



HAL
open science

Développement de supercondensateurs hybrides au potassium

Marie-Eve Yvenat

► **To cite this version:**

Marie-Eve Yvenat. Développement de supercondensateurs hybrides au potassium. Matériaux. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2022. Français. NNT : 2022GRALI078 . tel-04021454

HAL Id: tel-04021454

<https://theses.hal.science/tel-04021454>

Submitted on 9 Mar 2023

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.

THÈSE
Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

École doctorale : I-MEP2 - Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement, Énergétique, Procédés, Production
Spécialité : 2MGE : Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie
Unité de recherche : CEA Grenoble / LITEN

Développement de supercondensateurs hybrides au potassium
Development of hybrid potassium-ion capacitor technology

Présentée par :

Marie-Eve YVENAT

Direction de thèse :

Philippe AZAIS
Ingénieur HDR, Université Grenoble Alpes
Benoit CHAVILLON
Ingénieur chercheur CEA

Directeur de thèse
Co-encadrant de thèse

Rapporteurs :

Claire HEROLD
DIRECTRICE DE RECHERCHE, CNRS Délégation Centre-Est
Thierry BROUSSE
PROFESSEUR DES UNIVERSITÉS, Université de Nantes

Thèse soutenue publiquement le **24 novembre 2022**, devant le jury composé de :

Philippe AZAIS DIRECTEUR DE RECHERCHE, CEA Centre de Grenoble	Directeur de thèse
Claire HEROLD DIRECTRICE DE RECHERCHE, CNRS Délégation Centre-Est	Rapporteuse
Thierry BROUSSE PROFESSEUR DES UNIVERSITÉS, Université de Nantes	Rapporteur
Laure MONCONDUIT DIRECTRICE DE RECHERCHE, CNRS Délégation Occitanie Est	Présidente
Patrice SIMON PROFESSEUR DES UNIVERSITÉS, Université Toulouse 3 - Paul Sabatier	Examineur
Yann BULTEL PROFESSEUR DES UNIVERSITÉS, Grenoble INP	Examineur

Invités :

Pascal VENET PROFESSEUR, Laboratoire AMPÈRE - Université Lyon 1	
Eric MAYOUSSE Ingénieur chercheur CEA	Co-encadrant de thèse
Fabien PERDU Ingénieur chercheur CEA	Co-encadrant de thèse
Benoit CHAVILLON Ingénieur chercheur CEA	Co-encadrant de thèse

Remerciements

Après ces trois années de travail et bientôt trois mois après la soutenance, il est temps d'écrire ces remerciements, un exercice bien différent de la rédaction du manuscrit mais tout aussi difficile pour moi.

Je remercie tout d'abord les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ces travaux de thèse et pour les discussions enrichissantes qui ont suivies ma présentation lors de la soutenance. Notamment, je remercie Claire Hérold et Thierry Brousse pour leur relecture approfondie du manuscrit en qualité de rapporteurs, ainsi que Laure Monconduit, présidente du jury, Patrice Simon, et Yann Bultel pour leur intérêt porté à mes travaux de thèse en acceptant d'être membres du jury.

Je tiens également à remercier Pierre-Louis Taberna d'avoir été membre de mon comité de suivi de thèse et Pascal Venet d'avoir aussi accepté ce rôle et d'avoir assisté à ma soutenance.

Ces travaux de thèse ont été cofinancés par la Direction générale de l'Armement (DGA) et conduits au sein du CEA Liten. Je suis grandement reconnaissante pour l'opportunité que m'ont offert ces deux entités.

Ce travail de thèse n'aurait pas été si riche scientifiquement mais également humainement sans mon équipe d'encadrement. Merci à Philippe d'avoir dirigé cette thèse et de m'avoir transmis tes connaissances sur les supercondensateurs. Merci Fabien pour les discussions animées pendant mes réunions de suivi de thèse qui m'ont permis de pousser la réflexion un peu plus loin sur certains sujets. Pour finir (parce qu'il en fallait bien un mal placé dans ce manuscrit), un grand merci à la KIC Team. Éric pour cette fameuse électrode de référence et les moments de convivialité partagés ensemble, notamment à l'UTV. Benoit pour avoir été un soutien au quotidien et avoir fait une relecture nocturne de mon manuscrit, autant encadrant de thèse que coach de course à pied, les deux objectifs sont atteints : un doctorat et un marathon !

Je tiens aussi à remercier les personnes qui ont pu m'aider pendant ma thèse, notamment Eric De Vito pour l'XPS, Adrien Boulineau pour le MET et Claire Deilhes pour la GC-MS.

Merci au L2PC, j'ai quitté tous mes repères pour venir faire mon stage puis ma thèse à Grenoble, mais je ne pouvais être mieux accueillie que dans ce laboratoire à l'ambiance familiale. Merci Florence d'avoir créé cette atmosphère. Des collègues devenus amis avec qui partager une sortie course le midi, un verre au bar, une sortie ski, une course dans les montagnes ou dans la boue ou encore un bon repas et bien d'autres choses. Je suis vraiment reconnaissante d'être maintenant permanente dans ce laboratoire pour pouvoir continuer ma route professionnelle dans cette ambiance.

Merci à ma famille, plus particulièrement mon frère et mes parents qui m'ont toujours soutenue dans mes projets. Je tiens également à remercier mes amis, de Maisons-Alfort, Grenoble ou ailleurs, et un clin d'œil particulier à Eva, toujours présente même pour une soutenance de thèse de trois heures. Enfin, à celui qui est à la fois mon refuge et ma plus belle aventure, Julien, merci pour tout.

Sommaire

Introduction générale.....	11
Chapitre 1 : Comment combiner énergie et puissance tout en utilisant des matériaux abondants ?	15
I. Les supercondensateurs.....	17
1) Principe de fonctionnement et composition d'une cellule.....	17
2) Caractéristiques – Applications.....	19
3) Mécanismes de dégradations.....	20
a. Essais de vieillissement.....	21
b. Tension de fonctionnement – Dégagement gazeux.....	23
c. Température de fonctionnement – Échauffement.....	25
d. Conclusions.....	26
II. Les batteries M-ion.....	28
1) Principe de fonctionnement et composition d'une cellule.....	28
2) Caractéristiques – Applications.....	29
3) Mécanismes de vieillissement.....	31
a. Création de la couche de passivation.....	32
b. Dégagement gazeux.....	35
c. Échauffement du système.....	36
d. Essais de vieillissement.....	38
e. Conclusions.....	39
III. Les supercondensateurs lithium-ion (LIC).....	40
1) Principe de fonctionnement.....	40
2) Caractéristiques – Applications.....	41
3) Mécanismes de vieillissement.....	43
a. Essais de vieillissement.....	44
b. Création de la SEI.....	45
c. Dégagement gazeux.....	46
d. Échauffement des cellules.....	46
e. Conclusions.....	47
IV. Vers une chimie au potassium pour les supercondensateurs hybrides.....	49
1) Choix du potassium.....	49
a. Comparaison des caractéristiques du lithium, du sodium et du potassium.....	49
b. Intercalation du potassium dans le graphite.....	50

2) État actuel du développement des KIC	53
3) Présentation du système KIC étudié au cours de cette thèse.....	56

Chapitre 2 : Quels sont les principaux verrous liés au fonctionnement de notre système KIC ? 61

I. Présentation du système étudié et évaluation des performances initiales	62
1) Description des cellules réalisées pour étudier le système	62
a. Préparation des électrodes	62
b. Réalisation de cellules au format sachet souple	62
c. Définition du cœur électrochimique	65
2) Influence de la température de fonctionnement sur les performances du système.....	67
3) Évaluation de l'autodécharge du système	71
4) Performances du système KIC – Essais de vieillissement par cyclage	72
II. Étape de formation et première hypothèse pour expliquer les performances du système KIC	77
1) Description du protocole de formation – Formation à 5C.....	77
2) Détermination de la fenêtre de stabilité électrochimique de l'acétonitrile	79
III. Nécessité d'une électrode de référence à intégrer au système KIC.....	81
1) Recherche d'une électrode de référence compatible	81
a. Blanc de Prusse	81
b. PTMA.....	83
c. LiFePO ₄ (LFP)	84
2) Validation de la référence – Utilisation dans des systèmes symétriques.....	87
3) Utilisation de l'électrode de référence LFP dans notre système KIC.....	90
IV. Identification des phénomènes de dégradation au sein du système KIC.....	93
1) Caractérisation de l'électrode négative après le protocole de formation.....	93
2) Évolution de la SEI au cours du cyclage	99
3) Mesure du gonflement des cellules KIC	103
V. Conclusions	108

Chapitre 3 : Comment influencer sur la formation des KIC en s'inspirant des formations de cellules Li-ion ? 111

I. Influence d'un changement du protocole de formation sur les performances	112
1) Identification des paramètres influents dans le protocole de formation des accumulateurs Li-ion	112
2) Influence de la densité de puissance et de la température de fonctionnement sur les performances du système	115

3)	Évaluation de l'autodécharge du système	116
4)	Performances du système – Essais de vieillissement par cyclage	118
II.	Caractérisations du système KIC formé à un régime de C/2.....	121
1)	Systèmes à 3 électrodes – Détermination des plages de potentiel de fonctionnement des électrodes du système	121
2)	Caractérisation de l'électrode négative après le protocole de formation.....	124
3)	Évolution de la SEI au cours du cyclage	129
4)	Suivi du gonflement des cellules au cours du temps	133
III.	Étude du phénomène de gonflement des cellules	136
1)	Essais à tension constante pour identifier les plages d'instabilité du système	136
2)	Phénomène à faible tension – Formation de la SEI.....	140
3)	Phénomène à haute tension – Décomposition de l'électrolyte	143
4)	Identification du gaz généré	145
IV.	Conclusions	148

Chapitre 4 : Une étape à tension constante pour améliorer les performances ? 151

I.	Impact de l'ajout d'une étape à tension constante dans le protocole de formation.....	152
1)	Définition du protocole de formation à tension constante.....	152
2)	Influence de la densité de puissance et de la température de fonctionnement sur les performances du système	154
3)	Évaluation de l'autodécharge du système	155
4)	Performances du système – Essais de vieillissement par cyclage	156
II.	Étude des phénomènes de dégradation suite à la formation à tension constante et stabilisation des performances sur le long terme.....	159
1)	Caractérisation de l'électrode négative après le protocole de formation.....	159
2)	Évolution de la SEI au cours du cyclage	164
3)	Évaluation de la durée de vie d'une cellule KIC	168
III.	Conclusions	171

Chapitre 5 : Mise à l'échelle vers un prototype empilé – quel effet sur les performances ? 175

I.	Formats de cellule et comparaison des performances	176
1)	Présentation du format « stack »	176
2)	Comparaison des performances en cyclage d'une cellule pouch et d'un stack.....	178

II.	Évaluation des hypothèses pouvant expliquer les performances inférieures en configuration stack	180
1)	Dégradation de la matière active	180
2)	Indisponibilité de l'électrolyte.....	182
3)	Échauffement au sein des cellules.....	183
III.	Mesure de l'échauffement au sein des cellules KIC – Calorimétrie	186
1)	Principe de fonctionnement du calorimètre.....	186
2)	Étude calorimétrique d'une cellule pouch.....	187
a.	Étape de formation	187
b.	Essais de cyclage à différents régimes de charge/décharge.....	189
3)	Comparaison entre des systèmes symétriques et hybrides	197
4)	Comparaison entre une cellule pouch et un stack	199
IV.	Conclusions	203
Conclusion générale		205
Références		211

Glossaire – Marque Page

KIC : *Potassium-ion capacitor*

Supercondensateur hybride au potassium

EDLC : *Electric Double Layer Capacitor*

Condensateur à double couche électrique

ACN : Acétonitrile

LIB : *Lithium-ion battery*

Batterie lithium-ion

KIB : *Potassium-ion battery*

Batterie potassium-ion

NMC : Nickel Manganèse Cobalt

LFP : Lithium phosphate de fer

LTO : Titanate de lithium

SEI : *Solid Electrolyte Interphase*

Interphase d'électrolyte solide

XPS : *X-Ray Photo-electron Spectroscopy*

Spectrométrie photoélectronique X

GC-MS : *Gas chromatography–mass spectrometry*

Chromatographie en phase gazeuse couplée
à la spectrométrie de masse

LIC : *Lithium-ion capacitor*

Supercondensateur hybride au lithium

AC : *Activated carbon*

Carbone activé

BAG : Boîte à gants

OCV : Open Circuit Voltage

Tension de circuit ouvert

MEB : Microscopie Electronique à balayage

MET : Microscopie électronique en transmission

ESRF : *European Synchrotron Radiation Facility*

Installation européenne de rayonnement synchrotron

DEMS : *Differential Electrochemical Mass Spectrometry*

Spectrométrie de masse électrochimique différentielle

Introduction générale

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit ont été effectués au sein du Laboratoire Prototypages et Procédés Composants (L2PC, CEA LITEN, Grenoble) et ont été cofinancés par la Direction Générale de l'Armement. La technologie étudiée au cours de cette thèse est un **supercondensateur hybride au potassium (KIC)**, combinant une électrode de type condensateur et une électrode de type batterie.

Le développement des supercondensateurs hybrides découle du besoin croissant en systèmes de stockage d'énergie pour permettre l'électrification de nos moyens de transport et l'intégration des énergies renouvelables au réseau électrique. L'objectif d'un supercondensateur hybride est de combiner les attributs des supercondensateurs (**puissance et cyclabilité**) avec ceux des batteries (**densité d'énergie**).

Dans le système KIC étudié, le lithium et le cuivre communément utilisées au sein des technologies lithium-ion sont remplacés par du potassium et de l'aluminium. Cela permet d'obtenir **un système peu coûteux et sans matériaux stratégiques et critiques**. De plus, la formation de dendrites est impossible ce qui permet d'**augmenter la sécurité du système**.

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit suit des travaux effectués lors d'un post-doctorat réalisé au CEA LITEN (2015 – 2017) donnant lieu à la preuve de concept du système étudié et d'un projet en partenariat avec BlueSolutions© qui a mis en évidence les limitations de cette technologie. Ces premiers travaux sur la technologie KIC ont montré des performances prometteuses avec une densité d'énergie de 11 Wh.kg^{-1} sur 55 000 cycles à une densité de puissance élevée ($t_{\text{charge/décharge}} = 30$ secondes). Cependant, le manque de compréhension sur le fonctionnement du système, et notamment le comportement non monotone observé en cyclage, empêchait le développement de la technologie.

Le principal objectif de cette thèse était d'identifier les techniques de caractérisations adaptées pour comprendre le fonctionnement de notre système KIC. Des essais électrochimiques ont été réalisés pour évaluer les performances du système. En parallèle, des caractérisations physico-chimiques ont été menées pour déterminer les mécanismes de dégradation ayant lieu au sein de nos cellules. L'association de ces différentes techniques de caractérisations vise à identifier les paramètres influents sur les performances du système et ainsi pouvoir les améliorer. Les résultats obtenus au cours de ces travaux de thèse, sont présentés au travers de cinq chapitres.

Le premier chapitre permettra de répondre à la question suivante : « Comment combiner énergie et puissance tout en utilisant des matériaux abondants ? » Pour cela, une large revue bibliographique sera effectuée pour évaluer les avantages et les inconvénients de trois technologies : les supercondensateurs, les batteries lithium-ion et les supercondensateurs hybrides au lithium. Une attention particulière sera notamment portée sur les mécanismes de dégradation. De plus, l'utilisation du potassium dans les systèmes de stockage d'énergie sera introduite pour montrer son intérêt vis-à-vis de la question posée. Le deuxième chapitre présentera les différentes techniques de caractérisation utilisées pour étudier notre système KIC afin d'identifier quels sont les principaux verrous liés à son fonctionnement. Le troisième chapitre sera axé sur l'influence du protocole de formation sur les performances de nos cellules KIC en s'inspirant de ce qui est réalisé pour les batteries Li-ion. Le quatrième chapitre continuera sur la recherche d'un protocole de formation adapté à nos cellules KIC

en se demandant si l'ajout d'une étape à tension constante peut avoir un impact positif sur les performances. Enfin, le cinquième chapitre sera dédié à l'effet d'une augmentation de la taille de notre système KIC sur les performances avec la réalisation d'un prototype empilé.

Chapitre 1 : Comment combiner énergie et puissance tout en utilisant des matériaux abondants ?

Les systèmes de stockage d'énergie sont utilisés dans de nombreux domaines (industrie, transports, réseau électrique, dispositifs électroniques, militaires, médicaux) et jouent actuellement un rôle majeur dans le processus d'électrification des moyens de transports et l'intégration des énergies renouvelables au réseau électrique. Il existe principalement deux types de dispositifs de stockage d'énergie électrochimique réversible. D'une part, les supercondensateurs présentent une densité de puissance et une cyclabilité élevées, mais une faible densité d'énergie. D'autre part, les batteries lithium-ion offrent une densité d'énergie et une densité de puissance élevées mais une cyclabilité limitée. Il existe donc un écart à combler entre ces deux technologies qui peut être illustré en représentant la durée de vie des systèmes en fonction de leur densité d'énergie proposé en Figure 1.1.

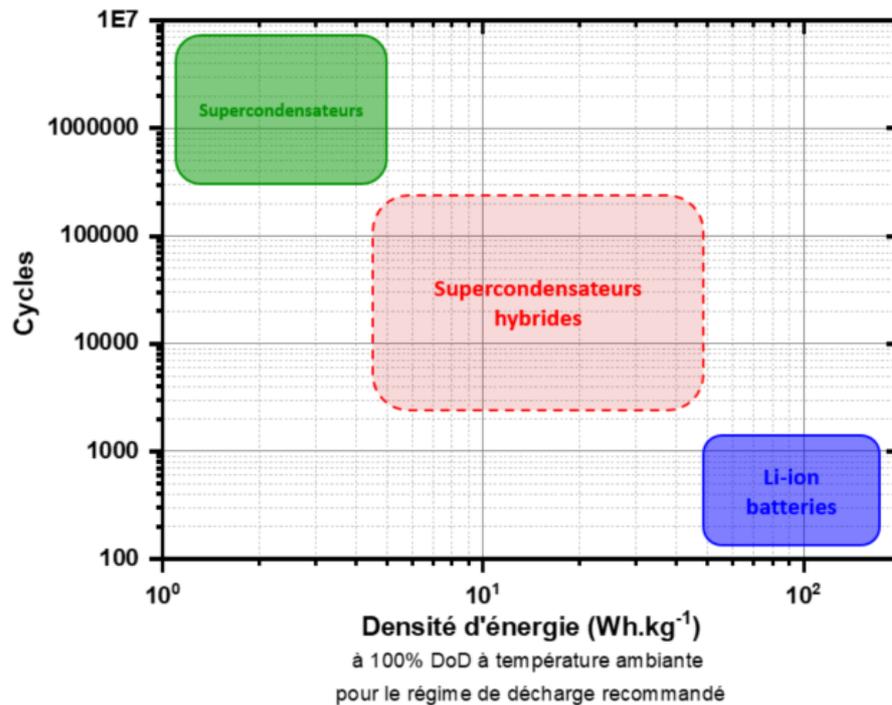


Figure 1.1 : Diagramme schématisant la durée de vie de différents dispositifs de stockage en fonction de leur densité d'énergie

La complémentarité des deux technologies a donc donné lieu au développement de supercondensateurs hybrides combinant une électrode de type supercondensateur et une électrode de type batterie. La technologie de supercondensateur hybride au potassium étudiée dans cette thèse est composée de la même façon. Parmi ces nouveaux systèmes, le système le plus avancé à l'heure actuelle est le supercondensateur hybride au lithium.

Avant de poursuivre, une précision est nécessaire pour les termes employés. Par convention,

le terme « capacité » en mAh fait référence à un dispositif de stockage de type batterie où se produisent des réactions faradiques alors que le terme « capacitance », exprimé en farad (F), réfère au mécanisme de charge capacitif dans un supercondensateur. La conversion peut être réalisée grâce à la formule suivante :

$$Q (mAh) = Q (F) \times U_{moyen} (V) \quad (1)$$

Cependant, cette formule est vraie pour une tension de cellule linéaire. Or, ce n'est pas le cas pour un supercondensateur hybride. Dans les résultats qui seront présentés sur les LICs, les deux termes sont employés. Nous avons fait le choix pour notre système d'utiliser le terme « capacité » exprimée en mAh.

Dans ce premier chapitre, les avantages et les inconvénients de chaque technologie (supercondensateur, batterie lithium-ion, supercondensateur hybride au lithium) sont présentés, avec une attention particulière sur les mécanismes de dégradation et leurs caractérisations, afin de s'en inspirer pour pouvoir comprendre et analyser notre système. L'utilisation du potassium dans les systèmes de stockage électrochimiques est ensuite introduite pour aboutir sur les supercondensateurs hybrides au potassium et les performances du système étudié avant le début de cette thèse.

I. Les supercondensateurs

Avec un concept établi depuis le XVIII^{ème} siècle et un premier brevet en 1957 [1]-[2], les supercondensateurs sont des systèmes de stockage connus depuis de nombreuses années notamment avec l'essor des équipements électroniques pour le grand public dans les années 80. Cependant, l'attention autour de cette technologie s'est intensifiée dans les années 2000 avec la problématique d'électrification de nos moyens de transport (Modèle FCX chez Honda, Yaris Hybrid-R chez Toyota et d'autres modèles chez Mazda, Nissan, etc.). En effet, un supercondensateur peut venir en soutien d'une batterie dans un véhicule hybride [3] pour des applications à haute puissance (démarrage, accélération) ou de la récupération d'énergie (freinage).

1) Principe de fonctionnement et composition d'une cellule

Avec un temps de réponse de l'ordre de la seconde, les applications à haute puissance conviennent parfaitement aux supercondensateurs grâce à la rapidité de leur mécanisme de stockage de charge. Les supercondensateurs peuvent être divisés en deux catégories selon la nature de ce mécanisme, électrostatique ou faradique [4].

D'un côté, les supercondensateurs à double couche électrique (EDLC, *Electric Double Layer Capacitor*) stockent les charges grâce à l'interaction électrostatique via la formation de doubles couches électriques aux interfaces électrode/électrolyte. Bien que la théorie des doubles couches électriques sur des surfaces planes soit bien définie, la structure poreuse (taille, forme et chimie de surface des pores) des électrodes ne permet pas réellement la formation de ces doubles couches dans le cas des supercondensateurs [5].

A l'application d'un courant, l'interaction électrostatique entre les ions de l'électrolyte et les charges présentes à la surface des électrodes conduit à une séparation de charge à l'interface électrolyte/électrode, comme illustré schématiquement sur la Figure 1.2a.

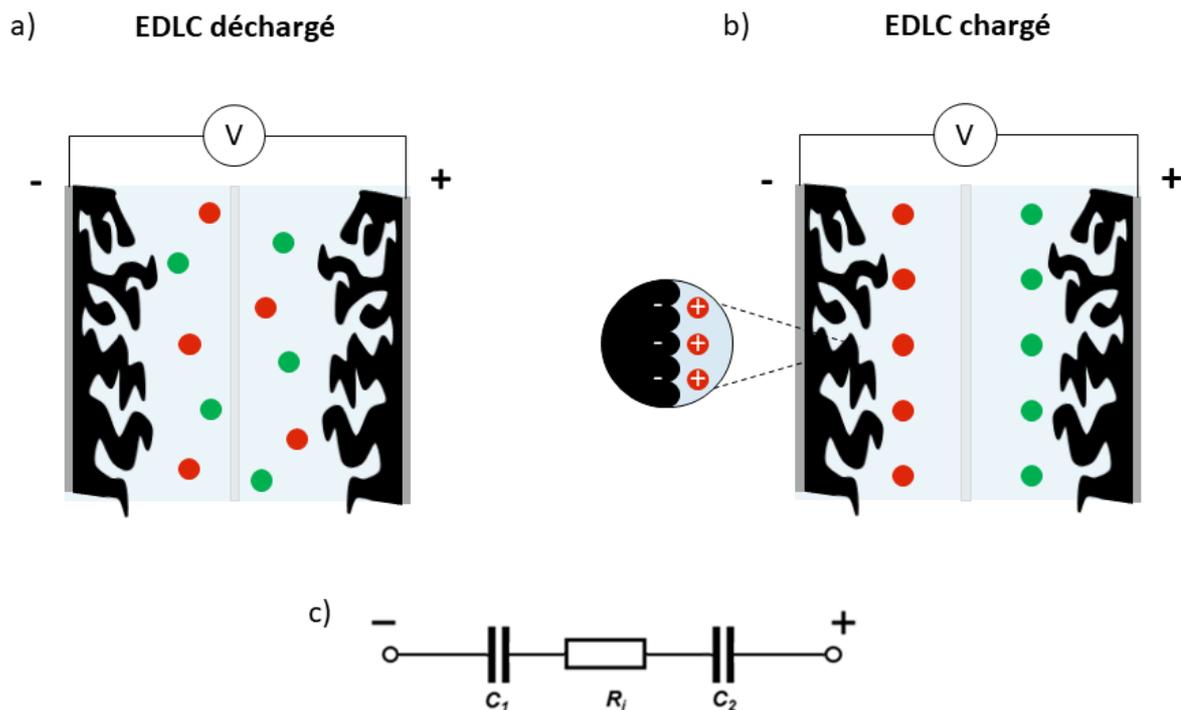


Figure 1.2 : Schémas représentant le mécanisme de stockage de charge d'un EDLC : (a) état déchargé, (b) état chargé [6] et (c) le circuit électrique simplifié équivalent à un EDLC avec deux condensateurs (C_1 et C_2) en série avec une résistance (R_i) de l'électrolyte [5]

A la charge, les ions présents dans l'électrolyte s'accumulent à la surface de l'électrode de polarité opposée donnant lieu à la formation de deux doubles couches électriques. Le circuit électrique équivalent à un EDLC se compose donc de deux condensateurs en série avec une résistance représentant l'électrolyte.

D'un autre côté, les pseudocondensateurs stockent les charges via des réactions faradiques rapides et réversibles se produisant à la surface ou à proximité de la surface des électrodes. Se rapprochant du fonctionnement des batteries, l'énergie stockée peut être plus importante mais les densités de puissance sont généralement plus faibles à cause de la nature faradique du mécanisme de stockage. Ce type de supercondensateurs est donc moins fréquemment utilisé [6].

Les supercondensateurs les plus commercialisés sont des EDLC comprenant des électrodes en carbone activé et des électrolytes organiques à base d'acétonitrile (ACN) ou de carbonate de propylène (PC) [7] et un sel tétraéthylammonium tétrafluoroborate (TEABF_4). Ces choix de matériaux permettent d'assurer une grande surface disponible pour accueillir des ions et une conductivité importante pour leur transport [8]. Comme cela a été présenté durant la conférence ISEECap 2022, les recherches actuelles ont pour objectif de s'affranchir de l'utilisation de l'acétonitrile, notamment à cause de sa nocivité et son inflammabilité [9], cependant l'utilisation de ce solvant permet d'obtenir les meilleures performances actuellement.

L'électrode de type supercondensateur utilisée dans le supercondensateur hybride étudié au cours de cette thèse est en carbone activé (AC) et a un mécanisme de stockage de charge électrostatique. Pour la suite, notre attention va donc se porter sur les EDLC. Les principales caractéristiques d'EDLC commercialisés (Maxwell Technologies, Skeleton) sont présentées dans la partie suivante.

2) Caractéristiques – Applications

Utilisés dans les bonnes conditions de tension et de température, les principaux avantages des supercondensateurs sont la possibilité de les charger/décharger très rapidement et une cyclabilité élevée. De plus, ces systèmes montrent de bonnes performances à basse température et ne contiennent pas de matériaux stratégiques et critiques. Cependant, leur taux d'autodécharge est important comme illustré en Figure 1.3.

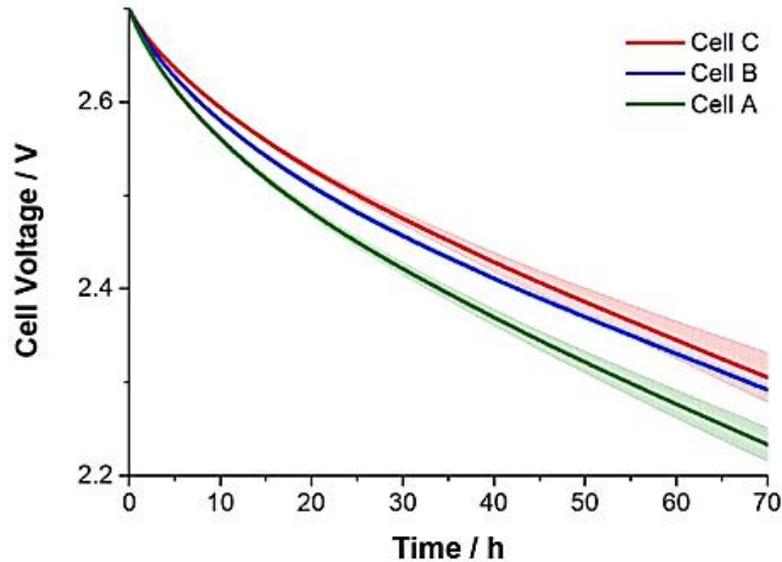


Figure 1.3 : Profil d'autodécharge de trois cellules EDLC [10]

Pour les trois cellules, une chute de la tension de 0,45 V en moyenne est observée après 70 heures en circuit ouvert. Cette chute de tension représente une perte en terme d'énergie chargée de plus de 35%. L'autodécharge est donc un problème majeur pour les EDLC. Dans le cas du supercondensateur hybride étudié au cours de cette thèse, l'autodécharge sera donc un paramètre à évaluer.

Le coût d'une technologie est un facteur important à prendre en compte selon l'application visée. Dans le cas des EDLC, leur faible densité d'énergie entraîne des coûts élevés par kilowattheure. Les principales caractéristiques des supercondensateurs sont résumées dans le Tableau 1.1.

Tableau 1.1 : Principales caractéristiques de supercondensateurs commerciaux (Maxwell Technologies, Skeleton)

Densité de puissance (W/kg)	7 000 – 40 000
Densité d'énergie (Wh/kg)	5 – 8
Durée de vie (cycles)	10^6
Autodécharge	Importante
Plage de température (°C)	-40 – 65
Coût (€/kWh)	5 000
Teneur en matériaux critiques (%)	0

Bénéficiant d'une puissance et d'une durée de vie importante, les supercondensateurs étaient

initialement utilisés comme systèmes de secours en renfort d'une source d'alimentation principale (mémoires, radios-réveil, etc.). Leurs applications se sont ensuite étendues à une utilisation en tant que source d'alimentation principale pour des impulsions de courant important (jouets, système de sécurité, etc.) et comme source d'alimentation alternative, sur une base jour-nuit par exemple, (montre solaire, éclairage, etc.) [11]. Le marché automobile et le secteur des transports offrent désormais des opportunités supplémentaires aux supercondensateurs, notamment avec leur utilisation dans les véhicules hybrides mais également comme solution de remplacement des batteries de démarrage au plomb [12].

Pour comprendre les limitations des EDLC, la partie suivante est consacrée à la description des mécanismes de dégradations associés au fonctionnement de ces systèmes. La description de ces phénomènes a pour but d'identifier les paramètres clés à analyser dans le cas du supercondensateur hybride au potassium étudié.

3) Mécanismes de dégradations

La capacitance d'un supercondensateur dépend fortement de l'interface électrode/électrolyte où la surface accessible et la taille des pores du matériau actif jouent un rôle majeur [13]. Les électrodes en carbone activé sont donc les plus utilisées en raison de leur structure poreuse assurant une grande surface accessible aux ions ainsi qu'un coût faible. Ce matériau hautement poreux permet de maximiser la surface de contact entre l'électrode et l'électrolyte et ainsi augmenter la capacitance obtenue. Cependant, les traitements chimiques et thermiques permettant l'activation du carbone, nécessaires pour obtenir cette structure poreuse, sont l'origine principale du vieillissement des supercondensateurs.

En effet, la fonctionnalité de surface des électrodes, directement liée au mode d'activation et au précurseur utilisé, a été identifiée comme un facteur prépondérant [14]. Bien que le système fonctionne sur la plage de stabilité de l'électrolyte utilisé, les groupes fonctionnels entraînent la décomposition de l'électrolyte via des processus redox. Ces réactions résultent en la formation de produits solides et gazeux comme illustré en Figure 1.4. Les réactions décrites peuvent avoir lieu aussi bien à l'électrode négative qu'à l'électrode positive.

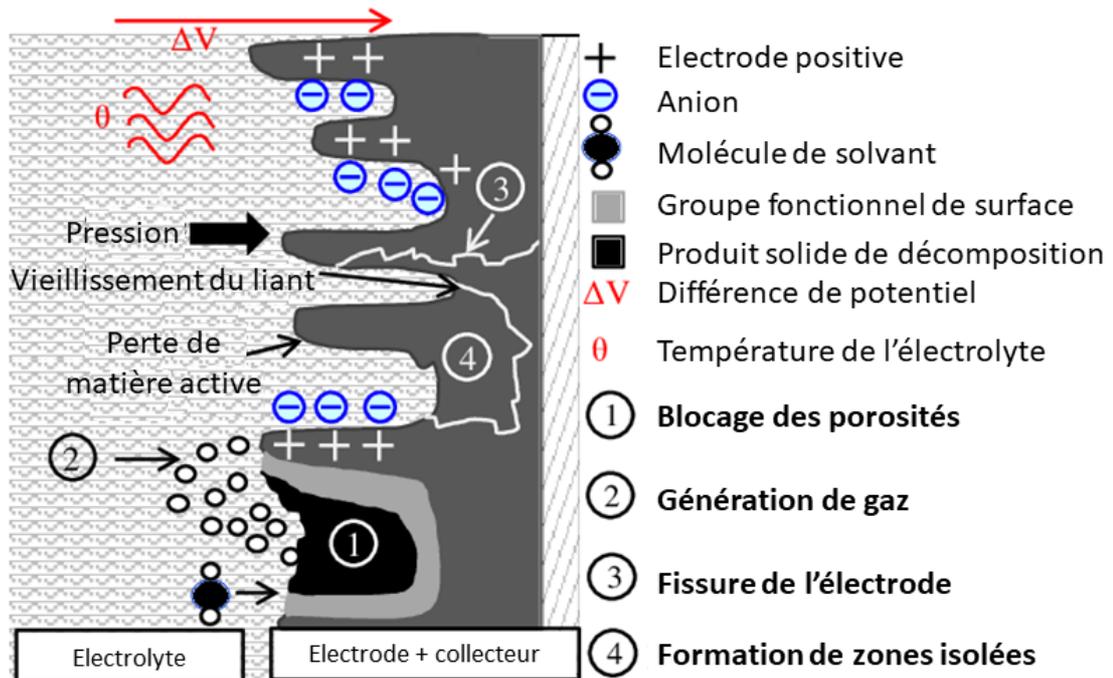


Figure 1.4 : Mécanismes de dégradation d'un supercondensateur à base de carbone activé [15]

Les principaux mécanismes de dégradation illustrés sur la figure ci-dessus sont :

- ① Le blocage de la porosité de l'électrode par des produits solides résultant de la décomposition de l'électrolyte causée par les groupes fonctionnels de surface. Cette obstruction des porosités entraîne une diminution de la surface de contact entre l'électrode et l'électrolyte, et donc une diminution de la capacitance.
- ② Ces réactions de décomposition provoquent également la génération de gaz qui font augmenter la pression interne dans les cellules.
- ③ L'élévation de la pression provoque ensuite la fissure des électrodes ce qui donne lieu à une perte de matière active.
- ④ La dégradation du liant au sein de l'électrode donne lieu à la formation de zones inutilisables pour le stockage des charges.

Les conditions favorisant le vieillissement sont principalement la tension de fonctionnement et la température [16]. Avant de s'intéresser en détails à l'influence de ces paramètres sur les mécanismes de dégradation, les différents essais permettant d'analyser l'effet du vieillissement sur les performances des EDLC sont décrits.

a. Essais de vieillissement

Il existe deux méthodes pour étudier les conséquences du vieillissement des EDLC, causé par les réactions décrites ci-dessus. Les essais de cyclage consistent en des cycles de charge/décharge galvanostatique à des régimes de courant élevés. Les essais de « floating » consistent à maintenir des contraintes fixes, par exemple une tension de cellule et une température d'utilisation élevées. Le premier est assez proche des conditions d'utilisation d'un EDLC alors que le second permet de réaliser un vieillissement accéléré [17].

Dans les deux cas, le suivi de la capacitance, exprimée en farads, est réalisé pour étudier l'impact du vieillissement. La Figure 1.5 présente l'évolution de la capacitance lors d'un essai de cyclage et d'un essai de « floating ».

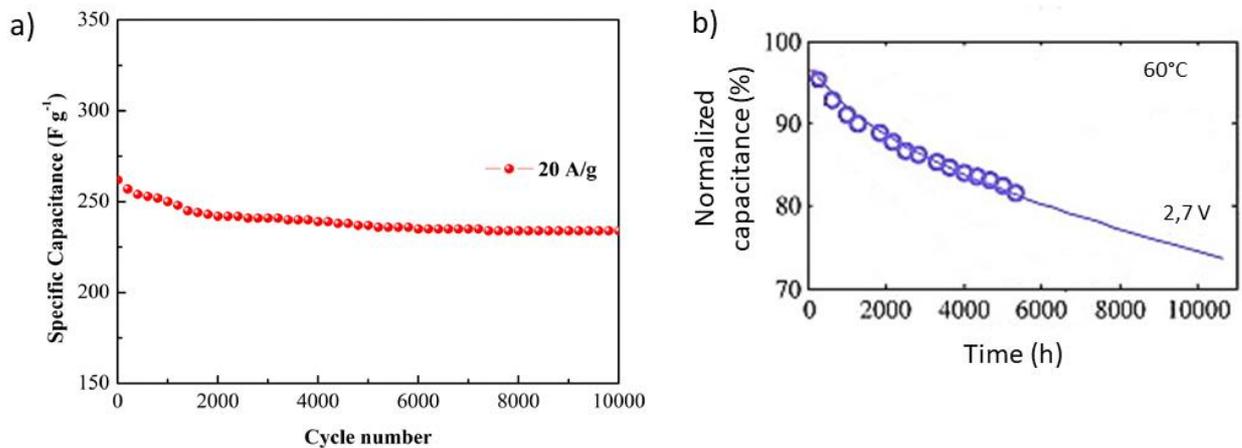


Figure 1.5 : Evolution de la capacitance d'un EDLC lors (a) d'un essai de cyclage à 20 A.g⁻¹ et à 25 °C [18] et (b) d'un essai de "floating" à 2,7 V et à 60 °C [19]

Lors d'un essai de cyclage, la capacitance diminue légèrement lors des premiers milliers de cycles pour se stabiliser à une valeur proche des 90 % de la valeur initiale même après 10 000 cycles. Dans le cas d'un essai de « floating », la capacitance chute rapidement et atteint 80 % de la valeur initiale après 6000 heures. Quel que soit l'essai de vieillissement considéré, les dégradations au sein du système ont pour conséquence la diminution de la capacité et également l'augmentation de la résistance interne [20]. Les critères de fin de vie d'un supercondensateur sont une réduction de 20 % de la capacité ou un doublement de la résistance par rapport aux valeurs initiales [21].

Les effets d'un essai de vieillissement par « floating » sont irréversibles alors qu'ils peuvent être réversibles dans le cas d'un essai par cyclage, comme illustré en Figure 1.6.

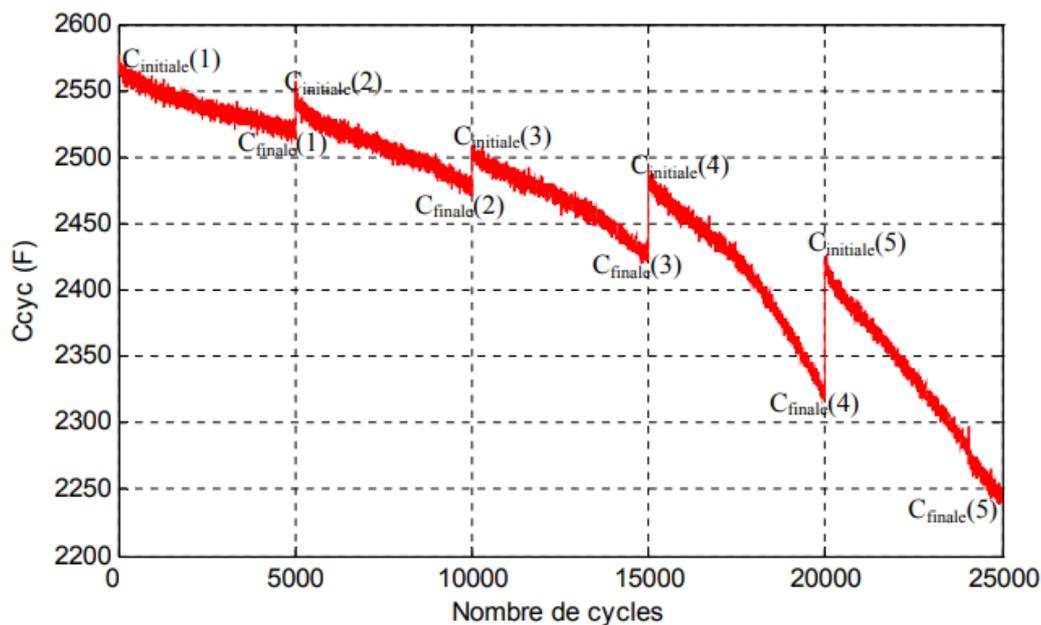


Figure 1.6 : Evolution de la capacité d'un EDLC lors d'un vieillissement par cyclage à un régime de 30C à 25 °C avec des temps de pause [22]

L'évolution de la capacité en fonction du nombre de cycles met en évidence un phénomène de régénération des performances si un temps de pause est réalisé. Cette régénération s'accroît durant le cyclage. Comme cela sera décrit dans une partie suivante, le fonctionnement d'un EDLC entraîne un échauffement au sein de la cellule. Nous pouvons donc supposer que cette régénération des performances est due au refroidissement de la cellule lors du temps de pause et également à une redistribution de charges.

Pour analyser le vieillissement du supercondensateur hybride au potassium étudié dans cette thèse, les essais de cyclage ont été choisis car ils se rapprochent des conditions réelles d'utilisation. L'évolution des performances au cours des cycles ainsi que l'impact d'un temps de pause sur les performances seront donc à étudier.

Comme mentionné précédemment et observé avec les essais de « floating », une tension et une température de fonctionnement élevées accélèrent les phénomènes de dégradation. L'impact de ces deux paramètres sur les EDLC est détaillé dans les parties suivantes.

b. Tension de fonctionnement – Dégagement gazeux

La plage de tension d'utilisation d'un supercondensateur est définie pour que l'électrolyte et le carbone ne puissent pas réagir entre eux. Les groupes fonctionnels de surface n'étant pas pris en compte, cela explique les réactions parasites entre ces groupes et l'électrolyte décrit précédemment. Pour minimiser la décomposition de l'électrolyte à l'interface des électrodes, il faut définir une tension de cellule permettant aux deux électrodes du système de fonctionner dans la plage de stabilité de l'électrolyte comme illustré en Figure 1.7.

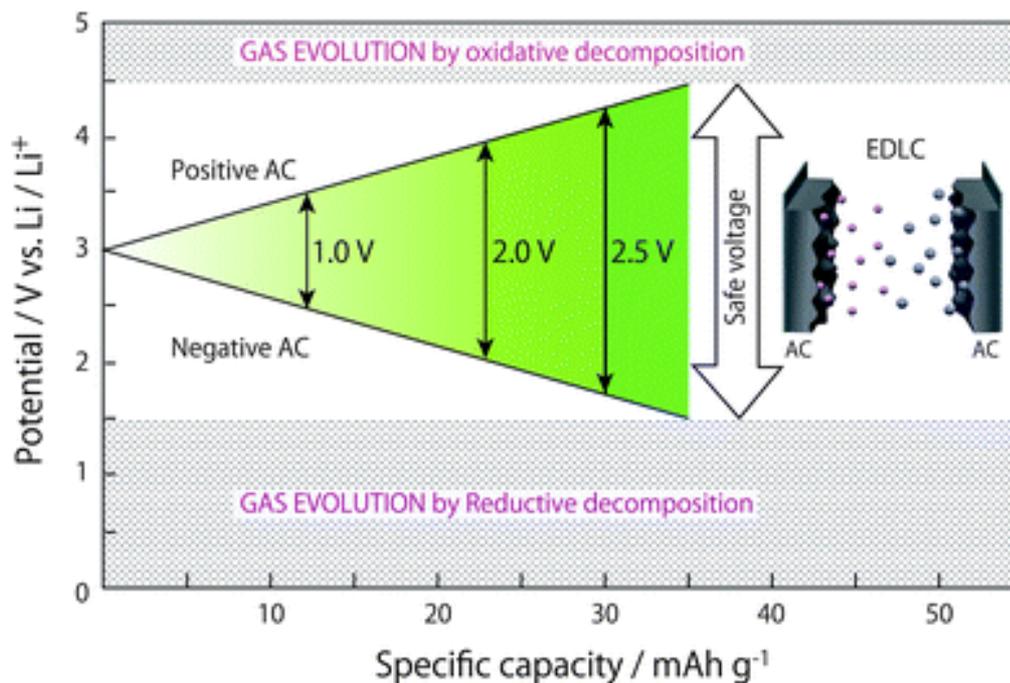
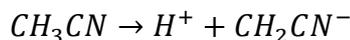


Figure 1.7 : Limites de potentiel des électrodes d'un EDLC imposées par la dégradation de l'électrolyte [23]

Avec l'élargissement progressif de la plage de tension de fonctionnement de l'EDLC, le potentiel de l'électrode positive s'approche du potentiel d'oxydation de l'électrolyte alors que celui de l'électrode négative s'approche du potentiel de réduction de l'électrolyte. La décomposition de l'électrolyte à l'interface des électrodes produit du monoxyde et du dioxyde de carbone par oxydation à haut potentiel et de l'hydrogène par réduction à bas potentiel. Ces limites de stabilité imposent une tension de fonctionnement maximale d'un EDLC à 2,7 V.

Une étude réalisée sur des supercondensateurs à base d'acétonitrile a montré que le gaz majoritairement produit au cours du vieillissement est l'hydrogène [24]. Il peut provenir de l'électrolyse de l'eau résiduelle au sein du carbone activé mais également de la décomposition du solvant d'électrolyte. Favorisée par l'oxydation d'un composant du sel d'électrolyte [25], la décomposition de l'acétonitrile se traduit par le clivage d'une liaison C-H, la liaison C-N ayant une énergie de dissociation plus élevée. Les atomes H^+ sont donc formés par la réaction suivante :



La présence des produits de cette réaction peut également provoquer la dimérisation de l'acétonitrile, donnant lieu à la formation de polyacétonitrile [26]. La chromatographie en phase gazeuse couplée à de la spectrométrie de masse est la technique la plus utilisée pour réaliser les analyses de gaz.

L'électrolyte utilisé dans le supercondensateur hybride au potassium étudié est l'acétonitrile. Une mesure de la plage de stabilité de l'électrolyte sera nécessaire pour définir une tension de fonctionnement appropriée et une attention particulière devra être portée sur la génération éventuelle de gaz au sein des cellules. Ces gaz peuvent poser un problème d'un point de vue de la sécurité mais également entraîner une diminution des performances (fissures des électrodes, blocage de la porosité, manque d'électrolyte).

c. Température de fonctionnement – Échauffement

Le deuxième facteur déterminant dans le processus de vieillissement des supercondensateurs est la température. La définition de la plage de température d'utilisation d'un EDLC est donc importante. La génération de chaleur dans les EDLC est également une préoccupation majeure notamment avec les densités de courant élevées auxquelles ils sont utilisés. Une élévation de température peut conduire à une décomposition voire une évaporation de l'électrolyte, d'autant plus dans le cas de l'acétonitrile avec un point d'ébullition faible (82 °C). Dans le cas du système hybride étudié, un échauffement des cellules pourrait alors entraîner une évaporation du solvant d'électrolyte et donc un assèchement des cellules, provoquant une diminution importante des performances.

Plusieurs études [27-28] ont permis de démontrer que la chaleur générée au sein d'un supercondensateur résulte de l'association de deux contributions, l'une irréversible et l'autre réversible. La génération irréversible de chaleur est attribuée aux pertes ohmiques par effet Joule résultant du transport des charges au sein des électrodes et de l'électrolyte. La contribution réversible provient des changements d'entropie au cours du mécanisme de charge/décharge au sein d'une cellule comme illustré en Figure 1.8.

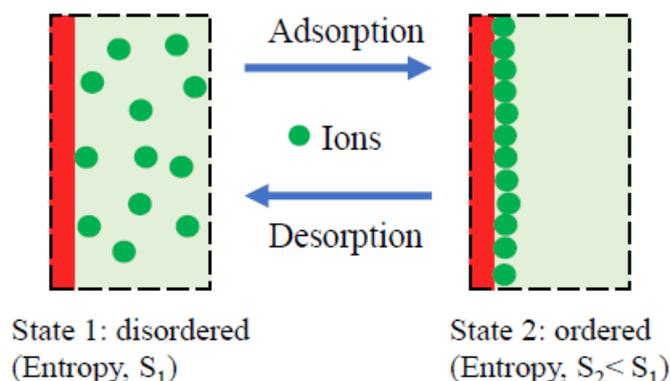


Figure 1.8 : Schéma illustrant les changements d'entropie liés au mécanisme de stockage de charge d'un EDLC [29]

Lors de l'adsorption des ions en surface, l'entropie du système diminue en passant d'un état désordonné à un état ordonné. La charge d'un EDLC est donc un processus exothermique. À l'inverse, l'entropie du système augmente lors de la décharge ce qui en fait un processus endothermique. Cette contribution est souvent négligeable par rapport aux pertes par effet Joule.

