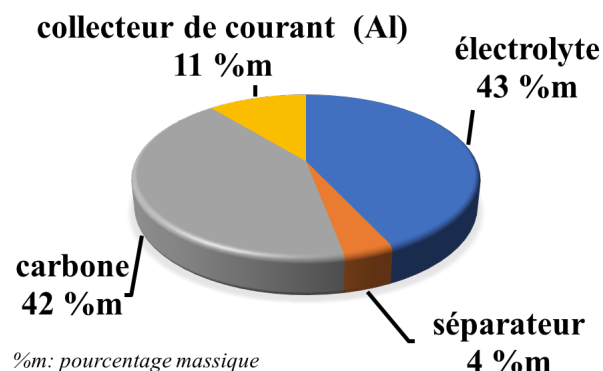


Figure I- 12 : Camembert de la répartition pourcentage massique des différents composants d'un supercondensateur Maxwell D Cell 350 F, 2,7 V sans la contribution de l'emballage.

Les prix du marché (au 10/10/2017) des différents composants sont les suivants le carbone YP-50F à 49 \$/kg (offre pour l'achat de 10 kg)¹ [80]; l'acétonitrile (99,9 %, Extra Dry, AcroSeal™, ACROS Organics™) à 133,87 \$/kg [81]; l'aluminium d'épaisseur 10 µm (Henan Huawei Aluminium Co., Ltd.) à 3,8 \$/kg [82]; et le séparateur (NIPPON KODOSHI CORPORATION (NKK), TF4030) à 767 \$/kg ou 11,27 \$/m² [83]. Avec le pourcentage massique des composants, nous pouvons calculer le pourcentage monétaire de chaque composant. La Figure I- 13 montre la répartition du prix d'un supercondensateur de 1 kg. D'après ce camembert, l'électrolyte et le carbone sont les deux plus importantes contributions au coût total. De façon surprenante, le séparateur, avec un faible pourcentage massique, représente 13 % du coût total. Cependant, nous constatons que Maxwell n'utilise pas le séparateur de chez NKK. En effet, le séparateur Maxwell a une épaisseur de 55 µm pour une densité de 0,47 g/cm³ (données mesurées), tandis que le séparateur NKK a une épaisseur de 30 µm et une densité de 0,40 g/cm³ [83]. D'après cette information, la qualité du séparateur utilisé par Maxwell est inférieure à celle des séparateurs fabriqués par NKK. Il est fortement possible que le séparateur utilisé par Maxwell, avec une épaisseur plus grande et une densité supérieure, soit moins chère.

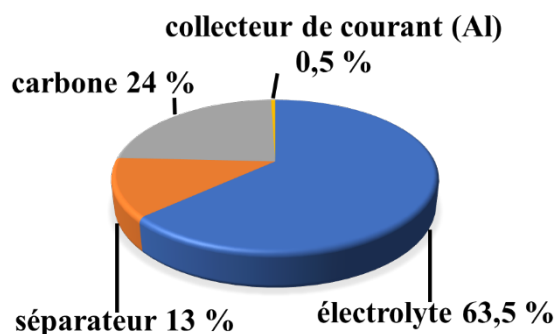


Figure I- 13 : Estimation de la répartition des coûts des différents composants d'un supercondensateur, sur la base d'une cellule 350 F de Maxwell.

¹ Nous avons bien conscience de la différence du prix venant de la quantité d'achat. Cependant, le prix en tonne est de la haute confidentialité chez Kuraray.

L'électrolyte très pur coûte très cher. Nous avons considéré un électrolyte avec un solvant et des sels ultra purs, ce qui amène une contribution de l'électrolyte à 63,5 % du coût. Dans le cas où l'électrolyte choisi ne serait pas ultra pur, par exemple un acétonitrile avec 0,1 % max. d'eau (99,5 %, for analysis, ACORS Organics à 135 € pour 2,5 L [84]), le prix d'un kg de supercondensateur passe de 86,7 \$ à 65,9 \$, soit une baisse de 24 %. Néanmoins, d'après Figure I- 14, l'électrolyte est toujours le produit qui coûte le plus cher dans un supercondensateur. Derrière l'électrolyte, le carbone occupe toujours la deuxième place.

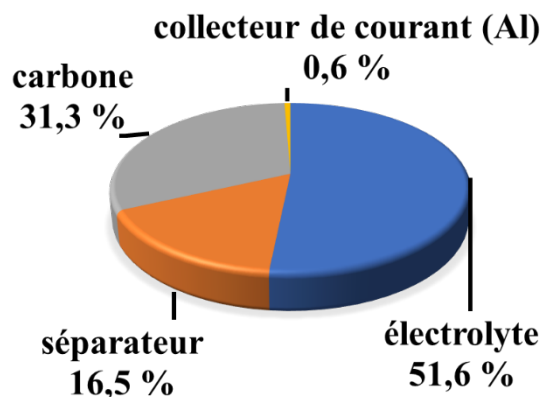


Figure I- 14 : Estimation de la répartition des coûts des différents composants d'un supercondensateur d'une cellule 350 F de Maxwell, en utilisant un électrolyte à base d'acétonitrile avec 0,1 % max. d'eau (99,5 %, for analysis, ACORS Organics).

III. Les applications des supercondensateurs

Précédemment mentionné, les supercondensateurs possèdent des énergies spécifiques et des puissances spécifiques intermédiaires entre les condensateurs classiques et les accumulateurs électrochimiques (Partie I.2.2). Ils recouvrent une zone assez large sur le diagramme de Ragone (Figure I- 6). Ceci leur permet d'être utilisés dans une large variété d'applications.

Le Tableau I- 3 regroupent les différentes caractéristiques des condensateurs classiques, les supercondensateurs et les accumulateurs électrochimiques. D'après ce tableau, les supercondensateurs possèdent certains avantages devant les accumulateurs électrochimiques, comme une durée de vie élevée, une vitesse de charge égale à la vitesse de décharge, ou un fonctionnement à basse température. Cependant, ils stockent environ 30 fois moins d'énergie que les batteries.

Cependant, le coût des supercondensateurs reste un enjeu important pour permettre le développement massif de cette technologie, en particulier dans le domaine du véhicule électrique ou hybride [85].

Dans la suite de ce Chapitre, nous nous intéresserons au marché global des supercondensateurs.

Tableau I- 3 : Comparaison des performances des condensateurs classiques, des supercondensateurs et des accumulateurs électrochimiques. [16] [17] [86] [87] [88]

	Condensateur	Supercondensateur	Accumulateur électrochimique
Principe de fonctionnement	Electrostatique : Adsorption des charges électriques à la surface des électrodes	Electrostatique : Adsorption des ions à la surface des électrodes	Réactions faradiques
Puissance spécifique (kW· kg⁻¹)	>> 50	1-20	≤ 2
Energie spécifique (Wh· kg⁻¹)	< 0,1	1-10	30 – 250
Durée de vie (cycles)	Infinie	≥ 1 000 000	~ 10 000
Temps de charge/décharge	10 ⁻⁶ à 10 ⁻³ s	1-10 s	15 minutes – quelques heures
Rendement énergétique	~ 100 %	> 95 %	~ 90 %

III.1. Le marché des supercondensateurs

Initialement, les premiers supercondensateurs ont été utilisés comme dispositifs d'alimentation en courant continu d'horloge sur des puces et des mémoires informatiques. Les valeurs de capacité des premiers systèmes allaient de quelques millifarads jusqu'à quelques farads. Les supercondensateurs ont depuis beaucoup évolué. A l'heure actuelle, ils sont disponibles en cellules unitaires sous des formats allant de quelques F à plusieurs milliers de F.

Les fabricants proposent des modules de supercondensateurs de tension allant jusqu'à 160 V [89]. [90]

Les supercondensateurs ont trouvé leur place dans le panorama du stockage électrochimique de l'énergie et sont utilisés dans de nombreuses applications. Une des premières utilisations de supercondensateurs de grande capacité a été la réalisation de systèmes de traction pour les grues portuaires hybrides diesel-électrique, par Nippon Chemi-Con. L'utilisation de supercondensateurs permet de récupérer l'énergie cinétique délivrer lors la descente d'un conteneur. [91] Grâce à ce système, la consommation de carburant et l'émission de CO₂ sont réduites à 30 % et à 25 % respectivement. Ensuite, l'année 2005 a constitué un tournant important puisque les supercondensateurs ont été utilisés pour alimenter les 16 portes des Airbus A380 en cas d'ouverture d'urgence [17]. Bien que ce soit une application de niche, cela a démontré la fiabilité et la sécurité des supercondensateurs, [92] ou encore être intégrés dans le système d'orientation des pales d'éolienne. [86]

Le domaine des transports en commun est sans conteste celui qui utilise le plus les supercondensateurs. Dans ces applications, ils sont utilisés soit pour la récupération de l'énergie de freinage (trams), soit pour la traction électrique sur de courtes distances. Il y a énormément de villes dans le monde qui sont équipées de tramways permettant la récupération de l'énergie de freinage ; ces systèmes sont développés par Bombardier [93], Siemens [94], Alstom [95], en collaboration avec Maxwell, Bluesolutions, NipponCC. En plus de pouvoir récupérer l'énergie de freinage, les supercondensateurs permettent le franchissement de croisements en se passant de caténaire. Cette solution est maintenant devenue un standard dans le domaine du transport collectif.

Dans les applications de traction électrique sur courte distance, c'est la vitesse de recharge (en moins de 30 s) qui apporte la valeur ajoutée puisque la recharge peut se faire durant l'échange des passagers. Par exemple, en 2006, la Chine a développé le bus numéro 11 à Shanghai, ce bus est alimenté à 100 % par des supercondensateurs. Cette fois seulement avec 3 secondes de charge, le bus peut rouler quelque km. [96] En France, depuis 2014, les passagers de l'Aéroport de Nice Côte d'Azur bénéficient d'un bus électrique équipé du système WATT de PVI. Ce bus relie les terminaux 1 et 2 d'une distance de 4 km. A chaque arrêt, pendant le temps d'échange passagers, un bras robotisé situé sur le toit du bus vient se connecter automatiquement à un totem (supercondensateurs situé dans le bus) et alimenté par le réseau électrique existant. Ce bus dispose d'une autonomie jusqu'à 800 mètres lui permettant de rejoindre l'arrêt suivant (Figure I- 15). [97] Un dernier type d'application est en train d'émerger dans le domaine des bus électrique : c'est le couplage entre une batterie Li-ion et un

supercondensateur. Le supercondensateur va se recharger rapidement à chaque arrêt du bus, et ensuite va servir à recharger la batterie Li-ion qui assure l'autonomie du véhicule. Cela permet d'augmenter considérablement l'autonomie du bus en passant par un système de type 'recharge rapide' de la batterie, cette dernière n'étant en réalité jamais rechargée à forte vitesse. [98]



Figure I- 15 : Photo du bus Watt system à l'Aéroport de Nice Côte d'Azur [97]

Le Tableau I- 4 résume les applications des supercondensateurs, ils sont principalement utilisés pour les fonctions suivantes : filtres de puissance (régulation de phase), tampons de puissance (UPS), récupération d'énergie (cinétique, potentielle) et substitution à la batterie dans certaines applications de faible énergie (tractions électriques sur faible distance, où la valeur ajoutée est la rapidité de recharge). Pour étendre le domaine d'application, de nombreux travaux de recherche sont dédiés à l'augmentation de la densité d'énergie des supercondensateurs [15] [99] [100] [101] [31] [102].

Tableau I- 4 : Exemples de domaines d'application des supercondensateurs. [103] [104] [105] [106]

Appareils électroniques portables	Transport	Réseaux électriques
Ordinateurs	Automobile	Stockage d'énergie solaire
Appareils photo	Bus, Trains, Tramways, Métros	Stabilisation d'énergie de réseaux électroniques
Enceintes de musique	Camions	Stockage d'énergie éolienne
Jouets	Chariots élévateurs/Grues	
Radios Sans fil	Avions	

En plus d'économiser la durée de vie de la batterie, le supercondensateur permet d'économiser environ 15 % de gasoil grâce à la récupération de l'énergie du freinage. Cette diminution de la consommation de gasoil entraîne aussi une diminution des émissions de CO₂ à un taux inférieur à 130 g par km. [107] [108] Ce qui est un point très important pour les constructeurs puisque l'Union Européenne s'est engagée dans le protocole de Kyoto [109] [110].

Le plus grand marché se trouve donc chez les constructeurs d'automobiles, plusieurs constructeurs commencent à intégrer des supercondensateurs dans leurs véhicules (Toyota, BMW, Lamborghini, General Motors, Continental AG, PSA-Citroën, Mazda). [111] [112] [113] Dans la prochaine partie, nous allons détailler leur conception d'utilisation des supercondensateurs.

III.2. Les « design » supercondensateurs chez les automobilistes

Dans les applications automobiles, les supercondensateurs sont utilisés comme un filtre de puissance, soit pour absorber les pics de puissance soit encore pour récupérer l'énergie [106]. Par exemple, il existe la version « récupération d'énergie de freinage » de Mazda i-ELOOP, « la technologie hybride » de TOYOTA YARIS HYBRID-R ou encore « la stabilisation de tension » de PSA.

Dans le cas du Mazda i-ELOOP, l'alternateur est piloté en tension. Lorsque le véhicule ralentit ou freine (accélérateur *off*), la tension de l'alternateur augmente chargeant les supercondensateurs. Lorsque le véhicule accélère (accélérateur *on*), l'alternateur n'alimente plus les supercondensateurs qui se déchargent dans le réseau de bord, via un convertisseur de tension DC/DC (Figure I- 16). [113] Dans cette configuration, les supercondensateurs jouent le rôle de source d'énergie. L'utilisation des supercondensateurs durant la charge et la décharge rapide se fait presque sans usure. Aussi, elle permet de réduire la consommation et les émissions du moteur en réduisant également l'utilisation d'alternateur. (Figure I- 16)

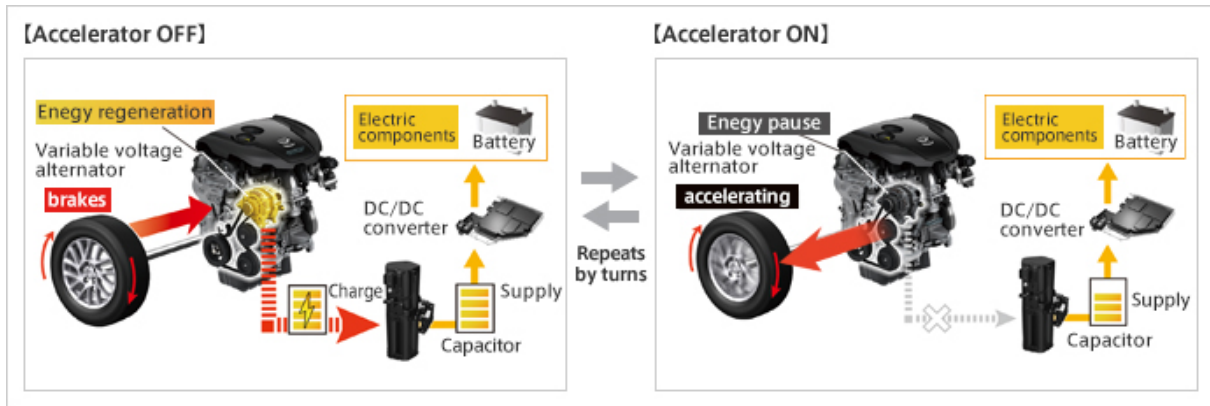


Figure I- 16 : Représentation schématique du fonctionnement du Mazda i-ELOOP [113]

Depuis 2010, le groupe PSA utilise des supercondensateurs pour optimiser leur système Stop & Start, (système e-HDi). (Figure I- 17) Ce choix est motivé par deux constats : en ville, les automobiles sont en moyenne à l'arrêt 30 % du temps et par conséquent, l'utilisation du système Stop & Start permet de diminuer la consommation de carburant ; au démarrage, un moteur diesel demande deux fois plus d'énergie qu'un moteur essence, les supercondensateurs sont donc utilisés comme aide au démarrage des véhicules diesel. [114]

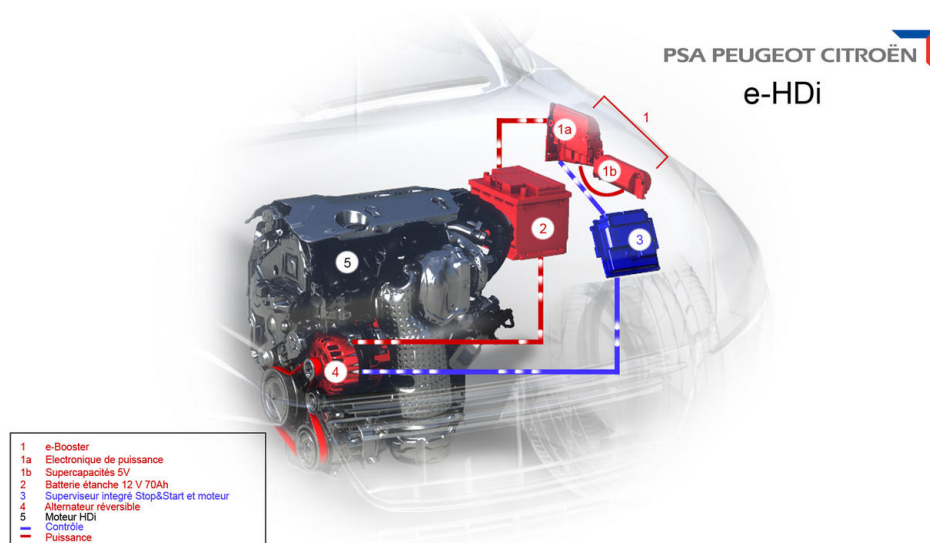


Figure I- 17 : Configuration du système PSA e-HDi, le Stop & Start intelligent [114]

Ce système dispose ainsi d'un alerno-démarrreur (alternateur réversible) qui démarre le moteur par sa courroie d'entraînement.

Au premier instant du démarrage, le moteur est mis en rotation par l'alternateur alimenté par les supercondensateurs. Les batteries prennent le relais seulement à la fin de l'étape du démarrage, lorsque le couple de démarrage est plus faible. Les supercondensateurs sont

également utilisés afin de stabiliser la tension fournissant indirectement la plupart de la puissance et de l'énergie au moteur.

Ce système e-HDi permet ainsi de baisser les émissions de CO₂ des moteurs diesel de dernière génération de 5 % et la consommation de 15 % en zone urbaine dense. Par ailleurs, le redémarrage est annoncé comme deux fois plus rapide qu'un redémarrage manuel et 40 % plus rapide qu'une solution Start & Stop standard (sans supercondensateur) [115].

Ces deux exemples d'applications montrent que l'intégration de supercondensateurs dans l'automobile amène à économiser de l'énergie, démontrant le fort potentiel des supercondensateurs dans le secteur de l'automobile. Cependant, pour concurrencer les nouvelles technologies de batterie lithium-ion et en particulier les batteries Li-ion de forte puissance (technologie titanate lithium / NMC de Toshiba), le coût des supercondensateurs doit être diminué. Aujourd'hui, les supercondensateurs commerciaux ne répondent pas aux exigences du secteur automobile.

III.3. Les challenges : supercondensateurs vs cahier des charges d'automobile

Une batterie plomb représente environ 1 % de la masse totale du véhicule. L'utilisation des supercondensateurs envisagée ici doit permettre une diminution de la taille batterie plomb par l'ajout de supercondensateurs dans le système de démarrage. Cependant, dans toutes les applications précédemment citées, deux problèmes sont rencontrés :

- Le prix unitaire d'une cellule supercondensateur, bien supérieur à celui d'un accumulateur au plomb ;
- La non-adaptation des cellules de supercondensateur proposées par les différents fabricants qui font des cellules *one size fits all*.

Il existe un consensus entre les différents fabricants de supercondensateurs pour dire que le palier actuel est d'environ **1 centime d'euro le farad** pour un volume de plus d'un million de cellules. Compte-tenu des surcoûts engendrés par les changements dans l'installation physique électrique et logicielle, ce coût est trop important. Une estimation interne Renault pose un seuil de 0,5 centime par farad, soit moitié de ce qui est proposé aujourd'hui.

Cette baisse de prix ne peut se faire seulement sur les volumes de production. Le produit proposé est aujourd'hui inadapté à l'automobile dans le sens où les produits sont sur-

dimensionnés en termes de performance, plus particulièrement en termes de cyclabilité. On se propose ici de faire un premier cahier des charges pour cadrer le projet :

- La durée de vie du supercondensateur devra être équivalente à la durée de vie d'un véhicule. Les valeurs aujourd'hui sont de 15 ans pour un véhicule particulier et de 20 ans pour un véhicule utilitaire. Cependant, si les coûts du supercondensateur sont très bas, on peut envisager de considérer le module de supercondensateurs comme une pièce d'usure et le changer au bout de quelques années.
- La fonctionnalité principale du supercondensateur est de participer de manière majoritaire, voir intégralement à l'entraînement du moteur électrique qui va lui-même entraîner le moteur à combustion interne. Pour cela, il faut que la résistance du supercondensateur reste faible par rapport à la résistance de la batterie, y compris en fin de vie, soit inférieure à quelques $m\Omega$.

Si et seulement si ces premiers critères sont remplis que les supercondensateurs pourront être utilisés massivement dans l'automobile.

IV. Origines et mécanismes de vieillissement

La très grande majorité des supercondensateurs commerciaux utilise un électrolyte organique ayant une très faible concentration en eau et en impuretés – typiquement inférieure à une cinquantaine de ppm –, pour maximiser la tension de fonctionnement et la cyclabilité. Par conséquent, le coût des supercondensateurs est en grande partie lié à la pureté des matériaux utilisés (pureté des carbones et de l'électrolyte) et aux techniques d'assemblages utilisées (utilisation de salles sèches pour éviter la présence d'eau). [116] Pour obtenir des carbones utilisables comme matériaux actifs d'électrode, il est nécessaire d'appliquer un post-traitement afin d'éliminer au maximum les groupes fonctionnels présents à la surface. Même s'il est admis qu'une teneur en eau importante dans les électrolytes et les carbones amène à un vieillissement prématuré du supercondensateur, il existe peu d'études dans la littérature précisant quelle est la teneur en eau acceptable permettant de conserver une durée de vie des supercondensateurs compatible avec celle d'un véhicule automobile, car ce type de travaux sont réalisés en interne par les fabricants, pour améliorer leurs systèmes. Un exemple est le nouveau supercondensateur de Maxwell 3000 F (série K2) qui fonctionne à une tension de 3 V, grâce à un post-traitement du carbone, sans plus d'information.

Afin de réduire le coût global d'un élément, il est judicieux de se poser les questions suivantes :

- Quel niveau de pureté des matériaux est-il réellement nécessaire ? La cyclabilité des systèmes commerciaux actuels – quelques millions de cycles – est surdimensionnée par rapport à celle des véhicules.
- Quelle est l'influence de l'atmosphère lors de l'assemblage (humidité, oxygène...) sur la durée de vie du supercondensateur ?
- Quelle est l'influence de la teneur et de la nature des fonctions de surface du carbone ?

Dans ce qui suit, nous allons présenter l'état de l'art bibliographique sur ces trois points.

IV.1. Influence de la présence d'impuretés dans le carbone

Il a été montré que le pourcentage d'impuretés dans le carbone est un paramètre clé impactant le processus d'adsorption des ions. [37] [61] [117] En effet, Sugo *et al.* [49] ont noté un lien direct entre le taux d'impuretés métalliques et l'amplitude du courant de fuite ; ce taux est contrôlé par une étape de raffinage. Sugo *et al.* montrent que la quantité d'impuretés doit être au plus de 100 ppm, idéalement 50 ppm (ppm : le rapport du masse). Lorsque ces impuretés sont des éléments électrochimiquement activés, notamment conducteurs électriques, par exemple Fer. Dans ce dernier cas, une partie du courant s'écoule donc en pure perte à cause de cette réaction parasite (réaction parasite de transformation entre Fe^{2+} et Fe^{3+}) qui peut se dérouler indéfiniment. On dit que la cellule est le siège d'une boucle redox, appelée aussi navette électrochimique. Ce phénomène participe donc à augmenter du courant de fuite.

Dans le Chapitre III, nous étudierons l'influence du taux d'impuretés métalliques sur le courant de fuite et le vieillissement, dans le cas de différents carbones.

IV.2. Les réactions de dégradation de l'électrolyte

L'électrolyte de référence est composé de tétraéthylammonium tétrafluoroborate ($Et_4N^+BF_4^-$) 1,5 M dissous dans l'acétonitrile (ACN). Les mécanismes de vieillissement des électrodes de supercondensateur dans cet électrolyte ont donc été étudiés. Azaïs *et al.* ont proposé, à la suite de leur étude, que le vieillissement des électrodes d'un supercondensateur carbone-carbone est liée à la décomposition de l'électrolyte à la surface des sites actifs du

carbone (défauts de surface). Deux types de carbones, Maxsorb et OPTI, ont été analysés. Le carbone OPTI est un carbone synthétique fabriqué à partir de la carbonisation d'une résine phénolique activé ensuite par vapeur d'eau. Le carbone Maxsorb est obtenu après activation par KOH à 850 °C du carbone issu de goudron pétrolier. Les films de carbone activé ont été préparés en immergeant un collecteur de courant en aluminium dans une suspension contenant 87 % en masse de carbone activé, 5 % en masse de noir de carbone (NC), 4 % en masse de carboxyméthylcellulose (CMC) et 4 % en masse de styrenebutyrene rubber (SBR). Les électrodes obtenues sont assemblées, en partenariat avec la compagnie SAFT, pour réaliser des supercondensateurs de 3500 F [118]. A partir d'analyses par Spectrométrie photoélectronique X (XPS) et de Spectroscopie RMN, en suivant les éléments bore, fluore et azote dans le carbone, ils mettent en évidence que la présence de fonctions acides à la surface du carbone détériore les performances des supercondensateur, en particulier en termes de vieillissement. Aussi, ils ont suggéré que la présence d'eau est l'une des causes du vieillissement du supercondensateur. [61] Basé sur les travaux de Azaïs *et al.*, Zhu *et al.* ont montré par spectroscopie Raman sur des carbones issus de noix de coco, dans le même électrolyte de référence, qu'ils se produit une « amorphisation » à la suite d'un vieillissement électrochimique – le supercondensateur est maintenu polarisé à 2,9 V pendant 45 jours. Ces auteurs démontrent également, par spectroscopie XPS, qu'il y a la présence d'azote, de fluor et d'oxygène à la surface des carbones vieillis. D'après les résultats obtenus en spectroscopie infrarouge, ils ont supposé que la présence de ces éléments correspond à des traces de pyridine (C=N-C), d'amines (C-NH₂), de polyacétonitrile (-C=N-)_n et d'amides ; des molécules issues d'une polymérisation de l'acétonitrile aussi bien à l'anode qu'à la cathode [63]. Ces résultats obtenus à l'échelle de la cellule de supercondensateur de laboratoire – à cette échelle la quantité d'eau est plus importante qu'à l'échelle industrielle – ont été confirmés par Bittner *et al.* [119] qui ont effectués les mêmes analyses à l'échelle de la cellule industrielle (Epcos AG). Ils mettent en particulier en évidence par analyse XPS qu'il y a la présence d'azote covalent à la surface du carbone, probablement dû à l'existence de polyacétonitrile (-N=C(CH₃-)_n. Cependant, il est possible de se demander si ces résultats ne sont pas faussés par un lavage incomplet du carbone, étant donné que le polymère formé, par ailleurs soluble dans l'acétonitrile, ne devrait pas se trouver sur le carbone.

Il faut ajouter que, d'après Kurzweil *et al.* [120], le sel tétraéthylammonium tétrafluoroborate (Et₄NBF₄) peut s'hydrolyser en présence d'eau pour donner du BF₃ et du HF (1) mais le cation Et₄N⁺ peut également être le siège d'une réaction par élimination de Hoffmann (2). (Figure I- 18)

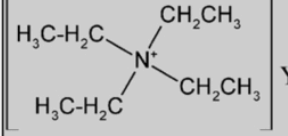
(1) Hydrolysis	$[\text{BF}_4]^-$	$[\text{BF}_4]^- \rightarrow \text{BF}_3 + \text{F}^-$ $\text{BF}_3 + \text{HF} \rightarrow \text{HBF}_4$ $\text{HBF}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HBF}_3(\text{OH}) + \text{HF}$ $4 \text{BF}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{B}(\text{OH})_3 + 3 \text{HBF}_4$
(2) Hoffmann elemination		$\rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} + \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{HY}$ $\text{Y} = \text{OH}^-, \text{F}^-$

Figure I- 18 : Les possibles réactivités du sel tétraéthylammonium tétrafluoroborate (Et_4NBF_4) [120]

Ces différents points seront abordés lors de notre étude sur le du vieillissement de différents carbones (le Chapitre III et Chapitre IV).

IV.3. Influence des groupes fonctionnels de surface du carbone

Les carbones activés contiennent des groupes de surfaces fonctionnels majoritairement à base d'oxygène (et de protons), même si ponctuellement d'autres hétéroatomes tels que N ou S peuvent également être présents. Ces éléments peuvent provenir du précurseur ou être introduit pendant le processus d'activation [121] [122]. En général, ces fonctions de surface sont présentes principalement sur les bords des plans basaux. Selon les caractéristiques chimiques ou leurs interactions avec le réseau, ces fonctions peuvent être acide ou basique [123].

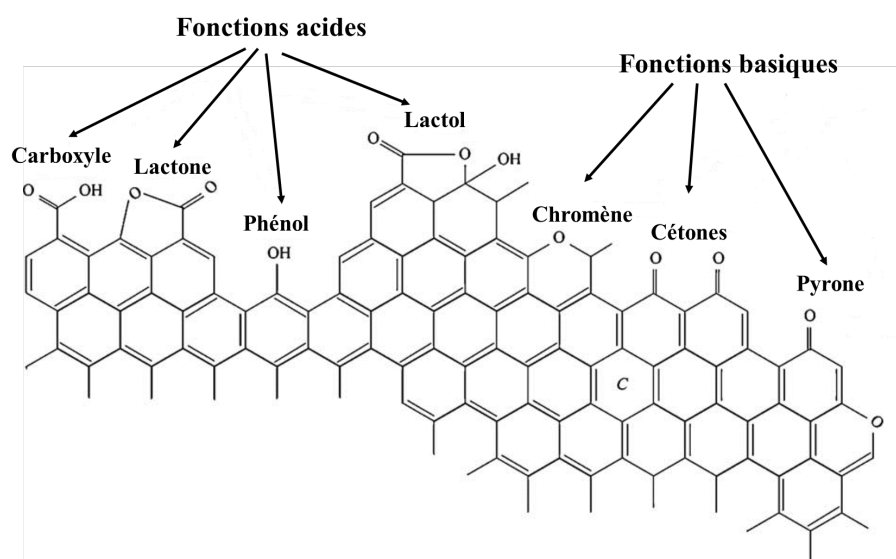


Figure I- 19 : Les principales fonctions de surface d'oxygène acides et basiques [130].

Comme mentionné plus haut, les fonctions de surface sont très majoritairement des fonctions oxygénées [124] [125] [126]. Sur la Figure I- 19 sont montrées les principales fonctions de surface liées à la présence d'oxygène : les fonctions acides carboxyliques (i), lactones (ii), phénols (iii) et carbonyles (iv) sont acides, tandis que des chromènes (v), des pyrones (vi) et des cétones (vii) sont basiques. Ces groupes fonctionnels oxygénés sont créés lorsque le carbone est oxydé, c'est à dire principalement pendant la phase d'activation (oxydation) du carbone qui se fait sous air, O₂, CO₂ ou de vapeur d'eau. Dans ces atmosphères oxydantes, l'oxydation à basse température (600 °C et inférieur) conduit à la formation de groupes acides forts (par exemple : carboxyliques) tandis que l'oxydation à haute température (800 °C et plus) conduit à une quantité importante de groupes acides faibles. [127] [128] L'oxydation peut également être faite en voie liquide, par exemple par immersion dans l'acide nitrique ou dans des mélanges d'acide nitrique et d'acide sulfurique. [128] [129]

La basicité du charbon actif peut être associée : (1) à la présence des électrons- π des carbones aromatiques qui attirent les protons ; (2) aux fonctionnalités de surface basiques (par exemple des groupes contenant de l'azote) qui sont capables de se lier aux protons. Le premier cas correspond à ceux des chromènes [131], des cétones [132] et des pyrones [133]. Le caractère basique du carbone activé augmente principalement avec la délocalisation électron- π du réseau graphène. [125] [130] [134] Des fonctions de surface contenant de l'azote sont, en général, introduites artificiellement ou proviennent des précurseurs. Cette situation ne sera pas traitée dans notre étude, nous considérerons que les fonctions oxygénées de surfaces présentes sur les carbones, qui seront donc seules responsables du comportement acide ou basique [135] [136] [137].

Yoshida *et al.* [138] ont montré sur des fibres de carbone issues d'une résine phénolique que la quantité de fonctions acides de surface influence l'amplitude du courant de fuite ; il est fortement diminué après un traitement thermique sous gaz inerte N₂, effectué pour diminuer la quantité des fonctions acides. Les fonctions acides de surfaces, comme les fonctions alcool, cétone, phénol, carboxyle et éthers, se comportent comme des sites actifs accélérant l'oxydation ou la réduction électrochimique de l'électrolyte pendant la polarisation du carbone.

Azaïs *et al.* ont également montré que le carbone Maxsorb, avec plus de fonctions acides de surface, a des performances en *floating* et en autodécharge moins bonnes que le carbone OPTI qui a moins de fonctions acides de surface (partie IV.1). Ces études tendent donc à démontrer que la quantité de fonctions acides de surface joue un rôle majeur dans le vieillissement des supercondensateurs. [61]

V. Objectifs de la thèse

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet financé par société Renault qui souhaite étudier les potentialités des supercondensateur pour des applications dans le domaine de l'automobile.

Même si leur utilisation dans les applications transports est de plus en plus répandue, les contraintes de coût associées au marché automobile grand public restent toujours un frein identifié à l'utilisation massive de supercondensateurs dans l'automobile.

Pour répondre au cahier des charges des véhicules, les axes de diminution des coûts (euro / F) qui ont été identifiés sont les suivants :

- Optimisation du packaging et du process
 - Cylindrique/prismatique/pouch
- Optimisation des composants du système chimique (nature et pureté)
 - Solvant
 - Carbone
 - Séparateur
 - Électrolyte

Nous avons déjà montré dans la partie II.5, qu'en remplaçant un électrolyte ultra pur par un électrolyte moins pur, nous pouvons gagner 24 % du prix total d'un supercondensateur. Par conséquent, parmi ces axes, le choix a été fait de travailler sur l'étude de l'influence de la présence d'impuretés dans les matériaux et de leurs mécanismes.

Pour ce-faire, nous utiliserons trois types de carbones différents, bas coût, en plus du carbone YP-50F qui constituera notre référence, puisque c'est celui utilisé dans les cellules commerciales de chez Maxwell. Le comportement en vieillissement de cellules de supercondensateurs assemblées avec ces carbones va d'abord être comparé avec celui d'un produit commercial de chez Maxwell BCAP0010 P270 T01. Un essai complémentaire nous aidera à comprendre la différence d'un supercondensateur assemblé par l'industrie et d'un supercondensateur assemblé dans le laboratoire.

Nous présenterons les études des mécanismes de vieillissement que nous avons développées en utilisant des méthodes associant caractérisations électrochimiques et analytiques. La dernière partie sera consacrée aux conclusions et aux perspectives offertes par ce travail.

Références bibliographiques :

-
- [1] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors - Scientific Fundamentals and Technological Applications*. 1999.
- [2] D. Linden and T. Reddy, *Handbook of Batteries*. McGraw Hill Professional, 2001.
- [3] H. Bode, "Lead-acid batteries," Jan. 1977.
- [4] M. C. Amacher, "Nickel, Cadmium, and Lead," *Methods Soil Anal. Part 3—Chemical Methods*, vol. sssabookseries, no. methodsofsoilan3, pp. 739–768, Jan. 1996.
- [5] M. A. Fetcenko *et al.*, "Recent advances in NiMH battery technology," *J. Power Sources*, vol. 165, no. 2, pp. 544–551, Mar. 2007.
- [6] J.-M. Tarascon and M. Armand, "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries," *Nature*, vol. 414, no. 6861, pp. 359–367, Nov. 2001.
- [7] "Solid tantalum capacitor with end cap terminals."
- [8] "Base-Metal Electrode-Multilayer Ceramic Capacitors: Past, Present and Future Perspectives," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 1R, p. 1, Jan. 2003.
- [9] H. Helmholtz, "Studien über electrische Grenzschichten," *Ann. Phys.*, vol. 243, no. 7, pp. 337–382, Jan. 1879.
- [10] M. Gouy, "Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte," *J. Phys. Théorique Appliquée*, vol. 9, no. 1, pp. 457–468, 1910.
- [11] D. L. Chapman, "LI. A contribution to the theory of electrocapillarity," *Philos. Mag.*, vol. 25, no. 148, pp. 475–481, Apr. 1913.
- [12] O. Stern, "Zur Theorie Der Elektrolytischen Doppelschicht," *Z. Für Elektrochem. Angew. Phys. Chem.*, vol. 30, no. 21–22, pp. 508–516, Nov. 1924.
- [13] D. C. Grahame, "The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity.," *Chem. Rev.*, vol. 41, no. 3, pp. 441–501, Dec. 1947.
- [14] J. Huang, B. G. Sumpter, and V. Meunier, "A Universal Model for Nanoporous Carbon Supercapacitors Applicable to Diverse Pore Regimes, Carbon Materials, and Electrolytes," *Chem. – Eur. J.*, vol. 14, no. 22, pp. 6614–6626, Jul. 2008.
- [15] J. Chmiola, C. Largeot, P.-L. Taberna, P. Simon, and Y. Gogotsi, "Desolvation of Ions in Subnanometer Pores and Its Effect on Capacitance and Double-Layer Theory," *Angew. Chem.*, vol. 120, no. 18, pp. 3440–3443, Apr. 2008.
- [16] P. Simon and Y. Gogotsi, "Materials for electrochemical capacitors," *Nat. Mater.*, vol. 7, no. 11, pp. 845–854, Nov. 2008.

- [17] J. R. Miller and P. Simon, "Fundamentals of Electrochemical Capacitors design and operation," 2008. [Online]. Available: http://www.electrochem.org/dl/interface/spr/spr08/spr08_p31-32.pdf. [Accessed: 20-Jun-2017].
- [18] A. N. Frumkin, V. S. Bagotskii, Z. A. Iofa, and B. N. Kobanov, "KINETICS OF ELECTRODE PROCESSES," FOREIGN TECHNOLOGY DIV WRIGHT-PATTERSON AFB OH, FOREIGN TECHNOLOGY DIV WRIGHT-PATTERSON AFB OH, FTD-HT-67-153, Aug. 1967.
- [19] D. A. Harrington and B. E. Conway, "ac Impedance of Faradaic reactions involving electrosorbed intermediates—I. Kinetic theory," *Electrochimica Acta*, vol. 32, no. 12, pp. 1703–1712, Dec. 1987.
- [20] B. E. Conway, V. Birss, and J. Wojtowicz, "The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors," *J. Power Sources*, vol. 66, no. 1, pp. 1–14, May 1997.
- [21] P. Simon, Y. Gogotsi, and B. Dunn, "Where Do Batteries End and Supercapacitors Begin?," *Science*, vol. 343, no. 6176, pp. 1210–1211, Mar. 2014.
- [22] M. Toupin, T. Brousse, and D. Bélanger, "Charge Storage Mechanism of MnO₂ Electrode Used in Aqueous Electrochemical Capacitor," *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 16, pp. 3184–3190, Aug. 2004.
- [23] A. Ferris, S. Garbarino, D. Guay, and D. Pech, "3D RuO₂ Microsupercapacitors with Remarkable Areal Energy," *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 42, pp. 6625–6629, Nov. 2015.
- [24] K. Naoi and P. Simon, "New Materials and New Configurations for Advanced Electrochemical Capacitors," *J. Electrochem. Soc. JES*, vol. 17, no. n° 1, pp. 34–37, Apr. 2008.
- [25] T. Brousse, F. Favier, N. Goubard, O. Crosnier, and C. Payen, "FeWO₄ As Electrode Material for High Volumetric Capacitance Supercapacitors," *Meet. Abstr.*, vol. MA2015-02, no. 9, pp. 561–561, Jul. 2015.
- [26] N. Goubard-Bretesché, O. Crosnier, C. Payen, F. Favier, and T. Brousse, "Nanocrystalline FeWO₄ as a pseudocapacitive electrode material for high volumetric energy density supercapacitors operated in an aqueous electrolyte," *Electrochem. Commun.*, vol. 57, no. Supplement C, pp. 61–64, Aug. 2015.
- [27] N.-L. Wu, S.-Y. Wang, C.-Y. Han, D.-S. Wu, and L.-R. Shiue, "Electrochemical capacitor of magnetite in aqueous electrolytes," *J. Power Sources*, vol. 113, no. 1, pp. 173–178, Jan. 2003.

- [28] J. W. Kim, V. Augustyn, and B. Dunn, "The Effect of Crystallinity on the Rapid Pseudocapacitive Response of Nb₂O₅," *Adv. Energy Mater.*, vol. 2, no. 1, pp. 141–148, Jan. 2012.
- [29] R. Liang, H. Cao, and D. Qian, "MoO₃ nanowires as electrochemical pseudocapacitor materials," *Chem. Commun.*, vol. 47, no. 37, pp. 10305–10307, 2011.
- [30] Z. Lin *et al.*, "Capacitance of Ti₃C₂T_x MXene in ionic liquid electrolyte," *J. Power Sources*, vol. 326, no. Supplement C, pp. 575–579, Sep. 2016.
- [31] M. R. Lukatskaya *et al.*, "Ultra-high-rate pseudocapacitive energy storage in two-dimensional transition metal carbides," *Nat. Energy*, vol. 2, no. 8, p. nenergy2017105, Jul. 2017.
- [32] A. Balducci, W. A. Henderson, M. Mastragostino, S. Passerini, P. Simon, and F. Soavi, "Cycling stability of a hybrid activated carbon//poly(3-methylthiophene) supercapacitor with N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquid as electrolyte," *Electrochimica Acta*, vol. 50, no. 11, pp. 2233–2237, Apr. 2005.
- [33] F. Zhang *et al.*, "A high-performance supercapacitor-battery hybrid energy storage device based on graphene-enhanced electrode materials with ultrahigh energy density," *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 5, pp. 1623–1632, 2013.
- [34] D. Pech *et al.*, "Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 9, pp. 651–654, Sep. 2010.
- [35] D. N. Futaba *et al.*, "Shape-engineerable and highly densely packed single-walled carbon nanotubes and their application as super-capacitor electrodes," *Nat. Mater.*, vol. 5, no. 12, pp. 987–994, Dec. 2006.
- [36] C. Liu, Z. Yu, D. Neff, A. Zhamu, and B. Z. Jang, "Graphene-Based Supercapacitor with an Ultrahigh Energy Density," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 12, pp. 4863–4868, Dec. 2010.
- [37] J. Gamby, P. L. Taberna, P. Simon, J. F. Fauvarque, and M. Chesneau, "Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors," *J. Power Sources*, vol. 101, no. 1, pp. 109–116, Oct. 2001.
- [38] J. Chmiola, C. Largeot, P.-L. Taberna, P. Simon, and Y. Gogotsi, "Monolithic Carbide-Derived Carbon Films for Micro-Supercapacitors," *Science*, vol. 328, no. 5977, pp. 480–483, Apr. 2010.
- [39] P. Huang *et al.*, "Micro-supercapacitors from carbide derived carbon (CDC) films on silicon chips," *J. Power Sources*, vol. 225, no. Supplement C, pp. 240–244, Mar. 2013.

- [40] A. B. Fuertes, G. Lota, T. A. Centeno, and E. Frackowiak, “Templated mesoporous carbons for supercapacitor application,” *Electrochimica Acta*, vol. 50, no. 14, pp. 2799–2805, May 2005.
- [41] P. Simon and Y. Gogotsi, “Capacitive Energy Storage in Nanostructured Carbon–Electrolyte Systems,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 46, no. 5, pp. 1094–1103, May 2013.
- [42] A. P. Terzyk *et al.*, “How realistic is the pore size distribution calculated from adsorption isotherms if activated carbon is composed of fullerene -like fragments?,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 44, pp. 5919–5927, 2007.
- [43] W. Tian *et al.*, “Bio-inspired beehive-like hierarchical nanoporous carbon derived from bamboo-based industrial by-product as a high performance supercapacitor electrode material,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 10, pp. 5656–5664, 2015.
- [44] E. Frackowiak, “Carbon materials for supercapacitor application,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 15, pp. 1774–1785, 2007.
- [45] M. Boota, M. P. Paranthaman, A. K. Naskar, Y. Li, K. Akato, and Y. Gogotsi, “Waste Tire Derived Carbon–Polymer Composite Paper as Pseudocapacitive Electrode with Long Cycle Life,” *ChemSusChem*, vol. 8, no. 21, pp. 3576–3581, Nov. 2015.
- [46] M. Zhi, F. Yang, F. Meng, M. Li, A. Manivannan, and N. Wu, “Effects of Pore Structure on Performance of An Activated-Carbon Supercapacitor Electrode Recycled from Scrap Waste Tires,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 2, no. 7, pp. 1592–1598, Jul. 2014.
- [47] F. Rodríguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, and M. T. González, “The use of steam and CO₂ as activating agents in the preparation of activated carbons,” *Carbon*, vol. 33, no. 1, pp. 15–23, Jan. 1995.
- [48] H. Marsh and F. R. Reinoso, *Activated Carbon*. Elsevier, 2006.
- [49] N. Sugo, H. Iwasaki, and G. Uehara, “Activated carbon, process for producing the same, polarizable electrode, and electric double layer capacitor,” EP1176617 (A2), 16-Aug-2006.
- [50] D. Lozano-Castelló, J. M. Calo, D. Cazorla-Amorós, and A. Linares-Solano, “Carbon activation with KOH as explored by temperature programmed techniques, and the effects of hydrogen,” *Carbon*, vol. 45, no. 13, pp. 2529–2536, Nov. 2007.
- [51] E. Raymundo-Piñero *et al.*, “High surface area carbon nanotubes prepared by chemical activation,” *Carbon*, vol. 40, no. 9, pp. 1614–1617, Aug. 2002.
- [52] E. Raymundo-Piñero, P. Azaïs, T. Cacciaguerra, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, and F. Béguin, “KOH and NaOH activation mechanisms of multiwalled carbon nanotubes with different structural organisation,” *Carbon*, vol. 43, no. 4, pp. 786–795, Jan. 2005.

- [53] J. Díaz-Terán, D. M. Nevskaja, J. L. G. Fierro, A. J. López-Peinado, and A. Jerez, “Study of chemical activation process of a lignocellulosic material with KOH by XPS and XRD,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 60, no. 1, pp. 173–181, Jun. 2003.
- [54] L. Bonnefoi, P. Simon, J. F. Fauvarque, C. Sarrazin, J. F. Sarrau, and A. Dugast, “Electrode compositions for carbon power supercapacitors,” *J. Power Sources*, vol. 80, no. 1, pp. 149–155, Jul. 1999.
- [55] A. Laforgue, P. Simon, C. Sarrazin, and J.-F. Fauvarque, “Polythiophene-based supercapacitors,” *J. Power Sources*, vol. 80, no. 1, pp. 142–148, Jul. 1999.
- [56] M. Aslan, D. Weingarth, N. Jäckel, J. S. Atchison, I. Grobelsek, and V. Presser, “Polyvinylpyrrolidone as binder for castable supercapacitor electrodes with high electrochemical performance in organic electrolytes,” *J. Power Sources*, vol. 266, no. Supplement C, pp. 374–383, Nov. 2014.
- [57] N. Böckenfeld, S. S. Jeong, M. Winter, S. Passerini, and A. Balducci, “Natural, cheap and environmentally friendly binder for supercapacitors,” *J. Power Sources*, vol. 221, no. Supplement C, pp. 14–20, Jan. 2013.
- [58] V. Ruiz, C. Blanco, E. Raymundo-Piñero, V. Khomenko, F. Béguin, and R. Santamaría, “Effects of thermal treatment of activated carbon on the electrochemical behaviour in supercapacitors,” *Electrochimica Acta*, vol. 52, no. 15, pp. 4969–4973, Apr. 2007.
- [59] L. Demarconnay, E. Raymundo-Piñero, and F. Béguin, “A symmetric carbon/carbon supercapacitor operating at 1.6V by using a neutral aqueous solution,” *Electrochem. Commun.*, vol. 12, no. 10, pp. 1275–1278, Oct. 2010.
- [60] M. P. Bichat, E. Raymundo-Piñero, and F. Béguin, “High voltage supercapacitor built with seaweed carbons in neutral aqueous electrolyte,” *Carbon*, vol. 48, no. 15, pp. 4351–4361, Dec. 2010.
- [61] P. Azaïs *et al.*, “Causes of supercapacitors ageing in organic electrolyte,” *J. Power Sources*, vol. 171, no. 2, pp. 1046–1053, Sep. 2007.
- [62] C. Portet, P. L. Taberna, P. Simon, and E. Flahaut, “Influence of carbon nanotubes addition on carbon–carbon supercapacitor performances in organic electrolyte,” *J. Power Sources*, vol. 139, no. 1, pp. 371–378, Jan. 2005.
- [63] M. Zhu *et al.*, “Chemical and electrochemical ageing of carbon materials used in supercapacitor electrodes,” *Carbon*, vol. 46, no. 14, pp. 1829–1840, Nov. 2008.
- [64] A. Balducci *et al.*, “High temperature carbon–carbon supercapacitor using ionic liquid as electrolyte,” *J. Power Sources*, vol. 165, no. 2, pp. 922–927, Mar. 2007.

- [65] W.-Y. Tsai *et al.*, “Outstanding performance of activated graphene based supercapacitors in ionic liquid electrolyte from -50 to 80°C ,” *Nano Energy*, vol. 2, no. 3, pp. 403–411, May 2013.
- [66] F. Béguin, V. Presser, A. Balducci, and E. Frackowiak, “Carbons and Electrolytes for Advanced Supercapacitors,” *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 14, pp. 2219–2251, Apr. 2014.
- [67] T. Shedlovsky, A. S. Brown, and D. A. MacInnes, “The Conductance of Aqueous Electrolytes,” *Trans. Electrochem. Soc.*, vol. 66, no. 1, pp. 165–178, Jan. 1934.
- [68] A. Noda, K. Hayamizu, and M. Watanabe, “Pulsed-Gradient Spin-Echo 1H and 19F NMR Ionic Diffusion Coefficient, Viscosity, and Ionic Conductivity of Non-Chloroaluminate Room-Temperature Ionic Liquids,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 20, pp. 4603–4610, May 2001.
- [69] C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang, and J. Zhang, “A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 21, pp. 7484–7539, 2015.
- [70] R. Lin, P. L. Taberna, J. Chmiola, D. Guay, Y. Gogotsi, and P. Simon, “Microelectrode Study of Pore Size, Ion Size, and Solvent Effects on the Charge/Discharge Behavior of Microporous Carbons for Electrical Double-Layer Capacitors,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, no. 1, pp. A7–A12, Jan. 2009.
- [71] “Ioxus Ultracapacitors.” [Online]. Available: <http://www.ioxus.com/english/products/technology/>. [Accessed: 10-Nov-2017].
- [72] “Ioxus :: MSDS.” [Online]. Available: <http://www.ioxus.com/english/tech-center/msds/>. [Accessed: 10-Nov-2017].
- [73] “Safety_Datasheet_3000389_EN_4_Maxwell,” Maxwell Technologies, Inc. 3888 Calle Fortunada, San Diego, CA 92123, Safety Data Sheet (SDS).
- [74] W. G. Pell, B. E. Conway, and N. Marincic, “Analysis of non-uniform charge/discharge and rate effects in porous carbon capacitors containing sub-optimal electrolyte concentrations,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 491, no. 1, pp. 9–21, Sep. 2000.
- [75] Y. Kibi, T. Saito, M. Kurata, J. Tabuchi, and A. Ochi, “Fabrication of high-power electric double-layer capacitors,” *J. Power Sources*, vol. 60, no. 2, pp. 219–224, Jun. 1996.
- [76] P. Fievet and A. Szymczyk, “Caractérisation des propriétés électriques des parois de pores d’une membrane,” *Comptes Rendus Chim.*, vol. 5, no. 6, pp. 493–505, Jun. 2002.
- [77] D. Karabelli, J.-C. Leprêtre, F. Alloin, and J.-Y. Sanchez, “Poly(vinylidene fluoride)-based macroporous separators for supercapacitors,” *Electrochimica Acta*, vol. 57, no. Supplement C, pp. 98–103, Dec. 2011.

- [78] I. Bauer, S. Thieme, J. Brückner, H. Althues, and S. Kaskel, “Reduced polysulfide shuttle in lithium–sulfur batteries using Nafion-based separators,” *J. Power Sources*, vol. 251, no. Supplement C, pp. 417–422, Apr. 2014.
- [79] K. Kalinathan, D. P. DesRoches, X. Liu, and P. G. Pickup, “Anthraquinone modified carbon fabric supercapacitors with improved energy and power densities,” *J. Power Sources*, vol. 181, no. 1, pp. 182–185, Jun. 2008.
- [80] “TR: Order Website Kuraray Europe GmbH - annieliu1280@gmail.com - Gmail.” [Online]. Available: <https://mail.google.com/mail/u/0/#search/daffos%40chimie.ups-tlse.fr/15a4cbf3dcc5b1db>. [Accessed: 21-Sep-2017].
- [81] “Acetonitrile, 99.9%, Extra Dry, AcroSeal, ACROS Organics - Chemicals,Solvents.” [Online]. Available: <https://www.fishersci.com/shop/products/acetonitrile-99-9-extra-dry-acroseal-acros-organics-6/p-217206>. [Accessed: 21-Sep-2017].
- [82] “10 Micron 1235 Household Aluminium Foil For Food Packaging In Stock - Buy 10 Micron Aluminum Foil,Aluminum Foil In Stock,Aluminum Foil For Food Product on Alibaba.com,” *www.alibaba.com*. [Online]. Available: [//www.alibaba.com/product-detail/10-micron-1235-household-aluminium-foil_60370068716.html](http://www.alibaba.com/product-detail/10-micron-1235-household-aluminium-foil_60370068716.html). [Accessed: 21-Sep-2017].
- [83] “日本 NKK TF4030 纤维素隔膜 超级电容器隔膜 有机体系超电隔膜,” 淘宝网全球站. [Online]. Available: [//world.taobao.com/item/533169654890.htm](http://world.taobao.com/item/533169654890.htm). [Accessed: 21-Sep-2017].
- [84] “Acetonitrile, 99.5%, for analysis, ACROS Organics™ - Acetonitrile, 99.5%, for analysis, ACROS Organics™ Acétonitrile analytique.” [Online]. Available: <https://www.fishersci.fr/shop/products/acetonitrile-99-5-analysis-acros-organics-3/10033190>. [Accessed: 22-Sep-2017].
- [85] J. R. Miller, “Valuing Reversible Energy Storage,” *Science*, vol. 335, no. 6074, pp. 1312–1313, Mar. 2012.
- [86] R. Kötz and M. Carlen, “Principles and applications of electrochemical capacitors,” *Electrochimica Acta*, vol. 45, no. 15, pp. 2483–2498, May 2000.
- [87] K. Naoi, S. Ishimoto, Y. Isobe, and S. Aoyagi, “High-rate nano-crystalline Li₄Ti₅O₁₂ attached on carbon nano-fibers for hybrid supercapacitors,” *J. Power Sources*, vol. 195, no. 18, pp. 6250–6254, Sep. 2010.

- [88] A. F. Burke and T. C. Murphy, “Material Characteristics and the Performance of Electrochemical Capacitors for Electric/Hybrid Vehicle Applications,” *MRS Online Proc. Libr. Arch.*, vol. 393, Jan. 1995.
- [89] “Maxwell Technologies | Ultracapacitor Modules,” *Maxwell Technologies*. [Online]. Available: <http://www.maxwell.com/products/ultracapacitors/modules>. [Accessed: 04-Dec-2017].
- [90] J. R. Miller, “Engineering electrochemical capacitor applications,” *J. Power Sources*, vol. 326, no. Supplement C, pp. 726–735, Sep. 2016.
- [91] J. R. Miller and F. Andrew, “Electrochemical Capacitors: Challenges and Opportunities for Real-World Applications,” *The Electrochemical Society Interface*, Spring-2008. [Online]. Available: https://www.electrochem.org/dl/interface/spr/spr08/spr08_p53-57.pdf. [Accessed: 26-Sep-2017].
- [92] P. Simon and Y. Gogotsi, “Charge storage mechanism in nanoporous carbons and its consequence for electrical double layer capacitors,” *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 368, no. 1923, pp. 3457–3467, Jul. 2010.
- [93] “Energy Management - Train Control Solutions - Bombardier.” [Online]. Available: <http://www.bombardier.com/en/transportation/products-services/propulsion-controls/products/energy-management.html>. [Accessed: 04-Dec-2017].
- [94] “Siemens Installing First Regenerative Energy Storage Unit in the U.S. on New TriMet Light Rail Line,” 03-Jun-2013. [Online]. Available: <http://www.businesswire.com/news/home/20130603005502/en/Siemens-Installing-Regenerative-Energy-Storage-Unit-U.S>. [Accessed: 04-Dec-2017].
- [95] “Citadis XO5,” *Streamlike*. [Online]. Available: http://cdn.streamlike.com/play?med_id=b9154e114d6fa1b8. [Accessed: 04-Dec-2017].
- [96] “ESCN 上海超级电容公交车十年应用经验分享 - 新闻资讯 - 中国储能网.” [Online]. Available: <http://www.escn.com.cn/news/show-363678.html>. [Accessed: 26-Sep-2017].
- [97] “Le 1er bus électrique à autonomie illimitée, équipé du système WATT, sur l’Aéroport Nice Côte d’Azur - PVI, solutions de transport 100% électrique : bus, camions, charge.” [Online]. Available: <http://www.pvi.fr/nouvel-article,165.html>. [Accessed: 26-Sep-2017].
- [98] “Hybrid bus drive systems in China move Maxwell forward,” *Electric Vehicles Research*, 23-May-2012. [Online]. Available: <https://www.electricvehiclesresearch.com/articles/4432/hybrid-bus-drive-systems-in-china-move-maxwell-forward>. [Accessed: 04-Dec-2017].

- [99] Y. Zhu *et al.*, “Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene,” *Science*, vol. 332, no. 6037, pp. 1537–1541, Jun. 2011.
- [100] C.-C. Hu, K.-H. Chang, M.-C. Lin, and Y.-T. Wu, “Design and Tailoring of the Nanotubular Arrayed Architecture of Hydrous RuO₂ for Next Generation Supercapacitors,” *Nano Lett.*, vol. 6, no. 12, pp. 2690–2695, Dec. 2006.
- [101] M. R. Lukatskaya *et al.*, “Cation Intercalation and High Volumetric Capacitance of Two-Dimensional Titanium Carbide,” *Science*, vol. 341, no. 6153, pp. 1502–1505, Sep. 2013.
- [102] G. Yu *et al.*, “Enhancing the Supercapacitor Performance of Graphene/MnO₂ Nanostructured Electrodes by Conductive Wrapping,” *Nano Lett.*, vol. 11, no. 10, pp. 4438–4442, Oct. 2011.
- [103] “Maxwell Technologies Ultracapacitors, Supercapacitors, Microelectronics and High Voltage,” *Maxwell Technologies*. [Online]. Available: <http://www.maxwell.com/default.aspx>. [Accessed: 22-Sep-2017].
- [104] “Ioxus Applications.” [Online]. Available: <http://www.ioxus.com/english/applications/>. [Accessed: 22-Sep-2017].
- [105] “NICHICON CORPORATION | HOME.” [Online]. Available: <http://www.nichicon.co.jp/english/index.html>. [Accessed: 22-Sep-2017].
- [106] “Supercapacitor(Supercap) - LS Mtron.” [Online]. Available: <http://www.ultracapacitor.co.kr/index.html>. [Accessed: 22-Sep-2017].
- [107] “The Role of Ultracapacitors in Automotive Technologies | European Passive Components Institute.” .
- [108] J. Petersen, “Maxwell Technologies: Important Stop-Start Design Win,” *Seeking Alpha*, 22-Oct-2010. [Online]. Available: <https://seekingalpha.com/article/231663-maxwell-technologies-important-stop-start-design-win>. [Accessed: 26-Sep-2017].
- [109] Anonymous, “Road transport: Reducing CO₂ emissions from vehicles,” *Action pour le climat - European Commission*, 23-Nov-2016. [Online]. Available: https://ec.europa.eu/clima/policies/transport/vehicles_en. [Accessed: 25-Sep-2017].
- [110] “Kyoto Protocol.” [Online]. Available: http://unfccc.int/kyoto_protocol/items/2830.php. [Accessed: 26-Sep-2017].
- [111] B. J. Lendino, 2014 9:50AM EST March 25, and 2014 March 25, “Report: BMW, Toyota Eye Supercapacitor-Enhanced Hybrid,” *PCMAG*. [Online]. Available: <https://www.pcmag.com/article2/0,2817,2455374,00.asp>. [Accessed: 26-Sep-2017].

- [112] “Maxwell Technologies Transportation Solutions: Automobile,” *Maxwell Technologies*. [Online]. Available: <http://www.maxwell.com/solutions/transportation/auto>. [Accessed: 26-Sep-2017].
- [113] “MAZDA: Brake Energy Regeneration System | Environmental Technology.” [Online]. Available: <http://www.mazda.com/en/innovation/technology/env/i-eloop/>. [Accessed: 26-Sep-2017].
- [114] “PSA e-HDi, le Stop&Start intelligent,” *www.largus.fr*. [Online]. Available: <http://www.largus.fr/actualite-automobile/psa-e-hdi-le-stopstart-intelligent-188771.html>. [Accessed: 27-Sep-2017].
- [115] “Ecologie : PSA présente son système e-HDi,” *Turbo.fr*. [Online]. Available: <http://www.turbo.fr/actualite-automobile/345644-ecologie-psa-start-stop-ehdi/>. [Accessed: 27-Sep-2017].
- [116] J. R. Miller, “Applications of Electrochemical Capacitors,” Jena, Germany, 10-Jul-2017.
- [117] T. Morimoto, K. Hiratsuka, Y. Sanada, and K. Kurihara, “Electric double-layer capacitor using organic electrolyte,” *J. Power Sources*, vol. 60, no. 2, pp. 239–247, Jun. 1996.
- [118] V. Danel, J.-P. Flipo, X. Andrieu, B. Pichon, and S. Barusseau, “Supercapacitor having a non-aqueous electrolyte and an active carbon electrode,” US6356432 B1, 12-Mar-2002.
- [119] A. M. Bittner *et al.*, “Ageing of electrochemical double layer capacitors,” *J. Power Sources*, vol. 203, no. Supplement C, pp. 262–273, Apr. 2012.
- [120] P. Kurzweil and M. Chwistek, “Electrochemical stability of organic electrolytes in supercapacitors: Spectroscopy and gas analysis of decomposition products,” *J. Power Sources*, vol. 176, no. 2, pp. 555–567, Feb. 2008.
- [121] V. L. Snoeyink and W. J. Weber, “The surface chemistry of active carbon; a discussion of structure and surface functional groups,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 1, no. 3, pp. 228–234, Mar. 1967.
- [122] Y. El-Sayed and T. J. Bandoz, “Adsorption of valeric acid from aqueous solution onto activated carbons: role of surface basic sites,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 273, no. 1, pp. 64–72, May 2004.
- [123] M. S. Shafeeyan, W. M. A. W. Daud, A. Houshmand, and A. Shamiri, “A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 89, no. 2, pp. 143–151, Nov. 2010.