La quantification et la compréhension des phénomènes responsables de la génération de chaleur dans les EDLC sont essentielles afin de prédire l'évolution de la température de ces dispositifs et ainsi assurer leur bon fonctionnement et leur sécurité. L'étude par calorimétrie permet de quantifier la chaleur générée au sein des EDLC et notamment de dissocier les contributions réversible et irréversible, contribuant ainsi à une meilleure compréhension des mécanismes impliqués.

La contribution irréversible, principale responsable de l'échauffement, est proportionnelle au carré du courant. Les courants appliqués aux EDLC étant élevés, un suivi de l'évolution de la température est nécessaire. La Figure 1.9 présente l'évolution du courant et de la température d'un EDLC au cours du temps lors d'un essai de cyclage à courant constant.

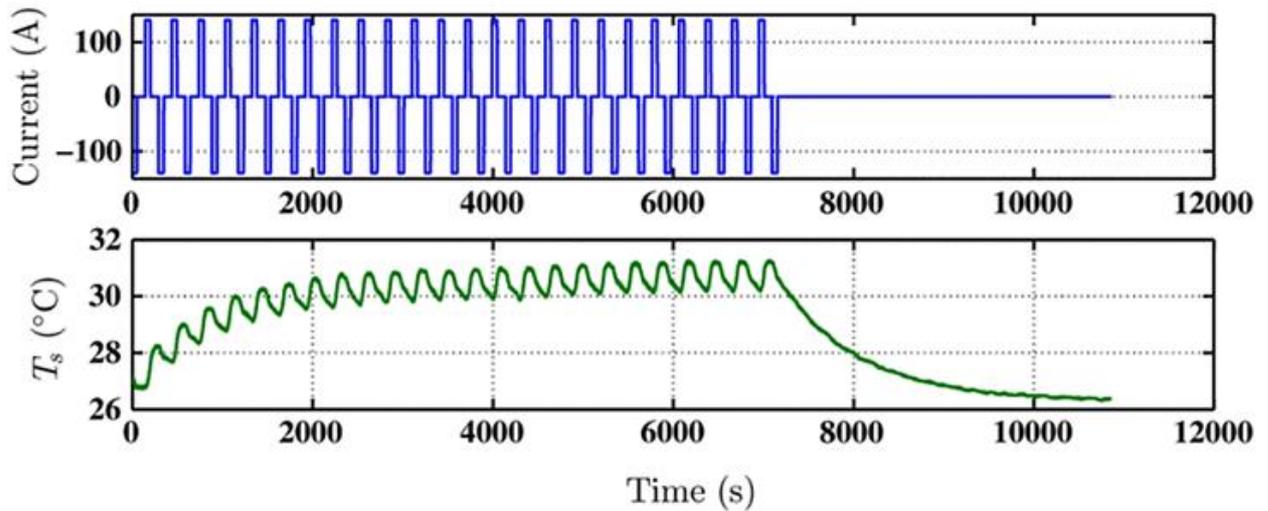


Figure 1.9 : Evolution du courant appliqué et de la température au sein d'un EDLC au cours du temps lors d'un essai de cyclage à un régime de 17C et à 25 °C [30]

Des oscillations de température suivant les variations de courant sont observées ainsi qu'une élévation de température lors des premiers cycles suivie d'une stabilisation. A la fin de l'essai de cyclage, la température de l'EDLC a augmenté de 4 °C. Lors de la phase de repos longue, la température retombe à sa valeur initiale.

L'élévation globale de la température au sein d'un EDLC correspond à la contribution de l'effet Joule alors que les oscillations de température sont attribuées aux changements d'entropie du système. Le programme de cyclage présenté ci-dessus comporte un temps de pause entre chaque cycle et se compose seulement de 25 cycles, pourtant une élévation de température de plusieurs degrés est observée. Lors d'un essai de cyclage de plusieurs milliers de cycles sans pause, nous pouvons supposer que l'augmentation de température sera d'autant plus importante et qu'il faudra la maîtriser. Le retour à la température initiale après un temps de pause semble confirmer l'hypothèse faite dans une partie précédente, selon laquelle la régénération des performances après un temps de pause est liée à un refroidissement du système.

Le programme de cyclage appliqué au supercondensateur hybride au potassium étudié dans cette thèse se compose de dizaines de milliers de cycles à un régime de charge élevée ($t_{\text{charge}} = 30$ secondes) sans pause. Une étude par calorimétrie sera donc nécessaire pour quantifier la chaleur générée au sein des cellules.

d. Conclusions

Le supercondensateur hybride au potassium étudié au cours de cette thèse se compose d'une électrode en carbone activé de type EDLC. Pour identifier les paramètres clés à analyser, une description des mécanismes de dégradation au sein des EDLC a été réalisée.

Pour étudier l'impact du vieillissement des systèmes, les essais par cyclage seront préférés car ils se rapprochent des conditions réelles d'utilisation. L'évolution des performances au cours des cycles ainsi que l'impact d'un temps de pause seront à étudier.

Le premier facteur favorisant le vieillissement est la tension de fonctionnement d'un EDLC.

Pour minimiser la décomposition de l'électrolyte à l'interface des électrodes, il faut définir une tension de cellule permettant aux deux électrodes du système de fonctionner dans la plage de stabilité de l'électrolyte. Une mesure de la plage de stabilité de l'électrolyte utilisé dans notre système sera nécessaire pour définir une tension de fonctionnement appropriée. De plus, une attention particulière devra être portée sur la génération éventuelle de gaz au sein des cellules afin d'assurer la sécurité et le bon fonctionnement du système.

Le deuxième facteur provoquant une accélération du vieillissement est la température de fonctionnement d'un EDLC. La génération de chaleur dans les EDLCs est donc une préoccupation majeure notamment avec les densités de courant élevées auxquelles ils sont utilisés. Il a également été observé que la chaleur s'accumule lors d'un essai de cyclage sans pause. Une étude par calorimétrie sera donc nécessaire pour quantifier la chaleur générée au sein de nos cellules KIC puisque le programme de cyclage appliqué est sans pause pendant des dizaines de milliers de cycles.

Le supercondensateur hybride au potassium étudié se compose également d'une électrode en graphite de type batterie. Une description des phénomènes de dégradation dans ces systèmes est donc réalisée dans la partie suivante afin de compléter la liste des paramètres clés à étudier.

II. Les batteries M-ion

Contrairement aux supercondensateurs, le concept des batteries M-ion ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{etc.}$) est assez récent. Le principe de fonctionnement, dit « rocking-chair », a été démontré pour la première fois dans les années 70 et ce n'est que 20 ans plus tard que le premier accumulateur lithium-ion (LIB) est alors commercialisé [31]. Les performances et le coût de ces batteries en font la technologie de premier choix pour le stockage de l'énergie électrique, en particulier dans les applications à grande échelle telles que les transports et les réseaux électrifiés. Pour des applications de puissance, des efforts doivent encore être faits en terme de coût et de sécurité [32]. De plus, les besoins croissants posent la question de l'épuisement des ressources. Ces préoccupations poussent la recherche à se tourner vers les technologies dites « post Li-ion » [33]. Les batteries M-ion (MIB) ne sont donc pas au même niveau de maturité et leurs performances ne sont à l'heure actuelle pas équivalentes, comme illustré en Figure 1.10.

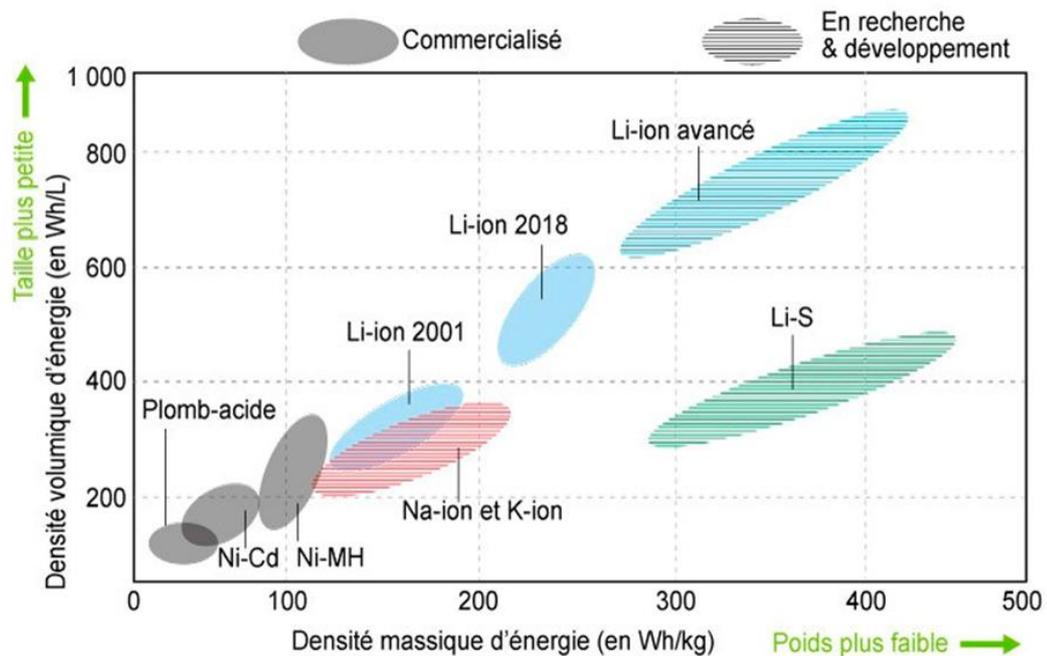


Figure 1.10 : Diagramme présentant les densités d'énergie massiques et volumiques de différentes technologies de batteries [34]

Les batteries Li-ion sont à un état de recherche avancé avec des produits commercialisés alors que les batteries Na-ion et K-ion sont encore à stade de développement précoce. Cependant, dans le cadre de notre étude, nous avons quand même porté notre attention sur les batteries potassium-ion (KIB) puisque le système étudié au cours de cette thèse est à base de potassium.

1) Principe de fonctionnement et composition d'une cellule

A la différence des EDLC, le mécanisme de stockage de charge des MIB est faradique et non électrostatique. Pendant le processus de charge et de décharge, les ions vont et viennent entre les deux électrodes, positive et négative, comme illustré en Figure 1.11. C'est pourquoi le principe de fonctionnement d'une MIB s'appelle le principe de « rocking-chair ».

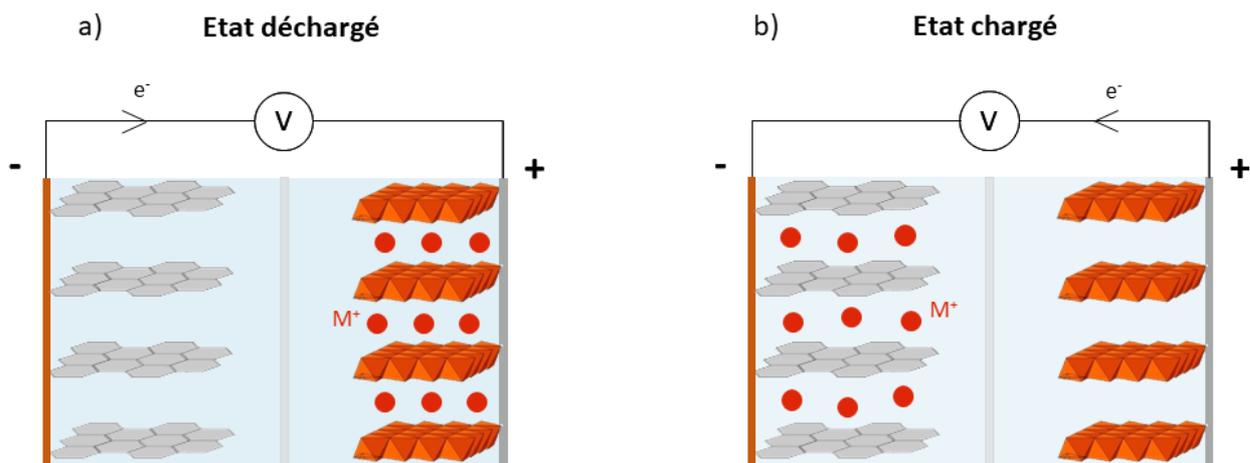


Figure 1.11 : Processus de charge/décharge d'une batterie M-ion : (a) état déchargé et (b) état chargé

Lors de la charge, les ions M^+ sont extraits de l'électrode positive résultant en une oxydation de la structure et une production d'électrons. Les ions M^+ migrent à travers l'électrolyte et sont insérés dans l'électrode négative, consommant des électrons. Lors de la décharge, le processus inverse se produit [8].

Une accumulateur M-ion se compose de deux électrodes, un séparateur et un électrolyte. L'électrode négative est généralement en graphite et la positive à base de métaux de transition, les plus utilisés étant la NMC ($\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z]\text{O}_2$ avec $x + y + z = 1$) et le LFP (LiFePO_4) pour les LIB [35] et les hexacyanoferrates (bleu et banc de prusse) pour les KIB [36]. Les électrolytes sont généralement à base de carbonates (EC, DMC, EMC, etc.) et du sel MPF_6 ou MFSI .

Les principales caractéristiques de LIB commercialisées sont présentées dans la partie suivante.

2) Caractéristiques – Applications

Comparés aux supercondensateurs, le principal avantage des accumulateurs M-ion est leur densité d'énergie importante permettant d'atteindre des coûts par kilowattheure plus faibles. La densité de puissance des LIB a d'abord été un facteur limitant mais des valeurs intéressantes (1000 – 3000 W/kg) sont désormais obtenues pour des cellules dites de puissance dont le coût est cependant plus élevé. D'un autre côté, l'une des principales limitations est l'impact de la température sur le bon fonctionnement des LIB. Les accumulateurs Li-ion présentent une plage de température de fonctionnement réduite par rapport aux supercondensateurs, notamment pour des applications de puissance, et ont également une durée de vie (en nombre de cycles) limitée par rapport à ces derniers. Les principales caractéristiques de deux types de LIB, énergie et puissance, sont résumées dans le Tableau 1.2.

Tableau 1.2 : Principales caractéristiques d'une cellule Li-ion NMC/graphite type énergie et d'une cellule NMC/LTO type puissance (SCib Toshiba)

	Type énergie	Type puissance	EDLC
Densité de puissance (W/kg)	< 1000	1 000 – 3 000	7 000 – 40 000
Densité d'énergie (Wh/kg)	250	50 – 100	5 – 8
Durée de vie (cycles)	1 000 – 2000	5 000 – 10 000	10 ⁶
Autodécharge	Faible	Faible	Importante
Plage de température (°C)	-20 – 60	-30 – 55	-40 – 65
Coût (€/kWh)	100	300 – 500	5 000
Teneur de matériaux critiques (%)	20	10	0

Avec une teneur comprise entre 10 et 20%, la dépendance des LIB envers les matériaux critiques et stratégiques (Li, Ni, Co) pousse depuis plusieurs années la recherche vers des technologies utilisant des éléments alcalins abondants, tels que le potassium. Pour illustrer cela, la Figure 1.12 présente un tableau périodique des éléments menacés d'épuisement dans lequel une comparaison des matériaux utilisés dans une cellule Li-ion NMC/graphite (entourés en noir) et une cellule K-ion Blanc de Prusse/graphite (entourés en vert) est réalisée.



Figure 1.12 : Tableau périodique des éléments menacés d'épuisement (source : ACS Green Chemistry Institute) avec les matériaux constitutifs d'une LIB (entourés en noir) et ceux d'une KIB (entourés en vert)

Tous les matériaux utilisés dans une LIB (Li, Mn, Co, Ni, Cu) présentent un risque d'approvisionnement dans les années à venir d'autant plus avec l'utilisation croissante de ces systèmes alors qu'aucun matériau constitutif d'une KIB (K, Fe, Al, N) ne présente ce risque à l'heure actuelle.

Si leur développement atteint un niveau de maturité suffisant, les KIBs représenteraient une alternative intéressante puisqu'elles utilisent des matériaux abondants. Cependant, il est important de préciser que le cuivre reste un problème si nous nous plaçons à l'échelle du système (câbles, busbars, moteur...).

Le supercondensateur hybride au potassium étudié dans cette thèse contient du potassium et de l'aluminium, des matériaux abondants. En supposant une future utilisation et commercialisation, c'est un avantage non négligeable.

Initialement, les LIB ont été largement utilisées dans les appareils électroniques et deviennent désormais le premier choix pour les applications automobiles, stationnaires et d'alimentation de secours [37]. L'utilisation des LIB permet actuellement d'avancer dans le processus d'électrification des transports cependant les préoccupations concernant la disponibilité et le coût des matériaux pourraient devenir un problème majeur [38]. De plus, la température d'utilisation des véhicules électriques peut avoir un impact important sur la durée de vie des batteries [39]. Dans les applications stationnaires, les LIB sont utilisées pour la gestion du réseau électrique.

La partie suivante introduit les différents mécanismes de dégradation associés au fonctionnement des MIB. La description de ces phénomènes vise à identifier les paramètres clés à analyser dans le cas du supercondensateur hybride au potassium étudié, composé d'une électrode en graphite de type batterie.

3) Mécanismes de vieillissement

Le vieillissement des systèmes M-ion est causé par de nombreux mécanismes physiques et chimiques, qui affectent les différents composants des cellules. Notre attention s'est focalisée sur l'électrode négative en graphite, similaire à celle utilisée dans notre système. La Figure 1.13 présente l'ensemble des dégradations possibles à l'électrode négative d'une cellule Li-ion.

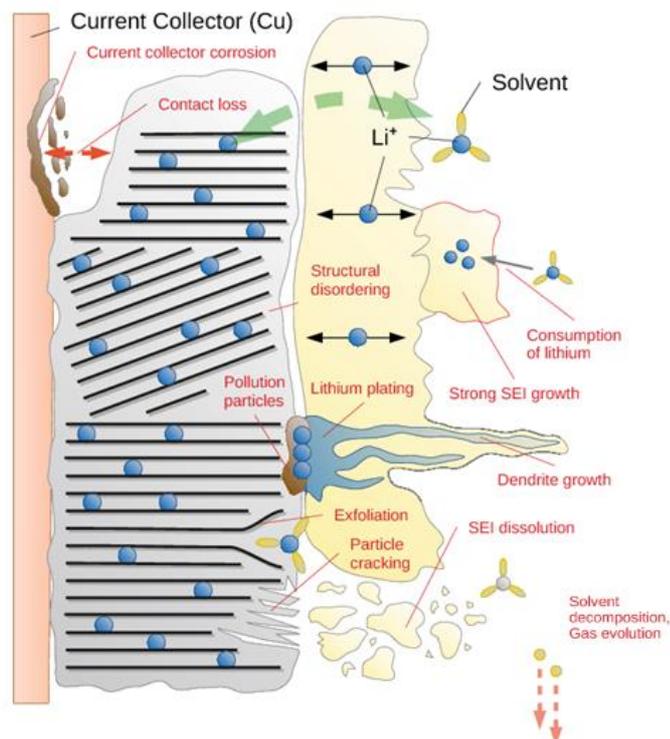


Figure 1.13 : Principaux mécanismes de dégradation d'une électrode négative de cellule Li-ion [40]

Les principaux mécanismes de dégradation illustrés sur la Figure 1.13 sont :

- La corrosion du collecteur de courant pouvant entraîner une perte de contact et une augmentation de la résistance,
- Des modifications de morphologie : exfoliation, fissures de particules, désordre structurel,
- La formation de la couche de passivation (SEI – *Solid Electrolyte Interphase*) à l’interface électrode/électrolyte suite à la décomposition de l’électrolyte lors des premiers cycles d’utilisation d’une cellule. Une description détaillée de ce mécanisme de vieillissement sera réalisée plus tard dans le cas d’une batterie Li-ion, et également pour une batterie K-ion appuyé par les premières études sur le sujet,
- La formation de dendrites de lithium métallique pouvant provoquer un court-circuit,
- L’évolution de la SEI au cours du temps : épaissement, dissolution, génération de gaz [41].

A l’électrode positive, des dégradations ont également lieu comprenant la corrosion du collecteur de courant, les modifications de morphologie, la dissolution des métaux de transition dans l’électrolyte et leur migration vers l’électrode négative [42] ainsi que la formation d’une couche de passivation (CEI – *Cathode Electrolyte Interphase*).

Dans la suite de cette partie, les mécanismes de dégradation les plus étudiés ayant lieu à l’électrode négative sont décrits, comprenant la formation de la SEI à l’interface électrode/électrolyte, le dégagement gazeux associé et l’échauffement au sein des cellules. Finalement, les essais de vieillissement permettant d’étudier l’impact de ces dégradations sur les performances des cellules sont présentés.

a. Création de la couche de passivation

i. Cas d’une batterie Li-ion

Un paramètre critique du vieillissement des accumulateurs Li-ion est la création d’une couche de passivation à l’interface graphite/électrolyte puisque qu’elle a un impact direct sur les performances et la durée de vie des systèmes. En raison du faible potentiel de réduction de l’électrode en graphite, la création d’une SEI est nécessaire lors des premiers cycles d’utilisation d’une cellule, appelés protocole de formation [43]. La formation de cette couche de passivation entraîne une perte de capacité irréversible avec la consommation de lithium (« *Loss of Lithium Inventory* » – LLI), comme illustré en Figure 1.14.

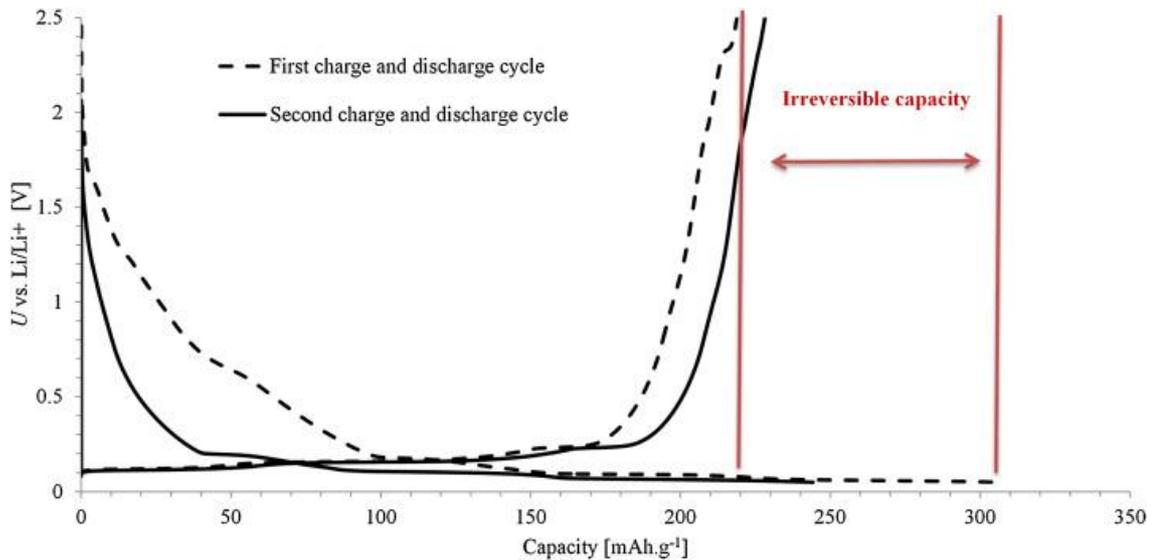


Figure 1.14 : Premiers cycles de charge/décharge d'une électrode de graphite d'un accumulateur Li-ion permettant de mesurer la capacité irréversible [44]

Les différents plateaux caractéristiques des changements de phase du graphite lors de l'intercalation des ions lithium sont observés. Lors de la première charge, les capacités obtenues en charge et en décharge sont 310 mAh.g^{-1} et 220 mAh.g^{-1} , respectivement. Une différence de 29 % est donc observée. Cette perte de capacité est causée par la consommation d'ions lithium [45] lors de la réduction de l'électrolyte à la surface de l'électrode de graphite polarisée entraînant la formation de la SEI. La morphologie de la SEI peut ensuite être « mûrie » dans les cycles suivants [46].

Pour minimiser cette perte de capacité initiale et assurer le bon fonctionnement du système à long terme, le protocole de formation est une étape essentielle dans la fabrication des batteries Li-ion. Il a été démontré que les densités de courant, les tensions de coupure et les températures appliquées pendant les cycles de formation ont un effet important sur les propriétés de la SEI [47]. En effet, une faible densité de courant permet de former une SEI plus dense avec une conductivité ionique plus élevée et une température élevée permet la formation d'une SEI stable. De plus, l'ajout d'additifs (i.e. FEC et VC) dans l'électrolyte peut être déterminant pour la formation de la SEI [48]-[49].

Pour étudier la composition de la couche de passivation formée, la technique la plus utilisée est la spectrométrie photoélectronique X (XPS). La SEI formée a généralement une configuration de double couche avec une partie organique proche de l'électrolyte et une partie inorganique adjacente à l'électrode. La nature composite de la SEI lui garantit à la fois les fonctions de transport des ions et de protection empêchant ainsi une dégradation perpétuelle de l'électrolyte [50].

ii. Cas d'une batterie K-ion

La littérature n'est pas aussi complète dans le cas du vieillissement des batteries K-ion puisque leur état de développement est encore à un stade préliminaire. Cependant, des mécanismes de dégradation similaires aux accumulateurs Li-ion avec comme axe central l'interface graphite/électrolyte [51] peuvent être attendus. Des études récentes ont mis en évidence que des rendements coulombiques bien inférieurs et une perte de capacité plus importante sont obtenus dans une configuration au potassium que dans le même système au lithium [52]. L'expansion volumique

associée à l'intercalation des ions K^+ au sein du graphite peut en être à l'origine. Cependant, l'étude de la SEI par XPS a permis de montrer que la composition de cette dernière peut également être une explication. Une liste non exhaustive des composants de la SEI à la surface d'une électrode de graphite dans une cellule K-ion et leurs énergies de liaison est présentée dans le Tableau 1.3. Cette étude est réalisée avec un électrolyte à base de carbonates et du sel KPF_6 .

Tableau 1.3 : Énergies de liaison des principaux constituants de la SEI à la surface d'une électrode de graphite de batterie K-ion [53]

Spectre	Structure chimique	Énergie de liaison (eV)
C_{1s}	CH, C-sp ³	285
	CO	286,6
	(C=O)OR, ROK	287,9
	CO ₃	289,6
F_{1s}	KF	682,9
	PF ₆	687
K_{2p}	K2p1	295,6
	K2p3	292,8
K_{2s}		377,4
Na_{1s}		1071
O_{1s}	C=O	531,2
	CO	532,9
	R-O-R	534,1
P_{2p}	P2p3 O=PF _x (OR) _y	133,8
	P2p1 O=PF _x (OR) _y	134,8
	P2p3 PF ₆	136,6
	P2p1 PF ₆	137,4

Le caractère organique de la SEI et son épaisseur importante semble être un obstacle à la durée de vie prolongée des systèmes K-ion. Les solubilités plus élevées des produits organiques conduisent à des réactions de dissolution/reformation de SEI récurrentes ce qui ne permet pas d'obtenir une couche de passivation stable [54]. Comme expliqué précédemment, la nature composite de la SEI dans les batteries Li-ion lui assure une fonction de protection évitant des dégradations continues. La teneur significative et stable en LiF a notamment un rôle important dans ce processus de protection. La SEI dans une batterie de type K-ion présente elle aussi une structure en couches avec des espèces organiques et inorganiques [55]. Cependant, il semble nécessaire d'aboutir à une SEI contenant davantage de KF [56] pour améliorer les performances des batteries K-ion. Pour cela, l'utilisation du sel KFSI plutôt que KPF_6 semble bénéfique [57] grâce à la formation d'une SEI riche en KF. La conception d'interphases plus stables est donc un point clé du développement de ces batteries, notamment en s'intéressant au protocole de formation des cellules qui ne semble pas être référencé

dans la littérature actuelle.

L'analyse de la surface de l'électrode négative du supercondensateur hybride au potassium étudié dans cette thèse sera une étape clé dans la caractérisation du système. L'électrode utilisée étant en graphite, une SEI se forme probablement lors de la première utilisation du système qu'il est nécessaire d'étudier par analyses XPS. Ces premières études sur la SEI formée dans les KIB nous permettent d'avoir des références pour les composés pouvant être détectés dans le cas de nos cellules KIC. De plus, la SEI des LIB nous permet de supposer quels composés sont bénéfiques pour le fonctionnement du système. Cependant, l'électrolyte utilisé dans notre cas est différent puisqu'il se compose d'acétonitrile et non de carbonates. Les réactions et donc les composés formés peuvent alors être différents.

La SEI est un produit solide de la réaction de décomposition de l'électrolyte. Des produits gazeux sont également formés et conduisent à un gonflement des cellules. La partie suivante décrit les principaux gaz émis dans le cas des LIB.

b. Dégagement gazeux

Le dégagement de gaz dans les LIB n'est pas seulement préjudiciable aux performances des cellules, il constitue également un risque majeur pour la sécurité (montée en pression, fuite d'électrolyte) [58]. C'est pourquoi, comme dans le cas des supercondensateurs, des analyses GC-MS sont réalisées pour déterminer la composition des gaz générés associées à des mesures de volume selon le principe d'Archimède pour évaluer la quantité de gaz [59]. Plusieurs études sur le sujet ont permis d'identifier et quantifier les gaz principalement émis comme illustré en Figure 1.15.

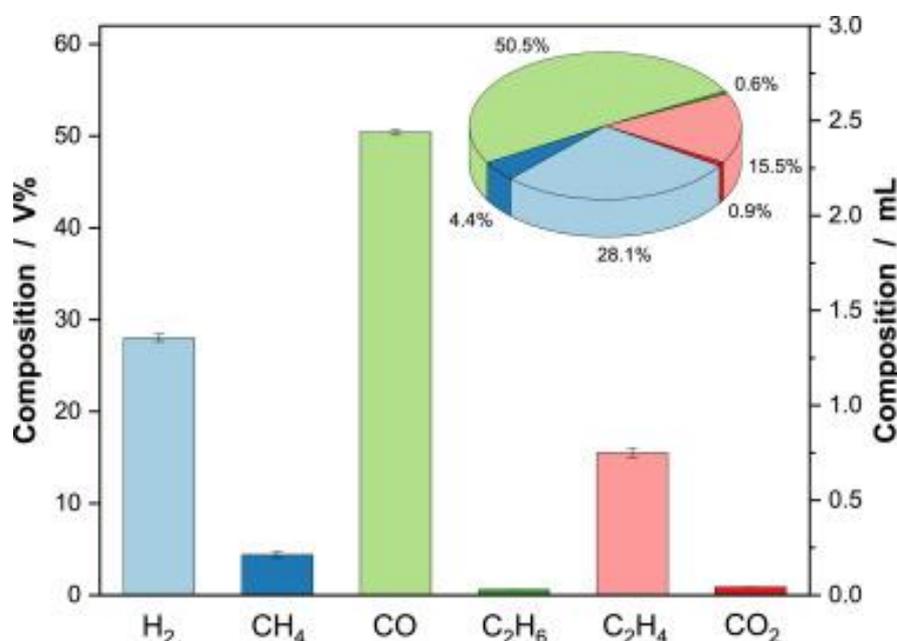


Figure 1.15 : Composants identifiés dans le gaz produit lors de la formation d'une cellule NMC/graphite d'une capacité de 5 Ah [60]

Le monoxyde de carbone représente la moitié des gaz émis et l'hydrogène et l'éthylène complète quasiment l'autre moitié. Ces gaz ont comme principale origine les créations de la SEI [61] et de la CEI [62]. La cellule analysée dans l'article a été activée avec 27 mL d'électrolyte et plus de

5 mL de gaz sont formés. La quantité de gaz générée est donc significative. Une étape de dégazage est généralement réalisée suite à l'étape de formation pour évacuer ces gaz [63].

D'autres phénomènes peuvent également donner lieu à un dégagement gazeux tout au long de la durée de vie d'une cellule [64] comme la croissance ou la dissolution de la SEI, l'oxydation de l'électrolyte à un état de charge de 100 % et l'électrolyse de l'eau résiduelle [65]. La formation des cellules, conduisant à la création de la SEI est donc une étape clé pour éviter le gonflement des cellules.

La génération de gaz lors de la création de la SEI souligne l'importance de réaliser des analyses de gaz dans notre système. L'électrolyte n'étant pas composé de carbonates, les gaz produits seront différents et l'hydrogène sera probablement le gaz principalement émis, comme cela a été détaillé précédemment dans le cas des supercondensateurs à base d'acétonitrile. De plus, ces résultats mettent également en évidence l'intérêt d'un protocole de formation adapté pour former une SEI stable et éviter d'autres productions de gaz.

L'électrode de graphite dans le supercondensateur hybride au potassium va être amenée à fonctionner à des densités de courant très élevées ce qui pose le problème d'un emballement thermique. La partie suivante est donc consacrée à la description de l'échauffement des cellules Li-ion lors de leur utilisation.

c. Échauffement du système

La génération de chaleur au sein des LIB est un problème largement étudié puisqu'il peut conduire à un emballement thermique s'il n'est pas correctement contrôlé. Cet aspect du vieillissement représente notamment l'un des défis de la charge rapide [66]. Tout comme les supercondensateurs, la chaleur générée au sein d'une cellule Li-ion provient de deux sources, l'une réversible et l'autre irréversible. La chaleur réversible est due aux changements d'entropie lors des réactions électrochimiques, endothermique durant la charge et exothermique pendant la décharge. La partie irréversible est liée à plusieurs phénomènes exothermiques tels que les pertes par effet Joule et la polarisation [67]. L'évolution de la température et de la tension d'une cellule Li-ion pendant des cycles de charge/décharge est présentée en Figure 1.16.

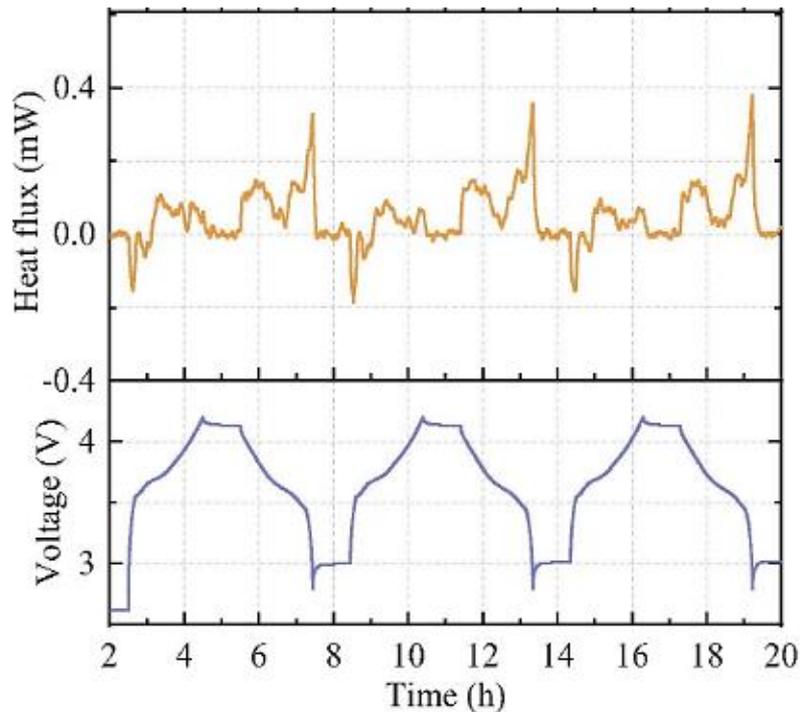


Figure 1.16 : Variations du flux de chaleur et de la tension d'une cellule Li-ion NMC/graphite pendant des cycles de charge/décharge à un régime de 0,5C à 30 °C [68]

Le comportement global d'une cellule Li-ion en fonctionnement est exothermique. Lors de la charge, une absorption de chaleur est d'abord observée lors du premier changement de phase du graphite, associée à l'augmentation rapide de la tension, suivie de pics de chaleur successifs caractéristiques des changements de phase suivants. Une légère variation du flux de chaleur est ensuite observée au début de la décharge tandis qu'une variation importante se produit à la fin de la lithiation de la NMC. La génération de chaleur au sein d'une cellule Li-ion est donc directement liée au processus d'insertion du lithium au cours de la charge et de la décharge dans les matériaux d'électrodes négative et positive, respectivement. Par ailleurs, une période de repos permet de revenir rapidement à l'état initial. Des études ont permis de montrer que l'échauffement au sein des LIB augmente avec le régime de charge [69] et est également inégalement réparti au sein des cellules [70]. Dans le cas des KIB, une première étude sur l'emballage thermique [71] semble indiquer que l'échauffement serait moins important que dans un système au lithium. Dans tous les cas, il est nécessaire d'utiliser un système de refroidissement [72] pour garantir les performances et la sécurité des batteries M-ion.

En résumé, le vieillissement des accumulateurs M-ion est causé par de nombreux mécanismes dont les plus étudiés sont la formation de la SEI à l'interface électrode négative/électrolyte, le dégagement gazeux associé et l'échauffement au sein des cellules. Tous ces mécanismes sont sensibles à de nombreux paramètres comme le régime de charge/décharge, la tension et la température de fonctionnement. Plus particulièrement, le choix de ces paramètres pendant le protocole de formation des cellules est essentiel pour assurer la création d'une SEI stable avec une partie inorganique pour protéger l'électrode. La génération de gaz à cette étape est généralement importante et nécessite donc un dégazage, une pratique courante pour réduire le dégagement gazeux [58]. Par ailleurs, une batterie M-ion en fonctionnement est sujette à des effets exothermiques facilités par des températures et des régimes de charge élevés ce qui accélère le vieillissement du système.

Comme pour les supercondensateurs, ces résultats soulignent l'importance d'une étude de notre système par calorimétrie. Si un échauffement du système est observé, il pourrait également être intéressant de dissocier la contribution de l'électrode de type EDLC de celle de type batterie. De plus, différents régimes de charge pourraient être étudiés afin de voir l'impact sur l'échauffement mesuré.

Après avoir détaillé les principaux mécanismes de dégradation au sein des LIB, les méthodes pour analyser leur impact sur les performances des cellules sont présentées dans la partie ci-dessous.

d. Essais de vieillissement

Pour étudier les impacts de ces phénomènes de dégradation, le vieillissement des accumulateurs est également dissocié en deux parties : le vieillissement calendaire lié au stockage et le vieillissement cyclique causé par les périodes d'utilisation de la batterie [73]. Les principales conséquences du vieillissement des batteries M-ion sont une diminution de la capacité associée aux pertes de matériaux actifs (« *Loss of Active Material* » – LAM) aux deux électrodes et de lithium cyclable (LLI), ainsi qu'une augmentation de la résistance de la cellule engendrée par les couches de passivation [74]. L'évolution de la capacité et de la résistance d'une cellule LFP/graphite est présentée en Figure 1.17.

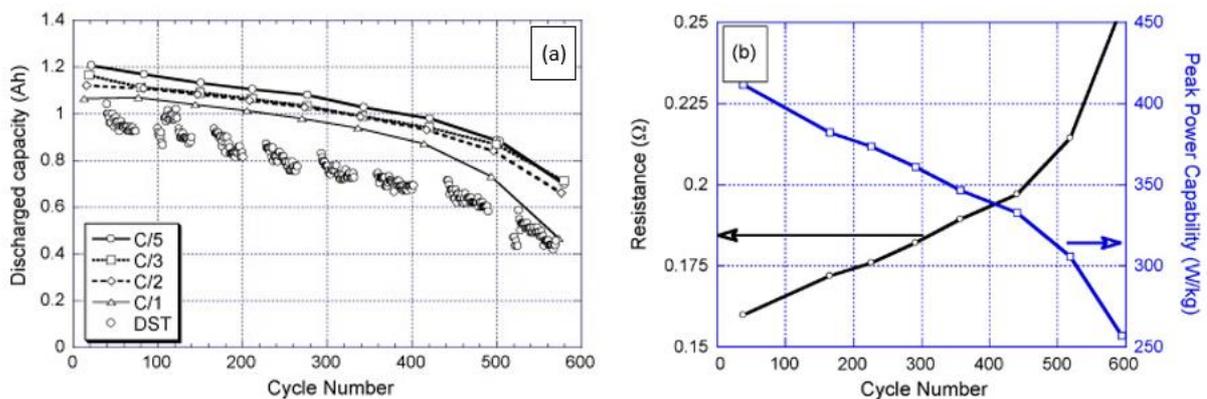


Figure 1.17 : Evolution (a) de la capacité, (b) de la résistance et de la puissance crête au cours du vieillissement cyclique d'une cellule Li-ion [75]

Dans l'exemple ci-dessus, la diminution de capacité est un phénomène linéaire jusqu'à 400 cycles puis une accentuation du phénomène est observée. Le comportement en cyclage varie selon le fabricant, la chimie et le format de cellule. Cependant, il est important de préciser que des cellules commerciales peuvent atteindre les 2000 cycles [76]. Il est également important de noter que l'augmentation du régime de charge accélère ce phénomène de diminution de capacité comme cela peut être observé pour l'exemple ci-dessus. Pour la résistance de la cellule, une augmentation progressive est observée et s'accroît à partir de 400 cycles. Cette augmentation de la résistance réduit considérablement la puissance crête ce qui induirait une accélération très importante du vieillissement lors d'une utilisation réelle pour laquelle aucune dégradation de l'usage n'est autorisée.

Pour les LIB, le critère de fin de vie est une réduction de 20% de la capacité [77] ou un doublement de la résistance par rapport aux valeurs initiales. L'état de santé (SoH) est un autre critère utilisé qui reflète l'état général d'une cellule et sa capacité à fournir les performances spécifiées par rapport à une cellule neuve.

Le choix d'un essai de vieillissement par cyclage expliqué dans la partie précédente est en

accord avec les méthodes utilisées pour suivre les performances des LIB. Le supercondensateur hybride au potassium fonctionne à des densités de courant très élevées tout au long de son utilisation, une vérification de la puissance crête au cours de cycles ne semble donc pas nécessaire.

e. Conclusions

Le supercondensateur hybride au potassium étudié au cours de cette thèse se compose d'une électrode en graphite de type batterie. Pour compléter la liste des paramètres clés à étudier, une description des phénomènes de dégradation dans les batteries M-ion a été réalisée, en focalisant notre attention sur l'électrode négative en graphite, similaire à celle utilisée dans notre système.

L'étude de la SEI dans le cas des KIB a mis en évidence l'importance de caractériser la surface de l'électrode négative de notre système notamment grâce à des analyses XPS. Cela nous permettra de savoir si une SEI est formée. Si c'est le cas, la composition de la SEI pourra nous permettre de comprendre les réactions mises en jeu dans le cas de notre électrolyte à base d'acétonitrile. La comparaison avec la SEI des LIB nous permet également de supposer les composés bénéfiques pour le fonctionnement du système et ainsi d'identifier ceux à quantifier.

La décomposition de l'électrolyte conduit à la génération de produits solides, composants de la SEI, et également de produits gazeux. La génération de gaz dans les LIB confirme la nécessité de réaliser des analyses de gaz dans notre système. De plus, ces résultats mettent également en évidence l'intérêt d'un protocole de formation adapté pour former une SEI stable et éviter d'autres productions de gaz.

L'échauffement des LIB lors de leur fonctionnement, notamment à fortes densités de courants, souligne l'importance d'une étude de notre système par calorimétrie. Le choix d'un essai de vieillissement par cyclage expliqué dans la partie précédente est en accord avec les méthodes utilisées pour suivre les performances de LIB.

La complémentarité des EDLC et des LIB a donné lieu au développement de supercondensateurs hybrides combinant une électrode de type EDLC et une électrode de type batterie. A l'instar du déploiement des batteries Li-ion, l'utilisation du lithium a initialement été choisie pour les supercondensateurs hybrides. Une description des mécanismes de dégradation dans ces systèmes est présentée dans la partie suivante afin de compléter la liste des paramètres importants à étudier lors de l'étude de notre système.

III. Les supercondensateurs lithium-ion (LIC)

Les supercondensateurs hybrides ont été développés dans le but de combiner les attributs de EDLC (puissance et cyclabilité) avec ceux des batteries (densité d'énergie). La première réalisation date de 2001 [78] avec le développement d'un supercondensateur hybride au lithium.

1) Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement d'un LIC est la combinaison du processus faradique des LIB avec le mécanisme capacitif des EDLC. Lors de la charge, les ions Li^+ sont intercalés dans le matériau d'électrode négative pendant que les ions négatifs s'accumulent dans la porosité du matériau d'électrode positive [79] comme illustré en Figure 1.18. A la décharge, les ions positifs et négatifs retournent dans l'électrolyte.

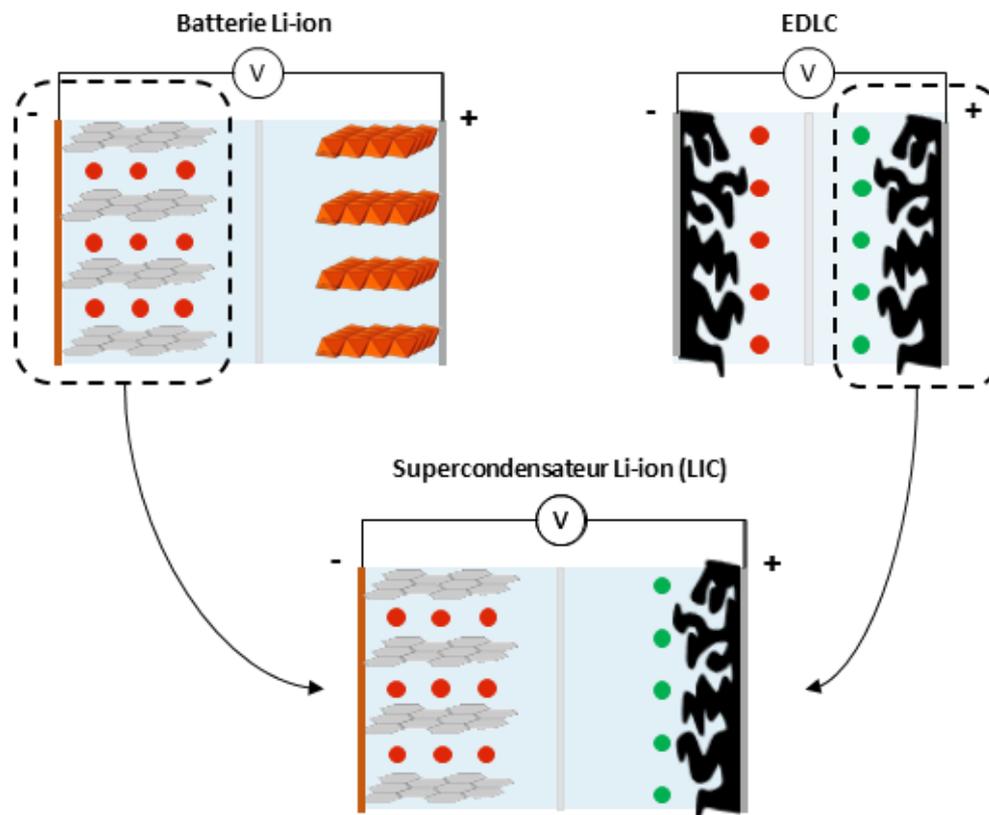


Figure 1.18 : Composition chimique d'un LIC à partir d'une LIB et d'un EDLC et son principe de fonctionnement en état chargé

La composition d'un LIC varie d'un système à l'autre, cependant les matériaux les plus utilisés pour l'électrode négative sont le graphite et le LTO ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) et le carbone activé (AC) pour l'électrode positive. Les LIC, avec deux électrodes composées de matériaux carbonés, possèdent néanmoins les perspectives industrielles les plus prometteuses [80] grâce à leur faible coût et seront donc la technologie principalement décrite dans la suite de cette partie. Au niveau de l'électrolyte, les LIC sont principalement fabriqués avec un électrolyte typique des LIB tel que le sel LiPF_6 dans un ou plusieurs solvants organiques [81].

D'une part, la configuration hybride des LIC permet d'obtenir une densité d'énergie plus élevée que celles des supercondensateurs. En effet, l'association des deux mécanismes de stockage de charge permet d'élargir la fenêtre de tension de fonctionnement d'un LIC grâce aux plages de potentiel différentes des deux électrodes [82]. La Figure 1.19 illustre ce principe pour une électrode positive en carbone activé et une électrode négative en graphite.

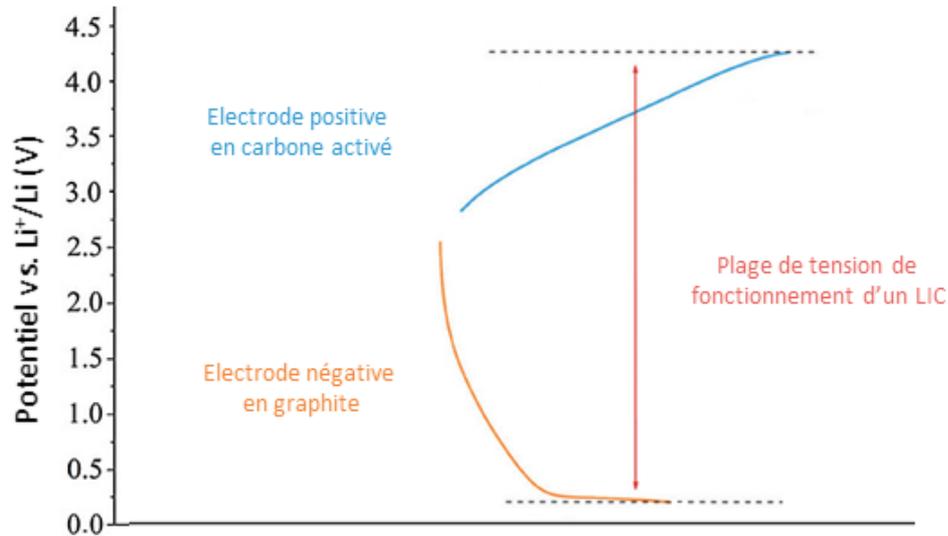


Figure 1.19 : Illustration des plages de potentiel de fonctionnement d'une électrode de type EDLC en carbone activé (en bleu), d'une électrode de type batterie en graphite (en orange) et de la plage de tension de fonctionnement d'un LIC issu de l'association des deux (en rouge) [83]

Le profil linéaire typique d'un EDLC combiné au profil plat d'intercalation du lithium dans le graphite ayant lieu à un faible potentiel redox permet d'atteindre des tensions de fonctionnement jusqu'à 4 V pour un LIC contre 2,7 V pour un EDLC [84]. L'énergie stockée étant directement liée à la tension, cette tension de fonctionnement plus élevée a pour effet direct d'augmenter la densité d'énergie des LIC par rapport aux supercondensateurs conventionnels. Cependant, le faible potentiel atteint à l'électrode négative lié à l'élargissement de la plage de tension peut également entraîner des dégradations au sein du système.

D'autre part, la configuration hybride des LIC permet d'obtenir une cyclabilité plus élevée que celle des LIB. Pour que cela soit possible, la capacité d'un LIC doit être limitée par l'électrode capacitive [85] afin d'éviter une charge/décharge trop profonde à l'électrode de type faradique, connue pour être indésirable pour des performances de longue durée à des régimes de charge élevés. L'électrode négative est donc généralement surdimensionnée au sein d'un LIC [86].

Avant de décrire les mécanismes de dégradation de ces systèmes, les principales caractéristiques de LIC commercialisés (JTEKT, Yunasko) sont présentées dans la partie suivante.

2) Caractéristiques – Applications

Grâce à l'utilisation d'un mécanisme de charge capacitif à l'électrode de type EDLC, les supercondensateurs Li-ion bénéficient d'une densité de puissance et d'une cyclabilité importantes. D'un autre côté, l'électrode de type batterie permet au système d'atteindre des densités d'énergie plus élevées et de diminuer l'autodécharge. Les principales caractéristiques des LIC sont résumées dans le Tableau 1.4.

Tableau 1.4 : Principales caractéristiques d'un supercondensateur Li-ion (LIC) à partir des données de chez JTEKT et Yunasko

	LIC	EDLC	LIB (type énergie)	LIB (type puissance)
Densité de puissance (W/kg)	1 000 – 10 000	7 000 – 40 000	< 1000	1 000 – 3 000
Densité d'énergie (Wh/kg)	15 – 30	5 – 8	250	50 – 100
Durée de vie (cycles)	100 000 – 200 000	10 ⁶	1 000 – 2000	5 000 – 10 000
Autodécharge (%/mois)	Faible	Importante	Faible	Faible
Plage de température (°C)	-40 – 85	-40 – 65	-20 – 60	-30 – 55
Coût (€/kWh)	1 000 – 2 000	5 000	100	300 – 500
Matériaux critiques	Lithium et cuivre	0	20	10

Comme cela est présenté dans le Tableau 1.4, les LIC présentent des coûts moins élevés que les EDLC grâce à l'augmentation de la densité d'énergie. De plus, leur teneur en matériaux critiques est plus faible que les LIB.

Les LIC peuvent fonctionner sur une large plage de température. Cependant la dégradation de leurs performances à basse température est encore un problème comme illustré en Figure 1.20.

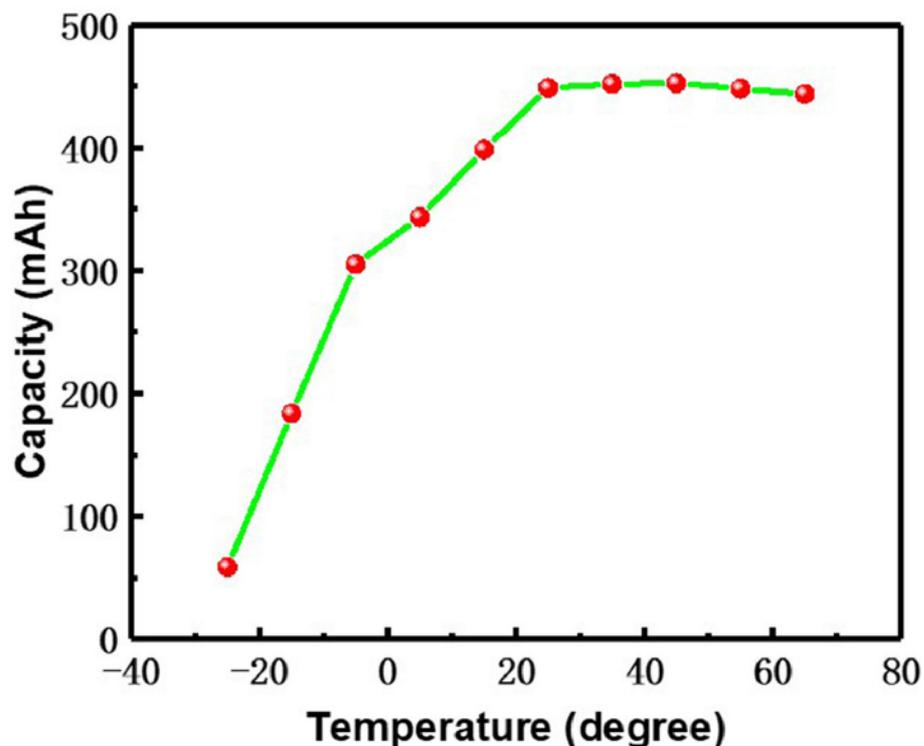


Figure 1.20 : Évolution de la capacité d'un LIC en fonction de la température ambiante pour des cycles à un régime de C [87]

Les performances du LIC sont stables de 65 à 25 °C à 450 mAh. Des capacités de 300 mAh et de 50 mAh sont obtenues à 0 °C et -25 °C, respectivement, soit une diminution de 12 et 88%. Les performances à basse et très basse température d'un LIC sont donc fortement réduites.

L'évolution des performances de notre système en fonction de la température sera donc un phénomène à étudier.

Au niveau des applications, le domaine des énergies renouvelables offre des possibilités pour les LIC. Ils peuvent par exemple être utilisés pour filtrer les variations de puissance produites par les éoliennes induites par les fluctuations de vitesse du vent [88]. Cependant, l'hybridation/électrification des transports semble être l'utilisation la plus prometteuse, notamment avec le freinage régénératif qui n'est pas pleinement exploité avec les batteries et les supercondensateurs [89]. L'utilisation de LIC a notamment permis la mise en place de bus électriques à charge rapide en station [12]. La diminution des coûts et de l'autodécharge en comparaison des EDLC fait du LIC un candidat intéressant pour remplacer les batteries de démarrage au plomb.

Combinant une électrode d'EDLC et une électrode de batterie, il est légitime de se demander si les mécanismes de dégradation décrits précédemment pour les EDLC et les LIB vont se combiner au sein des LIC. La partie suivante est consacrée à la description de ces mécanismes.

3) Mécanismes de vieillissement

La plage de fonctionnement classique des LIC est comprise entre 2,2 V et 3,8 V. Les mécanismes de dégradation des LIC montrent une forte dépendance à l'état de charge de la cellule, i.e. la tension, et ont pu être mis en évidence en étudiant trois valeurs caractéristiques de tension : l'état déchargé (2,2 V), l'état chargé (3,8 V) et un état intermédiaire (3,0 V) [90]. Ces dégradations, observées par analyses post-mortem, sont résumées en fonction de la tension de cellule en Figure 1.21.

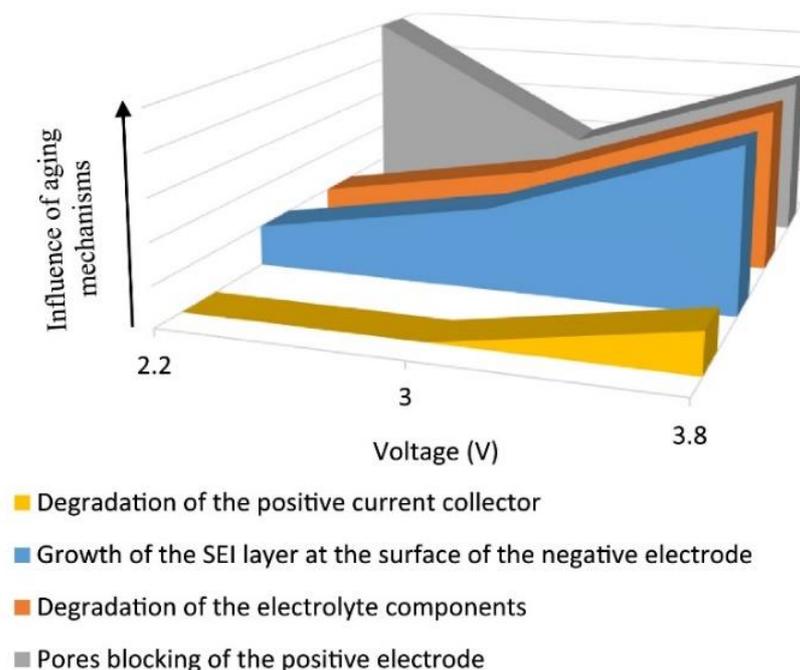


Figure 1.21 : Résumé de l'importance des mécanismes de vieillissement selon la tension de fonctionnement d'un LIC [91]

Les principaux mécanismes de dégradations sont :

- La dégradation du collecteur de courant en aluminium à l'électrode positive,
- La croissance de la SEI à l'électrode négative entraînant la perte d'ions lithium pouvant être intercalés,
- La dégradation des composants de l'électrolyte lors de la formation de la SEI,
- Le blocage des pores de l'électrode positive causé par des réactions parasites entre les ions Li^+ et les groupes fonctionnels de l'électrode en carbone activé et la décomposition de l'électrolyte.

Le blocage des pores est un mécanisme de dégradation se produisant à l'état déchargé (2,2 V) et à l'état chargé (3,8 V) alors que les autres phénomènes s'intensifient avec l'état de charge et se produisent principalement à l'état chargé.

Ces résultats montrent l'importance de réaliser un démontage des cellules après utilisation afin d'observer post-mortem les dégradations causées par le fonctionnement de notre système.

Avant de s'intéresser en détails à certains mécanismes de dégradation, l'impact de ces dégradations est présenté dans la partie suivante.

a. Essais de vieillissement

Comme détaillé pour les EDLC, il existe deux méthodes pour étudier les conséquences du vieillissement : les essais de cyclage et les essais de « floating ». Les mêmes essais sont réalisés dans le cas des LIC.

Les conséquences du vieillissement des LIC sont l'augmentation de la résistance interne et la diminution de la capacitance. La Figure 1.22 montre l'évolution de la capacitance d'un LIC en fonction du nombre de cycles de charge/décharge.

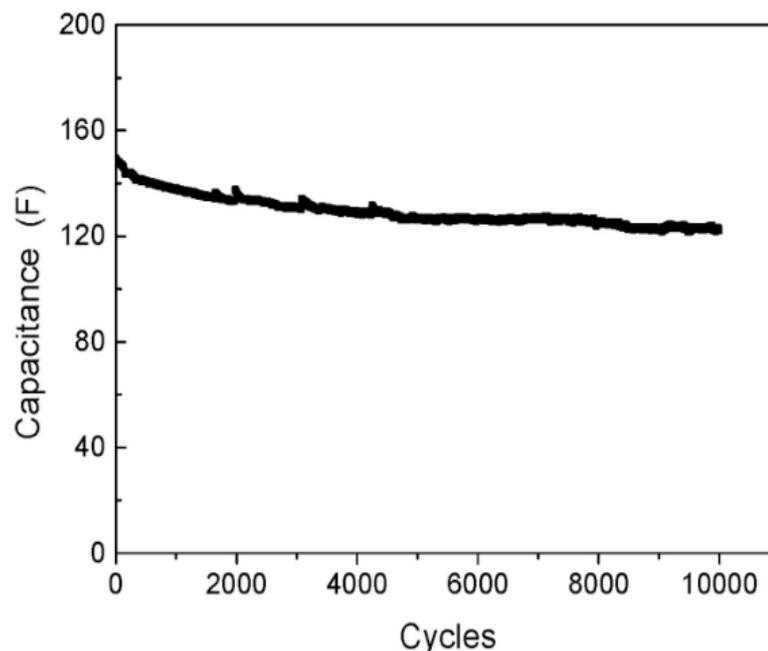


Figure 1.22 : Évolution de la capacitance d'un LIC en fonction du nombre de cycles de charge/décharge à un régime de 20C [92]

Une chute de la capacitance d'environ 20 % est d'abord observée pendant les premiers milliers de cycles. À partir de 5 000 cycles, la capacitance se stabilise à 120 F. Le comportement en cyclage d'un LIC est donc similaire à celui observé pour les EDLC.

Des essais de cyclage longue durée (800 000 cycles) [16] réalisés sur des LIC commerciaux confirment la tendance d'une baisse progressive de la capacité. De plus, les phénomènes de régénération de performances observés avec les EDLC ont également été observés. Les critères de fin de vie pour les LIC sont identiques à ceux des EDLC et des LIB.

Pour pouvoir se comparer à des technologies existantes, telles que les LIC, un suivi des performances par des essais de cyclage représente donc un choix judicieux pour l'étude de notre système.

Comme cela a été détaillé dans le cas des LIB, une étape de formation est généralement nécessaire avant de réaliser les essais de cyclage afin de créer la couche de passivation à la surface de l'électrode négative. La décomposition de l'électrolyte génère des produits solides, composants de la SEI et des produits gazeux. Un LIC étant composé d'une électrode négative de type batterie, nous pouvons supposer que ce phénomène a également lieu. La description de la création de la SEI dans le cas d'une électrode négative de LIC est réalisée dans la partie suivante.

b. Création de la SEI

La croissance de la SEI est l'axe central du vieillissement des LIC, bien qu'elle soit réduite grâce au surdimensionnement de l'électrode négative [16]. La composition de la SEI créée à l'électrode négative des LIC est similaire à celle formée dans les LIB avec une structure idéale composite et une coexistence de LiF et de Li_2CO_3 dans la couche interne [93].

La perte d'ions lithium, consommés pour la formation de la SEI, entraîne une augmentation du potentiel de l'électrode négative. Pour maintenir une tension de cellule constante, le potentiel de l'électrode positive se décale également [94]. La décomposition de l'électrolyte va alors avoir lieu aussi à l'électrode positive et les produits générés peuvent réagir avec les composants de la SEI à l'électrode négative, comme schématisé en Figure 1.23.

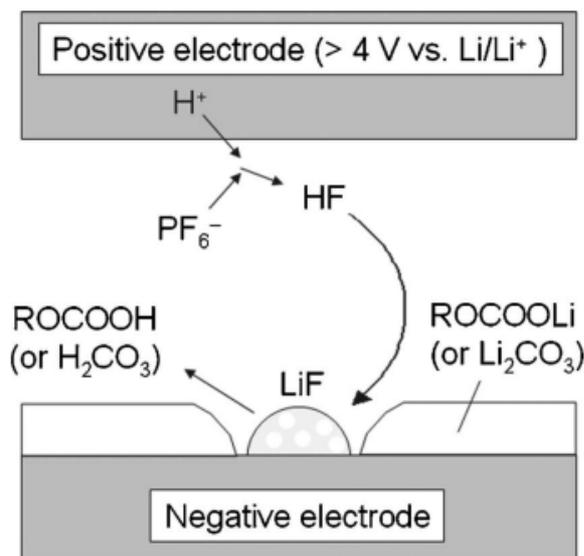


Figure 1.23 : Schéma probable de la génération de LiF dans un LIC [95]

La forte polarisation de l'électrode positive en carbone activé induit la formation d'acide fluorhydrique (HF) due à la décomposition de l'ion PF_6^- . Le HF produit est ensuite susceptible de migrer à l'électrode négative pour réagir avec des composants de la SEI. Ces réactions entraînent une formation importante de LiF garantissant la fonction de protection de la SEI. Cependant, ce composé est également connu pour être peu conducteur et une teneur élevée au sein de la SEI pourrait nuire au fonctionnement du système.

Pour limiter ces dégradations, deux méthodes peuvent être utilisées. Une étape de pré-lithiation de l'électrode négative peut être réalisée avant l'utilisation du LIC pour fournir les ions lithium supplémentaires nécessaires au système [96]. Une autre méthode est de réaliser des cycles de formation [97]. Au fur et à mesure des cycles, le potentiel de l'électrode négative atteint le potentiel souhaité de 0,1 V vs. Li/Li⁺. Ce potentiel stable permet ensuite de charger/décharger le LIC avec un profil linéaire presque idéal.

Ces résultats suggèrent qu'une étape de formation (pré-lithiation ou cycles) est nécessaire, comme dans le cas des batteries, pour assurer le bon fonctionnement d'un supercondensateur hybride. Le développement d'un protocole de formation pourrait donc être utile pour le système étudié dans cette thèse. De plus, les dégradations décrites étant directement liées aux potentiels des électrodes, le suivi des potentiels de chaque électrode, comme réalisé dans [92], semble être un paramètre important pour évaluer le vieillissement des LIC et sera également intéressant à étudier dans notre système.

La création de la SEI peut également entraîner un gonflement des cellules suite à la formation de produits gazeux qui est décrit dans la partie suivante.

c. Dégagement gazeux

Induit par la création de la SEI, le dégagement gazeux au sein des LIC est peu étudié puisqu'une seule étude a été identifiée. Cette étude [98] réalisée sur un LIC AC/LTO a montré qu'une génération de gaz plus importante a lieu avec un électrolyte à base d'acétonitrile qu'un électrolyte à base d'ester. Le gaz majoritairement émis dans le cas de l'acétonitrile est H₂. Une comparaison avec un EDLC et une batterie Li-ion dans ce même électrolyte a mis en évidence un gonflement plus important dans le cas des LIC.

La génération de gaz au sein des LIC est peu étudiée à l'heure actuelle mais semble tout de même être un mécanisme de dégradation important. D'après l'étude présentée, le gonflement d'un LIC est plus important que dans d'autres systèmes avec l'utilisation de l'acétonitrile. Une attention particulière devra donc être portée sur la formation de gaz au sein de notre système.

L'électrode négative utilisée dans un LIC est identique à celle d'une LIB. Il a été montré précédemment qu'un échauffement peut être observé au sein des LIB notamment lors des charges rapides. Or, les densités de courant appliquées aux LIC sont élevées. L'étude du comportement thermique des LIC est donc présentée dans la partie suivante.

d. Échauffement des cellules

Les régimes de charge des LIC sont proches de ceux utilisés dans les EDLC. La génération de chaleur peut donc provenir de l'électrode négative de type batterie, fortement sollicitée, mais également de l'électrode positive. Pour éviter un emballement thermique du système, un suivi de la température au cours des essais de vieillissement est nécessaire. La Figure 1.24 montre l'évolution

de la température d'un LIC lors d'un essai de cyclage.

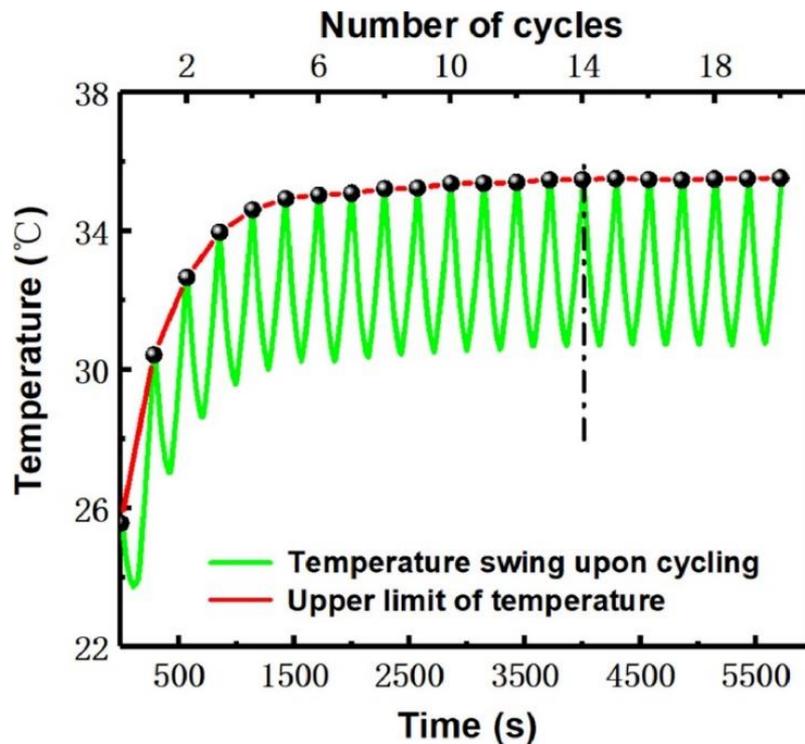


Figure 1.24 : Évolution de la température d'un LIC en fonction du temps et du nombre de cycles de charge/décharge à un régime de 20C à 30 °C [87]

Des oscillations de température suivant les variations de courant au cours des cycles sont observées ainsi qu'une élévation de température lors des premiers cycles qui se stabilise ensuite. La température du LIC a augmenté de 8 °C après une vingtaine de cycles à un régime de 20C.

Comme dans le cas des EDLC, l'effet Joule entraîne une élévation de la température au sein d'un LIC. De plus, comme dans les LIB, l'élévation de température est fortement liée au régime de charge/décharge. En effet, les auteurs de la publication dont les résultats sont présentés ci-dessus indiquent qu'une élévation de température trois fois plus importante est observée en doublant le régime de charge.

Vu les résultats obtenus en LIC, l'étude de la génération de chaleur au sein de notre système semble essentielle. De plus, l'influence du régime de charge/décharge devra être étudiée.

e. Conclusions

En s'inspirant de l'étude des mécanismes de dégradation au sein des LIC, d'autres méthodes de caractérisations ont pu être identifiées afin de caractériser le supercondensateur hybride au potassium étudié dans cette thèse.

Le développement d'un protocole de formation semble nécessaire pour assurer le bon fonctionnement de notre système. De plus, l'influence des potentiels de chaque électrode sur les phénomènes de dégradation suggère la nécessité d'un suivi au cours du temps grâce à l'utilisation d'une électrode de référence.

Le phénomène de gonflement est peu étudié dans le cas des LIC mais une première étude

suggère qu'il serait plus important que dans les EDLC ou les LIB. Une attention particulière devra donc être portée sur la formation de gaz au sein de notre système.

Identifié comme un phénomène de dégradation important dans les EDLC et également dans les LIB à fort régime de charge/décharge, l'échauffement des cellules est également constaté pour les LIC. Ces résultats soulignent une nouvelle fois le besoin d'étudier les variations de température au sein de notre système.

La description des mécanismes de dégradation des EDLC, des LIB et des LIC a donc permis d'identifier différentes méthodes pour étudier notre système. L'utilisation du potassium dans les systèmes de stockage électrochimiques a été introduite avec la description de la SEI dans les KIB. La partie suivante explique les avantages et les inconvénients de l'emploi de ce métal alcalin. L'état d'avancement des recherches sur les supercondensateurs hybrides au potassium est ensuite présenté et conduit à la description du système étudié au cours de cette thèse.

IV. Vers une chimie au potassium pour les supercondensateurs hybrides

Actuellement, les systèmes de stockage d'énergie, batteries ou supercondensateurs hybrides, sont dominés par la chimie à base de lithium. Cependant, leur développement à grande échelle pourrait être entravé par la forte dépendance aux matériaux critiques et stratégiques détaillée précédemment. De plus, une seule technologie ne suffira pas à répondre aux besoins futurs. Les recherches se tournent alors vers les technologies dites « post Li-ion ». Ces dernières années, les batteries au potassium (KIB) se sont notamment établies comme l'un des futurs systèmes d'intérêt dans la communauté scientifique notamment grâce à leurs nombreuses propriétés avantageuses.

1) Choix du potassium

a. Comparaison des caractéristiques du lithium, du sodium et du potassium

Le sodium et le potassium possèdent des sources abondantes et sont donc étudiés comme alternative au lithium. D'un point de vue du coût des matériaux, le sodium semble être le meilleur candidat avec un prix par tonne métrique de carbonate de sodium de l'ordre de 210 USD contre 1 560 USD pour une tonne métrique de bicarbonate de potassium sur l'année 2021. Le faible prix de ces matériaux est un avantage mais la faible volatilité de leur prix l'est encore plus puisque dans le cas du carbonate de lithium le prix par tonne métrique est passé de 6 750 à 68 350 USD entre janvier 2021 et juin 2022. En s'intéressant aux propriétés électrochimiques de ces matériaux, le potentiel redox plus faible du potassium apparaît comme un avantage important par rapport au sodium puisqu'il permet d'aboutir à des systèmes avec une tension de fonctionnement plus élevée et donc des densités d'énergie plus importantes. Ces caractéristiques sont résumées dans le Tableau 1.5.

Tableau 1.5 : Comparaison des caractéristiques du lithium, du sodium et du potassium [36]

	Lithium	Sodium	Potassium
Abondance dans la croûte terrestre (wt %)	≈ 0,0017	≈ 2,4	≈ 2,09
Potentiel redox vs. SHE (V)	- 3,04	- 2,71	- 2,93
Prix/(tonne métrique de sel carbonate) *année 2021-2022	6 750 – 68 350	200 – 215	1 500 – 1 620

En plus d'une tension de fonctionnement plus haute, une puissance plus élevée est également attendue comme une caractéristique prometteuse des KIB en raison de la diffusion rapide des ions K^+ . La comparaison des rayons ioniques et des rayons de Stokes dans une solution de carbonate de propylène (PC) est illustrée en Figure 1.25.

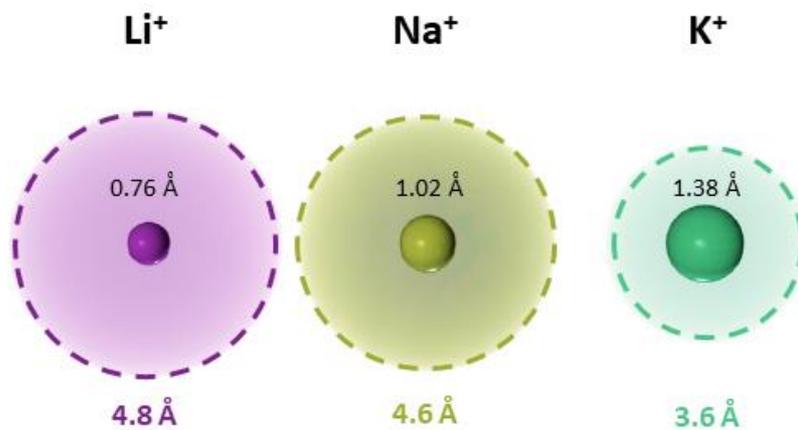


Figure 1.25 : Comparaison des rayons ioniques (chiffre dans le cercle) et des rayons de Stokes dans le PC (chiffre en dessous) pour les ions Li⁺, Na⁺ et K⁺ [99]

Malgré un rayon ionique plus grand, le rayon des ions K⁺ solvatés dans une solution à base de PC est le plus petit permettant la diffusion plus rapide de l'ion dans une cellule.

En plus de ces caractéristiques avantageuses, le potassium, contrairement au sodium, permet l'utilisation d'un matériau d'électrode communément employé au sein des batteries Li-ion, le graphite [100].

b. Intercalation du potassium dans le graphite

La préparation du composé KC₈ a été réalisée pour la première fois en 1926 par Fredenhagen et Cadenbach [101] puis la structure des composés d'intercalation entre le graphite et le potassium a été étudiée en 1932 [102] grâce à l'observation de phases identifiables par DRX. Des études plus récentes, avec notamment la caractérisation operando, ont permis de visualiser l'évolution structurale d'une électrode de graphite lors de l'intercalation/désintercalation du potassium, comme illustré en Figure 1.26.

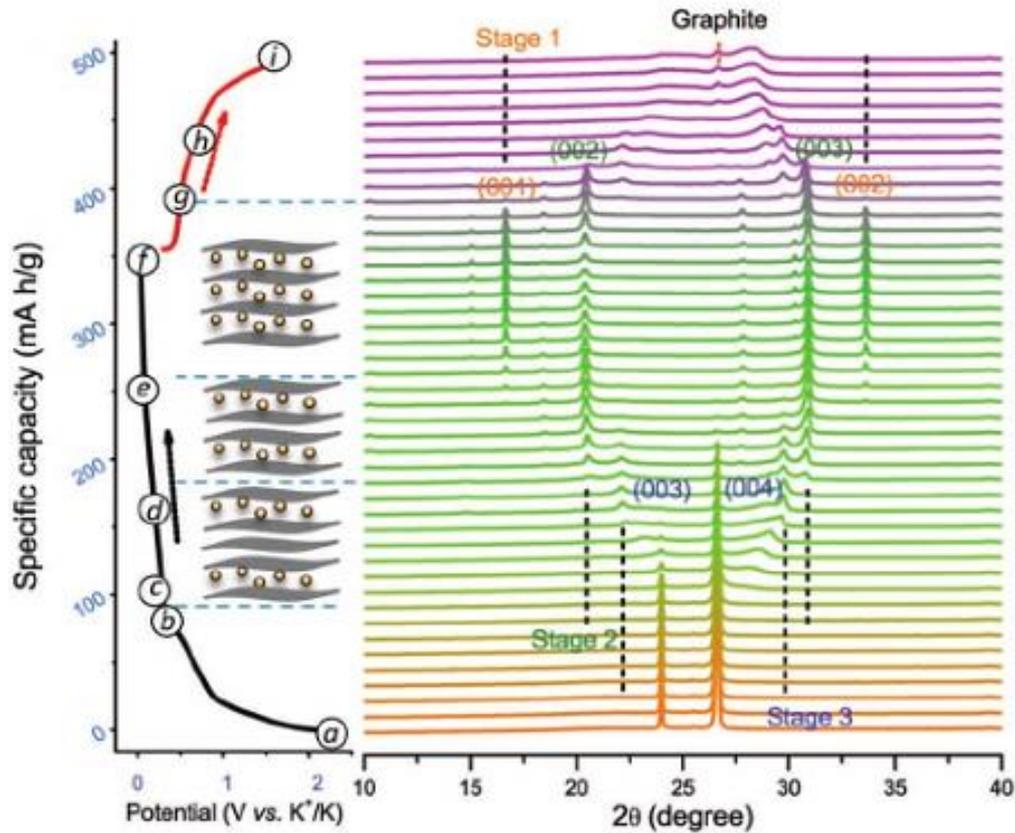


Figure 1.26 : Évolution de la structure du graphite durant la potassiation et la dépotassiation observée par analyses DRX in-situ lors d'un cycle de charge/décharge galvanostatique à C/20 [103]

Ces résultats expérimentaux révèlent la transition de phase suivante pendant la charge : C ↔ stage 5 – KC₆₀/stage 4 – KC₄₈ (entre b et d sur la courbe de potentiel) ↔ stage 3 – KC₃₆ (entre d et e) ↔ stage 2 – KC₂₄/KC₁₆ (entre d et f) ↔ stage 1 – KC₈ (entre e et f). Lorsque le plateau de potentiel est atteint (entre c et f sur la courbe de potentiel), une coexistence de plusieurs phases est observée, comme dans le cas de l'insertion du lithium. Lors de la décharge, la transition de phase inverse est observée. Le processus est donc complètement réversible.

Ces résultats confirment la possibilité d'utiliser une électrode de graphite dans les systèmes de stockage électrochimiques à base de potassium. De plus, le faible potentiel (proche de 0 V vs. K⁺/K) du plateau observé ci-dessus permettrait aux systèmes de fonctionner sur une large plage de tension et ainsi atteindre des densités d'énergie plus élevées.

La réalisation de piles boutons graphite/K métal (Figure 1.27) a ensuite démontré une capacité théorique de 279 mAh.g⁻¹ pour le composé KC₈ [104].

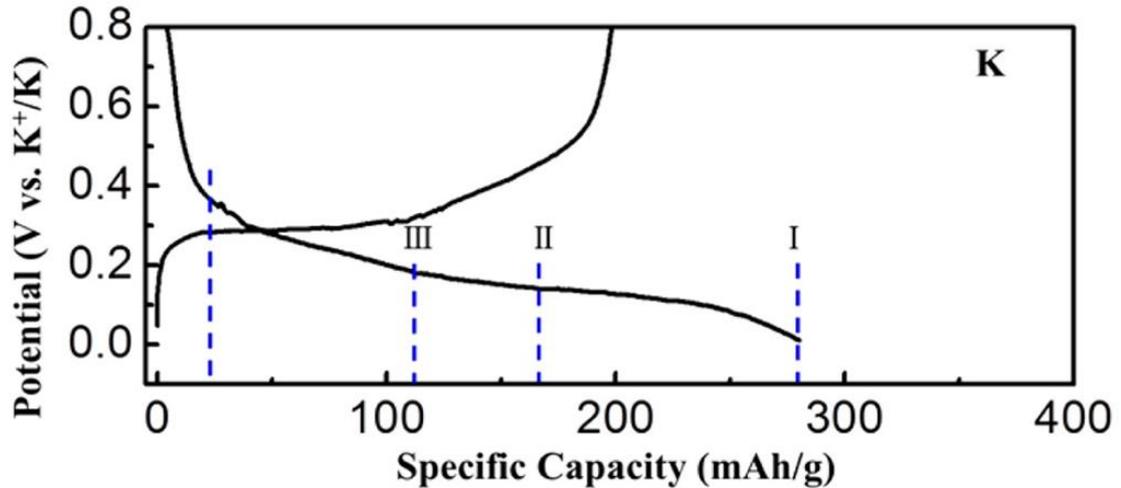


Figure 1.27 : Profil de charge/décharge d'une pile K métal/graphite dans un électrolyte (KPF_6 EC/DEC) pour un courant de $5 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ à température ambiante

Contrairement à ce qui est observé dans le cas du lithium, les changements de phase lors de l'intercalation du potassium ne se caractérisent pas par des plateaux. Seulement des pseudo-plateaux sont observés.

Dans le cas des LIC, il a été observé que l'utilisation d'une électrode ayant un profil de potentiel plat permettait d'obtenir un fonctionnement optimal du système en bénéficiant d'une plage de tension de fonctionnement étendue. Ces pseudo-plateaux dans le cas du potassium pourraient donc entraver le bon fonctionnement de notre système et seront à prendre en compte dans notre étude.

Le potassium présente également l'avantage de ne former aucun composé intermétallique Al-K [105] ce qui permet l'utilisation de collecteurs de courant en aluminium [106] et donc de s'affranchir du cuivre, un matériau critique et coûteux.

Compte tenu des avantages énoncés ci-dessus, les recherches sur les batteries potassium-ion et également sur les supercondensateurs hybrides au potassium ont émergé et se sont multipliées ces dernières années [107] [108]. Cependant, l'utilisation du potassium avec le graphite présente aussi des inconvénients. Une capacité irréversible élevée ainsi qu'une expansion volumique considérable sont notamment observées et présentées en Figure 1.28.

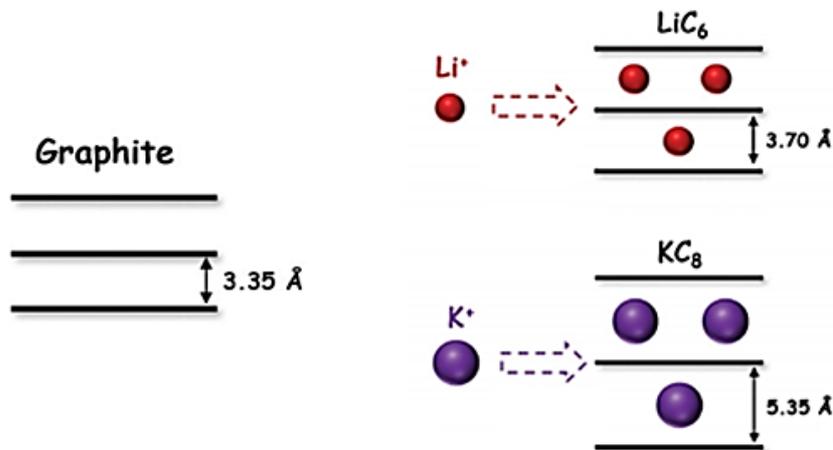


Figure 1.28 : Illustration de l'expansion volumique associée à l'intercalation des ions Li^+ et des ions K^+ [109]

Lors de l'intercalation complète des ions K^+ au sein du graphite, l'expansion volumique atteint 60 % contre 11 % pour les ions Li^+ . Le développement de matériaux d'électrode pouvant accueillir les ions potassium semble donc nécessaire. Une autre solution est d'équilibrer le système de telle sorte qu'une faible quantité de potassium soit intercalée au sein du graphite.

La deuxième option a été choisie pour notre système avec un surdimensionnement de l'électrode négative en graphite par rapport à l'électrode positive en carbone activé.

La sécurité des systèmes à base de potassium fait l'objet d'une préoccupation particulière en raison de la réactivité chimique violente du potassium métal. Bien que leur potentiel de formation soit plus élevé dans le cas du potassium, des dendrites peuvent se former [110] et entraîner un court-circuit et/ou un emballement thermique.

Avec l'utilisation de l'acétonitrile dans notre système, les dendrites ne peuvent pas se former puisque le potassium sous forme métallique se dissout dans ce solvant. Cette réaction peut entraîner la formation de gaz représentant également un problème. Cependant, avec le surdimensionnement de l'électrode négative et donc l'intercalation d'une faible quantité de potassium, le potentiel de formation des dendrites ne devrait pas être atteint dans notre système.

En résumé, les caractéristiques uniques des ions K^+ peuvent permettre le développement de systèmes à haute tension et haute densité de puissance mais certains verrous doivent encore être levés avant de pouvoir réellement utiliser ces technologies.

Compte tenu des avantages présentés ci-dessus, la recherche sur les batteries (KIB) et les supercondensateurs au potassium (KIC) a émergé et s'est développée ces dernières années. La partie suivante se focalise sur l'état d'avancement de la recherche sur les KIC.

2) État actuel du développement des KIC

La chimie du potassium a émergé comme une solution prometteuse pour répondre aux besoins de stockage d'énergie toujours croissants. C'est dans ce contexte que les systèmes à base d'ions K^+ prennent de l'importance dans le domaine de la recherche sur les batteries, mais également sur les supercondensateurs hybrides ces dernières années, comme le montre la Figure 1.29.

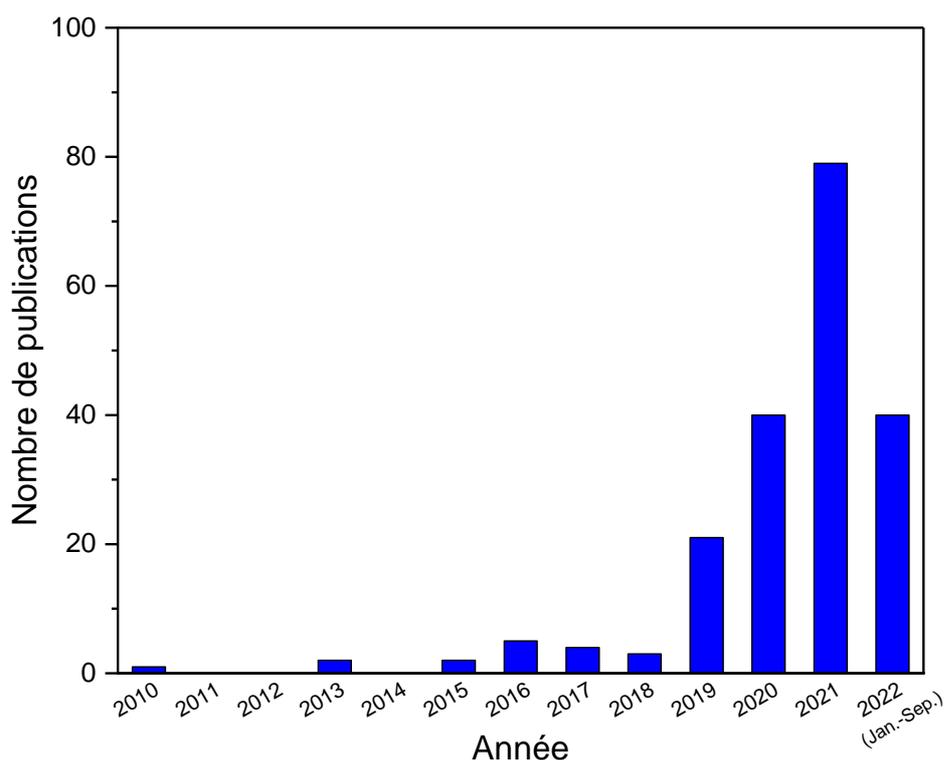


Figure 1.29 : Nombre de publications sur les supercondensateurs hybrides au potassium selon Web of Science avec le sujet "potassium-ion capacitors" de 2010 à septembre 2022

Entre 2010 et 2018, seulement quelques publications ont été répertoriées sur les KIC. L'intérêt pour cette technologie se fait sentir à partir de 2019 avec un doublement du nombre de publications les années suivantes. Si le taux de publication est considéré constant au cours de l'année, la tendance ne semble pas à la hausse cette année.

Comme toute technologie, les performances des KIC dépendent directement de la nature des matériaux utilisés. De nombreux progrès ont donc été réalisés sur les composants (matériaux d'électrodes positive et négative, électrolyte) constituant les KIC depuis la première preuve de concept en 2017 [111] réalisée au CEA LITEN. Les KIC peuvent généralement être divisés en deux catégories selon l'utilisation ou non d'un matériau carboné à l'électrode négative [108]. Présentant des perspectives industrielles plus prometteuses, cette partie est consacrée à un bref état de l'art des KIC avec deux électrodes à base de carbone ainsi que les défis existants liés à chaque catégorie de composants.

Divers matériaux de carbone ont été étudiés en tant que matériaux d'électrode négative comprenant le graphite, le carbone tendre (SC – *Soft Carbon*), le carbone dur (HC – *Hard Carbon*) et le graphène avec dopage hétéroatomique.

Le graphite a été étudié et signalé comme le matériau d'électrode prometteur pour la commercialisation des LIB et des LIC. Le comportement semblable des ions K^+ au sein du graphite a fait de ce matériau le premier choix pour l'électrode négative des KIC grâce aux différents avantages décrits précédemment. L'expansion volumique considérable associée à l'intercalation des ions K^+ reste cependant un frein majeur à son utilisation. Une façon de l'éviter est d'utiliser l'électrode de graphite partiellement en y insérant très peu de potassium comme cela a été fait au sein du premier KIC [111].

Une autre méthode pour limiter l'expansion volumique liée à la potassiation est d'utiliser des matériaux avec un grand espacement interplanaire tels que les carbone tendres ou les carbone durs [112]. Ces matériaux ont déjà été utilisés dans les KIB et montrent l'avantage d'avoir une structure permettant d'augmenter l'adsorption des ions K^+ , fournissant ainsi une capacité supplémentaire [113]. Cependant des développements sont encore nécessaires pour atteindre les performances attendues. Les électrodes en SC présentent généralement une faible capacité et une décroissance rapide de la capacité à cause de la structure du matériau. Dans le cas des HC, la réversibilité de l'intercalation/désintercalation des ions K^+ reste limitée [114]. L'optimisation de la microstructure des électrodes composées de ces matériaux est un point clé pour les adapter aux stockages des ions K^+ . Le dopage hétéroatomique du graphène a donc commencé à être étudié puisqu'il est connu pour avoir un impact significatif sur les caractéristiques des matériaux à base de carbone, notamment l'élargissement de l'espacement interplanaire et l'augmentation des défauts ou sites actifs [115]. Pour générer plus de défauts et de sites actifs, le dopage à double hétéroatome est également étudié depuis quelques années. Parmi les atomes testés pour le dopage, l'association d'azote avec du phosphore ou du soufre a notamment été utilisée dans des KIC [116] [117].

A partir des données disponibles dans les publications, la capacité de cellule (en mAh.cm^{-2}), le courant de cyclage (en mA.cm^{-2}) et la densité d'énergie des différents KIC ont été calculés afin de comparer les performances selon l'électrode négative utilisée. Les calculs sont réalisés en prenant en compte seulement la masse des matériaux actifs et inactifs de chaque électrode ainsi que la surface des deux électrodes. Toutes les cellules contiennent une électrode positive en carbone activé et un électrolyte organique avec le sel KPF_6 . L'influence de l'électrode négative sur les performances du KIC pourrait donc être évaluée. Les données des différents systèmes considérés sont présentées dans le Tableau 1.6.

Tableau 1.6 : Comparaison des caractéristiques de cellules KIC avec différentes électrodes négatives

Matériau d'électrode négative	Type de cellule	Capacité de la cellule (mAh.cm^{-2})	Courant de cyclage (mA.cm^{-2})	Densité d'énergie (Wh.kg^{-1})	Cyclabilité (nombre de cycles)
Graphite [111]	Cellule pouch	0,08	8,2	33	55 000
Carbone tendre [118]	Pile bouton	0,44	0,75	20,5	1 500
Carbone dur [119]	Pile bouton	0,8	1,25	77	50
Graphène dopé à l'azote et au phosphore [116]	Pile bouton	0,35	0,58	27,2	1 000

Les différences entre le type de cellule étudiée, la capacité de la cellule et le courant imposé

pendant les essais de cyclage rendent difficile la comparaison des performances. Le choix fait dans ce manuscrit est donc de ne pas se comparer à d'autres systèmes KIC et de seulement utiliser le système décrit dans [111] comme référence.

En résumé, la recherche de matériaux de type batterie adaptés à l'insertion des ions K^+ est la priorité pour améliorer les performances des KIC. Le graphite reste à l'heure actuelle le matériau le plus abouti mais les matériaux carbonés dopés présentent un grand potentiel d'utilisation comme matériaux d'électrodes pour les KIC.

Le graphite étant un matériau largement utilisée dans les technologies à base de lithium, nous avons choisi de l'utiliser pour l'électrode négative de notre système afin de bénéficier des nombreuses études réalisées sur ce matériau. De plus, la densité de puissance et la cyclabilité les plus élevées ont été démontrées avec l'utilisation du graphite dans les KIC.

Au niveau de l'électrode positive, le carbone activé est le matériau principalement utilisé en raison de sa surface spécifique élevée, sa distribution de taille de pores et sa bonne conductivité. Cependant, le carbone activé offre une capacité limitée qu'il est nécessaire d'améliorer car elle conditionne directement la capacité de cellule du KIC. Une solution pour cela est de combiner le carbone activé avec d'autres matériaux [112], par exemple des matériaux d'électrode positive des KIB. De plus, une attention particulière doit être portée sur l'équilibrage entre l'électrode positive et l'électrode négative pour assurer un bon fonctionnement du KIC.

Pour notre système, une électrode commerciale en carbone activé a été utilisée tout au long de la thèse. Cependant, le développement d'un matériau d'électrode positive représente une perspective de recherche notamment pour augmenter la capacité du système.

L'électrolyte est également un élément clé influençant les performances globales des KIC. Etant donné qu'une tension de fonctionnement plus élevée et qu'une migration plus rapide des ions K^+ sont obtenues dans un électrolyte non aqueux, les électrolytes organiques sont généralement utilisés au sein des KIC avec des sels de potassium tels que KPF_6 et $KFSI$. Le principal défi concernant l'électrolyte est sa stabilité sur une large plage de potentiel. De plus, l'électrolyte doit être compatible avec chaque électrode et sa décomposition à leur surface doit être étudiée [120].

Les électrolytes généralement utilisés dans les KIC sont un mélange de carbonates. Dans notre système, le solvant utilisé est l'acétonitrile afin d'assurer une conductivité élevée et de faibles coûts.

La présentation de l'avancement des recherches sur les KIC et notamment des matériaux utilisés a permis de justifier les choix réalisés pour notre système. La dernière partie est consacrée à la description du système étudié dans ce manuscrit de thèse.

3) Présentation du système KIC étudié au cours de cette thèse

La technologie a déjà fait l'objet d'une publication lors de la réalisation de la preuve de concept en 2017 [111]. Le supercondensateur hybride au potassium se compose de deux électrodes à base de carbone, l'électrode négative de type batterie en graphite et l'électrode positive de type EDLC en carbone activé travaillant dans un électrolyte organique avec un sel de potassium. À chaque électrode, un mécanisme de stockage de charge différent a lieu : un processus faradique d'intercalation des ions potassium K^+ au sein du graphite et un processus capacitif d'accumulation des ions négatifs à la surface de l'électrode positive, comme illustré en Figure 1.30.