- [124] Y. Otake and R. G. Jenkins, "Characterization of oxygen-containing surface complexes created on a microporous carbon by air and nitric acid treatment," *Carbon*, vol. 31, no. 1, pp. 109–121, Jan. 1993.
- [125] S. S. Barton, M. J. B. Evans, E. Halliop, and J. A. F. MacDonald, "Acidic and basic sites on the surface of porous carbon," *Carbon*, vol. 35, no. 9, pp. 1361–1366, Jan. 1997.
- [126] C. O. Ania, J. B. Parra, and J. J. Pis, "Oxygen-Induced Decrease in the Equilibrium Adsorptive Capacities of Activated Carbons," *Adsorpt. Sci. Technol.*, vol. 22, no. 4, pp. 337–351, May 2004.
- [127] I. N. Ermolenko, I. P. Lyubliner, and N. V. Gulko, "Chemically modified carbon fibers and their applications," 1990.
- [128] C. L. Mangun, K. R. Benak, M. A. Daley, and J. Economy, "Oxidation of Activated Carbon Fibers: Effect on Pore Size, Surface Chemistry, and Adsorption Properties," *Chem. Mater.*, vol. 11, no. 12, pp. 3476–3483, Dec. 1999.
- [129] J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, and J. J. M. Órfão, "Modification of the surface chemistry of activated carbons," *Carbon*, vol. 37, no. 9, pp. 1379–1389, Jan. 1999.
- [130] M. A. Montes-Morán, D. Suárez, J. A. Menéndez, and E. Fuente, "On the nature of basic sites on carbon surfaces: an overview," *Carbon*, vol. 42, no. 7, pp. 1219–1225, Jan. 2004.
- [131] V. A. Garten, D. E. Weiss, and J. B. Willis, "A new interpretation of the Acidic and Basic structures in Carbons. II. The Chromene-carbonium ion couple in Carbon," *Aust. J. Chem.*, vol. 10, no. 3, pp. 309–328, 1957.
- [132] A. Contescu, M. Vass, C. Contescu, K. Putyera, and J. A. Schwarz, "Acid buffering capacity of basic carbons revealed by their continuous pK distribution," *Carbon*, vol. 36, no. 3, pp. 247–258, Jan. 1998.
- [133] H. P. Boehm, "Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment," *Carbon*, vol. 40, no. 2, pp. 145–149, Feb. 2002.
- [134] C. A. Leon y Leon, J. M. Solar, V. Calemma, and L. R. Radovic, "Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon," *Carbon*, vol. 30, no. 5, pp. 797–811, Jan. 1992.
- [135] N. Shilov, H. Shatonovskaya, and K. Chmutov, *Z. Physik. Chem. (Leipzig)*, p. A149, 1930.
- [136] N. Shilov, *Kolloid-Z.*

- [137] H. P. Boehm, "Chemical Identification of Surface Groups," in *Advances in Catalysis*, vol. 16, Supplement C vols., D. D. Eley, H. Pines, and P. B. Weisz, Eds. Academic Press, 1966, pp. 179–274.
- [138] A. Yoshida, I. Tanahashi, and A. Nishino, "Effect of concentration of surface acidic functional groups on electric double-layer properties of activated carbon fibers," *Carbon*, vol. 28, no. 5, pp. 611–615, Jan. 1990.

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

I. Matériaux utilisés et cellules de supercondensateurs de laboratoire

I.1. Carbones poreux

Quatre charbons actifs différents ont été utilisés pour ces travaux de thèse. Le carbone YP-50F, fourni par l'entreprise Kuraray, utilisé dans les supercondensateurs commercialisés par la société Maxwell, nous servira de matériau de référence puisque son vieillissement est compatible avec les applications supercondensateurs. Trois autres types de carbone ont été sélectionnés en tenant compte de différents critères : le prix, la surface spécifique, le pH_i (pH auquel la surface du carbone est de charge nette nulle) et le pourcentage d'impuretés (sels, cendres, etc.). Une surface spécifique minimum de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ est nécessaire pour les capacités massiques soient suffisamment élevées [1]. Nous utilisons des carbones avec un pH_i neutre ou basique (Chapitre I). Nous avons fixé un critère de teneur en cendre à une valeur $< 10 \%$ en masse de la totalité du poids de carbone pour limiter le courant de fuite généré par les cendres [2]. Hormis le carbone de référence, les carbones alternatifs sont des carbones destinés au traitement de l'eau (purification). Ils sont moins chers que les carbones microporeux pour des applications supercondensateurs, mais ils ont également une surface spécifique assez importante. Cependant, le pourcentage massique de cendres – correspondant au résidu après combustion du carbone – et la teneur en eau résiduelle sont plus ou moins contrôlés. (Tableau II- 1)

Tableau II- 1 : Les *datasheets* des carbones fournis par les fournisseurs

Nom du Carbone	YP-50F (Réf) [3] [4]	Chemviron [5]	Eurocarb [6]	Aquacarb [7]
Surface spécifique (m^2/g)	1600	1100	1250	1100
pH_i	7 - 10	8 - 10	—	6 - 8
Eau (%m)	≤ 3	5	< 12	10
Cendres (%m)	< 1	2	< 6	< 1
Prix (€ / kg)	42	2,8	2,8	2,8

Le Tableau II- 1 sont affichées les caractéristiques des carbones selon les informations techniques des fournisseurs.

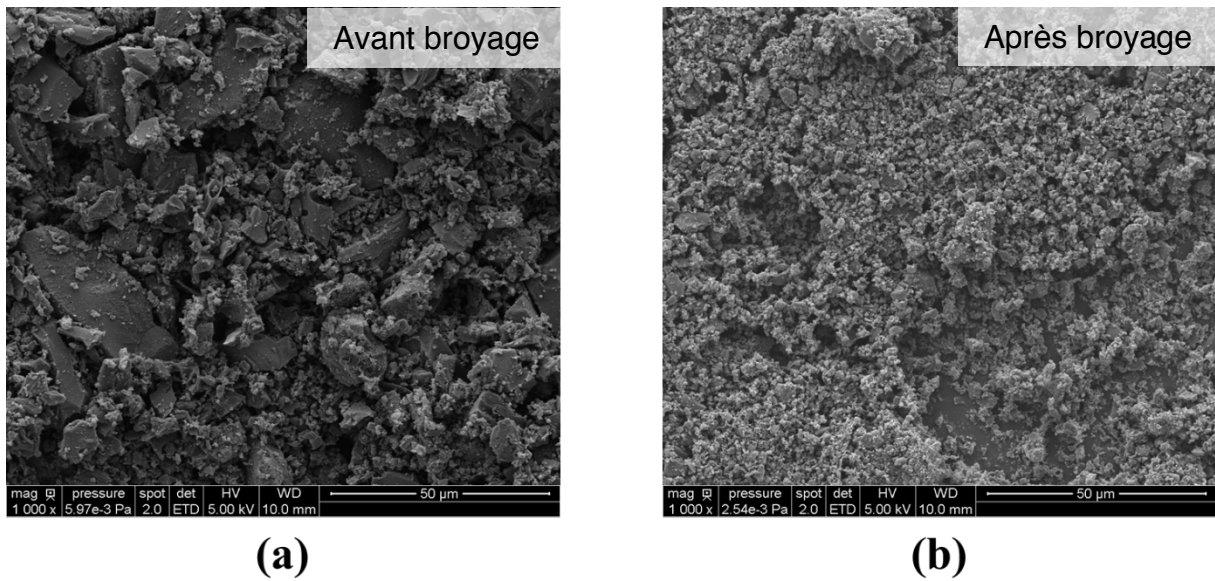


Figure II- 1 : Exemple du changement de la granulométrie d'un carbone alternatif Chemviron (a) avant broyage ; (b) après broyage.

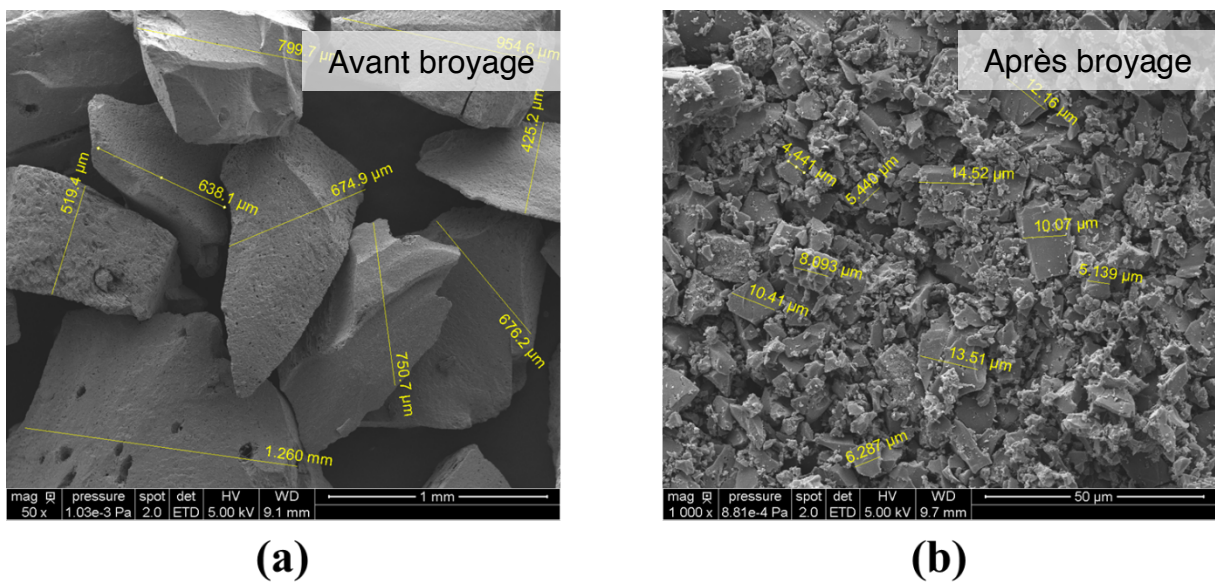


Figure II- 2 : Carbone Aquacarb avant (a) et après broyage (b) où la granulométrie a beaucoup diminué après le broyage.

Les carbones alternatifs ont des d_{90} ($45 \mu\text{m}$) importants pour être mis en œuvre sous forme de films de matière active pour préparer des électrodes. Par conséquent, ils sont broyés avant leur utilisation, dans un broyeur centrifuge à billes (Retsch®, S 100) pendant 2 h à une vitesse 350 tr/min. (Figure II- 1) Quant au carbone Aquacarb, le diamètre moyen des particules est de $900 \mu\text{m}$ (Figure II- 2), la durée du broyage a été étendue à 4 h à une vitesse 350 tr/min.

I.2. L'électrolyte utilisé

L'électrolyte utilisé est composé d'un sel de tétraéthylammonium tétrafluoborate (Et_4NBF_4) (99 %, ACROS Organics™) dissous dans l'acétonitrile (HPLC Gradient, ACROS Organics, ≤ 100 ppm d'eau) à une concentration de 1,5 M. [8] Avant la préparation de l'électrolyte, le sel Et_4NBF_4 est tout d'abord séché dans une étuve sous vide à 120 °C pendant 12 heures avant de préparer l'électrolyte en boîte à gants

I.3. Assemblage des cellules

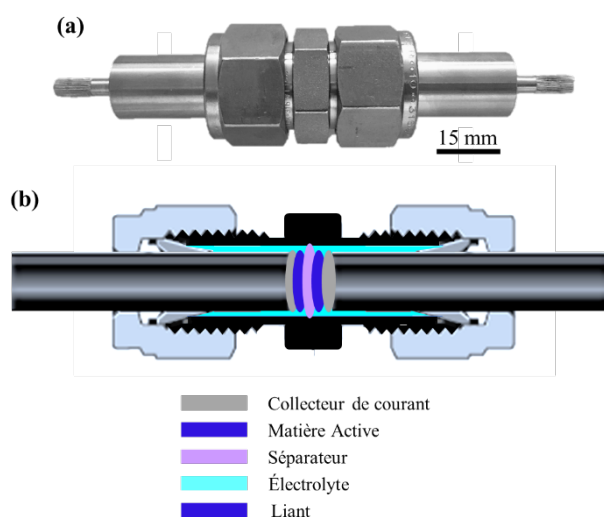


Figure II- 3 : Schéma de l'assemblage de la cellule à deux ouvertures (gamme « union inox ») : (a) photo d'un swagelok de diamètre 15 mm ; (b) représentation schématique d'un swagelok assemblé.

Les cellules de supercondensateurs de laboratoire sont des cellules réalisées à partir de raccords Swagelok (Swagelok®, Figure II- 3) en inox 316L. Pour assurer l'étanchéité du système, nous utilisons un joint avant et un joint arrière en PTFE, placés entre le piston et le corps de la cellule.

Afin d'ajouter une électrode de référence, nous avons également utilisé des cellules swageloks en T de diamètre de 15 mm (Figure II- 4). En plus de permettre l'utilisation d'une électrode de référence le cas échéant, les cellules T offrent un réservoir d'électrolyte de 1,5 ml ce qui est suffisant pour les tests en vieillissement.



Figure II- 4 : Exemple d'un swagelok gamme « Té union inox » avec trois ouverture [9]

Le carbone (la référence YP-50F ou les trois autres carbones sélectionnés) est d'abord séché dans une étuve sous vide à 120 °C pendant 12 heures avant sa mise en forme. Après le séchage, nous mélangeons le carbone avec un additif conducteur (*carbon black*, noté CB) ; le tout est ajouté dans une suspension aqueuse de PTFE à 60 % en masse, dans des proportions permettant d'obtenir à la fin une composition de 80 %m en carbone, 15 %m en CB et 5 %m en PTFE. A noter que les films préparés avec le carbone de référence YP-50 ne contiennent pas de *carbon black* car sa conductivité est suffisante. La suspension finale est obtenue en dispersant tous les éléments dans l'éthanol sous agitation à l'aide d'un barreau aimanté. Cette suspension est chauffée à 60 °C (pour accélérer l'évaporation de l'éthanol). Une pâte est obtenue après évaporation de l'éthanol qui est ensuite calandree pour former des films autosupportés d'épaisseur contrôlée. Ces films sont séchés dans une étuve sous vide à 120 °C pendant 12 heures. Pour assembler un supercondensateur dans une swagelok de diamètre 15 mm, des disques de 14 mm sont découpés à l'emporte-pièce ; la densité des films préparés est de $15 \text{ mg/cm}^2 \pm 2 \%$.

Les séparateurs sont des disques de diamètre 15 mm en cellulose (société NKK, gamme TF 4425, épaisseur 25 μm , densité $0,45 \text{ g/cm}^3$) [10] qui sont également stockés dans l'étuve sous vide à 120 °C pendant au moins 12 heures avant utilisation. Des collecteurs de courant en platine de diamètre 14 mm sont utilisés afin d'assurer un bon contact électrique. Les éléments de la cellule swagelok sont mis à sécher dans l'étuve à 60 °C pour 12 heures.

Les cellules sont assemblées en boîte à gants sous Ar (MBRAUN, UNIlab Pro Glove Box Workstation, H_2O et $\text{O}_2 < 1 \text{ ppm}$). Une fois la première électrode et les deux feuilles de séparateurs positionnées, l'électrolyte est ajouté. Ensuite, nous plaçons le film actif puis le collecteur de courant en platine, avant de compléter par une addition d'électrolyte. Enfin, la cellule est fermée.

II. Techniques de caractérisations électrochimiques

Nous avons utilisé des potentiostats VMP3 (BioLogic Science Instruments, USA) pour les tests électrochimiques (voltammétries cycliques, charge / décharge à courant constant). Avant et après les vieillissements calendaires (voir plus loin), les supercondensateurs sont également caractérisés par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE).

II.1. Vieillissement Calendaire

Tous les supercondensateurs ont été soumis à un processus de vieillissement électrochimique accéléré. Dans ce processus, un cycle de vieillissement typique consiste en 12 heures de maintien en tension, appelé *floating*, suivi par 6 cycles de charge-décharge en mode galvanostatique (CG), appelé *check-up*. La partie *check-up* nous donne des informations sur le comportement électrochimique de la cellule, notamment au travers de l'évolution des valeurs de capacité et de résistance. La résistance et la capacité sont mesurées au 6^{ème} CG cycle et plus précisément durant la décharge. (Figure II- 5)

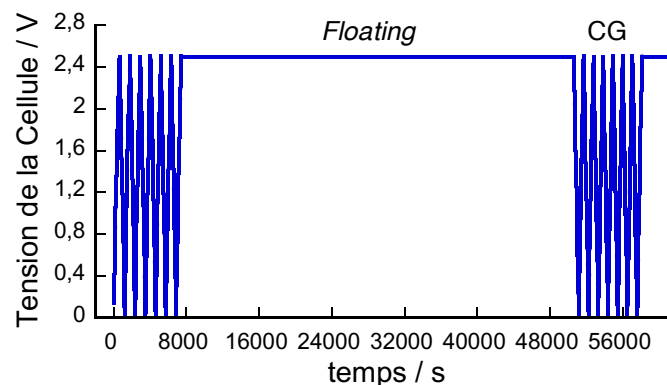


Figure II- 5 : Exemple d'un vieillissement calendaire : un cycle de vieillissement est composé de 12 heures de vieillissement en *floating*, suivi par 6 cycles en cyclage galvanostatique.

Outre la capacité et la résistance, nous mesurons également le courant de fuite, la charge irréversible totale et le rendement coulombique (détaillés dans les prochaines parties).

II.2. Cyclage Galvanostatique

Des cycles galvanostatique sont effectués pendant le vieillissement calendaire pour suivre le comportement électrochimique d'un supercondensateur.

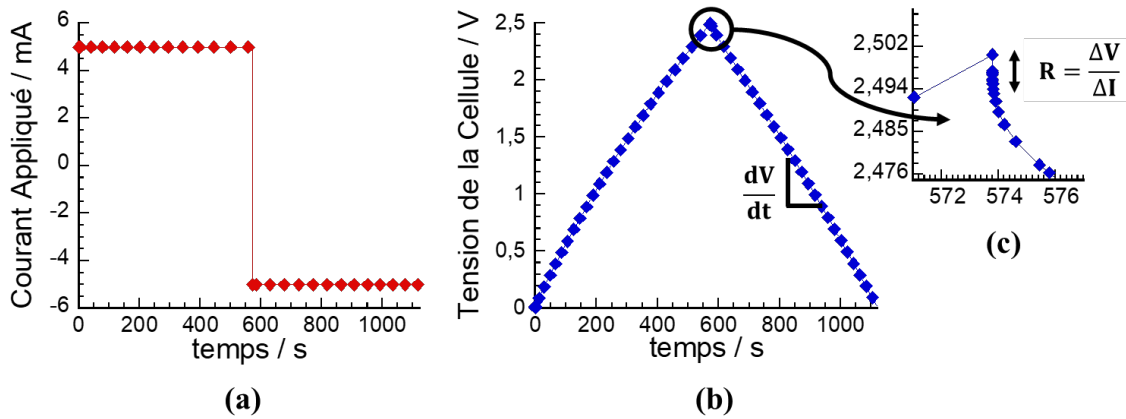


Figure II- 6 : Exemple d'un cycle galvanostatique : (a) Courant appliqué en charge puis en décharge ; (b) la tension de la cellule enregistrée en fonction du temps ; (c) zoom de la partie correspondant à la chute ohmique.

Un cycle galvanostatique est obtenu en appliquant un courant constant I (positif en charge et négatif en décharge), entre deux bornes de potentiels prédéfinies. La tension est enregistrée en fonction du temps. (Figure II- 6 (a) (b)).

La tension aux bornes d'un condensateur lors d'un cycle galvanostatique peut s'écrire suivant l'Eq II- 1.

$$V(t) = V_i + \frac{I \times t}{C} + R \cdot I \approx \frac{I \times t}{C} + R \cdot I \quad \text{Eq II- 1}$$

Où V_i est le potentiel initial (en V) ; $(R \cdot I)$, la chute de tension au travers de la résistance série équivalente du supercondensateur (chute ohmique, en V) ; et $(\frac{I \times t}{C})$, la tension aux bornes de la capacité équivalente du supercondensateur (en V) (stockage de charges).

A $t=0^+$, soit en début de charge ou de décharge, le courant change est inversé et seule la chute ohmique est responsable de la chute de tension initiale aux bornes du supercondensateur (Figure II- 6 (c)). La résistance est calculée selon l'équation suivante :

$$R_S = \frac{\Delta V_\Omega}{|I^+| + |I^-|} \quad \text{Eq II- 2}$$

Où R_S est la résistance série équivalente (en Ω) ; ΔV_Ω correspond à la chute ohmique (en V) ; et I^+ et I^- , respectivement, les courants de charge et de décharge (en A).

Il est cependant difficile de déterminer la chute ohmique par ce type de mesure, car elle va dépendre de la vitesse d'échantillonnage de l'équipement (Figure II- 6 (c)). Dans notre cas,

le temps d'acquisition de notre équipement est de 800 μs ce qui correspond à une fréquence de 1250 Hz. La résistance ainsi calculée sera notée $R_{1250\text{ Hz}}$.

La capacité de la cellule peut être calculée à partir de la pente de la droite $V = f(t)$, d'après l'équation suivante :

$$C_{sc} = \frac{I}{dV/dt} \quad \text{Eq II- 3}$$

Nous pouvons remarquer que, sur la partie capacitive, le courant appliqué est le courant de décharge : $I = |I^-|$.

Pour calculer la capacité massique du carbone, nous devons d'abord ramener la capacité du supercondensateur à la capacité d'une électrode (d'après Eq I-3 du Chapitre I), divisée par la masse de carbone de l'électrode :

$$C_{massique} = \left(\frac{2 \times I}{dV/dt} \right) / (m \cdot \%_{massique}) \quad \text{Eq II- 4}$$

Où $C_{massique}$ est la capacité massique du carbone analysé (en F/g) ; m est la masse d'une matière active (en g), $\%_{massique}$ le pourcentage massique du carbone dans la matière active. Ce calcul fait l'hypothèse que la capacité des deux électrodes est identique, ce qui n'est pas toujours le cas. Cependant, nous sommes intéressés par le vieillissement des cellules et donc par la variation de la capacité au cours du temps et non pas par la valeur intrinsèque de la capacité.

II.3. Courant de fuite

Un condensateur ou un supercondensateur « idéal » présente une résistance série équivalente (ou résistance interne, $R_{interne}$) et une capacité (C) (Figure II- 7 (a)). Cependant, cette description est incomplète et nécessite de tenir compte d'une résistance en parallèle qui témoigne de l'existence d'un courant de fuite tendant à décharger le supercondensateur. Ceci peut être expliqué par la présence de réactions parasites (dégradation des électrodes ou de l'électrolyte) ou de recombinaisons de charges. Ce phénomène est modélisé en ajoutant une résistance de fuite R_{fuite} aux bornes de la capacité (Figure II- 7 (b)) et est responsable de l'auto-décharge du supercondensateur.

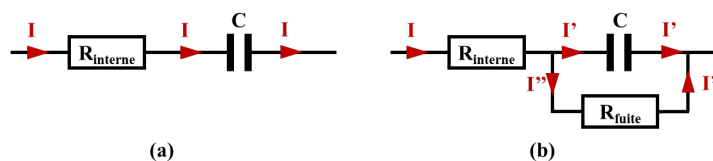


Figure II- 7 : Circuit électrique équivalent d'un supercondensateur « idéal » (a) et d'un supercondensateur réel (b)

Lors d'un maintien à potentiel constant (E_{cte}), le courant de fuite (I_{fuite}), équivalent de I'' dans le Figure II- 7, est donné par :

$$I_{fuite} = \frac{E_{cte}}{R_{fuite}} \quad \text{Eq II- 5}$$

Dans un cycle galvanostatique, le courant de fuite moyen est la différence de charge ($Q_{charge} - Q_{décharge}$) d'un cycle CG divisé par le temps de charge et décharge (Δt) d'un cycle CG (Eq II- 6).

$$I_{fuite(CG)} = \frac{Q_{charge} - Q_{décharge}}{\Delta t} \quad \text{Eq II- 6}$$

Quand la tension est maintenue constante (*floating*), le courant diminue d'abord proportionnellement à $\exp(-t/R_{interne}C)$ – ce qui correspond à la charge complète de la capacité du supercondensateur jusqu'à atteindre une asymptote qui renseigne sur la valeur du courant de fuite. (Figure II- 8)

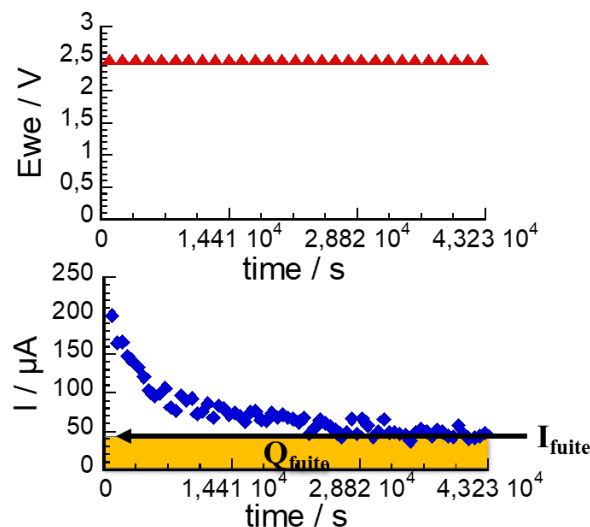


Figure II- 8 : Exemple d'un courant de fuite en appliquant une tension constante où la valeur de I_{fuite} se trouve aux derniers points stabilisés.

II.4. Charge Irréversible Totale

La charge irréversible (Q_{irr}) totale d'un supercondensateur est donnée par l'intégrale du courant en fonction du temps (Eq II- 7).

$$Q_{irr} = \int_0^t I dt \quad \text{Eq II- 7}$$

Par exemple, la charge irréversible totale Q_{irr} au bout d'un temps $t = 10\,000$ s est la somme algébrique de la charge cumulée durant les cycles galvanostatique et le cycle de *floating*, soit $Q_{charge}(1)$, $Q_{décharge}(1)$, $Q_{charge}(2)$, $Q_{floating}$, et $Q_{décharge}(2)$ (Figure II- 9).

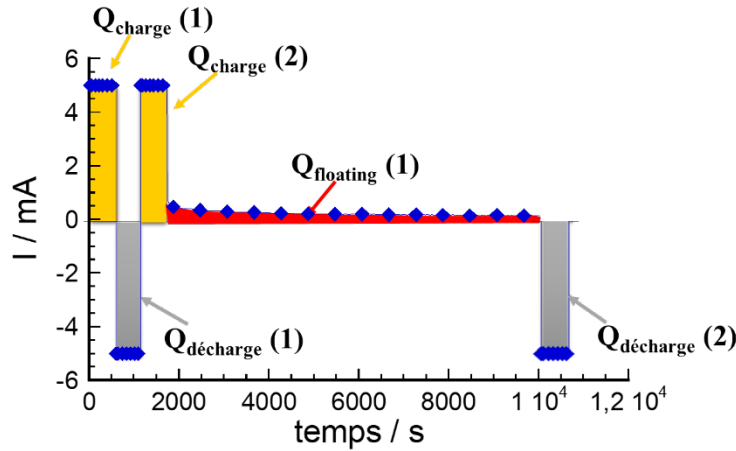


Figure II- 9 : Exemple d'un calcul $Q_i(t = 10000\text{ s})$, d'où $Q_i(t = 10000\text{ s}) = Q_{charge}(1) + Q_{décharge}(1) + Q_{charge}(2) + Q_{floating}(1) + Q_{décharge}(2)$.

La charge irréversible totale que nous traçons est la charge intégrée à la fin de l'étape *floating*. Avec le courant de fuite, ils révèlent l'état de charge du supercondensateur.

II.5. Efficacité Coulombique

Un autre indicateur de l'état de santé du supercondensateur est le rendement ou l'efficacité coulombique ($EC\%$), donnée par le rapport de $Q_{décharge}$ sur Q_{charge} . Le courant de charge étant identique au courant de décharge en valeur absolue, l'efficacité coulombique est aussi égale au rapport de $t_{décharge}$ sur t_{charge} (Eq. II-8).

$$EC_{CG} = \frac{Q_{décharge}}{Q_{charge}} \times 100 \stackrel{I_{cte}}{\Rightarrow} \frac{t_{décharge}}{t_{charge}} \times 100 \quad \text{Eq II- 8}$$

L'efficacité coulombique d'un cycle comprenant une étape de *floating* intègre la charge durant la période de *floating* (Figure II- 9) et s'écrit :

$$EC_{floating} = \frac{Q_{décharge}(2)}{(Q_{charge}(2) + Q_{floating})} \times 100 \quad \text{Eq II- 9}$$

II.6. Voltammétrie cyclique

Le voltammétrie cyclique est une méthode voltampérométrique transitoire permettant d'étudier le comportement électrochimique d'un couple électrode-électrolyte, son domaine d'électroactivité et son comportement cinétique.

II.6.1. Principe de la voltammétrie cyclique

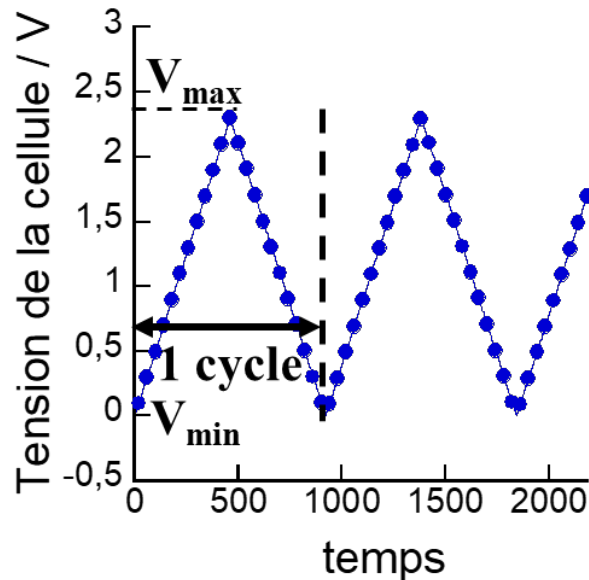


Figure II- 10 : Exemple d'évolution du potentiel de l'électrode en fonction du temps d'un supercondensateur.

Pour mesurer la voltammétrie cyclique, le potentiel appliqué varie en suivant une rampe linéaire en fonction du temps entre un V_{max} et un V_{min} (Figure II- 10) – la pente de cette rampe linéaire est appelé la vitesse de balayage. Durant cette opération, le courant résultant est mesuré tout au long de variation en potentiel. Sur la Figure II- 11 est présenté la courbe i - V (voltamogramme) obtenue pour une électrode de supercondensateur dans un électrolyte composé d'un mélange de Et_4NBF_4 à 1,5 M dans l'acétonitrile.

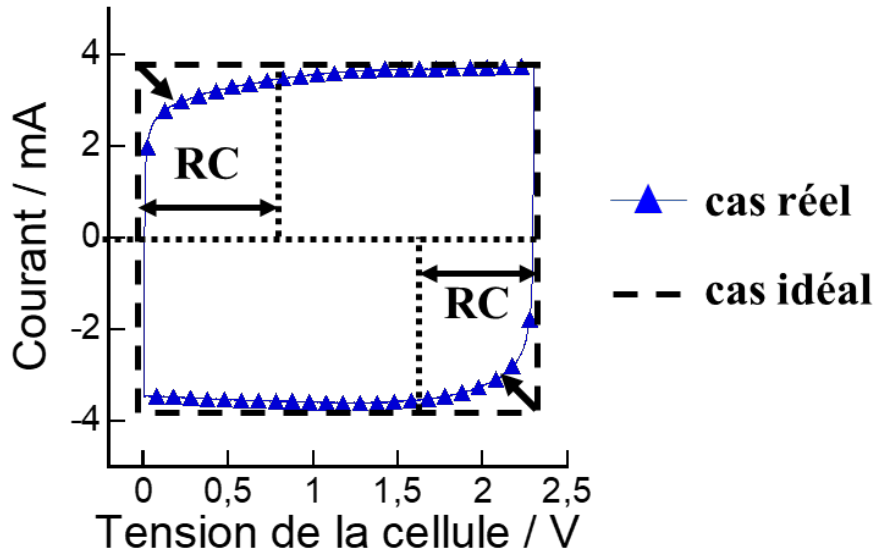


Figure II- 11 : Exemple d'un voltammogramme d'un comportement supercapacitif idéal et réel.

II.6.2. Voltammétrie cyclique d'une électrode de carbone poreux

La Figure II- 11 montre le voltammogramme d'un comportement supercapacitif idéal (courbe en pointillés noirs) et réel (courbe bleue). Dans le cas idéal, la signature est purement capacitive. Dans le cas réel, d'une électrode de carbone poreux, il faut tenir compte d'une résistance série équivalente (R) tenant compte de la résistance des différents éléments traversés par le courant : collecteur de courant, électrolyte, électrode. Le courant évolue selon l'équation Eq II- 10.

$$i(V) = C \cdot v \cdot [1 - e^{(-\frac{V-V_i}{RCv})}] \quad \text{Eq II- 10}$$

Où v est la vitesse de balayage (en $V \cdot s^{-1}$) etc...

A partir ces mesures, il est possible de tracer la variation de la charge (Q) (l'intégrale du courant) en fonction de la tension (V) appliquée (Figure II- 12). La pente de cette droite nous renseigne sur la capacité moyenne du supercondensateur à base de carbone poreux (C_{SC}), puisque pour rappel $Q = C \cdot V$.

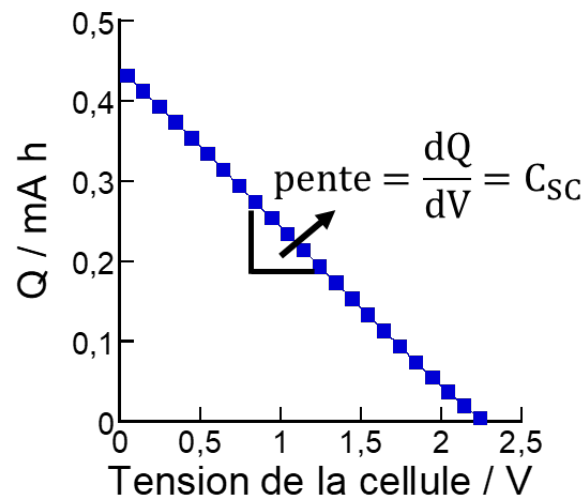


Figure II- 12 : La variation de la charge (Q) en fonction de la tension (V) extrapolé de voltammogramme.

Il est possible d'obtenir la capacité locale du supercondensateur (C_{sc}) pour chaque valeur de potentiel (V) d'après Eq II- 11.

$$C_{sc}(V) = \frac{I(V)}{v} \quad \text{Eq II- 11}$$

Dans les prochaines parties, nous traçons la variation de capacité d'une électrode (C_i) en fonction de la tension (V). Sachant que nos deux électrodes en carbone poreux sont identiques. D'après l'Eq I- 3 du Chapitre I et l'Eq II- 11, la variation de la capacité d'une électrode (C_i) en unité (F/g) peut donc obtenu par l'équation suivante :

$$C_i(V) = 2 \cdot \frac{I(V)}{v} \cdot \frac{1}{m_{Carbone}} \quad \text{Eq II- 12}$$

Où $m_{Carbone}$ est la masse de carbone activé présente dans la matière active.

II.6.3. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) est une technique de caractérisation qui permet de discriminer les réactions se déroulant aux électrodes en fonction de leur constante de temps (constante de vitesse). Les spectres d'impédance sont enregistrés avant et après le vieillissement calendaire. L'impédance permet de distinguer les phénomènes rapides de transport (conductivité ionique dans le volume de l'électrolyte et conductivité électronique) des phénomènes plus lents (résistance ionique de l'électrolyte à l'intérieur des

pores de l'électrode de carbone par exemple). C'est donc un outil extrêmement important pour la caractérisation des phénomènes de vieillissement.

II.6.3.1. Principe de la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

La technique repose sur la mesure de la réponse en fréquence d'une cellule électrochimique (dans notre cas les supercondensateurs) en régime transitoire.

Un signal sinusoïdal en tension de faible amplitude ($\delta v = \pm 5 \text{ mV}$) avec une pulsation ω est superposé à un état stationnaire ($V = V_s$). La réponse en tension du système s'écrit :

$$V(t) = V_s + \delta v \cdot \sin(\omega t) \quad \text{Eq II- 13}$$

La pulsation du signal ω est égale à $2\pi f$, avec f la fréquence qui varie généralement de quelque MHz à quelque mHz.

La variation de la tension va générer un courant sinusoïdal d'amplitude δi autour du courant stationnaire I_s avec un déphasage φ (Eq II- 14):

$$I(t) = I_s + \delta i \cdot \sin(\omega t + \varphi) \quad \text{Eq II- 14}$$

Dans nos travaux, les mesures se font au point de fonctionnement $V_s=0$; $I_s=0$. (Figure II- 13)

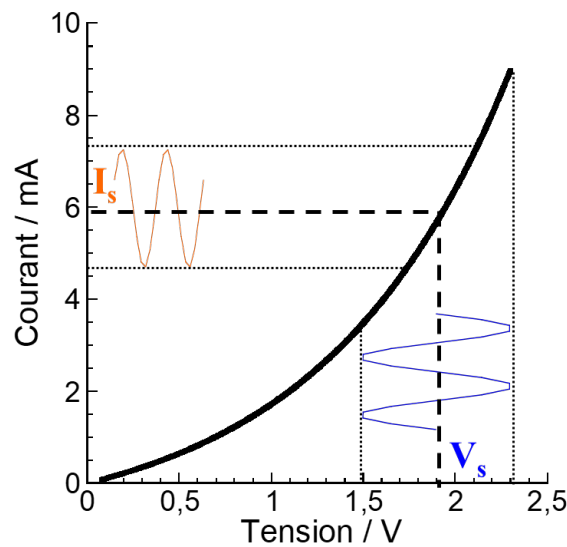


Figure II- 13 : Principe de la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

L'impédance est définie comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ résultant du rapport de la tension complexe et du courant complexe (Eq II- 17). Comme tout nombre complexe, l'impédance complexe peut s'exprimer sous sa forme polaire ou cartésienne (Eq II- 15 et Eq II- 16, respectivement) :

$$V(\omega) = \Delta V_0 \cdot e^{j\omega t} \quad \text{Eq II- 15}$$

$$I(\omega) = \Delta I_0 \cdot e^{j\omega t + \varphi} \quad \text{Eq II- 16}$$

L'impédance complexe s'écrit donc :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta V_0}{\Delta I_0} \cdot e^{-j\varphi} \quad \text{Eq II- 17}$$

Ce nombre complexe est composé par une partie réelle (Z') et une partie imaginaire (Z'') :

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad \text{Eq II- 18}$$

Dans le cas d'un condensateur « idéal » composé d'une capacité C en série avec une résistance R – mais sans résistance de fuite –, la partie réelle (Z') et la partie imaginaire (Z'') peuvent être reliées respectivement à la résistance R et la capacité C du supercondensateur :

$$Z(\omega) = R + \frac{1}{jC\omega} \quad \text{Eq II- 19}$$

A haute fréquence, la pulsation ω tend vers l'infini : l'impédance tend vers une résistance pure car $Z'' \rightarrow 0$. A faible fréquence, la pulsation ω tend vers zéro : l'impédance tend vers une capacité pure. Les mesures sont effectuées à différentes fréquences – généralement entre 1 MHz et 10 mHz – et sont représentées dans un diagramme de Nyquist représentant l'opposée de la partie imaginaire en fonction de la partie réelle.

II.6.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique d'une électrode de carbone poreux

La Figure II- 14 montre le diagramme de Nyquist représentant le comportement en fréquence d'une électrode de carbone poreux (électrode de supercondensateur) dans un électrolyte organique (Et_4NBF_4 à 1,5 M dans l'acétonitrile). A haute fréquence, la partie imaginaire de l'impédance tend vers 0 ; elle correspond à la valeur de la résistance R_s . Lorsque la fréquence diminue, la variation de l'impédance dans le plan de Nyquist se traduit par une augmentation constante des parties imaginaire et réelle se traduisant par la présence d'une droite inclinée à 45° jusqu'à une fréquence appelée fréquence de coude, à partir de laquelle l'augmentation brutale de la partie imaginaire traduit un comportement capacitif à basse fréquence. La pente de $\sim 45^\circ$ traduit l'existence d'un réseau de résistances / capacités en série / parallèle qui peut être schématiquement représenté comme sur la Figure II- 15. Il représente l'accessibilité des ions à la porosité de l'électrode (modèle de Levie [11]) ; la résistance ionique

de l'électrolyte dans la porosité de l'électrode est donnée par $R_{ionique} = R_n/3$ où R_n correspond à la résistance dans les pores avec unité en Ω (dans nos cas) [12] [13] (Figure II- 15).

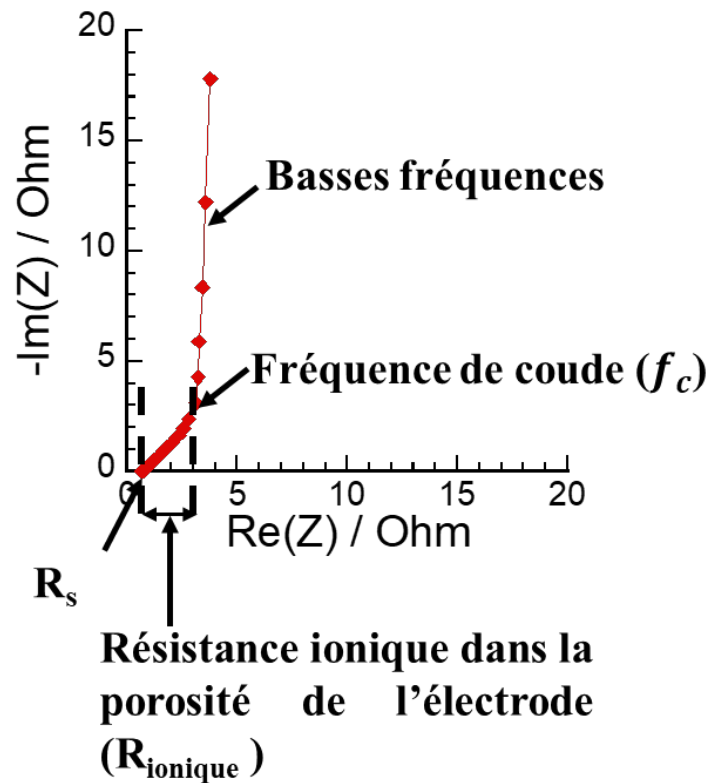


Figure II- 14 : Exemple d'un diagramme de Nyquist d'une électrode de supercondensateur à base de carbone poreux, dans un électrolyte organique (Et_4NBF_4 à 1,5 M dans l'acétonitrile).

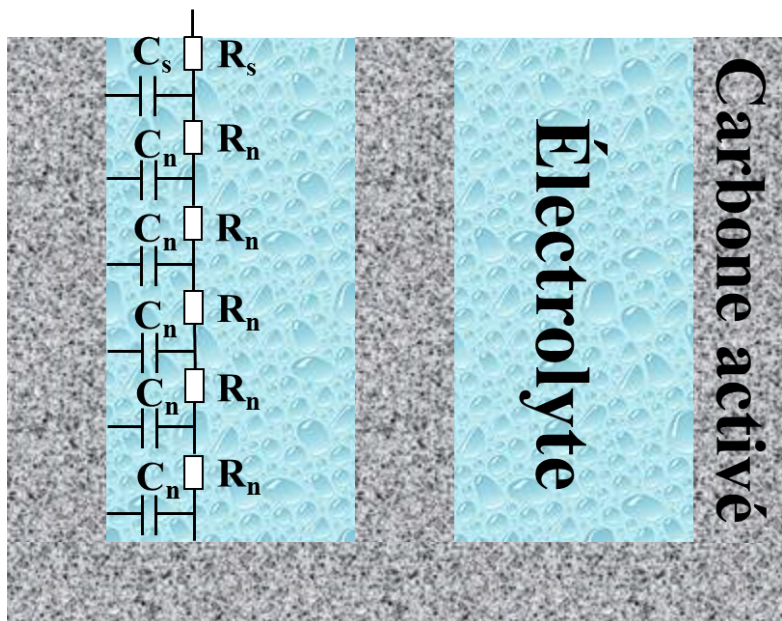


Figure II- 15 : Modèle de Levie : circuit équivalent d'un pore imprégné d'électrolyte composé d'un réseau de résistances et de capacités [11] [14].

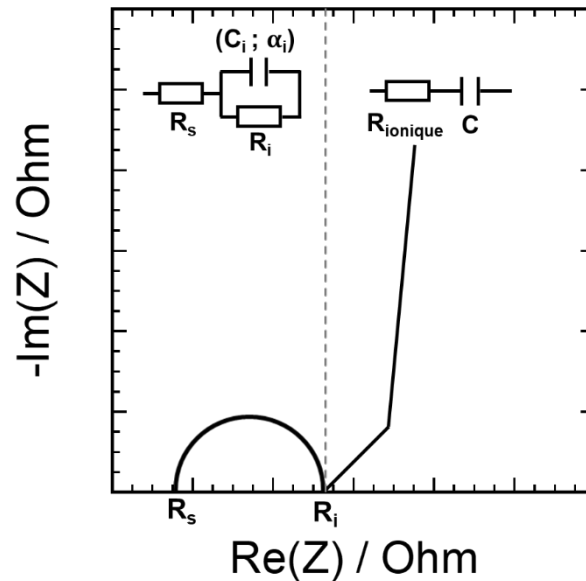


Figure II- 16 : Diagramme de Nyquist et circuit équivalent d'une électrode de supercondensateur en carbone poreux avec une résistance d'interface non négligeable R_i .

Dans de nombreuses situations, nous pouvons observer l'existence d'une boucle haute fréquence [15] [16] [17] [18] [19] [20]. Cette boucle peut être représentée par un circuit R_i - C_i parallèle, qui décrit les propriétés des interfaces (interface collecteur de courant / matière active et interface entre les grains de matière active par exemple) à travers l'existence de résistances de contact. R_i représente la résistance d'interface et C_i représente la capacité de l'interface associée à α_i représente l'écart à l'idéalité du comportement capacitif ($0 < \alpha_i < 1$). Suivant les valeurs de R_i et C_i , la boucle retarde ou bloque le comportement capacitif [15] [16]. (Figure II-16) Après la boucle, soit à basse fréquence, le comportement d'un supercondensateur revient au même qu'au Figure II- 14.

II.6.4. Analyse du courant de fuite par Chronoampérométrie (CA)

La technique Chronoampérométrie (CA) nous permet de mesurer la courant de fuite à un potentiel/tension donné/e. En pratique, une tension constante V_i est appliquée pour une durée t_i . La variation de courant ($I(t)$) suivie au cours du temps.

Il y a 35 séquences d'analyses dans nos tests. Nous débutons par $V_0 = 0$ V, nous appliquons cette tension pendant $t = 120$ s. A chaque séquence, la tension augmente de 0,1 V ($V_{i+1} = V_i + 0,1$ V) avec une durée de $t = 120$ s. (Figure II- 17 (a)) Le courant pour chaque étape en tension varie selon l'équation suivante :

$$I(t) = I_{max} \cdot \exp\left(-\frac{t}{RC}\right) + \frac{V_i}{R_{fuite}} \quad \text{Eq II- 20}$$

Où R_{fuite} est la résistance de fuite, V_i est la tension constante appliqué avec une durée de 120 s. A chaque changement de tension, le courant diminue de façon exponentielle (charge de la double couche), puis fini atteindre une valeur stationnaire représentant le courant de fuite ; dans notre cas cette valeur est atteinte pour 120 s de polarisation.

Figure II- 17 (b) montre la variation de courant l'issue de 6 chronoampérométries successives.

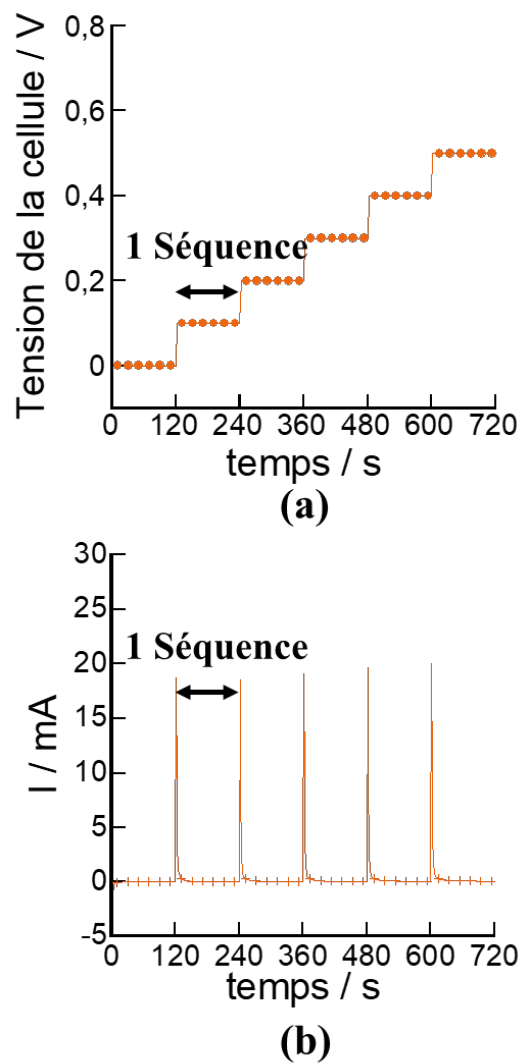


Figure II- 17 : Exemple mesures Chronoampérométrie : (a) tension appliquée ; (b) courant mesuré pour chaque étape en tension.

Durant nos analyses, le courant de fuite de chaque séquence (le dernière point de chaque séquence d'analyse) est tracé en fonction de tension.

III. Techniques de caractérisations analytiques

En complément des caractérisations électrochimiques, nous avons utilisé différentes techniques analytiques pour caractériser les carbones avant et après vieillissement électrochimique : l'analyse thermogravimétrique (ATG), Spectrométrie de fluorescence des rayons X, l'adsorption de gaz, l'analyse du Point IsoElectrique, la spectroscopie Raman, l'analyse par Thermodesorption Programmée couplée à la Spectroscopie de Masse (TPD-MS) et la résonance magnétique nucléaire (RMN).

III.1. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

L'objectif de la mesure en Analyse ThermoGravimétrique (ATG) est d'analyser précisément le pourcentage d'impureté et le pourcentage d'eau des carbones activés, ainsi que la température de dégradation du carbone sous l'air.

L'ATG est une technique d'analyse thermique permettant de suivre la variation de masse d'un composé en fonction d'une rampe de température dont la vitesse est contrôlée. Un appareil d'ATG se compose d'une enceinte permettant de contrôler l'atmosphère de l'échantillon, d'un four et d'un thermocouple de contrôler la variation en température de l'échantillon, et d'une microbalance permettant de mesurer la variation de masse de l'échantillon. (Figure II- 18)

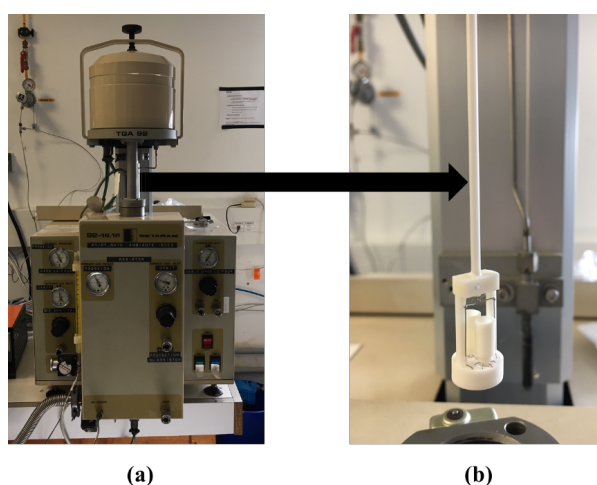


Figure II- 18 : Analyse Thermogravimétrique : (a) l'ensemble de la machine d'analyse ; (b) photo de l'intérieur de la colonne d'analyse d'où une microbalance mesure la différence du poids entre le creuset de référence et le creuset de mesure.

Durant l'analyse, les échantillons sont chauffés jusqu'à 1000 °C avec une vitesse de 5 °C/min. Comme nous chauffons à une température assez élevée, le creuset de référence et le creuset de mesure sont en platine. Au cours de la montée en température, la variation de masse en fonction de la température de l'échantillon est enregistrée. La Figure II- 19 montre un exemple de thermogramme, où la variation en pourcentage ou en masse de l'échantillon est exprimée en fonction de la température. Le dTG est la dérivée de la courbe $m=f(T)$. La légère perte de masse entre l'ambiante et 150 °C est associée à une perte d'eau physisorbée. Au-delà de cette température, la chute de la masse ou le pic de la dérivée associée représente la température à laquelle l'échantillon réagit avec son environnement. A la fin, si l'échantillon n'est pas totalement consommé, ce qui est typiquement le cas avec les carbones poreux, les cendres obtenues correspondent aux impuretés présentes du carbone activé.

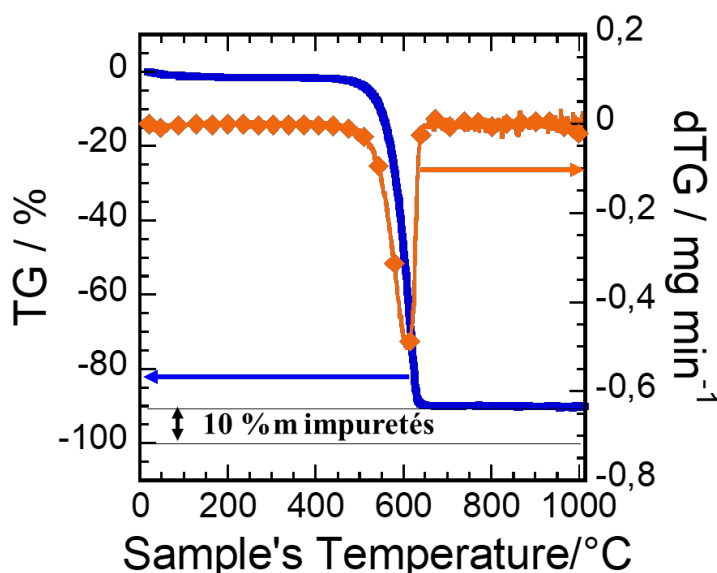


Figure II- 19 : Exemple d'une analyse ATG d'où la variation du TG et son dérivé dTG donne l'information de la dégradation du carbone.

III.2. Spectrométrie de fluorescence des rayons X

Les cendres obtenues à l'issue des analyses ATG ont été analysées par Spectrométrie de fluorescence des rayons X. Cette technique a également été utilisée pour analyser l'électrolyte après vieillissement électrochimique.

La spectroscopie de fluorescence de rayons X est une technique d'analyse qui permet de remonter à la composition chimique de l'échantillon. Lors du bombardement de la matière avec des rayons X, la matière réémet l'énergie sous la forme de rayons X secondaires qui sont

caractéristique des atomes. En analysant le spectre des rayons X secondaires, nous pouvons déduire la composition élémentaire de la matière.

III.3. Adsorption de gaz

L'analyse adsorption de gaz a pour objectif de mesurer la surface spécifique d'un matériau, le volume poreux et la distribution en taille de pore (*Pore Size Distribution* en anglais, PSD). La Figure II- 20 montre un schéma d'un grain de carbone poreux. Traditionnellement, on distingue trois types de pores [21]:

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

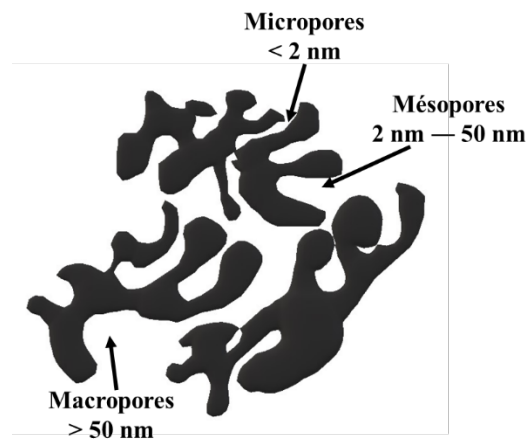


Figure II- 20 : Schéma des grains de carbone poreux

Comme précédemment évoqué dans le Chapitre I, Largeot *et al.* [22] ont démontré que quand la taille des pores est proche de la taille des ions désolvatés, la capacité est maximale. Durant nos études, nous allons, entre-autre, comparer les textures des différents carbones – avec différentes distributions de tailles de pores – avant et après vieillissement.

L'analyse d'adsorption de gaz est basée sur le principe de la physisorption où l'adsorbat (le gaz d'analyse) se lie à la surface du matériau (adsorbant) par les forces de Van der Waals (forces faibles) ; le gaz d'analyse utilisé pour notre étude est l'argon.

Les échantillons sont d'abord être traités thermiquement à 300 °C, sous vide de manière à désorber toutes traces d'impuretés fixées à la surface du matériau. Ensuite, du gaz (Ar) va être introduit à 77 K. L'isotherme d'adsorption-désorption est enregistré en reportant la quantité de

gaz adsorbé en fonction du rapport de la pression d'équilibre du gaz et de sa pression de vapeur saturante, noté p/p° . L'analyse de ces isothermes par des modèles mathématiques permet de remonter aux volumes poreux et à la distribution de la taille des pores.

III.3.1. Les isothermes d'adsorption-désorption

Les isothermes de physisorption ont été regroupées en six types par l'IUPAC [23]. Cependant, au cours des dernières 30 années, la classification a été mise à jour par l'IUPAC, en particulier par Thommes et *al.* [24]. Parmi les isothermes d'adsorption-désorption, les isothermes réversibles de type I (a) et I (b) (Figure II- 21) sont les plus représentatifs de nos échantillons.

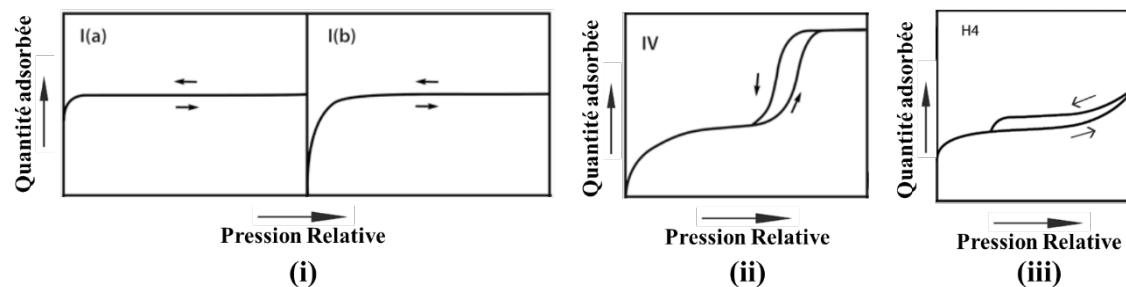


Figure II- 21 : Classification donnée par l'IUPAC des isothermes d'adsorption de gaz : (i) isothermes d'adsorption-désorption physique type I (a) et I (b) ; (ii) l'isothermes d'adsorption-désorption de type IV ; (iii) hystérésis type H4. [24] Les commentaires sont donnés dans le texte.

Selon la nouvelle classification, les isothermes réversibles de type I sont obtenus pour des solides microporeux ayant des surfaces externes relativement petites, ce qui est typiquement le cas des carbones activés. Pour l'adsorption d'argon à 77 K, isothermes de Type I (a) sont obtenus avec des matériaux microporeux ayant principalement des micropores de diamètre inférieur ou égale à 1 nm (ultramicro-pores) ; nous trouvons également des isothermes de Type I (b) qui sont caractéristiques de matériaux ayant des distributions de tailles de pores sur une gamme plus large (inférieur ou égale à 2,5 nm), incluant éventuellement des mésopores étroits. (Figure II- 21 (i)) [24]

L'isotherme d'adsorption-désorption de type IV est obtenu dans le cas de matériaux mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire. La désorption de l'adsorbat

condensé dans les mésopores n'est pas immédiatement réversible et on observe une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption (Figure II- 21 (ii)).

Dans le cas d'un matériau contenant des micropores et des mésopores, l'isotherme d'adsorption-désorption obtenu est de type H4 : il associe le type I et le type IV (Figure II- 21 (iii)). [21] [24]

III.3.2. Détermination de la surface spécifique par la méthode BET

La surface spécifique de matériaux poreux peut être calculée par l'équation de Brunauer-Emmett-Teller (BET). [25] Le modèle BET relie le volume d'adsorbat v à la pression relative d'équilibre p/p° d'après l'équation suivante :

$$\frac{1}{v\left[\left(\frac{p}{p^\circ}\right) - 1\right]} = \frac{c - 1}{v_m c} \left(\frac{p}{p^\circ}\right) + \frac{1}{v_m c} \quad \text{Eq II- 21}$$

avec :

- v est le volume d'adsorbat
- p/p° le rapport de la pression d'équilibre du gaz et de sa pression de vapeur saturante
- v_m la quantité d'adsorbat pour recouvrir la totalité de la surface de l'adsorbant par une couche monomoléculaire
- c constante liée à l'énergie d'adsorption de la première couche E_1 , à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbat E_l , à la température T , R étant la constante des gaz parfaits. c est décrit selon Eq. II-22 :

$$c = \exp \left[\frac{E_1 - E_l}{RT} \right] \quad \text{Eq II- 22}$$

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

$$v_m = \frac{1}{a + b} \quad \text{Eq II- 23}$$

$$c = 1 + b/a \quad \text{Eq II- 24}$$

Connaissant la surface occupée à 77 K par une molécule d'Ar (s , 0,166 nm²), on en déduit la surface spécifique, surface BET en m²·g⁻¹, du carbone activé :

$$S_{BET} = \frac{v_m \cdot N \cdot s}{V_m} \cdot \frac{1}{m_{Carbone}} \quad \text{Eq II- 25}$$

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

Même si cette théorie est largement utilisée pour l'analyse de nombreux matériaux, il est admis actuellement que l'équation BET n'est pas la plus adaptée à la caractérisation de matériaux ultra-microporeux, du fait de la condensation capillaire. Cependant, même si ce n'est pas la méthode la plus adaptée, elle peut dans notre cas être utilisée comme élément de comparaison entre les carbones avant et après vieillissement.

III.3.3. Calcul de la distribution de taille de pore par la théorie NLDFT

La distribution de taille de pore (PSD) du matériau est calculée en utilisant la théorie NLDFT (*Non Local Density Functional Theory*). Les calculs sont réalisés par le logiciel SAIEUS Program (version 2.0). Cette théorie est un modèle physique statistique. Elle permet de modéliser le phénomène d'adsorption dans les micropores en tenant compte inhomogénéité de la géométrie de la surface. [26] A partir de la NLDFT, les isothermes d'adsorption théoriques sont calculés individuellement pour différentes tailles de pore. La comparaison de ces isothermes théoriques avec l'isotherme expérimentale permet d'obtenir la distribution de taille de pore (PSD).

III.4. Analyse du Point IsoElectrique

L'analyse du Point IsoElectrique (PIE) a pour objectif de mesurer le pH pour laquelle la surface du carbone possède une charge nette de surface nulle (pH_i).

Pour ce faire, nous une solution mère 0,01 M de NaCl a été préparée puis dégazée avec de l'azote pour éliminer l'oxygène dissous. Le pH est ensuite ajusté entre 3 et 9 avec une solution de HCl à 0,1 M ou NaOH à 0,1 M. Nous notons ces pH comme pH initial ($\text{pH}_{\text{initial}}$). Puis, nous ajoutons 1,5 g de carbone dans chaque solution (volume de 50 ml) et laissons agiter pendant 12 heures. Après 12 heures d'agitation, nous mesurons le pH à l'équilibre, noté pH_{final} .

Nous traçons les pH_{final} en fonction des $\text{pH}_{\text{initial}}$ et nous obtenons un graphe comme l'exemple donné en Figure II- 22. La courbe tracée croise la bissectrice – représentée sur la figure par la droite de couleur noire – à $\text{pH} = 8$. Par conséquent, nous pouvons dire que le pH

auquel la charge de surface du carbone est électriquement neutre est $\text{pH}_i = 8$. Ce pH au point isoélectrique est important pour connaître le caractère acide ou basique des fonctions de surface.

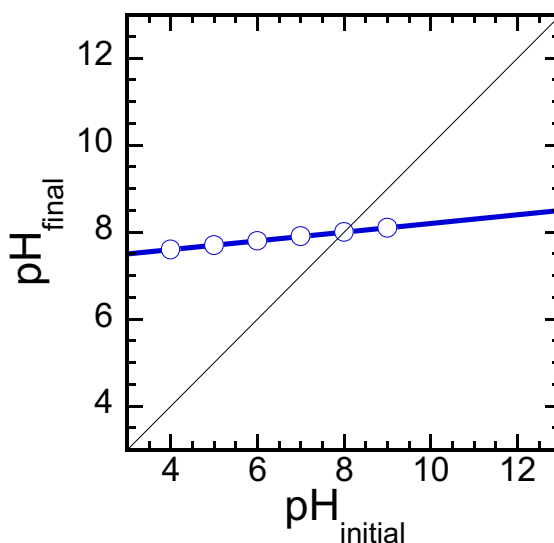


Figure II- 22 : Exemple de la détermination du point isoélectrique.

III.5. Titration des fonctions de surface par la méthode de Boehm

Le pH_i des carbones n'est qu'un indicateur global de la quantité et la nature des fonctions de surface des carbones. On peut trouver des carbones neutres qui possèdent autant de fonction de surface acide que basique, par exemple. Le dosage des fonctions de surface par la méthode de Boehm a pour objectif de doser et d'identifier le type de fonctions de surface présents à la surface du carbone.

La méthode de Boehm [27] repose sur la différence de pK_a des fonctions de surface. En utilisant les agents titrations avec différents K_a (constante d'acidité liée à la force acidité), nous pouvons remonter au type et à la quantité de fonctions de surface acides du carbone. Le dosage des fonctions de surface basique est réalisé en une seule fois par titration avec un acide fort (HCl).

L'échantillon à étudier est mis en solution dans l'une des trois bases suivantes HCO_3Na ($\text{pK}_a = 6,4$), NaCO_3 ($\text{pK}_a = 10,3$) et NaOH ($\text{pK}_a = 15,7$) à 0,1 M (1,5 g de l'échantillon dans 50 ml de solution). Après 12 heures d'agitation dans ces solutions, nous filtrons la solution et nous récupérons la solution filtrée. Un dosage en retour de 20 mL de la solution filtrée est ensuite effectué. A cette fin, une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 M est utilisée. A partir

des courbes de titrages, nous pouvons classer les fonctions acides en trois groupes de force d'acidité décroissante selon la Figure II- 23.

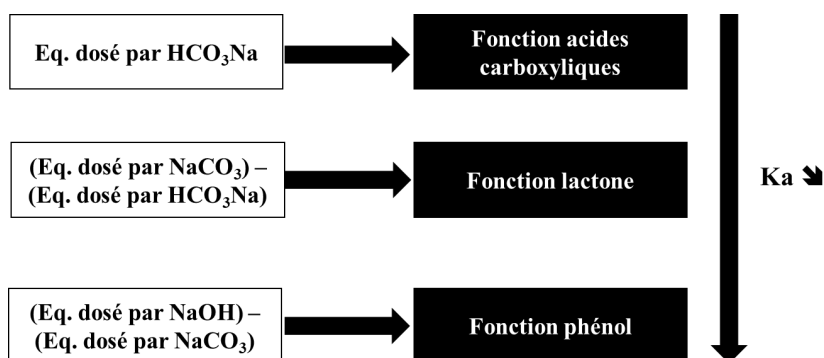


Figure II- 23 : Classification de Boehm [27]

Comme indiqué dans le Chapitre I, les fonctions de surface basiques ont moins d'influence sur la performance des supercondensateurs que les fonctions acides [28]. Pour cette raison, nous titrons l'ensemble des fonctions basiques du carbone avec du HCl à 0,1 M en utilisant la même procédure qu'avant. La quantité de l'acide restant après titration étant dosée par du NaOH à 0,1 M.

III.6. Analyse Thermogravimétrique & Infrarouge

Pour comparer les changements subis par le carbone durant le vieillissement, nous avons combiné des mesures par ATG avec des analyses par spectroscopie infrarouge. Le couplage avec l'IR donne des informations sur la nature des gaz issus de la dégradation des carbones.

Un spectromètre FT-IR Nicolet is10 est connecté à une ATG (Setys Evolution, Setaram) via un module ATG-IR de chez Thermo-Scientifique équipé d'une fenêtre en KBr. Les mesures ATG sont faites sous atmosphère contrôlée (80 % Ar et 20 % O_2), avec un flux de gaz de 40 mL/min. La gamme de température d'analyse est de 20 à 1000 °C, avec une vitesse de chauffage de 5 °C/min. Les mesures par spectroscopie IR sont réalisées toutes les minutes, soit tous les 5 °C.

III.7. Spectroscopie Raman

Des analyses par spectroscopie Raman ont été faites pour étudier les modifications du carbone durant le vieillissement. La Spectroscopie Raman est basée sur le principe d'interaction

vibrationnel (interaction photon, électron et modes de vibration (phonon)), elle donne des informations sur la composition moléculaire et de la structure d'un matériau, typiquement, le carbone plus ou moins amorphe, par exemple.

La spectroscopie Raman se situe dans une gamme d'énergie correspondant aux longueurs d'onde du domaine visible (Figure II- 24). De l'interaction du rayonnements incident (photons) avec le matériau (électrons et phonons) résultent un rayonnement diffusé où l'énergie du rayonnement diffusé ne correspond pas à une transition : $h\nu = E_j - E_i$ qu'on l'appelle Diffusion inélastique (Figure II- 25)

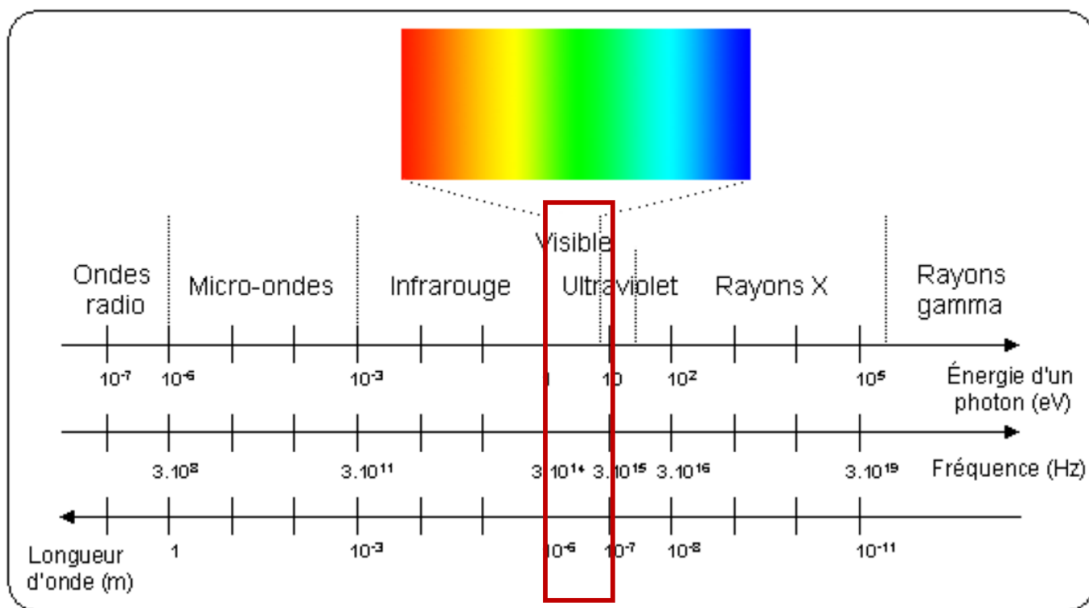
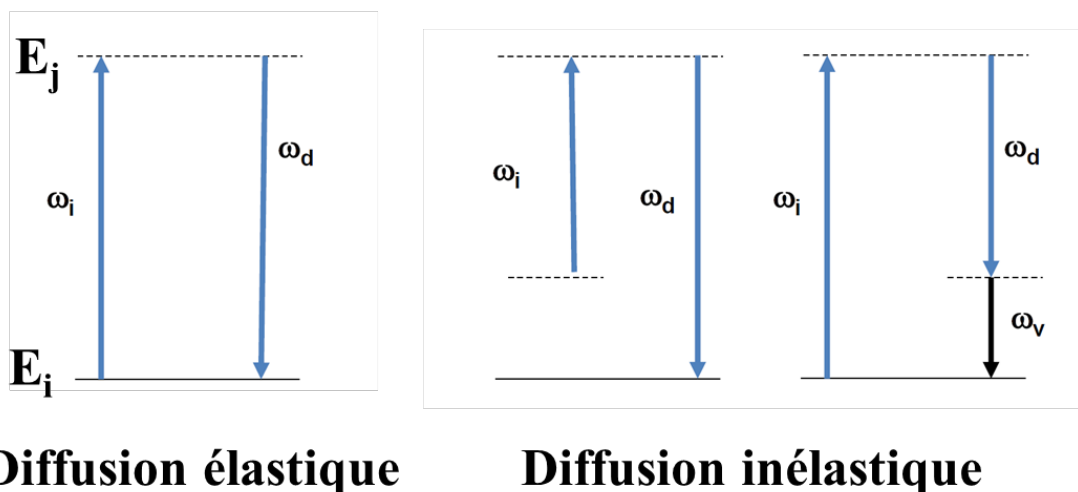


Figure II- 24 : Gamme d'énergie de la spectroscopie Raman dans le cadre rouge.



Diffusion élastique

Diffusion inélastique

Figure II- 25 : Représentation schématique de la diffusion élastique et de la diffusion inélastique.

Cette diffusion inélastique donne des réponses impulsionnelles qui dépend de la susceptibilité $\chi(\omega)$ et de la force $F(\omega)$ selon le modèle classique polarisabilité (oscillateur amorti) :

$$X(\omega) = \chi(\omega) \cdot F(\omega) \quad \text{Eq II- 26}$$

Où la susceptibilité $\chi(\omega)$ est liée aux caractéristiques physiques du matériau et la force $F(\omega)$ correspond à l'énergie de lumière d'incident. La transformée de Fourier permet de transférer ces réponses impulsionnelles en spectre d'intensité en fonction du nombre d'onde.

D'après l'Eq II- 26, le rayonnement diffusé en fonction du rayonnement incident. De façon pratique, pour chaque longueur d'onde utilisée (λ_{laser}), différents modes de vibration (phonons), qu'on l'appelle « Effet résonance », sont observés. Chaque mode de vibration correspond à des bandes différentes. Dans notre cas, nous nous utilisons le laser vert avec une longueur d'onde de $\lambda = 532$ nm.

Les trois informations les plus importantes obtenues par spectroscopie Raman sont : l'intensité de la bande, la position de la bande et le largeur à mi-hauteur de la bande. (Figure II- 26)

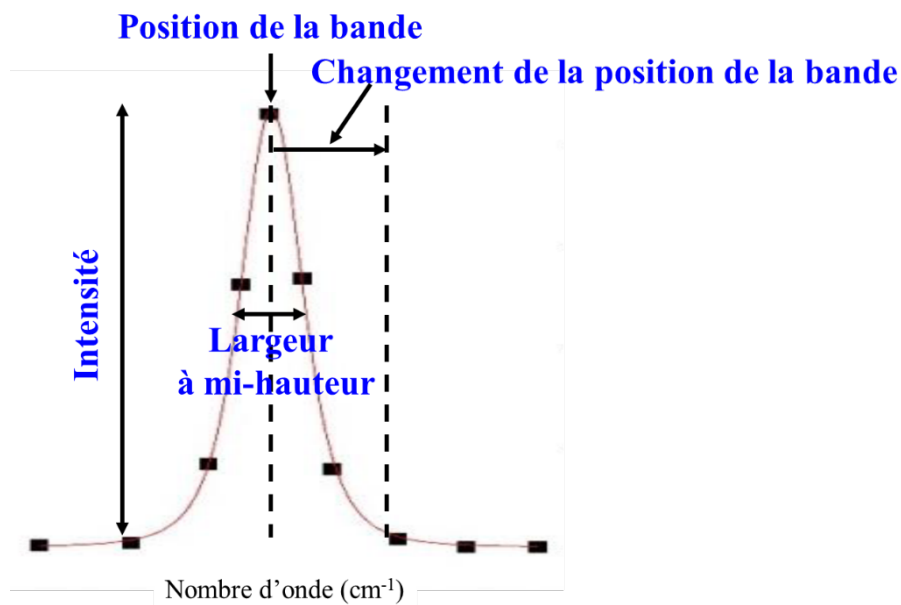


Figure II- 26 : Les informations caractéristiques des matériaux données par un spectroscopie Raman.

Dans nos cas, nous regardons principalement deux modes de vibration phononique : mode élongation E_{1g} et mode respiration dans le plan A_{1g} . (Figure II- 27) Le mode A_{1g} est

interdit dans un graphite parfait, parce que les changements de polarisabilité s'annulent sur un réseau cristallin considéré comme infini. Ce mode finit par se manifester lorsqu'il y a présence de zones de défauts (carbones désordonnés). Pour cette raison, le rapport $\frac{I_D}{I_G}$ est un indicateur de la présence de carbones non graphitiques.

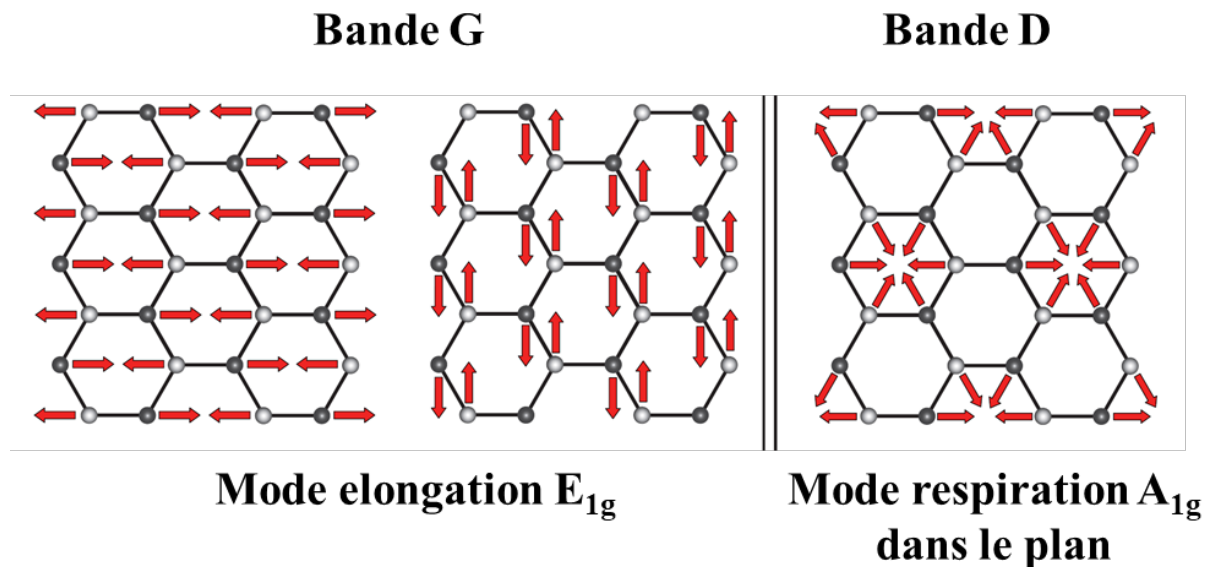


Figure II- 27 : Les principaux modes de vibrations phononiques contribuant aux principales bandes Raman dans le graphène : (a) bande G en mode élongation ; (b) bande D en mode respiration dans le plan [29].

Néanmoins, quand la matériau est principalement amorphe, le rapport $\frac{I_D}{I_G}$ n'est plus pertinent et il est préférable de tenir compte de la largeur à mi-hauteur – celle-ci s'élargit avec l'augmentation le taux de carbones non ordonnés ; elle reste étroite dans le cas contraire. (Figure II- 28). Quant à la position de la bande, elle renseigne sur le mode de vibration.

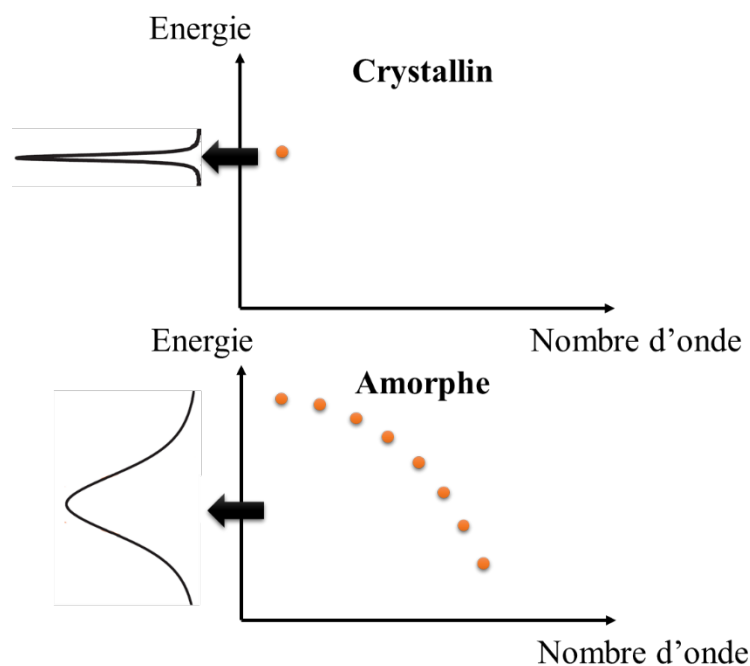


Figure II- 28 : Représentation schématique de l'énergie des rayonnements diffusés en fonction du nombre d'onde et le spectre Raman associé : (a) cas cristallin ; (b) cas amorphe.

L'appareil utilisé pour la spectroscopie Raman est un Labram HR 800 Yvon Jobin de HORIBA YVON JOBIN. Les mesures de Raman ont été faites en utilisant un laser vert avec la longueur d'onde $\lambda = 532$ nm, le nombre de trait de réseau à 600 tr/mm et un objectif 100 \times .

III.8. Analyse par Thermodesorption Programmée couplée à la Spectroscopie de Masse (TPD-MS)

L'analyse TPD-MS a pour objectif de caractériser de façon qualitative et quantitative la chimie de surface des carbones. Cette technique a été utilisée pour comparer les chimies de surface des carbones après vieillissement. Les mesures par TPD-MS ont été réalisées au sein de l'équipe Carbones et Matériaux Hybrides de l'institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M, Direction C. Vix).

Les échantillons sont placés dans un tube en quartz placé dans un four sous vide. La vitesse de chauffage est de 5 °C/min, dans une plage de température comprise entre 25 °C et 900 °C. La température de consigne de 900 °C atteinte, l'échantillon est maintenu à cette température pendant 30 min. Les fonctions de surface libérées sous forme de gaz durant la

rampe de température sont analysées en continu par spectroscopie de masse, ce qui permet de remonter à la composition du gaz.

III.9. Spectroscopie RMN

III.9.1. Principe et fonctionnement

La spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) permet d'étudier la structure locale d'un noyau atomique. Elle repose sur l'interaction entre le moment magnétique d'un noyau atomique μ et un champ magnétique externe. Chaque noyau atomique se caractérise par un spin nucléaire S (rotation de la charge autour de l'axe nucléaire ce qui est caractéristique intrinsèque d'un atome donné). L'équation suivante décrit la relation entre le moment magnétique d'un noyau atomique μ et le spin nucléaire S :

$$\hat{\mu} = \gamma \times \hat{S} \quad \text{Eq II- 27}$$

Où le γ est un rapport gyromagnétique caractéristique de chaque noyau.

Seuls les noyaux dont le spin est non nul peut produire un signal RMN

En l'absence de champ magnétique externe ($B_0 = 0$), les moments de spin individuels de chaque noyau étant distribués aléatoirement, moment magnétique total d'un échantillon est nul (état fondamental).

En présence d'un champ magnétique B_0 ($B_0 \neq 0$), engendre un mouvement de précession de tous les spins nucléaires à une vitesse angulaire $\omega_0 = \gamma B_0$. (Figure II- 29). La fréquence associée est appelée fréquence de Larmor, $\nu_0 = \frac{-\gamma B_0}{2\pi}$.

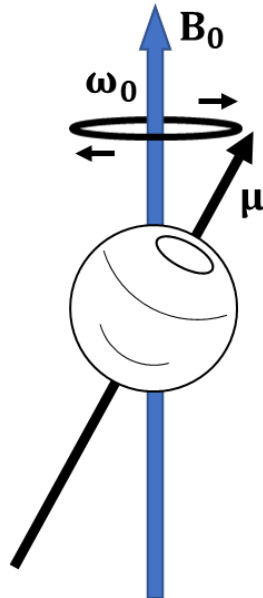


Figure II- 29 : Représentation classique de la précession d'un noyau dans un champ magnétique non nul B_0 .

D'un point de vue énergétique, sous l'effet Zeeman (l'interaction entre le champ magnétique et le spin), le spin, « objet quantique », peut occuper et seulement occuper $2S+1$ états énergétiques (appelé nombre quantique I). L'énergie ΔE entre les différents états de spin est donnée par :

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 \quad \text{Eq II- 28}$$

Avec \hbar la constante de Planck réduite ($h/2\pi$).

Cette différence de l'énergie ΔE est proportionnelle au champ B_0 .

Dans le cas, le spin S égale $\frac{1}{2}$, par exemple le cas du proton ^1H ($S=1/2$), le noyau possède donc deux ($2S + 1 = 2 \times \frac{1}{2} + 1$) état de spin : $+1/2$ et $-1/2$; où les vitesses angulaires se différencient selon l'état de spin (Figure II- 30).

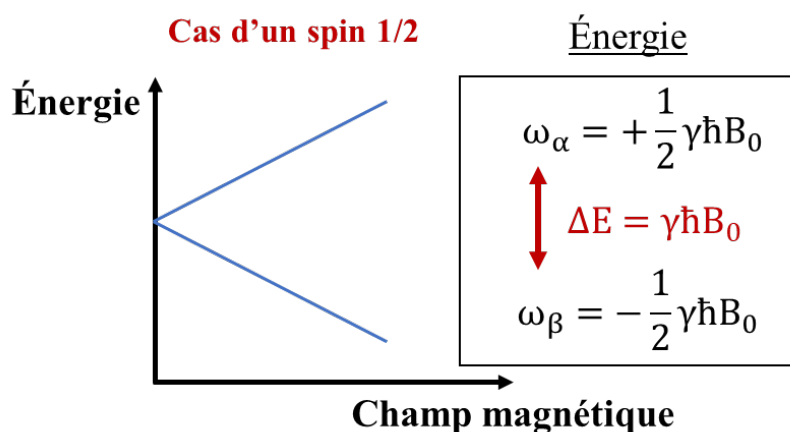


Figure II- 30 : Exemple d'un effet Zeeman dans le cas où le spin égale à 1/2 avec l'explication de la différence de l'énergie.

Par analogie aux autres techniques de spectroscopie, où sont observés des transitions entre les différents états énergétiques, des « sauts » de l'électron entre orbitales différentes ; en RMN, nous observons les « sauts » des moments angulaires du spin nucléaire entre différents niveaux.

Pour provoquer ce « saut » du moment angulaire du spin nucléaire, on perturbe l'état équilibre dans le champ B_0 par une brève impulsion B_1 , perpendiculaire au champ B_0 et balayant une large gamme de fréquences. Lors de la relaxation, le signal mesuré contient des informations sur la fréquence de résonance des noyaux étudiés. Ce signal est analysé par Transformée de Fourier ; un spectre en fréquence est ainsi obtenu.

Généralement, les champs B_0 usuels est de l'ordre de quelques Tesla. La résonance d'un noyau a lieu dans le domaine des ondes radio (radiofréquence, MHz). Nos spectres RMN ont été enregistrés avec spectromètre Avance 500 MHz.

Pour obtenir un signal cumulatif et améliorer la résolution des spectres, l'impulsion est répétée plusieurs fois. La détermination des fréquences de résonance d'un noyau atomique et des temps de relaxation permet de déterminer son environnement.

III.9.2. Le déplacement chimique

Les spectres RMN sont représentés en fonction du déplacement chimique (δ). Il est un rapport entre la fréquence du noyau étudié normalisée par rapport à la fréquence du champ magnétique appliqué :

$$\delta = \frac{f - f_{réf}}{f_0} \quad \text{Eq II- 29}$$

avec :

- f la fréquence du noyau de l'échantillon étudié (Hz)
- $f_{réf}$ la fréquence de résonance du noyau d'un échantillon de référence (Hz)
- f_0 la fréquence du champ appliqué (MHz)

Le déplacement chimique a donc une unité Hz/MHz ce qui lui permet d'exprimer en ppm. La normalisation de la fréquence d'un échantillon à étudier permet de centrer le spectre RMN et de comparer les spectres d'un même noyau entre eux.

III.9.3. Influence de l'environnement du noyau

- **Effet « écran »**

Lorsqu'une molécule est placée dans un champ magnétique, le champ magnétique local ressenti par le noyau va être influencé par son environnement. A ce moment, un effet « écran » va être généré par l'environnement électronique de la molécule. Une densité électronique élevée (ex : RCH_3) autour du noyau réduit le champ réellement ressenti, appelé « blindage » en RMN. Ce phénomène entraîne le décalage du pic de résonance vers des déplacements chimiques plus faibles. Inversement, lorsque la densité électronique du noyau diminue (due à l'augmentation de l'électronégativité de son environnement, ex : RCOOH), le champ magnétique local ressenti augmente, appelé « déblindage », qui entraîne le décalage du pic de résonance vers des déplacements chimiques plus élevés. (Figure II- 31)

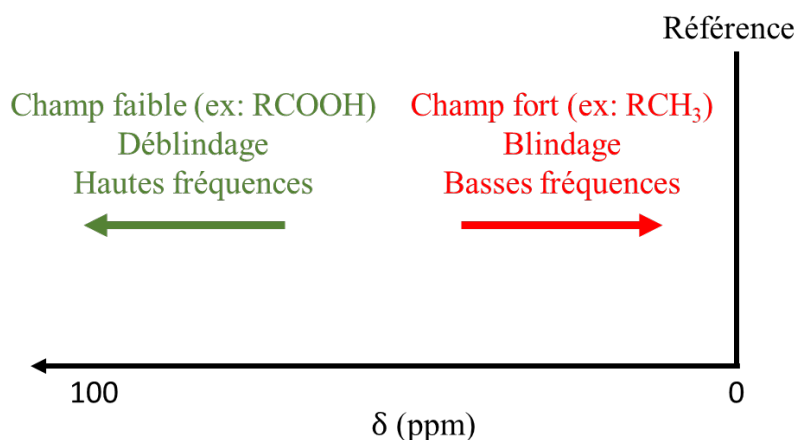


Figure II- 31 : Représentation schématique des résultats du déplacement chimique issue des phénomènes « blindage » et « déblindage ».

- **Couplage scalaire**

Le couplage scalaire ${}^nJ_{ij}$ traduit une interaction entre 2 noyaux i et j biais des liaisons chimiques. Généralement, il s'agit interaction dipôle-dipôle indirecte (dans certain cas ça peut être interaction dipôle-dipôle directe ou même à travers de l'espace). Le couplage scalaire peut être homonucléaire ($J_{HH}\dots$) ou hétéronucléaire (J_{CH} , $J_{CF}\dots$). Le couplage scalaire génère la multiplicité des signaux. Cette multiplicité des signaux dépend du nombre de voisins impliqués dans le couplage et l'état de spin des voisins.

III.9.4. Solvant utilisé

En RMN, les solvants deutérés sont généralement utilisé pour remplacer les solvants contenant du 1H . En effet, les solvants hydrogénés tels que Cl_3CH , CH_3CN , $CH_3-CO-CH_3$, conduisent à un signal important en RMN du 1H étant donné la concentration majoritaire du solvant par rapport à celle de l'échantillon à analyser. Pour éviter cette « saturation » par les signaux du solvant protoné, les solvant deutérés sont très souvent utilisés.

Dans nos études, nous utilisons la méthode RMN pour analyser la variation des électrolytes avant et après le vieillissement électrochimique. Vu l'influence négative en RMN de nos solvant, le solvant CH_3CN est totalement évaporé pour obtenir un sel sans solvant protoné (vieilli électrochimiquement ou neuf). Ce sel est ensuite dissous dans un solvant CD_3CN avec une concentration de 0,1 M pour l'analyse RMN.

Références bibliographiques :

- [1] T. Chen and L. Dai, “Carbon nanomaterials for high-performance supercapacitors,” *Mater. Today*, vol. 16, no. 7, pp. 272–280, Jul. 2013.
- [2] F. Rafik, H. Gualous, R. Gally, A. Crausaz, and A. Berthon, “Frequency, thermal and voltage supercapacitor characterization and modeling,” *J. Power Sources*, vol. 165, no. 2, pp. 928–934, Mar. 2007.
- [3] “Activated Carbon Classification.” [Online]. Available: <http://www.kuraraychemical.com/products/sc/sccarbon.htm>. [Accessed: 16-Oct-2017].
- [4] “Activated Carbon.” [Online]. Available: <http://www.kuraraychemical.com/products/sc/capacitor.htm>. [Accessed: 16-Oct-2017].
- [5] “W-2180-FR-PULSORB RD90 - 08.05.2013-3.” .
- [6] “YAO M325-6.” .
- [7] “W-2170-FR-AquaCarb 607C 14x40 - 10.05.2013-2.” .
- [8] “Acetonitrile 100ppm, product specification.” .
- [9] “gamme Swagelok.” [Online]. Available: <https://www.swagelok.com/fr-fr/catalog/Fittings/Tube-Fittings-and-Tube-Adapters?N=10000212&nrpp=24&language=fr&tab=productTabs&>. [Accessed: 17-Oct-2017].
- [10] “Séparateur NKK TF 4425.” .
- [11] R. de Levie, “On porous electrodes in electrolyte solutions: I. Capacitance effects,” *Electrochimica Acta*, vol. 8, no. 10, pp. 751–780, Oct. 1963.
- [12] M. Itagaki, S. Suzuki, I. Shitanda, and K. Watanabe, “Electrochemical Impedance and Complex Capacitance to Interpret Electrochemical Capacitor,” *Electrochemistry*, vol. 75, no. 8, pp. 649–655, Aug. 2007.
- [13] H. Sun *et al.*, “Three-dimensional holey-graphene/niobia composite architectures for ultrahigh-rate energy storage,” *Science*, vol. 356, no. 6338, pp. 599–604, May 2017.
- [14] R. de Levie, “On porous electrodes in electrolyte solutions—IV,” *Electrochimica Acta*, vol. 9, no. 9, pp. 1231–1245, Sep. 1964.
- [15] C. Portet, P. L. Taberna, P. Simon, and C. Laberty-Robert, “Modification of Al current collector surface by sol–gel deposit for carbon–carbon supercapacitor applications,” *Electrochimica Acta*, vol. 49, no. 6, pp. 905–912, Mar. 2004.

- [16] E. Iwama, P. L. Taberna, P. Azais, L. Brégeon, and P. Simon, “Characterization of commercial supercapacitors for low temperature applications,” *J. Power Sources*, vol. 219, no. Supplement C, pp. 235–239, Dec. 2012.
- [17] Y.-R. Nian and H. Teng, “Nitric Acid Modification of Activated Carbon Electrodes for Improvement of Electrochemical Capacitance,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, no. 8, pp. A1008–A1014, Aug. 2002.
- [18] Y.-R. Nian and H. Teng, “Influence of surface oxides on the impedance behavior of carbon-based electrochemical capacitors,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 540, no. Supplement C, pp. 119–127, Jan. 2003.
- [19] T. Momma, X. Liu, T. Osaka, Y. Ushio, and Y. Sawada, “Electrochemical modification of active carbon fiber electrode and its application to double-layer capacitor,” *J. Power Sources*, vol. 60, no. 2, pp. 249–253, Jun. 1996.
- [20] W. G. Pell, B. E. Conway, and N. Marincic, “Analysis of non-uniform charge/discharge and rate effects in porous carbon capacitors containing sub-optimal electrolyte concentrations,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 491, no. 1, pp. 9–21, Sep. 2000.
- [21] F. Rouquerol, L. LUCIANI, P. Llewellyn, R. Denoyel, and J. Rouquerol, “Texture des matériaux pulvérulents ou poreux - Caractéristiques des matériaux divisés.”
- [22] J. Chmiola, C. Largeot, P.-L. Taberna, P. Simon, and Y. Gogotsi, “Desolvation of Ions in Subnanometer Pores and Its Effect on Capacitance and Double-Layer Theory,” *Angew. Chem.*, vol. 120, no. 18, pp. 3440–3443, Apr. 2008.
- [23] K. S. W. Sing, “Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 57, no. 4, pp. 603–619, 1985.
- [24] M. Thommes *et al.*, “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, 2015.
- [25] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, “Adsorption of Gases in Multimolecular Layers,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, Feb. 1938.
- [26] J. Jagiello and J. P. Olivier, “2D-NLDFT adsorption models for carbon slit-shaped pores with surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation,” *Carbon*, vol. 55, pp. 70–80, Apr. 2013.
- [27] H. P. Boehm, “Chemical Identification of Surface Groups,” in *Advances in Catalysis*, vol. 16, Supplement C vols., D. D. Eley, H. Pines, and P. B. Weisz, Eds. Academic Press, 1966, pp. 179–274.

- [28] A. Yoshida, I. Tanahashi, and A. Nishino, “Effect of concentration of surface acidic functional groups on electric double-layer properties of activated carbon fibers,” *Carbon*, vol. 28, no. 5, pp. 611–615, Jan. 1990.
- [29] R. Beams, L. G. Cançado, and L. Novotny, “Raman characterization of defects and dopants in graphene,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 27, no. 8, p. 083002, 2015.

Chapitre III : Caractérisation des carbones et tests électrochimiques de vieillessement de cellules de supercondensateurs

I. Introduction

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés au vieillissement de cellules de supercondensateurs assemblées avec quatre types différents de carbones activés. La première cellule est un supercondensateur commercial de la société Maxwell, qui utilise le carbone poreux YP-50F de la société Kuraray.

Nous disposons également de trois autres carbones que nous avons utilisés pour réaliser des cellules de supercondensateurs de laboratoire. Ces carbones sont des carbones bas coûts utilisés pour le traitement de l'eau (dépollution/purification). Ces différents carbones ont été caractérisés avant utilisation par différentes méthodes pour déterminer la structure, la texture, la composition et la concentration des fonctions de surface. Ces carbones ont ensuite été utilisés pour préparer des électrodes ensuite assemblées dans des cellules swageloks (voir le Chapitre II – méthode d'assemblage) pour réaliser des supercondensateurs de laboratoire. Ces cellules ont été soumises à des tests électrochimiques de vieillissement en mode calendaire (voir ci-dessous), au cours desquels sont mesurées les variations de la capacité et de la résistance. Le critère de fin de test retenu est une perte de capacité de 50 % et/ou une augmentation de résistance de 500 %. Ces critères sont très différents de ceux utilisés dans l'industrie avec des cellules commerciales (une perte de 20 % de la capacité et une augmentation de la résistance de 20 %) ; cela est lié au fait que nous utilisons des cellules de laboratoire qui ne permettent pas d'atteindre une qualité aussi élevée que celle atteinte sur les lignes de production industrielles (en termes de contrôle de la teneur en eau par exemple).

II. Le vieillissement d'un supercondensateur Maxwell

II.1. Protocole de vieillissement

Le supercondensateur Maxwell [10 F ; 2,7 V] a été vieilli par un test calendaire, comme décrit dans le Chapitre II partie II.1. La tension maximale appliquée est de 2,5 V, afin de rester dans les mêmes conditions de vieillissement que les autres cellules. Le courant de charge-décharge appliqué est de 50 mA/F.

II.2. Supercondensateur Maxwell [10 F ; 2,7 V]

Le supercondensateur Maxwell utilisé est une cellule BCAP0010 P270 T01 de 10 F et de tension nominale 2,7 V. Le test a été limité à 600 cycles de vieillissement, ce qui représente une durée de 300 jours.

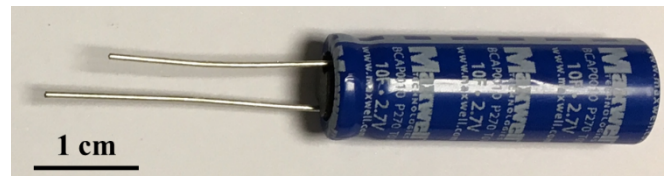


Figure III- 1 : Photo d'un supercondensateur Maxwell BCAP0010 P270 T01 [10 F ; 2,7 V].

II.3. Vieillissement électrochimique du supercondensateur Maxwell [10 F ; 2,7 V]

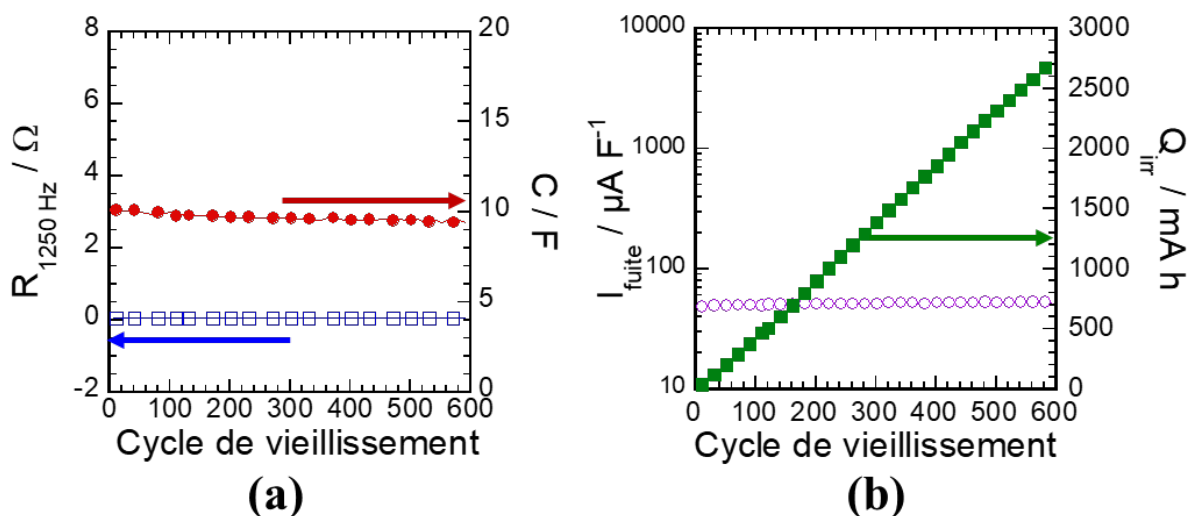


Figure III- 2 : Caractérisation électrochimique du Maxwell BCAP0010 P270 T01 : (a) évolution de la résistance ($R_{1250 \text{ Hz}}$) et de la capacité (C) durant le vieillissement ; (b) évolution du courant de fuite (I_{fuite}) et de la charge irréversible totale (Q_{irr}).

Sur la Figure III- 2 (a) est montrée la variation de la résistance mesurée à 1250 Hz ($R_{1250 \text{ Hz}}$) et la capacité (C) de la cellule en fonction du nombre de cycles. La résistance et la capacité ne varient quasiment pas au cours du vieillissement. La charge irréversible totale (Q_{irr})

augmente de façon continue et le courant de fuite (I_{fuite}) reste constant vers $40 \mu A.F^{-1}$ ($3 \mu A.F^{-1}$ selon leur *datasheet*). L'augmentation linéaire de la charge irréversible totale avec le nombre de cycles (Figure III- 2 (b)) est cohérente avec l'absence de variation du courant de fuite, confirmant une absence de vieillissement.

Les Cycles Galvanostatiques (GC) montrent une légère diminution du temps de charge et de décharge après les cycles de vieillissement, en maintenant cependant un rendement faradique constant très proche de l'unité. (Figure III- 3 (a)) C'est en accord avec la légère diminution de capacité (-5 %) observée sur la Figure III- 2 (a). Les mesures par Spectroscopie d'Impédance Électrochimique (SIE) visibles en Figure III- 3 (b) confirment la légère diminution de la capacité (à 5 mHz, l'impédance partie imaginaire ($-Z''$) a augmenté après le vieillissement) ainsi que la faible augmentation de la résistance interne (Figure III- 3 (b)).

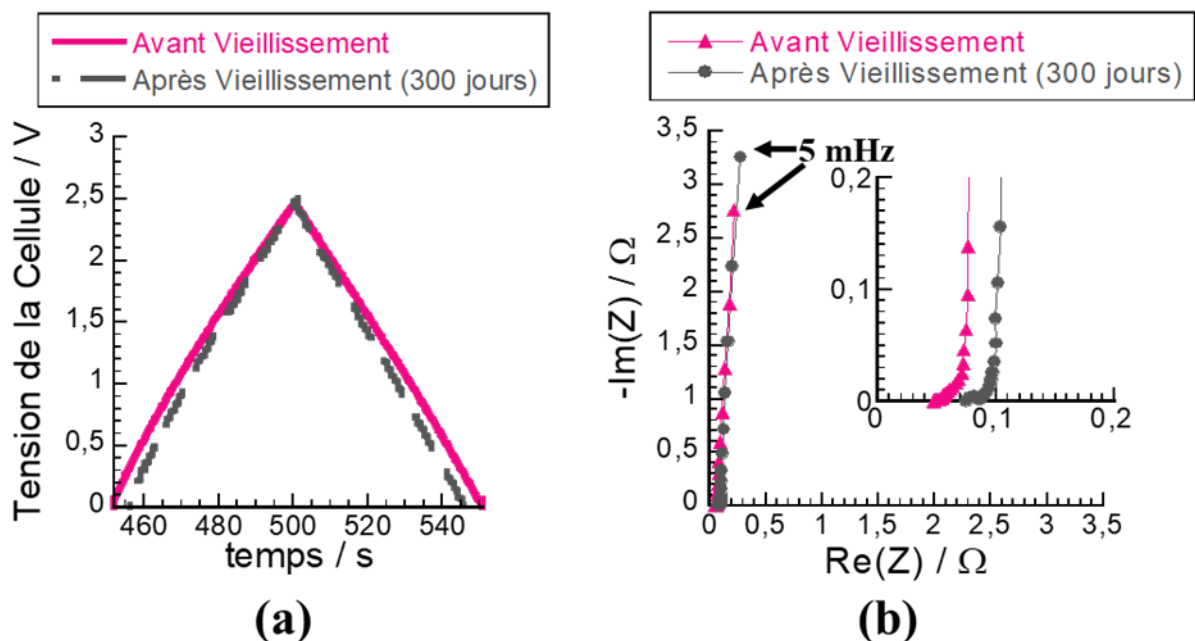


Figure III- 3 : Comparaison avant et après vieillissement du Maxwell BCAP0010 P270 T01 : (a) Cycle Galvanostatique avant et après vieillissement ; (b) L'SIE avant et après vieillissement.

L'Éfficacité Coulombique ($EC\%$) du cyclage galvanostatique est mesurée sur le dernier point de l'étape de *check-up* (Figure III- 5). Elle se stabilise à une valeur de 100,1 % durant le vieillissement (Figure III- 4). Cette valeur de rendement légèrement supérieure à 100 % est due à l'étape de « *floating* » qui permet au système de compléter la charge par rapport au régime dynamique ; ces charges sont ensuite restituées lors de la décharge suivante.

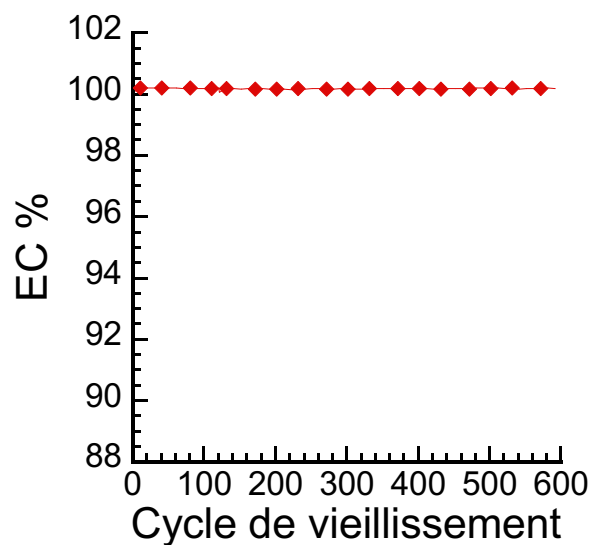


Figure III- 4 : Variation de l'Éfficacité Coulombique ($EC\%$) durant le vieillissement du Maxwell BCAP0010 P270 T01.

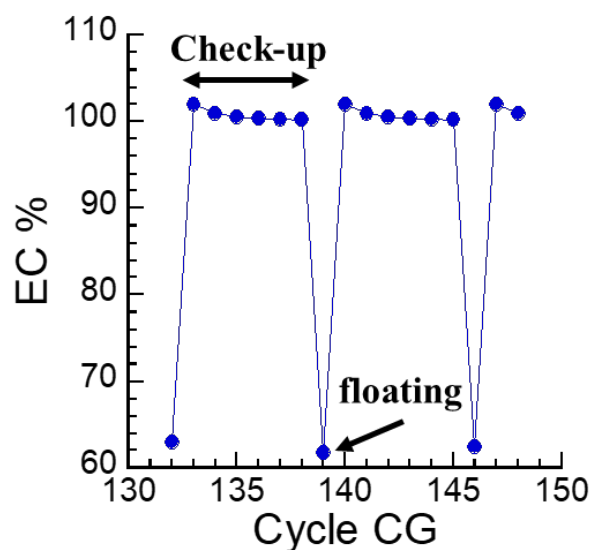


Figure III- 5 : La variation d'Éfficacité Coulombique ($EC\%$) en fonction du nombre de cycles galvanostatiques (CG).

La Figure III- 5 montre tout d'abord que lors du « *floating* », l' $EC\%$ chute vers 60 % où $EC_{floating}\% = \frac{Q_{décharge}}{Q_{charge} + Q_{floating}}$, du fait de la quantité de charge $Q_{floating}$ passée durant le maintien potentiostatique qui diminue l' $EC_{floating}\%$. Ce $Q_{floating}$ comprend une partie de charge réversible et une partie de charge irréversible, cette dernière correspondant à l'intégration du courant de fuite stabilisé sur le temps de *floating* (Figure III- 6). Ensuite, durant l'étape de

contrôle (*check-up*) durant laquelle sont faites les cycles galvanostatiques, les charges réversibles sont restituées.

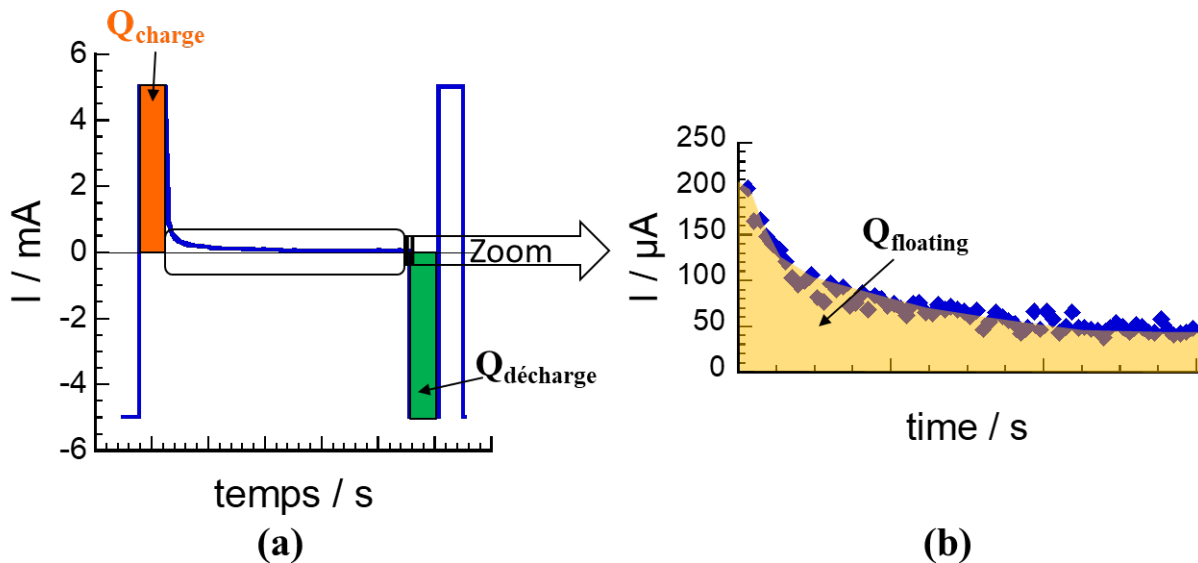


Figure III- 6 : Illustration de la variation du courant de l'étape *floating* : (a) l'intégrale du début et de la fin d'une étape *floating* donne Q_{charge} et $Q_{décharge}$; (b) l'intégrale du *floating* donne la charge du *floating* $Q_{floating}$.

Le rendement coulombique de la cellule Maxwell BCAP0010 P270 T01 est très proche de 100 % quelle que soit la durée du test de vieillissement.

II.4. Conclusions du vieillissement électrochimique du supercondensateur Maxwell

Le supercondensateur Maxwell BCAP0010 P270 T01 [10 F ; 2,7 V] ne présente pas de dégradation significative au cours des 600 cycles (300 jours) de vieillissement.

La résistance série équivalente, la capacité, ainsi que le courant de fuite n'évoluent pas ou presque pas, seule une légère diminution de la capacité a été observée (-5 %). Hormis, une légère augmentation de la résistance haute fréquence et de l'impédance à basse fréquence, les mesures par SIE n'ont pas révélé un quelconque phénomène de vieillissement, tel qu'une augmentation de la résistance ionique des électrodes. Le rendement coulombique de la cellule reste constant tout au long du test de vieillissement, proche de 100 %.

Les mesures réalisées sur le supercondensateur commercial Maxwell serviront d'éléments de référence et de comparaison avec les cellules assemblées au laboratoire.

III. Caractérisations des carbones poreux

Nous allons présenter ici les caractéristiques des carbones que nous avons identifiés comme candidats pour le remplacement des carbones poreux commerciaux. Ces caractéristiques sont d'une part les données fournies par les fabricants (pureté et teneurs en différents éléments), mais nous avons également réalisé des mesures de surfaces spécifiques et de porosité par adsorption de gaz ainsi que des analyses des fonctions de surfaces par titration chimique.

III.1. Pureté des carbones

Les teneurs en eau des carbones ont été détectés par Analyse Thermogravimétrique (ATG) ; la présence d'eau correspond à la perte de masse entre la température ambiante et 150 °C (Chapitre II partie III.1). Les pourcentages de cendres des carbones sont également déterminés par ATG selon la méthode décrite dans le Chapitre II partie III.1. La teneur des cendres (éléments chimiques étrangers) a été mesurée par Spectroscopie de Fluorescence X.

Tableau III- 1 : Pourcentages d'eau et taux de cendres des carbones, mesurés par ATG

Nom du Carbone	YP-50F (Réf) [1] [2]	Chemviron [3]	Eurocarb [4]	Aquacarb [5]
Eau (%m) [fournisseur]	3 [≤ 3]	2 [5]	4 [< 12]	4 [10]
Taux de cendres (%m) [fournisseur]	1 [< 1]	10 [2]	5 [< 6]	1 [< 1]

Les résultats d'analyse ATG sont présentés dans le Tableau III- 1. Les valeurs mesurées sont assez proches des données fournisseurs. Les carbones YP-50F et Aquacarb contiennent tous deux très peu d'eau et un faible taux d'impuretés (cendres). Le carbone Chemviron et le carbone Eurocarb ont des teneurs en cendres plus élevées.

Pour déterminer le taux et la composition des cendres, 20 grammes de carbone sont chauffés légèrement au-dessus de la température de dégradation du carbone (déterminée par

ATG) à 800 °C pendant 12 heures. Les cendres obtenues sont présentées sur les images de la Figure III- 7.

Les analyses par Fluorescence X sont faites après oxydation complète du carbone. Les quantités d'éléments étrangers sont présentées en ppm (partie par million).

Seuls sont présentés les éléments détectés dans les cendres dont le pourcentage est supérieur à 1000 ppm. (Figure III- 7). Ces éléments proviennent principalement – ces carbones étant d'origine végétale – des sols de culture. Pour le YP-50F, 1 %m de cendres a été obtenue après oxydation complète, correspondant à 7600 ppm de silicium. Le reste est constitué de soufre, de potassium et d'aluminium dont la quantité totale est inférieure à 1000 ppm. Les 1 %m de cendres du carbone Aquacarb se répartissent en éléments de type soufre, calcium, silicium et sodium. Mis à part le soufre, ces éléments présentent une activité électrochimique très limitée dans les domaines de potentiels étudiés ; ils ne sont pas *a priori* néfastes pour le bon fonctionnement des électrodes. Les deux derniers carbones ont un taux de cendres élevé (10 %m pour Chemviron et 5 %m pour Eurocarb), mais possèdent en particulier un pourcentage atomique en fer non négligeable, ce qui pourra présenter *a priori* un risque de vieillissement accéléré de ces carbones. Les analyses des cendres du carbone Chemviron contiennent d'autre part un taux important d'aluminium pouvant également s'avérer préjudiciable en termes de stabilité en vieillissement. Parmi ces différents carbones, le YP-50F est celui possédant le plus faible taux de cendres, majoritairement à base de Si, possiblement sous forme de SiO₂, composé inerte du point de vue électrochimique.



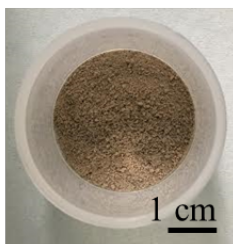
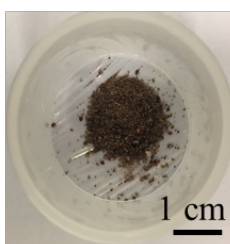
YP-50F	Chemviron	Eurocarb	Aquacarb
			
Si 7600 ppm	Al 37000 ppm Si 23000 ppm Fe 17000 ppm	Si 10500 ppm Ca 7000 ppm Fe 6500 ppm Na 6000 ppm K 5500 ppm	Ca 2300 ppm S 1600 ppm Na 1500 ppm Si 1400 ppm

Figure III- 7 : Composition élémentaire des cendres obtenues après oxydation complète des charbons actifs : compositions atomiques (> 1000 ppm) analysées par Fluorescence X.

III.2. Surface spécifique et distribution de tailles des pores des carbones

Les surfaces spécifiques, les volumes poreux, et les distributions des tailles des pores des carbones ont été analysées par adsorption-désorption de gaz Argon à 77 K. Les isothermes d'adsorption-désorption des carbones et leurs surfaces spécifiques sont donnés dans la Figure III- 8. L'isotherme du Chemviron se rapproche le plus de la Classification l'IUPAC type I (b) (Chapitre II, partie III.3.1), ce qui signifie la présence de pores sur une gamme plus large (inférieur ou égale à 2,5 nm). Les carbones YP-50F, Eurocarb et Aquacarb ont des isothermes proches du type I (a) (voir Chapitre II, partie III.3.1). D'après ces isothermes, tous les carbones sont majoritairement microporeux. Les surfaces spécifiques des carbones ont été calculées en utilisant les modèles NLDFT, en association avec un modèle géométrique *Slit Pore* (pore en fente, référence carbon-ar-87, NLDFT, standardslit de chez Micromeritics). Les carbones analysés peuvent être classés dans l'ordre décroissant suivant : S_w (YP-50F) > S_w (Chemviron) > S_w (Aquacarb) > S_w (Eurocarb).

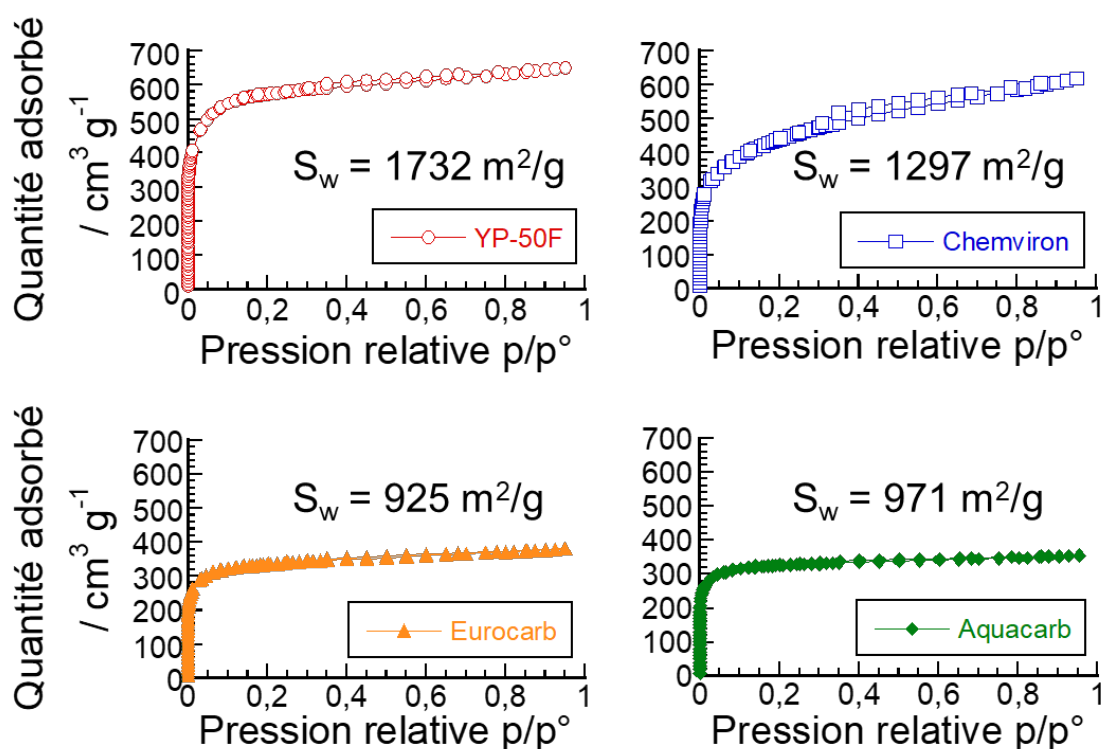


Figure III- 8 : Les isothermes d'adsorption-désorption des carbones et leurs surfaces spécifiques.

La distribution de taille de pore des carbones est calculée en utilisant les mêmes modèles (NLDFT, pores en fente) ; les résultats sont présentés en Figure III- 9. Les carbones YP-50F, Eurocarb et Aquacarb sont des microporeux ayant la grande majorité de leur volume poreux dans une gamme de pores inférieure à 2 nm ; le YP-50F montre une petite contribution de mésopores (6 %vol.). Le carbone Chemviron présente un volume mésoporeux plus conséquent (34 %). En résumé, les carbones sont majoritairement microporeux et seuls le Chemviron présente une légère contribution mésoporeuse.

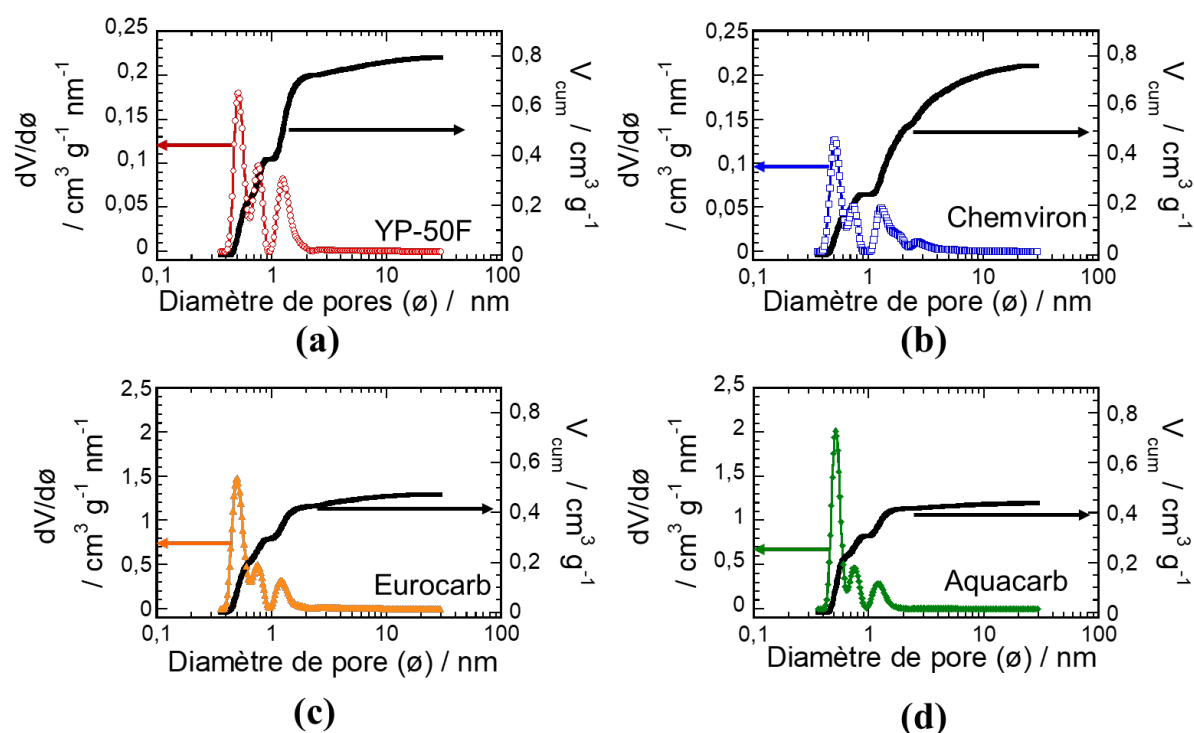


Figure III- 9 : Distribution de tailles de pores (PSD, en couleur) et de volume cumulé (noir) des carbones : (a) YP-50F ; (b) Chemviron ; (c) Eurocarb ; (d) Aquacarb.

Tableau III- 2 : Volume cumulé des micropores et des mésopores et leur répartition relative.

Nom du Carbone	YP-50F (Réf) [1] [2]	Chemviron [3]	Eurocarb [4]	Aquacarb [5]
Volume cumulé des micropores (cm^3/g)	0,72	0,5	0,42	0,42
Volume cumulé des mésopores (cm^3/g)	0,05	0,26	0,05	0,02
Pourcentage de micropores (%)	94	66	90	95
Pourcentage de mésopores (%)	6	34	10	5

Dans le Tableau III- 2 sont reportés plus précisément le volume microporeux et mésoporeux pour chaque type de carbone. Il est possible de remarquer que c'est le Chemviron qui possède le pourcentage relatif de mésopores le plus important.

III.3. Mesure du point isoélectrique (PIE)

Le point isoélectrique (PIE) a été mesuré en utilisant la méthode expérimentale décrite en détail dans le Chapitre II. En bref, 0,15 g de charbon actif sont mis en suspension dans une solution de NaCl à 0,01 mol.L⁻¹ (50 ml) à différents pH. Le pH de la suspension est mesuré après 12 heures d'agitation. Sur la Figure III- 10 sont présentés le pH obtenu après 12 heures (pH_{12 h}) pour chaque charbon actif en fonction du pH initial de la solution. L'intersection des droites obtenues avec la droite où pH₀ = pH_{12 h} donne les valeurs de pH_i pour lesquelles la charge de surface du carbone est nulle, puisque le pH des solutions n'est pas modifié.

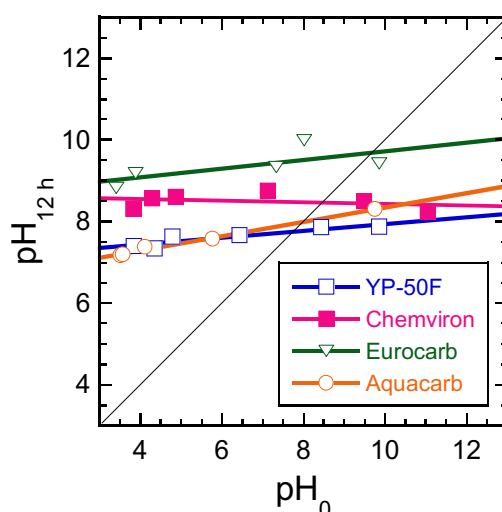


Figure III- 10 : Résultats d'analyse du PIE des carbones.

Tableau III- 3 : Les pH des carbones au point isoélectrique.

Nom du carbone	pH _i	pH (datasheet)
YP-50F	7,8	7-10
Chemviron	8,5	8-10
Eurocarb	9,9	8-10
Aquacarb	7,9	6-8

Les pH des carbones aux points isoélectriques sont donnés dans le Tableau III- 3. D'après ce tableau, les carbones sont tous plutôt basiques, l'Eurocarb étant le plus basique avec un $pH_i \sim 10$ et le YP-50F le moins basique avec un $pH_i \sim 8$. Afin d'avoir une meilleure détermination de la nature des fonctions de surface, une titration a été réalisée par la méthode de Boehm.

III.4. Les fonctions de surface du carbone : titration par la méthode de Boehm

Les fonctions de surface des carbones ont été dosées par la méthode de Boehm, selon la procédure décrite dans le chapitre II partie III.5. En résumé, la méthode de Boehm consiste à titrer les fonctions de surfaces, ayant des pK_a différents, grâce à l'utilisation de différentes solutions basiques de plus en plus fortes, dans le cas des fonctions acides de surface, ou par l'utilisation d'un acide fort, dans le cas des fonctions basiques. Les titrants sont ajoutés en excès et les quantités de fonctions de surface par unité de gramme de carbone sont obtenues par dosage retour (voir Chapitre II).

Tableau III- 4 : Les résultats d'analyses du titrage de Boehm où la quantité et le type de fonctions de surface sont détaillés.

Nom du carbone	Quantité de fonctions de surfaces
YP-50F	Phénols=0,087mmol/g Bases = 0,274 mmol/g
Chemviron	Phénols = 0,333mmol/g Bases =0,233 mmol/g
Eurocarb	Bases = 0,372 mmol/g
Aquacarb	Acide Carboxylique = 0,056 mmol/g Phénols = 0,227 mmol/g Bases = 1,333 mmol/g

Dans le Tableau III- 4 sont présentés les résultats de cette analyse. Il est possible de voir que le carbone Eurocarb possède uniquement des fonctions de surface basiques, ce qui est en

accord avec la valeur du pH au point isoélectrique ($\text{pH}_i \sim 10$). Le carbone YP-50F a majoritairement des fonctions basiques avec quelques fonctions acides de type phénoliques, ce qui semble être cohérent avec la valeur de PIE mesurée précédemment. Les carbones Aquacarb et Chemviron (Calgon Carbon Corporation) ont les quantités de fonctions acides les plus élevées (voir Tableau III- 4), principalement des fonctions de type phénol.