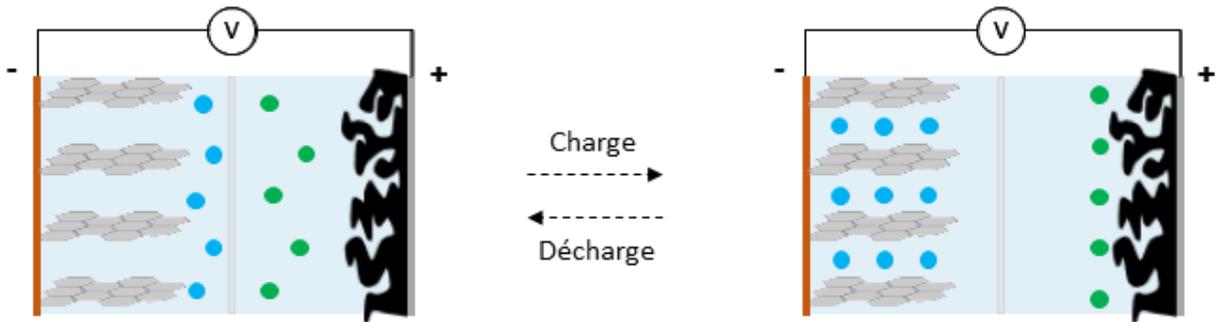


Figure 1.30 : Principe de fonctionnement du système KIC étudié, état déchargé (à gauche) et état chargé (à droite) avec les ions K^+ en bleu et les ions PF_6 en vert

L'électrode négative à base de graphite est préparée au sein de notre laboratoire. La composition sera détaillée dans le chapitre suivant. Le collecteur de courant utilisé pour l'électrode négative est en aluminium, ce qui permet de se passer de l'utilisation du cuivre. Du côté positif, une électrode biface en carbone activé a été achetée auprès de Samwha Capacitor Group (référence ECS 222D) et utilisée telle que reçue.

Comme détaillé précédemment et dans la littérature [85], la capacité d'un supercondensateur hybride doit être limitée par l'électrode capacitive, c'est-à-dire ici l'électrode positive, qui dépend directement de la plage de potentiel de fonctionnement. Il est donc indispensable d'utiliser une contre-électrode adaptée avec un profil de potentiel plat.

Pour une plage de tension de fonctionnement de 0,5-2,7 V, la capacité de l'électrode en carbone activé utilisée dans notre système est mesurée à 30 mAh.g^{-1} . En tenant compte du grammage de l'électrode positive (5 mg.cm^{-2}), une capacité surfacique de $0,16 \text{ mAh.cm}^{-2}$ est obtenue. Pour l'électrode négative dont le pourcentage de matière active est de 87 %, compte tenu du grammage (4 mg.cm^{-2}) et de la capacité théorique de formation du composé KC_8 à 279 mAh.g^{-1} , une capacité surfacique de $0,97 \text{ mAh.cm}^{-2}$ est obtenue. L'électrode négative est donc largement surdimensionnée par rapport à l'électrode positive. Ce dimensionnement est réalisé de manière à obtenir un composé d'intercalation au sein du graphite dilué (typiquement KC_{8x} avec $x > 5$) afin de limiter fortement l'expansion volumique et d'assurer une bonne cyclabilité pour l'ensemble du dispositif. Cet équilibrage peut encore être étudié pour être amélioré mais il permet actuellement le fonctionnement du système avec une capacité de cellule de $0,16 \text{ mAh.cm}^{-2}$. Dans le Tableau 1.6, la capacité indiquée était deux fois plus faible car elle était calculée par rapport à la surface des deux électrodes. Nous faisons le choix ici de calculer la capacité en fonction de la surface de l'électrode positive seulement puisqu'elle impose la capacité de cellule.

L'électrolyte employé est une solution d'hexafluorophosphate de potassium KPF_6 dissout dans l'acétonitrile à une concentration de $0,8 \text{ mol.L}^{-1}$. Contrairement à ce qui est réalisé pour les LIC, aucun pré-traitement ni pré-potassiation de l'électrode de graphite n'est effectué au sein du KIC étudié. L'électrolyte est donc la seule source d'ions K^+ . L'utilisation de l'acétonitrile permet de diminuer les coûts de la technologie KIC comparé aux LIC, d'avoir une conductivité élevée et donc de pouvoir fonctionner à des régimes de charge/décharge élevés ainsi que d'empêcher tout risque de formation de dendrites avec la réaction instantanée entre l'acétonitrile et les éléments alcalins métalliques. De plus, l'acétonitrile présente l'avantage d'être très peu impacté par un fonctionnement à basse température [121].

Une densité d'énergie de 11 Wh.kg^{-1} cœur électrochimique a pu être obtenue avec cette cellule KIC à l'échelle du sachet souple (monocouche avec une surface active de $12,25 \text{ cm}^2$). Une description détaillée du cœur électrochimique sera réalisée dans le chapitre suivant. Ce système représente une technologie peu coûteuse, sans matériaux critiques avec une sécurité accrue et des performances prometteuses. En considérant un ajout de 20% (emballage, connections) par rapport au cœur électrochimique pour se mettre à l'échelle du système, les principales caractéristiques de ce premier prototype KIC sont présentées dans le Tableau 1.7.

Tableau 1.7 : Principales caractéristiques du premier prototype KIC

	KIC	LIC	EDLC	LIB (type énergie)	LIB (type puissance)
Densité de puissance (W/kg)	2 500	1 000 – 10 000	7 000 – 40 000	< 1000	1 000 – 3 000
Densité d'énergie (Wh/kg)	8,8	15 – 30	5 – 8	250	50 – 100
Durée de vie (cycles)	55 000	100 000 – 200 000	10^6	1 000 – 2000	5 000 – 10 000
Autodécharge	Importante	Faible	Importante	Faible	Faible
Plage de température (°C)	-20 – 40	-40 – 85	-40 – 65	-20 – 60	-30 – 55
Coût (€/kWh)	4 000	1 000 – 2 000	5 000	100	300 – 500
Matériaux critiques	0	Lithium et cuivre	0	20	10

Pour essayer de comparer toutes les technologies présentées dans ce chapitre, les coûts en €/kWh ont été tracés en fonction de la cyclabilité des systèmes. Le graphique obtenu est présenté en Figure 1.31 avec des échelles logarithmiques pour les deux axes.

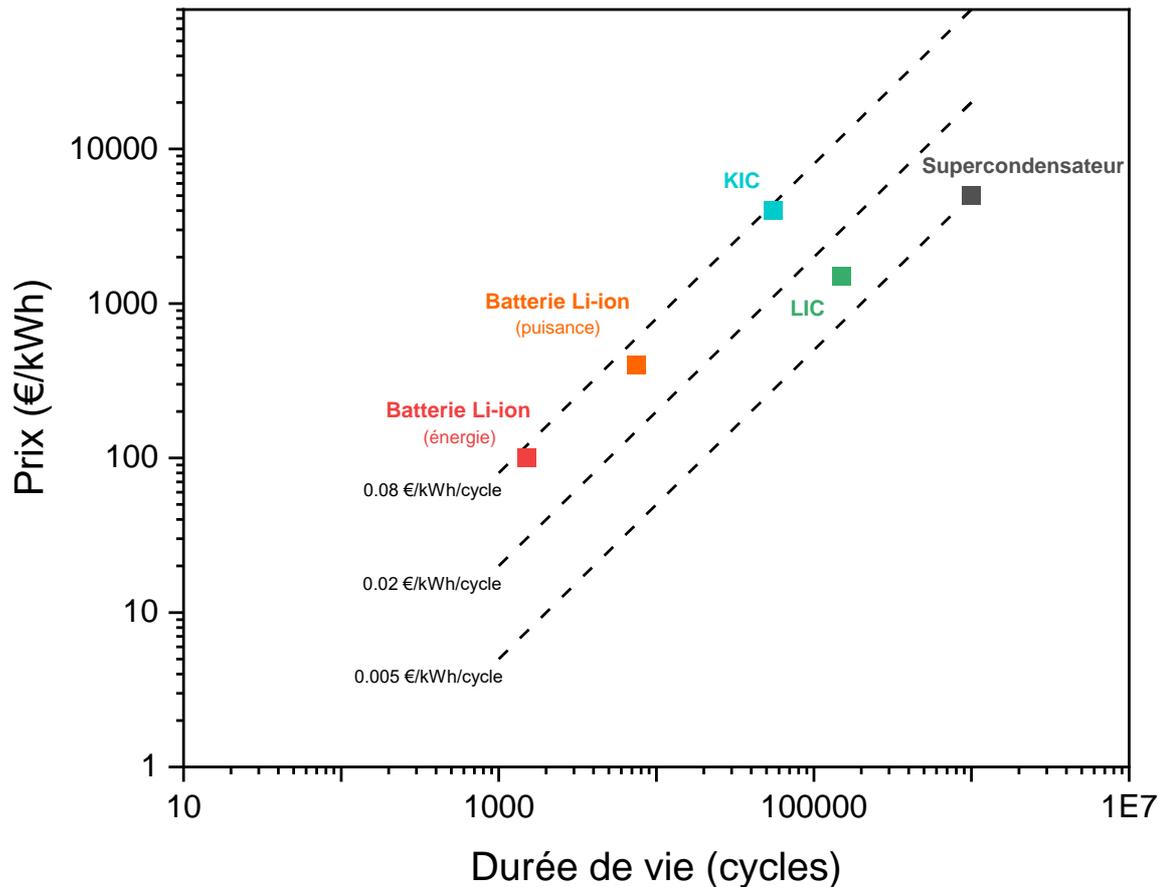


Figure 1.31 : Graphique du coût des différentes technologies de stockage présentées en fonction de leur cyclabilité

Les supercondensateurs ont un coût par cycle de 0,005 €/kWh/cycle alors que les LIC ont un coût environ deux fois plus élevé (0,010€/kWh/cycle). Un coût de 0,08 €/kWh/cycle est observé pour les batteries Li-ion, type puissance et type énergie, ainsi que pour les KIC.

Pour devenir compétitif par rapport aux supercondensateurs et aux LIC, une diminution du coût par cycle du système KIC doit être réalisée. Pour cela, deux solutions sont possibles : augmenter leur cyclabilité (décalage du point vers la droite du graphique) ou augmenter leur densité d'énergie pour diminuer leur coût en €/kWh (décalage du point vers le bas du graphique) ou les deux.

Toutes les technologies présentées à part le système KIC sont des cellules commerciales. Ce graphique permet de mettre en évidence les perspectives de développement de la technologie KIC étudiée dans cette thèse. Le système est encore optimisable notamment en levant les verrous liés à ce système.

Les principaux obstacles rencontrés lors de l'utilisation de la technologie KIC seront détaillés dans le chapitre suivant. Les objectifs de thèse seront alors définis. Les différentes techniques de caractérisations utilisées pour étudier le système, déterminées grâce à l'étude bibliographique sur les EDLC, les LIB et les LIC, seront ensuite présentées. Cela permettra de présenter les performances initiales du système KIC.

Chapitre 2 : Quels sont les principaux verrous liés au fonctionnement de notre système KIC ?

Le chapitre précédent a permis de présenter les mécanismes de vieillissement au sein des EDLC, des LIB et des LIC. Ces mécanismes sont bien identifiés ainsi que les performances associées au vieillissement des systèmes. Cela n'est pas le cas pour le supercondensateur hybride au potassium étudié dans cette thèse. Ce deuxième chapitre permet donc d'introduire dans un premier temps les performances initiales de ce système. Ces résultats avaient été obtenus lors d'un post-doctorat et d'un projet au sein du CEA et ont initié ce sujet de thèse. Les résultats ont été reproduits afin de définir l'état initial des performances du système KIC étudié. Tous les essais présentés ont donc été réalisés au cours de la thèse. Dans un second temps, les méthodes de caractérisation définies grâce à l'étude bibliographique ont été utilisées pour comprendre les verrous associés à la technologie KIC étudiée.

I. Présentation du système étudié et évaluation des performances initiales

Cette partie est dédiée à la description de la préparation des cellules au format sachet souple, format utilisé tout au long de ce manuscrit pour caractériser le système KIC. Elle permet l'introduction de la notion de cœur électrochimique qui sera utilisée par la suite pour calculer les performances des cellules. De plus, les performances électrochimiques initiales sont présentées et comparées à celles de cellules symétriques.

1) Description des cellules réalisées pour étudier le système

a. Préparation des électrodes

L'électrode négative à base de graphite est préparée en voie aqueuse avec un extrait sec de 38 % en mélangeant un graphite naturel (D50 : 20 μm), du graphite SFG6 (IMERYS Graphite & Carbon), du Super P[®] Li (IMERYS Graphite&Carbon) comme additif conducteur et de la carboxyméthylcellulose de sodium (CMC – Ashland, qualité 7HXF) et du styrène-butadiène (SBR – BASF 2427) en tant que liants polymères avec un rapport de 75,5:11,5:10:1:2 %_{massique} jusqu'à l'obtention d'une solution homogène. Le mélange est ensuite enduit sur un collecteur de courant en aluminium etché de 30 μm d'épaisseur pour avoir un grammage de 4 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. Enfin, l'électrode monoface est calandree pour obtenir une porosité de 38 %.

Du côté positif, une électrode biface en carbone activé sur un collecteur en aluminium de 20 μm a été achetée auprès de Samwha Capacitor Group et utilisée telle que reçue. Le grammage de cette électrode est égal à 5,2 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ et sa porosité est de 66% (données fournisseur) - du fait de la forte porosité du carbone activé. La deuxième face de l'électrode pourrait avoir un impact sur les performances obtenues en cyclage à un faible régime de charge/décharge. Cependant, nous avons pu montrer que l'influence de cette deuxième face est négligeable lors d'un cyclage à un régime de charge/décharge élevé.

Ces matériaux d'électrodes ne sont pas critiques à l'heure actuelle et nous serons encore en capacité de les synthétiser à l'avenir, ce qui représente un avantage pour la technologie KIC. Il serait cependant intéressant de remplacer le graphique naturel par un synthétique.

Les électrolytes utilisés sont des solutions des sels KPF₆ et TEABF₄ dissous dans l'acétonitrile à une concentration de 0,8 mol. L⁻¹ pour les dispositifs hybrides et symétriques, respectivement. La préparation des électrolytes est réalisée en boîte à gants (BAG) et la dissolution des sels est réalisée grâce à l'utilisation d'un agitateur magnétique.

Les électrodes sont ensuite stockées en salle anhydre en attendant d'être mises en forme pour la réalisation des cellules alors que les électrolytes sont stockés en BAG où sera réalisée l'activation des cellules. Le format de cellule utilisée pour caractériser le système KIC tout au long du manuscrit est le format sachet souple, présenté dans la partie suivante.

b. Réalisation de cellules au format sachet souple

Afin de comparer leurs performances électrochimiques, des cellules hybrides et des cellules symétriques ont été assemblées en configuration sachet souple comme schématisé en Figure 2.1.

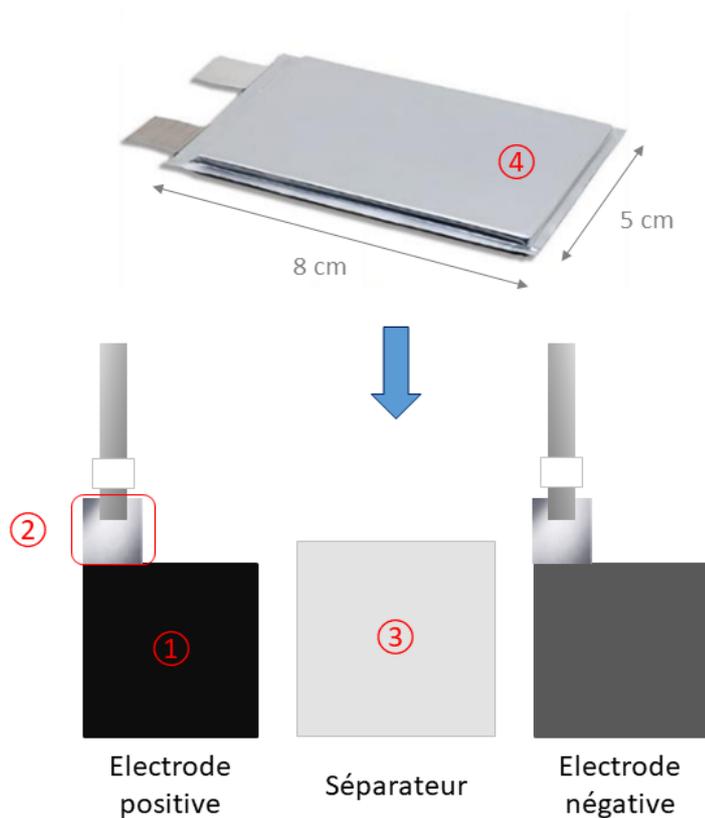


Figure 2.1 : Schématisation de la composition d'une cellule au format sachet souple

Dans le premier cas (KIC), une électrode négative monoface en graphite est combinée à une électrode positive biface en carbone activé alors que dans l'autre cas (EDLC) deux électrodes identiques en carbone activé sont utilisées.

Pour le montage des cellules, les électrodes sont découpées en forme carrée (3,5*3,5 cm - ① sur la Figure 2.1) avec une partie de collecteur de courant en excédent sur laquelle est soudée une patte métallique en aluminium (② sur la Figure 2.1). Le séparateur est une membrane poreuse en polypropylène de dimensions 4*4 cm (③ sur la Figure 2.1) et l'emballage flexible est en aluminium-plastique (④ sur la Figure 2.1). L'assemblage des cellules est réalisé en salle anhydre après plusieurs étapes de séchage en étuve sous vide à 55 °C. Ces cellules sont ensuite introduites en BAG pour le remplissage. Comme précisé dans le chapitre 1, aucun prétraitement ni pré-potassiation de l'électrode de graphite n'est effectué avant les mesures électrochimiques. L'électrolyte étant la seule source d'ions K^+ , chaque cellule est activée avec 450 μ L d'électrolyte ce qui correspond à un excès sur le volume poreux total supérieur à 200 % pour assurer l'apport de potassium et la conduction des ions. Après l'injection de l'électrolyte, l'emballage est scellé hermétiquement sous faible pression (100 mbar) et les cellules sont prêtes à être utilisées. Les cellules obtenues sont illustrées en Figure 2.2.

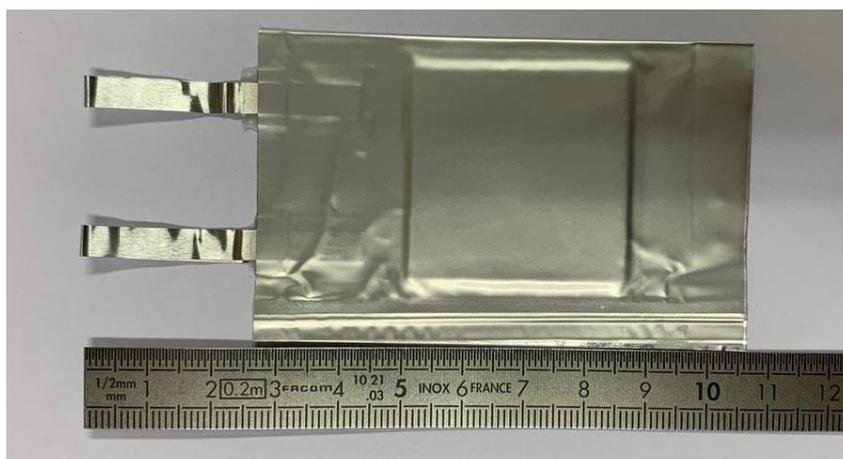


Figure 2.2 : Photographie d'une cellule au format sachet souple

Pour assurer de bons contacts au sein du système et limiter les résistances aux interfaces, les cellules sont ensuite mises sous pression à l'aide de plaques et de pinces appliquant une pression d'environ 1 bar.

Pour évaluer si la quantité de potassium contenu dans l'électrolyte est suffisante pour le fonctionnement du système KIC, nous avons calculé d'une part la capacité pouvant être atteinte avec les ions disponibles dans l'électrolyte et d'autre part la capacité admissible par l'électrode.

Comme détaillé dans le chapitre précédent, l'électrode négative est surdimensionnée par rapport à l'électrode positive pour réaliser une intercalation partielle et éviter l'expansion volumique du graphite. Grâce aux données présentées dans l'étude bibliographique, nous avons considéré pour le calcul que le stade d'intercalation atteint dans le système KIC est KC_{36} avec une capacité théorique de 110 mAh.g^{-1} (Figure 1.27 – stade III). Nous avons ensuite calculé la quantité de graphite comprise dans l'électrode négative à partir du pourcentage de matière active (87 %), du grammage ($4,0 \text{ mg.cm}^{-2}$) et de la surface de l'électrode ($12,25 \text{ cm}^2$). Le calcul aboutit à une quantité de carbone de 42,7 milligrammes de graphite. La capacité admissible par l'électrode négative est donc de 4,7 mAh.

Le calcul de la quantité de potassium embarquée dans nos cellules a été réalisé à partir de la concentration de l'électrolyte ($0,8 \text{ mol.L}^{-1}$) et de la quantité injectée lors de l'activation ($450 \text{ }\mu\text{L}$). Nous obtenons une valeur de $3,6.10^{-4} \text{ mol}$ de potassium. Cette quantité correspond également aux nombres d'électrons pouvant être échangés. La capacité de l'électrolyte peut alors être calculée à partir de la constante de Faraday ($96\,500 \text{ C.mol}^{-1}$) puis convertie en milliampère heure ($1 \text{ C} = 0,28 \text{ mAh}$). La capacité pouvant être atteinte avec les ions disponibles dans l'électrolyte est donc de 9,7 mAh.

La capacité embarquée est de 9,7 mAh alors que la capacité admissible par l'électrode négative pour éviter l'expansion volumique est de 4,7 mAh. L'excès d'électrolyte permet donc d'assurer largement l'apport en potassium nécessaire au fonctionnement du système KIC et une étape de pré-potassiation n'est pas nécessaire. De plus, la capacité du système est imposée par l'électrode positive à 2 mAh. La quantité de potassium contenue dans l'électrolyte est donc largement suffisante.

Pour se rapprocher d'un système réel, les performances des cellules KIC sont calculées par kilogramme de « cœur électrochimique ». La masse relative du sachet et de l'excès d'électrolyte est bien supérieure à l'échelle d'une cellule de laboratoire au format sachet souple qu'à l'échelle d'une cellule de plus grande taille optimisée. Normaliser par la masse du cœur électrochimique permet donc

de mieux comparer des cellules de taille et de format différents. Une description détaillée du « cœur électrochimique » est donnée dans la partie suivante.

c. Définition du cœur électrochimique

Avant de s'intéresser aux essais réalisés sur les cellules KIC, il est nécessaire de préciser comment est défini le cœur électrochimique qui sert à calculer les performances par kilogramme ou par litre. Pour chaque électrode, un demi-collecteur de courant est pris en compte pour le calcul. De plus, tous les éléments du cœur électrochimique ont une surface de 12,25 cm², ce qui signifie que l'excès de séparateur permettant d'éviter un court-circuit n'est pas pris en compte. Les données relatives aux collecteurs de courant et au séparateur utilisées pour le calcul sont présentées dans le Tableau 2.1.

Tableau 2.1 : Données sur les collecteurs de courant et le séparateur utilisées pour le calcul du cœur électrochimique

Élément	Collecteur électrode positive	Séparateur	Collecteur électrode négative
Épaisseur (µm)	10	25	15
Volume (cm ³)	0,013	0,031	0,018
Densité (g.cm ⁻³)	2,70	0,41	2,37
Masse (mg)	35,1	12,7	42,7

Au niveau des électrodes, l'ensemble des matériaux actifs et inactifs d'une face (12,25 cm²) de chaque électrode est pris en compte. Les masses et les volumes des électrodes ont pu être déterminés à partir de leur épaisseur et de leur grammage comme détaillé dans le Tableau 2.2.

Tableau 2.2 : Données sur les électrodes positive et négative utilisées pour le calcul du cœur électrochimique

Élément	Électrode positive	Électrode négative
Épaisseur (µm)	101,5	30
Volume (cm ³)	0,124	0,037
Grammage (mg.cm ⁻²)	5,2	4,1
Masse (mg)	63,7	50,2

Largement en excès au sein des cellules, l'électrolyte est l'une des contributions principales de la masse d'une cellule. Cependant seule la quantité nécessaire pour remplir le volume poreux des électrodes et du séparateur, calculé à partir de leur porosité, est prise en compte pour le calcul de la masse du cœur électrochimique.

Tableau 2.3 : Volume poreux des électrodes et du séparateur permettant d'obtenir le volume d'électrolyte

Élément	Séparateur	Électrode positive	Électrode négative
Porosité (%)	55	66	38
Volume poreux (cm ³)	0,017	0,082	0,014
Volume électrolyte (cm ³)	0,113		

Un volume d'électrolyte de 113 μL , contre 450 μL ajoutés lors de l'activation, est donc pris en compte dans le calcul du cœur électrochimique. En utilisant le même calcul décrit dans la partie précédente, une capacité de 2,4 mAh est obtenue pour la quantité d'électrolyte comprise dans le cœur électrochimique. Sachant que la capacité théorique du système KIC est de 2 mAh, cette quantité d'électrolyte semble suffisante pour le fonctionnement du système. Il semble donc raisonnable d'utiliser le cœur électrochimique pour calculer les performances des cellules. Cependant, il est important de souligner qu'en cas de consommation d'ions, notamment pour une possible formation d'une couche de passivation, une partie de l'excès de l'électrolyte sera utile pour le fonctionnement du système. De plus, les régimes de charge/décharge appliqués aux cellules sont élevés et peuvent entraîner des déplétions locales.

Pour calculer la masse d'électrolyte, une distinction est faite entre la contribution du sel et celle du solvant. A partir de la masse molaire du sel KPF_6 ($184,06 \text{ g.mol}^{-1}$) et de la concentration de l'électrolyte ($0,8 \text{ mol.L}^{-1}$), la masse de sel est obtenue. Le volume de sel est ensuite déterminé grâce à sa masse volumique. Les contributions du solvant sont déduites par soustraction (approximation pour le volume). Les données relatives au solvant et au sel sont résumées dans le Tableau 2.4.

Tableau 2.4 : Données sur le solvant et le sel utilisées pour le calcul du cœur électrochimique

Élément	Sel	Solvant
Masse volumique (g.cm ⁻³)	2,75	0,79
Volume (cm ³)	0,006	0,107
Masse (mg)	16,6	84,5

En résumé, le cœur électrochimique contient :

- Electrode négative/positive : demi-collecteur de courant + électrode (dépôt) sur une face de $12,25 \text{ cm}^2$ x épaisseur
- Séparateur : $12,25 \text{ cm}^2$ x épaisseur
- Electrolyte : volume poreux des électrodes et du séparateur

Le cœur électrochimique est représenté (rectangle en pointillés rouges) sur le schéma d'une cellule en tranche en Figure 2.3.



Figure 2.3 : Schéma d'une cellule KIC graphite/AC en tranche pour représenter le cœur électrochimique défini dans cette étude

A partir des données présentées dans les tableaux ci-dessus, le cœur électrochimique moyen considéré pour une cellule KIC est de 305,5 mg et 0,144 cm³. Pour une cellule symétrique contenant deux électrodes identiques en carbone activé, le calcul est réalisé de la même façon et une masse et un volume de 372,1 mg et 0,207 cm³ sont obtenus. En plus d'un élargissement de la plage de fonctionnement comme cela a été détaillé dans le cas des LIC, la configuration hybride permet également de diminuer la masse du cœur électrochimique ce qui a un impact direct sur les densités d'énergie obtenues.

Pour définir le cœur électrochimique et comparer les résultats pour des systèmes hybrides et symétriques, des valeurs ont été calculées et présentées. Cependant, le cœur électrochimique propre à chaque cellule présentée dans la suite du manuscrit est calculé à partir des données présentées et des mesures des masses et des épaisseurs de chaque électrode.

A partir de ce cœur électrochimique, les performances du système KIC ont pu être déterminées. Les principaux avantages d'un supercondensateur hybride sont l'association d'une cyclabilité et d'une densité de puissance élevée avec des densités d'énergie plus importantes que les EDLC. Pour évaluer le vieillissement impactant directement l'ensemble de ces paramètres, l'étude bibliographique a mis en évidence que les essais de cyclage étaient adaptés quel que soit le système étudié (EDLC, LIB, LIC). L'autodécharge a été identifiée comme un problème majeur dans le cas des EDLC et un impact important de la température sur les performances des LIC a été observé. Nous avons donc commencé par étudier notre système KIC à différentes températures et différents régimes de charge/décharge afin de déterminer l'impact de ces paramètres sur les performances. Nous avons ensuite évalué l'autodécharge des cellules KIC. Enfin, l'évolution des densités d'énergie de cellules symétriques (EDLC) et de cellules hybrides (KIC) a été étudiée lors d'essais de cyclage. Les résultats obtenus sont présentés dans les parties suivantes.

2) Influence de la température de fonctionnement sur les performances du système

Pour évaluer l'impact de la température et du régime de charge/décharge sur les performances d'un système, la représentation la plus utilisée est le diagramme de Ragone. Sur ces graphiques, les valeurs de densité d'énergie (en Wh.kg⁻¹) sont tracées en fonction de la densité de puissance (en W.kg⁻¹) et les essais sont réalisés à différentes températures. Dans [122], les performances d'une LIB, d'un LIC et d'un EDLC sont comparées dans un diagramme de Ragone, présenté en Figure 2.4, pour quatre températures (45 °C, 25 °C, 0 °C et -10 °C).

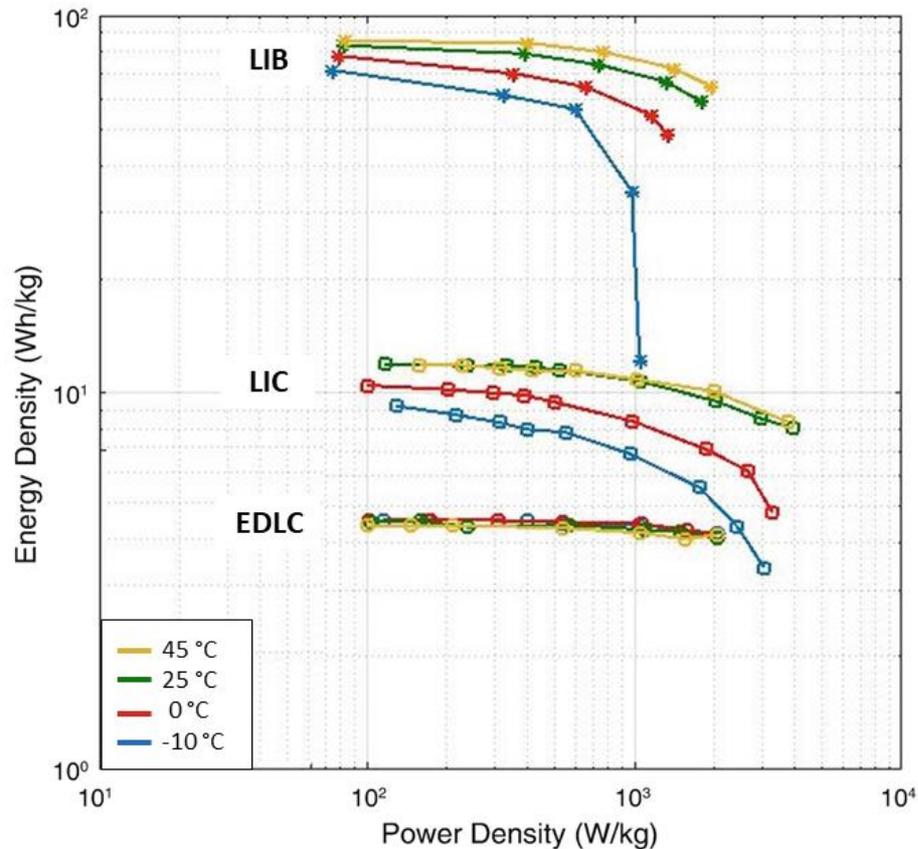


Figure 2.4 : Diagramme de Ragone à différentes températures comparant une LIB, un EDLC et un LIC [122]

Pour une densité de puissance de 100 W.kg^{-1} et une température de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, les densités d'énergies obtenues pour un EDLC, un LIC et une LIB sont respectivement 5 , 10 et 80 Wh.kg^{-1} . Pour un EDLC, une densité d'énergie de 5 Wh.kg^{-1} est obtenue quelle que soit la densité de puissance ou la température. Dans le cas d'une LIB, la diminution de la température jusqu'à $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ entraîne une diminution de la densité d'énergie à 70 Wh.kg^{-1} . Lorsque la densité de puissance la plus élevée est appliquée ($1000 - 2000 \text{ W.kg}^{-1}$), les densités d'énergie à 45 , 25 et $0 \text{ }^\circ\text{C}$ sont respectivement de 75 , 60 et 50 Wh.kg^{-1} . A $-10 \text{ }^\circ\text{C}$, une chute des performances jusqu'à 10 Wh.kg^{-1} (13% de la valeur à 100 W.kg^{-1}) est observée pour la même densité de puissance. Un comportement similaire est observé pour un LIC et une LIB. Les différences sont que les densités d'énergie diminuent lors de l'application de densités de puissance plus élevées ($2000 - 4000 \text{ W.kg}^{-1}$) dans le cas d'un LIC et la chute des performances à basse température ($-10 \text{ }^\circ\text{C}$) est moins importante puisque 50% de la valeur à 100 W.kg^{-1} est obtenue pour la densité de puissance la plus élevée.

Comme cela a été décrit dans le chapitre précédent, les LIC permettent d'atteindre des densités d'énergie supérieures à celles des EDLC mais qui restent bien inférieures à celles des LIB. Cela n'est pas précisé dans la publication, mais la batterie Li-ion étudiée doit être de type puissance vu les densités d'énergie présentées. Ces diagrammes de Ragone permettent d'observer que les performances des EDLC ne sont ni affectées par la densité de puissance imposée ni par la température. Dans les cas des LIB et des LIC, les performances sont faiblement impactées par la température à faible densité de puissance mais la chute des performances s'intensifie avec l'augmentation de la densité de puissance et également avec la diminution de la température. La diminution des performances à basse température est moins importante dans le cas d'un LIC. Cependant, la chute

importante des performances d'un LIC à forte densité de puissance et basse température aboutit à des densités d'énergie inférieures à celles d'un EDLC. L'impact de la densité de puissance, i.e. du régime de charge/décharge, et de la température est important pour les LIB et les LIC et doit être étudié dans le cas de notre système KIC.

Pour connaître l'impact de la densité de puissance et de la température d'utilisation sur le système KIC étudié, il est donc nécessaire de tracer les diagrammes de Ragone correspondants. Pour cela, cinq cycles de charge/décharge à puissance constante comprise entre 25 et 1600 $\text{W.kg}^{-1}_{\text{coeur electrochimique}}$ (dépendant de la valeur du cœur électrochimique et de la configuration de cellule) sont réalisés en configuration hybride et symétrique. La plage de tension de fonctionnement pour ces essais est comprise entre U_{max} et $U_{\text{max}}/2$, c'est-à-dire entre 3,5 et 1,75 V pour un KIC et entre 2,7 et 1,35 V pour un EDLC. La Figure 2.5 présente les diagrammes de Ragone (relatifs à la masse du cœur électrochimique) d'une cellule symétrique EDLC et d'une cellule hybride KIC à quatre températures 40, 20, 0 et -20°C .

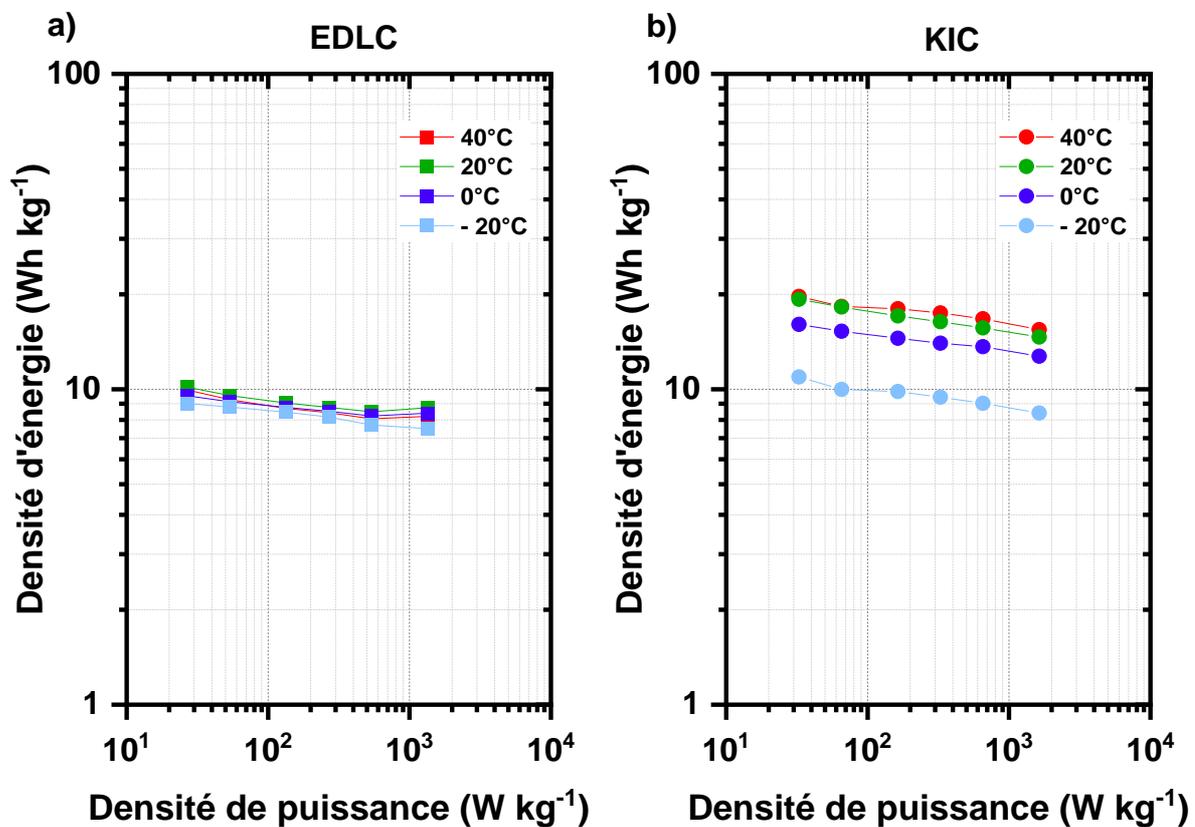


Figure 2.5 : Diagramme de Ragone (a) d'une cellule symétrique et (b) d'une cellule KIC à différentes températures (40, 20, 0 et -20°C)

Pour une cellule symétrique, les densités d'énergie obtenues sont de $10 \text{ Wh.kg}^{-1}_{\text{coeur electrochimique}}$ quelle que soit la température et descendent jusqu'à $8 \text{ Wh.kg}^{-1}_{\text{coeur electrochimique}}$ lorsque la densité de puissance augmente. La densité d'énergie d'une cellule KIC à faible densité de puissance ($30 \text{ W.kg}^{-1}_{\text{coeur electrochimique}}$) et à température ambiante (20°C) est de $19,3 \text{ Wh.kg}^{-1}_{\text{coeur electrochimique}}$. Avec la diminution de la température jusqu'à -20°C , la densité d'énergie d'une cellule KIC chute à $11 \text{ Wh.kg}^{-1}_{\text{coeur electrochimique}}$. Lorsque la densité de puissance la plus élevée est appliquée (1600 W.kg^{-1}), les densités d'énergie à 40 et 20°C diminuent à $14,5 \text{ Wh.kg}^{-1}_{\text{coeur electrochimique}}$. A 0°C et -20°C , les

densités d'énergie obtenues sont de 12,7 et 8,4 Wh.kg⁻¹ coeur électrochimique pour la même densité de puissance.

Les densités d'énergie en configuration symétrique varient très peu selon la densité de puissance et la température imposées. Une diminution de la densité d'énergie est tout de même observée lorsque la densité de puissance augmente. Ce comportement est différent de ce qui est présenté dans la littérature. Cela peut être lié aux électrodes en carbone activé utilisées. En effet, le fournisseur de l'électrode positive classe les matériaux d'électrodes en 3 catégories : haute énergie, standard, haute puissance. L'électrode que nous utilisons dans nos cellules est de type standard, ce qui pourrait expliquer les performances plus faibles à forte puissance. De plus, les densités d'énergie obtenues dans nos essais sont supérieures à celles présentées précédemment (EDLC, LIC), cependant la masse considérée pour le calcul ne doit pas être la même (le coeur électrochimique dans notre cas, probablement la cellule complète dans la littérature).

Pour la cellule KIC, les densités d'énergie sont supérieures à celles des cellules symétriques quelle que soit la densité de puissance ou la température. Cependant, la diminution de la température de fonctionnement a un impact important en configuration hybride avec une diminution des performances de l'ordre de 17 et 44 % à 0 et -20 °C, respectivement. L'augmentation de la densité de puissance a le même impact quelle que soit la température de fonctionnement, contrairement à ce qui est observé avec les LIB et les LIC. Il est important de noter que les paramètres (température, densité de puissance) des essais sont différents par rapport à ceux présentés dans la littérature. Lors de nos essais, la densité de puissance a notamment été limitée à 1600 W.kg⁻¹ coeur électrochimique par l'instrument de mesure utilisé. Or, les essais présentés précédemment pour une cellule LIC allaient jusqu'à 4000 W.kg⁻¹. Il est donc possible qu'une diminution plus importante des performances de nos cellules KIC puisse être observée à des densités de puissance plus élevées. De plus, les différences observées entre les LIC et nos cellules KIC peuvent s'expliquer par la conductivité du solvant d'électrolyte utilisé, comme illustré en Figure 2.6.

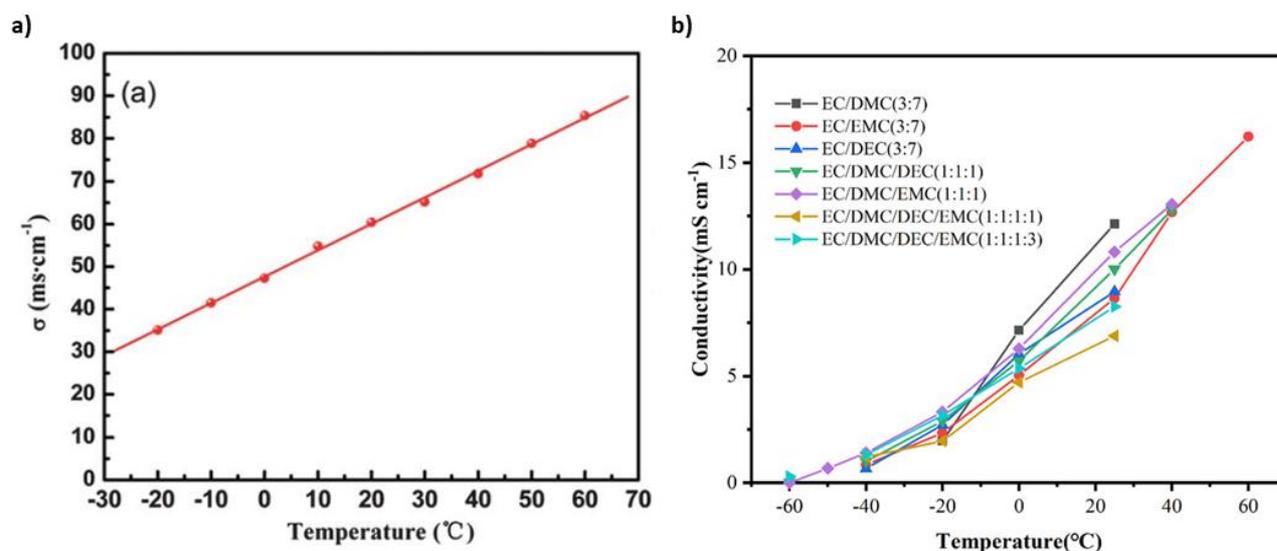


Figure 2.6 : Influence de la température sur la conductivité d'un électrolyte (a) à base d'acétonitrile [123] et (b) à base de carbonates [124]

La conductivité d'un électrolyte à base d'acétonitrile à température ambiante (20 °C) est de 60 mS.cm⁻¹ et diminue à 35 ms.cm⁻¹ à -20 °C. Un électrolyte à base de carbonates présente une

conductivité d'environ 10 et 2,5 mS.cm⁻¹ à 20 °C et -20 °C, respectivement.

L'acétonitrile, couramment utilisé comme solvant d'électrolyte dans les EDLC et également utilisé dans notre système KIC, présente une conductivité bien plus importante que les solvants utilisés (mélange de carbonates) dans les technologies à base de lithium à température ambiante et aussi à basse température. Cela contribue à expliquer les différences observées sur les diagrammes de Ragone mais également les densités de puissance plus importantes pouvant être atteintes avec les EDLC. Le sel utilisé peut également avoir un impact.

Finalement, la configuration hybride des cellules KIC permet de presque doubler les densités d'énergie obtenues à 20 °C et 40 °C par rapport aux cellules symétriques. Cependant, la diminution de la température de fonctionnement a un impact important sur les performances des cellules KIC, bien qu'il soit diminué grâce à l'utilisation de l'acétonitrile. Une amélioration des performances à basse température serait donc nécessaire pour les cellules KIC. Un changement d'électrode positive pourrait notamment être une première idée. Cependant nous n'avons pas fait de ce problème l'objectif de cette thèse.

Après avoir évalué l'impact de la température sur les performances des cellules KIC, nous nous sommes intéressés à l'autodécharge de notre système, un problème majeur dans le cas des EDLC.

3) Évaluation de l'autodécharge du système

Avec une perte de l'énergie chargée de plus de 35% en quelques jours, l'autodécharge des EDLC a été identifiée lors de l'étude bibliographique comme un paramètre à étudier pour notre système.

L'évaluation de l'autodécharge est réalisée en maintenant le système en circuit ouvert après une charge complète à 0,08 mA.cm⁻² jusqu'à 3,5 et 2,7 V pour des systèmes hybrides et symétriques respectivement. La Figure 2.7 montre l'évolution au cours du temps de la tension en circuit ouvert d'une cellule KIC et d'un EDLC à température ambiante.

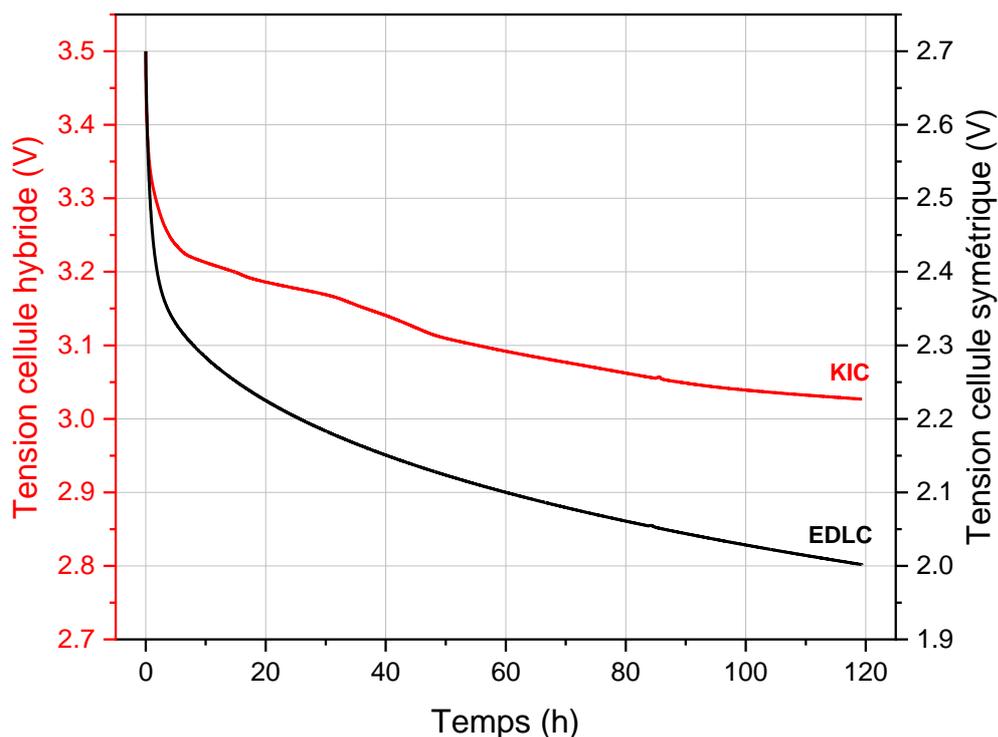


Figure 2.7 : Évolution de la tension en circuit ouvert d'une cellule KIC (en rouge) et d'une cellule EDLC (en noir) au cours du temps à température ambiante après une charge complète à $0,08 \text{ mA.cm}^{-2}$

Lorsque le système est mis en circuit ouvert, la tension de cellule chute brutalement de 2,7 à 2,25 V et de 3,5 à 3,2 V en 15 heures pour les cellules symétriques et hybrides, respectivement.

Dans le chapitre précédent, le profil d'autodécharge d'un EDLC montrait une tension de 2,3 V après 70 heures. Dans notre cas, la tension des cellules symétriques est déjà inférieure à 2,1 V après la même durée. L'autodécharge de nos cellules symétriques est donc plus importante. Comme pour les performances à haute densité de puissance, cela pourrait être dû à l'électrode positive utilisée.

L'autodécharge des cellules hybrides KIC avec une perte de 30 % de la capacité chargée est moins importante que celles des cellules symétriques EDLC avec une perte de 43 % de la capacité chargée. Les batteries Li-ion ont une autodécharge très faible (généralement $< 3 \%$ par mois de perte d'énergie à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ après une charge complète). Le remplacement d'une électrode en carbone activé par une électrode de type batterie au sein de notre système KIC permet donc de diminuer l'autodécharge. Cependant, l'autodécharge d'une cellule KIC reste importante. Il serait donc nécessaire de trouver des solutions pour stabiliser cette autodécharge importante, ce qui pourrait passer par un changement d'électrode positive. Notre attention s'est plutôt focalisée sur les performances en cyclage de notre système, présentées dans la partie suivante.

4) Performances du système KIC – Essais de vieillissement par cyclage

Des essais de vieillissement par cyclage ont été réalisés afin de comparer les performances électrochimiques en configuration hybride (KIC) et symétrique (EDLC) et d'évaluer la stabilité du système.

L'essai de cyclage consiste en des cycles de charge/décharge galvanostatique à un régime 100C/100D (16 mA.cm^{-2} , avec C la capacité de la cellule) sans pause, à température et pression

ambiantes en utilisant un banc de test de batterie Arbin. Préalablement à ces essais, cinq cycles successifs de charge/décharge galvanostatique sont réalisés à un régime de 5C/5D (0,82 mA.cm⁻²) que nous considérons comme une étape de formation. La capacité C considérée est celle de la cellule, imposée par l'électrode positive dans le cas d'un supercondensateur hybride [85], c'est-à-dire 0,16 mAh.cm⁻². Les plages de tension de fonctionnement d'une cellule KIC et d'un EDLC sont 0,5-3,5 et 0,5-2,7 V, respectivement. La densité d'énergie est obtenue pour les deux systèmes grâce à l'équation suivante :

$$E (Wh \cdot kg_{\text{cœur électrochimique}}^{-1}) = \frac{C (Ah) \times U_{\text{moyen}} (V)}{m (kg)}$$

avec C la capacité déchargée lors d'un cycle, U_{moyen} égal à 1,35 et 2,55 V pour un EDLC et un KIC et m la masse du cœur électrochimique.

La Figure 2.8 présente l'évolution de la densité d'énergie de cellules KIC et EDLC pendant 30 000 cycles de charge/décharge à 16 mA.cm⁻² avec un suivi de la tension de fonctionnement à différentes étapes du cyclage. De plus, les performances théoriques d'une cellule KIC calculées à partir de l'équation (1) sont représentées. Pour assurer la reproductibilité des résultats, les essais sont réalisés sur un lot de trois cellules pour les deux configurations. Les fluctuations brutales observées sur les courbes de cyclage ne sont pas liées au fonctionnement du système mais plutôt à des problèmes d'acquisition dus à la durée du test (environ 3/4 semaines). Il peut s'agir d'un changement dans la résistance de contact des branchements électriques, d'un changement de température dans la pièce, d'un arrêt et puis d'une relance du banc, etc.

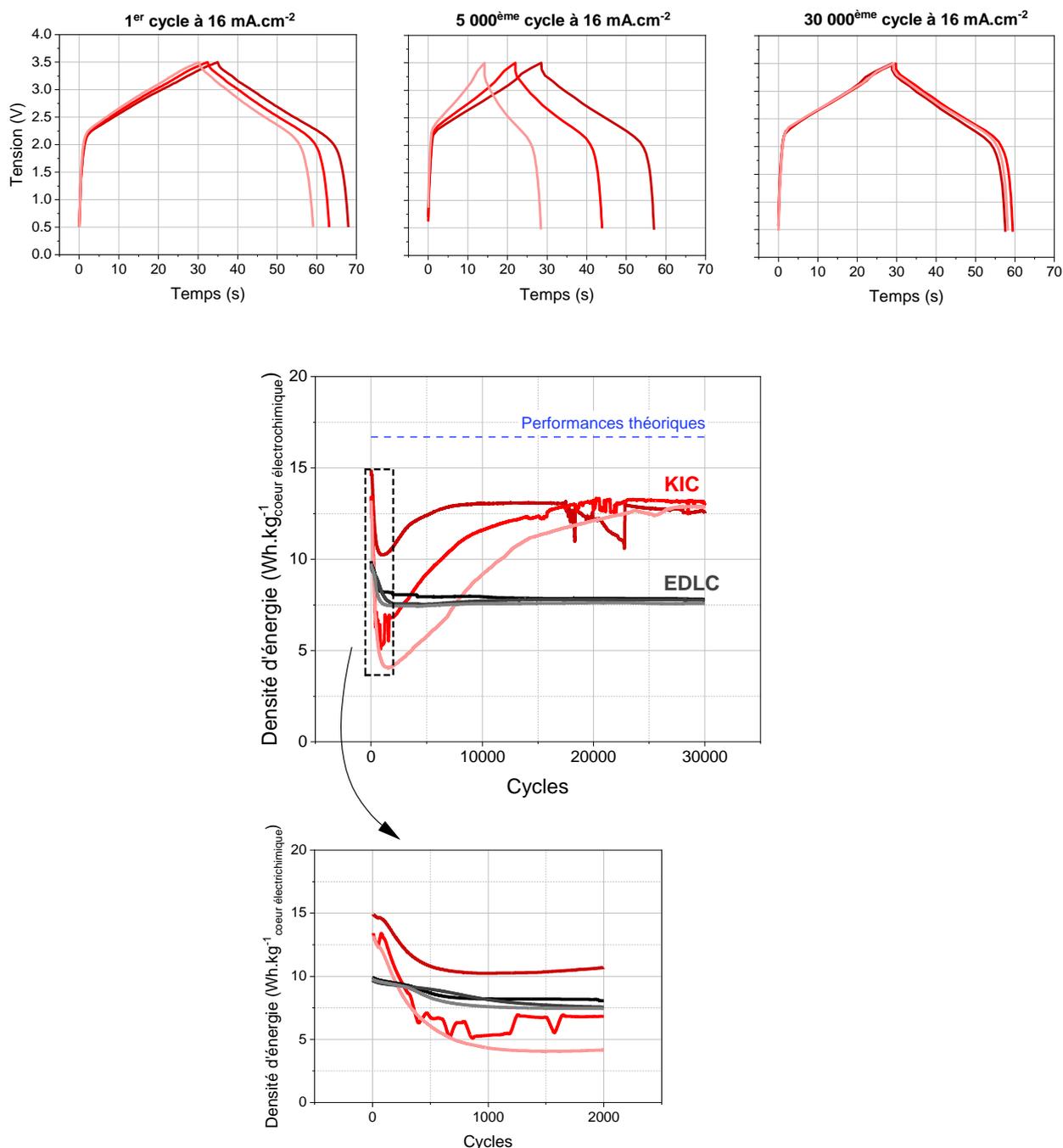


Figure 2.8 : Évolution de la densité d'énergie au cours des cycles de cellules hybrides KIC graphite/AC dans $0,8 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KPF}_6 \text{ ACN}$ (rouge) et de cellules symétriques EDLC AC/AC dans $0,8 \text{ mol.L}^{-1} \text{ TEABF}_4 \text{ ACN}$ (en noir) à un régime de charge de 16 mA.cm^{-2} pendant 30 000 cycles (au milieu), suivi des tensions de cellule lors du 1^{er}, du 5 000^{ème} et du 30 000^{ème} cycle à 16 mA.cm^{-2} (en haut) et zoom sur les premiers milliers de cycles (en bas) ($23^\circ\text{C} - 1 \text{ bar}$)

A l'application d'un régime de courant de 100C/100D, la densité d'énergie des cellules symétriques diminue légèrement puis se stabilise autour de $7,5 \text{ Wh.kg}^{-1} \text{ coeur électrochimique}$. Ce comportement est identique pour les trois cellules. Dans le cas des cellules KIC, une diminution progressive des performances est observée sur les premiers milliers de cycles de $15 \text{ Wh.kg}^{-1} \text{ coeur électrochimique}$ jusqu'à $4, 6$ ou $10 \text{ Wh.kg}^{-1} \text{ coeur électrochimique}$ selon les cellules. Une augmentation des densités d'énergie est ensuite observée jusqu'à la stabilisation des performances des trois cellules autour de $12,8 \text{ Wh.kg}^{-1} \text{ coeur électrochimique}$ après plus de 20 000 cycles. A 30 000 cycles, la densité

d'énergie disponible en pratique est 30 % inférieure à la théorie. Les résultats ne sont pas reproductibles puisque trois comportements différents sont observés pour des cellules identiques.

La chute initiale de performances est commune aux systèmes hybrides et symétriques, cependant elle est bien plus importante pour le système KIC. Pour les LIC, l'impact de l'équilibrage de la cellule sur la chute de capacité a été démontré [125] et est notamment attribué au fonctionnement de l'électrode de type batterie [126] et probablement en lien avec la formation de la SEI [127]. Concernant la remontée des performances par la suite, le phénomène de capacité induite par le cyclage a déjà été observé dans le cas des LIC avec des électrodes à base d'oxyde. Cependant, son origine est encore en débat entre une augmentation de la surface disponible permettant une contribution au stockage de charge par adsorption et la formation d'une couche de protection à la surface de l'électrode. Une augmentation de la capacité au cours du cyclage a également été observée pour des systèmes KIC. Les auteurs supposent que cela est lié à l'imprégnation de l'électrolyte au sein des électrodes [128] ou aux groupes fonctionnels et à l'activation du matériau d'électrode [129]. Ce phénomène peut expliquer une remontée des performances après quelques cycles mais semble difficilement envisageable après plusieurs milliers de cycles.

D'après les différentes références bibliographiques citées ci-dessus et celles du chapitre précédent, le comportement en cyclage de nos cellules pourrait s'expliquer par plusieurs phénomènes. La chute initiale de capacité pourrait être liée à la dégradation de l'électrolyte à cause de la large plage de tension de fonctionnement du système. A l'électrode positive, cela pourrait entraîner le blocage des pores alors que la formation de la SEI aurait lieu à l'électrode négative. De plus, l'échauffement au sein des cellules peut également causer une diminution de la capacité. Au niveau de la remontée des performances, une explication a pu être trouvée dans la littérature, celle d'une capacité induite par le cyclage déjà observée pour les LIC. Pour ce phénomène, nous émettons une autre hypothèse. Si une SEI est formée à la surface de l'électrode négative de notre système KIC, son évolution au cours du temps pourrait avoir un impact sur les performances des cellules.

Pour conclure, la configuration hybride des cellules KIC permet donc d'obtenir un gain en terme de densité d'énergie de 60 % par rapport aux systèmes symétriques, grâce à l'élargissement de la plage de tension de fonctionnement. Cependant, les performances en cyclage se caractérisent par un profil non monotone ainsi qu'une non-reproductibilité des résultats entre cellules identiques. De plus, une marge de progression est encore possible pour atteindre des densités d'énergies plus élevées.

Ces premiers résultats ont permis de mettre en évidence les verrous liés à la technologie KIC étudiée au cours de cette thèse. Ces verrous sont :

- Une diminution importante des performances à basse température
- Une autodécharge élevée
- Un comportement non monotone en cyclage ainsi qu'une disparité des résultats pour des cellules identiques

Durant cette thèse, nous avons choisi de focaliser notre attention sur le comportement en cyclage. Le principal objectif de cette thèse est de comprendre le fonctionnement du système KIC grâce aux différentes techniques de caractérisations identifiées lors de l'étude bibliographique. Grâce à ce travail de compréhension, des performances stables et reproductibles pourraient être atteintes, prérequis à l'amélioration des performances à froid et la maîtrise de l'autodécharge.

Les premiers résultats en cyclage ont permis d'affiner les caractérisations à réaliser sur le

système KIC. L'analyse du protocole de formation et la détermination de la plage de stabilité de l'électrolyte utilisé dans notre système sont nécessaires pour maîtriser la décomposition de l'électrolyte. De plus, une étude de l'évolution de la SEI au cours du cyclage pourrait permettre d'évaluer l'efficacité du protocole de formation et l'influence de la SEI sur les performances du système. Les parties suivantes sont consacrées à la description des différentes caractérisations réalisées sur nos cellules KIC afin de comprendre le comportement observé en cyclage.

II. Étape de formation et première hypothèse pour expliquer les performances du système KIC

Pour minimiser la perte de capacité initiale et assurer leur bon fonctionnement à long terme, le protocole de formation est une étape essentielle dans la fabrication des batteries Li-ion. Pour les KIB, nous n'avons pas identifié de publication sur le protocole de formation des cellules. Cependant la conception d'interfaces plus stables est un point clé de leur développement et cela peut être réalisé grâce à la détermination d'un protocole de formation adapté. Dans le cas des LIC, une étape de formation permet d'atteindre un potentiel stable à l'électrode négative ce qui aboutit à un fonctionnement presque idéal du système par la suite. Pour comprendre le comportement en cyclage, il est donc intéressant d'étudier le protocole de formation des cellules KIC. Dans cette partie, nous décrivons l'étape de formation réalisée sur les cellules au début de cette thèse et lors des projets précédents. Nous poursuivons ensuite sur la première hypothèse pour expliquer les performances instables en cyclage ce qui conduit à des essais pour déterminer la plage de stabilité de fonctionnement du solvant utilisé pour l'électrolyte de nos cellules.

1) Description du protocole de formation – Formation à 5C

Initialement, le protocole de formation utilisé pour le système KIC consiste en cinq cycles successifs de charge/décharge galvanostatique à $0,82 \text{ mA.cm}^{-2}$ (5C, avec C la capacité de la cellule) entre 0,5 et 3,5 V à température ambiante. La Figure 2.9 présente la tension de la cellule en fonction du temps pendant les cycles de formation.

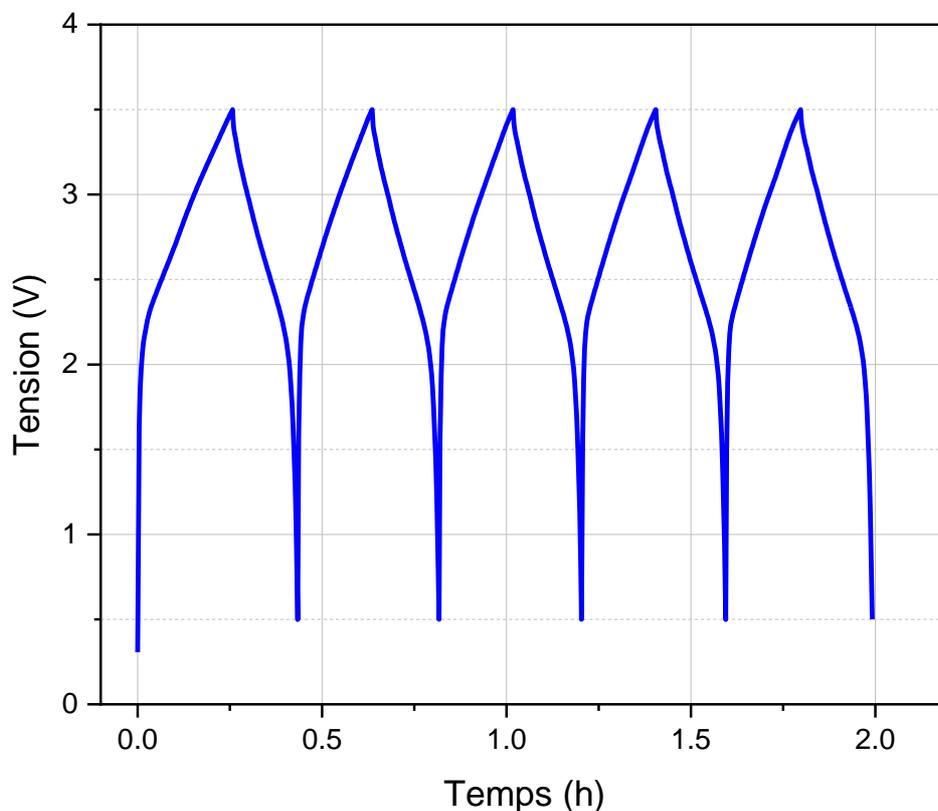


Figure 2.9 : Cycles de charge/décharge galvanostatique à $0,82 \text{ mA.cm}^{-2}$ (régime de 5C) d'une cellule hybride KIC graphite/AC

La courbe se découpe en deux parties. Tout d'abord, une augmentation rapide de la tension est observée entre 0,5 et 2,2 V. Un profil triangulaire est ensuite observé entre 2,2 et 3,5 V.

Les deux phénomènes de stockage de charge se produisant au niveau des électrodes négative et positive expliquent la forme de la courbe. L'augmentation rapide de la tension est liée à la chute de potentiel de l'électrode négative de graphite. Le changement de pente a lieu lorsque cette électrode atteint un pseudo-plateau, le profil typique d'un comportement capacitif de l'électrode positive en carbone activé est alors observé.

Les capacités obtenues pendant ces cycles de formation à 5C sont présentées en Figure 2.10.

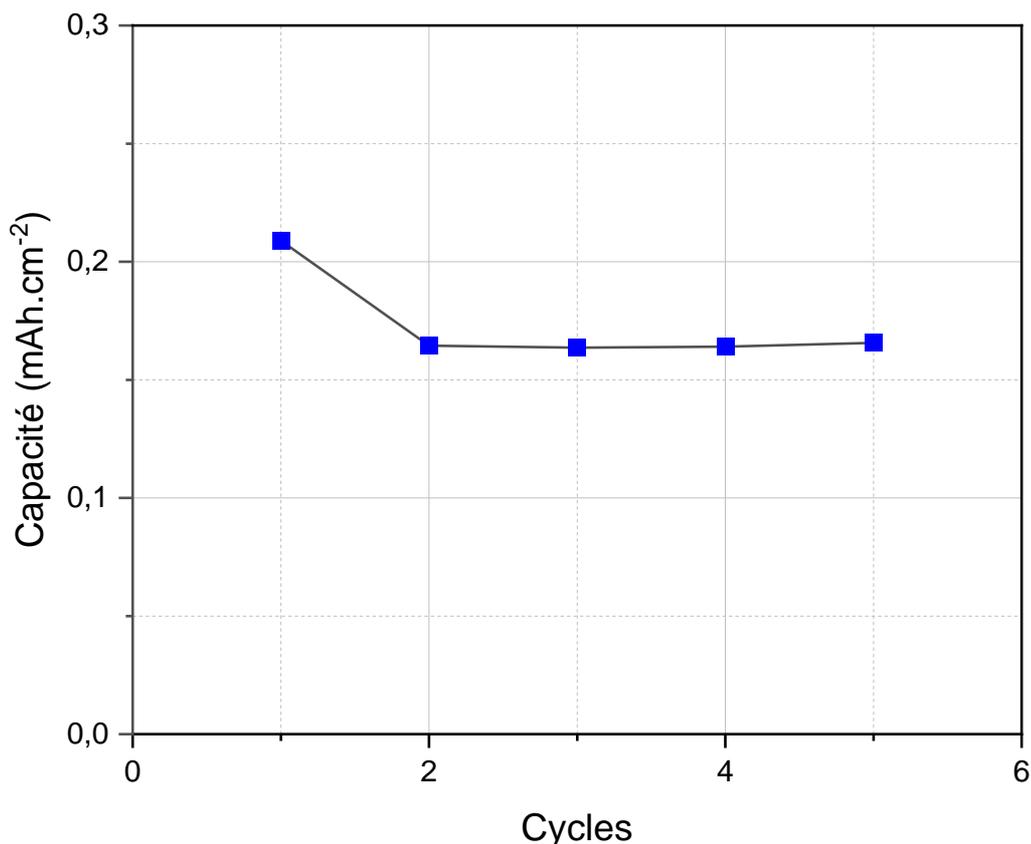


Figure 2.10 : Capacités obtenues au cours des cinq cycles de formation à 5C

Lors du premier cycle, une capacité de 0,21 mAh.cm⁻² est obtenue. La capacité des cycles suivants est d'environ 0,16 mAh.cm⁻².

La différence entre la capacité du premier et du deuxième cycle rend compte d'une perte de capacité importante. Cette capacité est probablement perdue lors de la formation de la SEI à la surface de l'électrode négative. Mise à part la capacité du premier cycle, la capacité moyenne obtenue pendant les cycles de formation est de 0,16 mAh.cm⁻². A partir de cette valeur et en supposant que le potassium immobilisé l'est en-dehors du graphite, il est possible de calculer le stade d'intercalation atteint et donc estimer le potentiel de l'électrode négative.

En convertissant la capacité en coulomb (1 C = 0,28 mAh) et en utilisant la constante de Faraday (96 500 C.mol⁻¹), la quantité d'ions échangés donc d'ions K⁺ intercalés peut être calculée. La valeur obtenue est de 7,4.10⁻⁵ mol. L'électrode négative contient 42,7 milligrammes de graphite, c'est-à-dire 3,6 mmol de carbone, cela correspond donc à un stade d'intercalation KC₄₈.

En utilisant les données présentées dans le chapitre précédent [104], le potentiel de l'électrode négative de notre système KIC serait proche de 0,4 V vs. K^+/K , i.e. 0,5 vs. Li^+/Li . Les résultats présentés dans l'étude bibliographique sur les EDLC placent le potentiel de réduction d'un électrolyte à base de propylène carbonate ou d'acétonitrile à 1,5 V vs. Li^+/Li [23]. La stabilité de l'électrolyte dans notre système peut alors être remise en cause. Des mesures visant à déterminer la plage de stabilité de l'électrolyte des cellules KIC ($0,8 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KPF}_6$ dans l'acétonitrile) ont été réalisées et les résultats sont présentés dans la partie suivante.

2) Détermination de la fenêtre de stabilité électrochimique de l'acétonitrile

Il est important que le fonctionnement d'un système électrochimique ne se situe pas en dehors de la plage de stabilité électrochimique du ou des solvant(s) utilisé(s) au niveau de l'électrolyte, pour ne pas engendrer de dégradations telles que la réduction ou l'oxydation de l'électrolyte.

Afin de déterminer si des dégradations ont lieu au sein des KIC, il est donc nécessaire de connaître la fenêtre de stabilité de l'acétonitrile. Au sein d'un montage à trois électrodes (Figure 2.11a) composé d'une électrode de travail en carbone vitreux, d'une électrode de référence Ag^+/Ag et d'une contre électrode en platine, la technique de voltampérométrie cyclique avec un balayage de 50 mV.s^{-1} est utilisée pour déterminer cette plage de stabilité. Les résultats calculés vs. K^+/K afin de se situer dans le cas de notre étude sont présentés en Figure 2.11b.

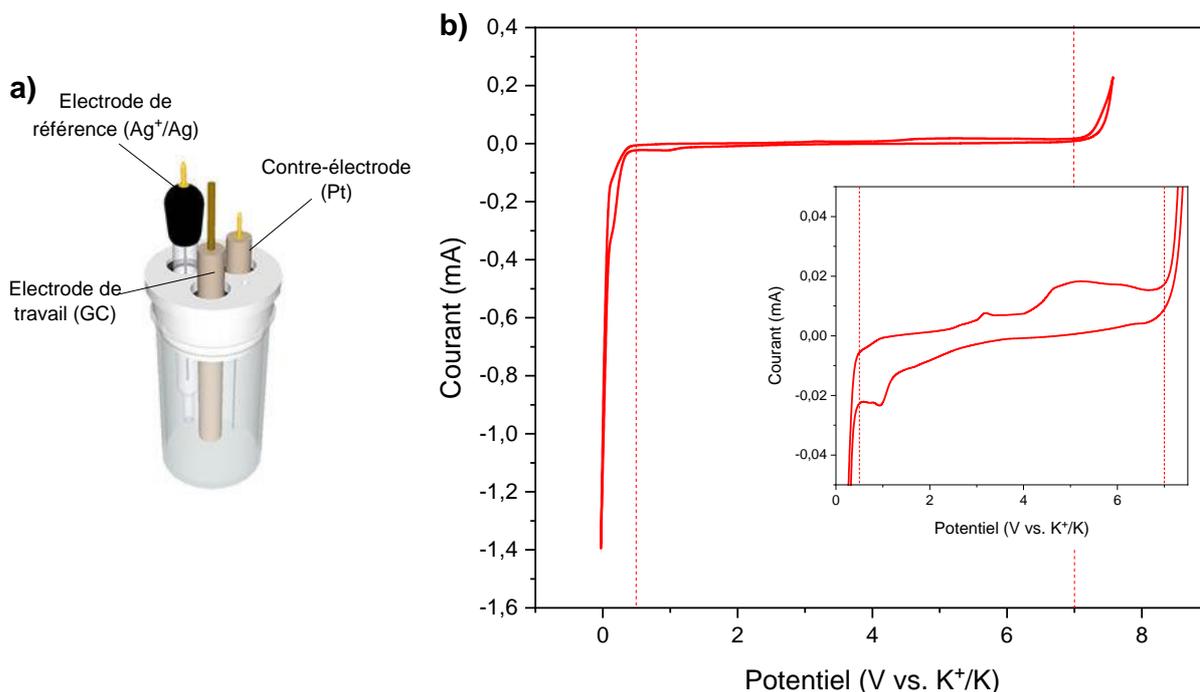


Figure 2.11 : (a) Montage à 3 électrodes utilisé pour les mesures, (b) Fenêtre de stabilité électrochimique de l'acétonitrile (WE = GC, RE = Ag^+/Ag , CE = Pt) pour une solution à $1,0 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KPF}_6$ (50 mV.s^{-1})

Un front de réduction est observé à partir de 0,5 V vs. K^+/K alors qu'un front d'oxydation est observé à partir de 7 V vs. K^+/K . Un faible courant de réduction est également observé à 1 V vs. K^+/K .

Grâce à ces mesures, nous définissons la limite inférieure de la stabilité électrochimique de

l'acétonitrile à 0,5 V vs. K^+/K alors que la limite supérieure s'étend jusqu'à 7 V vs. K^+/K .

Contrairement à ce qui est présenté dans la littérature, la fenêtre de stabilité de notre électrolyte s'étend jusqu'à 0,5 vs. K^+/K . Nous connaissons désormais la fenêtre de stabilité de l'électrolyte utilisé au sein des cellules.

Au regard des résultats précédents, le potentiel de travail de l'électrode négative pourrait être un problème s'il s'approche et descend en-dessous de 0,5 V vs. K^+/K lors de l'intercalation du potassium. Cela pourrait entraîner des dégradations importantes dans le système et peut être expliquer le comportement instable en cyclage. Il faut donc déterminer les plages de potentiel de fonctionnement de chaque électrode ce qui nécessite une électrode de référence.

III. Nécessité d'une électrode de référence à intégrer au système KIC

La choix d'une électrode de référence pour un système nécessite de prendre en considération plusieurs critères. Une électrode de référence ne doit réagir avec aucun composant du système étudié et préférentiellement contenir un ion commun au système. De plus, l'électrode de référence doit présenter un potentiel stable et connu, permettant de connaître à chaque instant le potentiel de chacune des électrodes positive et négative au sein d'une cellule. L'électrode de référence la plus couramment utilisée dans les batteries Li-ion est le lithium métallique. Les autres métaux tels que le sodium et le potassium présentent généralement des potentiels beaucoup plus instables que le lithium, ce qui les rend difficiles à utiliser comme référence [130]. De plus, la réaction spontanée de dissolution entre le potassium métallique et l'acétonitrile rend son utilisation impossible comme électrode de référence au sein du système KIC étudié.

Cette partie se découpe en trois étapes : la recherche d'une électrode de référence adaptée au système KIC, la validation du matériau d'électrode identifié dans des systèmes symétriques et l'utilisation de cette référence dans des systèmes KIC à trois électrodes au format sachet souple.

1) Recherche d'une électrode de référence compatible

a. Blanc de Prusse

Nous avons cherché des électrodes avec un ion commun, K^+ ou PF_6^- , présentant un plateau de potentiel. Dans un premier temps, le Blanc de Prusse $K_2MnFe(CN)_6$ a été identifié comme un candidat à tester. En effet, ce matériau utilisé comme électrode positive de batterie K-ion présente deux plateaux de charge/décharge distincts à 4,1/3,9 V et 3,6/3,2 V vs. K^+/K (Figure 2.12) grâce à l'extraction/insertion de deux ions K^+ [131].

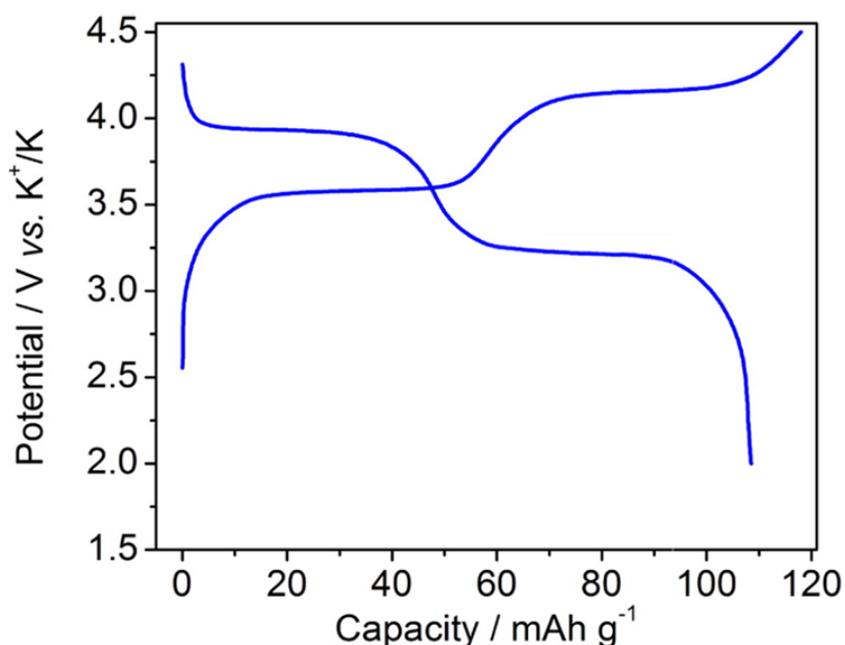


Figure 2.12 : Profil de charge/décharge d'une électrode de Blanc de Prusse face à K métal dans 0,8 mol.L⁻¹ KPF₆ PC

Pour tester le matériau, des piles boutons ont été réalisées. Ce format de cellule est schématisé

en Figure 2.13.

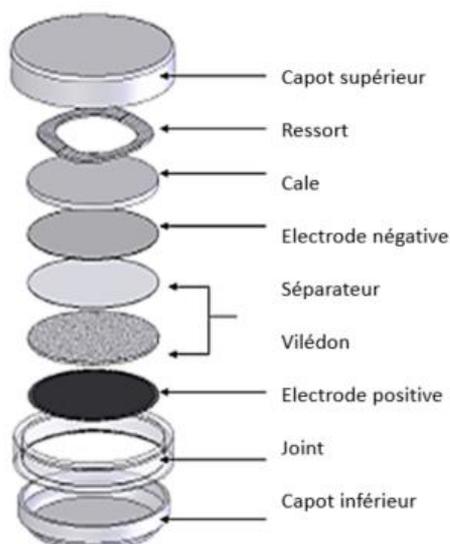


Figure 2.13 : Schématisation et composition d'une cellule au format pile bouton

Des piles boutons graphite/Blanc de Prusse dans $1,0 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KPF}_6 \text{ EC/DMC}$ ont été assemblées. La Figure 2.14a montre la tension de la cellule en fonction du temps pendant une charge/décharge galvanostatique à un régime de C/10 sur une fenêtre de tension de 2 à 4,2 V.

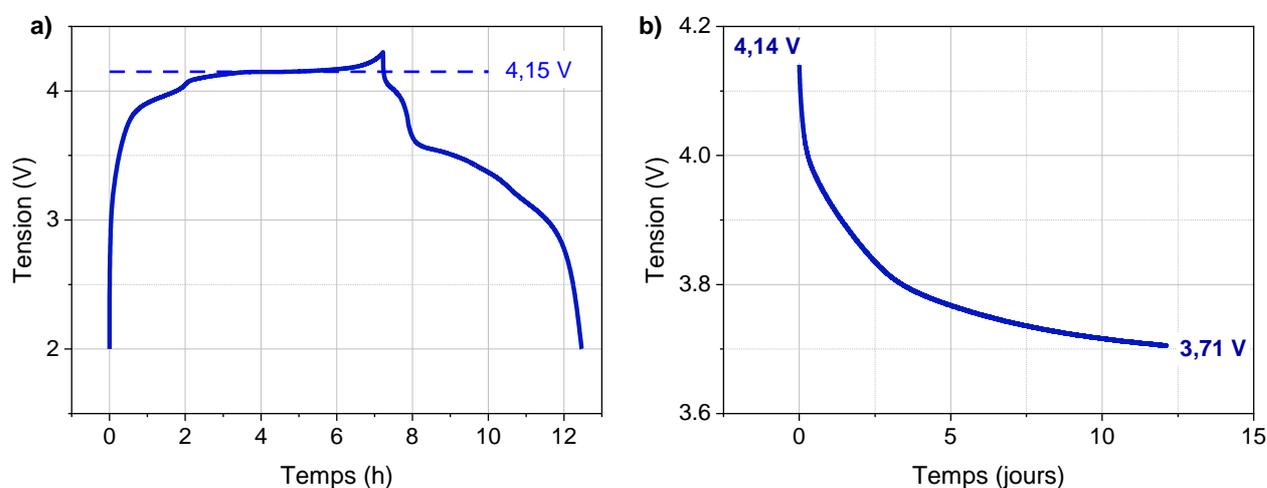


Figure 2.14 : a) Profil de charge/décharge galvanostatique à C/10 d'une pile graphite/blanc de Prusse dans $1,0 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KPF}_6 \text{ EC/DMC}$, b) Courbe d'autodécharge de la cellule à partir du plateau à 4,15 V

Lors de la charge, un plateau est observé à 4,15 V. L'essai suivant consistait donc à charger la cellule jusqu'à cette tension puis de la laisser en circuit ouvert. La Figure 2.14b présente la courbe d'autodécharge de la cellule ayant réalisé cet essai. L'autodécharge de la cellule est importante et non linéaire ce qui ne permet pas d'avoir une référence. Cependant il est difficile d'associer cette autodécharge à l'électrode de blanc de Prusse ou à celle de graphite puisque l'intercalation du potassium reste assez faible. L'électrode négative ne se trouve donc pas sur un plateau de potentiel. Pour espérer utiliser le Blanc de Prusse comme matériau d'électrode de référence, il faudrait utiliser du potassium métal. Cependant, la haute réactivité du potassium métal rend la réalisation des cellules

complexe et sans assurance de résultats. Nous avons donc préféré chercher un autre matériau.

b. PTMA

Dans un second temps, le poly(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy-4-yl) (PTMA) a alors été identifié comme candidat. Ce matériau utilisé comme composant de batterie organique présente un profil de potentiel plat à une valeur moyenne de 3,6 V vs. Li⁺/Li (Figure 2.15) grâce à l'insertion/extraction de l'ion PF₆⁻ [132].

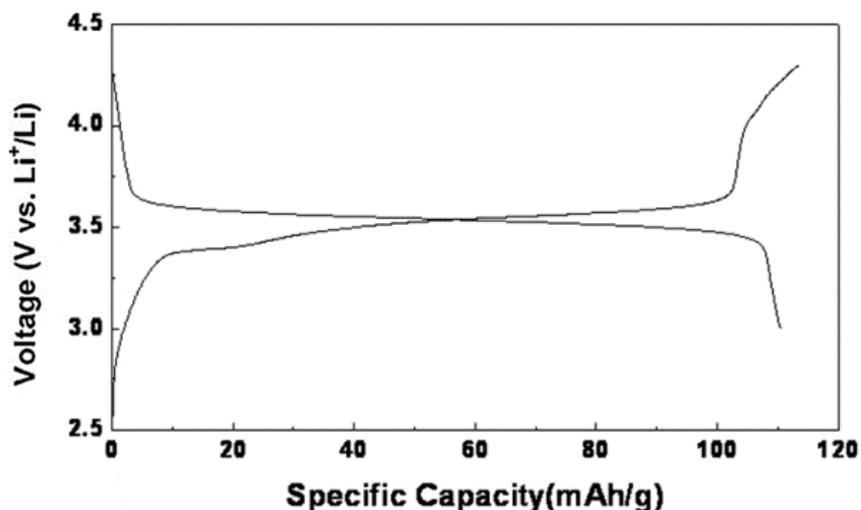


Figure 2.15 : Profil de potentiel de charge/décharge d'une électrode de PTMA face à Li métal dans 1,0 mol.L⁻¹ LiPF₆ EC/DMC

La préparation de l'électrode de référence de PTMA est réalisée dans une pile bouton lithium métal/PTMA dans un mélange de carbonates comprenant du diméthyl-carbonate (DMC) et le sel LiPF₆. Un protocole de charge est appliqué à la cellule afin d'atteindre le plateau de potentiel à 3,6 V vs. Li⁺/Li comme présenté en Figure 2.16.

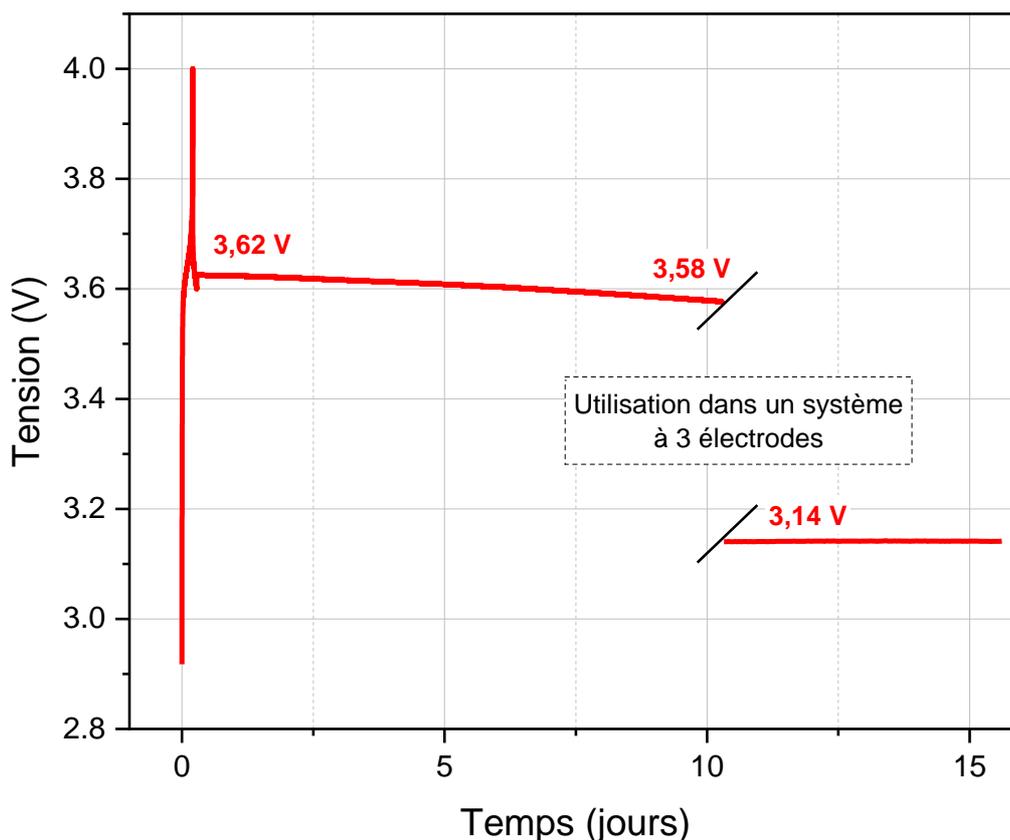


Figure 2.16 : Préparation de l'électrode de référence en PTMA (charge à C/5 jusqu'à 4V – décharge jusqu'à 3,6 V – OCV pendant plusieurs jours) et vérification du potentiel de l'électrode de PTMA après utilisation dans un système à 3 électrodes

L'électrode de PTMA est chargée à un régime de C/5 jusqu'à 4 V puis déchargée au même régime jusqu'à 3,6 V. La cellule est ensuite maintenue en circuit ouvert pendant plusieurs jours afin de vérifier la stabilité du potentiel de l'électrode. Après 10 jours en OCV, la tension de la cellule a diminué de seulement 0,04 V ce qui prouve la stabilité du potentiel de l'électrode de PTMA.

Suite à la préparation de l'électrode de PTMA, des cellules KIC à 3 électrodes ont été assemblées, ce qui a fait l'objet d'un dépôt de brevet. Cependant, la vérification du potentiel de l'électrode de PTMA dans une pile face à du lithium métal a montré une dérive de 0,44 V (Figure 2.16) après l'utilisation dans un système à 3 électrodes. Ce problème de stabilité dans le temps empêche le suivi des potentiels des électrodes du système KIC au cours du cyclage avec une électrode de référence en PTMA.

c. LiFePO₄ (LFP)

Nous avons finalement décidé d'essayer d'utiliser une électrode de LFP comme référence, bien qu'elle ne contienne pas d'ion commun avec notre système KIC. Connu dans le cadre de la réalisation d'électrodes positives de batteries Li-ion et également d'électrode de référence, le matériau LFP présente un plateau de potentiel à 3,4 V vs. Li/Li⁺ (Figure 2.17) grâce à l'insertion/extraction de l'ion Li⁺ [133].

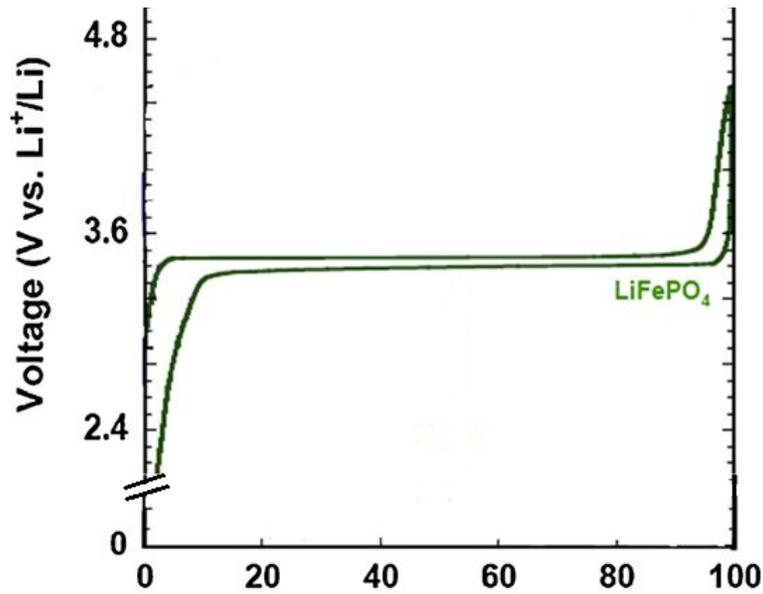


Figure 2.17 : Profil de potentiel de charge/décharge d'une électrode de LFP face au Li métal

Pour la préparation de l'électrode de référence de LFP, un programme de charge a été appliqué à des cellules graphite/LFP dans un mélange de carbonates et du sel LiPF_6 , comme présenté en Figure 2.18.

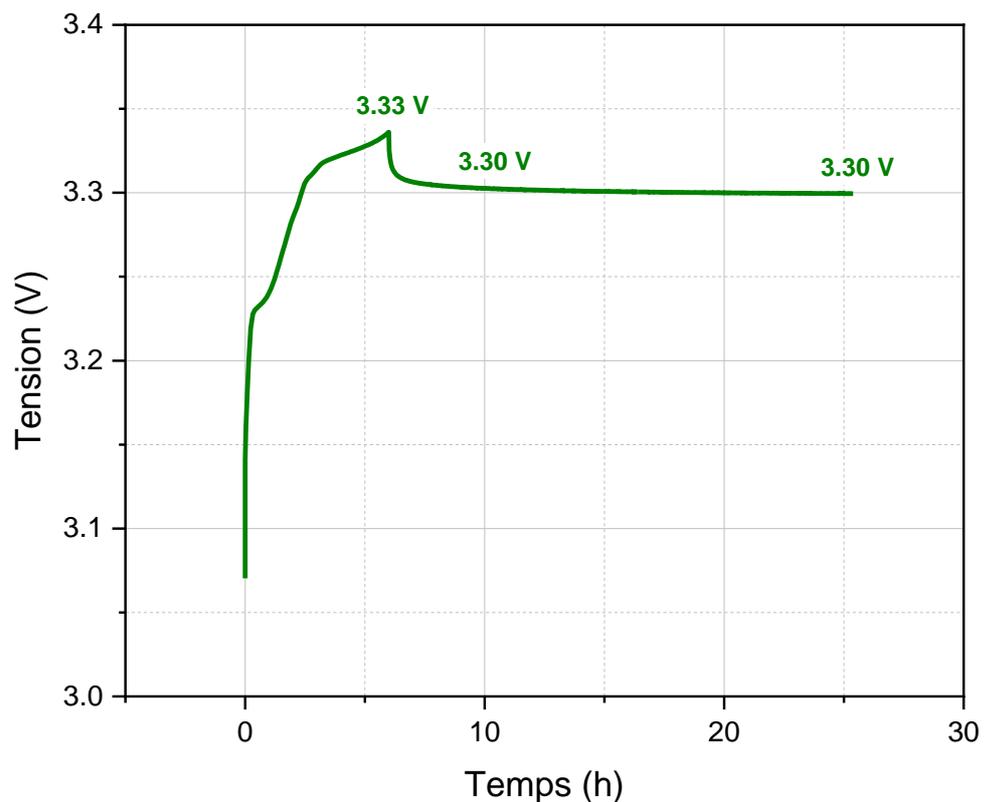


Figure 2.18 : Profil de charge à régime de C/10 d'une cellule graphite/LFP suivi d'une étape d'OCV

L'électrode de LFP est délithiée via une charge de la cellule pendant 6 heures à un régime de C/10, ce qui aboutit à une tension de 3,33 V. Après plusieurs heures à l'OCV, le plateau de potentiel à 3,4 V vs. Li^+/Li , c'est-à-dire 3,3 V pour la tension de cellule, est atteint. La cellule est ensuite maintenue en circuit ouvert pendant plusieurs heures afin de vérifier la stabilité du potentiel de

l'électrode. Le potentiel de l'électrode est stable puisqu'aucune variation n'est observée pendant 15 heures en circuit ouvert (Figure 2.18). Le potentiel de l'électrode de LFP est donc stable dans le temps, une qualité indispensable pour une électrode de référence.

Par la suite, la cellule est démontée en boîte à gants pour récupérer l'électrode de LFP qui est rincée à la DMC afin de nettoyer la porosité de l'électrode des sels présents puis découpée pour obtenir des échantillons d'environ 0,5 cm². La réalisation du montage à trois électrodes est ensuite effectuée au format sachet souple en salle anhydre comme précédemment décrit en ajoutant l'électrode de référence entre les deux électrodes de travail. Une schématisation de cette cellule est représentée en Figure 2.19 en configuration hybride graphite/AC.

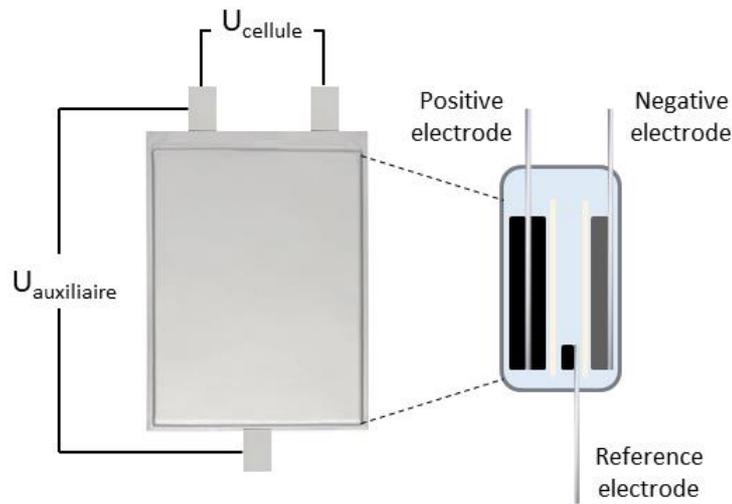


Figure 2.19 : Schématisation présentant la composition d'une cellule à 3 électrodes

L'électrode de référence masque une partie de la surface des électrodes ce qui peut avoir une influence sur les performances des cellules. Lors d'un cycle à 5C, une capacité de 0,184 mAh.cm⁻² est obtenue pour une cellule sans électrode de référence, alors qu'une cellule à 3 électrodes atteint une capacité de 0,179 mAhcm⁻². L'impact de la présence de l'électrode de référence au sein des cellules est donc faible.

Grâce à la mesure de la tension de cellule et de la tension d'une voie auxiliaire branchée entre l'électrode positive et l'électrode de référence telle que représentée sur la Figure 2.19, la contribution de chaque électrode aux performances des cellules symétriques EDLC et hybrides KIC ont pu être déterminées de la façon suivante (avec U des tensions et E des potentiels) :

$$U_{auxiliaire} = E_{positive} - E_{LFP} \rightarrow E_{positive} = U_{auxiliaire} + E_{LFP}$$

$$U_{cellule} = E_{positive} - E_{négative} \rightarrow E_{négative} = E_{positive} - U_{cellule}$$

Pour valider l'utilisation de l'électrode de LFP comme référence, nous avons tout d'abord réalisé des systèmes à 3 électrodes en configuration symétrique. Les résultats sont présentés dans la partie suivante.

2) Validation de la référence – Utilisation dans des systèmes symétriques

Des cellules à trois électrodes en configuration symétrique AC/AC ont été réalisées afin d'évaluer la stabilité de l'électrode de référence au cours du temps. En effet, les électrodes d'un EDLC fonctionnent sur une plage de potentiel stable au cours du temps alors que ce n'est pas forcément le cas pour les supercondensateurs hybrides [16]. Pour évaluer également la compatibilité de l'électrode de référence avec le potassium et l'acétonitrile, l'électrolyte utilisé dans les cellules symétriques est $0,8 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KPF}_6 \text{ ACN}$ puisque nous avons pu constater que les performances sont comparables quel que soit l'électrolyte ($1,6 \text{ mAh}$ avec $0,8 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KPF}_6 \text{ ACN}$ et $2,0 \text{ mAh}$ avec $0,8 \text{ mol.L}^{-1} \text{ TEABF}_4 \text{ ACN}$ pour un régime de 100C).

Nous avons pu observer que l'électrode de référence ne permet pas de visualiser les fluctuations des potentiels lors de régimes de charge/décharge élevés comme ceux appliqués lors des essais de cyclage. La vérification des potentiels des électrodes nécessite donc la réalisation de cycles à des régimes plus faibles (entre 5C et $\text{C}/2$).