En résumé, les carbones analysés présentent des fonctions de surface majoritairement basiques. Même si les fonctions phénoliques sont qualifiées d'acide par cette méthode d'analyse, le pK_a du phénol est proche de 10. Cette méthode ne permet pas de discriminer le type de fonctions basiques présentes à la surface des charbons actifs mais uniquement leur quantité totale. En reliant les deux analyses, celle du PIE et celle de Boehm, il est néanmoins possible de supposer que les fonctions basiques impliquées sont moins fortes pour le YP-50F et l'Aquacarb que pour le Chemviron et l'Eurocarb. Seules des analyses par TPD-MS sont susceptibles d'apporter des informations complémentaires.

IV. Performances des carbones alternatifs en cellule de laboratoire

Les cellules de supercondensateur assemblées avec le carbone YP-50F et avec les trois carbones alternatifs sont d'abord caractérisées par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique puis par Voltammétrie Cyclique. L'électrolyte utilisé est composé d'acétonitrile contenant < 10 ppm d'eau (99,9 %, Extra Dry, AcroSealTM, ACROS OrganicsTM) et $\text{Et}_4\text{N}^+\text{BF}_4$ (1,5 M) comme sel. En complément de cette étude, des courbes stationnaires de polarisation ont été effectuées afin de déterminer la tension maximale de cellule.

IV.1. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique des cellules de supercondensateur assemblées à partir des différents charbons actifs

Sur la Figure III- 11 sont représentés les diagrammes de Nyquist obtenus par SIE des différentes cellules ; cellules utilisant des électrodes à base des charbons actifs YP-50F, Chemviron, Eurocarb et Aquacarb. Les mesures ont été effectuées avant la séquence de vieillissement et serviront de points de comparaison. Globalement, l'ensemble des charbons actifs présentent une signature électrochimique typiquement capacitive.

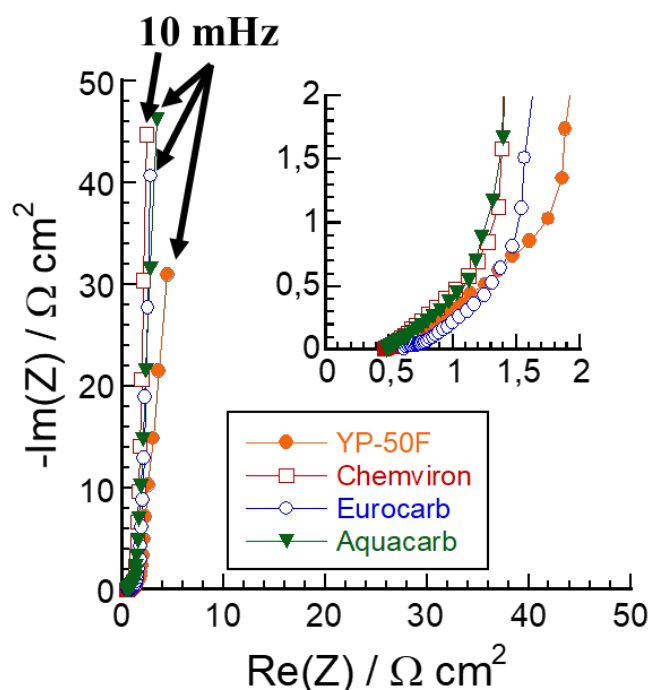


Figure III- 11 : Résultats d'analyse de Spectroscopie Electrochimique d'Impédance du supercondensateur YP-50F et des supercondensateurs à base des carbones alternatifs.

D'après les résultats obtenus, l'impédance à 10 mHz étant la plus faible pour le supercondensateur YP-50F, sa capacité est la plus élevée. Ceci peut être expliqué par la plus grande surface spécifique du charbon actif YP-50F (Figure III- 8). En revanche, les autres charbons actifs – Eurocarb, Chemviron et Aquacarb – ne peuvent être départagés clairement. Concernant, les résistances séries équivalentes, aussi bien celle à haute fréquence (R_S) que celle à moyenne fréquence – résistance ionique de l'électrode –, l'ensemble des charbons actifs présentent des valeurs du même ordre de grandeur (Tableau III- 5). Seule la résistance ionique du YP-50F semble être légèrement supérieure ; peut-être la structure poreuse de ce carbone pourrait expliquer cette différence.

Tableau III- 5 : Résistances mesurées à partir de la Spectroscopie Electrochimique d'impédance des supercondensateurs assemblés au laboratoire :

Carbone utilisé	YP-50F (Réf) [1] [2]	Chemviron [3]	Eurocarb [4]	Aquacarb [5]
R_S ($\Omega \text{ cm}^2$)	0,5	0,5	0,6	0,5
$R_{ionique}$ ($\Omega \text{ cm}^2$)	1,2	0,9	0,9	0,8

IV.2. Performance en Voltammétrie Cyclique (CV)

- Voltammétrie Cyclique en deux électrodes

Sur la Figure III- 12 est sont présentés les voltammogrammes obtenus pour les cellules de supercondensateur assemblées avec les différents carbons actifs. Ces résultats confirment les observations par l'impédance : les supercondensateurs à base de carbone YP-50F ou avec du carbone alternatif montrent tous un comportement purement capacitif. Le supercondensateur YP-50F possède la plus grande capacité, les capacités des carbones alternatifs sont assez proches.

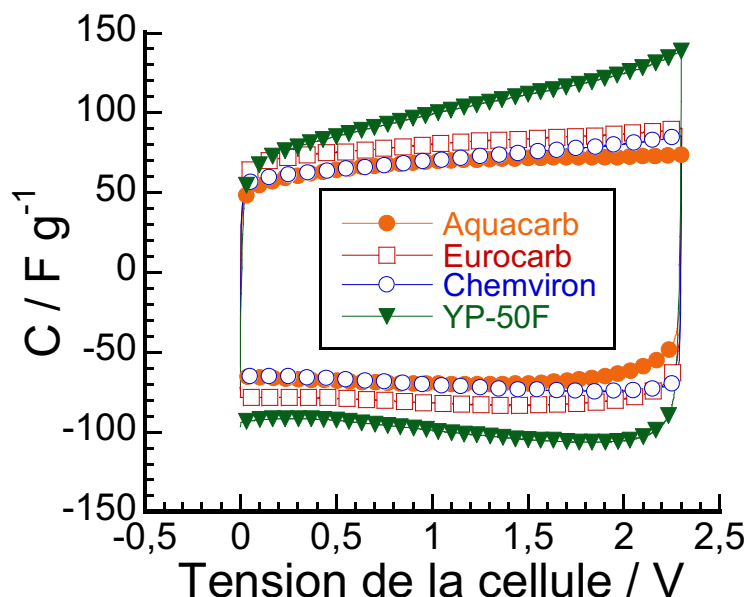


Figure III- 12 : Résultats d'analyse de la Voltammétrie Cyclique du supercondensateur YP-50F et des supercondensateurs à base des carbones alternatifs en deux électrodes.

Contrairement à tous les autres carbones de notre test, le YP-50F possède une forme assez caractéristique : le voltammogramme est symétrique mais la capacité augmente avec la tension de cellule. Selon Kimizuka *et al.*[6], ce comportement est observé pour certains carbones donnant un voltammogramme en trois électrodes de type *butterfly shape*, pouvant être expliqué selon certains par une zone de charge d'espace dans le carbone [7] et/ou par un effet d'électro-mouillage du carbone [8].

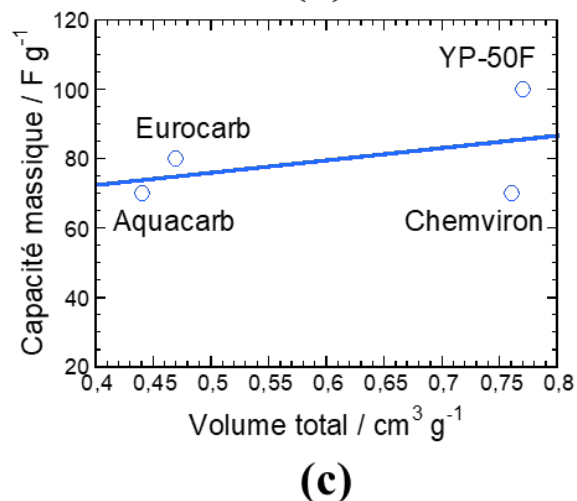
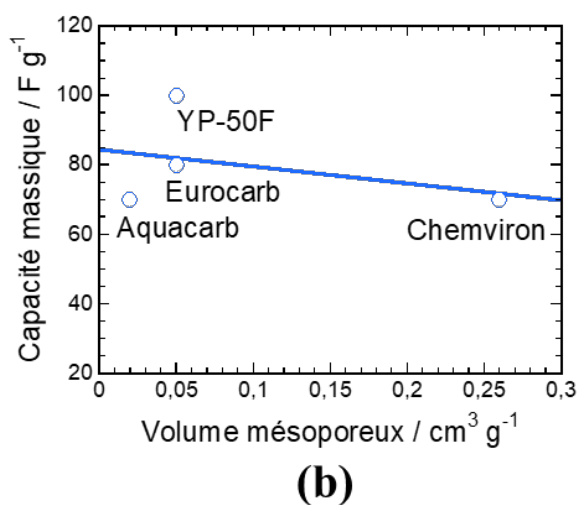
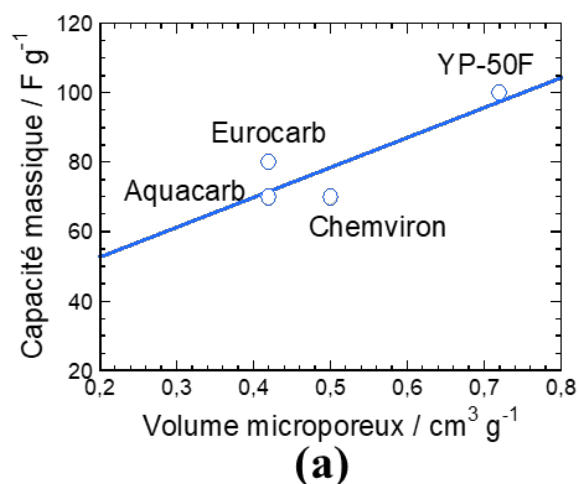


Figure III- 13 : Capacité massique des supercondensateurs versus le volume massique des pores : (a) capacité massique en fonction du volume microporeux ; (b) capacité massique en fonction du volume mésoporeux ; (c) capacité massique en fonction du volume total.

Tableau III- 6 : Capacités mesurées par la Voltammétrie Cyclique du supercondensateur YP-50F et des supercondensateurs à base des carbones alternatifs.

Carbone utilisé	YP-50F (Réf) [1] [2]	Chemviron [3]	Eurocarb [4]	Aquacarb [5]
Capacité du supercondensateur (F/g)	100±5	70±5	80±5	70±5

Dans le Tableau III- 6 sont reportés les capacités massiques obtenues à partir des voltammogrammes. Il est possible de constater que les supercondensateurs à base des carbones Chemviron et Aquacarb possèdent la même capacité, inférieure à celles de l’Eurocarb et du YP-50F, alors même que la surface spécifique du carbone Chemviron est supérieure à celle de l’Aquacarb et de l’Eurocarb. Cependant, comme il est possible de le voir sur les Figure III- 13– et dans le Tableau III- 2 – le taux de mésopores est plus important pour le Chemviron que pour les autres charbons actifs. Il apparaît également, d’après la Figure III- 13 que la capacité massique mesurée pour chaque carbone est liée au volume microporeux.

- **Voltammétrie Cyclique en trois électrodes**

La Figure III- 14 montre les CV de cellules à trois électrodes, soit dans notre étude une cellule à deux électrodes à laquelle une pseudo-électrode de référence est ajoutée, celle-ci permettant de suivre l’évolution du potentiel de chaque électrode. Comme précédemment, l’ensemble des carbones présentent tous une signature électrochimique capacitive. Toutefois, l’expérience permettant de discriminer la contribution de chaque électrode, il apparaît plus clairement la forme en *butterfly shape* déjà observée pour le YP-50F mais également pour le Chemviron. Ce phénomène est certainement lié au fait que ce sont les deux carbones présentant le volume microporeux le plus important, en particulier des pores dont le diamètre moyen est proche de celui des ions non solvatés.

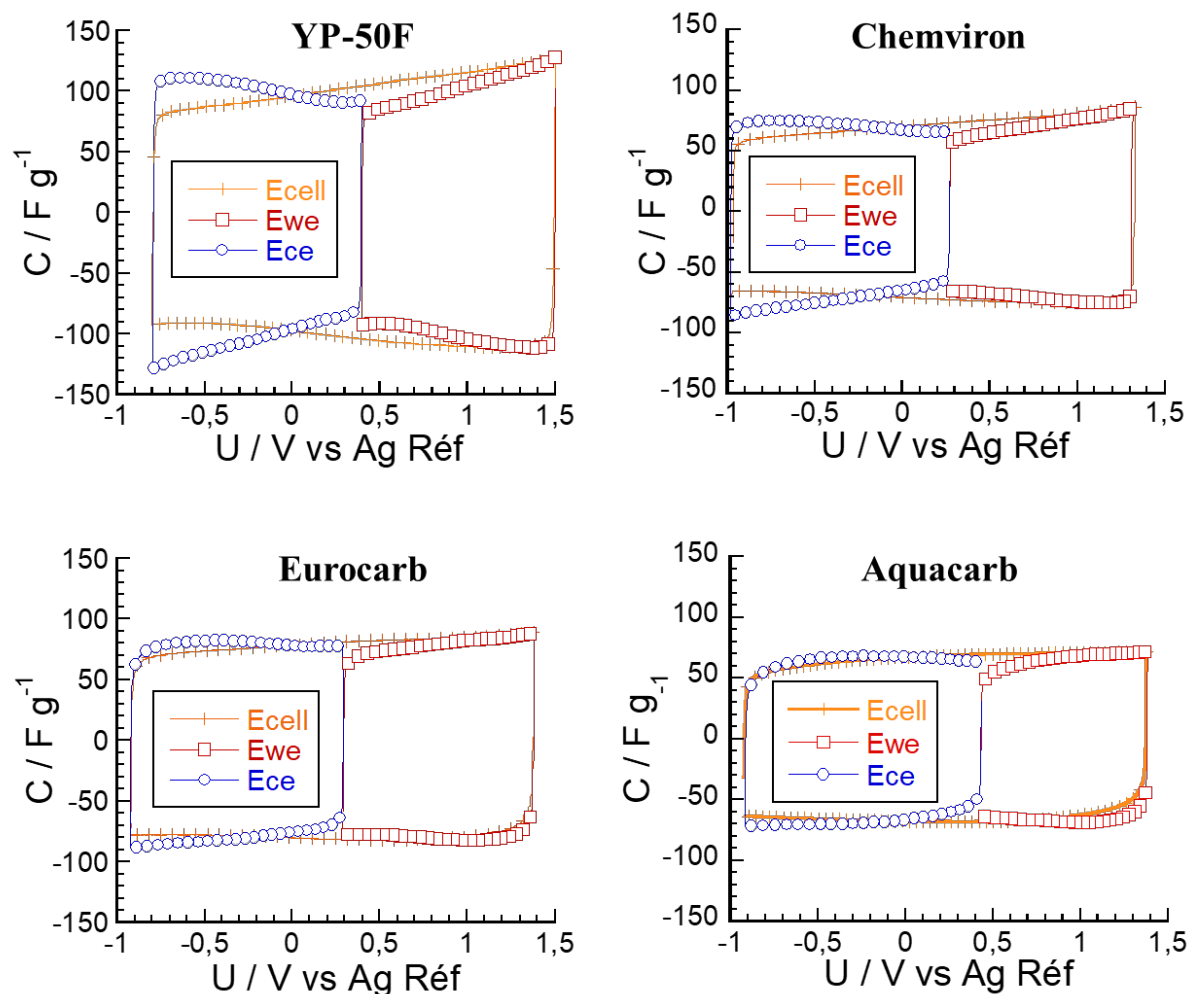


Figure III- 14 : Résultats d'analyse de la Voltammétrie Cyclique du supercondensateur YP-50F et des supercondensateurs à base des carbones alternatifs avec l'électrode de référence en Ag : E_{cell} CV de la cellule entier, E_{we} CV de l'électrode travail (électrode positive), E_{ce} CV de la contre-électrode (électrode négative).

IV.3. Mesure de la tension limite par chronoampérométrie

En utilisant la méthode indiquée dans le Chapitre II, une courbe i - V a été mesurée en reportant le courant stationnaire pour différentes tensions de cellule (entre 0 et 3,5 V) ; le courant stationnaire correspond au courant de fuite. Pour ce faire, il est appliqué une tension (en V) de cellule $V_i = V_{i-1} + 0,1$ entre 0 et 3,5 V. Après 120 s, le courant stationnaire est mesuré (Figure III- 15).

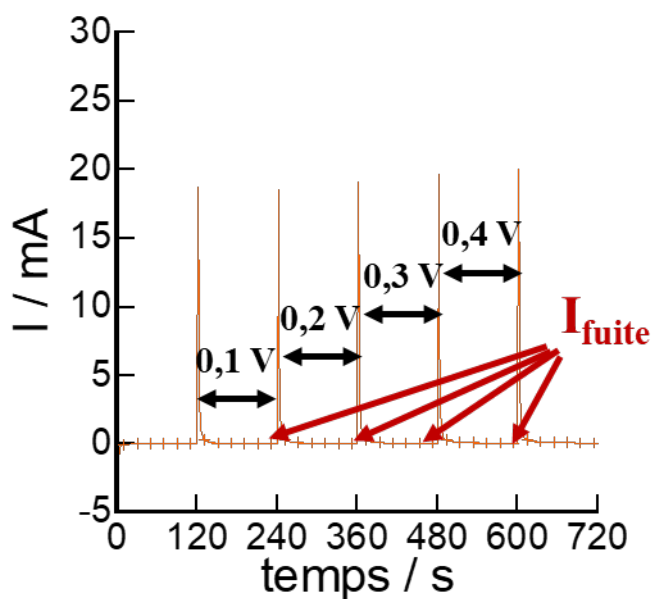


Figure III- 15 : Démonstration de la mesure de courant de fuite pour chaque valeur de tension appliquée.

Le courant de fuite I_{fuite} mesuré ici est la partie faradique irréversible, correspondant aux réactions parasites se déroulant à l'électrode. Les différentes valeurs de courant de fuite sont reportées sur la Figure III- 16 en fonction de la tension appliquée. Les courbes sont tracées en représentation de Tafel, d'où sont obtenus le coefficient de transfert de charge (α) ainsi que le courant d'échange (i°) (Eq III- 1) :

$$\log(i) = \log(i^\circ) + \frac{\alpha F}{2,3RT} \Delta V \quad \text{Eq III- 1}$$

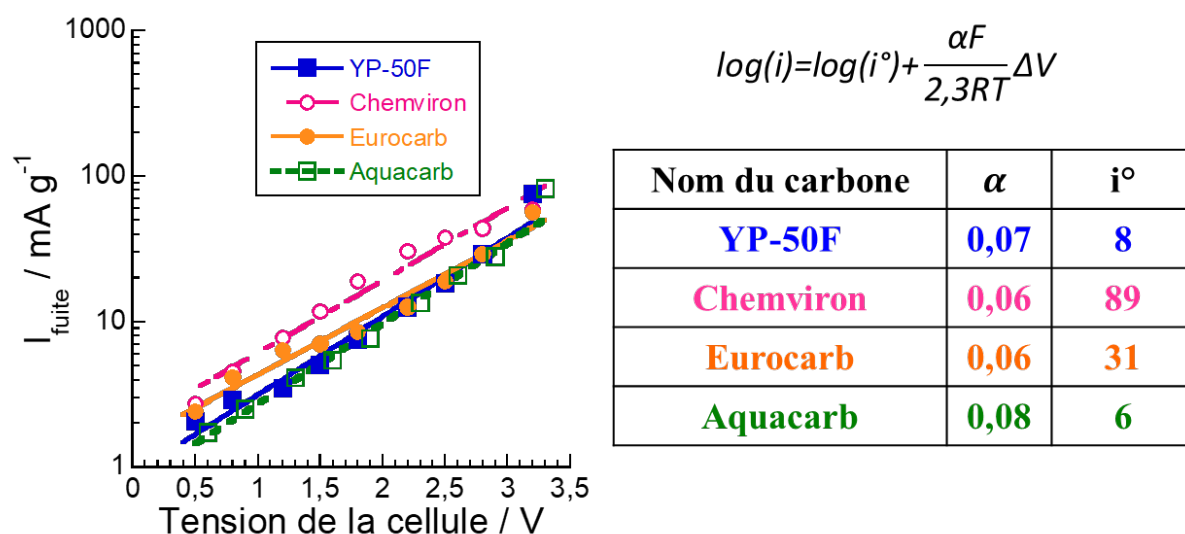


Figure III- 16 : Variation de courant de fuite (I_{fuite}) en fonction de la tension appliquée et résultats des coefficients de transfert et de courant d'échange.

Cette première analyse ne permet donc pas d'identifier clairement l'existence d'une réaction électrochimique parasite pouvant entraîner un vieillissement des carbones, comme par exemple l'existence d'une navette électrochimique ou autres impuretés électroactives. D'ailleurs, plus le pourcentage d'impuretés d'éléments chimiques (impuretés électroactives) est élevé, plus le courant de fuite i° est grand (Tableau III- 1 et Figure III- 16). Seule une évolution progressive des carbones au cours des séquences de vieillissement pourra *a priori* être responsable d'une dégradation de la capacité et/ou de la résistance de cellule.

V. Variation de la capacité et de la résistance de cellules de laboratoire au cours du vieillissement

Dans cette partie, le vieillissement de cellules de supercondensateurs assemblées avec le carbone YP-50F et les trois carbones alternatifs va être étudié. Pour avoir une première évaluation du comportement en vieillissement des différents carbones, nous allons nous intéresser dans un premier temps à la variation de la résistance $R_{1250\text{ Hz}}$ et de la capacité C en fonction du nombre de cycles de vieillissement. Également, les mesures réalisées sur des cellules de laboratoire assemblées avec le carbone YP-50F (carbone utilisé dans la cellule Maxwell commerciale testée précédemment) constitueront notre référence. Les tests de

vieillissement ont été reproduits sur trois cellules différentes et sont représentatifs du vieillissement des carbones dans nos conditions d'assemblage et de tests.

Les mécanismes de vieillissement de ces carbones seront étudiés en détail dans les Chapitres IV et V.

V.1. Électrodes de carbone YP-50F

La Figure III- 17 (a) montre la variation de la résistance et de la capacité d'une cellule assemblée avec des électrodes de carbone YP-50F en fonction du nombre de cycles de vieillissement. La résistance R_{1250Hz} et la capacité C du supercondensateur YP-50F se dégradent de façon monotone avec le temps. Le vieillissement a été arrêté au 250^{ème} cycle, soit après 3000 heures de *floating*. Après le vieillissement, la capacité a diminué d'environ 40 % et la résistance a augmenté de 1000 %, confirmé par les cycles galvanostatiques avant et après le vieillissement (Figure III- 17 (b)). D'après le critère de durée de vie que nous avons défini pour nos cellules de laboratoire (50 % de diminution de la capacité ou 500 % d'augmentation de la résistance), le supercondensateur YP-50F a une durée de vie d'environ 150 cycles de vieillissement, soit 1800 heures en *floating*, ce qui correspond à deux mois et demi. Malgré l'utilisation de la même matière active (carbone YP-50F) que celle utilisée dans la cellule commerciale (Maxwell BCAP0010 P270 T01), cette cellule de laboratoire a une durée de vie plus courte. Cette différence, attendue, est liée principalement à la qualité de l'étanchéité. Les cellules commerciales sont conditionnées dans des boîtiers en aluminium soudés, tandis que l'herméticité de nos cellules de laboratoire est assurée par le vissage de cellules swagelok. Même si elle reste de très bonne qualité, l'étanchéité de nos cellules reste moins performante, et on ne peut exclure la présence de traces d'eau liées à un échange avec l'air ambiant, cette reprise en eau accélérant le vieillissement. Nous allons donc prendre comme référence, pour nos tests de vieillissement, la cellule de laboratoire assemblée avec le carbone YP-50F, utilisé dans les supercondensateurs commerciaux, qui est représentative de nos conditions d'assemblage et de tests.

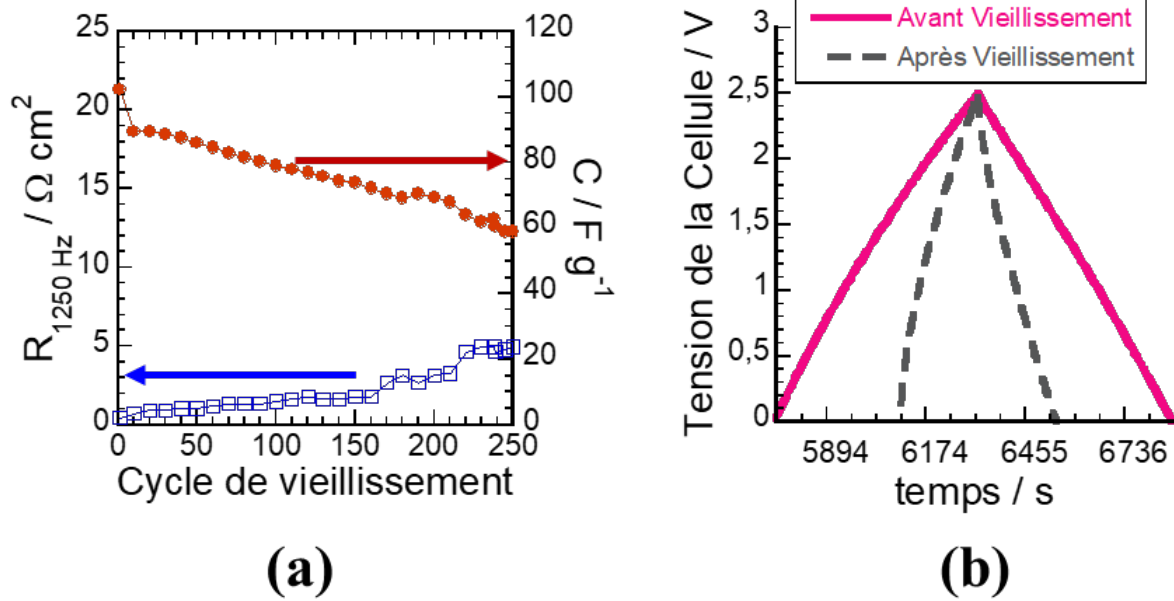


Figure III- 17 : (a) : Variation de la capacité et de la résistance de la cellule assemblée avec des électrodes de carbone YP-50F en fonction du nombre de cycles de vieillissement. (b) : Comparaison des courbes de charge-décharge galvanostatique avant et après vieillissement de la cellule.

V.2. Électrodes de carbone Chemviron

La Figure III- 18 (a) montre la variation de la résistance et de la capacité d'une cellule assemblée avec des électrodes de carbone Chemviron en fonction du nombre de cycles de vieillissement. Ici, seule la résistance $R_{1250\text{ Hz}}$ du supercondensateur Chemviron augmente ; la capacité reste constante durant le vieillissement. Le vieillissement a été arrêté au 63^{ème} cycle, soit après 756 heures de *floating*. Après le vieillissement, la résistance a augmenté de 6000 %, confirmé par les cycles galvanostatiques avant et après le vieillissement (Figure III- 18 (b)). D'après les critères de durée de vie que nous avons définis pour nos cellules de laboratoire (50 % de diminution de la capacité ou 500 % d'augmentation de la résistance), le supercondensateur a une durée de vie d'environ 45 cycles de vieillissement, soit 540 heures en *floating*, correspondant à 22 jours. Malgré sa courte durée de vie par rapport au YP-50F, le carbone de référence, la capacité reste stable durant le vieillissement. La comparaison des cycles en charge-décharge galvanostatique montre clairement que la pente ne varie pas

(capacité) mais que la chute de tension est importante en début de charge ou de décharge (résistance) après vieillissement.

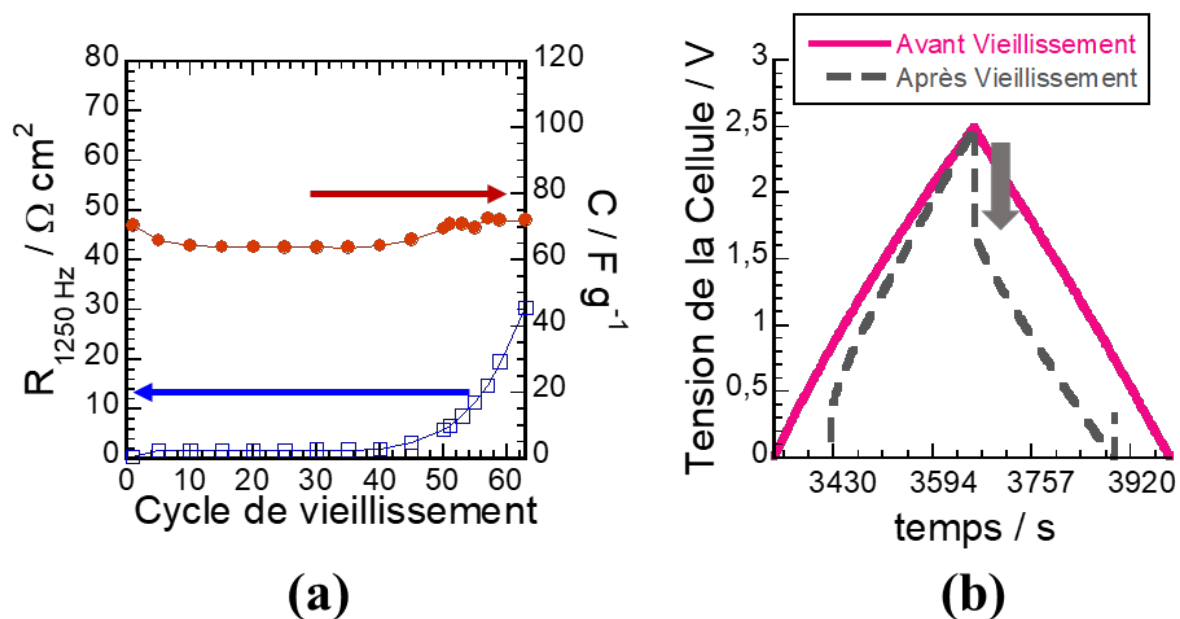


Figure III- 18 : Variation de la capacité et de la résistance de la cellule assemblée avec des électrodes de carbone Chemviron au cours du vieillissement (a) et des cycles de charge-décharge galvanostatique avant et après vieillissement (b).

Au travers de ces deux exemples, il apparaît clairement qu'il existe deux types de mécanismes de vieillissement : une augmentation de la résistance et de la capacité pour le YP-50F, une augmentation de la résistance seule pour le Chemviron.

Dans le Chapitre suivant, les mécanismes de vieillissements de ces deux carbones seront analysés plus finement.

V.3. Électrodes de carbone Eurocarb

Sur la Figure III- 19 (a) sont présentées les variations de la résistance et de la capacité d'une cellule assemblée avec du carbone Eurocarb en fonction du nombre de cycles de vieillissement. La variation de la résistance $R_{1250\text{ Hz}}$ et de la capacité C du supercondensateur Eurocarb se dégradent de façon monotone, comme dans le cas du YP-50F. Le vieillissement a été arrêté au 300^{ème} cycle, soit après 3600 heures de *floating*. Après le vieillissement, la capacité

a diminué d'environ 65 % et la résistance a augmenté de 400 %, confirmé par les cycles de charge-décharge galvanostatiques avant et après le vieillissement (Figure III- 19 (b)). D'après les critères de fin de vie définis pour nos cellules de laboratoire (50 % de la diminution de capacité ou 500 % de l'augmentation de la résistance), le supercondensateur Eurocarb a une durée de vie d'environ 250 cycles de vieillissement, soit 3000 heures en *floating*, ce qui est équivalent à environ trois mois. Ceci montre une durée de vie plus longue que celle du supercondensateur YP-50F. Cependant, comme mentionné précédemment, compte tenu de la qualité d'étanchéité de nos cellules, la comparaison des mécanismes de vieillissements nous donnera plus d'informations sur les performances des supercondensateurs.

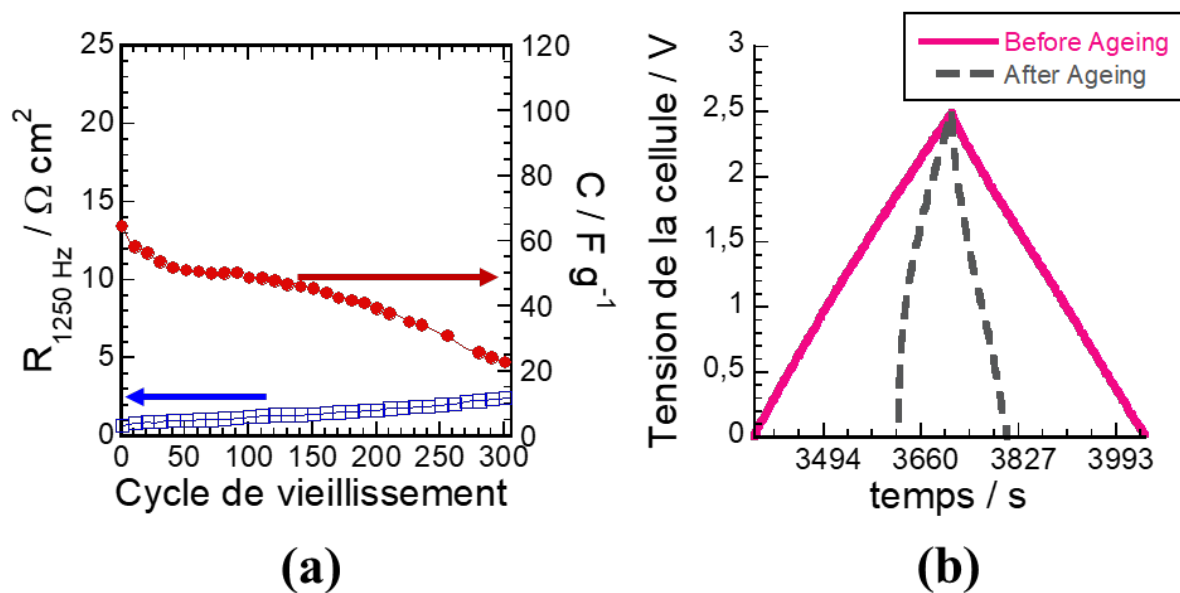


Figure III- 19 : Variation de la capacité et de la résistance de la cellule assemblée avec des électrodes de carbone Eurocarb au cours du vieillissement (a) et des cycles de charge-décharge galvanostatique avant et après vieillissement (b).

V.4. Électrodes de carbone Aquacarb

La Figure III- 20 (a) montre la variation de la résistance et de la capacité d'une cellule assemblée avec du carbone Aquacarb en fonction du nombre de cycles de vieillissement. La variation de la résistance $R_{1250\text{ Hz}}$ et de la capacité C du supercondensateur Aquacarb montre une tendance très similaire à celle du supercondensateur à base du carbone Eurocarb. Les cycles galvanostatiques avant et après vieillissement montrent aussi cette similarité avec le

supercondensateur Eurocarb : le temps de charge et de décharge raccourcit ; la partie capacitive devient courbée après vieillissement (Figure III- 20 (b)). Comme le carbone précédent, il est observé une forte similarité de comportement, au cours du vieillissement, entre le carbone de référence, YP-50F et l'Aquacarb. Les études de mécanismes de vieillissement nous aiderons à comprendre en détail leurs différences et/ou leurs similarités.

Le vieillissement du système Aquacarb a été arrêté au 180^{ème} cycle, soit après 2160 heures de *floating*. Après le vieillissement, la capacité a diminué d'environ 68 % et la résistance a augmenté de 350 %. D'après le critère de durée de vie que nous avons défini pour nos cellules de laboratoire (50 % de diminution de la capacité ou 500 % d'augmentation de la résistance), le supercondensateur Aquacarb a une durée de vie d'environ 140 cycles de vieillissement (1680 heures en *floating*, soit environ deux mois).

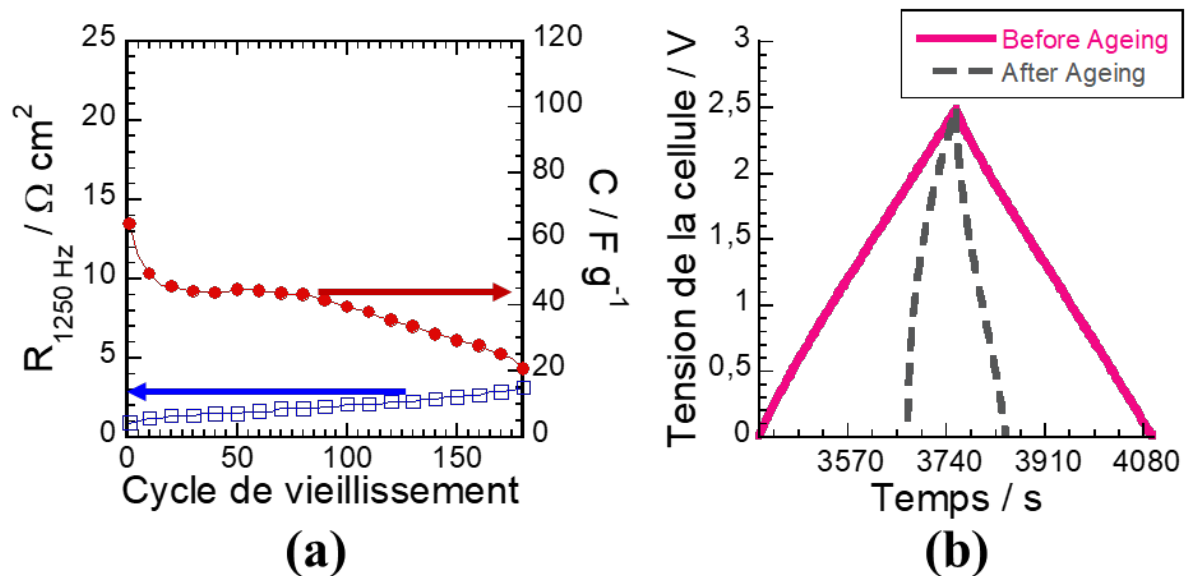


Figure III- 20 : Variation de la capacité et de la résistance de la cellule assemblée avec des électrodes de carbone Aquacarb au cours du vieillissement (a) et des cycles de charge-décharge galvanostatique avant et après vieillissement (b).

V.5. Premier bilan des tests de vieillissement effectués sur les différents charbons actifs : YP-50F, Chemviron, Eurocarb et Aquacarb

Le vieillissement du supercondensateur à base du carbone YP-50F montre une diminution de la capacité et une augmentation de la résistance de façon monotone. Malgré

l'utilisation de la même matière active (carbone YP-50F), cette cellule de laboratoire a une durée de vie plus courte que le Maxwell BCAP0010 P270 T01. Cette différence est due à la qualité d'étanchéité de nos cellules d'assemblage, d'où la nécessité de comparer la cellule de laboratoire assemblée avec le carbone YP-50F (utilisé dans les supercondensateurs commerciaux) avec les cellules de laboratoire assemblées avec des carbones alternatifs.

Les premiers résultats en vieillissement montrent deux modes de vieillissement : (1) une dégradation simultanée de la résistance (augmentation) et de la capacité (diminution) du YP-50F, de l'Eurocarb et de l'Aquacarb ; (2) une dégradation de la résistance seule avec une capacité restant stable au cours du vieillissement, comme il a été observé dans le cas du Chemviron. C'est pourquoi, dans le Chapitre IV, les études des mécanismes de vieillissement seront limitées à celles des carbones YP-50F et Chemviron.

Cette analyse sera complétée dans un second temps, dans le Chapitre V, par celle des carbones Eurocarb et Aquacarb, afin de déterminer leurs similarités et/ou leurs différences vis-à-vis du YP-50F en particulier, dont le comportement en vieillissement se rapproche le plus.

VI. Analyses post-mortem des cellules de laboratoire

Nous pouvons remarquer une grande différence, en termes de durée de vie, entre un supercondensateur commercial et un supercondensateur assemblé au laboratoire en cellule swagelok. Pour tenter de comprendre ces différences, nous avons faits des études post-mortem des cellules de laboratoire. Pour les cellules vieilles, nous avons constaté un changement notable au niveau de l'électrolyte qui prend une coloration jaune – l'électrolyte initial étant incolore et transparent – pour les cellules assemblées avec les carbones YP-50F, Chemviron, Eurocarb et Aquacarb (Figure III- 21).

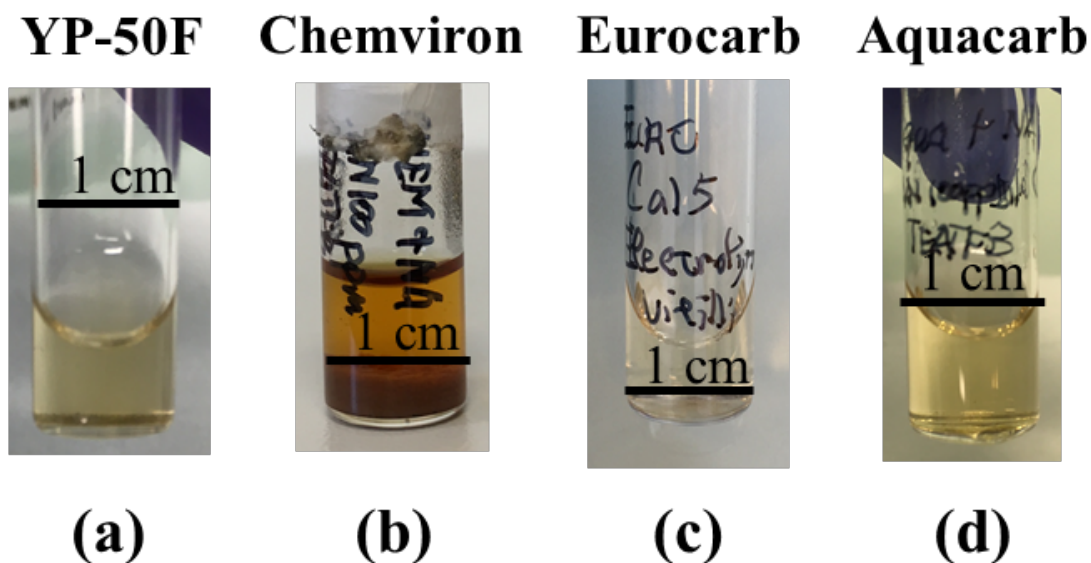


Figure III- 21 : Électrolytes prélevés après les vieillissements électrochimiques : (a) électrolyte du supercondensateur YP-50F ; (b) électrolyte du supercondensateur Chemviron ; (c) électrolyte du supercondensateur Eurocarb ; (d) électrolyte du supercondensateur Aquacarb.

Ce changement de couleur de l'électrolyte a également été observé indirectement par Kötzt *et al.* [9] à l'extérieur du boîtier, après découpe d'un supercondensateur commercial Maxwell (série BCAP0350) vieilli, comme il est possible de le voir sur la photo de la Figure III- 22. Malheureusement, Kötzt *et al.* n'ont pas commenté plus avant ce phénomène.



Figure III- 22: Photo d'un supercondensateur Maxwell série BCAP0350 après un vieillissement à 3,0 V, 70 °C pendant 200 h [9].

Ce changement de couleur du sel a été également constaté dans nos conditions de test : le sel ayant cristallisé après ouverture du boîtier passe d'une teinte blanche (supercondensateur de gauche sur la Figure III- 23) à une teinte blanc cassé (supercondensateur de droite sur la Figure III- 23). Les supercondensateurs comparés sont des systèmes commerciaux de Maxwell de format D, série BCAP0350 E270 (350 F, 2,7 V). Celui qui a été vieilli a subi un *floating* à 2,7 V, à 60 °C pendant 5760 heures.

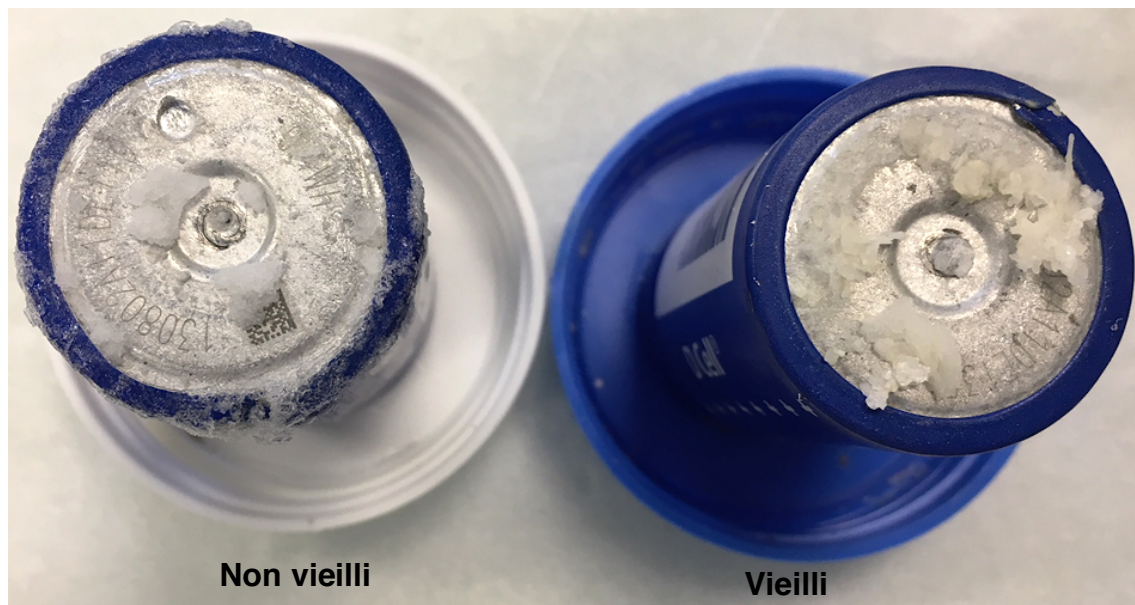


Figure III- 23: Photo des deux supercondensateurs Maxwell BCAP00350 E270 : non vieilli électrochimiquement à gauche et vieilli électrochimiquement à droite.

S'agissant d'un supercondensateur de 350 F, le vieillissement en *floating* a été réalisé au centre de recherche Lardy chez Renault s.a.s qui dispose de moyens d'essais adaptés à ce type de format de cellule. Sur la Figure III- 24 sont présentées les variations de la capacité et de la résistance série équivalente de ce supercondensateur. On observe que le changement de teinte semble consécutif à une dégradation des caractéristiques électriques de la cellule, comme il a été observé à l'échelle du laboratoire, ce qui apparaît être un indicateur du vieillissement des supercondensateurs.

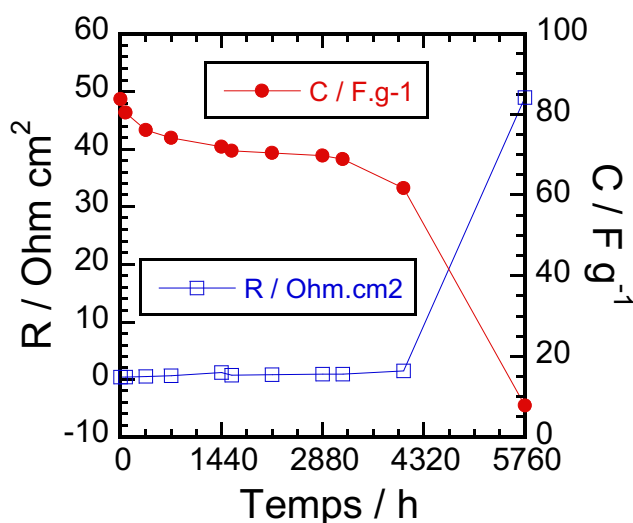


Figure III- 24 : Évolution de la résistance ($R_{1250\text{ Hz}}$) et de la capacité durant le vieillissement du supercondensateur Maxwell BCAP00350 E270 (Vieillessement Calendaire 2,7 V, 60 °C)

Ceci a été confirmé en immergeant des électrodes – électrodes récupérées des cellules de laboratoire après vieillissement – dans l’acétonitrile. Après une heure d’immersion, l’acétonitrile prend une coloration jaune, provenant certainement de la dissolution de produits de dégradation solubles dans l’acétonitrile. Cette coloration jaune de l’acétonitrile n’apparaît pas dans le cas d’immersion des électrodes sans vieillissement (Annexe I). Il a également été remarqué que quelque soit le charbon actif la coloration est plus prononcée pour les films actifs issus de l’électrode positive que pour films actifs issus de l’électrode négative (Figure III- 25 et Figure III- 26).

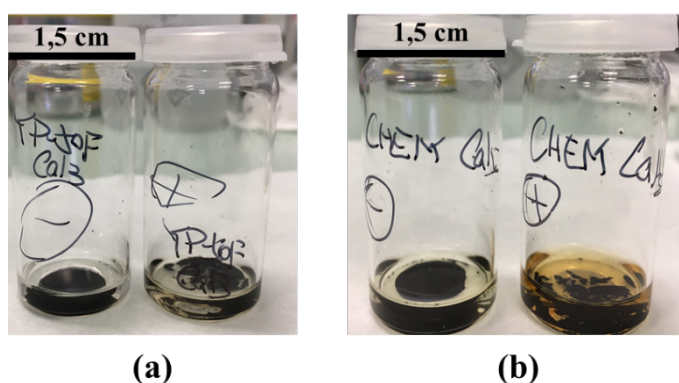


Figure III- 25 : Photos des carbones après vieillissements, après une heure d’immersion dans une solution d’acétonitrile (99,9 %) : (a) électrodes négative (-) et positive (+) de carbone YP-50F ; (b) électrodes négative (-) et positive (+) de carbone Chemviron.

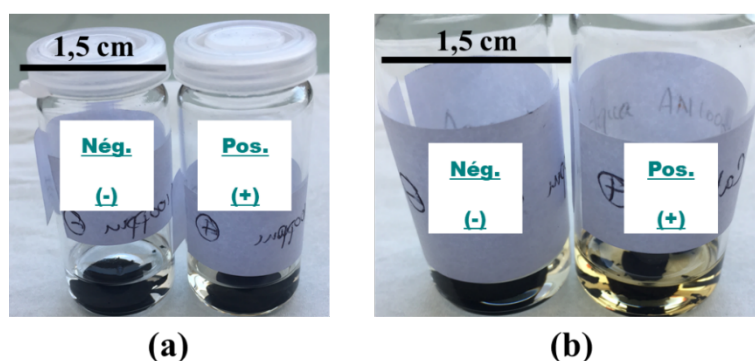


Figure III- 26 : Photos des carbones après vieillissements, après une heure d’immersion dans une solution d’acétonitrile (99,9 %) : (a) électrodes négative (-) et positive (+) de carbone Eurocarb ; (b) électrodes négative (-) et positive (+) de carbone Aquacarb.

VI.1. Étude du vieillissement d’une cellule à deux compartiments séparés

Afin de confirmer le rôle joué par la teneur en eau dans l’électrolyte, nous avons mené une expérience inspirée des travaux de Ishimoto *et al.* [10], consistant à utiliser une cellule d’électrolyse à deux compartiments, séparés par un verre fritté avec une porosité de diamètre $5\mu\text{m}$, afin d’isoler le catholyte de l’anolyte (Figure III- 27). L’objectif est ici d’étudier le vieillissement des électrolytes côté négatif (anolyte) et positif (catholyte) séparément, pour confirmer la différence de dégradation entre les deux polarités.

Les cellules ont été assemblées avec le carbone YP-50F (95 wt%) et 5 wt% de PVDF. Le liant PVDF a été utilisé en remplacement du PTFE de façon à avoir une bonne adhérence du film de matière active sur le collecteur de courant en platine.

Le mélange de carbone est mis dans une solution de N-Méthyl Pyrrolidinone (NMP) pour dissoudre le PVDF. L’encre de carbone obtenue est déposée sur le disque de platine à l’aide d’une pipette. Les films ont la même densité gravimétrique que les autres systèmes, soit 15 mg/cm^2 . Une fois le solvant NMP totalement évaporé, les électrodes sont séchées à l’étuve sous vide à $120\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 12 heures.

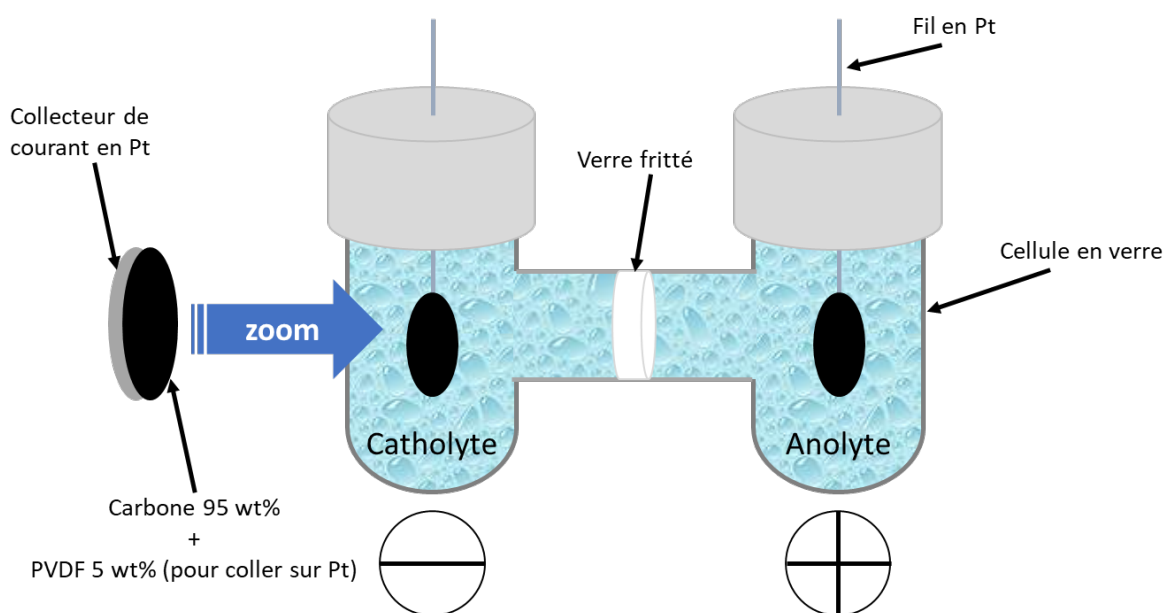


Figure III- 27 : Représentation schématique d'une cellule à deux compartiments distincts pour l'anolyte et le catholyte.

Des billes en verre sont utilisées pour minimiser le volume d'électrolyte. Ces billes en verre ainsi que la cellule à deux compartiments sont préalablement séchées 24 heures dans une étuve à 60 °C avant leur utilisation.

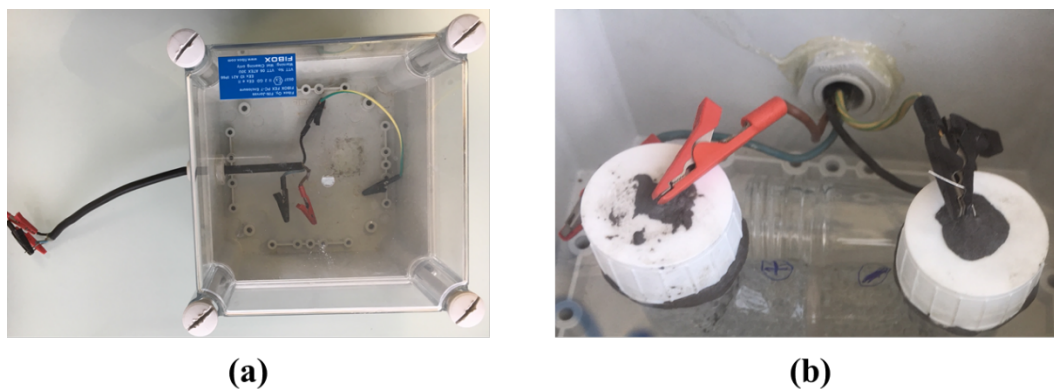


Figure III- 28 : Photo de la boîte FIBOX (a) et de la connexion de la cellule à l'intérieur de la FIBOX (b).

L'ensemble est transféré dans une boîte à gants, où a lieu le remplissage des cellules avec l'électrolyte préparé préalablement (AN + 1.5 M NEt_4BF_4 , soit le même électrolyte que celui utilisé dans les autres tests). La cellule est ensuite scellée avec de la résine époxy (EA 3463, LOCTITE). Pour assurer l'étanchéité du système, la cellule à deux compartiments est

placée dans une boîte FIBOX (FIBOX FEX PC-7 Enclosure) comme montré dans la Figure III- 28 (a). La cellule est ensuite connectée pour réaliser les tests électrochimiques (Figure III- 28 (b)) en dehors de la boîte à gants.

Avant de sortir le système de la boîte à gants, nous prélevons 1 mL d'électrolyte dans une seringue. Ce prélèvement va être analysé par le Karl Fisher (KF 899 Coulometer, Metrohm) pour mesurer la teneur en eau dans l'électrolyte.

Deux cellules à deux compartiments ont été assemblées en utilisant le carbone YP-50F, avec deux teneurs en eau différentes : 2500 et 250 ppm. Les photos de la Figure III- 29 montrent que l'anolyte de la cellule 1 (forte teneur en eau) prend une coloration jaune après seulement trois jours de vieillissement en *floating*. On constate aussi que la quantité d'électrolyte du côté de l'électrode positive a diminué.

Sur la Figure III- 29 sont représentées les évolutions du courant de fuite de chaque cellule en fonction du temps. Comme il est possible de le voir, le courant de fuite augmente avec la teneur en eau dans l'électrolyte. D'après ces différentes observations, la teneur en eau semble jouer un rôle non négligeable dans les mécanismes de vieillissement des électrodes de supercondensateur.

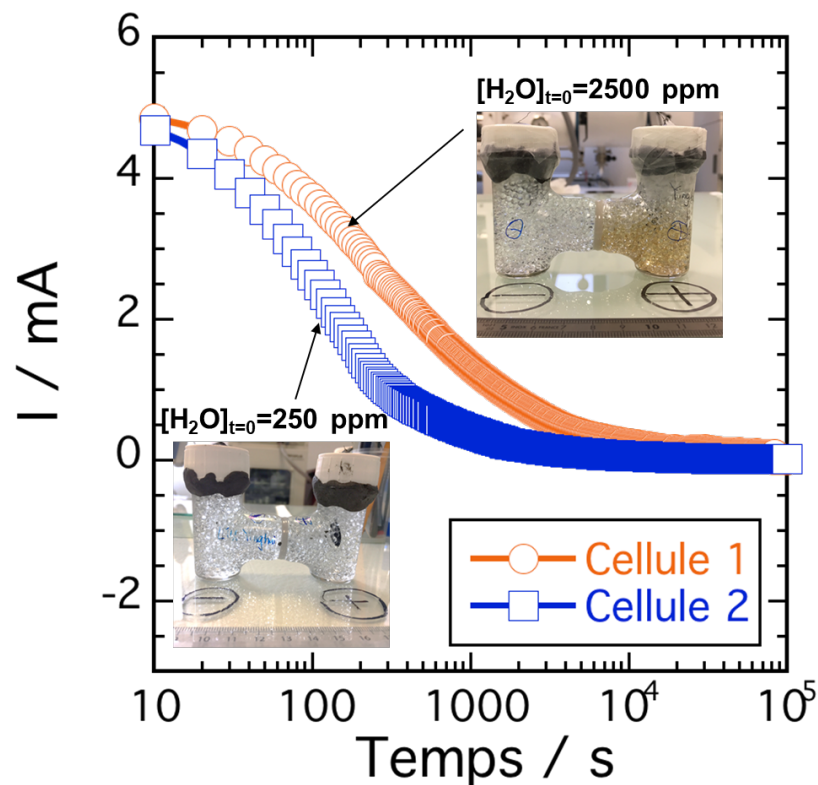


Figure III- 29 : Variation du courant de fuite au cours du temps du vieillissement (*floating* à 2,5 V) des cellules à deux compartiments séparés.

Comme mentionné au Chapitre I paragraphe IV.2, d'après Bittner *et al.* il existe un lien - établi par XPS – entre la coloration de l'électrolyte et la formation à l'électrode d'un polymère de type polyacétonitrile $(-C=N-)_n$ [11] [12] [13] – polymère se formant préférentiellement à l'électrode positive. Il est également probable que la diminution du volume d'anolyte observée soit rattachée à la polymérisation de l'acétonitrile à l'électrode positive. Il est donc probable que l'espèce jaune formée à l'électrode positive soit un polymère ou des oligomères. Ici, même si nous n'avons pas la composition exacte du polymère, nous pouvons supposer que le vieillissement du supercondensateur est associé à la présence d'une réaction de polymérisation à l'électrode positive. Cependant, malgré des caractérisations par spectroscopie infrarouge et RMN pour l'anolyte et le catholyte vieillis de la cellule 1 et l'électrolyte non vieilli, aucune différence notable n'a été observée (résultats de ces analyses en Annexe II), ceci malgré la coloration de l'électrolyte observée.

VII. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord étudié les variations de capacité et de résistance d'un supercondensateur commercial de la société Maxwell au cours d'un test de vieillissement comprenant une période de maintien potentiostatique à 2,7 V. La cellule Maxwell BCAP0010 P270 T01 montre un comportement en vieillissement calendaire sans dégradation avec une capacité et une résistance qui restent stables, un faible courant de fuite stabilisé à 40 $\mu\text{A/F}$, et une charge irréversible totale qui augmente de façon constante sans changement de pente. De plus, l'efficacité coulombique reste proche de 100 %.

Nous avons ensuite assemblé des supercondensateurs de laboratoire en utilisant des cellules swagelok, avec quatre carbones différents : le carbone YP-50F (utilisé dans les cellules Maxwell), et les trois carbones alternatifs, présentés dans le Chapitre II : Eurocarb, Chemviron et Aquacarb. Avant ces tests, les carbones ont été caractérisés par différentes techniques d'analyses pour déterminer leur composition, leur surface spécifique et leur distribution de tailles de pores, ainsi que la composition de leurs groupes de surface.

Initialement, les carbones présentent tous une résistance équivalente (environ $0,5 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$). Les capacités initiales mesurées par voltammétrie cyclique ont permis de montrer que le charbon actif YP-50F possède la plus grande capacité ($100 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$). Les capacités massiques des carbones

testés semblent reliées au volume poreux total, mais en particulier au volume microporeux (Figure III- 13). Ainsi, la capacité du Chemviron est de 70 F.g^{-1} , similaire à celle de l'Eurocarb. L'Aquacarb possède quant à lui une capacité massique de 80 F.g^{-1} .

Les mesures électrochimiques en vieillissement montrent qu'il existe deux types de mécanismes de vieillissement : l'un impliquant une augmentation conjointe de la capacité et de la résistance, concernant le charbon actif YP-50F, Eurocarb et Aquacarb ; l'autre donnant lieu à la seule augmentation de la résistance série, comme c'est le cas pour le Chemviron.

Il a été établi, grâce à l'utilisation d'une cellule d'électrolyse à deux compartiments, un lien entre le courant de fuite, la coloration de l'électrolyte et la teneur en eau dans l'électrolyte – la coloration étant plus prononcée du côté de l'électrode positive.

Ainsi, le fait que les supercondensateurs de laboratoire soient moins étanches que les supercondensateurs industriels induit des durées de vie réduites pour les supercondensateurs de laboratoire. Cependant, comme mentionné précédemment, ce résultat attendu n'empêche pas la comparaison qualitative et quantitative des vieillissements entre les différentes cellules de laboratoire.

Une hypothèse renforcée par des études de Zhu *et al.* [12] et Bittner *et al.* [13] concernant la coloration de l'électrolyte est une polymérisation de l'acétonitrile se produisant à l'électrode positive.