Les essais réalisés consistent en une alternance de cycles à 16 mA.cm^{-2} et de cycles à $0,08 \text{ mA.cm}^{-2}$. La capacité au cours du cyclage et les potentiels de chaque électrode lors des cycles à faible courant sont présentés en Figure 2.20. Pour assurer la reproductibilité des résultats, les essais ont été réalisés sur un lot de trois cellules mais pour plus de lisibilité les résultats d'une seule cellule sont présentés.

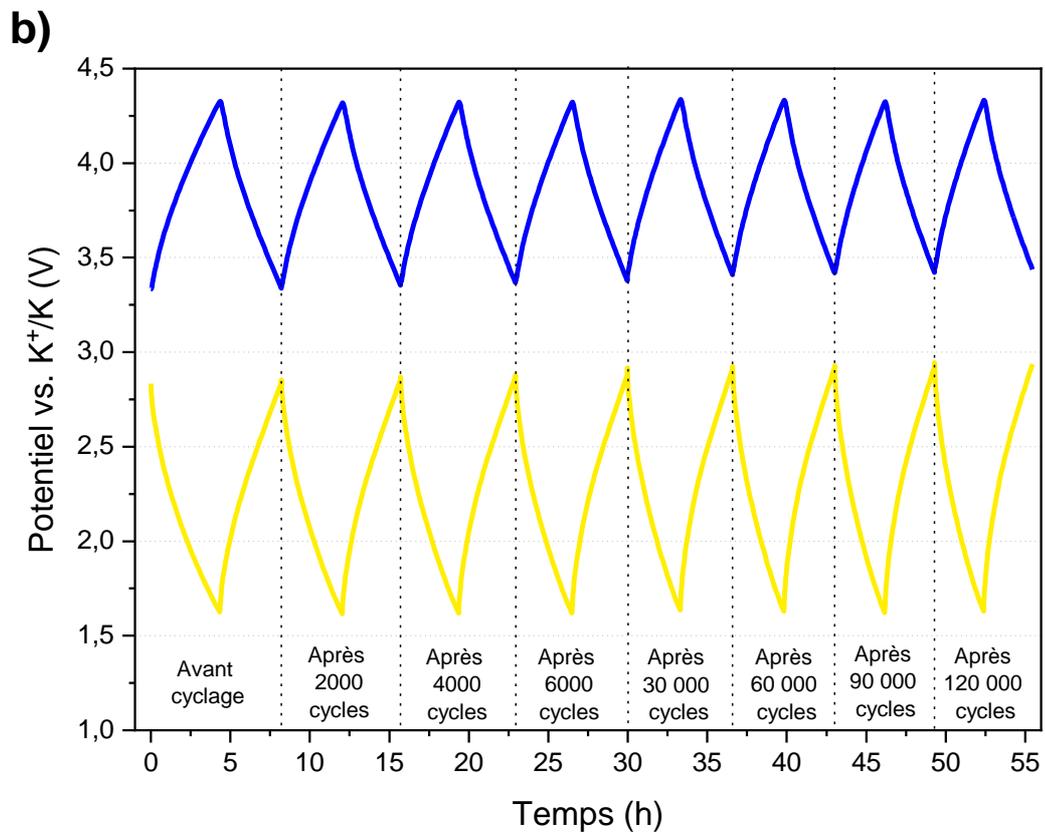
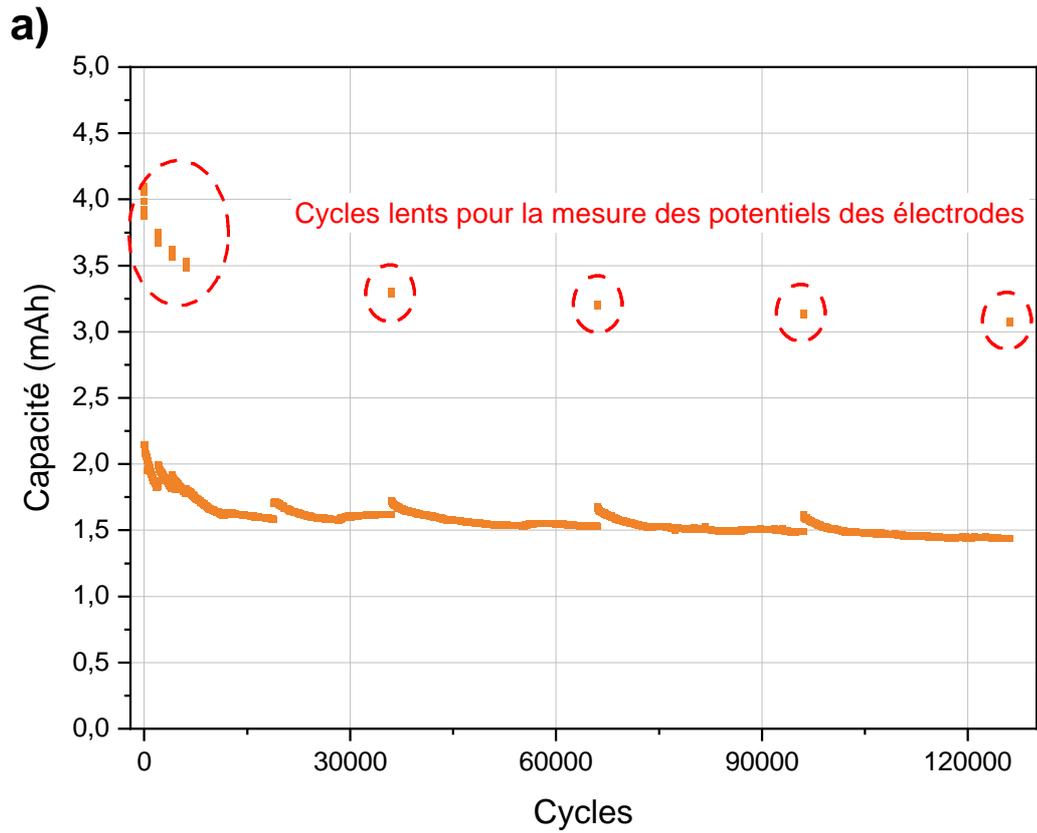


Figure 2.20 : (a) Évolution de la capacité d'une cellule symétrique au cours des cycles alternant entre $0,08$ et 16 mA.cm^{-2} et (b) évolution des potentiels des électrodes positive et négative lors des cycles à $0,08 \text{ mA.cm}^{-2}$ mesurés avec une électrode de référence LFP ($23 \text{ }^\circ\text{C} - 1 \text{ bar}$)

Un profil triangulaire est observé pour chaque électrode. Les plages de potentiel de fonctionnement sont entre 3,33 et 4,32 V pour l'électrode positive et entre 2,83 et 1,63 V pour l'électrode négative. Un décalage des potentiels de 0,1 V est observé après 120 000 cycles.

Le profil triangulaire est caractéristique du stockage de charge capacitif d'un EDLC. La dissymétrie observée entre la plage de fonctionnement des électrodes positive et négative est liée à la différence de taille des ions K^+ et PF_6^- [134]. Le potentiel de chaque électrode est stable dans le temps vu le faible décalage observé. De plus, une vérification du potentiel de l'électrode de référence a été effectuée en démontant puis assemblant des piles boutons lithium métal/LFP, le résultat obtenu est présenté sur la Figure 2.21.

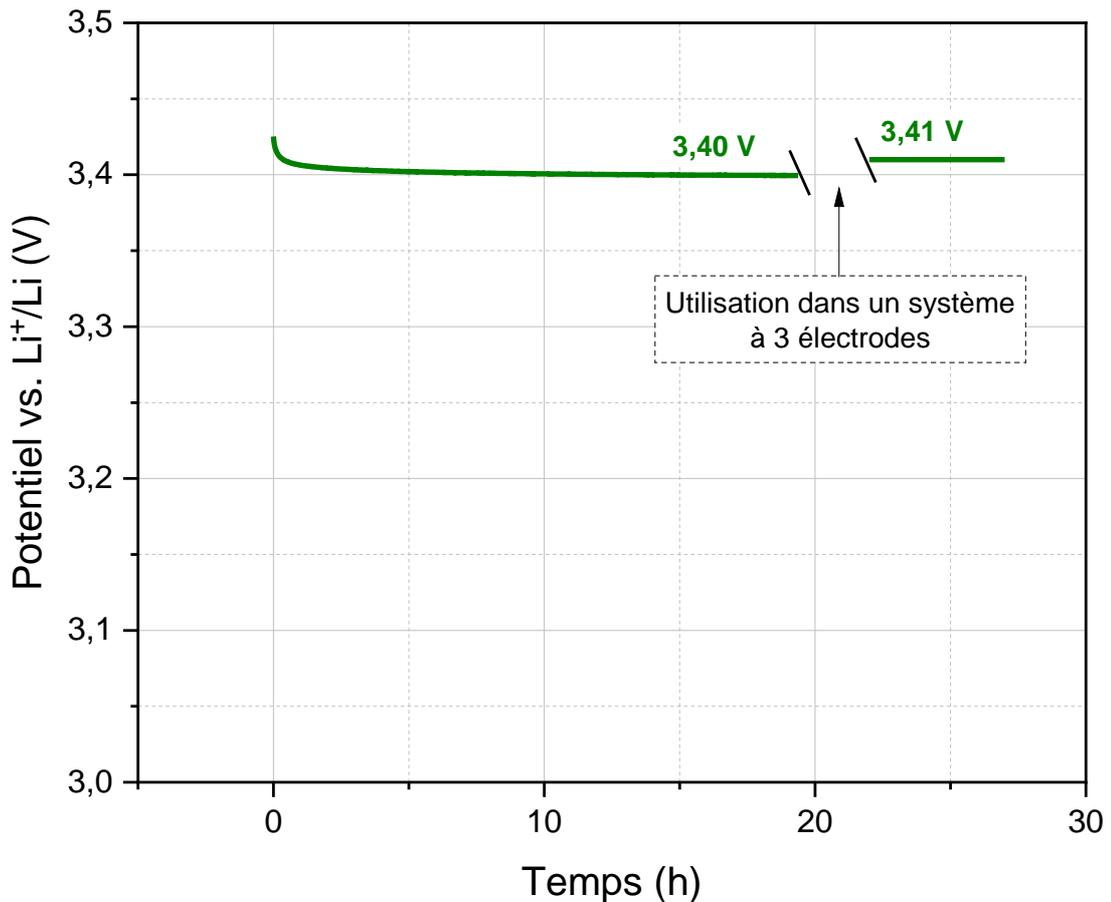


Figure 2.21 : Potentiel de l'électrode de référence LFP avant (dans une cellule graphite/LFP) et après (dans une pile bouton lithium métal/LFP) son utilisation dans un système à 3 électrodes

Avant d'utiliser la référence dans un système à 3 électrodes, le potentiel de l'électrode de LFP est estimé à 3,40 V vs. Li^+/Li à partir de la tension de cellule graphite/LFP de 3,30 V et en considérant une électrode négative à un potentiel de 0,1 V. Le potentiel de l'électrode après son utilisation est de 3,41 V.

La différence de potentiel de 0,01 V mesurée avant et après utilisation dans des cellules à 3 électrodes prouve la stabilité de l'électrode de référence et également sa compatibilité avec le potassium et l'acétonitrile. L'électrode de référence LFP peut donc être utilisée dans notre système KIC.

3) Utilisation de l'électrode de référence LFP dans notre système KIC

Après ces différentes vérifications, l'électrode de référence LFP peut être utilisée au sein des cellules KIC pour savoir si le potentiel de l'électrode négative descend en-dessous de la limite de stabilité de l'acétonitrile. Pour cela, nous avons tout d'abord étudié le potentiel de chaque électrode lors de l'étape de formation. La Figure 2.22 présente la tension de cellule et les potentiels des électrodes positive et négative en fonction du temps lors du premier cycle de formation à $0,82 \text{ mA.cm}^{-2}$.

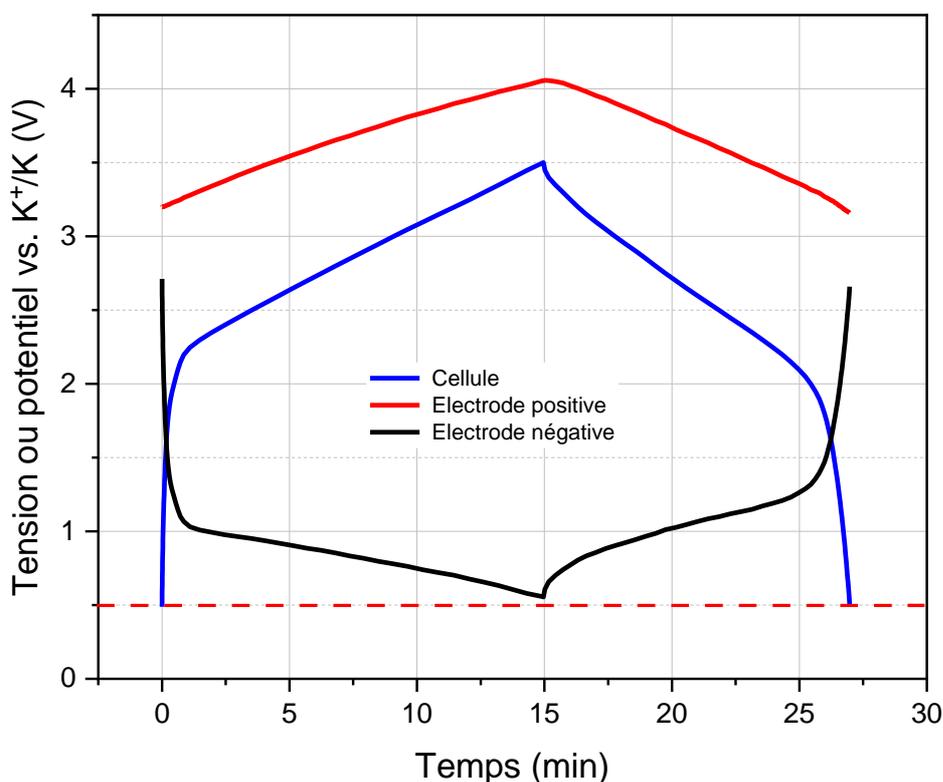


Figure 2.22 : Évolution de la tension de cellule et des potentiels des électrodes positive et négative au cours d'un cycle à $0,82 \text{ mA.cm}^{-2}$ (5C) mesurés avec une électrode de référence LFP (23 °C – 1 bar)

Une augmentation rapide de la tension est observée entre 0,5 et 2,2 V suivie d'un changement net de pente. Le même profil est observé pour le potentiel de l'électrode négative avec une diminution rapide entre 2,7 et 1 V puis un changement de pente. La courbe de l'électrode positive présente en revanche un profil linéaire. Les plages de potentiel de fonctionnement sont comprises entre 3,20 et 4,05 V pour l'électrode positive et entre 2,71 et 0,55 V pour l'électrode négative dans une cellule KIC.

Ces résultats montrent que le potentiel de l'électrode négative est très proche de la limite d'instabilité de l'acétonitrile (0,5 V vs. K^+/K) et confirment qu'une attention particulière doit être portée sur l'électrode en graphite pour comprendre le comportement observé en cyclage.

Nous avons ensuite réalisé des essais de cyclage qui consistent en une alternance de cycles à 16 mA.cm^{-2} (100C) et de cycles à $0,82 \text{ mA.cm}^{-2}$ (5C). La Figure 2.23 montre l'évolution des potentiels des électrodes positive et négative lors des cycles à faible courant. Le potentiel de l'électrode de référence est également représenté. Avec une valeur de 3,4 V vs. Li^+/Li et une différence de 0,11 V entre le potentiel redox du lithium et du potassium vs. SHE, le potentiel de l'électrode de référence est de 3,29 V vs. K^+/K .

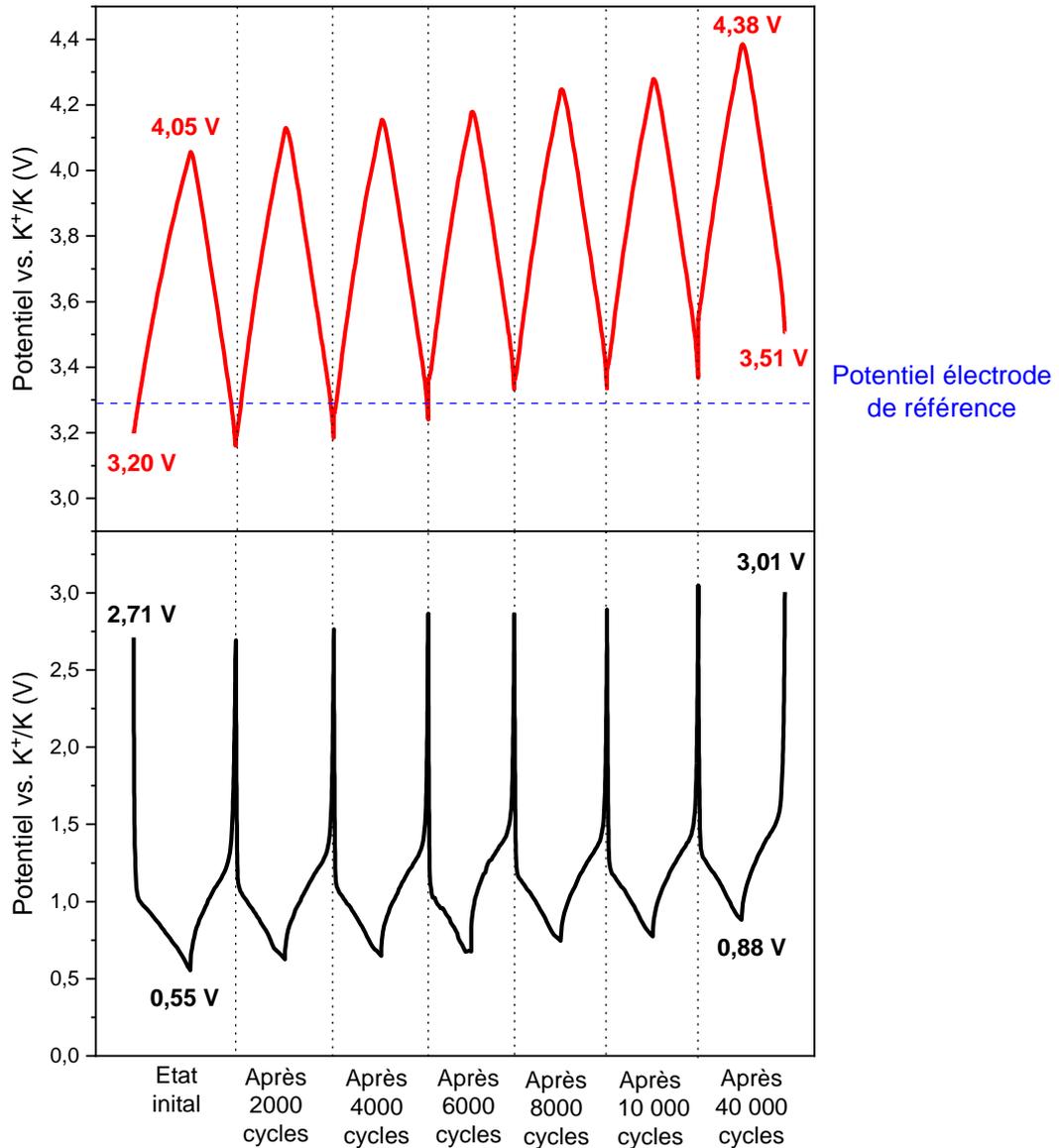


Figure 2.23 : Évolution des potentiels des électrodes positive et négative d'une cellule hybride KIC lors des cycles à $0,82 \text{ mA.cm}^{-2}$ d'un essai de vieillissement par cyclage

Les courbes de chaque potentiel ont le même profil tout au long de l'essai avec une diminution rapide puis un changement de pente à l'électrode négative et un comportement linéaire à l'électrode positive. Une dérive positive des potentiels est observée entre chaque mesure. La somme de ces dérives entraîne un décalage des potentiels de 0,32 V en moyenne à la fin de l'essai.

Les essais en configuration symétrique et la vérification du potentiel de l'électrode de référence dans une pile bouton face à du lithium métal excluent une dérive de l'électrode de référence. Le décalage des potentiels est donc bien lié au fonctionnement des cellules KIC. Ce phénomène a déjà été observé au sein des LIC [16]. D'après cet article, la perte d'ions lithium, consommés pour la formation de la SEI, entraîne une augmentation du potentiel de l'électrode négative. Pour maintenir une tension de cellule constante, le potentiel de l'électrode positive se décale également. La décomposition de l'électrolyte va alors avoir lieu à l'électrode positive ce qui a pour conséquence un vieillissement accéléré des cellules. Ces dégradations pourraient également avoir lieu dans nos cellules KIC.

Les essais réalisés en système à 3 électrodes avec une électrode de référence LFP ont permis de montrer que l'électrode négative de notre système KIC s'approche fortement de la limite de stabilité de l'acétonitrile. Des analyses sont nécessaires pour déterminer les dégradations associées. De plus, le suivi des potentiels de chaque électrode au cours d'un essai de cyclage a mis en évidence une dérive positive des potentiels au cours du temps. Dans le cas des LIC, ce phénomène entraîne un vieillissement accéléré des systèmes. Il est donc également nécessaire d'étudier les dégradations ayant lieu dans notre système KIC au cours des essais de cyclage.

IV. Identification des phénomènes de dégradation au sein du système KIC

L'identification des mécanismes de vieillissement au sein d'un système électrochimique est essentielle pour pouvoir comprendre ses performances et prédire sa durée de vie. Comme cela a été détaillé dans le cas des EDLC, des LIB et des LIC, les dégradations possibles comprennent des modifications structurales des électrodes, la formation d'une couche de passivation à leur surface, la génération de gaz au sein des cellules. Pour analyser le vieillissement des KIC, différentes techniques de caractérisation (MEB, MET, XPS, mesure de volume) ont été utilisées et seront présentées dans cette partie. Tout d'abord, l'impact de l'étape de formation sur l'électrode négative en graphite sera analysé. L'évolution de la SEI au cours du cyclage sera ensuite étudiée. Finalement, le phénomène de gonflement observé sur les cellules KIC est introduit.

1) Caractérisation de l'électrode négative après le protocole de formation

L'utilisation d'une électrode de référence au sein des cellules KIC a permis de mettre en évidence que l'électrode négative de graphite fonctionne à un potentiel proche de la limite de décomposition de l'électrolyte lors de l'étape de formation. De plus, l'électrode positive est une électrode commerciale utilisée dans des EDLC. Nous avons donc focalisé notre attention sur la caractérisation de l'électrode négative.

Dans un premier temps, la morphologie de l'électrode de graphite non cyclée a été analysée par microscopie électronique à balayage (MEB). Cette technique permet d'obtenir des images de la surface d'un échantillon grâce au balayage de ce dernier par un faisceau d'électrons à haute énergie. La préparation de l'échantillon non cyclé est réalisée en salle anhydre où se trouve le MEB. Un morceau d'électrode est découpé sur l'enduction d'électrode négative et fixé à un plot avec un scotch double face en carbone. L'ensemble est fixé sur le porte-échantillons qui est introduit dans la chambre d'analyses du MEB. Les images obtenues pour l'électrode non cyclée à différents grossissements (x100 et x10 000) sont présentées en Figure 2.24.

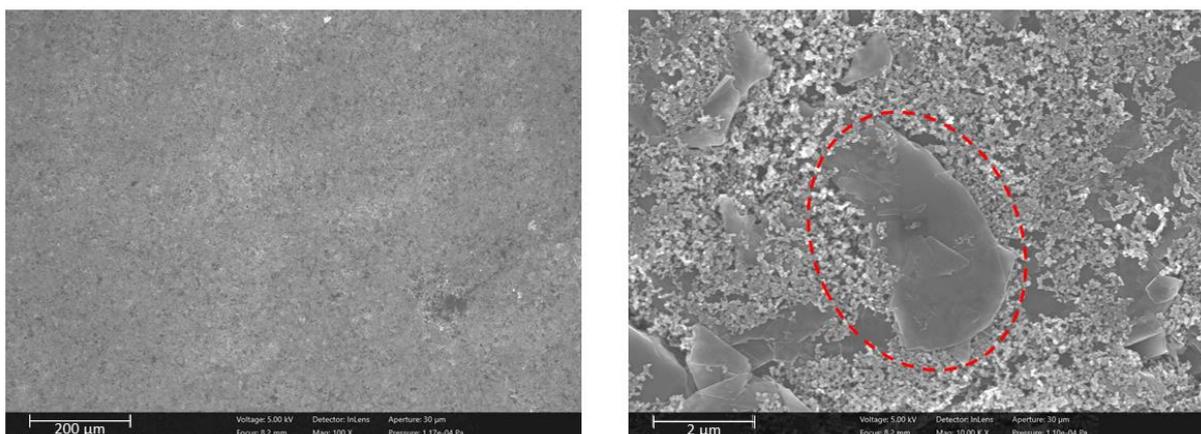


Figure 2.24 : Images MEB de la surface de l'électrode de graphite non cyclée à deux grossissements

L'électrode de graphite a une structure homogène dans laquelle il est possible de distinguer les particules de graphite de plusieurs micromètres (une particule est entourée en rouge sur la figure) des particules d'additif conducteur de l'ordre d'une centaine de nanomètres.

Pour observer l'électrode de graphite après formation, des cellules sont démontées en BAG

remplie d'argon. L'électrode négative est rincée 3 fois dans de l'acétonitrile afin d'éliminer le sel résiduel. Le solvant est ensuite évaporé pendant une nuit avant de découper un morceau au centre de l'électrode. L'échantillon est ensuite sorti de la BAG dans un flacon étanche pour être transporté en salle anhydre. De la même façon que précédemment, l'échantillon est fixé à un plot du porte-échantillons avec un scotch double face en carbone puis introduit dans la chambre d'analyses du MEB. Les images obtenues aux mêmes grossissements que pour l'électrode non cyclée sont présentées en Figure 2.25 pour l'électrode ayant subi l'étape de formation.

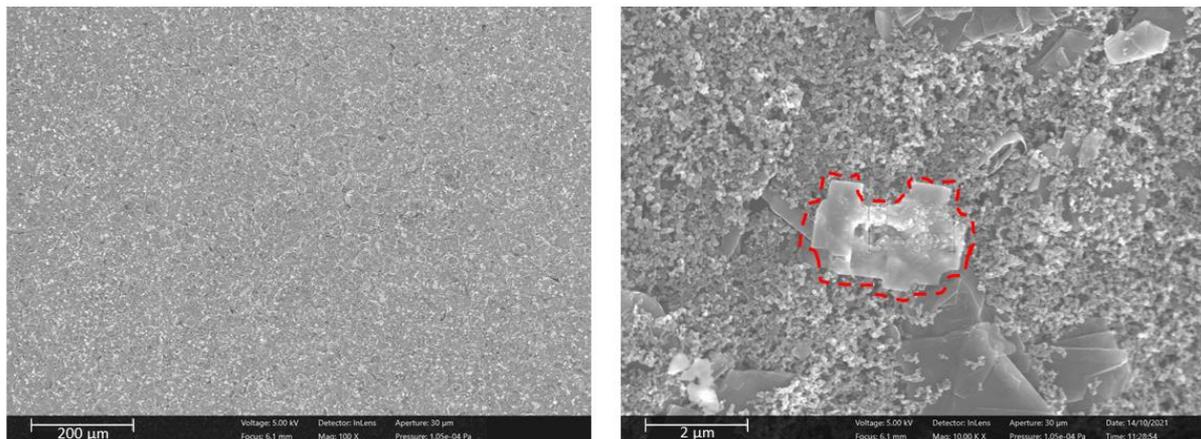


Figure 2.25 : Images MEB de la surface de l'électrode de graphite après le protocole de formation à 5C à deux grossissements

Après l'étape de formation, l'électrode de graphite présente un aspect craquelé à faible grossissement. L'image à un grossissement plus important révèle des particules de graphite cassées/fragmentées (entourées en rouge sur la figure).

Le changement de morphologie peut être dû au protocole de formation mais aussi tout simplement à l'utilisation de cette électrode au sein d'un KIC. En effet, l'intercalation du potassium au sein du graphite est bien connue pour donner lieu à une expansion volumique importante qui peut entraîner une dégradation des particules [109]. Cependant, il a été montré que ce changement de volume important n'entraîne pas de dégradation du graphite puisque sa structure d'origine est totalement recouverte [135]. Nous pouvons alors supposer que le changement de morphologie de l'électrode de graphite est lié au protocole de formation de notre système KIC, qui est réalisé à un régime de courant élevé (5C), et non à l'intercalation du potassium au sein du graphite. Des analyses Raman, et notamment l'analyse du décalage des bandes D et G, pourraient permettre d'évaluer si la structure du graphite est conservée lors du fonctionnement des cellules KIC.

Une explication au comportement observé en cyclage peut donc être la dégradation de la matière active. Cependant cela ne peut pas expliquer complètement les performances observées. Nous avons alors focalisé notre attention sur un mécanisme de dégradation bien connu dans les batteries M-ion : la création de la SEI.

Nous avons donc souhaité analyser la couche de passivation (SEI) créée à la surface de l'électrode négative pendant l'étape de formation. Pour cela, deux techniques de caractérisations ont été combinées. La microscopie électronique en transmission (MET) a été utilisée pour étudier la structure de la SEI et la spectrométrie photoélectronique X (XPS) pour déterminer la composition de la SEI.

A partir des échantillons préparés pour les analyses MEB, une partie de l'électrode de graphite est grattée afin d'en récupérer une poudre. Au sein d'une BAG, cette poudre est broyée pour casser les éventuels agglomérats puis déposée sur une grille de cuivre avec une structure en carbone. L'échantillon est ensuite transféré dans la chambre d'analyses du MET grâce à une valise de transfert. L'image MET d'une particule de graphite ainsi que les cartographies du potassium, du fluor et du phosphore sont présentées en Figure 2.26.

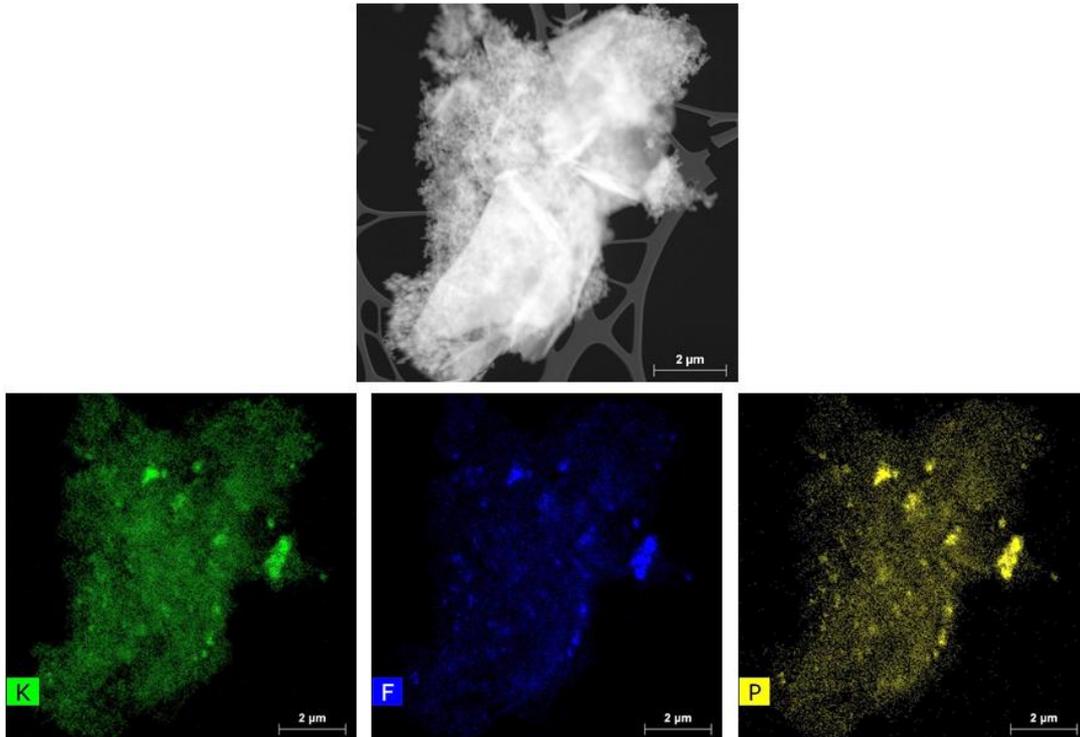


Figure 2.26 : Image MET d'une particule de graphite après la formation à 5C et images de cartographies des éléments K, F et P

Comme sur l'image MEB, il est possible de distinguer la particule de graphite des particules d'additif conducteur (Super P). Les cartographies des éléments K, F et P montrent la présence de ces trois éléments sur l'ensemble de la surface de la particule. De plus, des agglomérats sont observés par endroit et la SEI semble être plutôt localisée sur le Super P.

Ces analyses MET montrent que la SEI formée à la surface de la particule suite au protocole de formation à 5C est discontinue et inhomogène. De plus, cette couche de passivation contient du potassium, du fluor et du phosphore.

Cette structure discontinue et inhomogène pourrait entraîner une instabilité de la SEI au cours du temps qui peut expliquer les performances instables en cyclage. L'étude de l'évolution de la SEI au cours du cyclage réalisée dans la suite du manuscrit pourrait permettre de le confirmer.

Connaissant la structure de la SEI, nous avons ensuite réalisé des analyses XPS pour déterminer la composition de cette couche de passivation. Cette technique de caractérisation permet de sonder la première dizaine de nanomètres de surface d'un échantillon grâce au phénomène d'ionisation par effet photoélectrique. Pour cette caractérisation, les échantillons préparés en BAG pour les analyses MEB sont transférés au spectromètre d'analyse XPS à l'aide d'une valise de transfert hermétique. Les mesures sont réalisées dans un spectromètre PHI VersaProbe, en utilisant

la raie $K\alpha$ de l'aluminium ($h\nu = 1486,7$ eV) avec un angle de détection de 45° par rapport au plan de l'échantillon. L'énergie de passage a été fixée à 23,5 eV pour les spectres à haute résolution et à 117,4 eV pour les spectres de survol. Pour annuler les effets de charge, une double neutralisation est utilisée en combinant un faisceau d'argon à faible énergie (< 100 eV) et un faisceau d'électrons également à faible énergie (< 15 eV). La zone analysée est fixée à environ $200 \times 200 \mu\text{m}^2$. Le traitement de données a été réalisé à l'aide du logiciel Multipak®. Un fond de type Shirley est utilisé, tandis que les désommutations sont réalisées avec des raies de forme asymétrique (en particulier pour la contribution du graphite dans l'orbitale C 1s) ou de forme gaussienne/lorentzienne (dans les autres cas). La quantification a été effectuée sur la base des facteurs relatifs de Scofield corrigés avec la fonction de transmission du spectromètre déjà implémentée dans le logiciel Multipak®.

Des spectres de survol ont tout d'abord été réalisés sur une électrode de graphite non cyclée et une électrode de graphite formée à 5C afin de contrôler la chimie de surface globale de l'électrode. Les spectres obtenus sont présentés en Figure 2.27.

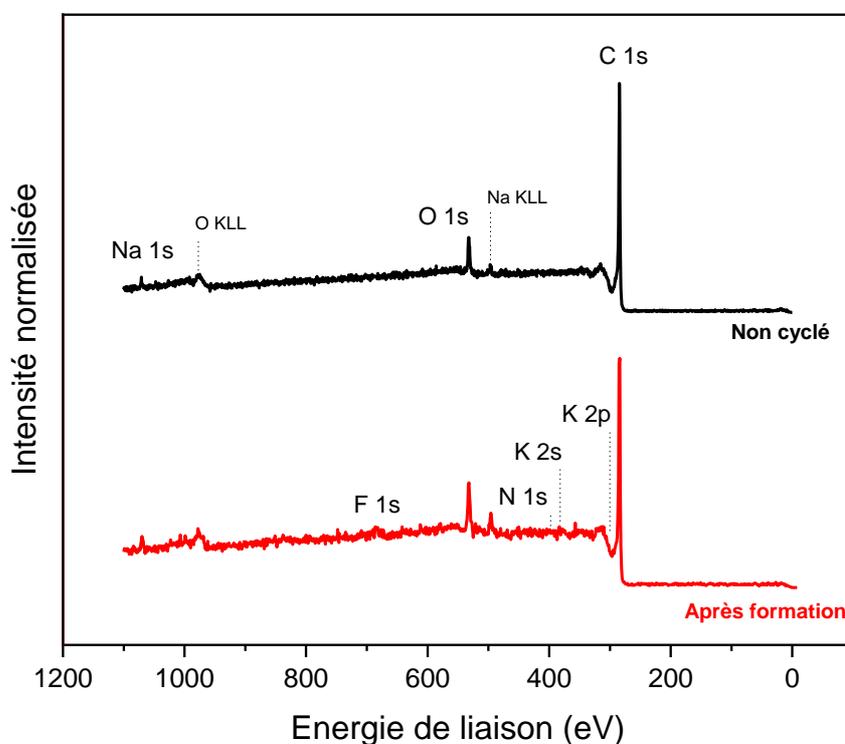


Figure 2.27 : Spectres de survol d'une électrode de graphite non cyclée et d'une électrode de graphite après formation à 5C

Pour l'électrode non cyclée, les contributions des pics C 1s, O 1s et Na 1s sont observées tandis que l'apparition de faibles contributions des pics F 1s, N 1s, K 2s et K 2p est observée pour l'électrode après formation. Des spectres à haute résolution en énergie ont été enregistrés pour l'ensemble de ces orbitales. Le fait que le spectre ne soit que légèrement modifié après formation indique que la couche de SEI est relativement fine (probablement inférieure à 5 nm), cependant elle existe bien.

La littérature est actuellement assez pauvre sur la composition des SEI générées à la surface des électrodes de batteries K-ion et également pour des systèmes utilisant l'acétonitrile comme solvant d'électrolyte. Il serait donc nécessaire d'analyser certains composés afin de confirmer l'attribution des pics observés et ainsi pouvoir avancer dans la compréhension des réactions mises en

jeu lors de la formation de la SEI. Nous avons fait le choix de conditionner l'attribution des pics observés sur la base des premières études de la SEI dans les systèmes K-ion [136] et aussi en s'inspirant de ce qui est généralement observé dans le cas des batteries Li-ion. La Figure 2.28 présente ainsi les orbitales C 1s, K 2p, F 1s, P 2p et O 1s choisies à partir des différents composants du système étudié (graphite, Na-CMC, SBR, sel KPF₆). Le calibrage de l'échelle d'énergie de liaison est réalisé par rapport à la contribution du graphite centré à 284,5 eV sur le pic C 1s. Ce calibrage est cohérent puisqu'il place le doublet K 2p entre 290 et 296 eV ainsi que le pic attribué au KF dans l'orbitale F 1s vers 683 eV comme cela a déjà été observé précédemment [53].

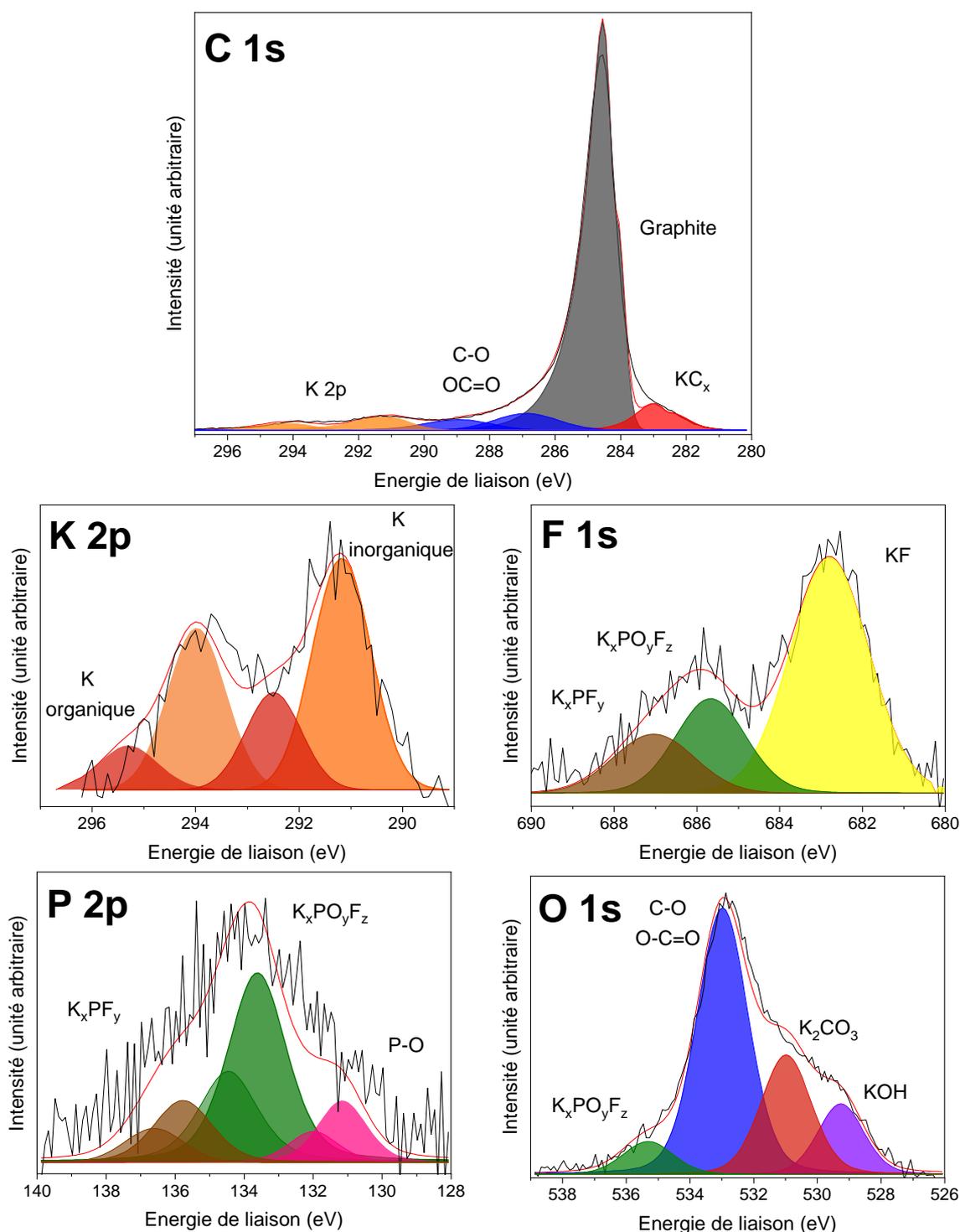


Figure 2.28 : Spectres XPS des orbitales C 1s, K 2p, F 1s, P 2p et O 1s d'une électrode de graphite après la formation à 5C

Le spectre de l'orbitale C 1s présente un pic intense et trois pics de faible intensité. De plus, les spectres des orbitales C 1s et K 2p se chevauchant, deux pics supplémentaires peu intenses sont observés. Le spectre de l'orbitale C 1s présente un pic à basse énergie (282,5 eV) correspondant à du potassium intercalé dans le graphite KC_x [55], un pic asymétrique très intense centré à 284,5 eV caractéristique du graphite et de l'additif conducteur présents dans l'électrode négative. Les analyses sont réalisées à l'état déchargé, il ne devrait donc plus avoir de potassium intercalé. Cependant, l'observation de ce pic à faible énergie peut indiquer la présence d'ions K^+ piégés au sein du graphite. De plus, les pics de faible intensité entre 285 et 290 eV sont des contributions indiquant la présence d'atomes de carbone liés à des atomes d'oxygène pouvant être associés à la CMC de l'électrode ou à des composés organiques de la SEI. Les pics peu intenses à une énergie de liaison plus élevée (> 290 eV) sont attribués à $K 2p_{3/2}$ et $K 2p_{1/2}$ [137].

Le spectre de l'orbitale K 2p présente deux doublets avec un pic principal à 291 eV pour l'un et à 292,5 eV pour l'autre. Les deux doublets peuvent être attribués à des composés inorganiques d'une part et organiques d'autre part [138]. Les composés inorganiques regroupent les produits de dégradation du sel dont principalement le fluorure de potassium (KF). Les composés organiques regroupent les produits de dégradation liés à la réaction entre le potassium et les autres composants du système notamment le liant et le solvant d'électrolyte, notamment K_2CO_3 [139] et également les composés d'intercalation KC_x résiduels.

Le spectre F 1s présente un pic intense à 686 eV et deux pics de plus faible intensité à 685,5 et 687,5 eV. La contribution à basse énergie est attribuée au KF, comme précisé précédemment, alors que les deux autres pics à plus haute énergie sont liés à la présence du sel KPF_6 ou des composés dérivés $K_xPO_yF_z$ [140].

Le spectre de l'orbitale P 2p présente trois doublets avec des pics principaux à respectivement 131, 133, et 136 eV. Les deux doublets à plus haute énergie sont liés à la présence du sel KPF_6 ou des composés dérivés $K_xPO_yF_z$ [141] comme cela a été observé sur le spectre de l'orbitale F 1s. La dernière contribution à plus basse énergie pour l'orbitale P 2p pourrait être attribuée à des polyphosphates [142]. L'origine de ce composé dans notre système resterait à déterminer, il pourrait provenir de la réaction du sel d'électrolyte avec la CMC de l'électrode.

Le spectre de l'orbitale O 1s présente quatre pics à 529, 531, 533 et 555,5 eV respectivement. Le premier est attribué au composé inorganique KOH et le second (à 530,9 eV) à un composé organique de carbonate de potassium K_2CO_3 [143]. Les pics à plus haute énergie sont attribués d'une part à la CMC utilisée comme liant d'électrode, et d'autre part aux composés dérivés du sel d'électrolyte.

Pour évaluer les composants principaux de la SEI, nous avons réalisé une quantification élémentaire permettant de connaître les proportions relatives des éléments chimiques détectés. Les résultats pour l'électrode non cyclée et pour l'électrode après formation sont présentés dans le Tableau 2.5.

Tableau 2.5 : Proportions relatives des éléments chimiques pour une électrode de graphite avant et après l'étape de formation

Étape \ Élément	C	O	Na	K	F	N	P
Avant formation	92,2 %	6,7 %	1,1 %				
Après formation à 5C	87,4 %	7,1 %	1,2 %	2,2 %	1,2 %	0,6 %	0,3 %

L'électrode de graphite non cyclée contient principalement du carbone, ce qui est en accord avec les 87 % de matériaux actifs présents dans l'électrode. Le sodium et l'oxygène proviennent des liants. Pour l'électrode de graphite formée à 5C, les éléments constitutifs de l'électrode (C, O, Na) comptent pour 95,7 % des éléments détectés. Le potassium, le fluor et le phosphore représentent 86 % des autres éléments détectés.

La SEI formée à la surface de l'électrode de graphite est donc principalement composée des produits de dégradations du sel d'électrolyte et notamment de KF.

Les différentes caractérisations réalisées (MEB, MET et XPS) ont permis de mettre en évidence deux mécanismes de dégradation de l'électrode négative lors de l'étape de formation des cellules KIC. Une dégradation de la matière active a tout d'abord été constatée. La formation d'une SEI discontinue, très fine et principalement composée de produits de dégradations du sel d'électrolyte a ensuite été observée. Comme détaillé dans [138], la présence de composés inorganiques tels que le KF permettrait d'éviter une décomposition continue de l'électrolyte et donc une croissance de la SEI. Cependant, les composés inorganiques peuvent également nuire au transport des ions potassium et entraîner de faibles capacités. La conclusion de cet article est qu'une teneur importante en KF entraîne une augmentation significative de la résistance de la SEI alors qu'une faible quantité de KF permet d'obtenir un comportement stable en cyclage.

Nous nous sommes alors demandé si l'évolution des performances en cyclage du système KIC étudié dans cette thèse était représentative de l'évolution de la SEI au cours du temps. Pour répondre à cette question, nous avons réalisé un suivi de la SEI à différentes étapes de cyclage.

2) Évolution de la SEI au cours du cyclage

Les analyses MET et XPS ont permis de mettre en évidence la formation d'une SEI discontinue et très fine suite au protocole de formation à 5C. Il est donc légitime de se demander si cette SEI est stable au cours du temps, un caractère essentiel pour assurer le bon fonctionnement du système. De plus, la teneur en KF de la SEI semble avoir une influence importante sur les performances des cellules. Il est donc intéressant de suivre son évolution au cours du cyclage. Pour étudier l'évolution de la SEI, nous avons donc défini trois points caractéristiques des performances en cyclage pour réaliser les analyses, auquel s'ajoute le point après la formation, comme représenté en Figure 2.29.