Références bibliographiques :

- [1] “Activated Carbon Classification.” [Online]. Available: <http://www.kuraraychemical.com/products/sc/sccarbon.htm>. [Accessed: 16-Oct-2017].
- [2] “Activated Carbon.” [Online]. Available: <http://www.kuraraychemical.com/products/sc/capacitor.htm>. [Accessed: 16-Oct-2017].
- [3] “W-2180-FR-PULSORB RD90 - 08.05.2013-3.” .
- [4] “YAO M325-6.” .
- [5] “W-2170-FR-AquaCarb 607C 14x40 - 10.05.2013-2.” .
- [6] O. Kimizuka *et al.*, “Electrochemical doping of pure single-walled carbon nanotubes used as supercapacitor electrodes,” *Carbon*, vol. 46, no. 14, pp. 1999–2001, Nov. 2008.
- [7] E. Paek, A. J. Pak, and G. S. Hwang, “A Computational Study of the Interfacial Structure and Capacitance of Graphene in [BMIM][PF6] Ionic Liquid,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 1, pp. A1–A10, Jan. 2013.
- [8] C. Merlet *et al.*, “Highly confined ions store charge more efficiently in supercapacitors,” *Nat. Commun.*, vol. 4, p. 2701, Oct. 2013.
- [9] R. Kötz, P. W. Ruch, and D. Cericola, “Aging and failure mode of electrochemical double layer capacitors during accelerated constant load tests,” *J. Power Sources*, vol. 195, no. 3, pp. 923–928, Feb. 2010.
- [10] S. Ishimoto, Y. Asakawa, M. Shinya, and K. Naoi, “Degradation Responses of Activated-Carbon-Based EDLCs for Higher Voltage Operation and Their Factors,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, no. 7, pp. A563–A571, Jul. 2009.
- [11] P. Azaïs *et al.*, “Causes of supercapacitors ageing in organic electrolyte,” *J. Power Sources*, vol. 171, no. 2, pp. 1046–1053, Sep. 2007.
- [12] M. Zhu *et al.*, “Chemical and electrochemical ageing of carbon materials used in supercapacitor electrodes,” *Carbon*, vol. 46, no. 14, pp. 1829–1840, Nov. 2008.
- [13] A. M. Bittner *et al.*, “Ageing of electrochemical double layer capacitors,” *J. Power Sources*, vol. 203, no. Supplement C, pp. 262–273, Apr. 2012.

Chapitre IV : Etude mécanismes des vieillissements des supercondensateurs

I. Vieillissements électrochimiques des supercondensateurs YP-50F et Chemviron

Comme indiqué dans le chapitre précédent, le mode de vieillissement des supercondensateurs diffère selon les carbones utilisés. En effet, le supercondensateur YP-50F présente une diminution de la capacité et une augmentation de la résistance au cours du cyclage-*floating*, alors que pour le carbone Chemviron, le vieillissement se traduit seulement par une augmentation de la résistance, sa capacité reste stable.

L'objet de ce chapitre est d'identifier plus précisément les mécanismes de vieillissement de ces deux systèmes. Dans cette optique, plusieurs paramètres seront suivis et analysés : la variation du courant de fuite (I_{fuite}), de la charge irréversible totale (Q_{irr}), de l'efficacité coulombique (EC), des cycles galvanostatiques et enfin des impédances au cours du cyclage.

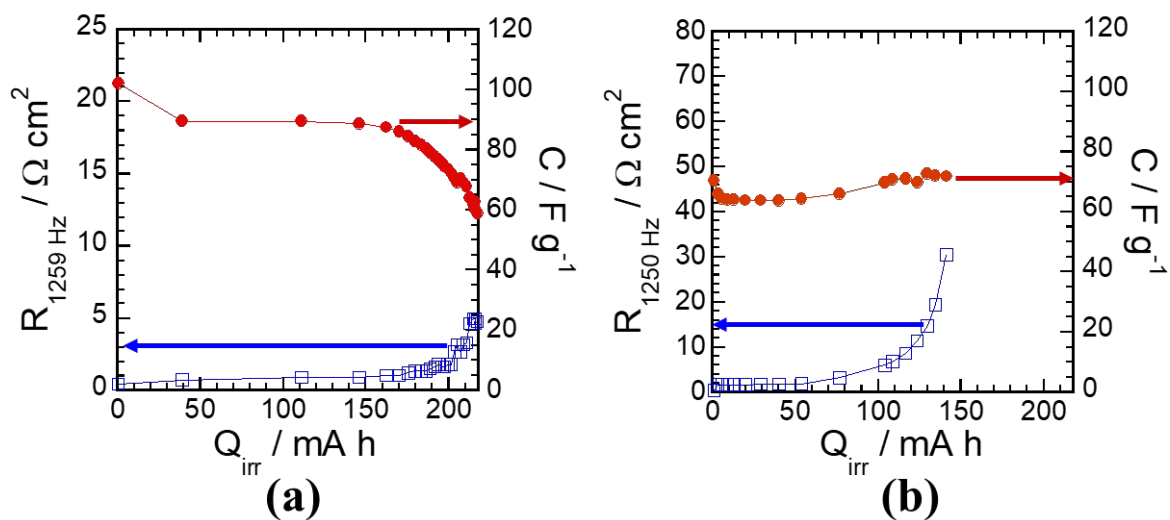


Figure IV- 1: Variation de la résistance $R_{1250\text{ Hz}}$ et de la capacité C en fonction de la charge irréversible totale Q_{irr} : pour (a) un supercondensateur assemblé avec le carbone YP-50F ; et (b) un supercondensateur assemblé avec le carbone Chemviron.

Dans un premier temps, la variation de la résistance mesurée à haute fréquence ($R_{1250\text{ Hz}}$) et de la capacité (C) sont tracées en fonction de la charge irréversible totale Q_{irr} . (Figure IV- 1). Sur la Figure IV- 1 (a), il est montré que les performances du supercondensateur YP-50F commencent à se dégrader à partir de $Q_{irr} = 160 \text{ mA h}$, valeur à partir de laquelle la résistance augmente. Celles du supercondensateur Chemviron commencent à se dégrader à partir de $Q_{irr} = 80 \text{ mA h}$ (Figure IV- 1 (b)), deux fois plus vite que le premier.

I.1. Vieillissement du supercondensateur assemblé avec le carbone YP-50F durant les tests électrochimiques

- **Courant de fuite et charge irréversible totale :**

Dans le Chapitre III, le supercondensateur Maxwell BCAP0010 P270 T01 affiche un courant de fuite constant et la charge irréversible totale varie de façon linéaire durant le vieillissement calendaire. Ces deux paramètres traduisent un faible – voire une absence de - vieillissement.

Dans le cas du supercondensateur YP-50F, le courant de fuite (I_{fuite}) présenté sur la Figure IV- 2 montre un pic en tout début de cyclage qui s'accompagne d'une forte augmentation de la charge irréversible totale (Q_{irr}). Ce phénomène est probablement lié à la consommation d'impuretés. Au-delà de ce pic, le courant de fuite se stabilise de même que la valeur de la charge irréversible totale, ce qui confirme qu'à partir du 50^{ème} cycle, le supercondensateur YP-50F présente une signature similaire à celle du supercondensateur Maxwell.

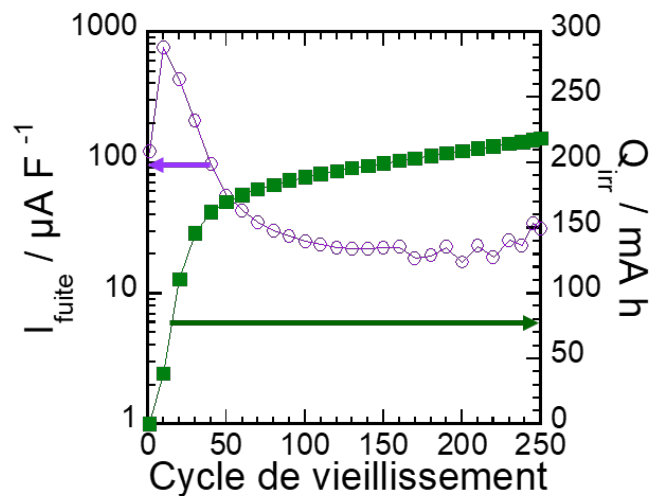


Figure IV- 2 : Variation du courant de fuite et de la charge irréversible totale du supercondensateur assemblé avec le carbone YP-50F durant le vieillissement calendaire.

- **Efficacité coulombique :**

La variation de l'Efficacité Coulombique (EC) confirme également cette information puisque celle-ci chute au début du vieillissement (du 1^{er} cycle de vieillissement au 10^{ème} cycle de vieillissement). Cette forte diminution tend à confirmer la présence de réactions faradiques

due à la consommation d'impureté ; cette irréversibilité initiale n'affecte pas le rendement coulombique pour les cycles ultérieurs (Figure IV- 3).

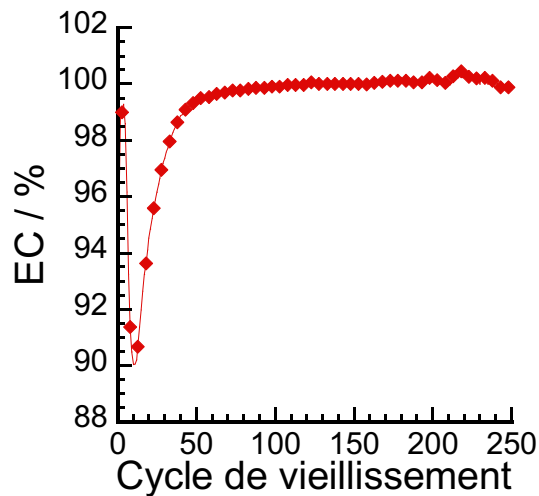


Figure IV- 3 : La variation de l'Efficacité Coulombique (*EC*) du supercondensateur YP-50F au cours du vieillissement calendaire.

- **Cycles galvanostatiques :**

Après le vieillissement, la signature électrochimique lors du cycle galvanostatique est considérablement modifiée comparée aux premiers cycles galvanostatiques (Figure IV- 4). Le vieillissement se traduit par une forte diminution de la capacité accompagnée d'une forte augmentation de la résistance interne.

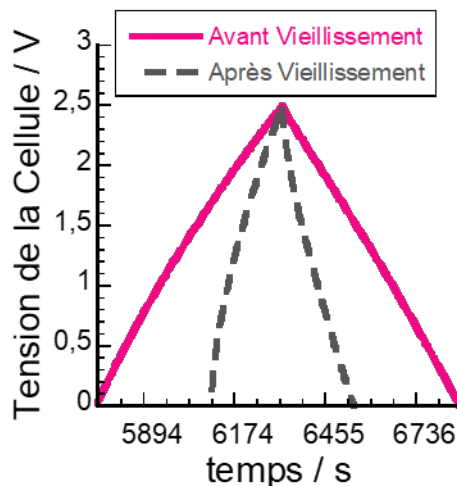


Figure IV- 4 : Cycles galvanostatiques avant et après vieillissement pour un supercondensateur assemblé avec du carbone YP-50F.

- **Impédance :**

Les mesures par Spectroscopie Electrochimique d'impédance (Figure IV-5) montrent que la résistance à haute fréquence R_s (à $Z'' = 0$) augmente de $0,9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à $2,9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ au cours du cyclage. L'augmentation de la résistance à haute fréquence indique une évolution de la résistance totale de la cellule résultant de la modification de la résistivité électrique des électrodes.

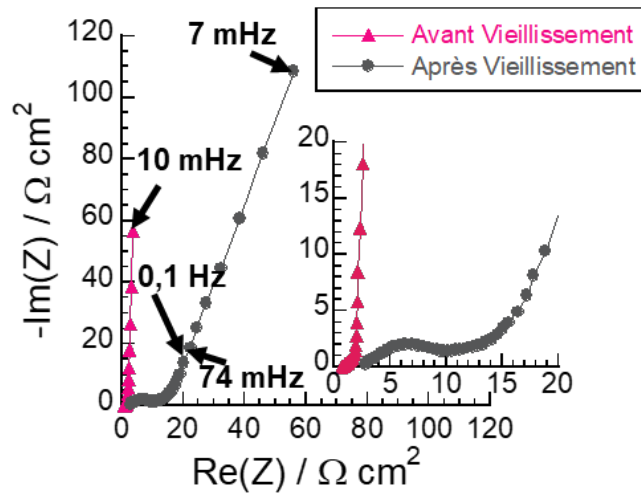


Figure IV- 5 : Spectroscopies électrochimiques d'impédances avant et après vieillissement.

Sur le diagramme de Nyquist il peut également être observé l'apparition d'une boucle (diamètre $7,3 \Omega \cdot \text{cm}^2$) à haute fréquence, dans le cas du système vieilli. En général, la présence d'une boucle à haute fréquence est attribuée à une résistance de contact (Chapitre II, partie II.2.2), soit une résistance d'interface (R_i). Dans le cas présent, elle peut traduire des changements au niveau de l'interface entre le film d'électrode (carbone activé) et le collecteur de courant [1], et/ou la formation d'une couche passive sur la surface de carbone poreux, due à l'oxydation / réduction d'électrolyte ou la dégradation de la surface du carbone (oxydation).

Après cette boucle, le comportement capacitif (la fréquence de coude) est déplacé vers les plus basses fréquences. La modification de la pente basse fréquence traduit une modification de la conductivité ionique de l'électrolyte dans la porosité des électrodes de carbone, consécutive au vieillissement.

I.2. Vieillissement électrochimique du supercondensateur Chemviron

- **Courant de fuite et charge irréversible totale :**

Le courant de fuite du supercondensateur Chemviron augmente rapidement dès le 1^{er} cycle jusqu'au 45^{ème} cycle de vieillissement, puis il diminue jusqu'à la fin. Par conséquent, la courbe de charge irréversible totale (Q_{irr}) présente une forte pente jusqu'au 45^{ème} cycle de vieillissement (Figure IV- 6).

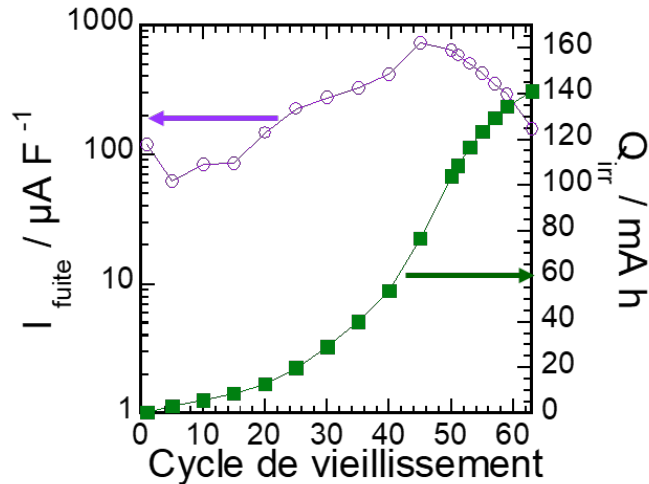


Figure IV- 6 : Variation du courant de fuite et la charge irréversible totale du supercondensateur assemblé avec du carbone Chemviron durant le vieillissement calendaire.

Au cours du vieillissement, le courant de fuite ne se stabilise pas et la charge irréversible totale (Q_{irr}) varie de façon non linéaire : ce mode de vieillissement diffère de celui des supercondensateurs YP-50F, et Maxwell.

- **Efficacité coulombique :**

La variation de l'efficacité coulombique (EC) suit la même tendance : durant le vieillissement, l'efficacité coulombique est toujours inférieure à 100 %, ce qui signifie que des réactions parasites sont présentes tout au long du vieillissement calendaire, ce qui n'est pas le cas du YP-50F. Cependant, il y a quand même une similarité entre Chemviron et YP-50F : la consommation d'impuretés observée au début du vieillissement (du 1^{er} cycle de vieillissement au 2^{ème} cycle de vieillissement pour le cas du Chemviron). Ces impuretés sont probablement des traces d'eau résiduelles liées à l'assemblage.

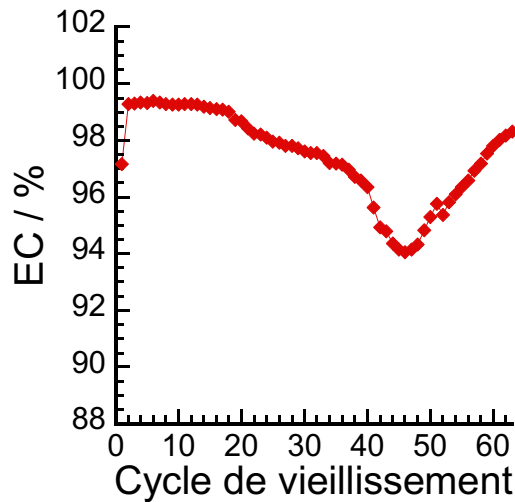


Figure IV- 7 : Variation de l'efficacité coulombique (EC) du supercondensateur Chemviron au cours du vieillissement calendaire.

- **Cycles galvanostatiques :**

Une chute ohmique significative est observée après vieillissement (Figure IV- 8). Cependant, la pente de la partie capacitive ne change pas, confirmant ainsi que la capacité du supercondensateur Chemviron reste la même pendant le vieillissement, seule la résistance interne augmente.

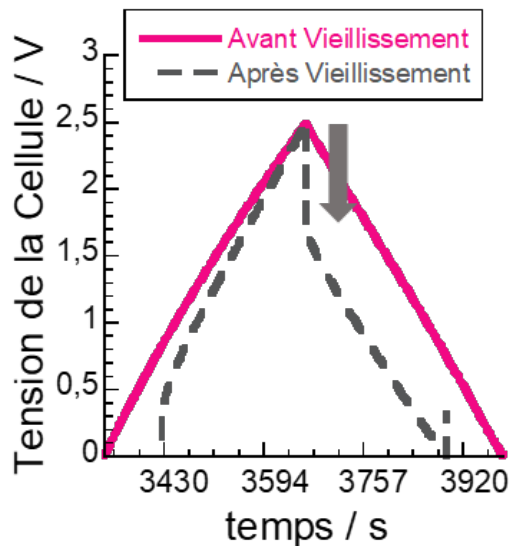


Figure IV- 8 : Cycles galvanostatiques avant et après vieillissement pour le supercondensateur assemblé avec du carbone Chemviron.

- **Impédance :**

Les spectres d'impédances (Figure IV- 9) montrent que la valeur de la résistance R_s reste inchangée après le vieillissement. Elle est de l'ordre de $1 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Cependant, une grande boucle à haute fréquence de $84 \Omega \cdot \text{cm}^2$ de diamètre est apparue après vieillissement, valeur très nettement supérieure à celle relevée pour le supercondensateur YP-50F ($7,3 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Sachant que la résistance interne est la somme de l'ensemble des résistances : $R_{interne} = R_s + R_i + R_{ionique}$, l'augmentation de la résistance interne est due à la résistance d'interface R_i , puisque dans ce cas, la valeur de R_s ne varie pas et $R_{ionique}$, est négligeable après le vieillissement puisqu'il est possible d'observer qu'il n'y a pas de variation de pente à basse fréquence.

Quant à la partie capacitive, elle est cohérente avec les résultats discutés précédemment.

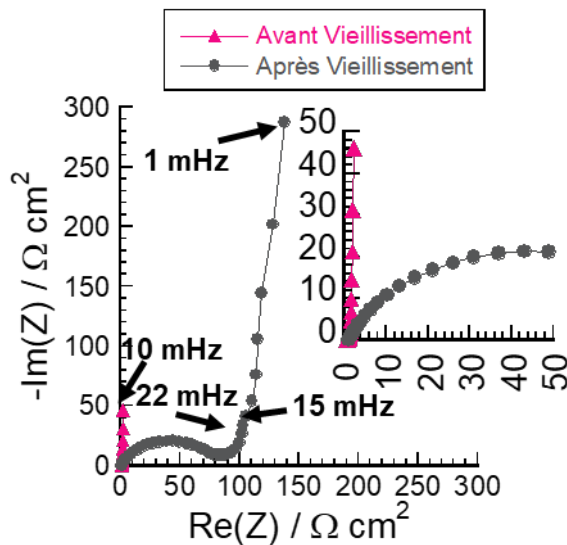


Figure IV- 9 : les spectroscopies électrochimiques d'impédances avant et après vieillissement.

I.3. Variation du coefficient de diffusion des ions au cours du vieillissement

Les supercondensateurs stockent les charges par adsorption réversible des ions d'un électrolyte à la surface des électrodes de carbone de grande surface développée (Chapitre I, partie I.2.). Ce mécanisme de charge et de décharge étant confiné à la surface du matériau, il s'effectue sans limitation diffusionnelle dans des régimes de fonctionnement où les matériaux rédox le sont déjà (vitesse de balayage allant jusqu'à quelques centaines de millivolt par seconde par exemple) [2]. Cependant, dans un supercondensateur dégradé, des réactions parasites peuvent avoir lieu et celles-ci peuvent modifier les mécanismes de transport ionique

et donc influencer les valeurs des coefficients de diffusion apparents. Par conséquent, l'analyse de celui-ci nous permettra d'apporter des éléments de compréhension concernant le mécanisme de dégradation du supercondensateur.

I.3.1. Méthode de calcul du coefficient de diffusion

Actuellement, il n'existe pas d'équation spécifique directe pour calculer la variation du coefficient diffusion dans des électrodes poreuses capacitives. Nous avons donc utilisé une équation dérivée de l'équation de Huggins (Eq IV- 1), qui a été développée pour le calcul des coefficients de diffusion en phase solide lors de réactions d'intercalation d'ions dans des matériaux hôtes. Les paramètres de l'équation de Huggins sont traditionnellement déterminés en utilisant la méthode GITT (« Galvanostatic Intermittent Titration Technique ») en utilisant l'équation suivante :

$$D(\text{ion})_{\text{batterie}} = \frac{4}{\pi} \times \left(\frac{V_M}{zFS} \right)^2 \times \left(\frac{I \cdot \left(\frac{dE}{d\delta} \right)}{dE/d\sqrt{t}} \right)^2 \quad \text{Eq IV- 1}$$

Ici, V_M est le volume molaire ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), z la charge portée par le contre-ion de réaction électrochimique, F la constante Faraday ($96\,485 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$), E la tension appliquée (V), I le courant appliqué (A), t la durée du pulse (s), S la surface d'échange entre l'électrode et l'électrolyte (cm^2) – en première approximation elle peut être considéré pour 1 g de matériau d'électrode comme la surface spécifique – et δ le paramètre stœchiométrique de la réaction :

$$\delta = \frac{n_i}{n_B} = \frac{It}{zF} \times \frac{M_B}{m_B} \quad \text{Eq IV- 2}$$

Avec n_i le nombre de mole de contre-ions i intercalés dans la phase B, n_B le nombre de mole de B.

Ainsi l'Eq. IV-1 devient :

$$D(\text{ion})_{\text{batterie}} = \frac{4}{\pi} \times \left(\frac{V_P}{S_P} \right)^2 \times \left(\frac{\Delta E / \Delta t}{dE/d\sqrt{t}} \right)^2 \quad \text{Eq IV- 3}$$

Avec V_P et S_P sont respectivement le volume moyen et la surface moyenne des particules.

Dans notre cas, on a considéré qu'elle correspond à $\left(\frac{r_P}{3} \right)$, car $\left(\frac{V_P}{S_P} \right) = \left(\frac{\frac{4}{3}\pi r_P^3}{4\pi r_P^2} \right) = \left(\frac{r_P}{3} \right)$, où r_P est le rayon moyen des particules de carbone.

Comme $I = C \times \Delta E / \Delta t$, on a finalement :

$$D(\text{ion})_{SC} = \frac{4}{\pi} \times \left(\frac{r_p}{3}\right)^2 \times \left(\frac{I/C}{dE/d\sqrt{t}}\right)^2 \quad \text{Eq IV- 4}$$

La capacité est ici calculée à partir du cycle galvanostatique durant l'étape de contrôle (méthode calcul dans le Chapitre II, partie II.1.1.). Le courant est alors le courant appliqué pendant la phase de décharge du processus de cyclage galvanostatique, qui est égal à 5 mA. Le rayon des particules de carbones, r_p , utilisé pour le calcul du coefficient de diffusion est une valeur moyenne calculée à partir de 50 mesures de rayon (5 images SEM différentes, 10 mesures de rayon de particules sur chaque image). La partie $dE/d\sqrt{t}$ est calculée à partir de la zone de diffusion du cycle galvanostatique correspondant à la partie intermédiaire entre la chute ohmique et la partie capacitive des courbes de décharge, soit la partie linéaire en début de décharge dans le plan $E-\sqrt{t}$.

I.3.2. Exemple du calcul du coefficient diffusion

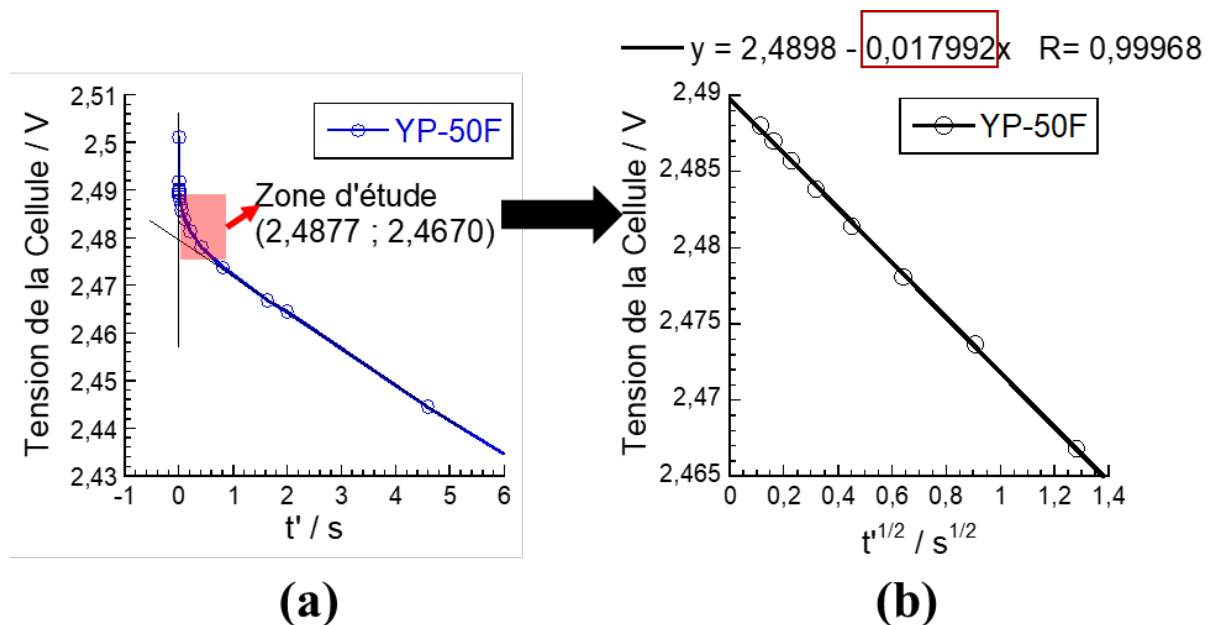


Figure IV- 10 : Exemple du calcul de la partie $dE/d\sqrt{t}$: (a) identification des points de la partie diffusion sur un cycle galvanostatique ; (b) les points de la partie diffusion sont retracés en fonction de racine du temps ($t'^{1/2}$).

Prenons en exemple le supercondensateur YP-50F au 100^{ème} cycle de vieillissement : la partie de la décharge d'un cycle galvanostatique est prélevée et tracée en fonction du temps

$t' = t - t_{(E=2,5V)}$. La partie diffusion correspond aux points compris entre la chute ohmique (les points sur la droite verticale) et la partie capacitive (les points sur la droite inclinée à gauche). Ces points de la partie diffusion se situent entre $E = 2,4877$ V et $E = 2,4670$ V. (

Figure IV- 10 (a)) Les données de ces points sont prélevées et le temps relatif (t') est transformé en racine de temps relatif ($t'^{1/2}$) La tension de la cellule est donc retracée en fonction de la racine du temps t' . (

Figure IV- 10 (b)) La pente de cette droite correspond à la valeur de $dE/d\sqrt{t'}$. En général, sont uniquement pris en compte les intervalles de points permettant d'avoir un coefficient de corrélation R supérieur ou égal à 0,999.

Au 100^{ème} cycle de vieillissement, le supercondensateur YP-50F a une capacité de 0,864 F, le courant appliqué est de 0,005 A, le diamètre moyen des particules de carbone est de 1,64 μm ; $dE/d\sqrt{t'}$ est égal à 0,0179. En utilisant l'Eq IV- 4, on obtient un coefficient diffusion D_{ion} égal à $3,897 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Les coefficients de diffusion des différents cycles de vieillissement sont calculés en utilisant la même méthode mentionnée ci-dessus. Étant donné que la durée de vie du supercondensateur assemblé avec le carbone YP-50F est largement supérieure à celle du supercondensateur Chemviron, pour comparer les mécanismes des deux systèmes, les coefficients diffusions sont tracés en fonction de la charge irréversible totale Q_{irr} .

I.3.3. Variation du coefficient de diffusion dans les électrodes de carbone YP-50F et Chemviron

La Figure IV- 11 montre la variation des coefficients de diffusion en fonction de la charge irréversible totale pour les systèmes YP-50F et Chemviron.

Dans le cas du système YP-50F, D_{ion} reste presque constant jusqu'à 200 mA h (200^{ème} cycle de vieillissement, selon la Figure IV- 2) puis diminue rapidement. Cela signifie que c'est seulement à partir de ce 200^{ème} cycle que la dégradation du charbon actif entraîne une altération des propriétés de transport ionique, très certainement irréversible.

La variation de D_{ion} pour le système Chemviron présente une évolution complètement différente. En effet, le coefficient de diffusion diminue continuellement et ce, dès le début du cyclage. En première hypothèse, les fonctions de surface étant différentes pour les deux carbones (voir chapitre V), on peut supposer que cela impacte les mécanismes de vieillissement

et en particulier l'interface électrode/électrolyte entraînant une modification des propriétés de transport ionique au sein du matériau actif.

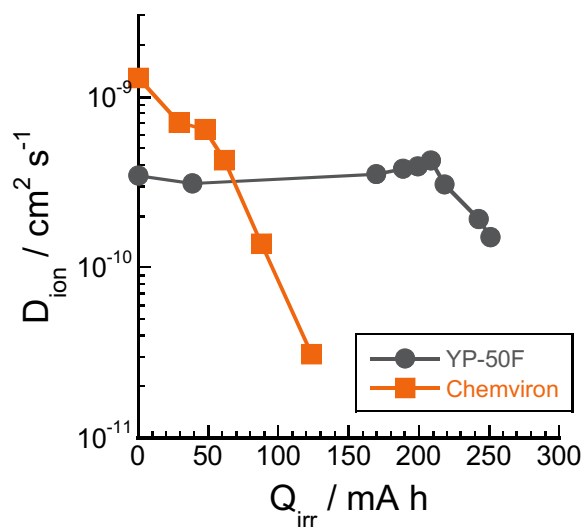


Figure IV- 11 : La variation du coefficient diffusion du supercondensateur YP-50F et du supercondensateur Chemviron en fonction de la charge irréversible totale Q_{irr} .

En effet, l'analyse des fonctions de surface des carbones par la méthode Boehm a révélé que le carbone Chemviron avait une quantité de fonctions de surface hydroxylées (phénol) supérieure à celle du YP-50F (Chapitre III, partie III.4.) D'après Yoshida et al. [3], la présence de ces fonctions acides engendre une augmentation du courant de fuite, comme expliqué dans le Chapitre I partie IV. 3.

I.4. Résumée des analyses électrochimiques

Lors de cette étude, deux mécanismes de vieillissement ont été mis en évidence.

Pour le supercondensateur à base de carbone YP-50F, le vieillissement se traduit par une dégradation à la fois de la capacité et de la résistance. Le suivi du coefficient diffusion au cours du cyclage, indique que cette dégradation débute à partir du 200 mA h.

Pour le supercondensateur à base de carbone Chemviron, la dégradation débute dès le 45^{ème} cycle, où le courant de fuite I_{fuite} atteint son maximum. Dans ce cas, le vieillissement ne s'accompagne que de la dégradation de la résistance, la capacité reste constante.

De plus la signature de l'impédance (grande boucle à haute fréquence) associée à la diminution continue du coefficient de diffusion laisse à supposer qu'il se forme une couche passive, résistive, sur le carbone Chemviron. Cette couche passive conductrice ionique, puisque

la capacité reste stable, induit une contribution ohmique importante du fait de sa résistivité électrique, expliquant ainsi l'apparition de la boucle à haute fréquence et l'augmentation de la résistance associée. Il est ainsi probable qu'un film passif, similaire à Solide Electrolyte Interphase (SEI) se forme à la surface du carbone Chemviron durant le vieillissement.

II. Caractérisations analytiques des carbones après vieillissement

Pour essayer d'approfondir les mécanismes à l'origine de ces deux modes de vieillissement différents, nous avons décidé de coupler l'analyse électrochimique avec des caractérisations physico-chimiques des matériaux d'électrode.

Nous avons ainsi utilisé l'analyse thermogravimétrique (ATG) couplé à la spectroscopie Infrarouge (IR), la spectroscopie Raman, l'analyse par Thermo-Désorption Programmée couplée à la spectrométrie de Masse (TPD-MS). Pour finir, nous avons également caractérisé les carbones avant et après vieillissement du point de vue textural par adsorption de gaz. Ces analyses ont été faites sur des carbones non vieillis, des carbones vieillis, en différenciant pour ces derniers les électrodes positives des électrodes négatives.

II.1. Résultats de caractérisation ATG-IR

L'analyse ATG-IR sous atmosphère d'O₂ permet de mettre en évidence la réactivité du carbone en fonction de la température mais également de détecter les gaz issus de la décomposition par les spectres d'infrarouge.

II.1.1. Caractérisations par ATG-IR du carbone YP-50F

- **Analyses ATG-IR de l'électrode de carbone YP-50F, (avec le liant PTFE) avant vieillissement.**

La Figure IV- 12 (a) montre que la dégradation de cette électrode commence à 500 °C, avec un maximum (la dérivée de la courbe d'ATG) observé vers 580 °C ; cette dégradation conduit à l'oxydation du carbone en CO₂.

Sur les spectres infrarouges (Figure IV- 12 (b)), des pics caractéristiques du CO₂ apparaissent à 2400 cm⁻¹ et à 650 cm⁻¹ et ce, à partir de 444 °C.

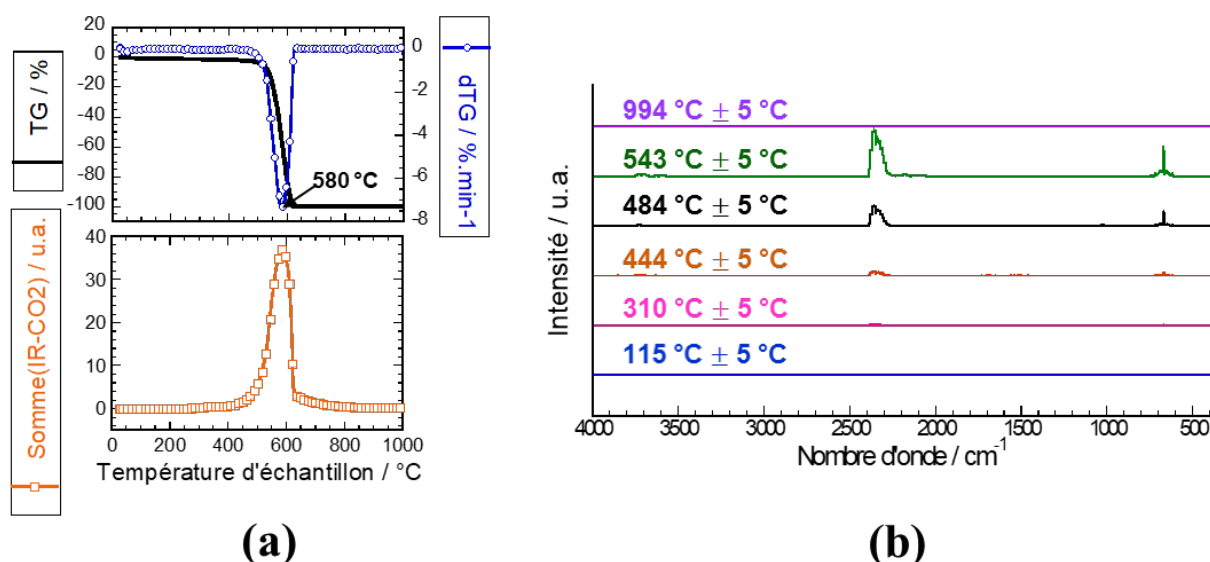


Figure IV- 12 : Résultats des analyses ATG-IR du YP-50F sans vieillissement : (a) variations de la masse de l'échantillon (TG), courbe dérivée de la masse (dTG) et intensité du signal infrarouge en fonction de la température ; (b) spectres infrarouges à différentes températures.

- **Analyses ATG-IR des électrodes négative et positive de carbone YP-50F après vieillissement.**

Les Figure IV- 13 et Figure IV- 14 montrent respectivement les profils ATG-IR de l'électrode négative et de l'électrode positive du YP-50F après le vieillissement électrochimique.

Dans les deux cas (Figure IV- 13 (b) et Figure IV- 14 (b)), les mêmes observations peuvent être faites que pour l'électrode à l'état initial : des pics caractéristiques du CO₂ apparaissent à 2400 cm⁻¹ et à 650 cm⁻¹. Cependant, les électrodes se dégradent à différentes températures.

Pour l'électrode négative YP-50F vieillie (Figure IV- 13 (a)), le pic dTG initialement à 580 °C (YP-50F non vieilli) se décale à plus basse température. De plus, il se décompose à 445 °C mais également à entre 500 °C et 580 °C, ce qui peut être attribué à 2 types de sites réactionnels différents sur ce carbone. D'après les courbe de TG et leur dérivée, le début de l'oxydation du carbone ainsi que le maximum de dégradation est obtenu à plus basse température que le carbone non vieilli. Une diminution de la température d'oxydation signifie que le carbone devient désordonné (ou amorphe). Le cas inverse a été présenté par Osswald et Gogotsi [4] : le carbone MWCNT plus graphitisé présente une température de dégradation plus

haute que le carbone MWCNT non graphitisé. Nos résultats montrent que l'électrode négative YP-50F vieillie est donc plus désordonnée que l'électrode YP-50F à l'état initial.

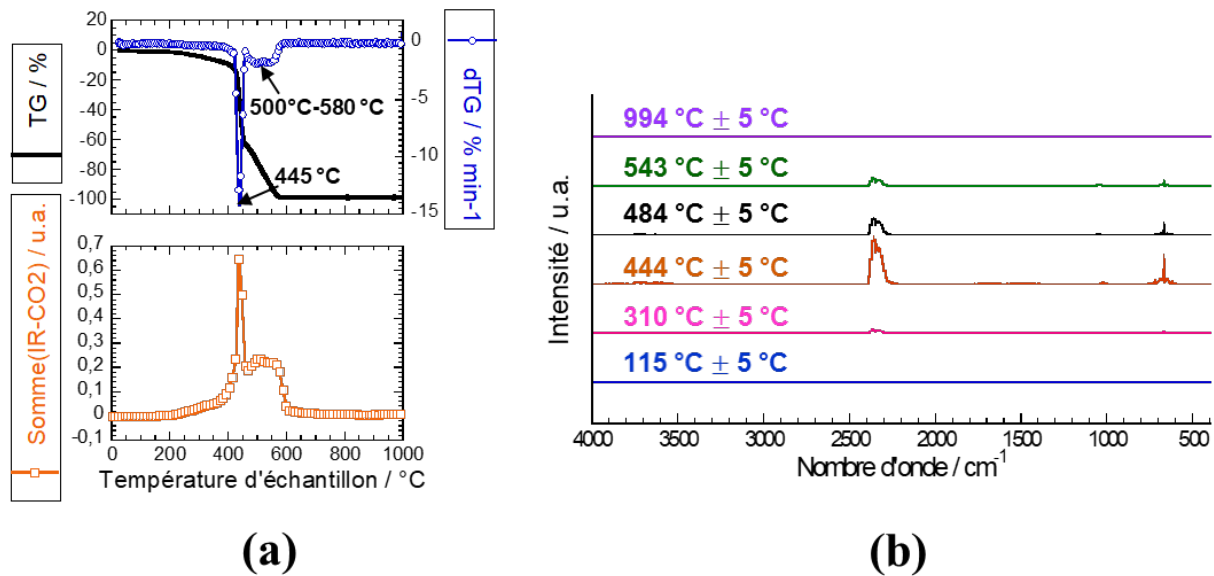


Figure IV- 13 : Résultats des analyses ATG-IR de l'électrode négative du YP-50F après vieillissement : (a) variations de la masse de l'échantillon (TG), courbe dérivée de la masse (dTG) et intensité du signal infrarouge en fonction de la température ; (b) spectres infrarouges à différentes températures.

Pour l'électrode positive en carbone YP-50F, après vieillissement, la température de début de dégradation du carbone et le pic sur la courbe dTG (taux de perte de masse) sont aussi décalés à plus basse température par rapport au carbone non-vieilli, avec deux pics à 300 °C et à 450 °C sur la courbe dérivée. La différence de température de dégradation entre les électrodes positives et négatives indique, qu'après vieillissement, le carbone de l'électrode positive est plus désordonné que celui de l'électrode négative, donc certainement plus dégradé.

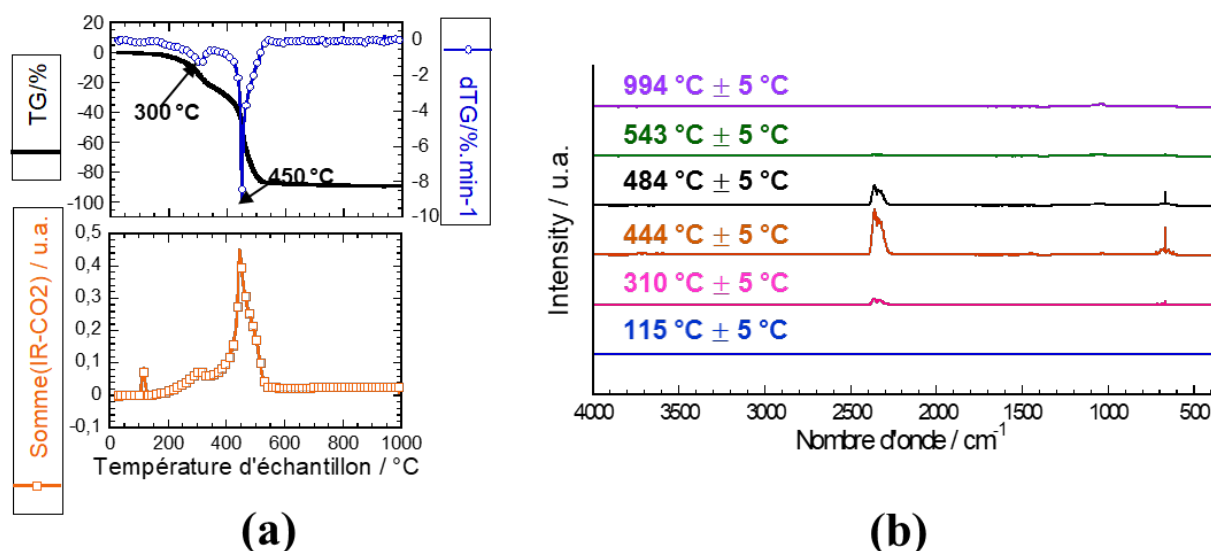


Figure IV- 14 : Résultats des analyses ATG-IR de l'électrode positive du YP-50F après vieillissement : (a) variations de la masse de l'échantillon (TG), courbe dérivée de la masse (dTG) et intensité du signal infrarouge en fonction de la température ; (b) spectres infrarouges à différentes températures.

En résumé, les électrodes YP-50F se décomposent sous environnement O₂ en CO₂, quel que soit son état. Cependant, les électrodes après vieillissement se décomposent à plus basse température. Cet effet est notamment plus marqué pour l'électrode positive qui se dégrade à une température plus basse que celle de l'électrode négative, ce qui laisse supposer que la structure du YP-50F à l'électrode positive est plus désordonnée après vieillissement que celle de l'électrode négative, certainement du fait de réactions rédox impliquant l'électrolyte.

II.1.2. Caractérisation ATG-IR du Chemviron

Figure IV- 15 et Figure IV- 16 montrent respectivement les profils ATG-IR de l'électrode de carbone à l'état initial (non-vieille) et de l'électrode positive après vieillissement électrochimique.

Le carbone se décompose toujours en CO₂ sous atmosphère O₂ : des pics caractéristiques du CO₂ apparaissent à 2400 cm⁻¹ et à 650 cm⁻¹.

La réaction d'oxydation du carbone Chemviron à l'état initial commence à 450 °C, et présente un maximum de décomposition à 550 °C sur la courbe dérivée, accompagnée d'un

petit pic à 600 °C. Ceci indique qu'il y a deux contributions / sites différents lors du processus de vieillissement.

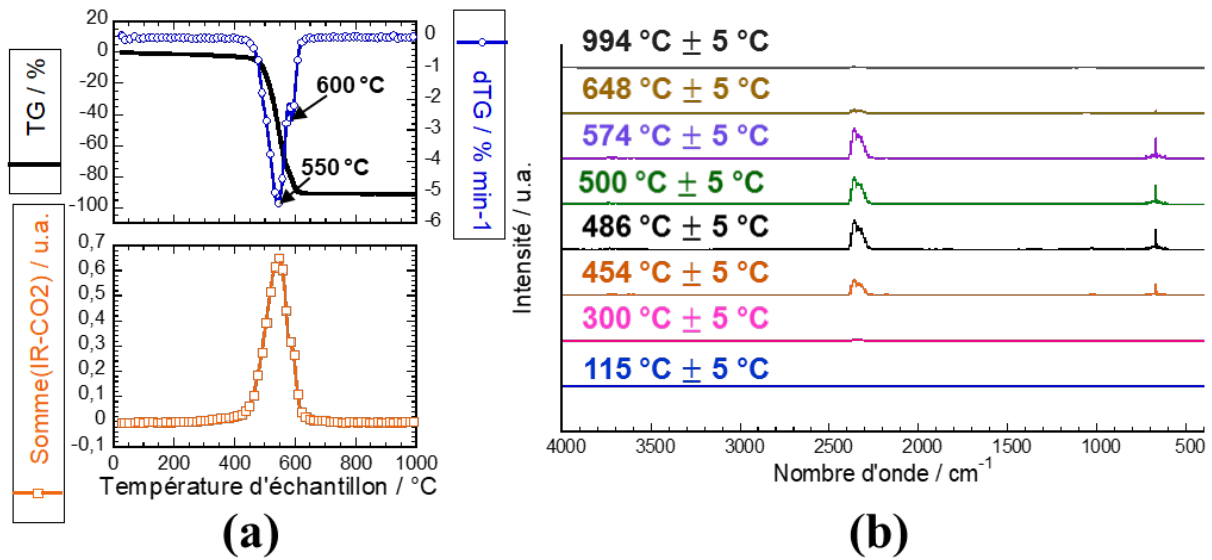


Figure IV- 15 : Résultats des analyses ATG-IR du Chemviron sans vieillissement : (a) variations de la masse de l'échantillon (TG), courbe dérivée de la masse (dTG) et intensité du signal infrarouge en fonction de la température ; (b) spectres infrarouges à différentes températures.

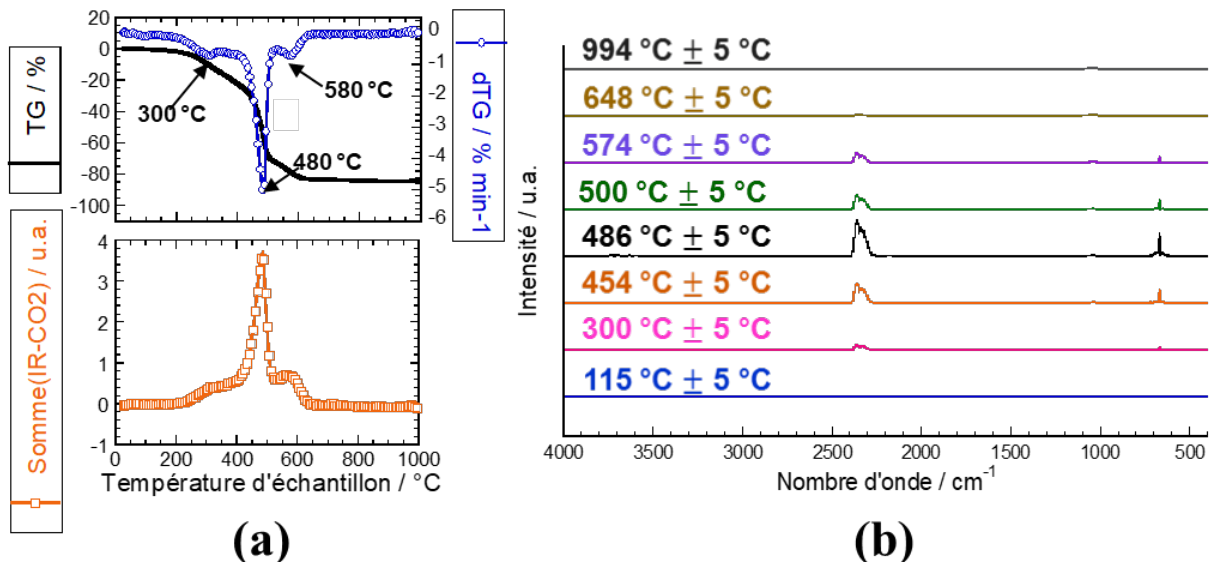


Figure IV- 16 : Résultats des analyses ATG-IR de l'électrode positive du Chemviron après vieillissement : (a) variations de la masse de l'échantillon (TG), courbe dérivée de la masse

(dTG) et intensité du signal infrarouge en fonction de la température ; (b) spectres infrarouges à différentes températures.

Après vieillissement électrochimique, la dégradation de l'électrode positive commence à plus basse température vers 200 °C et les pics de la dérivée sont aussi décalés à 300 °C, 480 °C et 580 °C par rapport au non vieilli. Cette augmentation de la réactivité peut être liée à une augmentation du désordre dans la structure carbonée par création de défauts du fait de l'oxydation de sites actifs (plans basaux et carbones terminaux).

Par manque de matière, l'électrode négative du Chemviron vieillie n'a pas pu être analysée par ATG-IR ; seule l'analyse ATG a été faite. Celle-ci révèle que le carbone vieilli se décompose à plus basse température qu'à l'état initial (Figure IV- 17 vs Figure IV- 15). Cependant, il est légèrement moins dégradé comparé au ATG de l'électrode positive puisque le pic dTG à 300 °C n'apparaît pas (Figure IV- 16). Les autres pics dTG de l'électrode négative sont apparus presque à la même température que ceux de l'électrode positive. (Figure IV- 17 vs Figure IV- 16)

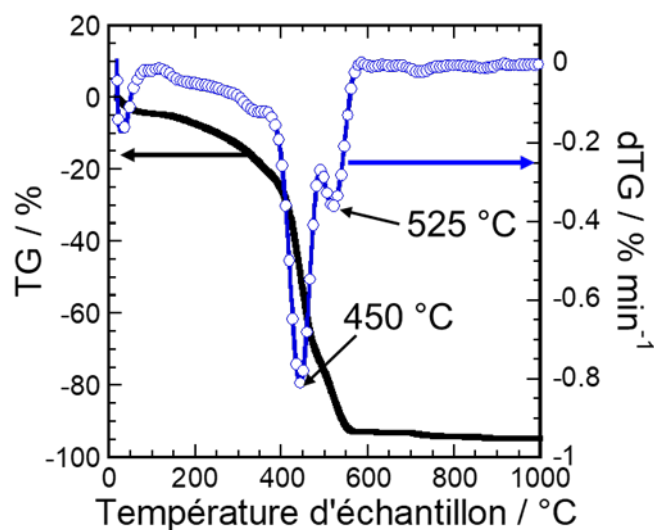


Figure IV- 17 : Analyse ATG de la matière active Chemviron dans l'électrode négative après vieillissement électrochimique.

II.1.3. Résumé des résultat ATG-IR du YP-50F et du Chemviron

Des similitudes sont apparues entre les deux supercondensateurs YP-50F et Chemviron. Les résultats ATG-IR apportent des informations intéressantes. D'abord, les carbones vieillis voient leur température d'oxydation diminuer par rapport au carbone brut. Pour les électrodes positives, sur les courbes dérivées, la température de décomposition du pic principal diminue de 70 °C dans le cas du carbone Chemviron, comparé à 130 °C pour le carbone YP-50F. En outre, le nouveau pic de décomposition apparaissant vers 300 °C représente 15 % de perte de masse pour le carbone Chemviron, alors que le même pic représente environ 20 % de perte de masse pour le carbone YP-50F. Pour l'électrode négative, la température de décomposition du pic principal du carbone YP-50F représentant environ 60 % de la perte de masse totale diminue de 135 °C. L'autre pic se situe aux alentours de 500 °C à 580 °C – soit jusqu'à 80 °C de moins que le non-vieilli - et représente environ 40 % de la masse totale. (Figure IV- 13). L'apparition de nouveaux pics sur la courbe dérivée après vieillissement traduit la présence de nouveaux sites réactionnels actifs à la surface du carbone.

La température de décomposition électrode négative du Chemviron a diminué de 100 °C pour le pic principal et 75 °C pour le second. Cependant, la répartition en masse du pic principal et du pic minoritaire reste identique par rapport à son état initial : le pic principal représente toujours 75 % de la masse totale, le pic minoritaire représente 25 % de la masse totale. (Figure IV- 17)

Toutes ces informations tendent à prouver que les électrodes de carbone YP-50F sont plus affectées par le vieillissement que celles du carbone Chemviron. Ce résultat est cohérent avec l'hypothèse de la formation d'une couche passive sur le carbone Chemviron, qui vient limiter la réactivité des sites actifs. D'après le résultat ATG-IR, ce film protège le carbone Chemviron. Combiné avec l'analyse électrochimique, les carbones Chemviron n'ont pas eu un processus de vieillissement identique à celui du YP-50F.

II.2. Caractérisation par spectroscopie Raman

La Figure IV- 18 montre le spectre Raman des électrodes YP-50F, avec la zone de 1100 à 1700 cm^{-1} où sont visibles les pics D et G. L'électrode positive de carbone YP-50F vieillie montre un chevauchement des pics, résultant de l'élargissement à mi-hauteur des pics D et G, plus important que celui de l'électrode négative vieillie et du carbone non-vieilli. Selon Cançado *et al.* [5], le chevauchement des pics D et G est plus important lorsque la taille L_a des cristallites du graphite organisé diminue ; le carbone devient donc plus désordonné. Par

conséquent, l'électrode positive YP-50F vieillie présente des tailles de cristallites L_a , plus petites que celles de l'électrode négative et celles de l'électrode sans vieillissement : la structure du carbone YP-50F à l'électrode positive devient plus désordonnée avec le vieillissement. Ces résultats confirment les mesures par ATG-IR ; l'origine de cette amorphisation pourrait être une oxydation du carbone sur des sites réactifs présentant des fonctions de surface.

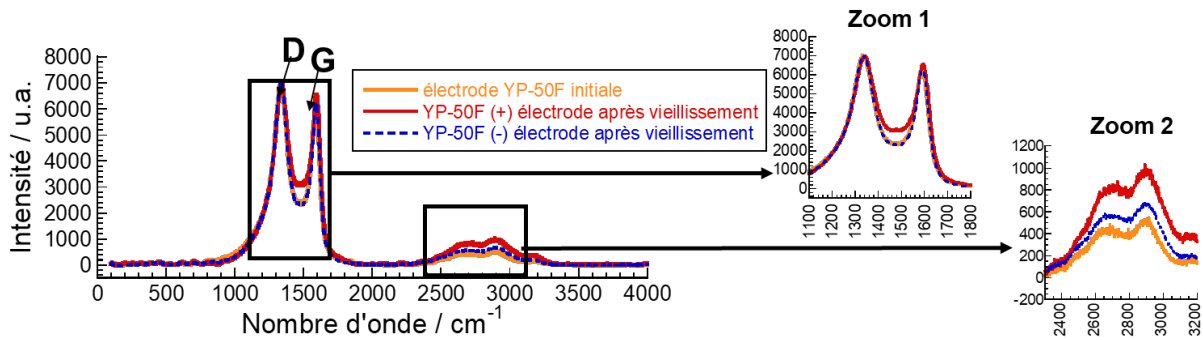


Figure IV- 18 : Analyse par spectroscopie Raman des carbones YP50F des électrodes non vieilles, positives et négatives vieilles.

La **Figure IV- 19** (zoom 1) montre le spectre Raman des carbones Chemviron. Contrairement au système YP-50F, les matériaux du système Chemviron ne présentent que peu de différence dans les spectres, quelle que soit l'électrode analysée.

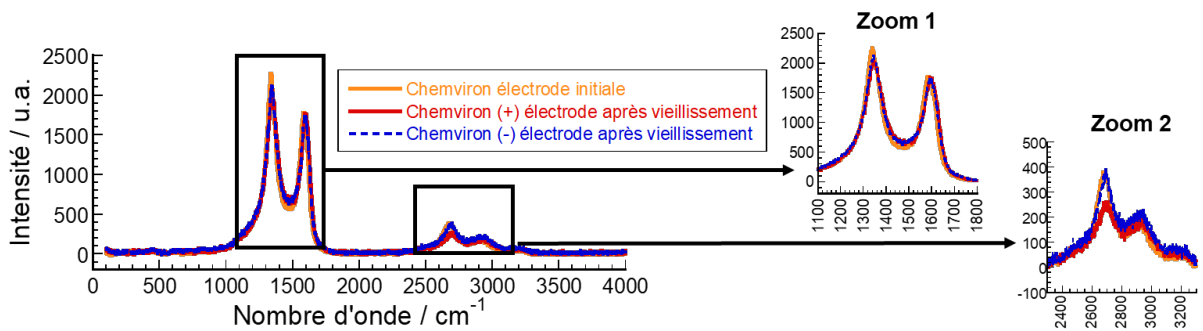


Figure IV- 19 : Analyse par spectroscopie Raman des carbones Chemviron des électrodes non vieilles, positives et négatives vieilles.

Pour essayer d'interpréter les changements, nous nous sommes intéressés aux pics du second ordre $2D / 2D'$ (résonance avec deux phonons) de la zone de ~ 2300 à ~ 3200 cm^{-1} visibles dans les Figure IV- 18 et 19, zoom 2. Cançado *et al.* [5] mentionnent une convolution des pics du second ordre pouvant être obtenue à partir d'une valeur $L_D \leq 2$ nm, où L_D est la distance entre les défauts. Le paramètre L_D est un moyen de quantifier la quantité de désordre : plus L_D est petit, plus le matériau est désordonné. Dans leurs travaux, cette distance a été mesurée par

microscopie à effet tunnel à balayage Tunnel (STM). Les spectres Raman de nos carbones contiennent tous de larges pics du second ordre ce qui laisse supposer que les carbones YP-50F et Chemviron avaient initialement un $L_D < 2$ nm, soit des carbones initialement très désordonnés.

De plus, toujours d'après Cançado *et al.* [5], il est compliqué d'exploiter la structure des carbones par le simple rapport I_D/I_G pour les carbones qui ont $L_D < 2$ nm. Cependant, la largeur à mi-hauteur, notée FWHM ou Γ , est une mesure d'indication de désordre. Cançado *et al.* [5] ont observé que Γ_D et Γ_G augmentent quand L_D diminue, c'est-à-dire quand la teneur en défauts augmente. Dans notre cas, les valeurs de Γ_D et Γ_G pour l'électrode positive en carbone YP-50F sont plus grandes que celles de l'électrode négative vieillie et de l'électrode non-vieillie ($\Delta\Gamma_D = + 30 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta\Gamma_G = + 40 \text{ cm}^{-1}$). Mais pour le carbone Chemviron, seules de légères différences de Γ_D sont observées entre les électrodes vieillies et l'électrode à l'état initial ($\Delta\Gamma_D = + 10 \text{ cm}^{-1}$). (Tableau IV- 1)

Tableau IV- 1 : Résultats des analyses par spectroscopie Raman : (a) caractéristiques des électrodes vieillies et non-vieillies à base de carbone YP-50F ; (b) caractéristiques des électrodes vieillies et non-vieillies à base de carbone Chemviron.

	$\frac{I_D}{I_G}$	$\Gamma_D / \text{cm}^{-1}$ (FWHM)	$\Gamma_G / \text{cm}^{-1}$ (FWHM)	Intensité à 1500 cm^{-1}
YP-50F électrode initiale	1,11	130	80	Ref.
YP-50F (+) après vieillissement	1,10	160	120	Plus fort
YP-50F (-) après vieillissement	1,11	130	80	Idem. Ref.

(a)

	$\frac{I_D}{I_G}$	$\Gamma_D / \text{cm}^{-1}$ (FWHM)	$\Gamma_G / \text{cm}^{-1}$ (FWHM)	Intensité à 1500 cm^{-1}
Chemviron électrode initiale	1,25	110	80	Ref.
Chemviron (+) après vieillissement	1,22	120	80	Légèrement plus fort
Chemviron (-) après vieillissement	1,22	120	80	Légèrement plus fort

(b)

En résumé, les résultats de la spectroscopie Raman montrent également que le carbone YP-50F est plus affecté que le carbone Chemviron par le test de vieillissement, notamment pour l'électrode positive, avec un chevauchement des pics D et G. Dans le cas du carbone Chemviron, très peu de différences sont observées entre l'électrode initial et les électrodes vieillis. Ces résultats vont dans le sens de la formation d'une couche passive sur le carbone Chemviron au cours de vieillissement car même si le coefficient de diffusion apparent est affecté, ces analyses Raman semblent indiquer que le carbone Chemviron subit moins de modification structurale que le YP-50F. Cela confirme bien que le carbone Chemviron n'a pas le même processus de vieillissement que le carbone YP-50F.

II.3. Analyses par Thermodésorption Programmée couplée à la Spectroscopie de Masse (TPD-MS)

Pour analyser de façon plus précise les fonctions de surface, les échantillons ont été analysés par la technique de Thermodésorption Programmée couplée à la Spectroscopie de Masse (TPD-MS).

II.3.1. Principe de l'analyse et exploitation des résultats

Pendant l'analyse TPD-MS, les échantillons sont placés dans un tube sous vide, et exposés à un traitement thermique. Ce traitement thermique entraîne une désorption des fonctions de surface sous formes de gaz qui sont analysés par spectroscopie de masse. Le détecteur du spectromètre de masse détecte simultanément la masse d'un fragment de molécule (ex d'acétonitrile) ou d'un gaz en fonction de la température (Figure IV- 20).

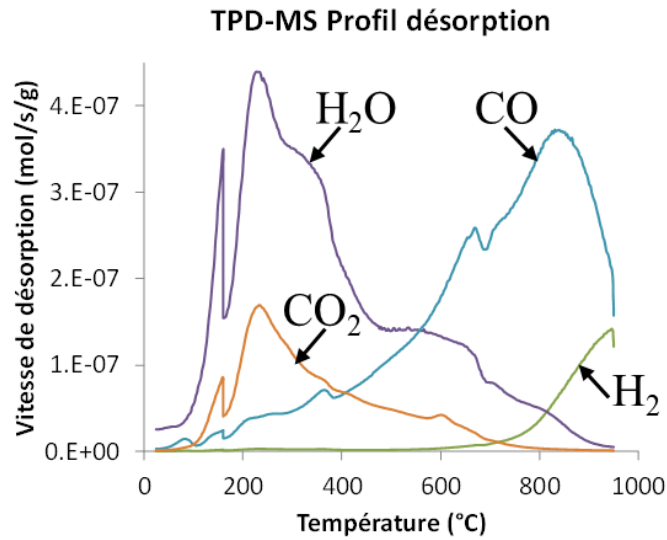


Figure IV- 20 : Exemple d’analyse TPD-MS montrant la nature et la quantité de gaz désorbés en fonction de la température. Les gaz sont issus de la décomposition des fonctions de surface du carbone ou des espèces adsorbées présentes à la surface du carbone.

Dans nos cas, nous regardons principalement l’évolution du gaz CO et CO₂ qui nous permettra ensuite d’exploiter les fonctions de surface oxygénées d’après la Figure IV- 21.

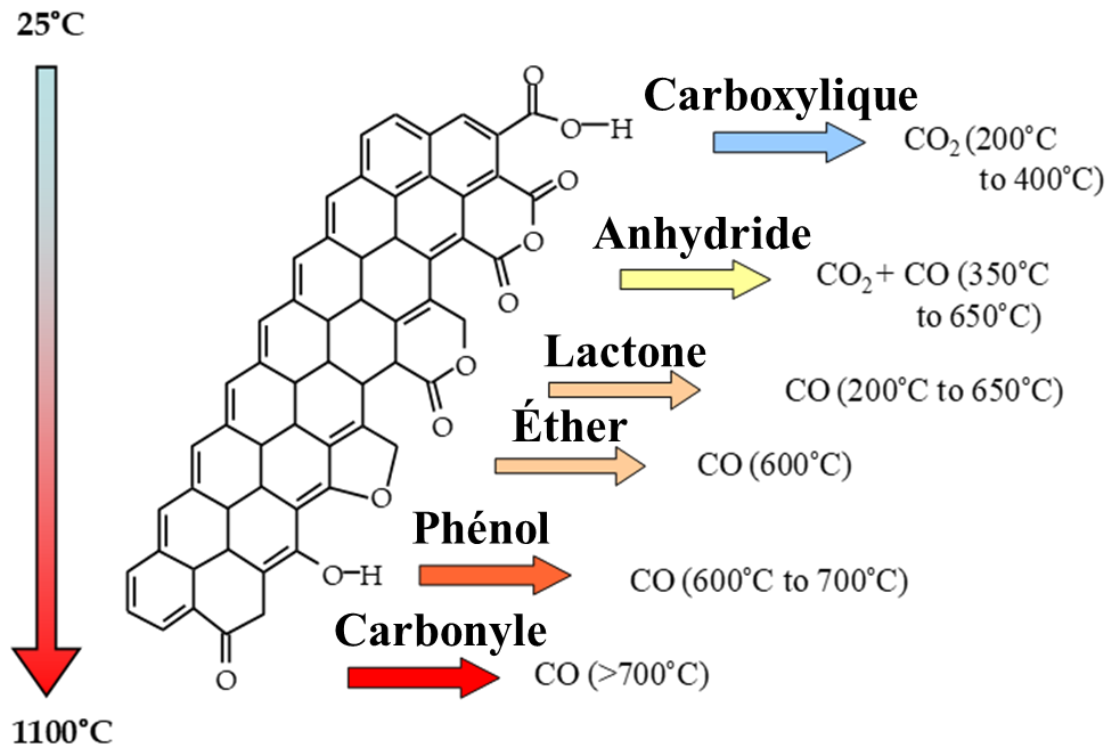


Figure IV- 21 : Correspondance entre les fonctions de surface et la nature des gaz désorbés à différentes températures durant l’analyse TPD-MS.

Les électrodes sont obtenues à partir du charbon actif mélangé à 5 % de liant PTFE. La présence de PTFE dans les électrodes libère beaucoup d'espèces gazeuses lors de l'analyse TPD-MS. Cette espèce gazeuse masque en partie les pics de CO et CO₂. Par conséquent, l'analyse ne peut pas être quantitative mais uniquement qualitative. Pour cette raison, au lieu d'exprimer les résultats mol/s/g, nous ne pouvons qu'avoir l'intensité mesurée par le spectromètre de masse par gramme d'échantillon (unité en Ampères/g) en fonction de température.

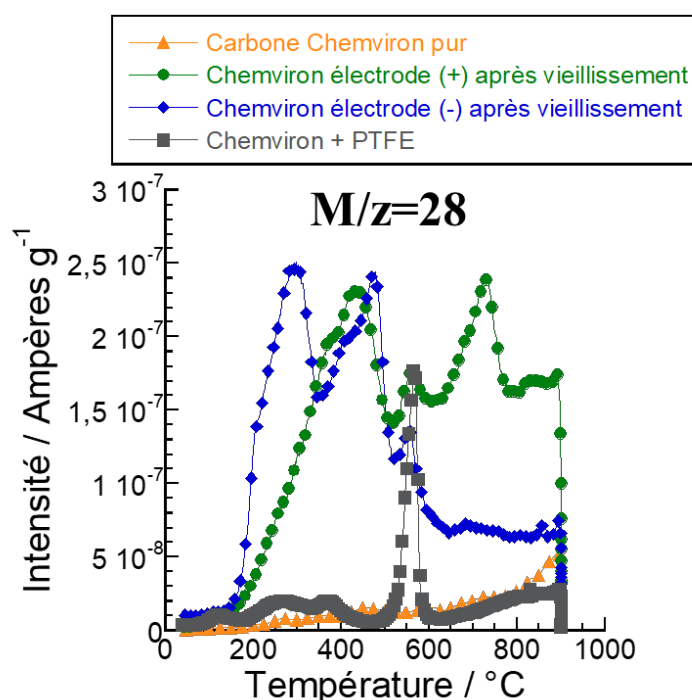


Figure IV- 22 : Résultat TPD-MS des carbones Chemviron pour le gaz CO ($M/z=28$) sans soustraction de la contribution du PTFE.

La Figure IV- 22 montre le résultat obtenu pour une masse $M/z=28$ (gaz CO) pour les carbones Chemviron. Cependant, dans les échantillons contenant du PTFE, la masse $M/z=28$ peut également provenir de la dégradation du PTFE. Pour enlever cette contribution du PTFE, les signaux de nos électrodes vieillis ont été normalisés en utilisant l'équation suivante :

$$I_{\text{électrode normalisé}} = I_{\text{électrode}} - I_{\text{carbone+PTFE}} + I_{\text{carbone}} \quad \text{Eq IV- 5}$$

Où I correspond à l'intensité mesurée en Ampères/g.

En effet, pour normaliser nos spectres, nous nous affranchissons de la contribution du PTFE en enlevant l'intensité de l'électrode sans vieillissement (carbone + PTFE) sachant qu'il y a autant de PTFE au sein de l'électrode non vieilles que dans celles vieilles. Cependant, en enlevant

l'intensité de la matière active sans vieillissement, nous enlevons également la contribution des fonctions de surface de l'électrode à l'état initial. Par conséquent, il faut rajouter cette contribution en rajoutant l'intensité du carbone pur à l'état initial.

Avant de faire les tests analytiques, tous les carbones sont lavés dans l'acétonitrile (99,9 %, Extra Dry, AcroSeal™, ACROS Organics™).

II.3.2. Résultats d'analyse TPD-MS des électrodes à base de carbone YP-50F

La Figure IV- 23 montre les résultats TPD-MS pour les masses $M/z=28$ (signaux du CO) et $M/z=44$ (signaux du CO_2) des carbones YP-50F. Dans les deux cas, il est possible constater que l'électrode positive libère une quantité plus importante de CO et de CO_2 que l'électrode non vieillie et que l'électrode négative ; l'électrode négative, plus que l'électrode non vieillie. Ce qui laisse supposer encore une fois une oxydation plus avancée au cours du vieillissement de l'électrode positive. D'autre part, il peut être remarqué que le $M/z=28$ du carbone YP-50F pur (matériau initial) augmente à partir de 700 °C sans augmentation évidente du $M/z=44$. Cette information confirme ce qui a été précédemment démontré par titration de Boehm (voir chapitre III), à savoir une quantité relative plus importante de fonctions de type phénol que de fonctions de type carbonyle.

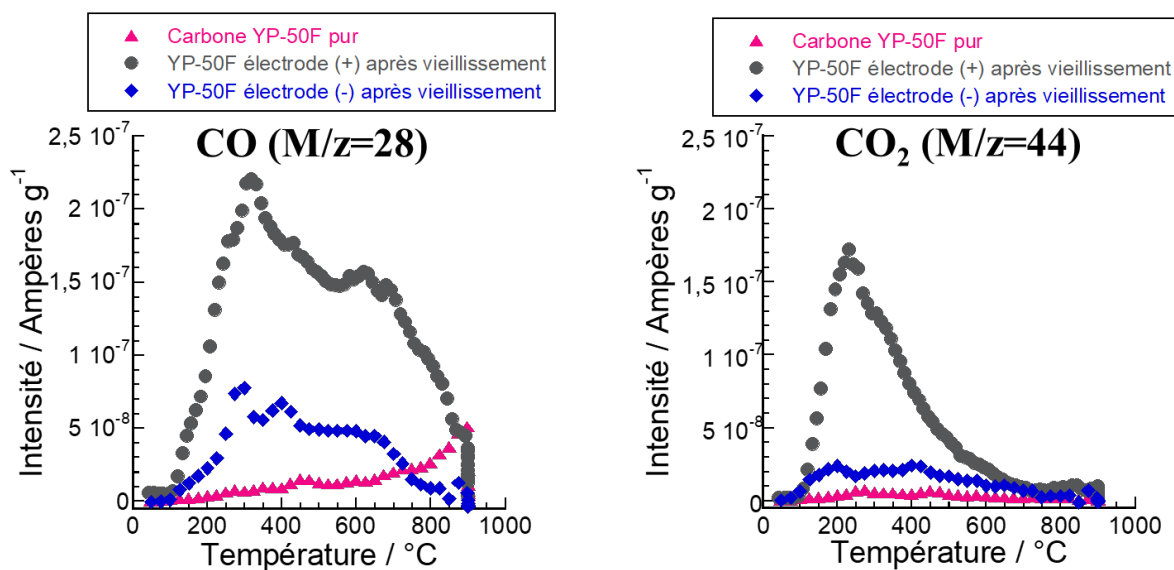


Figure IV- 23 : Résultats TPD-MS pour les masses $M/z=28$ (CO) et $M/z=44$ (CO_2) des carbones YP-50F avec et sans vieillissement.

D'après la Figure IV- 21, après le vieillissement, les fonctions carboxyliques, anhydrides, lactones, éthers, phénols et carbonyles sont toutes présentes, que ce soit dans l'électrode positive ou négative. Les pics obtenus au sein de l'électrode positive indiquent que les fonctions anhydrides (pic CO, pic CO₂ à ~ 300 °C) et de phénol (pic CO entre 600 °C et 700 °C) sont majoritaires.

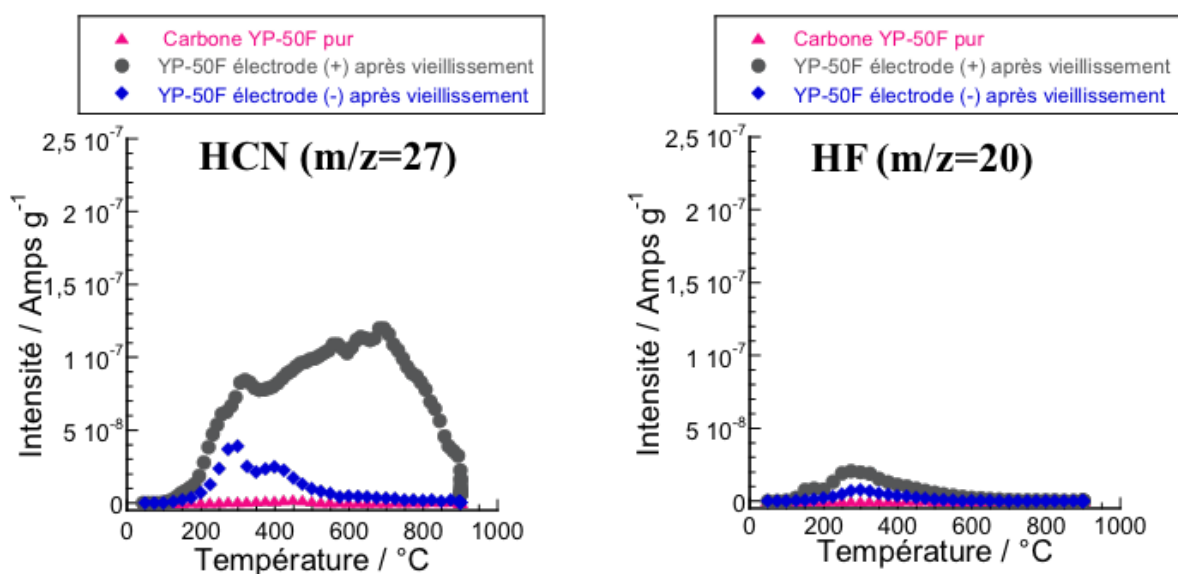


Figure IV- 24 : Résultats TPD-MS pour les masses $M/z=27$ (HCN) et $M/z=20$ (HF) des carbones YP-50F avec et sans vieillissement.

A titre d'information complémentaire, durant les analyses, il a également été détecté d'autres éléments correspondant à des fragments HCN ($M/z = 27$) et HF ($M/z = 20$). Les fragments HCN proviennent de la décomposition de l'électrolyte au cours du vieillissement, de même que les fragments HF.

D'autre part, comme il est possible de le voir sur la Figure IV- 25, représentant une analyse en fluorescence X de l'électrolyte vieilli, il y a des traces des éléments Fe, Ni et Cr. Ces éléments proviennent très probablement de l'acier inoxydable des cellules tests (swageloks, inox 316). Le HF est probablement produit par hydrolyse de l'anion BF_4^- [6]. Celui-ci pouvant être en partie responsable de la corrosion de la cellule.

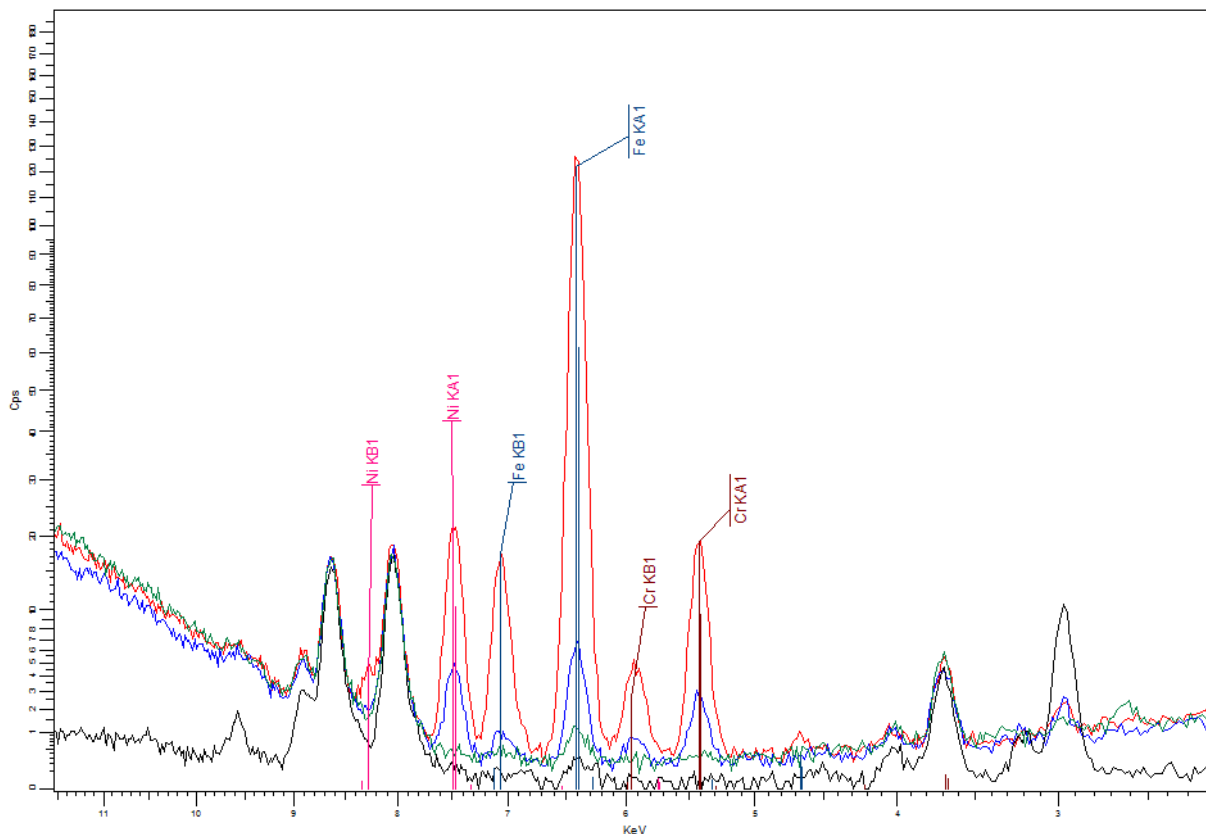


Figure IV- 25 : Analyse de fluorescence de différents électrolytes : des traces de Fe, Ni et Cr (éléments provient du inox de nos swagelok) sont observées dans l'électrolyte après vieillissement, ce qui prouve la production de HF au cours du vieillissement.

En résumé, après vieillissement, les électrodes sont toutes plus oxydées que le carbone YP-50F initial. L'électrode positive est nettement plus oxydée que l'électrode négative. Les fonctions carboxyliques, anhydride, lactone, éther, phénol et carbonyle sont à peu près toutes présentes dans les électrodes vieilles, les fonctions anhydrides et phénol sont présentes en plus grande quantité que les autres fonctions.

II.3.3. Analyse TPD-MS des électrodes à base de carbone Chemviron

La Figure IV- 26 montre les résultats TPD-MS pour les masses $M/z=28$ et $M/z=44$ des carbones Chemviron. Pour le Chemviron non-vieilli, le pic à 450 °C est présent à la fois dans le CO et aussi dans le CO₂. D'après Figure IV- 21, ce pic peut correspondre aux fonctions anhydrides. Cependant, le résultat par la titration Boehm indique qu'il y a des fonctions phénol et des fonctions basiques dans le carbone Chemviron à l'état initial. En fait, la méthode Boehm

n'est pas une méthode aussi précise que l'analyse TPD-MS. La méthode Boehm permet de faire la distinction entre des fonctions acides qui ont des pKa très différents, par exemple entre un acide carboxylique et un carbonyle, mais moins entre des fonctions de pKa proches : anhydride, lactone, éther, phénol par exemple [7]. Par conséquent, les fonctions phénol, que nous avons titrées par la méthode Boehm, peuvent être des fonctions anhydrides.

Contrairement au carbone YP-50F, il n'y a pas de différence d'intensité mesurée entre l'électrode positive et l'électrode négative après vieillissement ; cependant, les carbones vieillis sont tous plus oxydés que les carbones de l'électrode à l'état initial. D'après la Figure IV- 26, à l'électrode négative, il y a deux pics respectivement à 300 °C et à 500 °C présents pour le CO et le CO₂. D'après la Figure IV- 21, ces deux pics peuvent être attribués à deux groupes de fonctions anhydrides différents. Cependant, pour la courbe du CO₂ (Figure IV- 26), le pic à 300 °C est un peu plus petit que le pic à 500 °C, tandis que pour la courbe du CO (Figure IV- 26), le pic à 300 °C est à la même hauteur que le pic à 500 °C. On peut donc en conclure raisonnablement que le pic à 300 °C dans le CO comprend une partie de fonctions lactones.

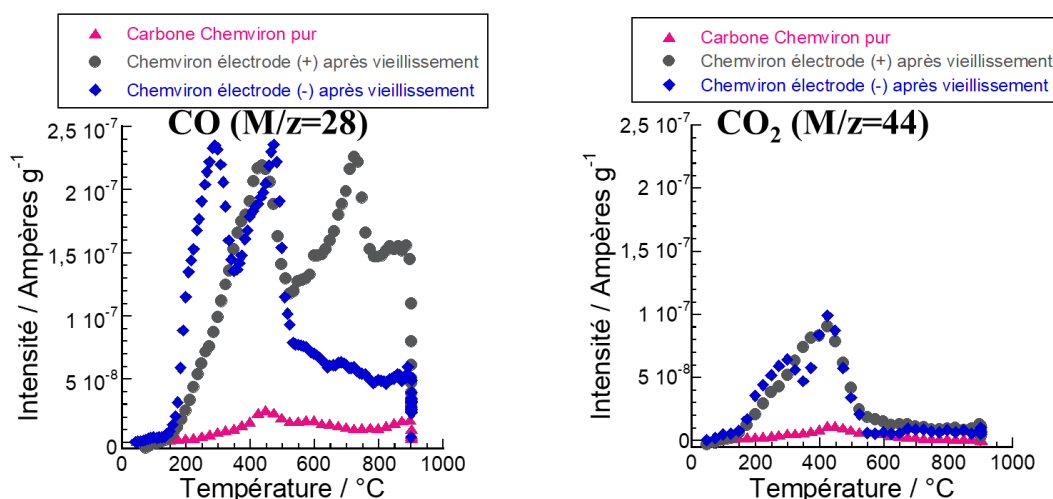


Figure IV- 26 : Résultats TPD-MS pour les masses $M/z=28$ (CO) et $M/z=44$ (CO₂) des carbones Chemviron, avec et sans vieillissement.

Pour l'électrode positive, un pic à 450 °C est présent dans le CO et le CO₂. D'après la Figure IV- 21, ce pic à 450 °C correspond à la fonction anhydride. Un deuxième pic apparaît à 750 °C dans le CO mais pas dans le CO₂. L'analyse complémentaire du profil de désorption du HCN et du HF nous permet de remarquer que le pic à 750 °C (dans le cas du CO) a disparu dans la Figure IV- 27. Ceci signifie que la fonction de surface correspondant au pic à 750 °C n'est pas assez hydrophile pour adsorber l'acétonitrile et le HF [8]. Parmi les fonctions de surface indiquées dans Figure IV- 21, le carbonyle est moins hydrophile. Par conséquent, ce pic

à 750 °C dans le CO peut correspondre à la fonction carbonyle, en accord avec la Figure IV-27.

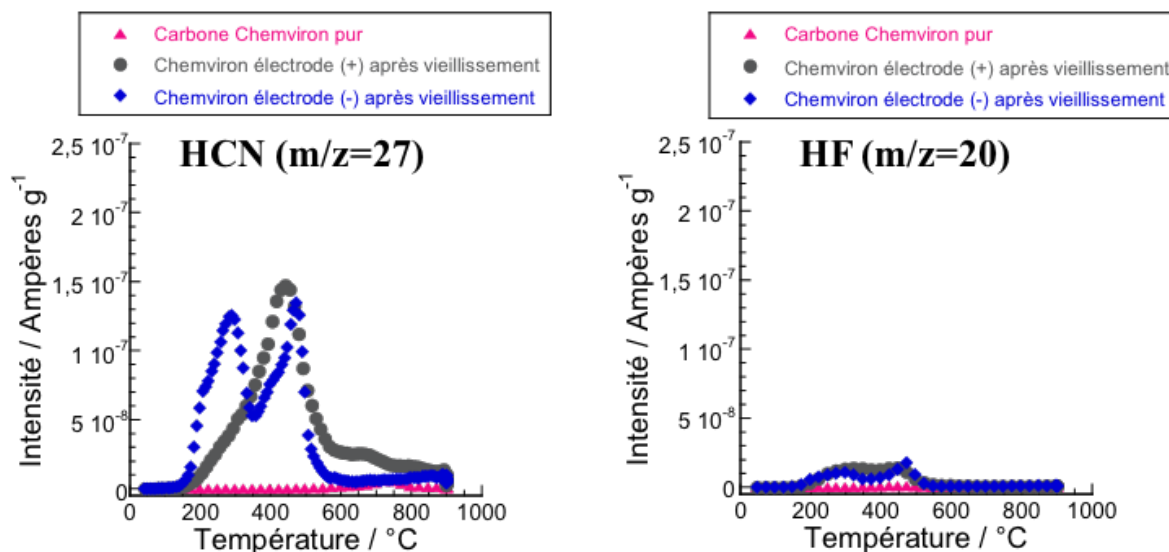


Figure IV- 27 : Résultats TPD-MS pour les masses M/Z=27 (HCN) et M/Z=20 (HF) des carbones Chemviron avec et sans vieillissement.

En résumé, il y a deux familles de fonctions anhydrides et un peu de fonctions lactones dans l'électrode négative vieillie en carbone Chemviron. A l'électrode positive, le vieillissement entraîne la formation de fonctions anhydrides et carbonyles. Les intensités du CO et du CO₂ sont identiques pour l'électrode positive et l'électrode négative, et les électrodes sont tous plus oxydées que le carbone à l'état initial, en accord avec les résultats précédents.

Ces analyses indiquent également une oxydation moindre des électrodes à base de carbone Chemviron en comparaison de celles à base de YP-50F. De plus, les électrodes à base de Chemviron semblent s'oxyder de façon symétrique ce qui n'est pas le cas pour le YP-50F, puisqu'une oxydation plus importante de l'électrode positive a été constatée.

II.4. Caractérisation des électrodes par adsorption de gaz

Les électrodes ayant subi les tests de vieillissement électrochimique ont également été analysées par adsorption gazeuse. Cependant, par manque de matière, nous n'avons pas pu analyser l'électrode positive vieillie et l'électrode négative vieillie séparément. Ici, nous comparons les carbones à différents états : le carbone pur (sous forme de poudre), l'électrode (carbone mise en forme avec le liant) à l'état initial, et l'électrode vieillie.

II.4.1. Analyse par adsorption de gaz des carbones YP-50F vieillis et non-vieillis

La Figure IV- 28 montre les isothermes d'adsorption d'Ar à 77 K et les surfaces spécifiques des carbones dans les différents états. Les surfaces ont été calculées par la méthode NL-DFT. Dans les trois cas, les isothermes des carbones restent toujours de type I (a) avec la présence d'une légère hystérésis, ce qui signifie que la quantité de mésopores est faible (Chapitre II, partie III.3.1). Ensuite, l'électrode non-vieillie qui contient 5 % de liant PFTE a une surface spécifique inférieure à celle du carbone pur (soit 337 m²/g de moins) – comme attendu, l'ajout du PTFE limite l'accès au gaz à une partie de la porosité de l'électrode. La surface spécifique de l'électrode vieillie est encore plus faible par rapport à l'électrode non-vieillie ; sa surface diminue de 36 %.

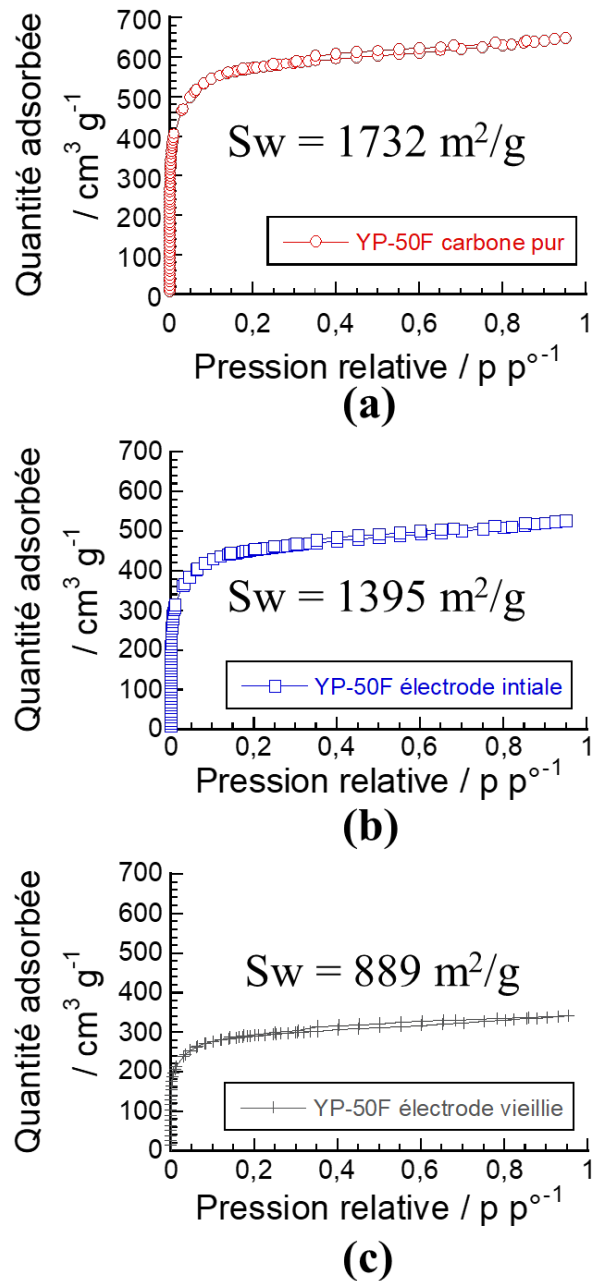


Figure IV- 28 : Isothermes d'adsorption/désorption d'Ar à 77 K des carbones YP-50F : (a) YP-50F carbone pur ; (b) électrode de YP-50F non-vieillie ; (c) électrode de YP-50F vieillie.

Sur la Figure IV- 29 sont présentées les distributions en taille de pore des électrodes à base de carbone YP-50F à différents états. Ces résultats ont été obtenus en utilisant le modèle Carbon-Ar-87 et le 2D-NLDFT, pores en fentes (Standard Slit), à partir de l'isotherme d'adsorption (Chapitre II, partie III.3.3.). Les profils sont conservés pour les trois états. L'ajout du liant diminue l'accessibilité du gaz aux pores de façon homogène ; en effet, le volume poreux est

diminué d'environ 30 % sur l'ensemble de la gamme de taille de pores. Cet effet est accentué par le vieillissement.

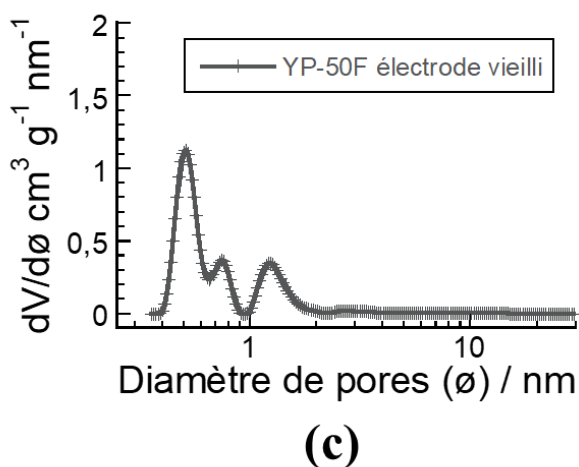
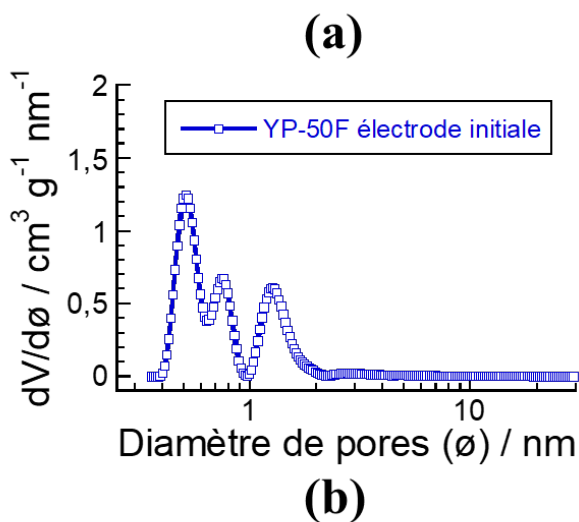
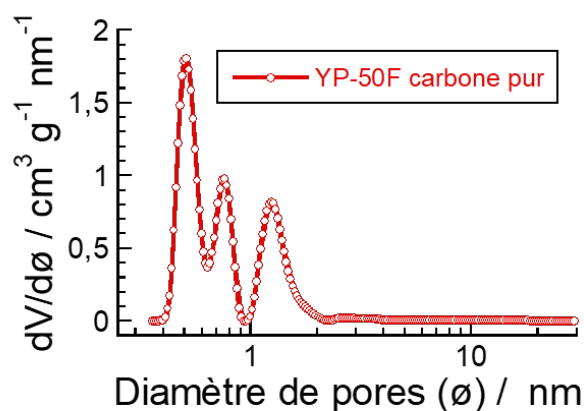


Figure IV- 29 : Distributions de la taille des pores pour les carbones YP-50F à différents états, calculés avec le modèle 2D-NLDFT.

La Figure IV- 30 montre les variations des volumes cumulés en fonction des diamètres des pores pour le carbone YP-50F dans les différents états. Les volumes à mi-hauteur se concentrent autour de 1nm diamètre de pore pour les trois états ; ceci confirme les conclusions précédentes, à savoir que le vieillissement limite l'accessibilité du gaz au pores de l'électrodes de façon homogène, sur l'ensemble de la gamme de pores.

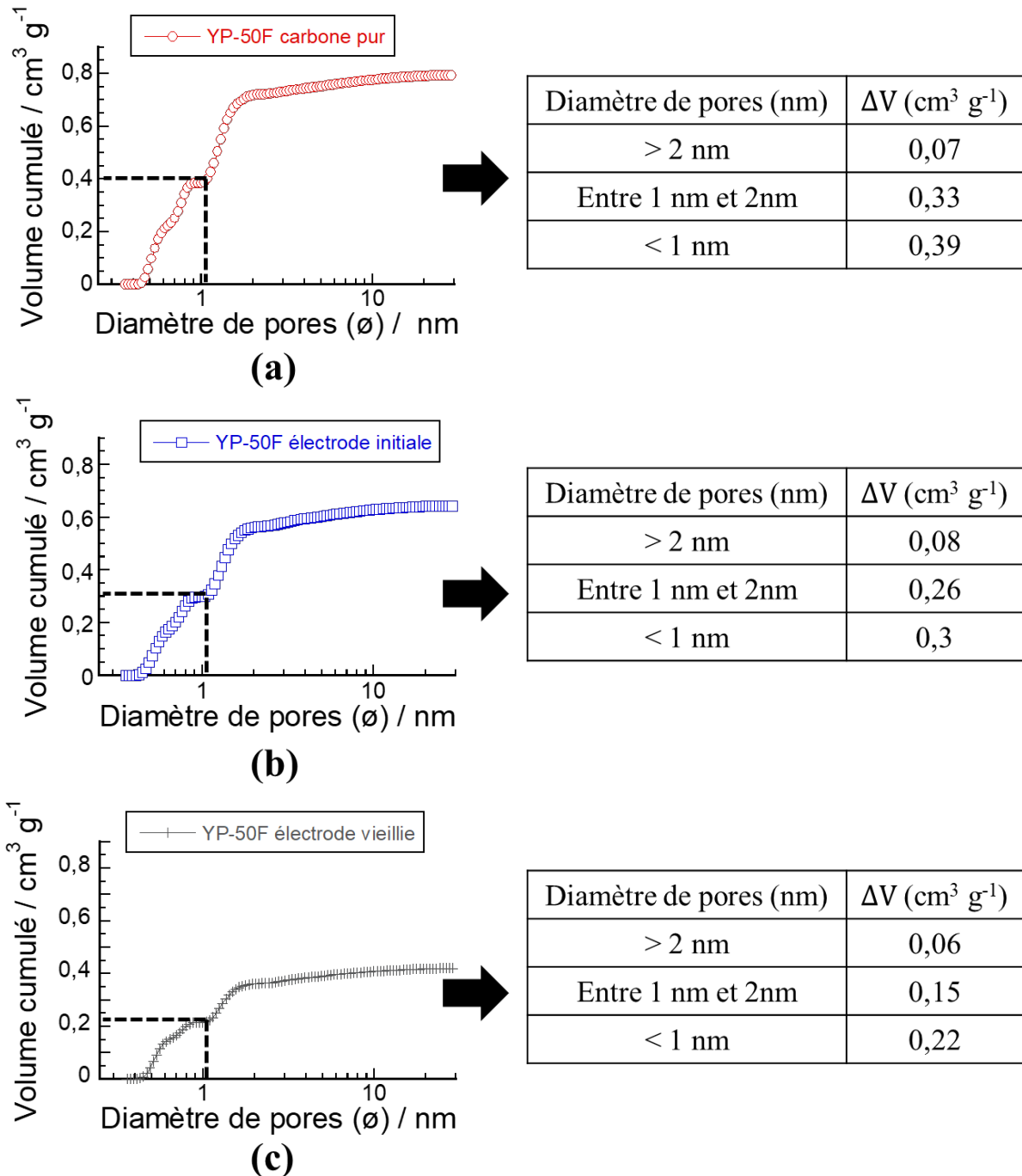


Figure IV- 30 : Variations des volumes poreux cumulés en fonction des diamètres de pores pour les carbone YP-50F, dans les différents états.

II.4.2. Analyse par adsorption de gaz des carbones Chemviron vieillis et non-vieillis

La Figure IV- 31 montre les isothermes d'adsorption réalisés sous Ar et les surfaces spécifiques des carbones Chemviron dans les différents états. Les trois carbones ont des isothermes d'adsorption-désorption de type I (b) (Chapitre II, partie III.3.1) avec une légère hystérésis qui indique la présence de mésopores.

Comme dans le cas du carbone YP-50F, l'ajout du PTFE bloque une partie des pores qui induit une perte de la surface spécifique de $398 \text{ m}^2/\text{g}$, valeur comparable à celle obtenue dans le cas du carbone YP-50F. Cependant, le vieillissement électrochimique amplifie grandement ce phénomène en diminuant de moitié la surface accessible au gaz.

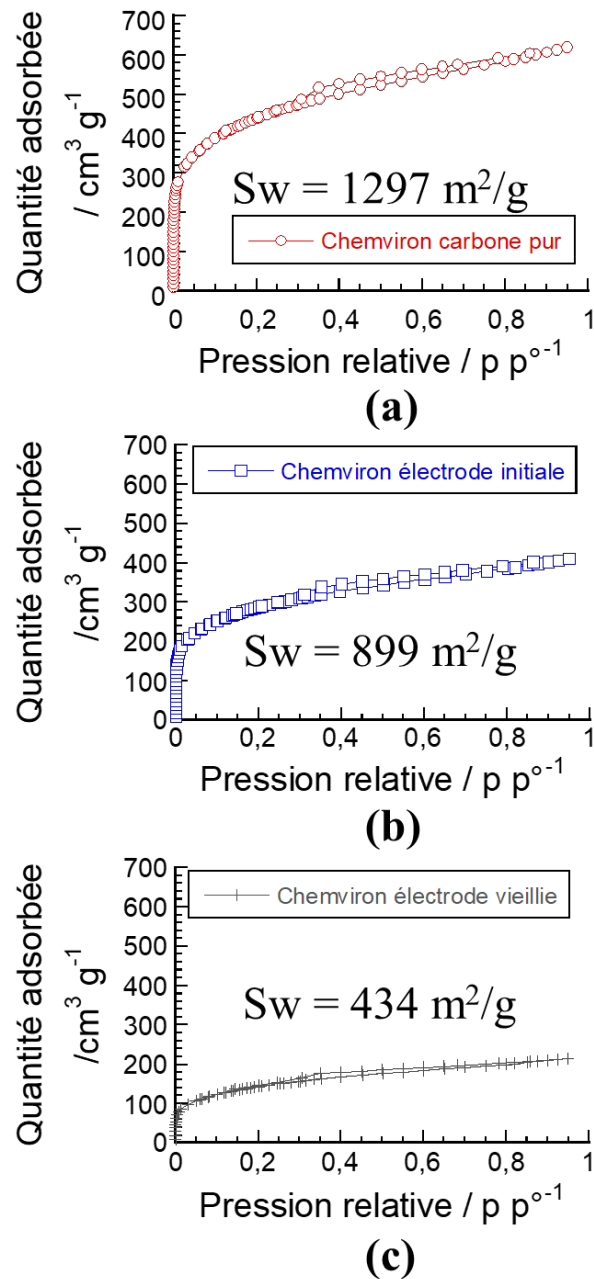


Figure IV- 31 : Isothermes d’adsorption/désorption d’Ar à 77 K des carbones Chemviron : (a) carbone Chemviron pur ; (b) électrode de Chemviron non-vieillie ; (c) électrode de Chemviron après vieillissement.

La Figure IV- 32 montre la distribution de la taille des pores des carbones Chemviron pour les différents états, calculés par le même modèle (2D-NLDFT, pores en fente). Le profil de la distribution de la taille des pores est conservé pour les trois états mais, celui après vieillissement est totalement écrasé, ce qui est la conséquence de la chute brutale de la surface

spécifique observée précédemment. L'accès à la porosité est donc plus fortement affecté pour le Chemviron que pour le YP-50F.

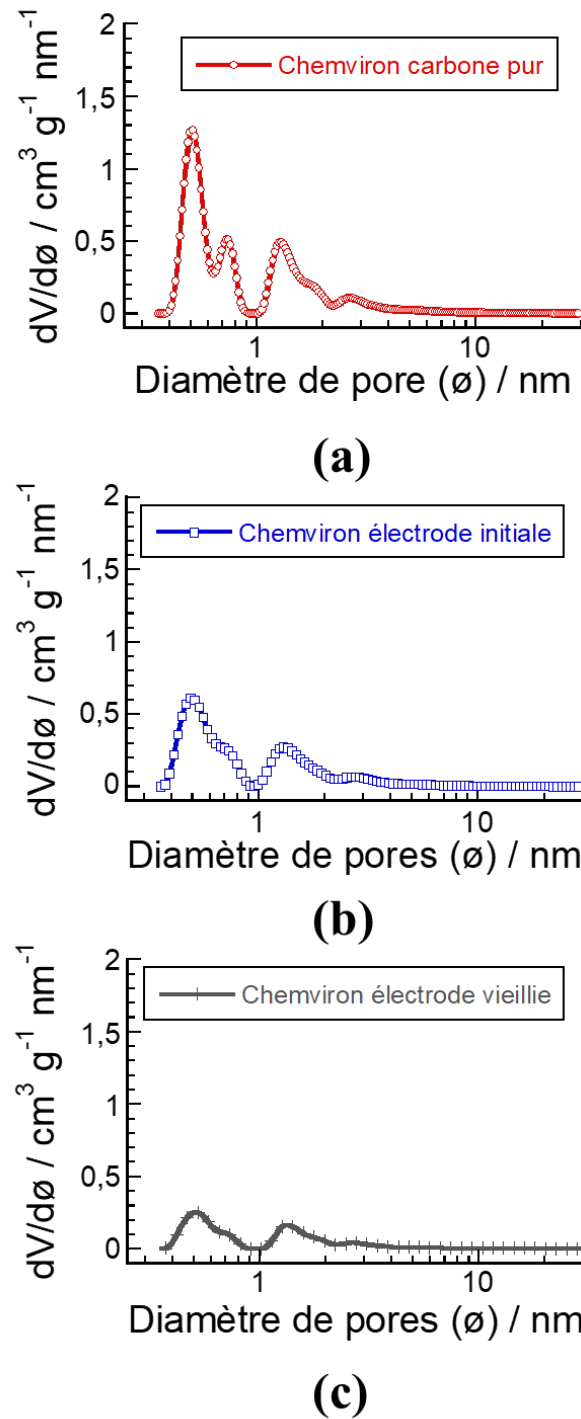


Figure IV- 32 : Distributions de la taille des pores des carbones Chemviron dans les différents états, calculés par le modèle 2D-NLDFT, à partir des isothermes d'adsorption.

Les volumes à mi-hauteur se trouvent tous centrés autour d'une même valeur de diamètre de pores : 1,1 nm (Figure IV- 33). Même si ce carbone présente un volume mésoporeux plus important que le YP-50F, ce résultat montre que le vieillissement affecte de façon homogène – sur l'ensemble de la gamme de porosité – l'accessibilité du gaz aux pores, comme observé précédemment.

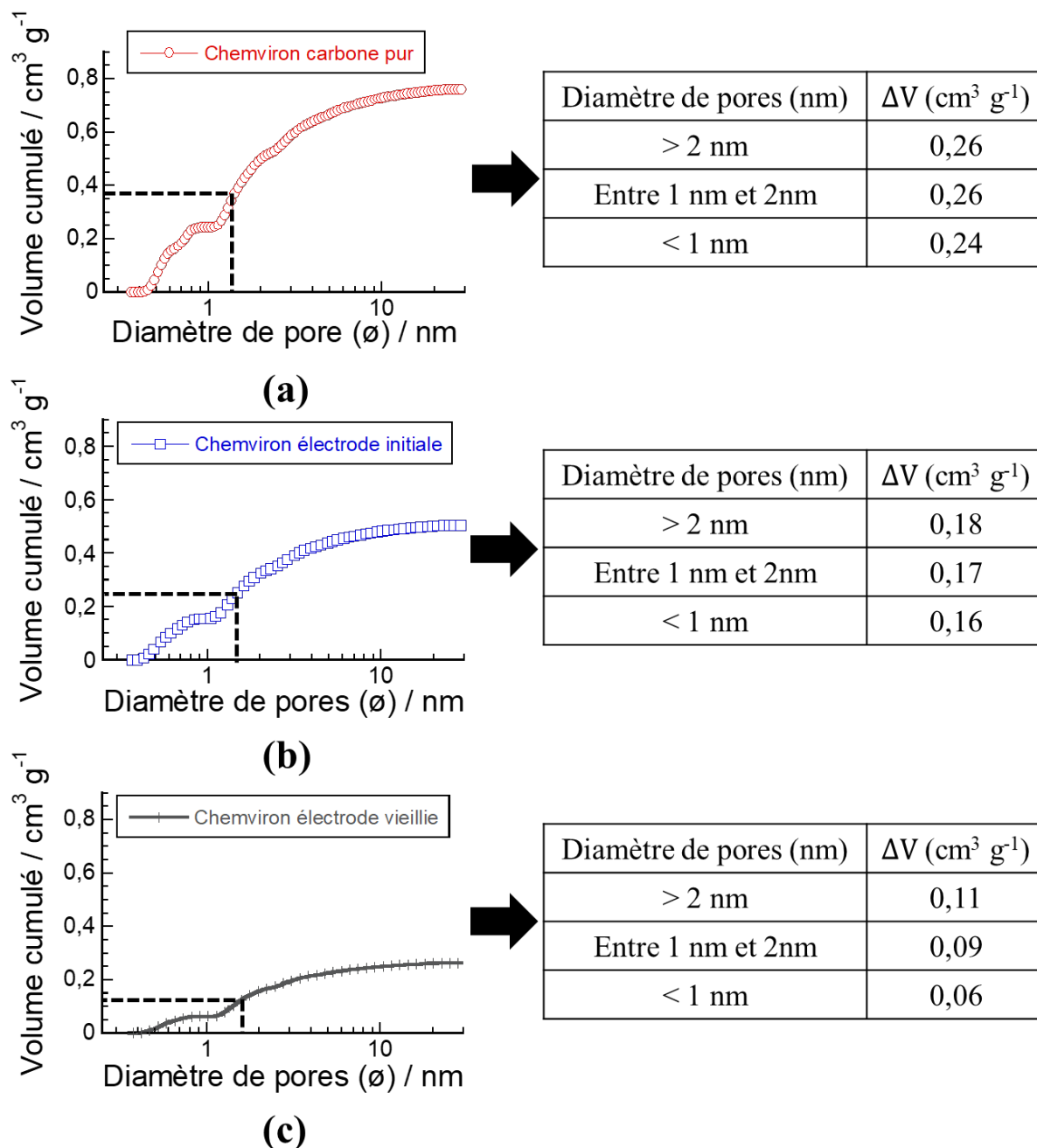


Figure IV- 33 : Variations des volumes poreux cumulés en fonction des diamètres de pores pour les carbones Chemviron dans les différents états, calculés à partir des isothermes d'adsorption.

En résumé, après vieillissement, le volume poreux total diminue de presque 50 % pour les électrodes à base de carbone Chemviron et de seulement 33 % pour les électrodes à base de YP-50F. Cette forte diminution peut paraître surprenante au premier abord puisque les tests électrochimiques ont montré que la capacité du supercondensateur Chemviron reste constante tout au long du vieillissement (Chapitre III, partie IV.2). Les caractérisations électrochimiques couplées aux caractérisations analytiques indiquent également que le carbone YP-50F subit un vieillissement plus sévère que le Chemviron, ce qui semble contradictoire avec les résultats obtenus ici. Cependant, il ne faut pas oublier que les échantillons de carbone sont d'abord chauffés à 300 °C sous vide avant de faire les analyses par adsorption de gaz, de manière à désorber toutes traces d'impuretés fixées à la surface du carbone. Il est alors probable que le film protecteur formé lors de la polarisation électrochimique se dégrade à cette température, et que les sous-produits organiques de cette dégradation bloquent une grande partie de l'accès à la porosité, d'où l'origine de la diminution de la surface spécifique du carbone Chemviron après vieillissement. Une autre hypothèse est que l'accessibilité au gaz est différente de l'accessibilité à l'électrolyte, même si la première paraît plus probable.

II.5. Conclusions des caractérisations des carbones

Les séries de caractérisations analytiques que nous avons réalisées donnent des informations sur l'effet du vieillissement électrochimique sur les électrodes de carbone poreux. L'analyse ATG-IR montre que les carbones se décomposent toujours en CO₂ sous atmosphère O₂. Les électrodes positives se dégradent plus vite que les électrodes négatives ; cette dégradation est plus prononcée dans le cas du YP-50F par rapport au Chemviron. La spectroscopie Raman montre que la structure du carbone YP-50F utilisé à l'électrode positive vieillie devient de plus en plus désordonnée au cours du vieillissement par création de défauts structuraux. Elle se dégrade par ailleurs plus durant le vieillissement électrochimique que l'électrode négative. Cependant, dans le cas du Chemviron, très peu de différence sont observés entre les électrodes.

L'analyse TPD-MS montre que l'électrode positive YP-50F vieillie contient beaucoup plus de fonctions de surface oxydées que l'électrode négative. Dans le cas du Chemviron, l'électrode positive est autant oxydée que l'électrode négative.

L'adsorption de gaz montre des résultats qui semblent au premier abord quelque peu contradictoire avec les mesures ATG-IR et les tests électrochimiques. Le carbone YP-50F vieilli présente une diminution de 25 % de son volume poreux, alors que le carbone Chemviron vieilli perd plus de 50 % de ce même volume poreux. Ces résultats semblent difficilement compatibles avec les résultats des tests électrochimiques qui montrent une capacité constante au cours du vieillissement. En fait, les échantillons subissent un traitement thermique à 300 °C de 12 h sous vide avant l'analyse par adsorption de gaz. Ce traitement thermique doit dégrader le film protecteur formé durant le vieillissement électrochimique à la surface du carbone poreux Chemviron, libérant ainsi des composés organiques issus de la dégradation du film, composés qui vont bloquer l'accès du gaz Ar à la porosité du carbone.

Ishimoto *et al.* [9] ont étudié le mécanisme du vieillissement de supercondensateurs à base de carbone dans les électrolytes à base de carbonate de propylène. Leurs résultats montrent la formation d'une couche protectrice similaire à une SEI (Solid Electrolyte Interphase) à la surface des particules de carbone durant le vieillissement calendaire à haute tension (> 3 V). Verma *et al.* [10] ont montré que la présence de défauts sur la surface du graphite de carbone a conduit à la formation de film SEI inhomogène sur l'électrode négative des batteries Li-ion et affectent fortement les propriétés SEI (passivation). Les défauts peuvent être des imperfections sur les bords et en surface, ainsi que les sites actifs qui agissent comme des sites catalytiques et actifs pour les réactions d'oxydoréduction avec l'électrolyte.

Les analyses par spectrométrie Raman et ATG-IR ont montré que la structure du carbone YP-50F est très affectée par le vieillissement, avec pour conséquence une augmentation importante de la présence de défauts de surface. Ces défauts hautement réactifs pourraient former des composés isolants à la surface du carbone, bloquant ainsi l'accès à la surface et entraînant une augmentation de la résistance et une diminution de la capacité. D'autre part, la structure du carbone Chemviron est moins affectée par le vieillissement avec un nombre de défauts plus faibles, qui pourrait expliquer la formation d'un film protecteur isolant mais conducteur ionique au cours du vieillissement. [9] [11] Ce film est supposé provenir de l'oxydation de l'électrolyte à la surface de l'électrode positive. La présence de ce film augmente la résistance du système, mais ne modifie pas la capacité des électrodes de carbone. Bien que l'origine de la différence des mécanismes de vieillissement des deux carbones ne soit pas encore clairement expliquée, la différence des points isoélectriques (pH = 7,8 pour le YP-50F et 8,5 pour le Chemviron), une teneur en cendres (10 % pour le Chemviron vs 1 % pour le YP-50F), ou encore la différence de nature et de concentration des fonctions de surface des carbones jouent certainement un rôle important.

III. Conclusions

Deux mécanismes de vieillissement des deux supercondensateurs assemblés avec deux carbones différents sont présentés ici. D'après les caractérisations électrochimiques, le supercondensateur YP-50F vieilli de façon progressive mais continue, entraînant une diminution de la capacité et l'augmentation de la résistance tout au long du processus vieillissement. Dans les cellules, contrairement au carbone YP-50F, le carbone Chemviron a une capacité constante tout au long du vieillissement. Sa résistance commence à augmenter à partir du 45^{ème} cycle de vieillissement. Les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique et cyclage galvanostatique ainsi que l'analyse du coefficient diffusion apparent nous ont permis de proposer deux hypothèses : le carbone YP-50F a subi un vieillissement continu avec une modification continue du matériau tout au long du vieillissement, tandis qu'un film passif protecteur se forme sur le carbone Chemviron au cours du vieillissement. D'après les résultats de spectroscopie d'impédance électrochimique, ce film est conducteur ionique mais électroniquement résistif ce qui entraîne une forte contribution ohmique.

Ces hypothèses sont confirmées par les différentes techniques analytiques de caractérisations des matériaux mises en œuvre dans ce travail à la suite de ces résultats. Les analyses ATG-IR et la spectroscopie Raman montrent que le carbone YP-50F a subi des changements plus importants au cours du vieillissement que le carbone Chemviron. A l'électrode positive, le carbone YP-50F devient notablement plus désordonné par création de défauts structurels. La diminution de la surface spécifique du carbone Chemviron mesurée par adsorption de gaz confirme l'hypothèse de la formation d'un film passif le carbone Chemviron pendant le vieillissement. D'après les résultats de TPD-MS, ce film a probablement un lien avec les fonctions de surface.

Les défauts générés à l'électrode positive à base de YP-50F durant le vieillissement peuvent être de trois types : la diminution de la taille de nanocrystallite sp^2 du carbone, la création de défauts de surface sur le carbone et/ou la création de sites hybridés sp^3 , ces deux dernières pouvant générer des fonctions oxygénées à la surface du carbone. L'origine de ces fonctions de surface est certainement liée à une réaction d'oxydoréduction entre le carbone et l'électrolyte à haut potentiel durant le vieillissement calendaire, et/ou par une attaque chimique par HF produite par l'hydrolyse de l'anion BF_4^- .

Références bibliographiques :

- [1] C. Portet, P. L. Taberna, P. Simon, and C. Laberty-Robert, “Modification of Al current collector surface by sol–gel deposit for carbon–carbon supercapacitor applications,” *Electrochimica Acta*, vol. 49, no. 6, pp. 905–912, Mar. 2004.
- [2] P. Simon, Y. Gogotsi, and B. Dunn, “Where Do Batteries End and Supercapacitors Begin?,” *Science*, vol. 343, no. 6176, pp. 1210–1211, Mar. 2014.
- [3] A. Yoshida, I. Tanahashi, and A. Nishino, “Effect of concentration of surface acidic functional groups on electric double-layer properties of activated carbon fibers,” *Carbon*, vol. 28, no. 5, pp. 611–615, Jan. 1990.
- [4] S. Osswald and Y. Gogotsi, “In Situ Raman Spectroscopy of Oxidation of Carbon Nanomaterials,” in *Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2012, pp. 291–351.
- [5] L. G. Cançado *et al.*, “Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies,” *Nano Lett.*, vol. 11, no. 8, pp. 3190–3196, Aug. 2011.
- [6] O. Borodin and T. R. Jow, “Quantum Chemistry Studies of the Oxidative Stability of Carbonate, Sulfone and Sulfonate-Based Electrolytes Doped with BF₄⁻, PF₆⁻ Anions,” *ECS Trans.*, vol. 33, no. 28, pp. 77–84, Mar. 2011.
- [7] “Bordwell pKa Table (Acidity in DMSO).” [Online]. Available: <https://www.chem.wisc.edu/areas/reich/pkatable/>. [Accessed: 23-Feb-2018].
- [8] C. M. Ghimbeu, R. Gadiou, J. Dentzer, D. Schwartz, and C. Vix-Guterl, “Influence of Surface Chemistry on the Adsorption of Oxygenated Hydrocarbons on Activated Carbons,” 30-Nov-2010. [Online]. Available: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la103405j>. [Accessed: 23-Feb-2018].
- [9] S. Ishimoto, Y. Asakawa, M. Shinya, and K. Naoi, “Degradation Responses of Activated-Carbon-Based EDLCs for Higher Voltage Operation and Their Factors,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, no. 7, pp. A563–A571, Jul. 2009.
- [10] P. Verma, P. Maire, and P. Novák, “A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries,” *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 22, pp. 6332–6341, Sep. 2010.
- [11] P. Azaïs *et al.*, “Causes of supercapacitors ageing in organic electrolyte,” *J. Power Sources*, vol. 171, no. 2, pp. 1046–1053, Sep. 2007.

Chapitre V : L'étude de l'influence de la fonction de surface

I. Vieillissements électrochimiques des supercondensateurs Eurocarb et Chemviron

Dans le Chapitre III, nous avons montré que le vieillissement de supercondensateurs assemblés avec des carbones Eurocarb et Aquacarb conduisait à une dégradation progressive de la résistance série équivalente et de la capacité, similaire à celle du carbone YP-50F. Or, l'Eurocarb, l'Aquacarb et le YP-50F ont des fonctions de surfaces très différentes. Les groupes de surface du carbone Eurocarb sont basique (0,37 mmol/g) ; ceux présents sur le carbone Aquacarb sont également basique (1,33 mmol/g) mais avec une proportion non négligeable de groupes acides (0,056 mmol/g de carboxylique et 0,23 mmol/g de phénol). Ainsi, même si les profils de vieillissement se ressemblent, il est intéressant d'étudier en détail les mécanismes de vieillissement de ces deux systèmes.

Dans ce chapitre, le vieillissement sera tout d'abord analysé au travers des paramètres préalablement étudiés au chapitre précédent : le courant de fuite (I_{fuite}), la charge irréversible totale ayant lieu durant la totalité de vieillissement (Q_{irr}), l'efficacité coulombique (EC), le profil des cycles galvanostatiques et les impédances au cours du cyclage. Ensuite, nous étudierons les variations du coefficient diffusion apparent afin de caractériser le transport ionique dans les électrodes pendant le vieillissement. Enfin, des caractérisations analytiques par ATG-IR permettront de donner des informations sur la nature des groupements de surface et la dégradation des carbones après vieillissement électrochimique (Annexe IV).

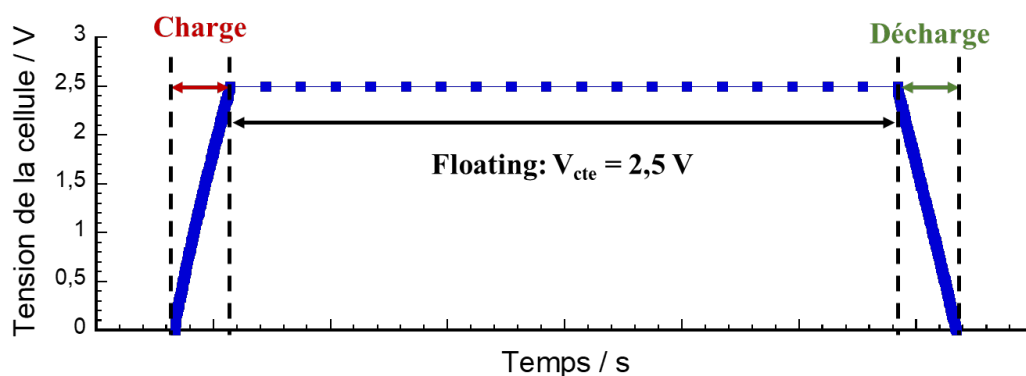


Figure V- 1 : Exemple d'une étape *floating* où la tension est tracée en fonction du temps.

Dans le protocole de vieillissement utilisé, pour reproduire les conditions réelles d'utilisation, nous avons une étape de *floating*. Le *floating* consiste en un maintien potentiostatique à 2,5 V pour parachever la charge, suivi d'une décharge (Figure V- 1).

Ces différentes étapes vont générer une quantité d'électricité en charge dQ_{charge} (Figure V- 2 (a), l'aire orange sous la courbe) et en décharge $dQ_{décharge}$ (Figure V- 2 (a), l'aire verte sous la courbe), une charge δQ_n et une quantité de charge δQ_{fuite} générées durant le *floating* (Figure V- 2). Cette dernière correspond, dans la réalité, à la quantité de charge consommée au travers du courant de fuite (I_{fuite}). La charge δQ_n est dans le cas de notre profil de cyclage une charge principalement irréversible générée par des réactions faradiques parasites. Elle comprend également une petite fraction de charge réversible $dQ_{rév}$ d'origine capacitive (voir plus loin). La somme de δQ_n et de δQ_{fuite} est la quantité de charge totale durant le *floating* ($\delta Q_{floating}$).

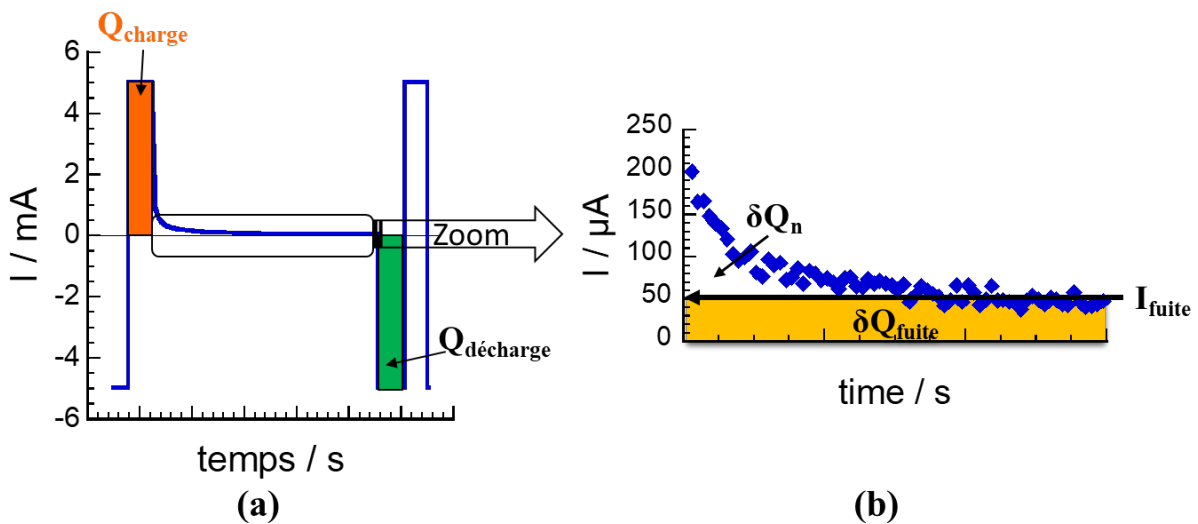


Figure V- 2 : Variation du courant en fonction du temps de l'étape *floating* du vieillissement calendaire : (a) l'intégration du courant en charge et en décharge donne la quantité de charge électrique en charge (Q_{charge}) et en décharge ($Q_{décharge}$) ; (b) zoom de la partie *floating* où se trouve la quantité de charge δQ_n et δQ_{fuite} pour chaque cycle de vieillissement.

La Figure V- 3 (a) montre la variation de la résistance haute fréquence ($R_{1250 \text{ Hz}}$) et de la capacité (C) en fonction de la charge irréversible totale cumulée pendant le test de vieillissement. Les performances des supercondensateurs Eurocarb et Aquacarb se dégradent à partir d'une charge $Q_{irr} = 40 \text{ mA h}$, à partir de laquelle la capacité décroît. Une fois le processus de

vieillessement enclenché, la capacité du carbone Aquacarb diminue deux fois plus vite que celle de l'Eurocarb. (Figure V- 3 (b))

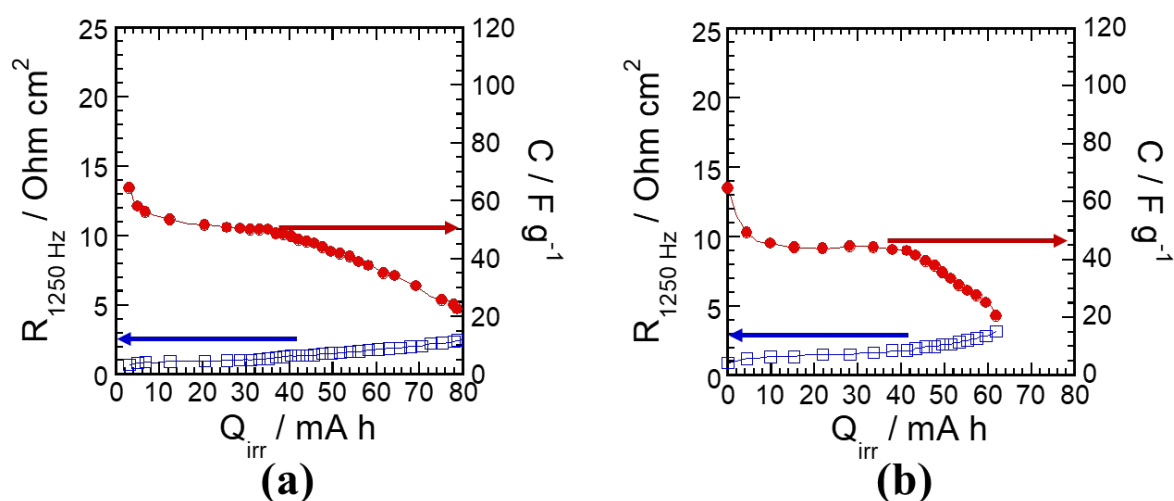


Figure V- 3 : Variation de la résistance ($R_{1250 Hz}$) et de la capacité (C) en fonction de la charge irréversible totale Q_{irr} : pour (a) le supercondensateur assemblé avec le carbone Eurocarb ; (b) avec le carbone Aquacarb.