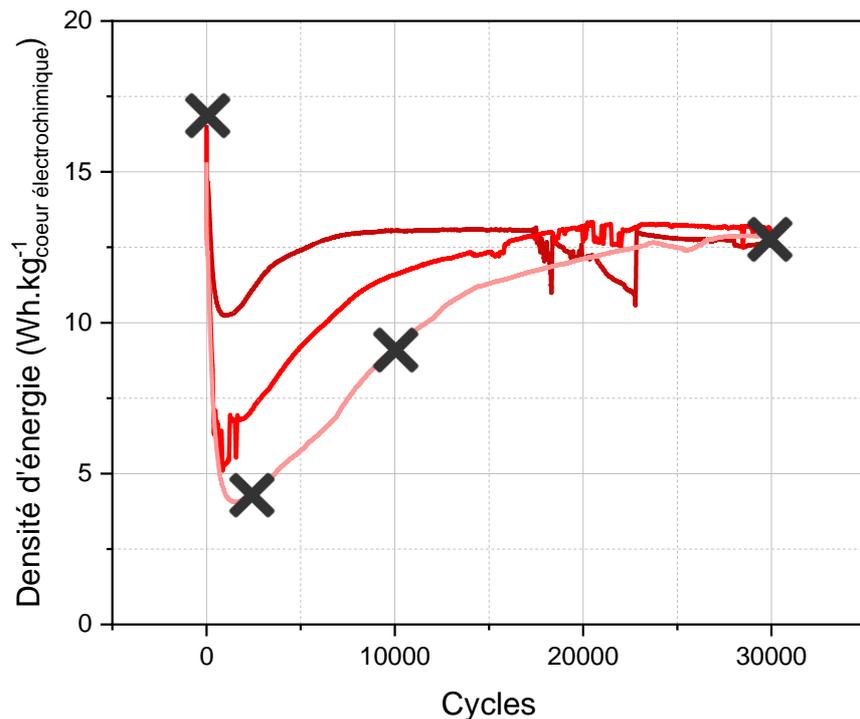


Figure 2.29 : Performances en cyclage de cellules KIC graphite/AC dans $0,8 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KPF}_6 \text{ ACN}$ avec l'identification des points d'analyses XPS à 0, 2 000, 10 000 et 30 000 cycles

Les analyses XPS sont donc réalisées sur des électrodes de graphite après 2 000 cycles, 10 000 cycles et 30 000 cycles à 16 mA.cm^{-2} . La préparation des échantillons est réalisée comme précédemment décrit.

La Figure 2.30 présente l'évolution des contributions pour les orbitales K 2p, F 1s et O 1s aux différentes étapes de cyclage.

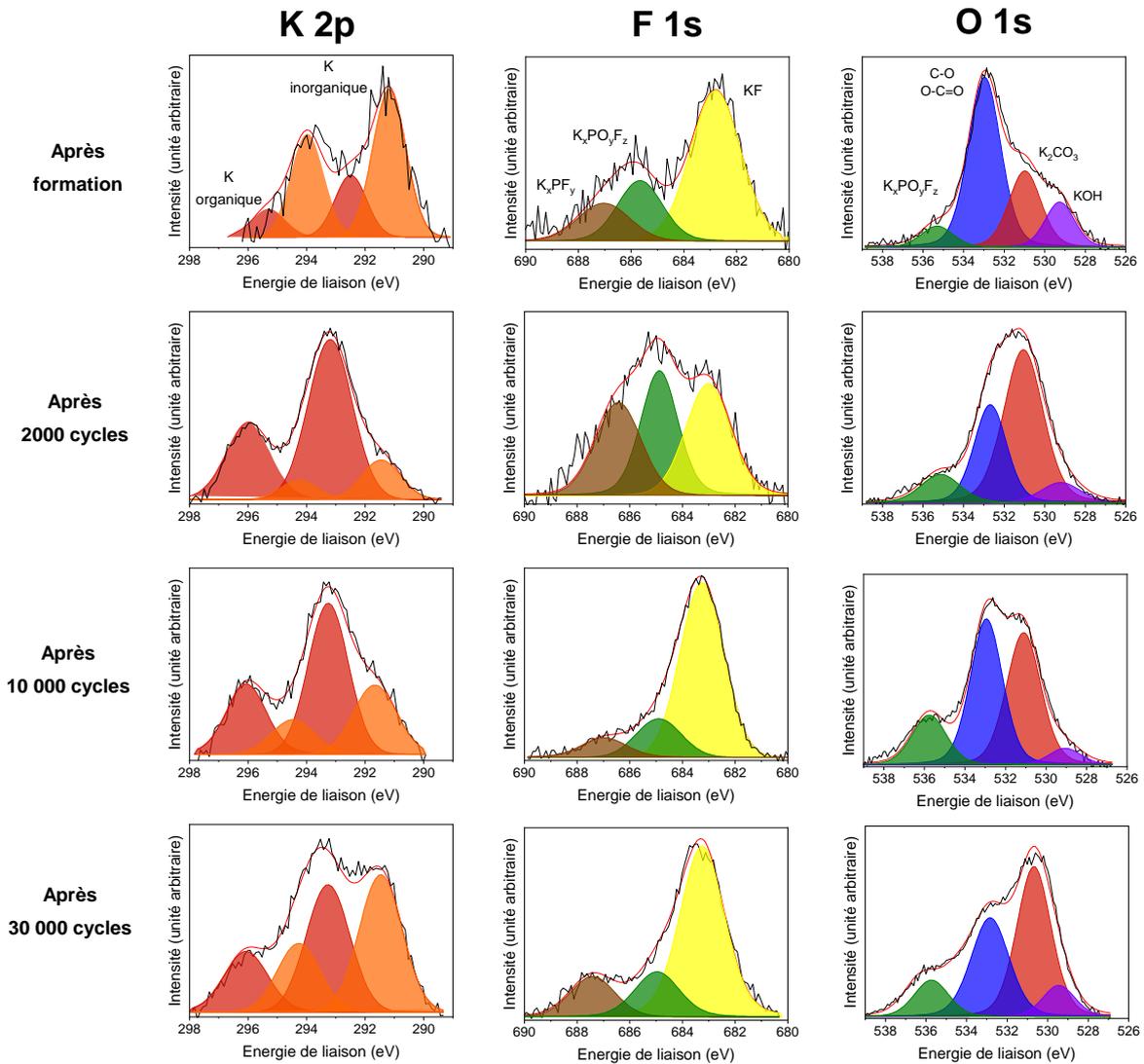


Figure 2.30 : Spectres des orbitales K 2p, F 1s et O 1s après la formation à 5C et après 2000, 10 000 et 30 000 cycles à 100C à température ambiante

Les contributions des différentes orbitales varient beaucoup entre chaque étape de cyclage.

Pour l'orbitale K 2p, un doublet de forte intensité associé au K inorganique (composés ne contenant pas de carbone) est observé après formation qui diminue fortement après 2000 cycles, alors que c'est le comportement inverse qui est observé pour la contribution du K organique (composés contenant du carbone). Les spectres évoluent encore après 10 000 et 30 000 cycles et les deux contributions atteignent des intensités équivalentes après cette dernière étape de cyclage.

Pour l'orbitale F 1s, une diminution de la contribution du KF est observée après 2000 cycles alors que les contributions du sel KPF_6 ou des composés dérivés $K_xPO_yF_z$ augmentent. Une contribution intense du KF est observée après 10 000 cycles et semble stable par la suite. Cette évolution suit donc celle observée pour le doublet associé au K inorganique sur le spectre K 2p.

Pour l'orbitale O 1s, la principale évolution observée est celle du pic attribué au K_2CO_3 . Suite à la formation, un pic de faible intensité est observé qui s'intensifie après 2000 cycles. Cette contribution s'atténue ensuite après 10 000 cycles et se stabilise. Cette évolution suit donc celle observée pour le doublet associé au K organique sur le spectre K 2p.

En conclusion, la SEI après formation est riche en composés inorganiques alors qu'elle est riche en composés organiques après 2000 cycles. La présence de composés inorganiques augmente à nouveau après 10 000 cycles et une SEI fortement inorganique est à nouveau détectée après 30 000 cycles.

Dans les LIB, le LiF est connu pour sa fonction protectrice de l'électrode au sein de la SEI [50] et il a été montré que la teneur en KF a un impact important sur les performances des KIB [138]. Nous avons donc décidé de nous intéresser en détail à la teneur en KF de la SEI, sans savoir si le KF peut avoir cette même fonction protectrice que le LiF. Pour cela, nous avons estimé le pourcentage de KF à partir de l'orbitale F 1s grâce à l'outil de quantification du logiciel Multipak®. La Figure 2.31 montre l'évolution de cette teneur en KF aux différentes étapes de cyclage. L'évolution de la densité d'énergie d'une cellule KIC est également représentée. Pour la lisibilité de la figure, nous avons fait le choix de représenter les performances d'une seule cellule et en particulier celles présentant les variations les plus importantes.

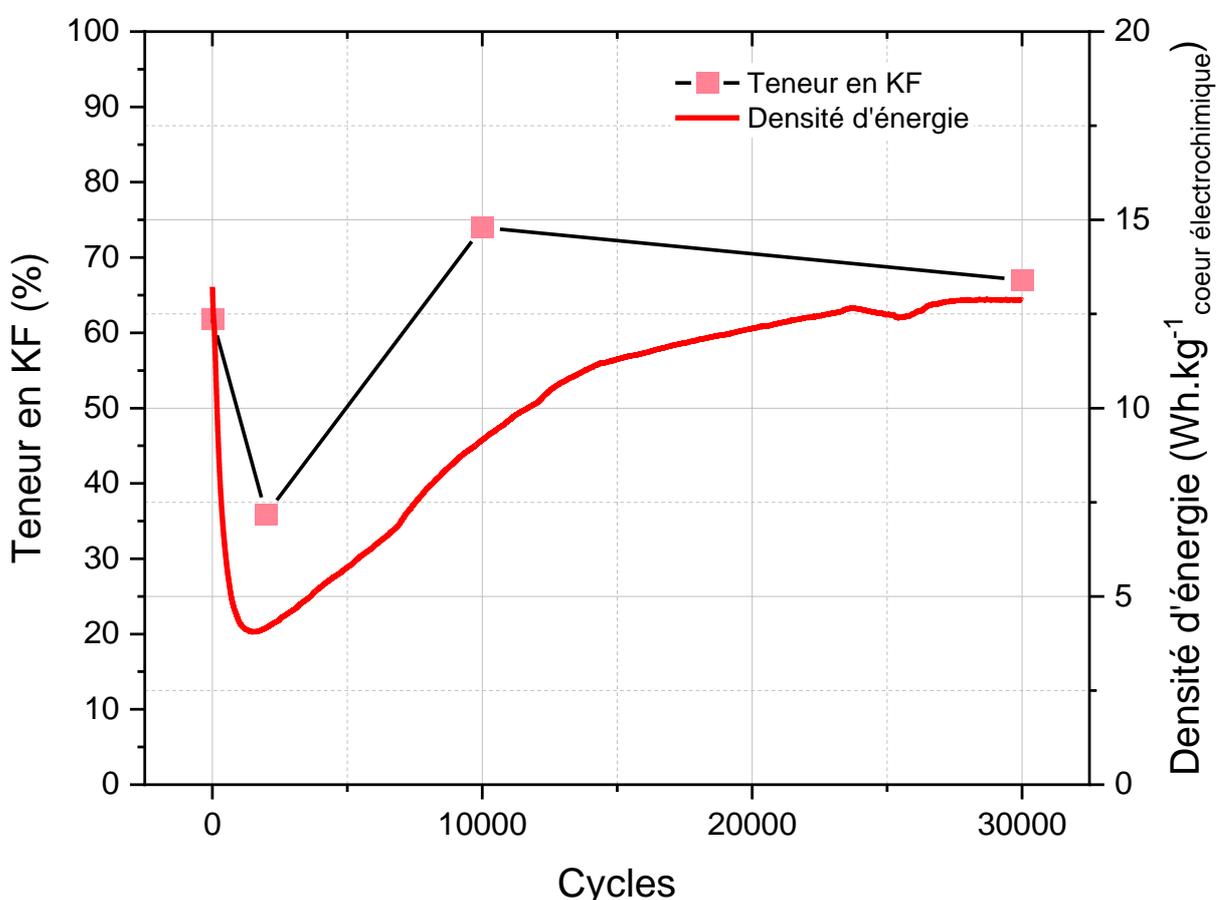


Figure 2.31 : Évolution de la teneur en KF de la SEI et de la densité d'énergie des cellules KIC graphite/AC dans 0,8 mol.L⁻¹ KPF₆ ACN au cours du cyclage à température ambiante

La teneur en KF évolue fortement entre l'étape de formation et l'étape de cyclage à 2000 cycles passant de 62% à 36%. Après 10 000 cycles, le taux de KF remonte à 74 % et semble se stabiliser ensuite. La diminution de la teneur en KF est associée à la chute des performances lors des premiers milliers de cycles. La remontée des performances correspond ensuite à l'augmentation de la teneur en KF. Une stabilisation est ensuite observée dans les deux cas, teneur en KF et densité d'énergie.

Les évolutions de la teneur en KF de la SEI et des densités d'énergie des cellules KIC au cours du cyclage semblent donc corrélées. Nous pouvons supposer que l'application d'un régime de charge élevé (100C) entraîne la dissolution d'une partie de la SEI ce qui expliquerait la diminution importante de la teneur en KF. A la suite de cela, l'électrode de graphite ne serait plus assez protégée et la décomposition de l'électrolyte entraîne à nouveau la formation de KF ce qui permet la remontée et la stabilisation des performances.

Pour conclure, le suivi de l'évolution de la SEI au cours du cyclage montre que la SEI est instable dans le temps avec une teneur en KF importante et variable. De plus, l'évolution de la teneur en KF de la SEI semble en corrélation avec l'évolution des densités d'énergie des cellules KIC. Il a été montré que la stabilité de la SEI formée à la surface de l'électrode négative est un facteur clé pour la stabilité en cyclage des KIB [144]. Au regard des résultats XPS présentés, une teneur élevée et stable en KF semble être efficace pour stabiliser les performances en cyclage. Il faudrait donc réussir à former une SEI stable dans notre système KIC pour améliorer la stabilité des performances. La SEI étant créée lors du protocole de formation, une modification de ce protocole est donc nécessaire.

Suite aux différents essais de cyclage réalisés pour caractériser notre système KIC, un gonflement systématique des cellules a été observé. Il y a donc une génération de gaz lors du fonctionnement du système qu'il est nécessaire d'étudier.

3) Mesure du gonflement des cellules KIC

La génération de gaz au sein des cellules est un problème bien connu que ce soit pour les supercondensateurs [145] ou les batteries Li-ion [146]. Le fonctionnement à haute tension des supercondensateurs à base d'électrolytes organiques entraîne des problèmes de dégradation, notamment liés à la décomposition du solvant à la surface des électrodes et à des réactions parasites de l'électrolyte avec des groupements fonctionnels du carbone activé [147]. Dans le cas des batteries Li-ion, une grande quantité de gaz peut être générée lors de la formation de la SEI à la surface de l'électrode négative [58]. Avec la configuration hybride du système KIC et sa large plage de tension de fonctionnement, la génération de gaz peut être provoquée par tous les phénomènes évoqués ci-dessus, comme dans le cas des LIC.

Le gonflement des cellules a pu être observé grâce à la déformation de l'emballage souple utilisé pour l'assemblage des cellules, comme illustré en Figure 2.32.

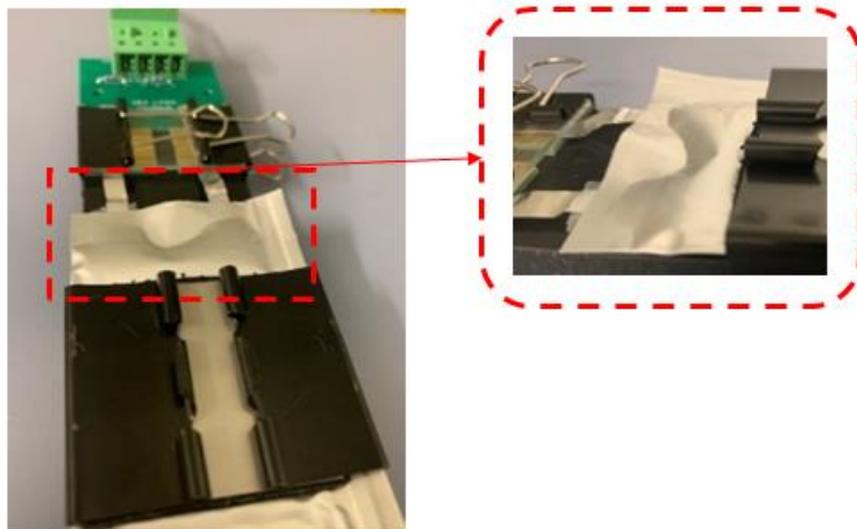


Figure 2.32 : Photographie d'une cellule au format sachet souple gonflée après fonctionnement

Pour évaluer la quantité de gaz généré, nous avons mesuré les changements de volume des cellules en utilisant le principe d'Archimède grâce au montage expérimental présenté en Figure 2.33.

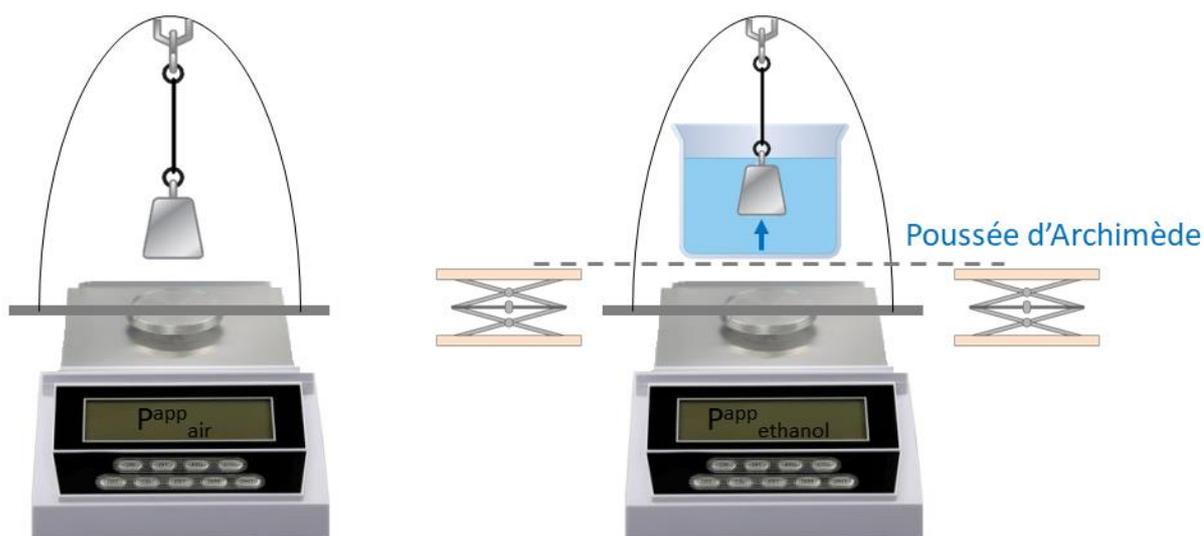


Figure 2.33 : Montage expérimental réalisé pour les mesures de volume selon le principe d'Archimède

Ce principe relie la force résultant de la poussée d'un liquide sur un objet immergé au volume de cet objet. Dans la première configuration (à gauche de la Figure 2.33) la cellule est suspendue à un support rigide relié à une plate-forme directement en contact avec la balance, le poids de la cellule dans l'air P_{air}^{app} est alors mesuré. Dans la deuxième configuration (à droite de la Figure 2.33) la cellule est immergée dans un bain d'éthanol, qui n'est pas en contact avec la balance. La cellule est suspendue par le même dispositif décrit ci-dessus ce qui permet de mesurer le poids de la cellule immergée dans l'éthanol ($P_{éthanol}^{app}$).

Si m est la masse de la cellule et V son volume, alors la balance mesure dans l'air :

$$\frac{P_{air}^{app}}{g} = m - \rho_{air}V \quad (1)$$

Quand la cellule est plongée dans l'éthanol, la balance mesure :

$$\frac{P_{\text{éthanol}}^{\text{app}}}{g} = m - \rho_{\text{éthanol}}V \quad (2)$$

avec ρ_{air} et $\rho_{\text{éthanol}}$ les masses volumiques de l'air et de l'éthanol et g l'accélération gravitationnelle.

En combinant les équations (1) et (2), le volume de la cellule peut être déduit :

$$V = \frac{\frac{P_{\text{air}}^{\text{app}}}{g} - \frac{P_{\text{éthanol}}^{\text{app}}}{g}}{\rho_{\text{éthanol}} - \rho_{\text{air}}} \quad (3)$$

A l'aide de ces méthodes de mesure et de calcul, nous avons pu réaliser un suivi du volume des cellules à différentes étapes de cyclage. Tout d'abord, les mesures ont été réalisées avant toute utilisation des cellules afin de connaître leur volume initial. Puisque nous ne savons pas à quel moment a pu être formé le gaz dans les cellules précédentes, nous avons défini 4 points d'analyses. Une première mesure a été réalisée après l'étape de formation afin de déterminer la quantité de gaz généré par la passivation des électrodes et notamment la formation de la SEI à la surface de l'électrode négative. Nous avons ensuite laissé les cellules en circuit ouvert (OCV à l'état déchargé) pendant 5 jours pour savoir comment évolue le système quand il n'est pas en fonctionnement. Nous avons enfin réalisé des mesures de volume après 15 000 et 30 000 cycles à 16 mA.cm⁻² pour évaluer si le gaz est formé tout au long de la durée de vie du système. Ces mesures ont été réalisées sur un lot de 3 cellules pour assurer la reproductibilité des résultats, à part pour le dernier point de mesure. La Figure 2.34 montre l'évolution des variations de volume mesurées à chaque point d'analyse.

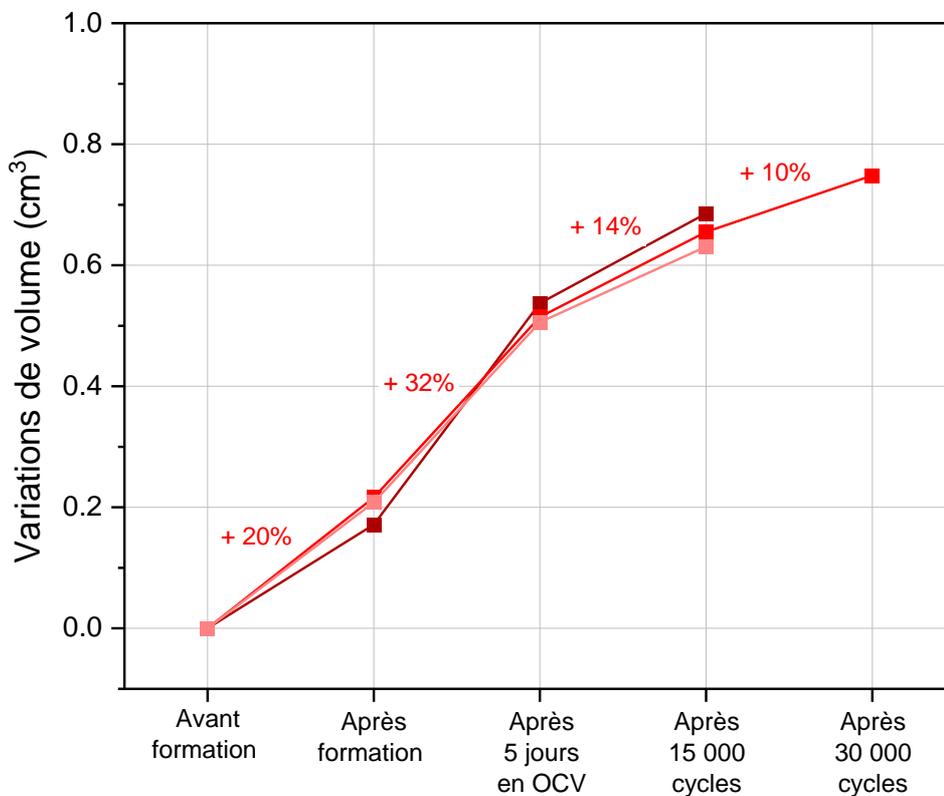


Figure 2.34 : Évolution des variations de volume mesurées sur des cellules KIC à différentes étapes

La tendance globale de la courbe est une augmentation du volume des cellules quel que soit le point d'analyse. Les variations de volume les plus importantes sont observées après formation et après 5 jours en OCV puis elles sont de plus en plus faibles au cours du cyclage.

En se rapportant aux résultats présentés précédemment dans ce chapitre, le gaz généré lors de l'étape de formation peut avoir deux origines liées à la décomposition de l'électrolyte. D'une part, les résultats obtenus en montage à 3 électrodes ont montré que l'électrode négative du système KIC fonctionne à un potentiel très proche de la limite de stabilité de l'acétonitrile. Des gaz peuvent donc être générés lors de la réduction du solvant d'électrolyte. D'autre part, les analyses MET et XPS ont montré que la SEI est principalement composée de produits de dégradation du sel d'électrolyte. Une génération de gaz peut donc avoir lieu lors de la dégradation du sel de potassium. Ces observations ne sont que des suppositions à ce stade et une analyse détaillée du phénomène de gonflement des cellules est nécessaire pour identifier la composition du gaz généré et déterminer les réactions mises en jeu.

Au regard de la variation de volume importante observée après la période en circuit ouvert, nous nous sommes demandé si la mise en contact des différents composants du système est à l'origine d'une formation de gaz. Pour évaluer cette hypothèse, nous avons assemblé des cellules et mesuré leur volume au bout de 5, 10 et 15 jours après assemblage sans utilisation. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 2.6.

Tableau 2.6 : Évolution du volume de cellules sans utilisation

N° cellule Volume (cm ³)	1	2	3
Après assemblage	1,60	1,58	1,60
Après 15 jours	1,58	1,56	1,58

Mise à part les faibles fluctuations liées à la précision de la mesure, aucune variation de volume des cellules n'a été observée après 15 jours. Nous pouvons en déduire qu'il n'y a pas de réaction directe entre l'électrolyte et les électrodes du système KIC et que la génération de gaz a lieu lors du fonctionnement des cellules.

L'augmentation du volume des cellules lors de cette étape en OCV nécessite des analyses complémentaires pour être comprise. Nous n'avons pas établi d'explication pour le moment. Le volume des cellules continue d'augmenter après 15 000 ou même 30 000 cycles ce qui signifie qu'une réaction a lieu constamment au sein des cellules. Cependant, les variations de volume sont de moins en moins importantes ce qui signifie que la réaction produisant du gaz ralentit. La génération de gaz au cours du cyclage peut être dû à la SEI instable observée avec les analyses XPS qui entraînerait la décomposition perpétuelle de l'électrolyte.

Bien que la génération de gaz tout au long de la durée de fonctionnement des supercondensateurs soit un problème bien connu, la quantité de gaz généré au sein des KIC est importante. Il est donc impératif de limiter cette production de gaz autant d'un point de vue de la sécurité que pour assurer

le bon fonctionnement du système.

Pour conclure, les mesures de volume nous ont permis d'identifier qu'aucune réaction donnant lieu à la formation de gaz n'a lieu lors de la mise en contact des différents composants du système et que l'étape de formation est à l'origine d'une génération de gaz importante. De plus, l'évolution du volume des cellules se poursuit au cours du cyclage indiquant une réaction de dégradation continue. Pour la suite, il faut donc identifier la cause de cette production de gaz ainsi que la composition du gaz généré afin de comprendre les réactions mises en jeu.

V. Conclusions

Ce chapitre a permis d'introduire le format de cellule utilisé tout au long de la thèse ainsi que sa méthode de préparation. De plus, la définition et le calcul de la masse du cœur électrochimique ont été présentés. Ce cœur électrochimique sera utilisé tout au long du manuscrit pour exprimer les performances des systèmes hybrides et symétriques.

Les performances du système KIC ont ensuite été présentées ce qui a permis d'une part de montrer les résultats prometteurs de cette technologie avec un gain en terme de densité d'énergie de 60% par rapport aux systèmes symétriques et d'autre part de mettre en évidence les verrous liés à ce système. En effet, les trois principaux verrous de la technologie KIC sont une diminution importante des performances à basse température, une autodécharge élevée et un comportement non monotone en cyclage ainsi qu'une disparité des résultats. Ces premiers résultats ont également permis de définir l'un des objectifs de cette thèse : obtenir des résultats stables et reproductibles pour le système KIC étudié.

Pour comprendre le comportement en cyclage, nous nous sommes intéressés en détail au protocole de formation réalisé sur les cellules. Dans un premier temps, nous avons déterminé la plage de stabilité de l'acétonitrile et identifié une électrode de référence pouvant être utilisée au sein des cellules KIC. Après avoir prouvé sa stabilité au cours du temps dans des cellules symétriques, une électrode de LFP a été utilisée au sein d'un montage à trois électrodes en configuration hybride. Les résultats obtenus avec ce montage montrent que l'électrode négative de notre système KIC s'approche fortement de la limite de stabilité de l'acétonitrile. De plus, le suivi des potentiels de chaque électrode au cours d'un essai de cyclage a mis en évidence une dérive positive des potentiels au cours du temps qui pourrait entraîner un vieillissement accéléré du système. Ces résultats soulignent l'importance d'étudier les dégradations ayant lieu dans notre système KIC.

Dans cette optique, trois méthodes de caractérisation (MEB, MET et XPS) ont été utilisées pour analyser le système après l'étape de formation et au cours du cyclage. Ces analyses ont permis de mettre en évidence deux mécanismes de dégradation de l'électrode négative lors de l'étape de formation des cellules KIC. Une dégradation de la matière active a tout d'abord été constatée. La formation d'une SEI discontinue, très fine et principalement composée de produits de dégradations du sel d'électrolyte, notamment du fluorure de potassium, a ensuite été observée. Le suivi de l'évolution de la SEI au cours du cyclage a ensuite montré que la SEI est instable dans le temps avec une teneur en fluorure de potassium importante et variable. De plus, l'évolution de la teneur en fluorure de potassium de la SEI semble en corrélation avec l'évolution des densités d'énergie des cellules KIC. Ces résultats combinés à ceux présentés dans la littérature indiquent que la formation d'une SEI stable dans le temps avec une teneur élevée en fluorure de potassium pourrait permettre d'améliorer la stabilité des performances de notre système. La SEI étant créée lors du protocole de formation, une modification de ce protocole est donc nécessaire.

Finalement, la quantification du gonflement des cellules KIC grâce à des mesures de volume des cellules a mis en évidence l'importance de déterminer l'origine de la formation de gaz pour assurer le bon fonctionnement et la sécurité du système.

L'influence des paramètres de formation sur la SEI formée et le comportement en cyclage est donc étudiée dans le chapitre suivant. De plus, une analyse détaillée du phénomène de gonflement est réalisée.

Chapitre 3 : Comment influencer sur la formation des KIC en s'inspirant des formations de cellules Li-ion ?

Le comportement instable et non-reproductible en cyclage de ce système KIC est le verrou principal pour le développement de cette technologie. Les différentes caractérisations présentées dans le chapitre précédent ont mis en évidence que cela est probablement lié à la formation d'une SEI inhomogène qui évolue grandement au cours du temps et à la génération de gaz au sein des cellules. Comme décrit dans le premier chapitre, la création de la SEI dans le cas des batteries est réalisée au cours de l'étape de formation des cellules. L'objet de ce troisième chapitre est donc d'étudier l'influence d'un changement de protocole de formation sur les performances du système KIC, afin de déterminer les meilleures conditions de formation. Pour cela, deux axes de recherche ont été choisis. Premièrement, la comparaison avec des systèmes connus tels que les technologies lithium-ion, et deuxièmement, l'étude du gonflement des cellules dans le cas des KIC. Les résultats présentés dans ce chapitre ont fait l'objet d'une publication [148].

I. Influence d'un changement du protocole de formation sur les performances

1) Identification des paramètres influents dans le protocole de formation des accumulateurs Li-ion

Le protocole de formation est l'une des étapes les plus importantes dans le processus de fabrication des batteries Li-ion puisqu'il permet la création d'une SEI stable et compacte à la surface de l'électrode négative. De nombreux paramètres ont une influence sur la composition et la morphologie de la SEI obtenue [149]. Une température de formation de 45 °C plutôt que 25 °C contribue notamment à former une SEI stable permettant d'empêcher les réactions ultérieures entre l'électrode et l'électrolyte pendant le cyclage [150]. De plus, une faible densité de courant est généralement appliquée pour le protocole de formation puisqu'un régime de charge élevé donne lieu à une SEI poreuse et hautement résistive [47]. La plupart des protocoles de formation pour les cellules Li-ion consistent alors en un ou plusieurs cycles de charge/décharge galvanostatique à des régimes compris entre C/10 et C/20 pour une température entre 40 et 60 °C [151]. Cependant, il est important de préciser que la formation des cellules est une étape consommatrice d'énergie (banc de test, chauffage), de temps (durée comprise entre 4-5 jours jusqu'à 2 semaines selon la chimie) donc de surface dans l'usine, et est une étape onéreuse de la fabrication. Des études récentes montrent l'intérêt de trouver un compromis entre les performances obtenues et les coûts de réalisation de cette étape [152-153-154].

Pour améliorer les performances de notre système KIC, deux paramètres du protocole de formation semblent donc cruciaux : le régime de courant de charge/décharge et la température. L'influence de ces deux paramètres sur les capacités obtenues a été étudiée afin de définir de meilleures conditions de formation pour les cellules KIC.

Le protocole de formation à 5C présenté dans le chapitre précédent consiste en cinq cycles de charge/décharge galvanostatique à 0,82 mA.cm⁻² à température ambiante (20 °C). Un faible régime de charge/décharge et une température élevée semblent bénéfiques dans le cas des LIB. Nous avons donc testé un régime de charge/décharge plus faible et une température plus élevée.

Différentes configurations ont été testées avec deux régimes de courant, 0,82 et 0,08 mA.cm⁻², respectivement 5C et C/2, et deux températures, 20 et 40 °C. La capacité C considérée est toujours celle de la cellule, imposée par l'électrode positive dans le cas d'un supercondensateur hybride [85], c'est-à-dire 0,16 mAh.cm⁻². Les capacités obtenues au cours de cinq cycles de formation dans différentes conditions sont présentées en Figure 3.1.

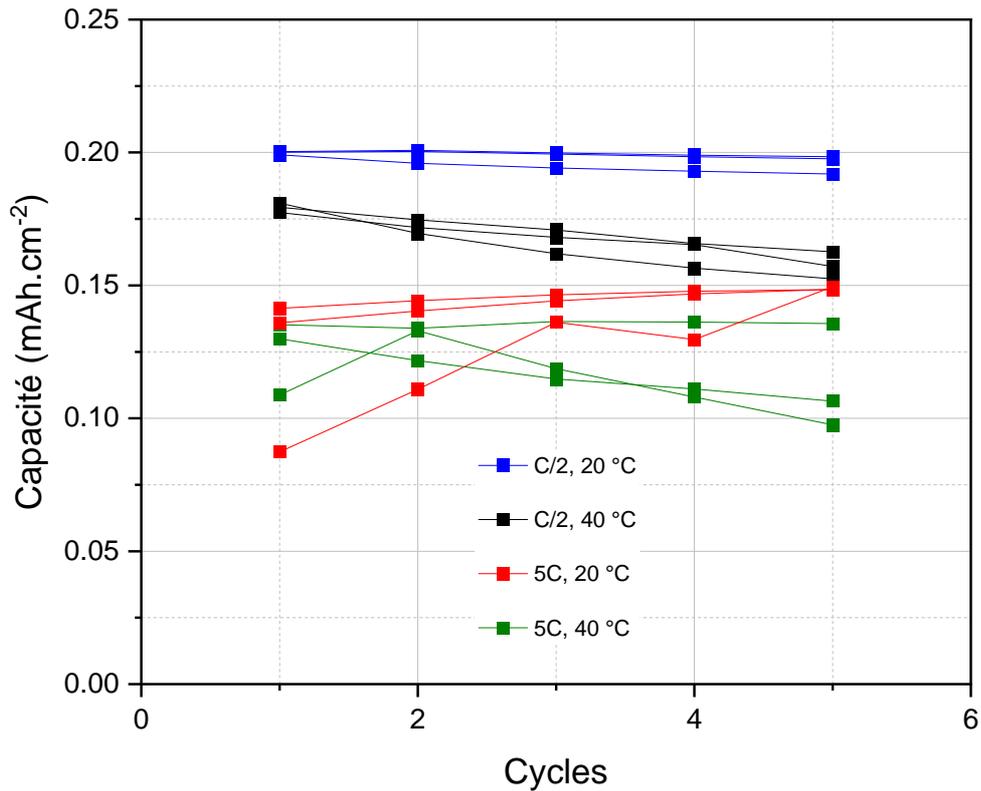


Figure 3.1 : Capacités au cours de cinq cycles de charge/décharge galvanostatique pour différentes configurations de formation : C/2, 20 °C (en bleu) – C/2, 40 °C (en noir) – 5C, 20 °C (en rouge) et 5C, 40 °C (en vert)

Les capacités obtenues pour un régime de courant de 5C sont comprises entre 0,10 et 0,15 mAh.cm⁻² alors que les capacités obtenues pour un régime de C/2 sont comprises entre 0,15 et 0,20 mAh.cm⁻². De plus, les résultats sont reproductibles pour les cellules formées à C/2 alors qu'il existe une dispersion des résultats pour une formation à 5C. Les valeurs atteintes pour une température de formation de 40 °C sont inférieures à celles obtenues à 20 °C.

Les capacités les plus élevées sont obtenues pour un protocole de formation avec un régime de charge/décharge de C/2 et une température de 20 °C. De plus, les résultats obtenus sont stables et reproductibles. Pour les KIC, un régime de courant de formation plus faible semble donc bénéfique contrairement à une température plus élevée.

Pour évaluer si une diminution supplémentaire du régime de courant de formation permet d'atteindre des capacités plus importantes, une dernière configuration de formation a été testée. Ce protocole de formation est réalisé à un régime de courant de 0,04 mA.cm⁻² à une température de 20 °C. Les résultats obtenus sont présentés et comparés aux meilleures performances obtenues au cours des essais précédents en Figure 3.2.

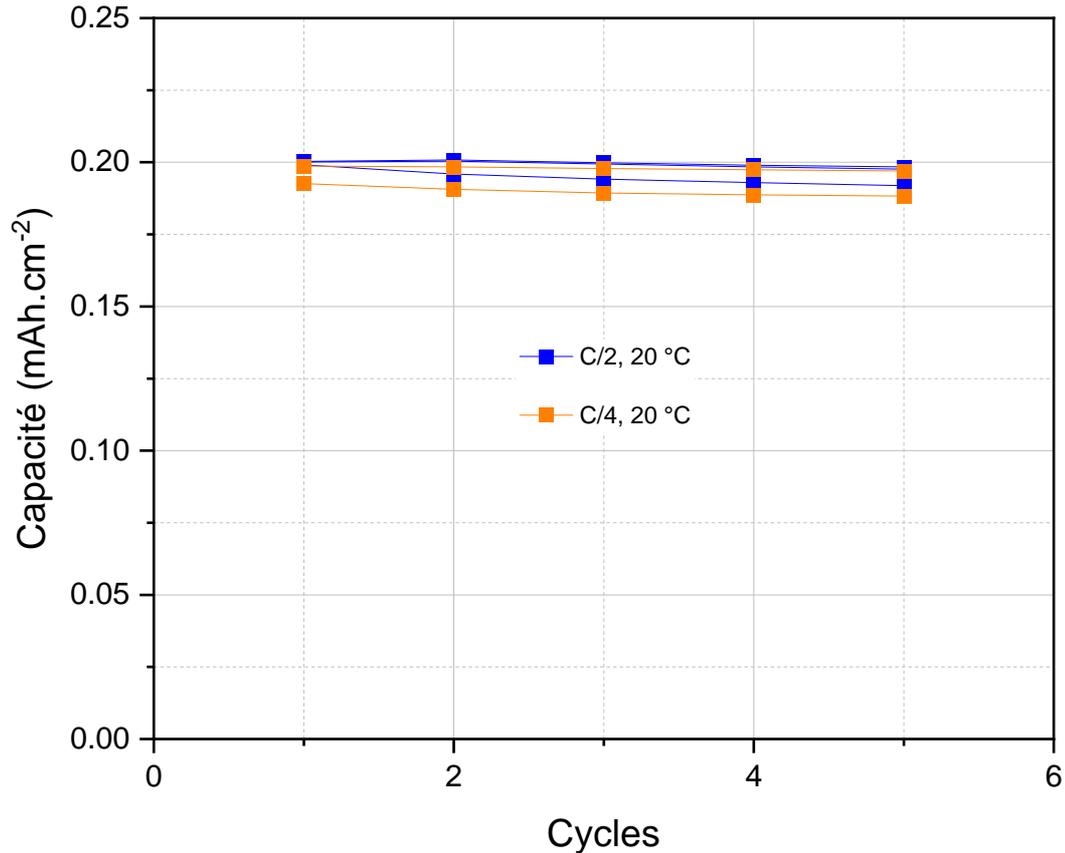


Figure 3.2 : Capacités au cours de cinq cycles de formation à C/2 (en bleu) et C/4 (en orange) pour une température de 20°C

Des capacités entre 0,19 et 0,20 mAh.cm⁻² sont obtenues pour une formation à un régime de C/2 et C/4. De plus, les résultats sont stables et reproductibles dans les deux cas.

Une diminution du courant de formation de 0,08 (C/2) à 0,04 (C/4) mA.cm⁻² n'a pas eu d'impact sur les capacités atteintes. Pour limiter la durée de l'étape de formation, le régime de courant de C/2 a été préféré pour la suite.

Pour conclure, l'étude bibliographique du protocole de formation des batteries lithium-ion a permis de mettre en évidence que le courant appliqué dans la formation ainsi que la température imposée sont des paramètres clés. Différentes configurations de formation ont alors été testées sur les cellules KIC ce qui a permis de montrer qu'une diminution du courant de formation jusqu'à un régime de C/2 est bénéfique contrairement à une température plus élevée. Sur la base de ces résultats, un protocole de formation à C/2 a été essayé qui consiste en cinq cycles de charge/décharge galvanostatique à 0,08 mA.cm⁻² à température ambiante (20 °C). Pour se comparer aux résultats obtenus avec la formation à 5C, les mêmes tests électrochimiques ont été réalisées. Nous avons donc commencé par étudier l'impact de la température et de la densité de puissance sur les performances. Nous avons ensuite évalué l'autodécharge. Enfin, l'évolution de la densité d'énergie a été étudiée lors d'un essai de cyclage de 30 000 cycles. Les résultats obtenus sont présentés dans les parties suivantes.

2) Influence de la densité de puissance et de la température de fonctionnement sur les performances du système

Dans l'étude bibliographique, nous avons pu voir qu'une plage de température de fonctionnement étendue et la possibilité de fonctionner à des régimes de charge/décharge élevés sont des caractéristiques intéressantes des supercondensateurs hybrides. Cependant, les résultats présentés dans le chapitre précédent montrent que la diminution de la température de fonctionnement a un impact important sur les performances de nos cellules KIC. La comparaison de cellules symétriques et hybrides a montré que l'impact de l'augmentation du régime de charge/décharge était le même quelle que soit la configuration de cellule.

Pour évaluer si le changement de protocole de formation a un impact sur le fonctionnement des cellules KIC selon la température d'utilisation ou le régime de charge/décharge appliqué, des diagrammes de Ragone ont été tracés et comparés à ceux précédemment obtenus. Pour cela, cinq cycles de charge/décharge à puissance constante comprise entre 30 et 1600 W.kg^{-1} coeur électrochimique ont été réalisés en configuration hybride après la formation à C/2. La plage de tension de fonctionnement pour ces essais est comprise entre 3,5 V et 1,75 V. La Figure 3.3 présente les diagrammes de Ragone d'une cellule hybride après la formation à 5C (présentés dans le chapitre 2) et d'une cellule hybride après la formation à C/2 à quatre températures 40 °C, 20 °C, 0 °C et -20 °C.

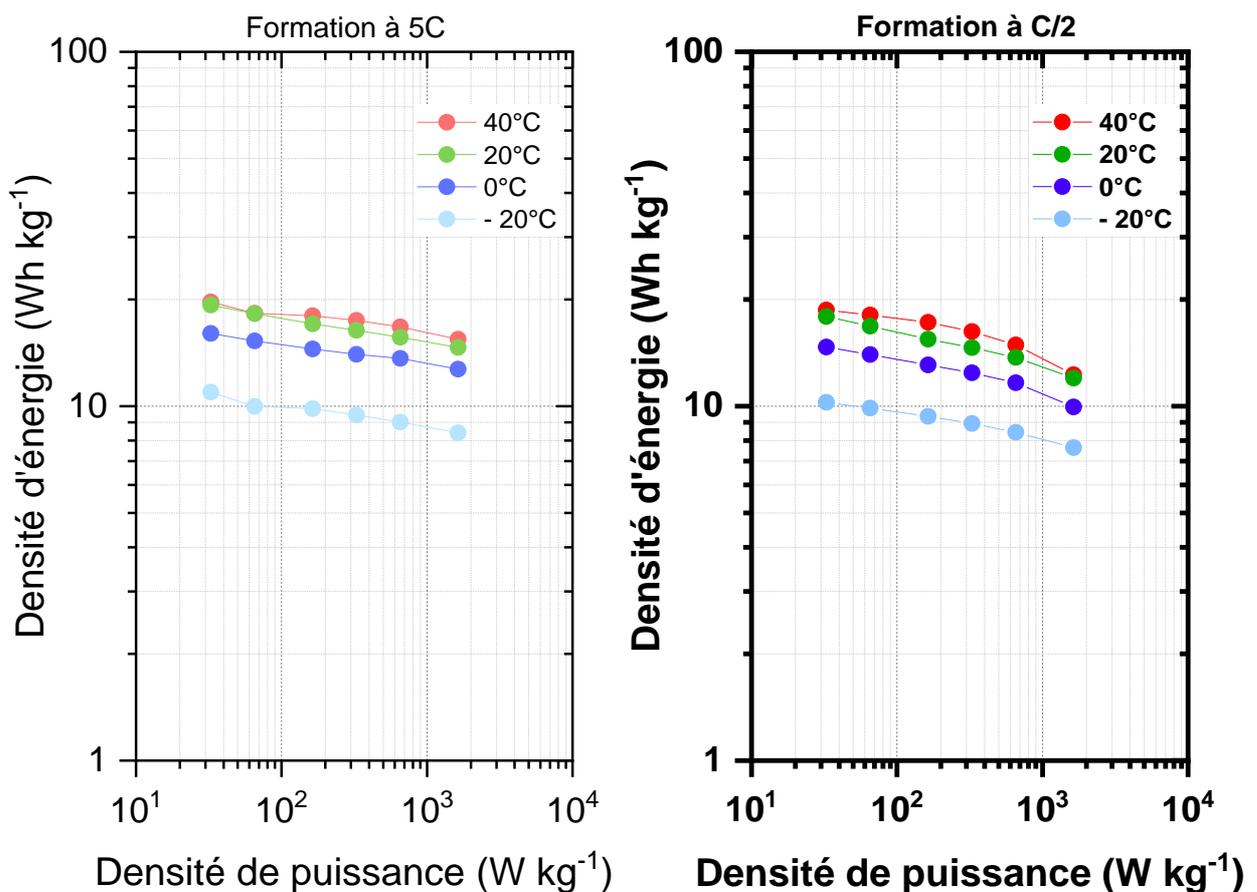


Figure 3.3 : Diagramme de Ragone d'une cellule hybride après la formation à 5C (à gauche) et après la formation à C/2 (à droite) à différentes températures

Après la formation à C/2, la densité d'énergie d'une cellule KIC à faible densité de puissance ($30 \text{ W.kg}^{-1}_{\text{coeur électrochimique}}$) et à température ambiante (20 °C) est de $17,9 \text{ Wh.kg}^{-1}_{\text{coeur électrochimique}}$. Avec la diminution de la température jusqu'à -20 °C , la densité d'énergie d'une cellule KIC chute à $10,2 \text{ Wh.kg}^{-1}_{\text{coeur électrochimique}}$. Lorsque la densité de puissance la plus élevée est appliquée (1600 W.kg^{-1}), les densités d'énergie à 40 °C et 20 °C diminuent à $12,1 \text{ Wh.kg}^{-1}_{\text{coeur électrochimique}}$. A 0 et -20 °C , les densités d'énergie obtenues sont de 10 et $7,3 \text{ Wh.kg}^{-1}_{\text{coeur électrochimique}}$ pour la même densité de puissance.

Sur l'ensemble des essais, les densités d'énergie obtenues après la formation à C/2 sont inférieures à celles obtenues après la formation à 5C. De plus, l'augmentation du régime de charge/décharge a un impact plus important sur les performances après la formation à C/2. 68 % de la densité d'énergie mesurée à faible densité de puissance est conservée à forte densité de puissance, contre 75 % dans le cas de la formation à 5C. L'impact de la diminution de la température de fonctionnement reste identique quelle que soit la formation réalisée, avec une diminution des performances de l'ordre de 17 et 44 % à 0 et -20 °C , respectivement.

Suite aux résultats obtenus dans la partie précédente, des densités d'énergie plus importantes pouvaient être attendues après la formation à C/2. Cependant, les performances des cellules KIC après la formation à C/2 sont inférieures à celles obtenues après la formation à 5C quel que soit le régime de charge/décharge ou la température de fonctionnement. Le changement de protocole de formation ne permet donc pas d'améliorer les performances à basse température et entraîne même une diminution des performances à fort régime de charge/décharge.

Après avoir évalué l'impact du changement de formation sur les performances à différentes températures et différents régimes de charge/décharge, nous nous sommes intéressés à son influence sur l'autodécharge de notre système.

3) Évaluation de l'autodécharge du système

L'évaluation de l'autodécharge est réalisée en maintenant le système en circuit ouvert après une charge complète à $0,08 \text{ mA.cm}^{-2}$ jusqu'à $3,5 \text{ V}$. La Figure 3.4 montre l'évolution au cours du temps de la tension en circuit ouvert d'une cellule KIC après la formation à C/2 et celle à 5C.