I.1. Vieillessement électrochimique du supercondensateur Eurocarb

- **Courant de fuite et charge intégrée**

Dans le Chapitre III, nous avons vu que le supercondensateur commercial Maxwell BCAP0010 P270 T01 affiche un courant de fuite constant ($40 \mu A F^{-1}$), et donc une charge intégrée variant linéairement avec le cyclage durant le vieillissement calendaire (Figure V- 4 (a)). Pour mémoire, la charge irréversible (Q_{irr}) totale d'un supercondensateur est donnée par l'intégrale du courant en fonction du temps sur l'ensemble de la séquence de vieillissement considérée (Chapitre II, paragraphe II.1.3)

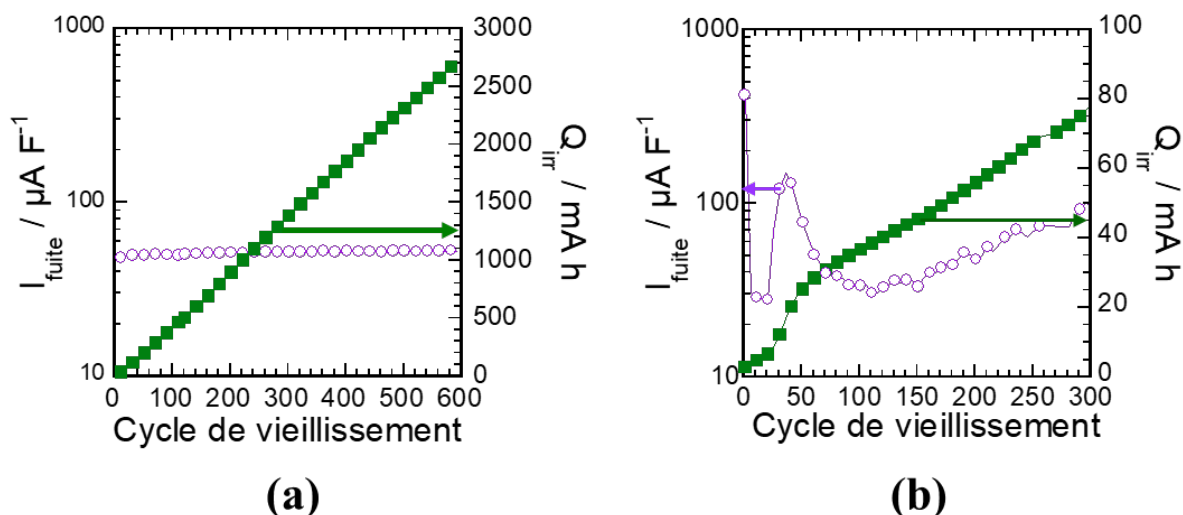


Figure V- 4 : Variation du courant de fuite et de la charge irréversible totale du supercondensateur Maxwell (a) et du supercondensateur Eurocarb (b) durant le vieillissement calendaire.

La Figure V- 4 montre la variation du courant de fuite (I_{fuite}) et de la charge irréversible totale (Q_{irr}) durant le vieillissement pour le supercondensateur assemblé avec le carbone Eurocarb. Cette cellule présente un courant de fuite moins stable que celui de Maxwell. Au début du vieillissement, le courant de fuite chute de $400 \mu A F^{-1}$ à $30 \mu A F^{-1}$, puis un pic du courant de fuite ($150 \mu A F^{-1}$) apparaît au 40^{ème} cycle de vieillissement, s'accompagnant d'une forte augmentation de la charge irréversible totale. Après ce pic, le courant I_{fuite} augmente de façon faible mais continue jusqu'au 300^{ème} cycle de vieillissement atteignant $100 \mu A F^{-1}$. Dans le même temps, après le pic du 40^{ème} cycle de vieillissement, la charge irréversible totale augmente quasi linéairement. L'augmentation du courant I_{fuite} peut être attribuée à la présence de réactions rédox parasites, qui peuvent provenir soit de la dégradation de fonctions de surface du carbone et/ou l'oxydation du carbone, soit de la décomposition de l'électrolyte par des réactions rédox.

- **Efficacité coulombique**

La Figure V- 5 montre la variation de l'efficacité coulombique EC ($Q_{décharge} / Q_{charge}$) en fonction du cycle de vieillissement pour le carbone Eurocarb. La variation de l'Efficacité Coulombique (EC) du carbone Eurocarb confirme l'information donnée par le courant de fuite et la charge irréversible totale, avec une diminution de l'EC au 40^{ème} cycle de vieillissement.

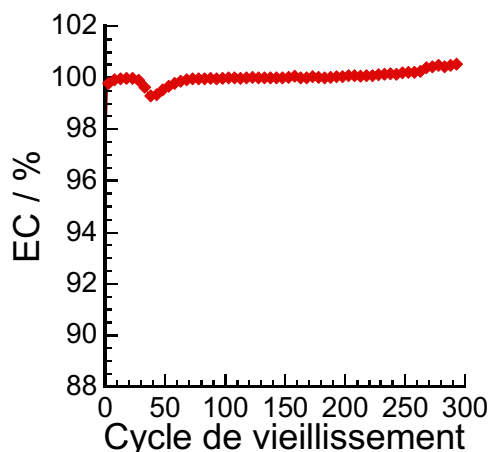


Figure V- 5 : La variation de l'Efficacité Coulombique (EC) du supercondensateur assemblé avec le carbone Eurocarb au cours du vieillissement calendaire

Après cette diminution, l' EC revient vers 100 % puis elle augmente lentement jusqu'à 100,5 % au 300^{ème} cycle de vieillissement. Le calcul du rendement coulombique prend en compte uniquement la quantité d'électricité injectée lors de la charge galvanostatique (Q_{charge}) et de la quantité d'électricité récupérée lors de la décharge galvanostatique ($Q_{décharge}$) ; la quantité d'électricité injectée lors du *floating* n'est pas considérée. A régime modéré et/ou lorsque le supercondensateur présente une faible résistance série (non vieilli), la charge est complète en fin de charge galvanostatique et la charge impliquée lors du *floating* est uniquement liée à des processus irréversibles ; lorsque le supercondensateur voit sa résistance série augmentée (vieilli), la charge est parachevée lors du *floating*. Ainsi, au cours du vieillissement, si une augmentation de la résistance série est suffisante, il peut être observé un rendement coulombique dépassant les 100 %. Cela indique qu'une partie de la charge du supercondensateur s'est donc effectuée durant l'étape de *floating*.

- **Cycles galvanostatiques**

Les cycles galvanostatiques (CG), avant et après vieillissement, du supercondensateur Eurocarb sont présentés en Figure V- 6. Après vieillissement, la capacité du carbone s'est fortement dégradée.

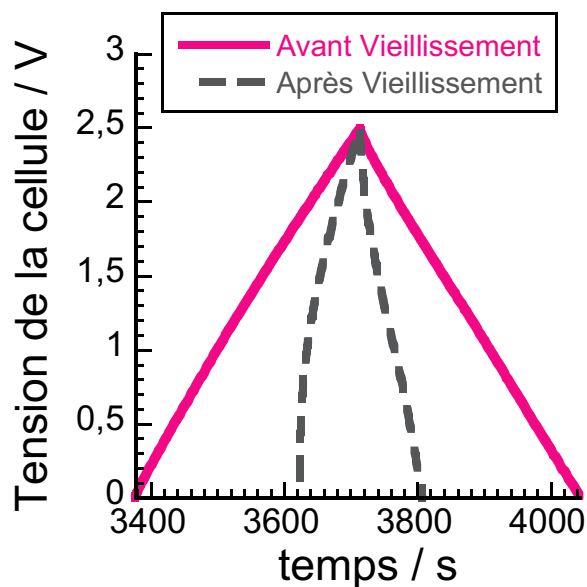


Figure V- 6 : Cycle galvanostatiques avant et après vieillissement du supercondensateur assemblé avec le carbone Eurocarb.

- Impédance

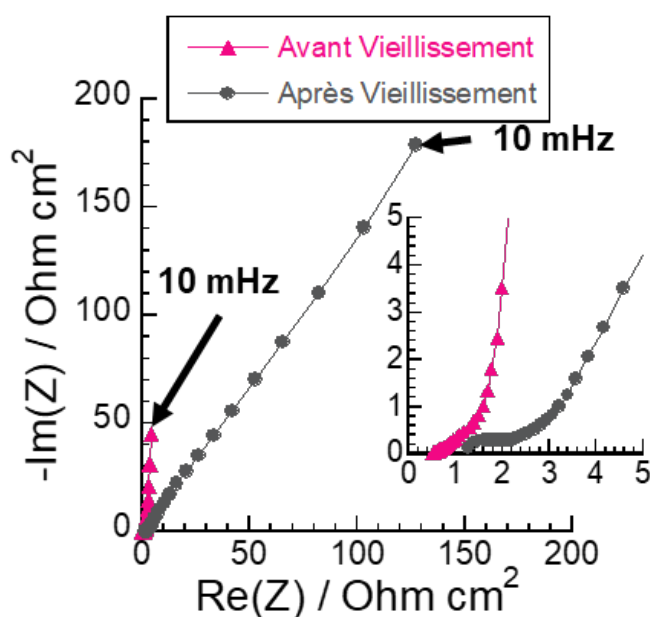


Figure V- 7 : Spectroscopies électrochimiques d'impédances avant et après vieillissement du supercondensateur assemblé avec le carbone Eurocarb.

Les variations de l'impédance électrochimique avant et après vieillissement des électrodes de carbone Eurocarb sont représentées sur la Figure V- 7 dans le plan de Nyquist. La

résistance à haute fréquence R_s (à $Z'' = 0$) augmente de $0,5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à $1,2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ au cours du cyclage. Similaire au cas de l'YP-50F, cette augmentation de la résistance à haute fréquence indique une évolution de la résistance totale de la cellule, résultant de la modification du réseau de percolation électrique dans l'électrode.

L'agrandissement du diagramme d'impédance dans la zone des hautes fréquences montre aussi l'apparition d'une boucle de diamètre de $1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ dans le cas du système vieilli. Celle-ci peut avoir plusieurs origines, comme ce qui a déjà été décrit dans le cas du YP-50F (Chapitre IV, partie I.1.1.). Elle est généralement attribuée à une résistance de contact ou d'interface R_i (Chapitre II, partie II.2.2). Après cette boucle, le comportement capacitif (la fréquence de coude) est décalé vers les basses fréquences. La pente de la partie capacitive diminue et le Z'' à 10 mHz augmente, ce qui confirme encore une fois l'information donnée par le cycle galvanostatique : la capacité diminue après le vieillissement électrochimique et la résistance de transport ionique augmente.

I.2. Vieillissement électrochimique du supercondensateur Aquacarb

Les mêmes caractérisations ont été faites sur le supercondensateur assemblé avec le carbone Aquacarb.

- **Courant de fuite et charge irréversible totale**

La Figure V- 8 montre la variation du courant de fuite et de la charge irréversible totale du supercondensateur Aquacarb. Les variations du courant de fuite et de la charge irréversible totale sont très similaires à celles de l'Eurocarb, avec un pic de courant de fuite suivi d'une légère augmentation ; dans le même temps, la charge irréversible totale augmente. Là aussi, ce courant de fuite peut être expliqué par l'activité rédox de produits de dégradation du carbone (fonctions de surface) et/ou de l'électrolyte.

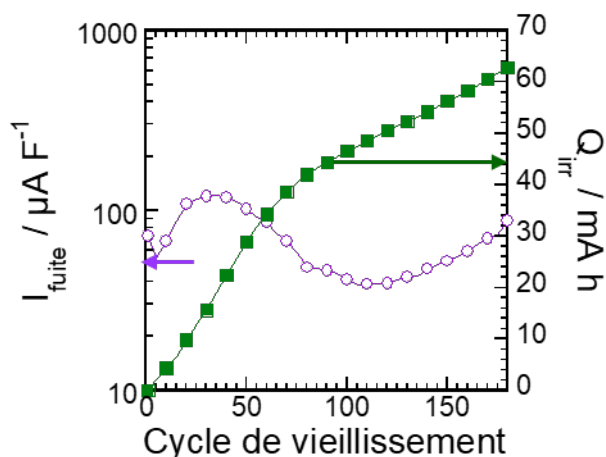


Figure V- 8 : Variation du courant de fuite et de la charge irréversible totale du supercondensateur assemblé avec le carbone Aquacarb durant le vieillissement calendaire.

- **Efficacité coulombique et constante de temps**

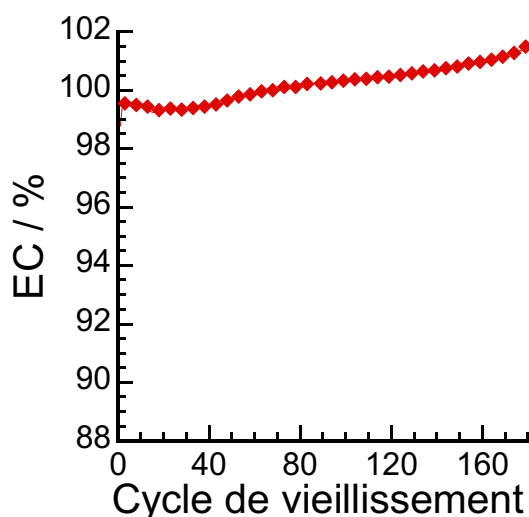


Figure V- 9 : La variation de l'Efficacité Coulombique (*EC*) du supercondensateur assemblé avec le carbone Aquacarb au cours du vieillissement calendaire.

La variation de l'Efficacité Coulombique *EC* du système Aquacarb durant le vieillissement électrochimique est représentée sur la

Figure V- 9. Comme pour l'Eurocarb, mais de manière plus marquée, cela signifie qu'une partie de la charge du supercondensateur est poursuivie durant l'étape de *floating*.

- **Cycles galvanostatiques**

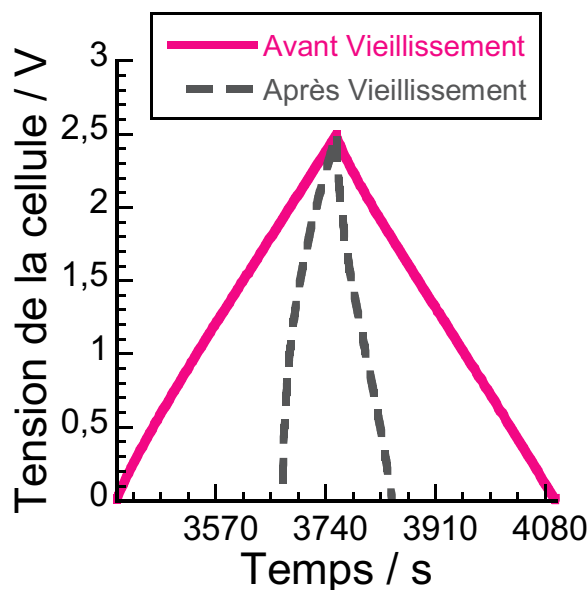


Figure V- 10 : Cycle galvanostatiques avant et après vieillissement du supercondensateur assemblé avec le carbone Aquacarb.

La Figure V- 10 représente les cycles galvanostatiques (CG) avant et après vieillissement du supercondensateur Aquacarb. Après vieillissement, le carbone a vu sa capacité très fortement dégradée.

- **Impédance**

La Figure V- 11 montre les variations de l'impédance électrochimique d'impédances avant et après vieillissement de la cellule assemblée avec le carbone Aquacarb, dans le plan de Nyquist. Elle montre que la résistance à haute fréquence R_s (à $Z'' = 0$) augmente de $0,5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à $0,8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ au cours du cyclage (Figure V- 11, agrandissement 1). Comme dans le cas de l'YP-50F, cette augmentation de la résistance à haute fréquence est représentative des changements de la résistance totale de la cellule résultant de la modification du réseau de percolation électrique et ionique dans l'électrode.

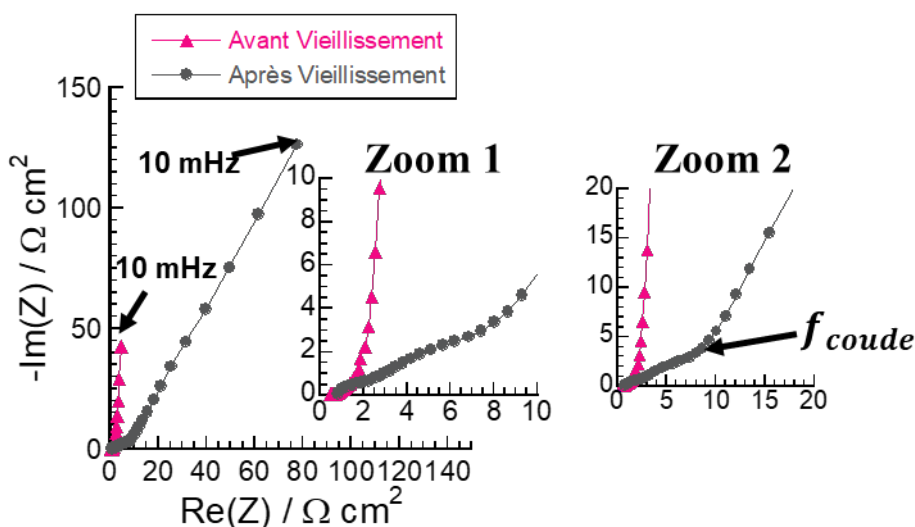


Figure V- 11 : Spectroscopies électrochimiques d'impédances avant et après vieillissement du supercondensateur assemblé avec le carbone Aquacarb.

Contrairement aux systèmes Eurocarb et YP-50F, on note l'absence de boucle nette à haute fréquence. Cependant, le comportement capacitif (apparition de la fréquence de coude f_{coude}) est décalé vers les basses fréquences à cause de l'augmentation de la résistance ionique dans l'électrodes de carbone ($R_{ionique} = 8 - 0,8 = 7,2 \Omega \cdot \text{cm}^2$) (Figure V- 11 agrandissement 2). La pente de la partie capacitive diminue et la partie imaginaire Z'' augmente à basse fréquence. Cela confirme une nouvelle fois l'information donnée par le cycle galvanostatique : après le vieillissement électrochimique, la capacité diminue et la résistance ionique de l'électrode augmente.

I.3. Conclusions

Malgré la différence de concentration et composition des groupes de surface des deux carbones, les supercondensateurs vieillissent de façon similaire, avec une diminution constante de la capacité et une augmentation de la résistance au cours du temps (Figure V- 3), comme cela a déjà été observé et analysé pour le carbone YP-50F.

Les caractérisations par impédance électrochimique montrent également que les deux systèmes se comportent de façon très similaire : la capacité diminue et la résistance augmente après le vieillissement, avec le comportement capacitif qui se retrouve décalé vers les basses fréquences du fait de l'augmentation de la résistance des électrodes poreuses. Cette première série d'analyse ne permet pas de différencier les deux systèmes.

II. Variations du coefficient de diffusion ionique

Dans les Chapitre II et Chapitre IV, nous avons détaillé le calcul du coefficient de diffusion apparent des ions à partir des cycles galvanostatiques d'un supercondensateur. En utilisant cette méthode, nous avons calculé les variations des coefficients de diffusion durant le vieillissement pour les deux systèmes, l'Eurocarb et l'Aquacarb. Nous avons également calculé le coefficient de diffusion apparent du système Maxwell à titre de référence, à différents stades d'évolution.

II.1. Evolution du coefficient de diffusion apparent dans les carbones Eurocarb et Aquacarb au cours des cycles de vieillissement

Les variations du coefficient de diffusion apparent en fonction de la charge irréversible totale du système à base du carbone Eurocarb et du système à base du carbone Aquacarb sont présentées sur la Figure V- 12 (a). D'après la Figure V- 12 (a), les valeurs des coefficients de diffusion ioniques dans les deux systèmes diminuent tout au long du vieillissement.

La Figure V- 12 (b) montre la variation du coefficient de diffusion du supercondensateur Maxwell BCAP0010 P270 T01 en fonction de la charge irréversible totale, soit au cours des cycles de vieillissement.

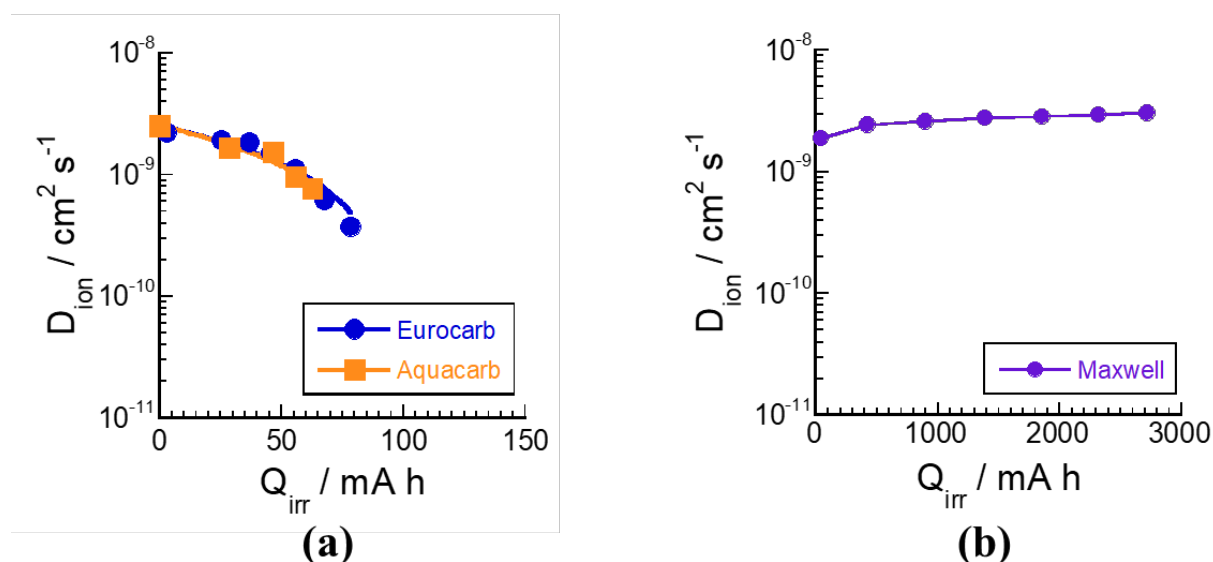


Figure V- 12 : Variations du coefficient de diffusion en fonction de la charge irréversible totale Q_{irr} du supercondensateur Eurocarb et du supercondensateur Aquacarb (a) et du supercondensateur Maxwell BCAP0010 P270 T01 (b).

Le coefficient de diffusion du système Maxwell présente une légère augmentation au début du vieillissement : de $1,8 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (1^{er} point) à $2,4 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (2^{ème} point). Puis il se stabilise à $2,4 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. (Figure V- 12 (b)) Nous observons que le coefficient de diffusion du système Maxwell est beaucoup plus stable durant le vieillissement par rapport à ceux du supercondensateur Eurocarb et du supercondensateur Aquacarb.

II.2. Conclusions

D'après les informations précédentes, les coefficients de diffusion apparents du supercondensateur Eurocarb et du supercondensateur Aquacarb ont un comportement semblable, tout en diminuant au cours du vieillissement. Le coefficient de diffusion apparent du Maxwell BCAP0010 P270 T01 est pratiquement constant durant le vieillissement. Le supercondensateur assemblé avec le carbone YP-50F – utilisé dans les cellules Maxwell – présenté dans le chapitre IV présente également un coefficient de diffusion apparent constant jusqu'à 200 mA h (Figure IV- 11). La diminution observée après 200 mA h peut s'expliquer par la différence d'étanchéité de la cellule de laboratoire. Ceci montre que l'augmentation de la charge irréversible totale dans le supercondensateur à base du carbone YP-50F n'a pas d'influence sur les propriétés de transport ionique au sein de l'électrode, contrairement à ce qui a été observé pour les carbones Eurocarb et Aquacarb, mais également pour le Chemviron. Le carbone Eurocarb possède uniquement des fonctions de surface basique et ce dans les mêmes proportions que le YP-50F (Chapitre III, Tableau III- 4). Par conséquent, la différence de mode de vieillissement entre YP-50F et Eurocarb pourrait être liée à la présence des impuretés qui sont actives électrochimiquement. Dans le Chapitre III, nous avons mesuré une teneur de 6500 ppm de Fer par Fluorescence X dans le carbone Eurocarb, qui est électrochimiquement actif le couple redox Fe^{2+}/Fe – à titre de comparaison. Les carbones Aquacarb (1600 ppm de soufre) et Chemviron (17 000 ppm de Fer) contiennent également des impuretés électroactives. Donc, en plus des fonctions de surfaces, les performances semblent être influencées par la présence de ces impuretés électrochimiquement actives.

III. Analyse de l'étape floating

III.1. Paramètres caractéristiques de l'étape floating du supercondensateur Maxwell

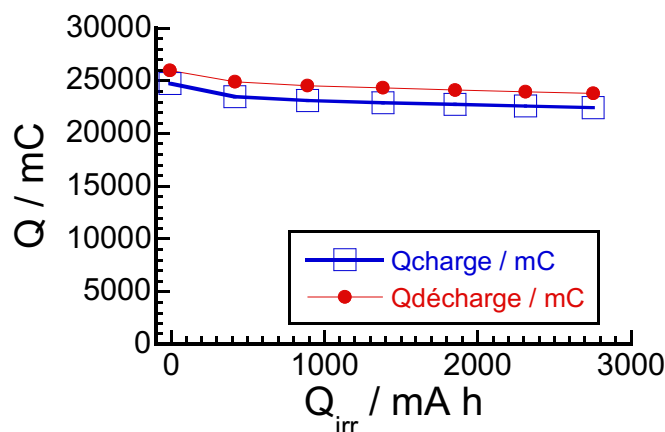


Figure V- 13 : la variation de la charge électrique, en charge et en décharge, en fonction de la charge irréversible totale du supercondensateur Maxwell BCAP0010 P270 (2,7 V, 10 F).

La Figure V- 13 représente les variations Q_{charge} et $Q_{décharge}$ (voir définition au début du chapitre) en fonction de la charge irréversible totale pour le Maxwell BCAP0010 P270 (2,7 V, 10 F). Pour la cellule industrielle Maxwell, les valeurs des Q_{charge} et $Q_{décharge}$ diminuent très légèrement (en moyenne, $-0,7 \text{ mC/mA h}$) dès le début du vieillissement.

$Q_{décharge}$ - mesurée après le *floating* - est légèrement (4 %) supérieure à Q_{charge} . (Figure V- 13) puisque le supercondensateur continue à se charger durant l'étape de *floating*. Durant l'étape de *floating*, une quantité de charge δQ_n passe au travers de la cellule à chaque cycle de vieillissement, 9000 mA s pour la cellule Maxwell. (Figure V- 14). Cette charge δQ_n , majoritairement irréversible, comprend néanmoins une partie de charge réversible d'origine capacitive dQ_{capa} . C'est cette partie réversible (dQ_{capa}) qui est récupérée lors de la décharge en plus de Q_{charge} ce qui explique une efficacité coulombique légèrement supérieure à 100 %. Celle-ci peut être d'autant plus élevée que la résistance série équivalente du supercondensateur est importante : une partie plus importante de la charge du supercondensateur se poursuit durant l'étape de *floating*.

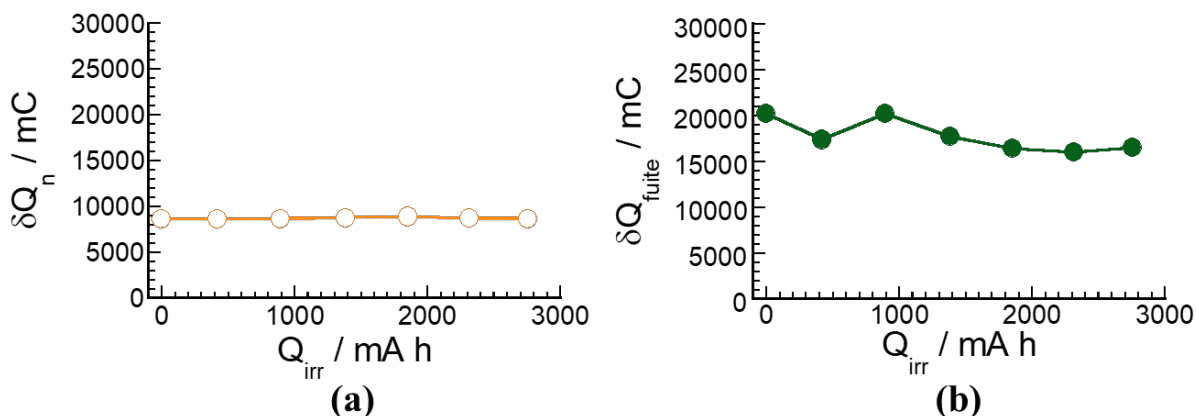


Figure V- 14 : Variation de la quantité de charge δQ_n pour chaque cycle de vieillissement (a) et de la quantité de charge δQ_{fuite} (b) en fonction de la charge irréversible totale du supercondensateur Maxwell BCAP0010 P270 (2,7 V, 10 F).

La charge δQ_n reste constante lors du vieillissement dans le cas du Maxwell. (Figure V-14 (a))

La Figure V- 14 (b) présente la variation durant le vieillissement de la charge δQ_{fuite} liée au courant de fuite. La charge reste globalement constante durant le test, ce qui traduit une absence – ou un très faible – vieillissement du supercondensateur Maxwell.

III.2. Paramètres caractéristiques de l'étape *floating* du supercondensateur assemblé avec le carbone Eurocarb

La Figure V- 15 présente la variation de Q_{charge} et $Q_{décharge}$ en fonction de la charge irréversible totale passée dans la cellule durant le test de vieillissement. Durant le test, $Q_{charge} < Q_{décharge}$; ceci peut être expliqué par la fraction de charge δQ_n récupérée en fin de charge pendant le maintien potentiostatique. Comparativement à la cellule Maxwell, la Q_{charge} et $Q_{décharge}$ diminuent beaucoup plus rapidement (-15 mC/mA h), avec un palier entre 10 mA.h et 30 mA.h. Le vieillissement semble donc s'accélérer du fait de la présence de réactions parasites qui sont liées au courant de fuite.

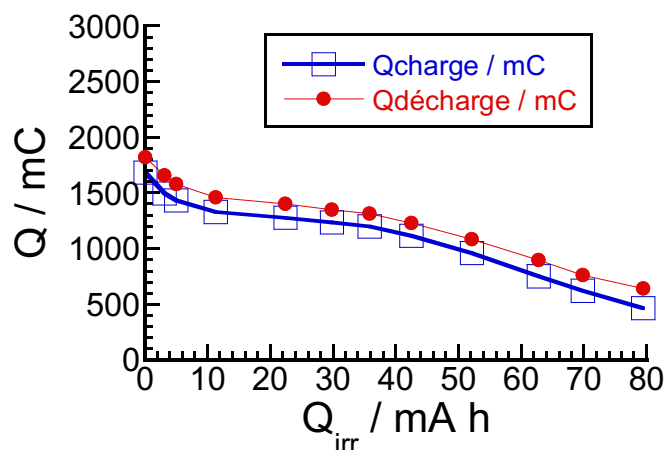


Figure V- 15 : Variation de la charge électrique, en charge et en décharge, en fonction de la charge irréversible totale du supercondensateur assemblé avec le carbone Eurocarb.

La Figure V- 16 montre la variation de la quantité de charge δQ_n (récupérée durant le maintien potentiostatique) pour chaque cycle de vieillissement en fonction de la charge irréversible totale.

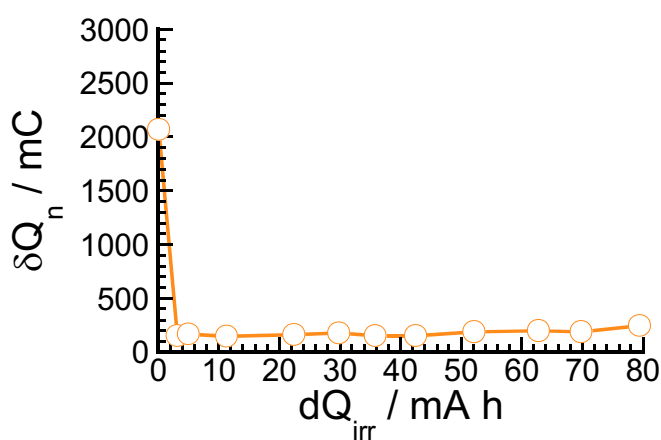


Figure V- 16 : Variation de la quantité de charge δQ_n pour chaque cycle de vieillissement en fonction de la charge irréversible totale du supercondensateur assemblé avec le carbone Eurocarb.

A la différence du supercondensateur Maxwell, la charge δQ_n diminue brutalement de 2000 à 150 mC et reste stable à cette valeur jusqu'à la fin du test. La forte valeur initiale de quantité d'électricité δQ_n est probablement liée aux fonctions de surface et/ou à la présence d'eau – qui sont consommés en début cycle de vieillissement.

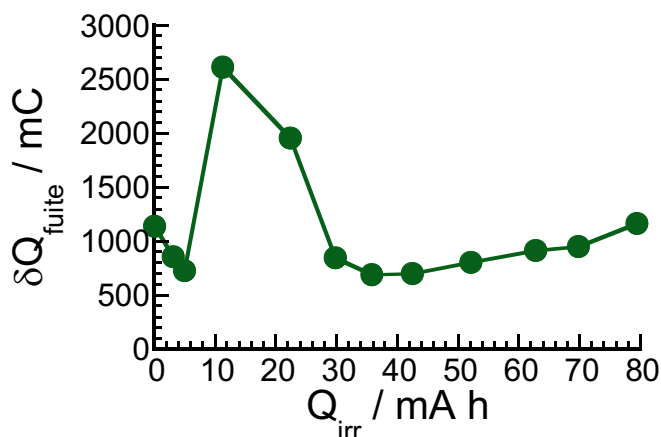


Figure V- 17 : Variation de la quantité de charge δQ_{fuite} en fonction de la charge irréversible totale du supercondensateur assemblé avec le carbone Eurocarb.

La Figure V- 17 représente la variation de la charge δQ_{fuite} (qui est la charge liée au courant de fuite) en fonction de la charge irréversible totale. δQ_{fuite} passe par un maximum au début de test ; après ce pic vers 2000 mC, δQ_{fuite} décroît rapidement à 600 mC et augmente légèrement jusqu'à 1000 mC en fin de test. Logiquement, δQ_{fuite} suit exactement la même variation que le courant de fuite (Figure V- 4). Cette figure montre qu'il y a un maximum d'activité rédox parasite en début de test, ce qui semble donc confirmer qu'il s'agit de réactions redox irréversibles pouvant provenir des groupes de surfaces du carbone, de la dégradation de l'électrolyte ou des impuretés (cendres) inorganiques que carbone.

III.3. Paramètres caractéristiques de l'étape de *floating* du supercondensateur Aquacarb

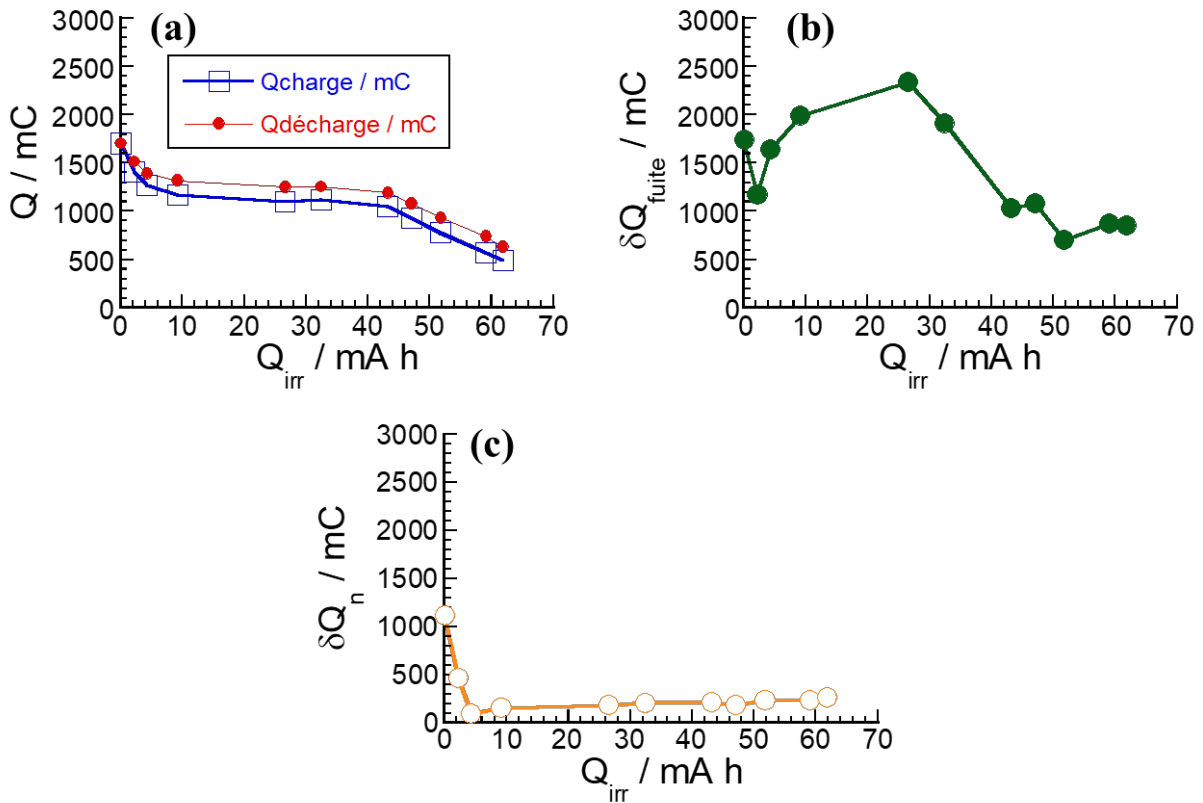


Figure V- 18 : Variation des paramètres caractéristiques de l'étape floating du supercondensateur Aquacarb : (a) la charge électrique, en charge et en décharge, en fonction de la charge irréversible totale ; (b) la quantité de charge δQ_n pour chaque cycle de vieillissement en fonction de la charge irréversible totale ; (c) la quantité de charge δQ_{fuite} en fonction de la charge irréversible totale.

De la même façon que précédemment, la Figure V- 18 présente les variations de $Q_{décharge}$ et Q_{charge} (a), δQ_n (b) et δQ_{fuite} (c) en fonction de Q_{irr} pour les supercondensateurs assemblés avec les carbones Aquacarb. Les courbes de vieillissement sont très similaires à celles obtenues pour le carbone Eurocarb, et les mêmes commentaires peuvent être faits sur les variations de ces paramètres en fonction du vieillissement.

III.4. Paramètres caractéristiques de l'étape floating du supercondensateur YP-50F

Par souci de comparaison, nous avons également analysé l'étape de *floating* pour les supercondensateurs assemblés avec le carbone YP-50F.

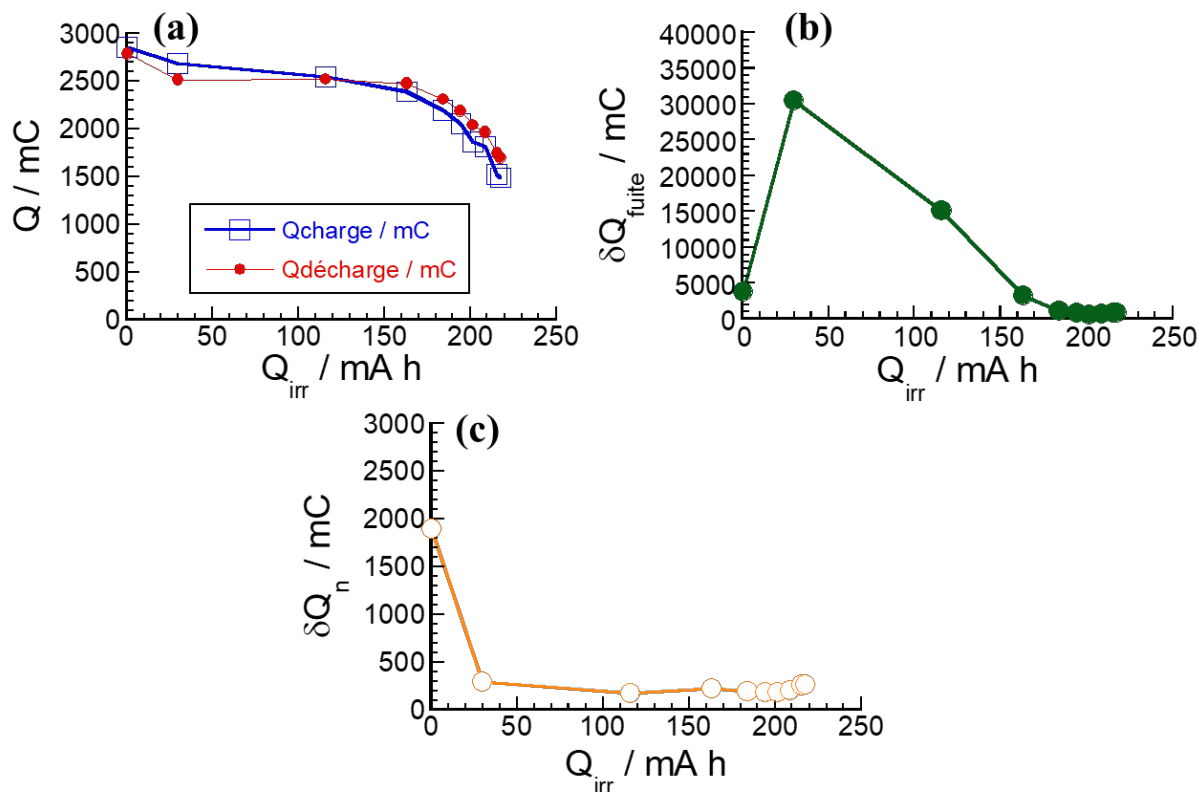


Figure V- 19 : Variation des paramètres caractéristiques de l'étape floating du supercondensateur YP-50F : (a) la charge électrique, en charge et en décharge, en fonction de la charge irréversible totale ; (b) la quantité de charge δQ_n pour chaque cycle de vieillissement en fonction de la charge irréversible totale ; (c) la quantité de charge δQ_{fuite} en fonction de la charge irréversible totale.

La Figure V- 19 présente les variations de $Q_{décharge}$ et Q_{charge} (a), δQ_n (b), et δQ_{fuite} (c) en fonction de Q_{irr} pour les supercondensateurs assemblés avec les carbones YP-50F. Les courbes de vieillissement sont très similaires à celles obtenues précédemment. Cela montre que l'analyse des seules données électrochimiques ne permet pas de conclure sur les différences de mécanismes de vieillissement des cellules.

En conclusion, les carbones YP-50, Eurocarb et Aquacarb, malgré des fonctions de surfaces différentes, ont un comportement en vieillissement très proche : la quantité d'électricité irréversible est plus importante en début de cycle de vieillissement – consommation des fonctions de surfaces, impuretés électroactives et eau – suivie d'une stabilisation voire d'une diminution de cette quantité d'électricité irréversible.

III.5. Paramètres caractéristiques de l'étape *floating* du supercondensateur Chemviron

Le carbone Chemviron a montré un vieillissement différent du carbone YP-50F (Chapitre III). Nous avons donc comparé les variations des différents paramètres mesurés lors de la phase de *floating*.

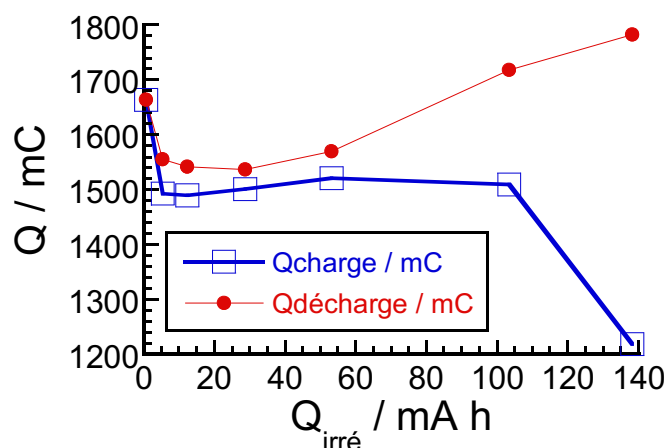


Figure V- 20 : Variation de la charge électrique, en charge et en décharge, en fonction de la charge irréversible totale du supercondensateur Chemviron.

La Figure V- 20 montre la variation de la charge électrique, en charge et en décharge, en fonction de la charge irréversible totale du supercondensateur Chemviron. Une différence importante entre $Q_{décharge}$ et Q_{charge} apparaît à partir d'un certain temps de vieillissement correspondant à une charge irréversible totale d'environ 60 mA.h, en lien avec l'augmentation conjointe δQ_n , la charge intégrée durant l'étape de *floating* – pour rappel celle-ci incluse une part réversible et irréversible.

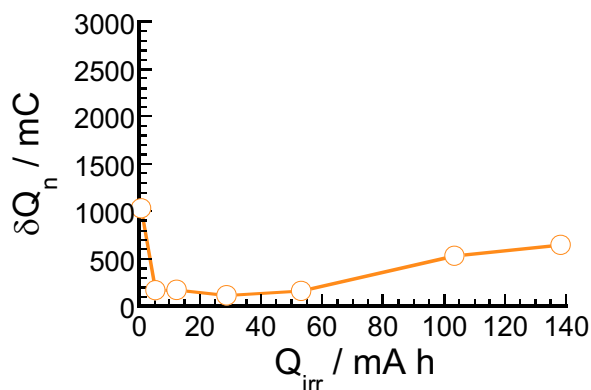


Figure V- 21 : Variation de la quantité de charge δQ_n pour chaque cycle de vieillissement en fonction de la charge irréversible totale du supercondensateur Chemviron.

La Figure V- 21 montre cette variation de la charge δQ_n . Comme nous pouvons constater, elle possède aussi une valeur plus importante (1 C) au premier cycle de vieillissement, puis elle diminue vers 150 mC. A partir $Q_{irr} = 55$ mA h, la charge δQ_n commence à augmenter. D'autre part, la Figure IV- 1 du Chapitre IV montre qu'une augmentation de la résistance est également observée à partir de $Q_{irr} = 55$ mA.h tout en conservant une capacité stable. Comme précisé précédemment, une partie de la charge intégrée durant la phase de *floating* (δQ_n) correspond à la continuation de la charge sur supercondensateur (Figure V- 2), d'où l'augmentation de la charge δQ_n à partir $Q_{irr} = 55$ mA.h. Ceci confirme notre hypothèse établie au Chapitre IV : un film similaire à *Solide Electrolyte Interphase* se forme au cours du vieillissement à la surface de carbone. Ce film est conducteur ionique mais électroniquement résistif, ce qui entraîne une augmentation de la résistance et une diminution du coefficient de diffusion apparent, donnant lieu à une charge incomplète du supercondensateur pendant la seule étape de charge – ce qui mène ainsi à $Q_{décharge} - Q_{charge} > 0$.

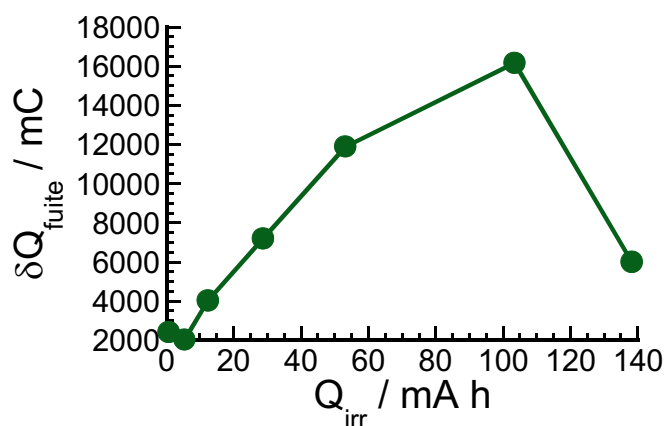


Figure V- 22 : Variation de la quantité de charge δQ_{fuite} en fonction de la charge irréversible cumulée du supercondensateur Chemviron.

La Figure V- 22 montre la variation de la quantité de charge δQ_{fuite} du supercondensateur Chemviron, en accord avec la variation du courant de fuite observé sur la Figure IV- 6 du Chapitre IV. Comme nous pouvons le constater, l'évolution de cette quantité de charge (δQ_{fuite}) diffère notablement de celle observée pour les carbones précédents. Il semble en effet que les autres carbones se dégradent continuellement (oxydation) au cours du vieillissement, ce qui n'est pas le cas du Chemviron dont une partie de la charge intégrée à partir du courant de fuite est rattachée à la formation d'un film similaire à *Solide Electrolyte Interphase*.

III.6. Analyse de la variation du courant durant la phase de *floating*

Les résultats précédents montrent que les différences les plus marquées se retrouvent dans les variations du courant durant la phase de *floating* (potentiel constant) ; nous nous sommes donc plus particulièrement intéressés à ce paramètre.

Nous avons constaté que nous ne pouvons pas modéliser la variation du courant au premier cycle en utilisant une simple équation en $\exp[-(t/\tau)]$. Par conséquent, nous avons supposé que le courant mesuré durant l'étape de maintien potentiostatique - *floating* comprend une contribution irréversible faradique et une contribution capacitive qui peuvent être modélisées suivant l'équation Eq V- 1 :

$$I(t) = I_{imp} \times e^{-\frac{(t-t_0)}{R_1 C_1}} + I_{irr} \times \{1 + a \times e^{-\frac{(t-t_0)}{R_2 C_2}}\} \quad \text{Eq V- 1}$$

où $(t-t_0)$ est le temps normalisé, I_{imp} est le courant imposé lors de la charge précédent l'étape de *floating*. Ici, il est de 5 mA pour l'Eurocarb et l'Aquacarb. R_1 et C_1 sont respectivement la résistance et la capacité du supercondensateur mesurées durant cycle de vieillissement correspondant. R_2 et C_2 sont la résistance et la capacité dépendant du mécanisme faradique. Ici, le terme $I_{imp} \times e^{-\frac{(t-t_0)}{R_1 C_1}}$ est la partie purement capacitive et le terme $I_{irr} \times \{1 + a \times e^{-\frac{(t-t_0)}{R_2 C_2}}\}$ est la partie faradique irréversible liée à l'existence de réactions parasites.

En utilisant cette équation, nous avons reproduit la variation du courant durant la phase de maintien potentiostatique du premier cycle de vieillissement, pour les supercondensateurs assemblés avec les carbones Eurocarb et Aquacarb. Ici, les coefficients du fit correspondent respectivement à : $m1 = R_1 C_1$, $m2 = I_{irr}$, $m3 = R_2 C_2$ et $m4 = a$.

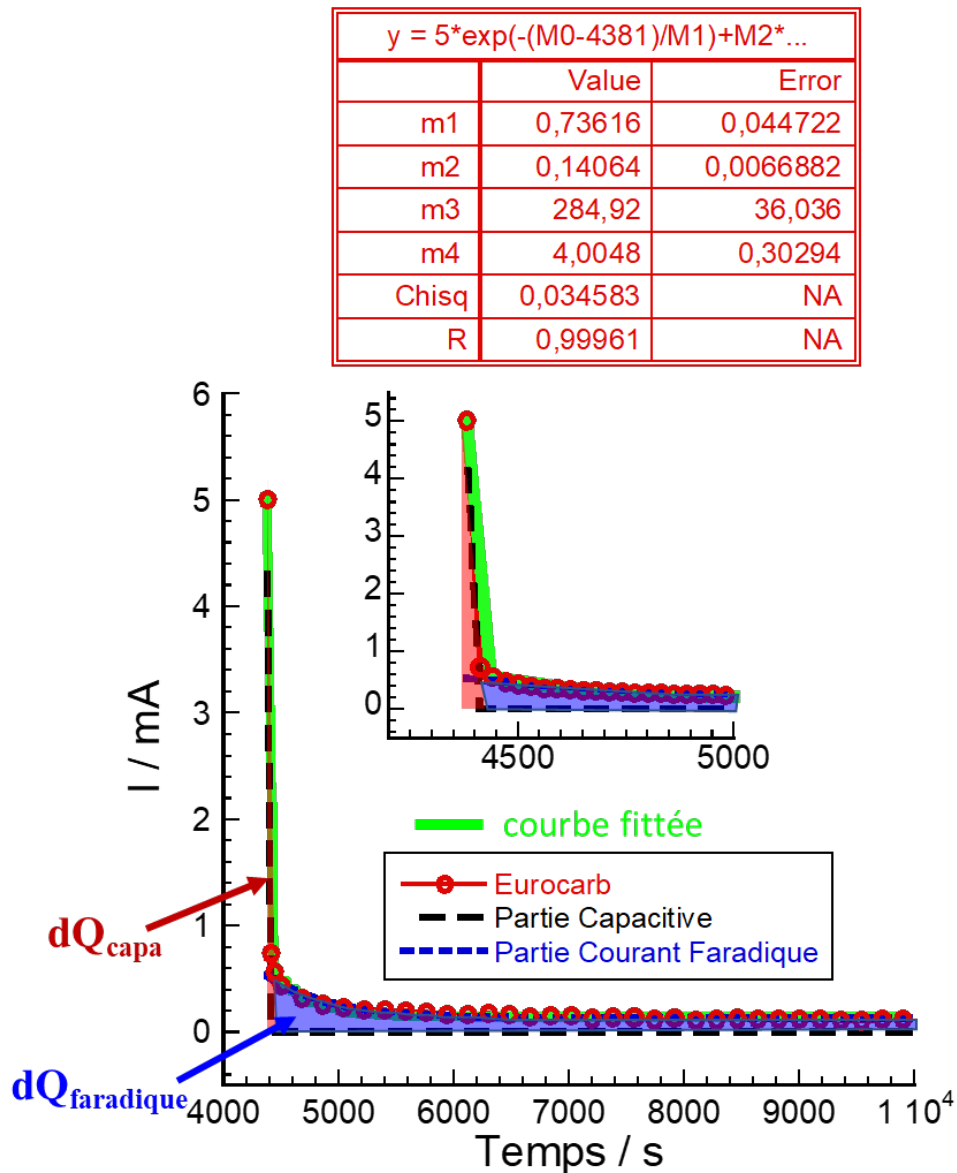


Figure V- 23 : Variation du courant du floating du supercondensateur assemblé avec le carbone Eurocarb au premier cycle de vieillissement et les différents courbes de fit.

La Figure V- 23 présente la variation du courant lors du maintien potentiostatique pour le supercondensateur assemblé avec le carbone Eurocarb au premier cycle de vieillissement. La courbe verte est la courbe calculée en utilisant l'équation Eq V- 1. Le coefficient de corrélation est supérieur à 99 % ce qui montre une bonne corrélation entre la courbe réelle et la courbe calculée. La charge faradique cumulée pendant le *floating*, appelée $\delta Q_{faradique}$, est l'intégrale de la zone bleu transparente (Figure V- 23). Enfin, la vraie valeur de la charge réversible durant

l'étape de *floating* dQ_{capa} se trouve dans la zone rouge transparente. Elle reste très inférieure à $\delta Q_{faradique}$.

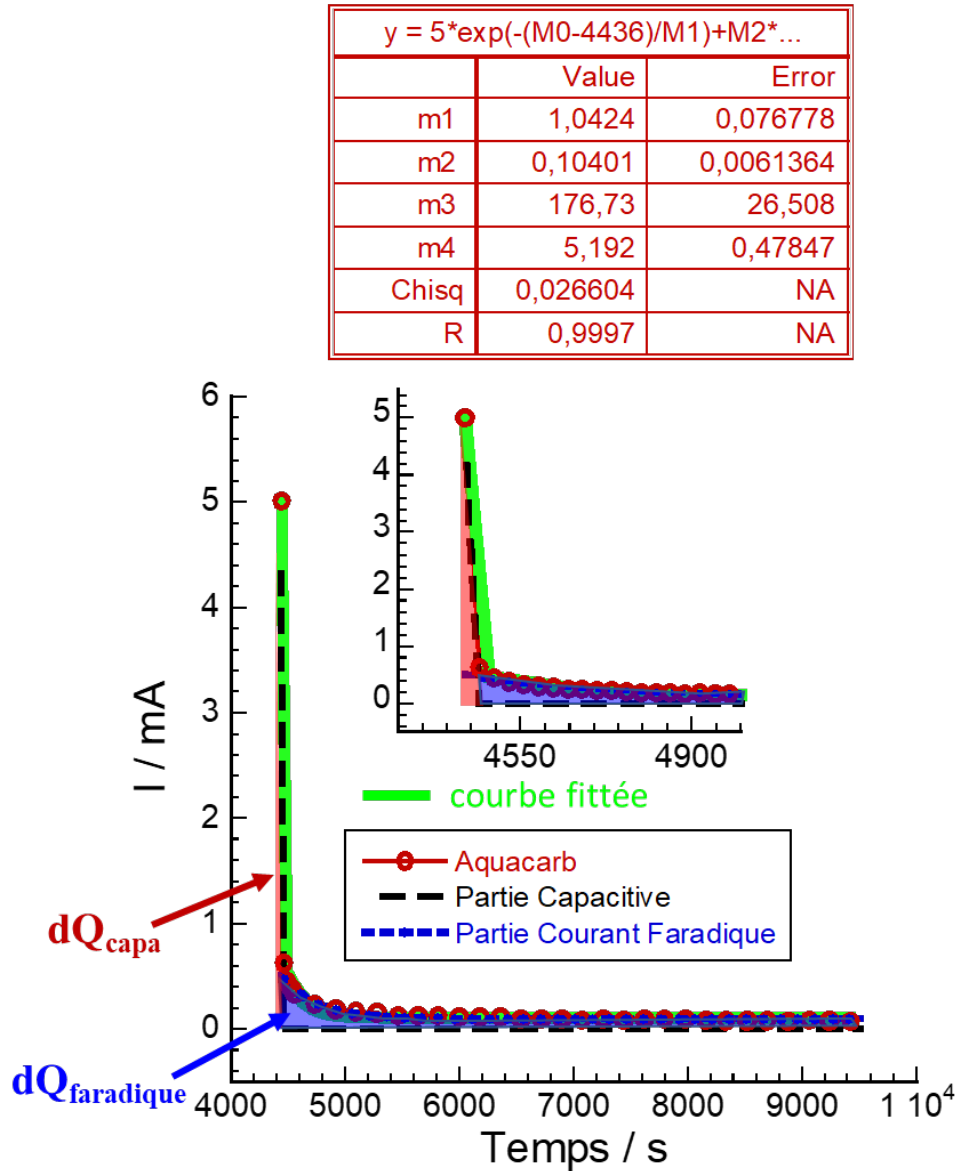


Figure V- 24 : Variation du courant du *floating* du supercondensateur assemblé avec le carbone Aquacarb au premier cycle de vieillissement et les différentes courbes de fit.

La Figure V- 24 montre la variation du courant de fuite de l'assemblé avec le carbone supercondensateur Aquacarb au premier cycle de vieillissement. Les mêmes conclusions peuvent être faites que pour le carbone Eurocarb : la charge dQ_{capa} reste inférieure à la charge $\delta Q_{faradique}$. Les mêmes observations peuvent être faites pour les carbones YP-50F et Chemviron (voir annexe).

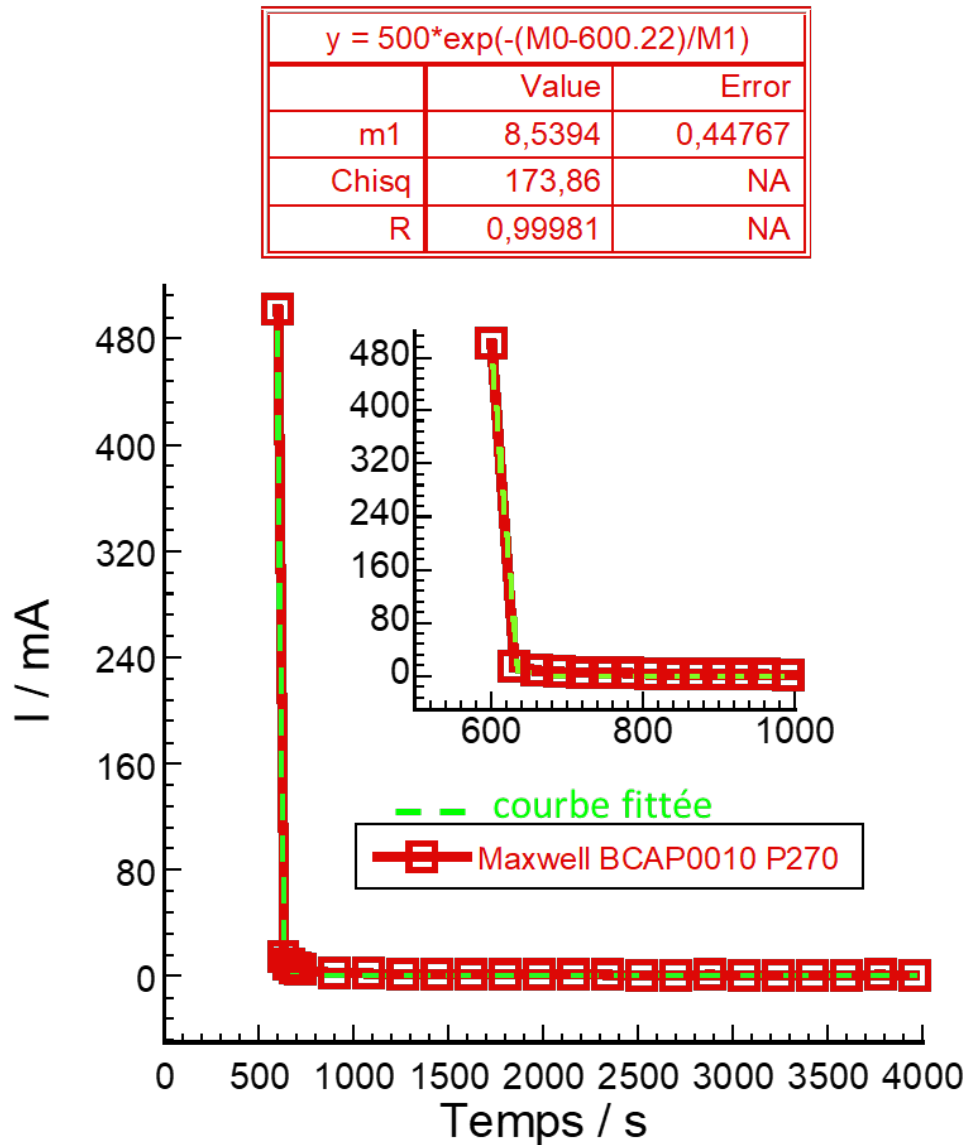


Figure V- 25 : Variation du courant du *floating* du supercondensateur MaxwellBCAP0010P270 au premier cycle de vieillissement et la courbe de fit.

La Figure V- 25 représente la variation du courant du *floating* du supercondensateur Maxwell BCAP0010 P270 au premier cycle de vieillissement et sa courbe de fit. Ici, le courant de *floating* peut être modélisé en utilisant seulement une contribution capacitive $I(t)=I_{imp} \times e^{-\frac{(t-t_0)}{R_1 C_1}}$ (voir Eq V- 1). Le coefficient de corrélation est supérieur à 0,99, montrant que la seule considération du courant capacitif dans l'étape de *floating* est une approximation dans le cas du Maxwell.

La comparaison des courants mesurés durant l'étape de maintien potentiostatique – *floating* – au premier cycle de vieillissement des supercondensateurs de laboratoire et commercial montre que toutes les cellules de laboratoire ont une contribution faradique. Ce

courant faradique au premier cycle est probablement dû aux impuretés comme les traces d'eau liées à l'assemblage.

III.7. Résumé des analyses des paramètres de l'étape *floating*

Dans cette partie, nous avons identifié différents paramètres de l'étape *floating* : les variations de la charge durant l'étape de *floating* (maintien potentiostatique), en charge et en décharge montrent la présence d'un courant de fuite associé au mécanisme de vieillissement. L'analyse des variations de la charge δQ_n du *floating* permet d'expliquer qu'au cours du vieillissement l'efficacité coulombique des cycles galvanostatiques devient supérieure à 100%. En effet, cette charge δQ_n absorbée par la cellule durant l'étape de *floating* inclut une contribution réversible et irréversible ; la première correspondant au parachèvement de la charge durant l'étape de *floating*, récupérée lors de la décharge suivante. Les analyses des courants du *floating* au premier cycle de vieillissement ont démontré l'existence d'une contribution faradique irréversible et d'une contribution capacitive au courant de *floating* au début du vieillissement. La différence entre la charge totale – δQ_n – et la charge capacitive calculée est la charge faradique, due à la présence de traces d'eau dans l'électrolyte pour l'ensemble des cellules de laboratoire. Cette contribution faradique, cumulée au début du vieillissement, est certainement à l'origine de l'augmentation du courant de fuite dans les cycles de vieillissements suivants.

Concernant le supercondensateur assemblé avec du carbone Chemviron, la situation est différente, car la variation de la charge δQ_n – qui augmente de façon monotone jusqu'à ~60 mA.h de capacité cumulée, pour ensuite chuter – semble confirmer nos hypothèses du Chapitre IV : un film passif de type SEI se forme à la surface du carbone. Ce film est conducteur ionique mais électroniquement résistif. (Figure V- 2).

Le supercondensateur commercial Maxwell présente des performances stables, sans dégradation durant le vieillissement, avec en particulier l'absence de contributions faradiques. Cela va dans le sens de l'importance de la teneur en eau de l'électrolyte pour expliquer les différences de performances au début du vieillissement.

IV. Conclusions

Deux carbones avec des fonctions de surface différentes sont étudiés ici : le carbone Eurocarb (fonctions de surface totalement basiques) et le carbone Aquacarb avec une importante quantité de fonction de surface acide. D'après les caractérisations électrochimiques, les supercondensateurs assemblés avec les carbones Eurocarb et Aquacarb vieillissent de façon progressive avec une diminution de la capacité et une augmentation de la résistance tout au long du processus de vieillissement, comme cela a été constaté pour le YP-50F. Les coefficients de diffusion apparents des espèces ioniques diminuent continuellement tout au long du vieillissement, contrairement à ceux d'un supercondensateur commercial Maxwell. L'analyse des variations du courant de fuite pendant la période de maintien potentiostatique a permis de montrer que le vieillissement s'accompagne d'une augmentation de la capacité irréversible, liée certainement à la présence de réactions rédox parasites. Les valeurs d'efficacité coulombique légèrement supérieures à 100 % s'expliquent par l'existence d'une faible fraction de charge réversible dans la période de maintien potentiostatique, qui sert à compléter la charge du cycle galvanostatique précédent, lié à une augmentation de la résistance série équivalente.

Au premier cycle de vieillissement, le courant de fuite possède une contribution capacitive et une contribution faradique pour toutes les cellules de laboratoire. A l'inverse, le courant de fuite du supercondensateur commercial Maxwell au premier cycle est purement capacitif. Ce résultat tend à montrer que le courant de fuite initial élevé pour les cellules de laboratoire est principalement lié à la teneur en eau dans l'électrolyte, moins contrôlée que dans le cas de cellules commerciales.

Les caractérisations physico-chimiques par analyse thermogravimétrique couplée à la spectroscopie IR (en Annexe IV) ont confirmé la similarité des modes des vieillissements des systèmes à base de carbone Eurocarb, Aquacarb et YP-50F (Chapitre IV, paragraphe III.1) avec en particulier une dégradation plus marquée des électrodes positives que des électrodes négatives. Par conséquent, ici, les fonctions de surfaces ne sont pas les seules causes du vieillissement des supercondensateurs. Cependant, Dans le cas du Chemviron, l'électrode positive est autant oxydée que l'électrode négative ce qui confirme un différent mécanisme de vieillissement du système à base du carbone Chemviron.

Références bibliographiques :

- [1] B. Faure *et al.*, "Evaluation and Quantification of Commercial Off-The Shelf Supercapacitor for Space Applications," 2nd Space Passive Component Days (SPCD), International Symposium, Oct. 2016.
- [2] R. Lin, P. L. Taberna, J. Chmiola, D. Guay, Y. Gogotsi, and P. Simon, "Microelectrode Study of Pore Size, Ion Size, and Solvent Effects on the Charge/Discharge Behavior of Microporous Carbons for Electrical Double-Layer Capacitors," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, no. 1, pp. A7–A12, Jan. 2009.
- [3] A. O. Aboyade *et al.*, "Non-isothermal kinetic analysis of the devolatilization of corn cobs and sugar cane bagasse in an inert atmosphere," *Thermochim. Acta*, vol. 517, no. 1, pp. 81–89, Apr. 2011.
- [4] S. Osswald and Y. Gogotsi, "In Situ Raman Spectroscopy of Oxidation of Carbon Nanomaterials," in *Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2012, pp. 291–351.

Conclusions générales et perspectives

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était d'approfondir la compréhension des mécanismes de vieillissement des supercondensateurs à base de carbone poreux. Pour ce faire, nous avons utilisé des techniques de caractérisations électrochimiques couplées à des analyses physico-chimiques pour étudier les mécanismes de vieillissement.

Un protocole de vieillissement suivant des spécifications du groupe Renault a été défini dans un premier temps, comprenant des cycles de charge-décharge galvanostatique alternés de périodes de maintien potentiostatique appelée *floating*. Un supercondensateur commercial de la société Maxwell (BCAP0010 P270 T01) a d'abord été utilisé comme référence. Cette cellule Maxwell montre un comportement en vieillissement sans dégradation, avec une capacité et une résistance, un courant de fuite ($40 \mu\text{A}\cdot\text{F}^{-1}$) et une efficacité coulombique (proche de 100 %) stables ; la charge irréversible cumulée augmente de façon monotone tout au long des cycles, sans signe d'accélération du mode vieillissement.

Des supercondensateurs de laboratoire ont ensuite été assemblés en utilisant quatre carbones différents. Le premier carbone, le YP-50F de la société Kuraray, est utilisé dans les cellules Maxwell et a donc joué le rôle de carbone de référence dans nos conditions de test et d'assemblage. Trois autres carbones alternatifs ont été sélectionnés, offrant tous un coût inférieur à celui du carbone de référence : Chemviron, Eurocarb et Aquacarb. Avant les tests électrochimiques, tous les carbones ont été caractérisés par différentes techniques d'analyses pour déterminer leur taux d'impuretés, la composition et la concentration en groupes de surface, leurs surface spécifique et distribution en taille de pores. Les caractérisations électrochimiques initiales de ces cellules ont permis de mesurer les capacités massiques initiales (en $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$) pour les carbones alternatifs ; le carbone Eurocarb est celui dont la capacité est la plus proche de celle du YP50F, le carbone de référence.

Le supercondensateur à base de YP-50F (le même matériau électrode que celui de Maxwell) assemblé au laboratoire a une durée de vie beaucoup plus courte que le Maxwell BCAP0010 P270 T01, résultat attendu puisque les cellules industrielles comportent une étanchéité supérieure. Or, des résultats obtenus à partir de tests en maintien potentiostatique à 2,5 V, effectués dans une cellule à deux compartiments contenant différentes teneurs en eau (250 ppm et 2 500 ppm), ont permis de remarquer qu'une coloration jaune de l'électrolyte dans le compartiment de l'électrode positive (anolyte) apparaît au cours du vieillissement ; cette coloration est consécutive à l'apparition de produits de dégradations de l'électrolyte ou du carbone dont la formation semble directement associée à la teneur en eau des électrolytes.

Comme proposé dans le Chapitre I, ces observations vont dans le sens d'un mécanisme de polymérisation de l'acétonitrile sous forme d'oligomères se produisant à l'électrode positive. Dans le chapitre IV, nos travaux ont été plus particulièrement focalisés sur l'étude des mécanismes de vieillissement des supercondensateurs assemblés avec les carbones YP50F et Chemviron. Il a été observé que le supercondensateur à base de carbone activé YP-50F vieillit de façon monotone, avec une diminution de la capacité et une augmentation de la résistance tout au long du test de vieillissement ; le supercondensateur à base de carbone Chemviron présente quant à lui un comportement différent : la capacité reste constante durant le vieillissement et la résistance série augmente soudainement à partir du 45^{ème} cycle. Les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique ainsi que l'analyse du coefficient diffusion apparent, nous ont permis de proposer deux mécanismes différents : un vieillissement continu pour le carbone YP-50F, avec une modification du matériau tout au long du cyclage ; la formation d'un film passif protecteur à surface pour le carbone Chemviron. Ce film est conducteur ionique mais électroniquement résistif, ce qui ajoute une importante contribution ohmique.

Ces hypothèses ont été confirmées par différentes techniques de caractérisations des matériaux utilisées : l'Analyse ThermoGravimétrique couplée Infra-Rouge (ATG-IR), la spectroscopie Raman, l'adsorption de gaz et thermodesorption programmée. Les analyses réalisées par ATG-IR et Raman ont permis de montrer que le carbone YP-50F subit des changements plus importants au cours du vieillissement que le carbone Chemviron ; le carbone YP-50F devient notablement plus désordonné à l'électrode positive, par création de défauts structuraux. D'autre part, une diminution de la surface spécifique du carbone Chemviron, mesurée par adsorption de gaz, confirme l'hypothèse de la formation d'un film passif sur le carbone Chemviron durant le vieillissement. D'après les résultats de TPD-MS, la formation de ce film a probablement un lien avec les fonctions de surface.

Les défauts générés à l'électrode positive YP-50F durant le vieillissement peuvent avoir trois origines : la création de défauts de surface sur le carbone – issus de l'oxydation en CO ou CO₂ par exemple –, la diminution de la taille des domaines graphitiques (sp²) du carbone et/ou la création de sites carbonés hybridés sp³ ; ces deux dernières pouvant être reliées à la génération des fonctions oxygénées à la surface du carbone, certainement liées à une réaction d'oxydoréduction entre le carbone et l'électrolyte à haut potentiel durant le vieillissement calendaire, et/ou par une attaque chimique par du HF produit par l'hydrolyse de l'anion BF₄⁻.

Enfin dans le dernier chapitre, afin d'approfondir cette analyse, deux carbones ayant des fonctionnalités de surface totalement différentes ont été également étudiés : le carbone Eurocarb,

dont les fonctions de surface sont totalement basiques, et le carbone Aquacarb qui possède une importante quantité de fonctions de surface dites acides. D'après les résultats des caractérisations électrochimiques, les supercondensateurs assemblés avec les carbones Eurocarb et Aquacarb vieillissent au cours du vieillissement en *floating* et ont leurs caractéristiques électriques qui se dégradent de la même manière que le carbone activé YP-50F : une diminution de la capacité et une augmentation de la résistance sont observées tout au long du vieillissement. Il en va de même pour les coefficients de diffusion ionique apparents de ces deux carbones qui diminuent constamment au cours du cyclage, contrairement à ce qui été observé pour le supercondensateur commercial Maxwell BCAP0010. Comme pour le YP-50F, après avoir réalisé des caractérisations physico-chimiques, il est apparu que la dégradation des caractéristiques électriques des carbones Eurocarb et Aquacarb provient principalement d'une dégradation de l'électrode positive. A l'issue de cette étude, le rôle des fonctions de surface n'est pas clairement établi, puisque bien que présentant des fonctions de surface différentes, les carbones YP-50F, Eurocarb et Aquacarb subissent le même mode de dégradation.

Par contre, le taux et le type d'impuretés ainsi que la teneur en eau initiale semble avoir une influence prépondérante quant au mode de vieillissement des carbones testés. L'analyse des courants de fuite et des charges associées lors de l'étape de maintien potentiostatique ont permis de mettre en évidence l'existence qu'une partie de la charge mesurée en *floating* est réversible, l'autre irréversible liée à des réactions faradiques parasites. Cette charge faradique est en partie liée à l'existence de traces d'eau dans l'électrolyte et explique en grande partie l'augmentation du courant de fuite observée au début des cycles de vieillissement. La teneur en eau et la nature des impuretés (Fe, Al) peut probablement jouer un rôle quant au mode de vieillissement.

Même si nous n'avons pas pu formellement identifier toutes les causes du vieillissement des carbones, nous avons pu établir un protocole de caractérisations des cellules qui permet d'obtenir à la fois des informations sur la composition des carbones (impuretés, fonctions de surface), sur les variations des paramètres électrochimiques (capacité, résistance, rendement coulombique, courant de fuite), les changements structuraux (défauts) et texturaux (variations de volume poreux et de surface spécifique), les variations de température de décomposition et la nature des gaz émis.

Le chapitre V montre que les fonctions de surface ne sont pas l'une des causes principales du vieillissement des supercondensateurs. Néanmoins, les résultats TPD-MS du carbone YP-50F, carbones possédant le plus de fonctions de surface de type acide, montrent que ce carbone s'oxyde plus fortement en test de vieillissement électrochimique, notamment à

l'électrode positive. Cette oxydation engendre une augmentation du taux de fonctions de surface acides, certainement liée à des réactions d'oxydoréduction entre le carbone et l'électrolyte à haut potentiel durant le vieillissement calendaire, et/ou par une attaque chimique par HF produite par l'hydrolyse dans l'anion BF_4^- . D'après notre étude, une augmentation de la quantité de fonctions de surface se produit au cours du vieillissement quelle que soit la quantité initiale.

Perspectives

Nous avons supposé que la durée de vie et les mécanismes de vieillissement des supercondensateurs sont probablement influencées par les impuretés électrochimiquement actives. Cependant, afin de confirmer cette influence, la méthode de caractérisation Spectroscopie de structure près du front d'adsorption de rayon X (XANES) et/ou Spectrométrie de photoélectrons induits par rayon X (XPS) pourraient être utilisées pour déterminer les changements de valence de ces impuretés après le vieillissement ou *in operando*.

Malgré nos observations, nous ne pouvons exclure totalement l'influence de la nature et de la quantité des fonctions de surface initialement présentes avant vieillissement électrochimique. En particulier, une interrogation reste concernant leur interaction avec l'eau présente dans l'électrolyte. Notre étude devra être confirmée par la réalisation de cellules de type industriel afin d'effectuer des tests dans des conditions de parfaite étanchéité. Ceci permettra de confirmer le rôle catalyseur ou non de l'eau dans l'électrolyte. En particulier, il pourra être intéressant d'assembler différentes cellules contenant une teneur en eau prédéfinie afin de vérifier quel est le seuil tolérable à l'échelle de la cellule industrielle.

Dans le cadre stratégique de Renault s.a.s., nous allons estimer le coût de production de nos supercondensateurs à base des carbones alternatifs. Ces supercondensateurs vont ensuite être utilisés pour les différents « design » selon les différents critères de coût/performance.

Après cette première validation de ces méthodologies, les autres carbones du marché peuvent être testés de la même manière et être utilisés selon le critère du marché.

Annexes

Annexe I

La **Figure A.I- 1** montre les photos des carbones sans vieillissement électrochimique après une heure d'immersion dans une solution d'acétonitrile (99,9 %). Comme nous pouvons observer sur cette figure, la solution d'acétonitrile ne change pas de couleur après une heure d'immersion du carbone. Ceci indique que la coloration jaune ne provient pas d'un simple contact carbone-acétonitrile.

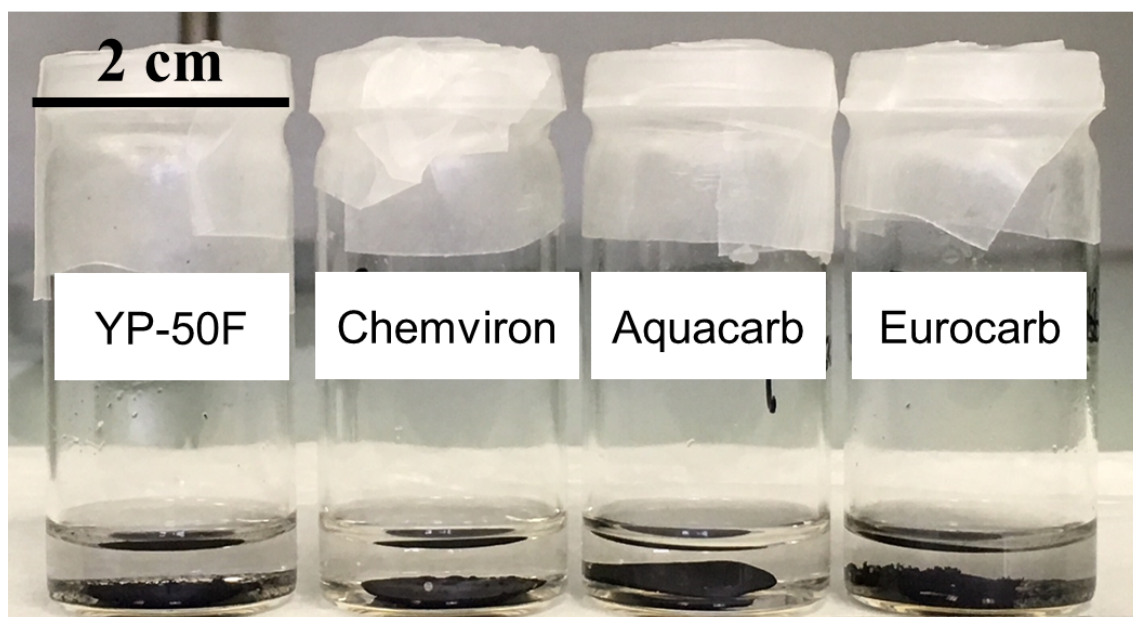


Figure A.I- 1 : Photo des carbones sans vieillissement électrochimique, après une heure d'immersion dans une solution d'acétonitrile (99,9 %).

Annexe II

L'électrolyte vieillie a été caractérisée par spectroscopie d'Infrarouge et par spectroscopie à Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). Cependant, les résultats obtenus ne permettent pas donner directement des conclusions. Ces résultats obtenus sont donc explicités dans cette annexe.

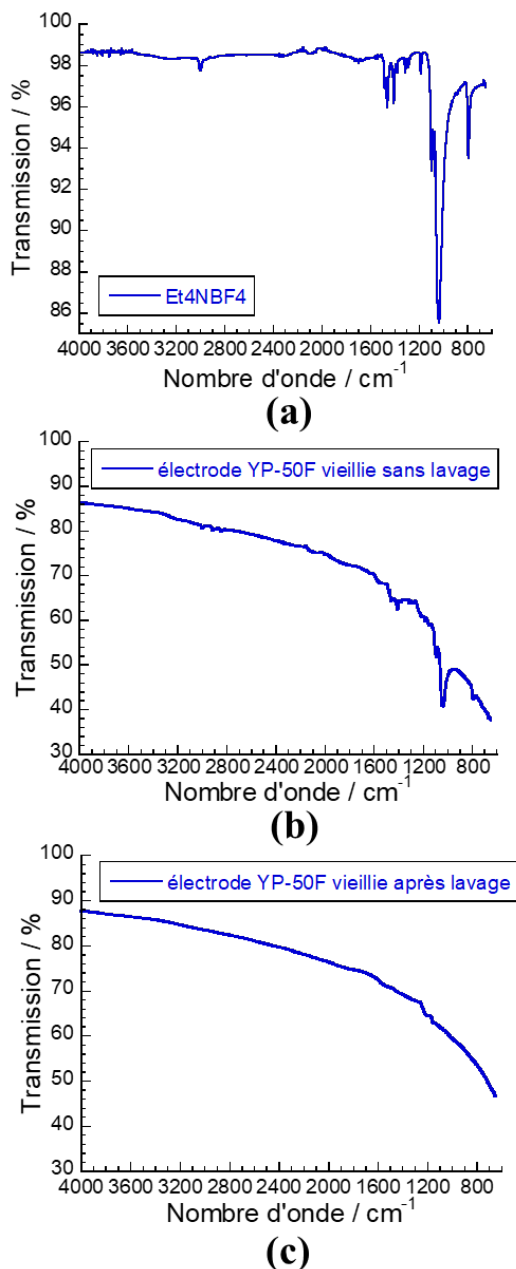


Figure A.II- 1 : Comparaison des spectroscopies d'infrarouge : (a) le sel Et₄NBF₄ pur ; (b) électrode YP-50F vieillie sans lavage ; (c) électrode YP-50F vieillie après lavage dans l'acétonitrile.

La Figure A.II- 1 montre les spectroscopies d'infrarouge du sel pur Et_4NBF_4 et celles d'électrode YP-50F vieillie avant et après lavage par l'acétonitrile. Dans les publications de Zhu *et al.* [1] et de Bittner *et al.* [2], ils ont montré des spectres d'infrarouge dans la zone 1600 cm^{-1} à 1200 cm^{-1} . Ils ont attribué ces pics à liaison chimique comme le fragment pyridine – (C=N-C)-, l'amine (C-NH₂). Ainsi ils ont supposé, à partir ces résultats, que la réaction qui a eu lieu dans l'électrolyte, est la polymérisation de l'acétonitrile. Cependant, dans nos spectres d'infrarouge, les pics dans la zones 1600 cm^{-1} à 1200 cm^{-1} de l'électrode vieillie après le lavage correspondent, dans la réalité, aux pics du sel Et_4NBF_4 (Figure A.II- 1 comparaison entre (a) (b) et (c), lavage dans l'acétonitrile contenant < 10 ppm d'eau (99,9 %, Extra Dry, AcroSeal™, ACROS Organics™) pour enlever le sel). Ceux sont donc des traces de sels qui ont données des signaux d'infrarouge.

Nous avons comparé le sel avec et sans le vieillissement sans le carbone. (**Figure A.II- 2**) Il y a un petit changement dans la zone entre 3500 cm^{-1} à 2000 cm^{-1} . D'abord, ces petits changements peuvent être due à la correction de ligne de base. Donc il est difficile d'établir des conclusions à partir ces variations.

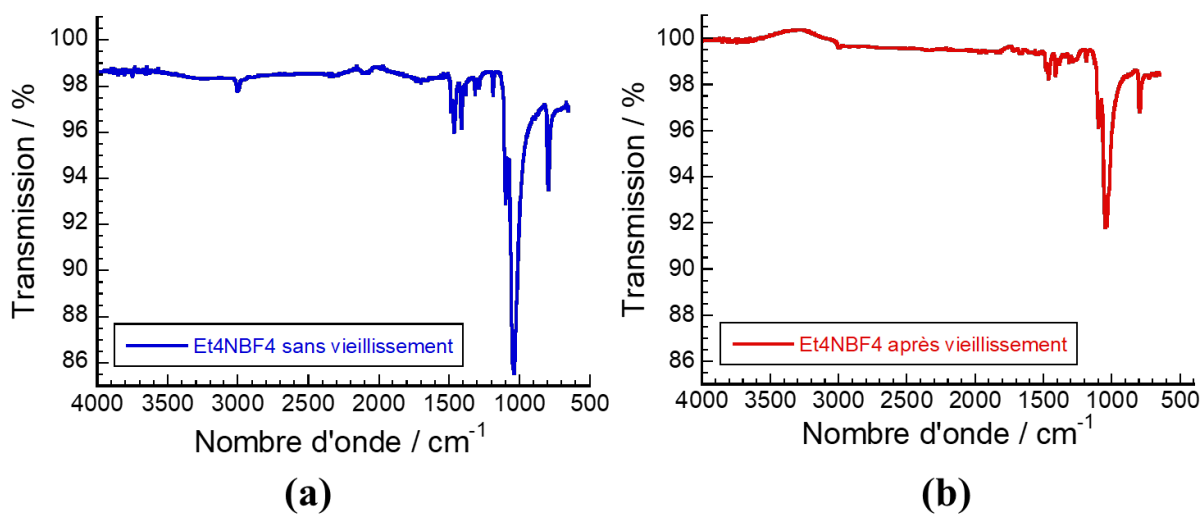


Figure A.II- 2 : Spectroscopies d'infrarouge du sel Et_4NBF_4 sans vieillissement (a) et du sel Et_4NBF_4 après vieillissement électrochimique (b)

Le sel vieillit dans le compartiment séparé par un verre fritté est analysé par la spectroscopie RMN. Il est dissous dans CD_3CN (acétonitrile deutéré) avec une concentration proche 0,1 M. Nous avons fait une analyse sur l'élément Carbone 13 (^{13}C), Hydrogène 1 (^1H), Bore 11 (^{11}B) et Fluore 19 (^{19}F). Seul, les spectres de ^{11}B et de ^{19}F montrent un peu de différence entre les différents sel Et_4NBF_4 .

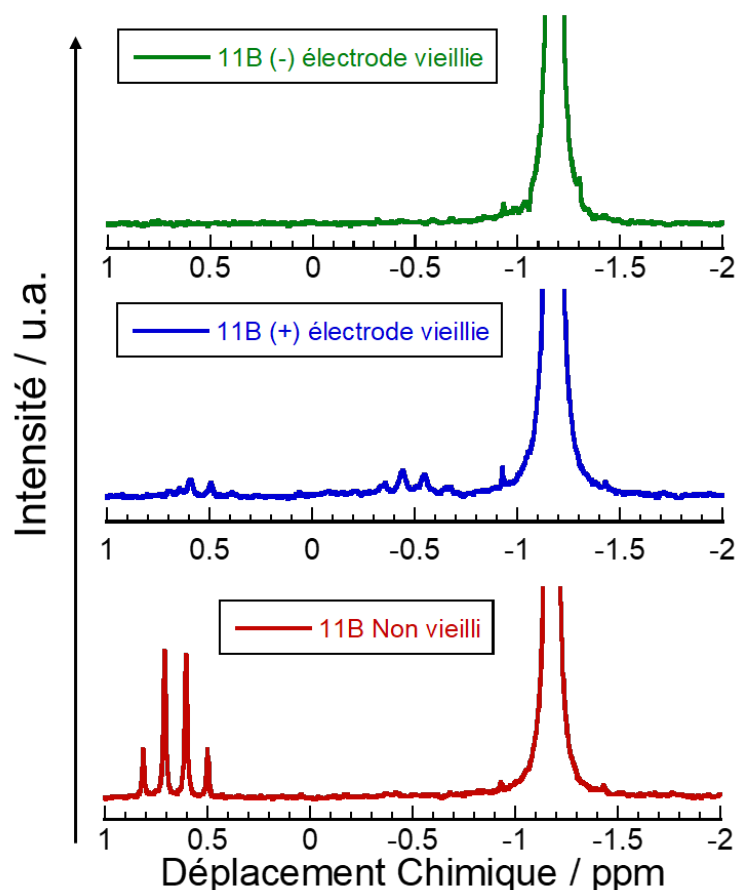


Figure A.II- 3 : Résultats de la spectroscopie RMN de l'élément Bore 11 (^{11}B) du sel Et_4NBF_4 non vieilli et du sel vieilli dans l'électrode positive (+) et dans l'électrode négative (-).

La Figure A.II- 3 montre la spectroscopie RMN de l'élément Bore 11 du sel Et_4NBF_4 non vieilli et du sel vieilli dans l'électrode positive (+) et dans l'électrode négative (-). Le sel Et_4NBF_4 non vieilli montre un quadruplet de BF_3 et un grand singlet de BF_4^- . D'après Gillespie *et al.*, BF_4^- le solvant possède une légère dissociation pour produire du BF_3 . Aussi, il a étudié la constante de couplage du BF_4^- . Cette constante de couplage est tellement petite que le signal du BF_4^- apparaît un seul singlet. [3] Le sel de l'électrode positive montre un quadruplet de plus dans la zone de déplacement chimique à -0,5 ppm. D'après les distance entre les pics du quadruplet, ce quadruplet correspond aussi à BF_3 où son environnement chimique alentour est un peu différent que le quadruplet dans la zone à 0,5 ppm. Si l'on regarde celui de l'électrode négative, il y a aucun quadruplet cette fois ce qui signifie la disparition du BF_3 dans le milieu. Cependant, le BF_3 n'est pas chargé, il ne doit pas se déplacer vers l'électrode positive pendant la maintient en tension. L'explication de ce phénomène n'est pas encore claire pour nous.

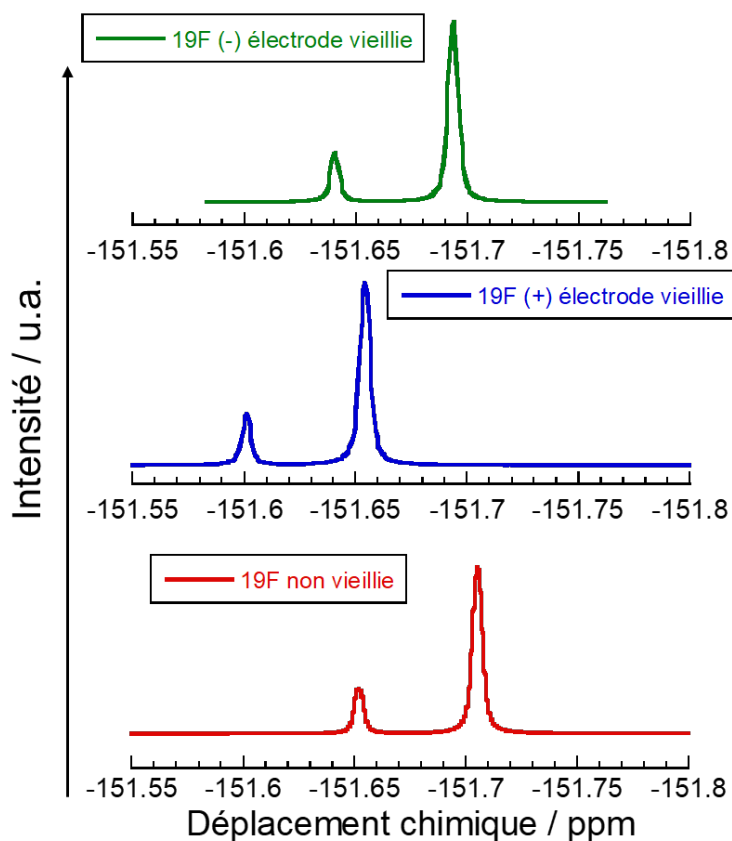


Figure A.II- 4 : Résultats de la spectroscopie RMN de l'élément Fluore 19 (^{19}F) du sel Et_4NBF_4 non vieilli et du sel vieilli dans l'électrode positive (+) et dans l'électrode négative (-).

La Figure A.II- 4 montre les résultats de la spectroscopie RMN de l'élément Fluore 19 (^{19}F) du sel Et_4NBF_4 non vieilli et du sel vieilli dans l'électrode positive (+) et dans l'électrode négative (-). Dans tous les cas, il y a deux singlets dans le spectre du ^{19}F . Ces deux singlets correspondent respectivement le couplage du ^{19}F avec le ^{10}B (à gauche) et le couplage du ^{19}F avec le ^{11}B (à droite).[4] Aussi, le rapport entre les intégrales de ces deux singlets est de 1 : 4. Il confirme le couplage du ^{19}F avec les isotopes du bore (20 % ^{10}B , 80 % ^{11}B). Comme nous pouvons constater, les deux singlets de ^{19}F de l'électrode positive se sont un peu plus déplacés à gauche comparé à ceux du sel Et_4NBF_4 non vieilli. Tandis que, les deux singlets de ^{19}F n'ont pas bougé par rapport ceux du sel Et_4NBF_4 non vieilli. Cependant, ce changement de déplacement chimique des singlets reste relativement faible. Il n'est donc pas possible d'émettre des conclusions précises sur un éventuel changement.

Pour conclure, les résultats de spectroscopie infrarouge et de spectroscopie RMN montre tous des petits changements du sel Et_4NBF_4 , notamment du changement du BF_4^- d'après

le RMN. Cependant, ces changements des spectres ne sont pas assez significatifs pour nous permettre de tirer des conclusions.

Références bibliographiques :

- [1] M. Zhu *et al.*, “Chemical and electrochemical ageing of carbon materials used in supercapacitor electrodes,” *Carbon*, vol. 46, no. 14, pp. 1829–1840, Nov. 2008.
- [2] A. M. Bittner *et al.*, “Ageing of electrochemical double layer capacitors,” *J. Power Sources*, vol. 203, no. Supplement C, pp. 262–273, Apr. 2012.
- [3] R. J. Gillespie, J. S. Hartman, and M. Parekh, “Solvent effects on the boron–fluorine coupling constant and on fluorine exchange in the tetrafluoroborate anion,” *Can. J. Chem.*, vol. 46, no. 10, pp. 1601–1610, May 1968.
- [4] V. N. Plakhotnik, L. Ernst, P. Sakhaii, N. F. Tovmash, and R. Schmutzler, “Interparticle Interaction in Lithium Tetrafluoroborate Solutions,” *J. Fluor. Chem.*, vol. 98, no. 2, pp. 133–135, Sep. 1999.

Annexe III

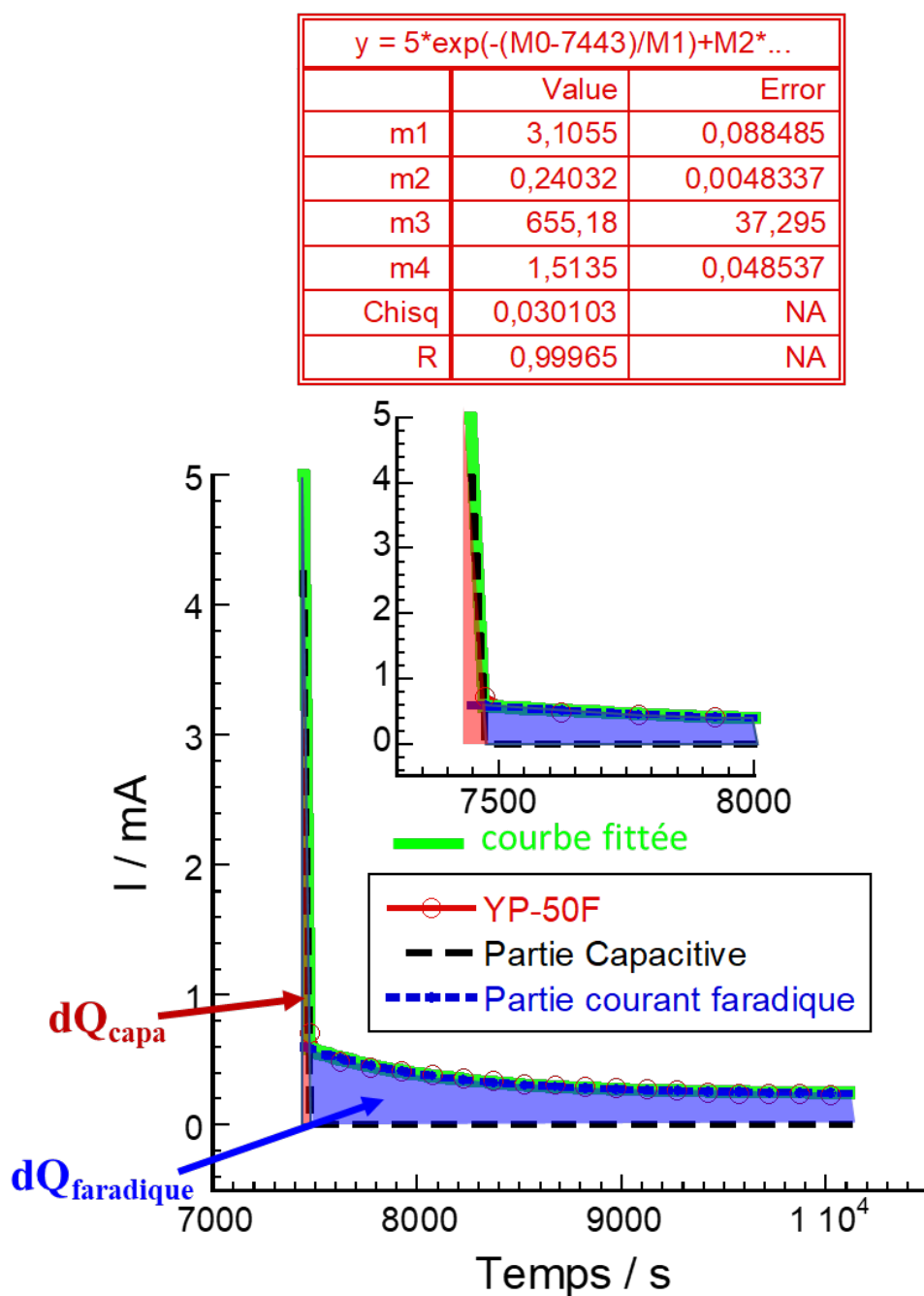


Figure A.III- 1 : Variation du courant du floating du supercondensateur assemblé avec le carbone YP-50F durant le premier cycle de vieillissement ainsi que les courbes calculées.

La Figure A.III- 1 et la Figure A.III- 2 montre respectivement les variations du courant du floating du supercondensateur YP-50F et du supercondensateur Chemviron. Dans les quatre supercondensateurs, il y a tous une partie de courant faradique au début du vieillissement.

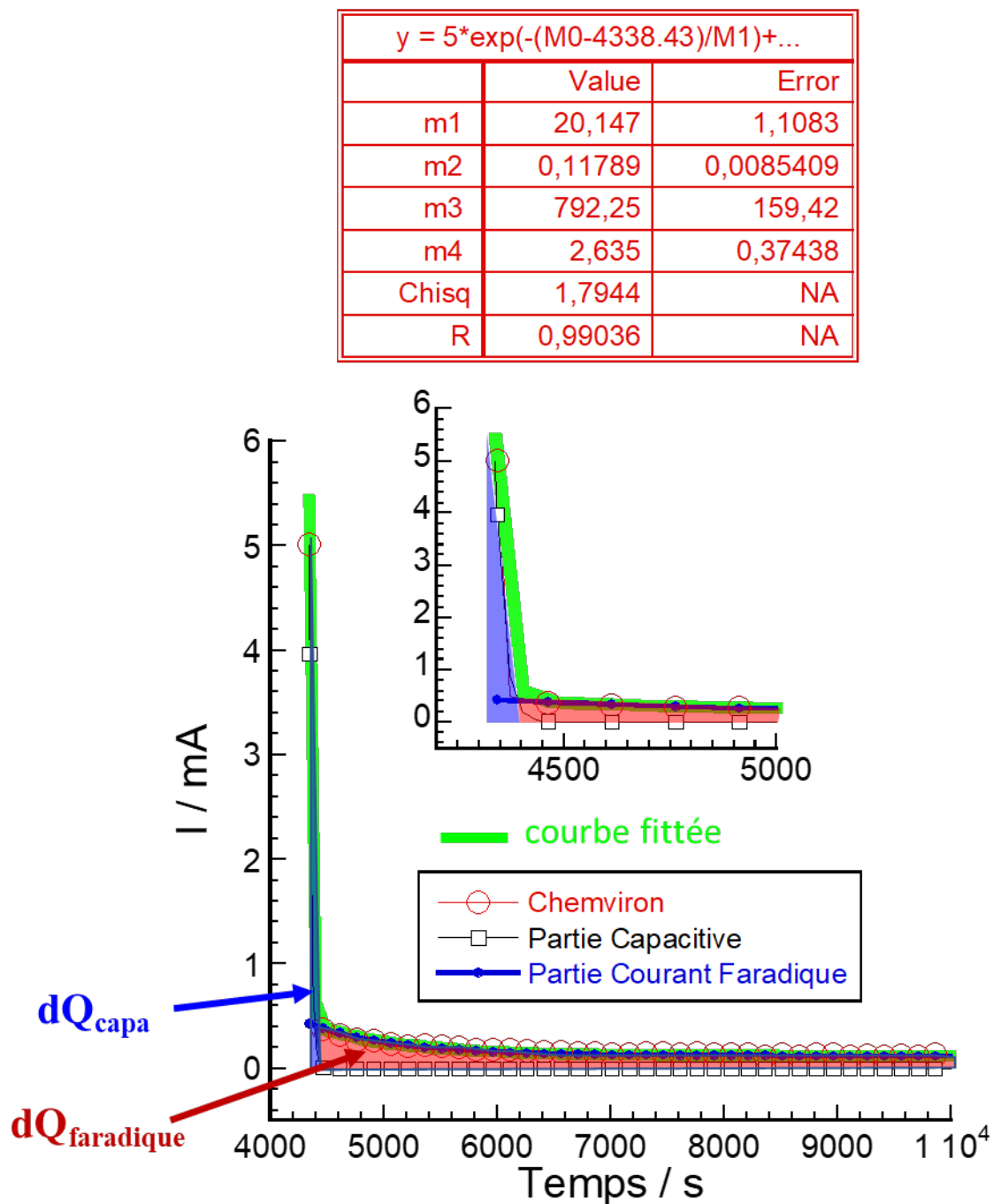


Figure A.III- 2 : Variation du courant de fuite du supercondensateur assemblé avec le carbone Chemviron au premier cycle de vieillissement et courbe recalculée

Annexe IV

I. Caractérisation ATG-IR

Les caractérisations électrochimiques n'ayant pas pu montrer de différences dans les vieillissements, des analyses gravimétrique différentielle (ATG) couplées à la spectroscopie Infrarouge ont été faites sur les carbones vieillis et non vieillis, en différenciant les électrodes positives des électrodes négatives.

I.1. Caractérisations par ATG-IR du carbone Eurocarb

- **Analyses ATG-IR de l'électrode de carbone Eurocarb, (avec le liant PTFE) avant vieillissement**

La Figure A.IV- 1 présente les profils ATG-IR de l'électrode de carbone Eurocarb à l'état initial (non-vieilli). D'après cette figure, la réaction d'oxydation du carbone Eurocarb non-vieilli commence à 430 °C. (Figure A.IV- 1 (a)) Elle présente un maximum de décomposition à 500 °C sur la courbe dérivée, accompagnée d'un petit pic à 550 °C (déconvolution des pics dTG par le logiciel Gaussian [3]). Ceci indique qu'il y a deux types de structures de carbone (plus ou moins ordonnée) dans cet échantillon [4].

Sur les spectres infrarouges (Figure A.IV- 1 (b)), des pics caractéristiques du CO₂ apparaissent à 2400 cm⁻¹ et à 650 cm⁻¹, et ce dès 400 °C.

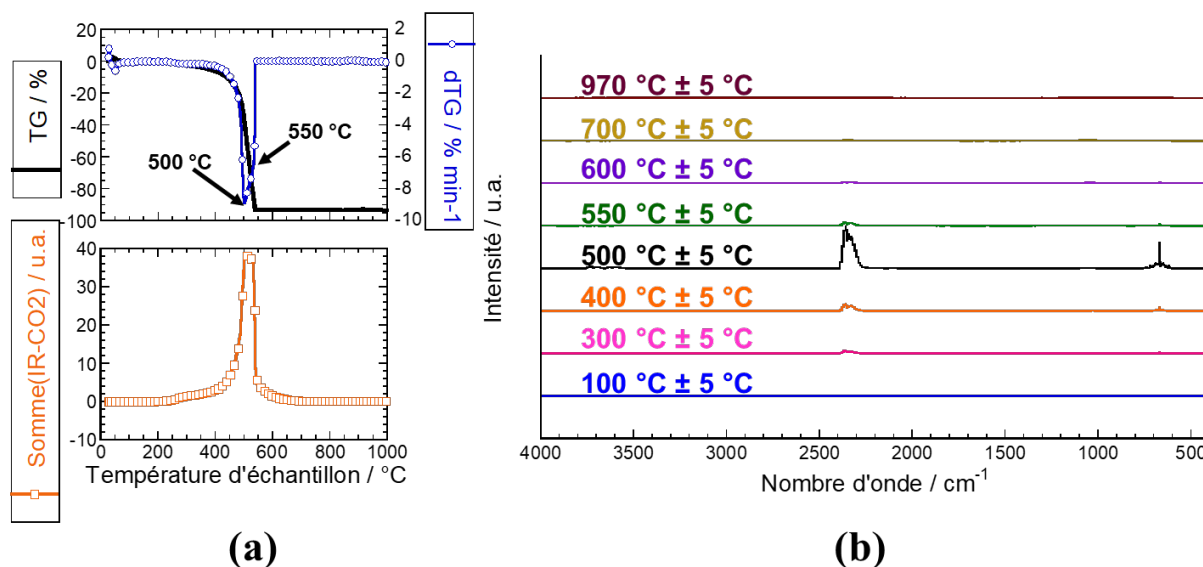


Figure A.IV- 1 : Résultats des analyses ATG-IR du carbone Eurocarb non vieilli ; (a) variations de la masse de l'échantillon (TG), courbe dérivée de la masse (dTG) et la somme de l'intégrale des signaux infrarouges en fonction de la température ; (b) spectres infrarouges à différentes températures.

- **Analyses ATG-IR des électrodes négative et positive de carbone Eurocarb après vieillissement.**

Les Figure A.IV- 2 et Figure A.IV- 3 montrent respectivement les profils ATG-IR de l'électrode négative et de l'électrode positive de l'Eurocarb après le vieillissement électrochimique.

Dans les deux cas (Figure A.IV- 2 (b) et Figure A.IV- 3 (b)), les mêmes observations peuvent être faites que pour l'électrode à l'état initial : des pics caractéristiques du CO₂ apparaissent à 2400 cm⁻¹ et à 650 cm⁻¹. Cependant, comme pour le carbone YP-50F, la décomposition des électrodes en carbone Eurocarb vieillis se produit à des températures différentes par rapport à l'état initial.

Pour l'électrode négative Eurocarb vieillie (Figure A.IV- 2 (a)), le pic principal de la dérivé dTG initialement présent à 500 °C (Eurocarb non vieilli) se retrouve à 525 °C. De plus, la décomposition du carbone vieilli commence à une température plus faible : 350°C. Globalement, l'électrode négative vieillie se décompose donc à plus basse température que l'électrode à l'état initial puisque 40 % du carbone se décompose à une température inférieure ou égale à 500 °C. La diminution de la température de dégradation indique que le carbone devient plus désordonné (ou amorphe).

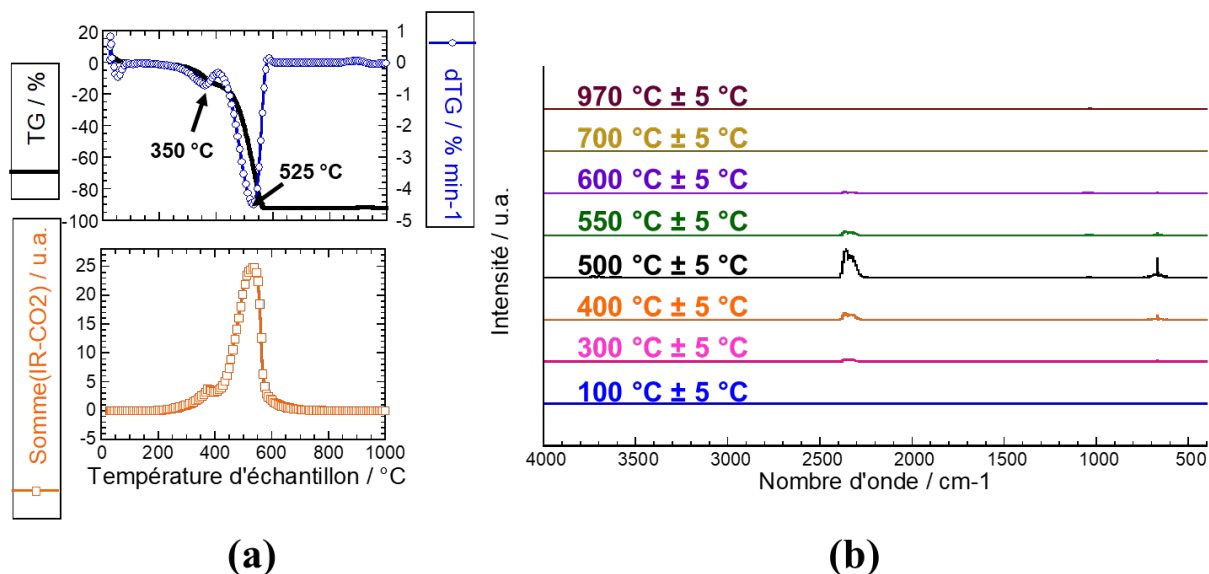


Figure A.IV- 2 : Résultats des analyses ATG-IR de l'électrode négative de l'Eurocarb après vieillissement électrochimique : (a) variations de la masse de l'échantillon (TG), courbe dérivée de la masse (dTG) et la somme de l'intégrale des signaux infrarouges en fonction de la température ; (b) spectres infrarouges à différentes températures.

Pour l'électrode positive Eurocarb vieillie (Figure A.IV- 3 (a)), la température de début de dégradation du carbone et le maximum de vitesse sont là aussi décalés à plus basses températures par rapport au carbone non-vieilli, avec trois pics à 300 °C, 480 °C et 550 °C sur la courbe dérivée. Globalement, la température de dégradation de l'électrode positive a plus diminué par rapport à l'électrode négative : 65 % du carbone se décompose à une température inférieure ou égale à 500 °C. Ceci indique que le carbone de l'électrode positive est plus désordonné (oxydé ?) que celui de l'électrode négative : il a été plus dégradé durant le vieillissement que la négative.

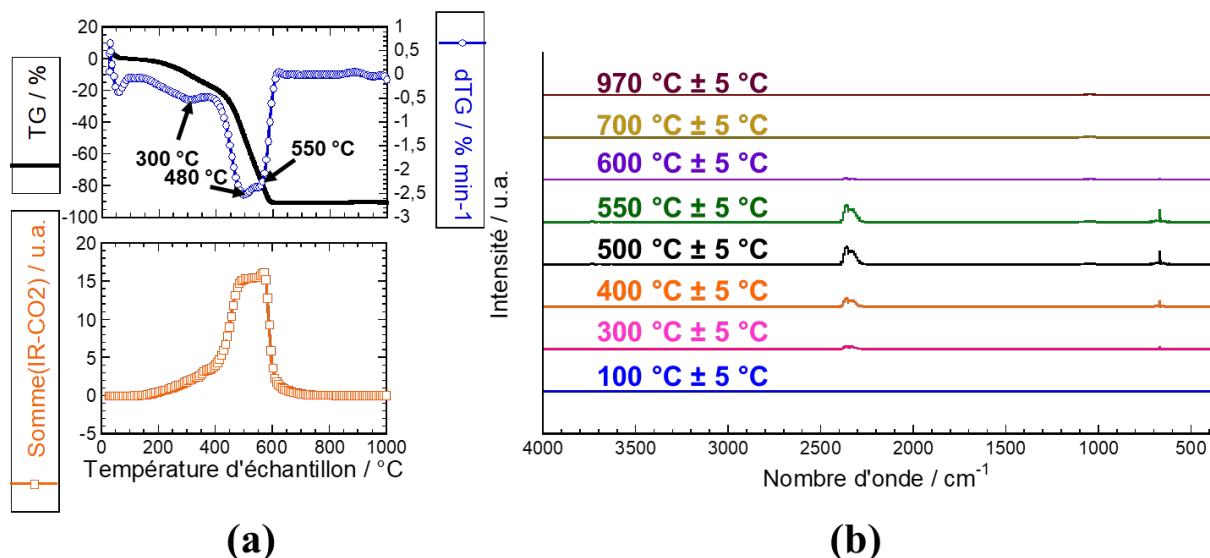


Figure A.IV- 3 : Résultats des analyses ATG-IR de l'électrode positive de carbone Eurocarb après vieillissement : (a) variations de la masse de l'échantillon (TG), courbe dérivée de la masse (dTG) et la somme de l'intégrale des signaux infrarouges en fonction de la température ; (b) spectres infrarouges à différentes températures.

I.2. Caractérisations par ATG-IR du carbone Aquacarb

- **Analyses ATG-IR de l'électrode de carbone Aquacarb, (avec le liant PTFE) avant vieillissement**

Sur la Figure A.IV- 4 (a), la dégradation de l'électrode débute à 500 °C, avec un maximum de décomposition à 600 °C (courbe dérivée dTG) ; cette dégradation conduit à l'oxydation du carbone en CO₂.

Sur les spectres infrarouges (Figure A.IV- 4 (b)), des pics caractéristiques du CO₂ apparaissent à 2400 cm⁻¹ et à 650 cm⁻¹ et ce, à partir de 500 °C.

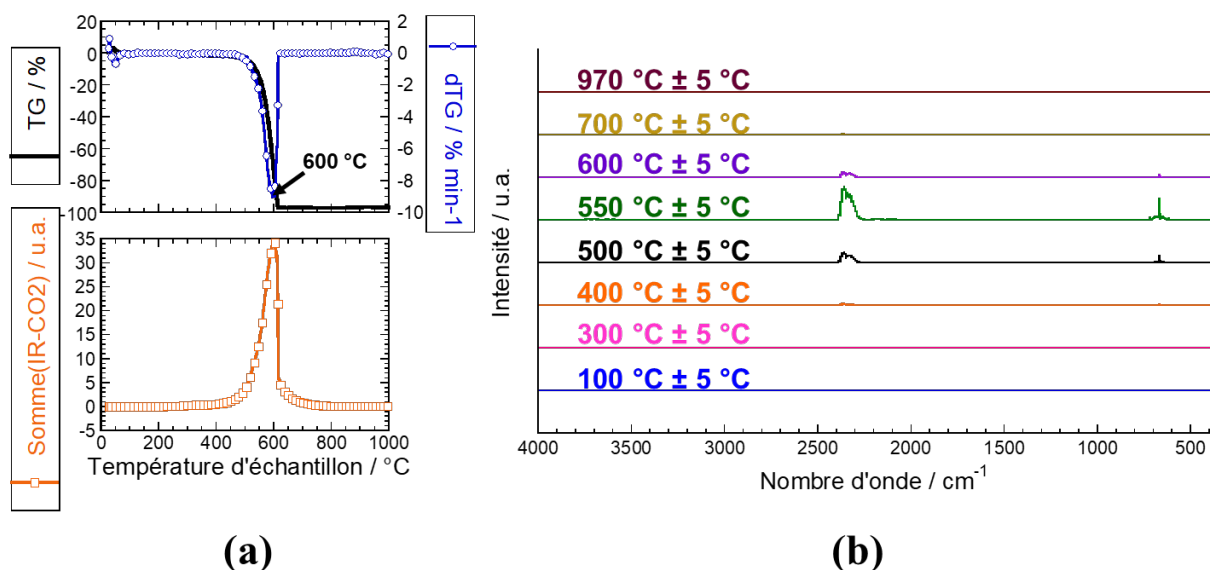


Figure A.IV- 4 : Résultats des analyses ATG-IR du carbone Aquacarb sans vieillissement : (a) variations de la masse de l'échantillon (TG), courbe dérivée de la masse (dTG) et la somme de l'intégrale des signaux infrarouges en fonction de la température ; (b) spectres infrarouges à différentes températures.

- **Analyses ATG-IR des électrodes négative et positive de carbone Aquacarb après vieillissement.**

Les Figure A.IV- 5 et Figure A.IV- 6 montrent respectivement les profils ATG-IR de l'électrode négative et de l'électrode positive de l'Aquacarb après vieillissement électrochimique.

Dans les deux cas (Figure A.IV- 5 (b) et Figure A.IV- 6 (b)), les mêmes observations peuvent être faites que pour le carbone sans vieillissement : des pics caractéristiques du CO₂ apparaissent à 2400 cm⁻¹ et à 650 cm⁻¹. Cependant, les électrodes se dégradent à différentes températures.

Pour l'électrode négative Aquacarb vieillie (Figure A.IV- 5 (a)), le pic dTG initialement présent à 600 °C (Aquacarb non-vieilli) se décale à plus basses températures, inférieures à 560°C. De plus, la décomposition présente deux pics caractéristiques différents à 300 °C et un autre entre 500 °C et 560 °C, ce qui peut être attribué à deux types de sites réactionnels différents sur ce carbone. D'après les courbes de TG et leur dérivée, le début de l'oxydation du carbone ainsi que le maximum de dégradation sont obtenus à plus basse température que le

carbone non vieilli. Cette diminution de la température d'oxydation signifie que le carbone devient désordonné (ou amorphe). Une augmentation des sites actifs par création de défauts liés à l'oxydation du carbone, peut expliquer cette différence.

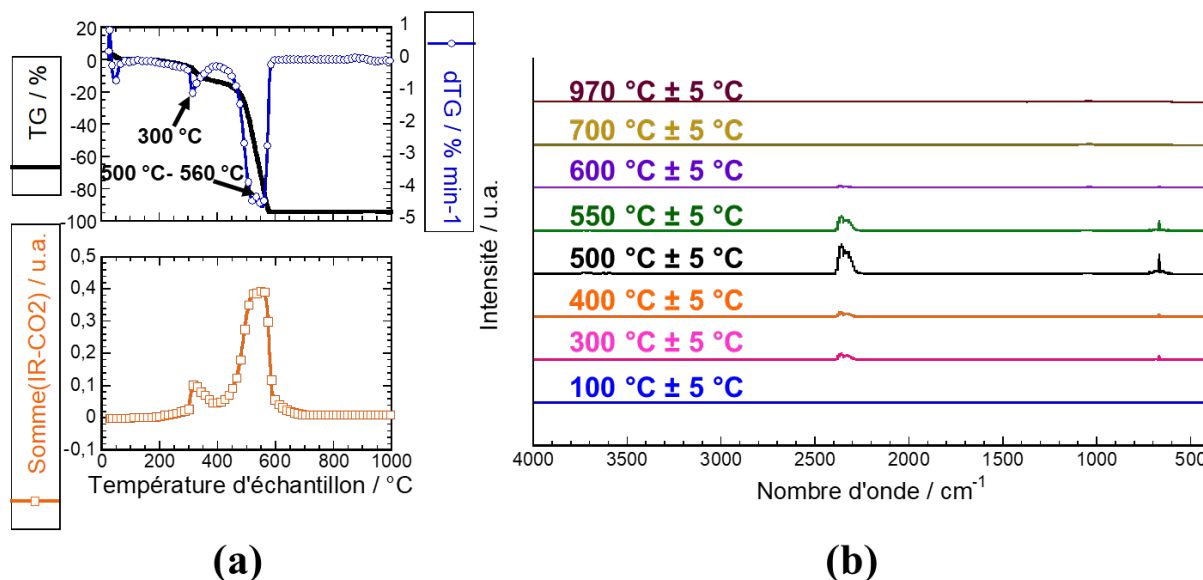


Figure A.IV- 5 : Résultats des analyses ATG-IR de l'électrode négative de l'Aquacarb après vieillissement : (a) variations de la masse de l'échantillon (TG), courbe dérivée de la masse (dTG) et la somme de l'intégrale des signaux infrarouges en fonction de la température ; (b) spectres infrarouges à différentes températures.

Les mêmes observations peuvent être faites sur l'électrode positive en carbone Aquacarb (Figure A.IV- 6) : la température de début de dégradation du carbone et le maximum de vitesse d'oxydation sont aussi décalés à plus basse température par rapport au carbone non vieilli avec deux pics à 300 °C et à 490 °C sur la dérivée de la courbe d'ATG (dTG). La différence de température de dégradation des pics principaux entre les électrodes positives et négatives indique qu'après vieillissement, le carbone de l'électrode positive est plus désordonné que celui de l'électrode négative.

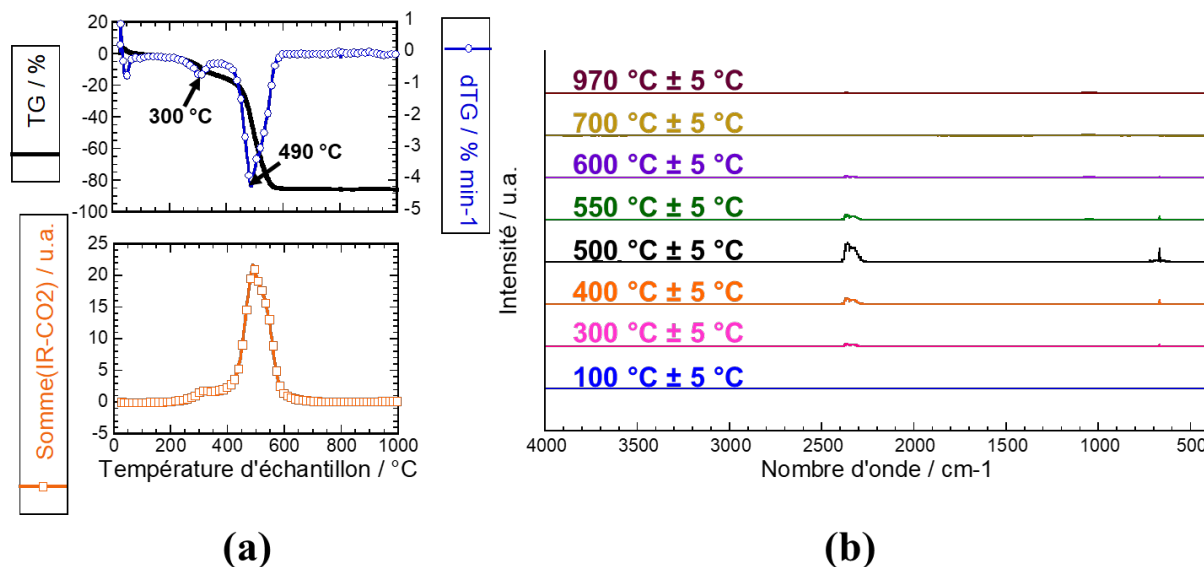


Figure A.IV- 6 : Résultats des analyses ATG-IR de l'électrode positive de l'Aquacarb après vieillissement : (a) variations de la masse de l'échantillon (TG), courbe dérivée de la masse (dTG) et la somme de l'intégrales des signaux infrarouges en fonction de la température ; (b) spectres infrarouges à différentes températures.

I.3. Résumé des résultats ATG-IR de l'Eurocarb et de l'Aquacarb

Les caractérisations des carbones Eurocarb et Aquacarb montrent que les électrodes après vieillissement électrochimique deviennent toutes plus désordonnées (oxydées) par rapport aux carbones non-vieillis. Cet effet est plus prononcé pour les électrodes positives qui se dégradent à une température plus basse que celle des électrodes négatives. Ceci indique que les structures des deux carbones à l'électrode positive sont plus désordonnées après vieillissement que celles de l'électrode négative. Ces mesures sont cohérentes avec une oxydation du carbone durant le vieillissement ou des fonctions de surfaces présentes à la surface du carbone (électrode positive). A l'électrode négative, la différence observée après vieillissement pourrait provenir de la réduction des fonctions de surface. La présence de réactions rédox se déroulant sur le carbone impliquant l'électrolyte durant la phase de *floating* s'ajoute à ces réactions.

La comparaison entre les deux carbones (Eurocarb vs Aquacarb) nous montre que les modes de dégradation du carbone sont similaires. Cette information nous confirme encore une fois, que malgré la différence de la fonctionnalité de surface des carbones, le supercondensateur à base de carbone Eurocarb vieillit de la même manière que le supercondensateur à base de carbone Aquacarb.

Résumé :

Dans le cadre d'une Convention CIFRE, la thèse est financée par la société Renault, ce travail vise à développer un supercondensateur carbone-carbone dont le coût de fabrication est compatible avec le marché automobile ; c'est en effet leur coût élevé qui constitue encore à l'heure actuelle un frein à leur développement. Dans une première partie de ce travail, il a été montré que l'essentiel du coût repose en grande partie sur la purification de l'électrolyte utilisé mais surtout du carbone activé, qui est le matériau actif d'électrode. Notre travail s'est donc focalisé sur l'étude du vieillissement électrochimique de cellules de supercondensateurs de laboratoire assemblées avec différents carbones, afin d'essayer d'identifier les phénomènes responsables du vieillissement. Un autre objectif a été d'identifier les caractéristiques que doivent présenter les carbones alternatifs candidats au remplacement des carbones commerciaux. L'étude réalisée dans ce travail de thèse a permis de définir deux modes de vieillissement différents suivant les carbones utilisés. Un premier type de vieillissement entraîne l'augmentation conjointe de la résistance série équivalente et de la capacité, dû à une dégradation/oxydation du carbone à l'électrode positive. Un second mode de vieillissement mène à l'augmentation seule de la résistance série équivalente par la formation d'une couche d'interface solide conductrice ionique. Quelque soit le mode vieillissement, aucune corrélation directe n'a pu être établie avec les fonctions de surface des carbones activés. La piste la plus probable repose sur le taux et la nature des impuretés présentes dans le carbone activé, certaines étant électroactives, voire pouvant jouer un rôle catalytique.

Abstract :

In the context of a CIFRE Convention, the thesis is financed by Renault s.a.s., this work aims at developing a carbon-carbon supercapacitor whose manufacturing cost is compatible with the automotive market, which still hinders their development. In a first part of this work, it has been shown that the cost mainly depends on the purity of the materials used: electrolyte but also activated carbon, the electrode active material. Our work has therefore been focused on the study of the electrochemical aging of laboratory supercapacitor cells assembled with different carbons, to identify their ageing mechanisms and to define the key features alternative carbons must achieve to replace commercial carbons. This work has evidenced two different modes of aging, depending on the carbon used. A first ageing mode results in the joint increase of the equivalent series resistance as well as the capacity, due to a degradation / oxidation of the carbon at the positive electrode. A second mode leads to the sole increase in equivalent series resistance by the formation of an ionic conductive solid interface layer. Whatever the aging mode, no clear influence of the surface functions of activated carbons could be evidenced. The most likely assumption is based on the content and the nature of the impurities present in the activated carbon, some of which are electroactive and can even play a catalytic role.

Keywords: aging mechanism, electrochemical characterization, diffusion coefficient, activated carbon corrosion, physico-chemical characterization