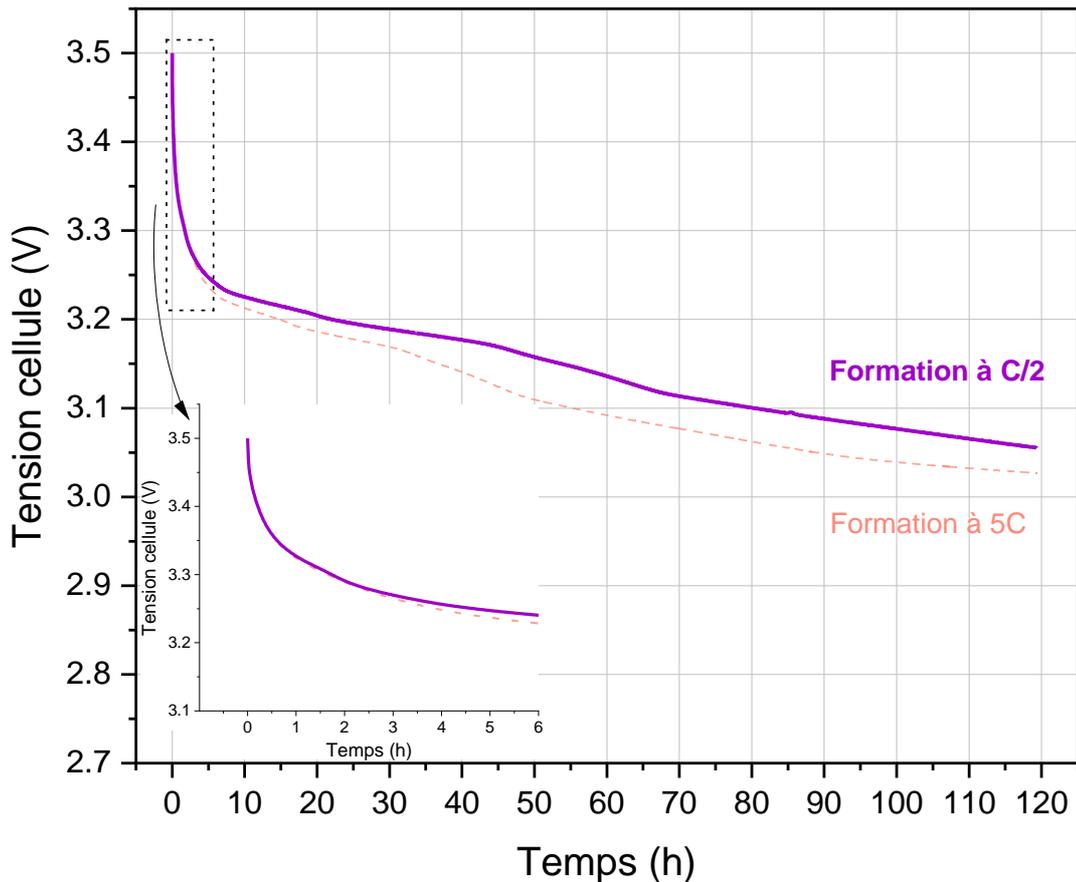


Figure 3.4 : Évolution de la tension en circuit ouvert d'une cellule KIC après la formation à C/2 (en violet) et après la formation à 5C (en pointillés rouges) au cours du temps après une charge complète à $0,08 \text{ mA.cm}^{-2}$ à température constante

Lorsque le système est mis en circuit ouvert, la tension de cellule chute rapidement de 3,5 V à 3,3 V en une heure quelle que soit la formation réalisée. L'autodécharge continue ensuite progressivement pour atteindre une tension de cellule de 3,03 V (formation à 5C) et 3,06 V (formation à C/2). Cette chute de tension représente une perte de plus de 35% de la capacité chargée.

Le changement de protocole de formation ne permet donc pas de diminuer l'autodécharge importante de notre système KIC. Pour certaines applications, l'autodécharge n'est pas considérée comme un problème important puisque l'énergie est stockée sur des temps courts (quelques minutes pour la récupération d'énergie lors du freinage par exemple). Cependant, si un élargissement des applications des EDLC est envisagée grâce aux supercondensateurs hybrides, l'autodécharge devient problématique pour des durées de stockage plus importantes (plusieurs heures ou jours pour le remplacement des batteries de démarrage au plomb par exemple) [155]. Il a été montré dans le chapitre précédent que l'autodécharge de notre système KIC est inférieure à celle d'un EDLC. Cependant, elle reste encore trop importante pour envisager ce type d'utilisation. L'autodécharge serait donc un paramètre important à contrôler pour imaginer une utilisation réelle des cellules KIC.

Comme précisé dans le chapitre précédent, nous n'avons pas focalisé notre attention sur ce problème. L'objectif de cette thèse est d'obtenir des résultats stables et reproductibles pour le système KIC étudié. Nous avons donc ensuite évalué l'impact du changement de protocole de formation sur les performances du système en cyclage.

4) Performances du système – Essais de vieillissement par cyclage

Suite au protocole de formation à 5C, les performances en cyclage étaient instables et non reproductibles. Pour évaluer si le changement de protocole de formation a un impact sur les performances en cyclage des cellules KIC, le même programme de cyclage que décrit dans le chapitre précédent a été réalisé.

Les cellules réalisent des cycles de charge/décharge à un régime de 100C/100D (16 mA.cm^{-2}) à température et pression ambiantes entre 0,5 V et 3,5 V. Les cellules ont été formées à un régime de C/2 ($0,08 \text{ mA.cm}^{-2}$) à température ambiante contrairement aux résultats présentés dans le chapitre précédent où elles étaient formées à un régime de 5C ($0,82 \text{ mA.cm}^{-2}$).

La Figure 3.5 présente l'évolution de la densité d'énergie de cellules KIC après la formation à C/2 pendant 30 000 cycles de charge/décharge à 16 mA.cm^{-2} avec un suivi de la tension de fonctionnement à différentes étapes du cyclage pour un lot de trois cellules afin d'assurer la reproductibilité des résultats. De plus, les performances obtenues avec la formation à 5C, les performances théoriques d'une cellule KIC ainsi que les performances des EDLC sont représentées.

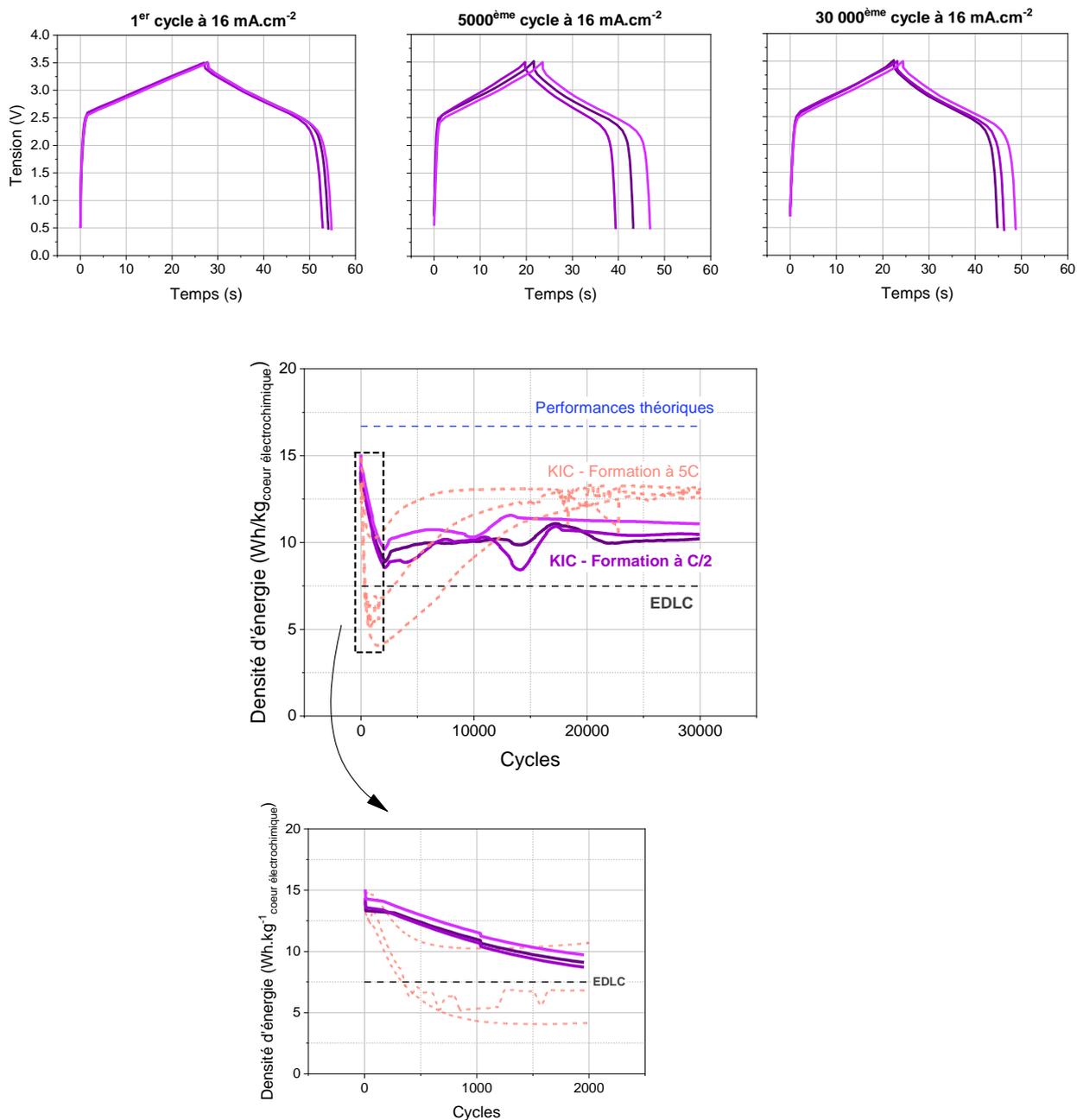


Figure 3.5 : Évolution de la densité d'énergie au cours des cycles de cellules hybrides KIC graphite/AC dans $0,8 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KPF}_6 \text{ ACN}$ après la formation à 5C (pointillés rouges) et après la formation à C/2 (en violet) à un régime de charge de 16 mA.cm^{-2} pendant 30 000 cycles (au milieu), suivi des tensions de cellule lors du 1^{er}, du 5 000^{ème} et du 30 000^{ème} cycle à 16 mA.cm^{-2} (en haut) et zoom sur les premiers milliers de cycles (en bas) ($23^\circ\text{C} - 1 \text{ bar}$)

A l'application d'un régime de courant de 100C/100D, la densité d'énergie des cellules formées à C/2 diminue fortement de 15 jusqu'à $8,5 \text{ Wh.kg}^{-1}_{\text{coeur électrochimique}}$. Cette chute de performance est reproductible sur le lot de 3 cellules. Malgré quelques instabilités au cours des cycles, la densité d'énergie se stabilise ensuite autour de 10 à $11 \text{ Wh.kg}^{-1}_{\text{coeur électrochimique}}$. Les performances de ces cellules sont supérieures à celles des EDLC tout au long du cyclage.

Les performances obtenues lors des premiers cycles sont identiques quelle que soit la formation réalisée ($15 \text{ Wh.kg}^{-1}_{\text{coeur électrochimique}}$). Les différences sont observées ensuite. Tout d'abord, la chute initiale des performances pour les cellules formées à C/2 est reproductible et inférieure à celle observée après la formation à 5C. La remontée des densités d'énergie observée après la

formation à 5C est fortement atténuée après la formation à C/2 ce qui donne lieu à des performances inférieures ($10,6 \text{ Wh.kg}^{-1}_{\text{coeur électrochimique}}$ au lieu de $12,8 \text{ Wh.kg}^{-1}_{\text{coeur électrochimique}}$).

L'impact du protocole de formation n'est donc pas observé directement après la formation mais au cours du cyclage. Il a été observé dans le chapitre précédent qu'une corrélation existe entre l'évolution de la SEI et l'évolution des densités d'énergie des cellules KIC formées à 5C. Le suivi de l'évolution de la SEI dans le cas du protocole de formation à C/2 pourrait permettre de comprendre les différences observées.

Pour conclure, l'analyse du protocole de formation des batteries lithium-ion a suggéré qu'une diminution du régime de charge/décharge de 5C à C/2 lors de la formation des cellules KIC est bénéfique. En effet, des capacités supérieures et des résultats reproductibles sont obtenus lors d'une formation à C/2. A partir de ces résultats, nous nous attendions à observer une amélioration des performances de notre système suite au changement de formation. Cependant, des essais à différents régimes de charge/décharge et différentes températures ont montré que les performances des cellules KIC après la formation à C/2 sont inférieures à celles obtenues après la formation à 5C. Le changement de protocole de formation ne permet pas d'améliorer les performances à basse température et entraîne même une diminution des performances à fort régime de charge/décharge. Ce changement de formation ne permet également pas de diminuer l'autodécharge importante de notre système KIC. Finalement, les essais de vieillissement par cyclage confirment que les performances après la formation à C/2 sont inférieures à celles après la formation à 5C. De plus, ces essais ont mis en évidence que l'impact du protocole de formation n'est pas observé directement après la formation mais peut se révéler au cours du cyclage. Pour comprendre les différences de performances observées suite aux protocoles de formation à 5C et C/2, la caractérisation de cellules formées à C/2 a été réalisée et est présentée dans la partie suivante.

II. Caractérisations du système KIC formé à un régime de C/2

Le changement de protocole de formation d'un régime de 5C à un régime de C/2 a pour conséquence principale une diminution des densités d'énergie obtenues. Pour comprendre ces différences, les différentes techniques de caractérisations décrites dans le chapitre 2 ont été réalisées sur des cellules formées à C/2 pour identifier des modifications induites par des phénomènes de dégradation. Une première partie est consacrée à l'analyse des potentiels de fonctionnement de chaque électrode du système KIC grâce au montage à 3 électrodes et l'utilisation de l'électrode de référence à base de LFP. La seconde partie détaille ensuite l'impact de l'étape de formation sur l'électrode négative (structure et composition de la SEI). Les résultats présentés dans la partie précédente ont également mis en évidence que l'impact du protocole de formation n'est pas observé directement après la formation mais au cours du cyclage. La dernière partie présente donc l'évolution de la SEI au cours du cyclage après une formation à un régime de C/2. Finalement, le suivi du gonflement des cellules est présenté.

1) Systèmes à 3 électrodes – Détermination des plages de potentiel de fonctionnement des électrodes du système

Le suivi des potentiels de chaque électrode du système KIC est nécessaire, comme cela a été détaillé dans le chapitre précédent, notamment pour savoir si le potentiel de l'électrode négative descend en-dessous de la limite de stabilité de l'acétonitrile ($\sim 0,5$ vs. K^+/K). Nous avons étudié le potentiel de chaque électrode lors du premier cycle de formation à C/2 grâce à un montage à 3 électrodes avec une électrode de référence en LFP. La Figure 3.6 présente la tension de cellule et le potentiel des électrodes positive et négative en fonction du temps lors d'un cycle de charge/décharge galvanostatique à $0,08 \text{ mA.cm}^{-2}$.

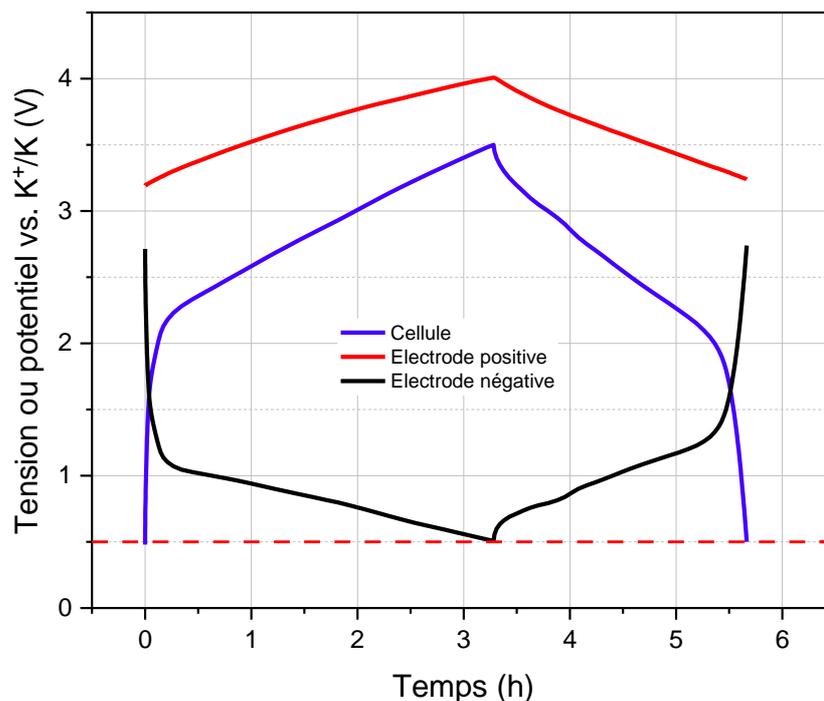


Figure 3.6 : Évolution de la tension de cellule (en bleu) et des potentiels des électrodes positive (en rouge) et négative (en noir) au cours d'un cycle à $0,08 \text{ mA.cm}^{-2}$. La ligne en pointillés rouges indique la limite de stabilité de l'acétonitrile

Une augmentation rapide de la tension est observée entre 0,5 V et 2,2 V suivie d'un changement net de pente. Le même profil est observé pour le potentiel de l'électrode négative avec une diminution rapide entre 2,7 V et 1 V puis un changement de pente. La courbe de l'électrode positive présente un profil linéaire. Les plages de potentiel de fonctionnement sont entre 3,19 V et 4,01 V pour l'électrode positive et entre 2,71 V et 0,51 V pour l'électrode négative dans une cellule KIC.

Comme cela a été observé lors du protocole de formation à 5C, ces résultats montrent que le potentiel de l'électrode négative est très proche de la limite d'instabilité de l'acétonitrile. Cependant, le potentiel de l'électrode de graphite ne descend plus qu'à 0,57 V après les cinq cycles de formation à C/2, ce qui n'était pas observé avec la formation à 5C. Une dérive positive des potentiels de chaque électrode au cours d'un essai de cyclage a été mise en évidence dans le cas de la formation à 5C. Nous pouvons alors nous demander si ce phénomène est plus important avec la formation à C/2 puisque la dérive des potentiels commence dès l'étape de formation.

Nous avons alors réalisé un suivi des potentiels de chaque électrode au cours d'essais de cyclage qui consistent en une alternance de cycles à 16 mA.cm⁻² et de cycles à 0,08 mA.cm⁻². La Figure 3.7 montre l'évolution des potentiels des électrodes positive et négative lors des cycles à faible courant.

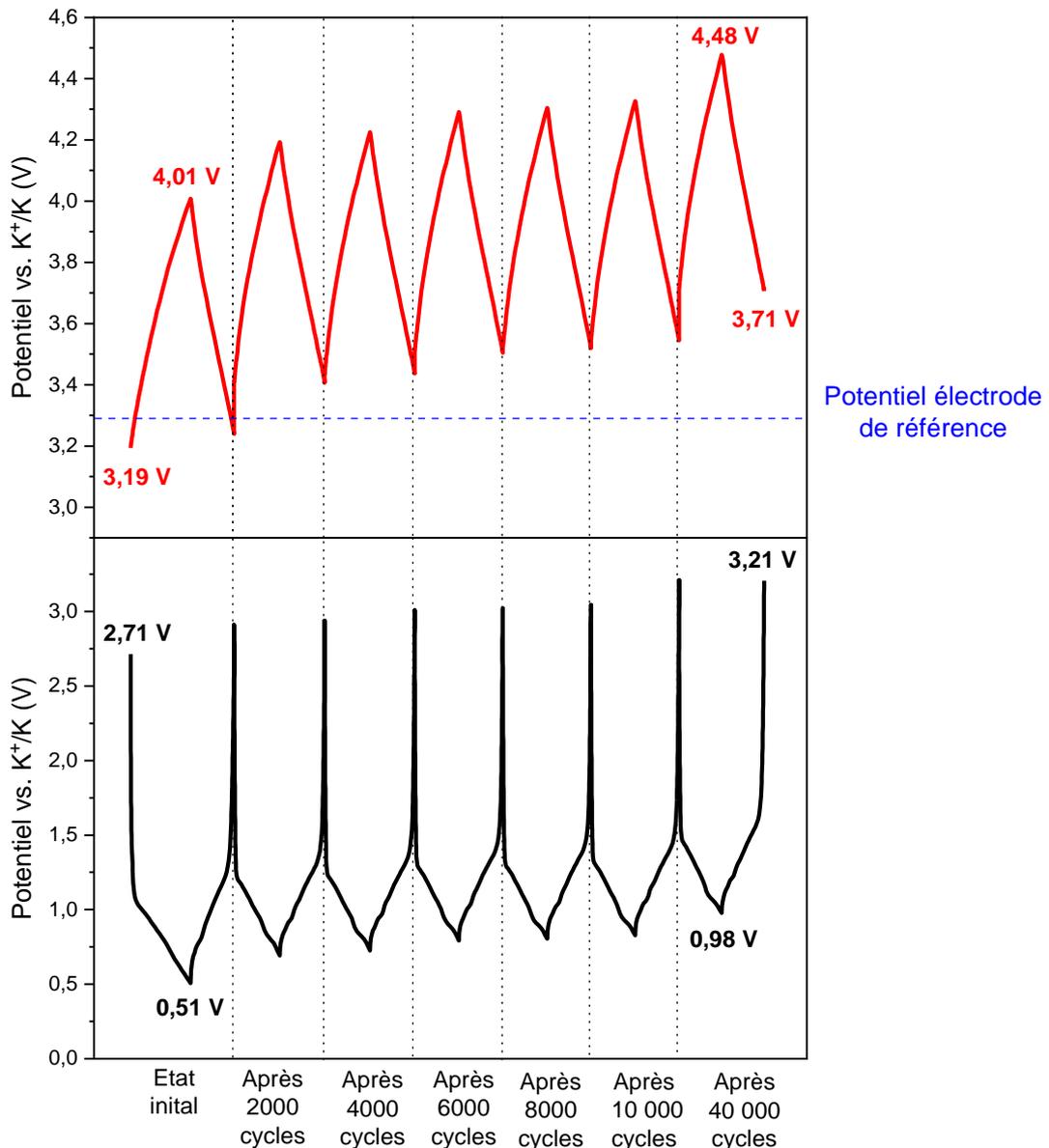


Figure 3.7 : Évolution des potentiels des électrodes positive et négative d'une cellule hybride KIC lors des cycles à 0,08 mA.cm⁻² d'un essai de vieillissement par cyclage à température ambiante

Aucune variation du profil de potentiel des électrodes positive et négative n'est constatée tout au long de l'essai. Pour l'électrode négative, une diminution rapide du potentiel suivi d'un changement de pente est observée alors que le profil de l'électrode positive est linéaire. Une dérive positive des potentiels est observée entre chaque mesure, explicable par une perte de potassium. La somme de ces dérives entraîne un décalage des potentiels de 0,47 V en moyenne à la fin de l'essai.

La dérive des potentiels est donc plus importante avec la formation à C/2 qu'avec celle à 5C. Or, il a été montré dans le cas des LIC que ce phénomène peut entraîner un vieillissement accéléré des systèmes. Il est donc nécessaire d'étudier les dégradations ayant lieu au sein des cellules formées à C/2.

Les essais réalisés en système à 3 électrodes avec une électrode de référence LFP ont permis de montrer que l'électrode négative de notre système KIC est plus proche de la limite de stabilité de l'acétonitrile lors de la formation à C/2 que lors de la formation à 5C. De plus, le suivi des potentiels

de chaque électrode au cours d'un essai de cyclage a également montré une dérive positive des potentiels au cours du temps plus importante pour des cellules formées à C/2. Ces différences de fonctionnement au niveau des potentiels de chaque électrode ne permettent cependant pas d'expliquer les différences de performances observées entre les deux formations. La caractérisation des cellules formées à C/2 doit donc être réalisée pour identifier des modifications induites par des phénomènes de dégradation. Pour cela, différentes techniques de caractérisation (MEB, MET, XPS, mesure de volume) ont été utilisées afin d'étudier les cellules après l'étape de formation et au cours du cyclage.

2) Caractérisation de l'électrode négative après le protocole de formation

Comme dans le chapitre précédent, notre attention s'est focalisée sur la caractérisation de l'électrode négative. Nous faisons ce choix car l'électrode positive est une électrode commerciale utilisée dans des EDLC. De plus, les essais en système à 3 électrodes ont montré que l'électrode négative fonctionne également à un potentiel proche de la limite de décomposition de l'électrolyte dans le cas de la formation à C/2.

Dans un premier temps, la morphologie de l'électrode en graphite après le protocole de formation à C/2 a été analysée par microscopie électronique à balayage (MEB). Pour cela, un échantillon a été préparé tel que décrit dans le chapitre précédent. Les images obtenues pour l'électrode formée à C/2 à différents grossissements (x100 et x10 000) sont présentées en Figure 3.8.

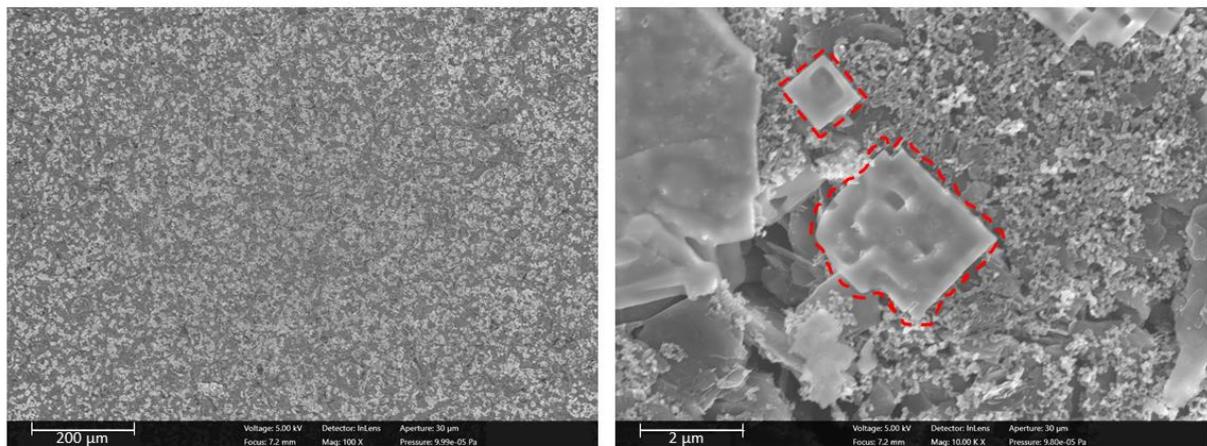


Figure 3.8 : Images MEB de la surface de l'électrode de graphite ayant subi le protocole de formation à C/2

L'électrode de graphite formée à C/2 présente un aspect craquelé à faible grossissement et des particules de graphite cassées/fragmentées (entourées en rouge sur la figure) peuvent être observées sur l'image à un grossissement plus important.

Pour rappel, les mêmes observations avaient été faites pour une électrode de graphite formée à 5C. L'utilisation d'un régime de charge plus lent pendant le protocole de formation ne permet donc pas de conserver la structure initiale de l'électrode de graphite. Ces observations ne permettent pas de justifier les différences observées entre les deux formations. La suite des analyses a donc été consacrée à l'analyse de la SEI formée à la surface de l'électrode négative.

Dans un second temps, la composition de cette couche de passivation a été déterminée grâce à des analyses XPS. Des spectres de survol ont été réalisés sur une électrode de graphite non cyclée et une électrode de graphite ayant subi chaque protocole de formation afin de contrôler la chimie de surface globale de l'électrode. Les spectres obtenus sont présentés en Figure 3.9.

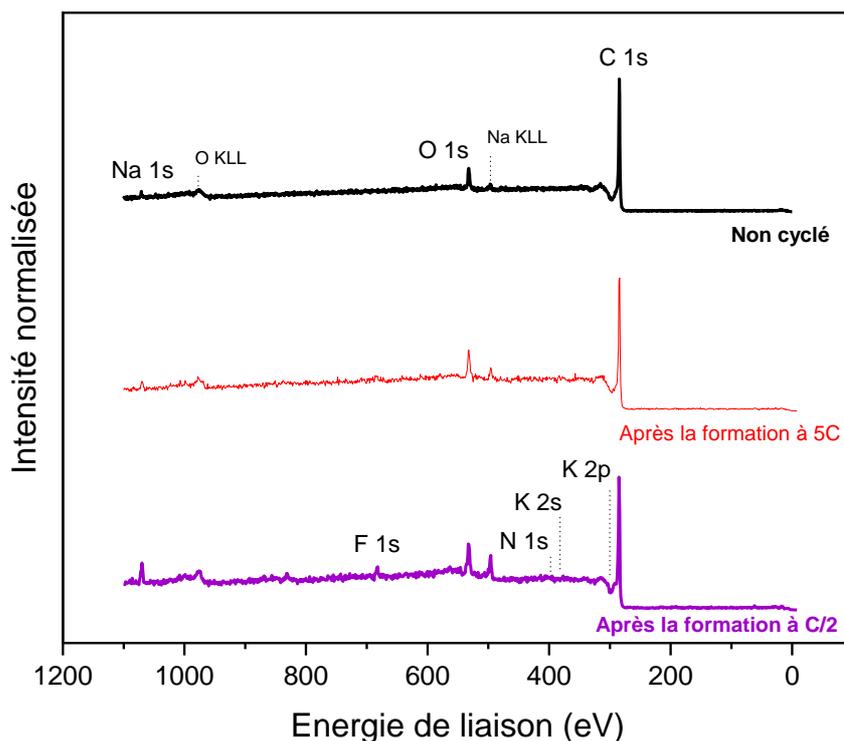


Figure 3.9 : Spectres de survol d'une électrode de graphite non cyclée (en noir) et d'une électrode après chaque formation à 5C (en rouge) et C/2 (en violet)

Sur le spectre de survol de l'électrode formée à C/2, les contributions des pics C 1s, O 1s, Na 1s, F 1s, N 1s, K 2s, K 2p et P 2p sont observées. Ces contributions sont associées d'une part aux différents composants de l'électrode négative (graphite, Na-CMC, SBR) et d'autre part à la SEI formée. Le spectre après formation (5C ou C/2) n'est que légèrement modifié par rapport à celui d'une électrode non cyclée ce qui indique la formation d'une SEI très fine.

Les contributions du fluor et du sodium sont plus intenses sur le spectre de l'électrode formée à C/2, sinon aucune différence notable n'est observée entre les spectres obtenus après chacune des formations. Une analyse approfondie des spectres à haute résolution en énergie est donc nécessaire.

La Figure 3.10 présente les orbitales C 1s, K 2p, F 1s, P 2p et O 1s parmi celles enregistrées pour l'électrode de graphite formée à C/2. Le calibrage de l'échelle d'énergie de liaison est réalisé par rapport au pic du graphite centré à 284,5 eV sur le pic C 1s.

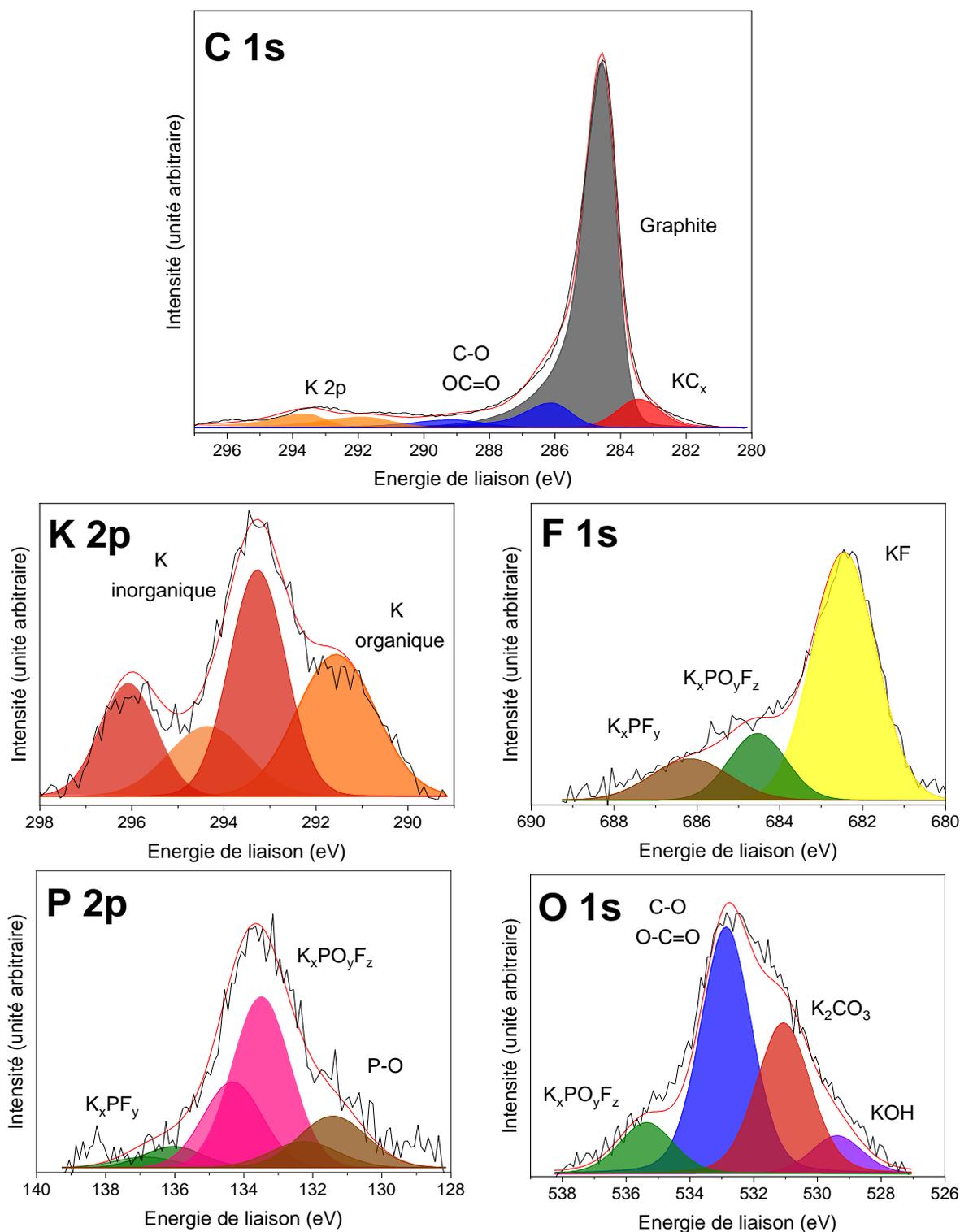


Figure 3.10 : Spectres XPS des orbitales C 1s, K 2p, F 1s, P 2p et O 1s d'une électrode de graphite après la formation à C/2

Les mêmes contributions que précédemment décrites pour une électrode formée à 5C sont observées pour celle formée à C/2.

Le spectre de l'orbitale C 1s présente un pic peu intense à basse énergie (282,5 eV) correspondant aux composés KC_x , un pic asymétrique très intense centré à 284,5 eV caractéristique du graphite, des contributions indiquant la présence d'atomes de carbone liés à des atomes d'oxygène

à plus haute énergie et des pics correspondants à l'orbitale K 2p à une énergie de liaison plus élevée (> 290 eV).

Le spectre de l'orbitale K 2p présente deux doublets, l'un attribué aux composés inorganiques (KF, par exemple) et l'autre attribué aux composés organiques (KC_x et K_2CO_3 , par exemple).

Le spectre de l'orbitale F 1s présente trois contributions, la première très intense à faible énergie associée au KF et les deux autres à plus haute énergie liées à la présence du sel d'électrolyte et de ses dérivés.

Le spectre de l'orbitale P 2p présente trois doublets, tous attribués au sel KPF_6 et ses composés dérivés.

Le spectre de l'orbitale O 1s présente quatre contributions. Les deux pics intenses (bleu et rouge) sont respectivement attribués au liant de l'électrode négative (CMC) et aux composés organiques à base de potassium. Les deux pics de faible intensité (violet et vert) sont respectivement attribués aux composés inorganiques à base de potassium et aux composés dérivés du sel d'électrolyte.

Nous avons focalisé notre attention sur les différences observées entre les spectres obtenus pour une électrode formée à C/2 et celle formée à 5C. Des différences sont observées sur les spectres des orbitales K 2p et O 1s. Dans les deux cas, la contribution associée aux composés organiques à base de potassium est plus importante avec une électrode formée à C/2. Cette différence pourrait expliquer les capacités supérieures obtenues lors d'une formation à C/2 puisque la partie organique de la SEI est connue dans le cas des batteries Li-ion pour garantir la fonction de transport des ions Li^+ . Cependant, cela n'est plus observé au début de l'essai de cyclage puisque la densité d'énergie obtenue est la même quelle que soit la formation réalisée. Comme cela a été observé avec la formation à 5C, l'application d'un courant de charge élevée (100C) entraîne peut-être des modifications de la SEI qui empêchent d'atteindre les densités d'énergie attendues. Une analyse de l'évolution de la SEI est donc nécessaire pour expliquer les différences de performances observées.

Pour évaluer les composants principaux de la SEI, une quantification atomique a été réalisée à partir des spectres enregistrés afin de connaître les proportions relatives des éléments chimiques détectés. Les résultats de cette quantification pour l'électrode non cyclée et pour les électrodes après chaque formation sont présentés dans le Tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Proportions relatives des éléments chimiques pour une électrode de graphite avant et après les formations à 5C et C/2

Étape \ Élément	C	O	Na	K	F	N	P
Avant formation	92,2 %	6,7 %	1,1 %				
Après formation à 5C	87,4 %	7,1 %	1,2 %	2,2 %	1,2 %	0,6 %	0,3 %
Après formation à C/2	80,2 %	10,3 %	3,7 %	2,0 %	2,2 %	1,1 %	0,5 %

Pour l'électrode de graphite formée à C/2, les éléments constitutifs de l'électrode (C, O, Na) comptent pour 94,2 % des éléments détectés. Le potassium, le fluor et le phosphore représentent 81 % des autres éléments détectés.

La SEI formée à la surface de l'électrode de graphite formée à C/2 est donc principalement composée des produits de dégradation du sel d'électrolyte. Les contributions de l'oxygène et du sodium sont plus importantes et celle du carbone est moins importante pour l'électrode formée à C/2. Le sodium étant un élément constitutif de l'électrode, nous pensons que ces différences sont liées à la composition de l'électrode au niveau de la zone d'analyse et non à une différence de la SEI formée. La teneur élevée en oxygène est en accord avec la contribution plus importante des composés organiques après la formation à C/2. La différence significative de composition de la SEI formée à C/2 et celle formée à 5C est la teneur en fluor.

Les observations MEB ont montré que l'utilisation d'un régime de charge plus faible (C/2 au lieu de 5C) pendant le protocole de formation ne permet pas de conserver l'intégrité de la matière active. Ce phénomène de dégradation est donc identique quelle que soit la formation. Les analyses XPS d'une électrode formée à C/2 ont montré la formation d'une SEI très fine et principalement composée de produits de dégradation du sel d'électrolyte comme dans le cas d'une électrode formée à 5C. Les principales différences mises en évidence sont une contribution associée aux composés organiques à base de potassium plus importante et une teneur en fluor plus élevée avec une électrode formée à C/2. Cependant, ces différences au niveau de la SEI n'entraînent pas de différence de performances au début de l'essai de cyclage, comme cela a été présenté précédemment. Nous supposons que l'application d'un courant de charge élevé (100C) entraîne des modifications de la SEI qui empêchent d'atteindre les densités d'énergie attendues. Nous avons donc focalisé notre attention sur l'évolution de la SEI pour expliquer les différences de performances observées au cours du cyclage.

3) Évolution de la SEI au cours du cyclage

Les caractérisations réalisées sur l'électrode de graphite formée à C/2 ont permis de conclure que la seule différence notable entre les SEI formées est liée aux proportions de composés organiques et inorganiques à base de potassium au sein de la SEI. Comme cela a été détaillé précédemment, les cellules formées à 5C et C/2 ont des comportements très différents en cyclage qui pourraient s'expliquer par la composition et l'évolution de la SEI au cours du temps. La comparaison des SEI formées et de leur évolution pourrait donc permettre de définir les principales caractéristiques d'une SEI permettant le bon fonctionnement des cellules KIC. Pour cela, des analyses XPS ont été réalisées aux mêmes points caractéristiques que définis dans le chapitre précédent comme représenté en Figure 3.11.

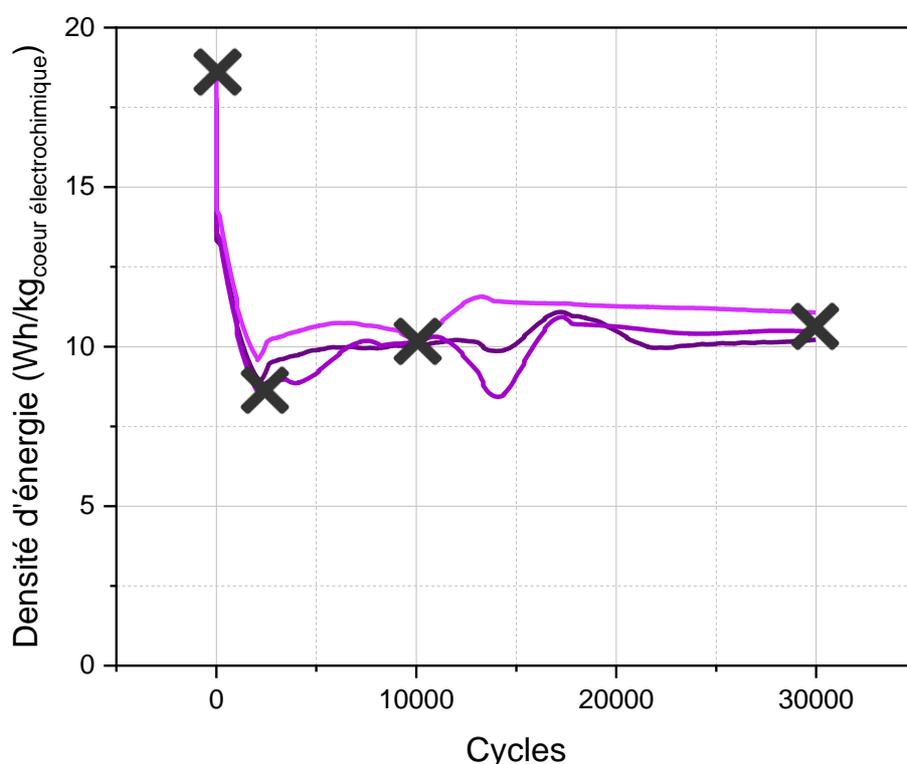


Figure 3.11 : Performances en cyclage de cellules KIC graphite/AC dans $0,8 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KPF}_6 \text{ ACN}$ avec l'identification des points d'analyses XPS à 0, 2 000, 10 000 et 30 000 cycles

Les analyses XPS sont donc réalisées sur des électrodes de graphite après 2 000 cycles, 10 000 cycles et 30 000 cycles à 16 mA.cm^{-2} .

La Figure 3.12 présente l'évolution des contributions pour les orbitales K 2p, F 1s et O 1s aux différentes étapes de cyclage.

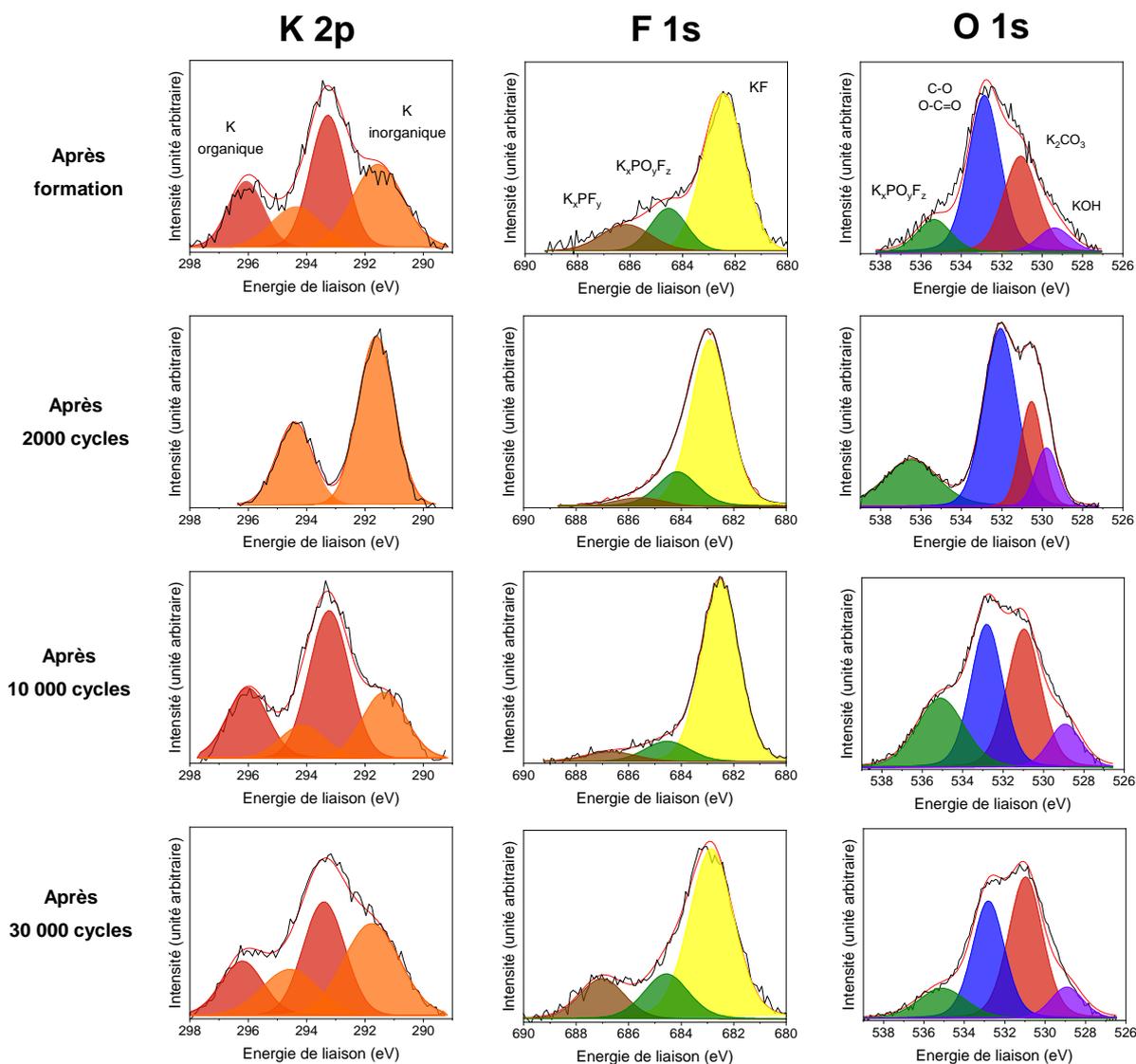


Figure 3.12 : Spectres des orbitales K 2p, F 1s et O 1s après la formation à 5C et après 2000, 10 000 et 30 000 cycles à 100C

Les principales variations sont observées sur le spectre de l'orbitale K 2p et la contribution de K_2CO_3 sur le spectre de l'orbitale O 1s.

Pour l'orbitale K 2p, les contributions varient entre chaque étape de cyclage. Le signal intense associé aux composés organiques observé après la formation disparaît après 2 000 cycles alors que celui associé aux composés inorganiques s'intensifie. Le signal du K organique réapparaît après 10 000 cycles et les contributions semblent alors stabilisées.

Pour l'orbitale F 1s, le signal correspondant au KF s'intensifie légèrement après 2 000 cycles et est stable par la suite. Les autres contributions restent de faible intensité tout au long du cyclage.

Pour l'orbitale O 1s, le signal lié au K_2CO_3 s'atténue après 2 000 cycles et s'intensifie après 10 000 cycles puis se stabilise. La contribution attribuée aux composés dérivés du sel d'électrolyte s'intensifie après 2 000 cycles puis s'atténue après 30 000 cycles. Un décalage en énergie de cette contribution est observé que nous ne savons pas expliquer (pourrait être dû à un effet de charge différentielle). Les autres contributions sont stables tout au long du cyclage.

Dans les LIB [50], la partie organique permet la fonction de transport des ions vers l'électrode, alors que la partie inorganique protège cette dernière de dégradations ultérieures. D'après l'analyse du spectre de l'orbitale K 2p, l'application d'un régime de charge élevé (100C/100D) entraîne la détérioration de la partie organique de la SEI dans le cas de nos cellules KIC formées à C/2. Sans cette partie organique, la SEI est très peu conductrice ce qui peut expliquer la diminution importante des performances observée en cyclage. Cependant, cette partie organique semble se reconstruire en prolongeant le cyclage et une augmentation des performances pourrait donc être attendue mais nous avons vu que ce n'était pas le cas.

L'analyse de la SEI dans les KIB [138] a montré qu'une teneur importante en KF entraîne une augmentation significative de la résistance de la SEI et donc une réduction des performances. Cependant, nous avons vu dans le chapitre précédent que les performances se stabilisaient lorsqu'une SEI stable avec un taux élevé en KF était présente. L'analyse du spectre de l'orbitale F 1s de l'électrode formée à C/2 montre un pic attribué au KF de forte intensité tout au long du cyclage. Une SEI riche en KF pourrait expliquer la stabilisation plus rapide des performances puisque l'électrode de graphite serait protégée des dégradations ultérieures.

Nous nous sommes donc intéressés à la teneur en KF de la SEI en estimant le pourcentage contenu dans celle-ci à partir de l'orbitale F 1s grâce à l'outil de quantification du logiciel Multipak®. La Figure 3.13 montre l'évolution de cette teneur en KF aux différentes étapes de cyclage. L'évolution de la densité d'énergie d'une cellule KIC est également représentée. Pour la lisibilité de la figure, nous avons fait le choix de représenter les performances d'une seule cellule et en particulier celles présentant les variations les plus importantes.

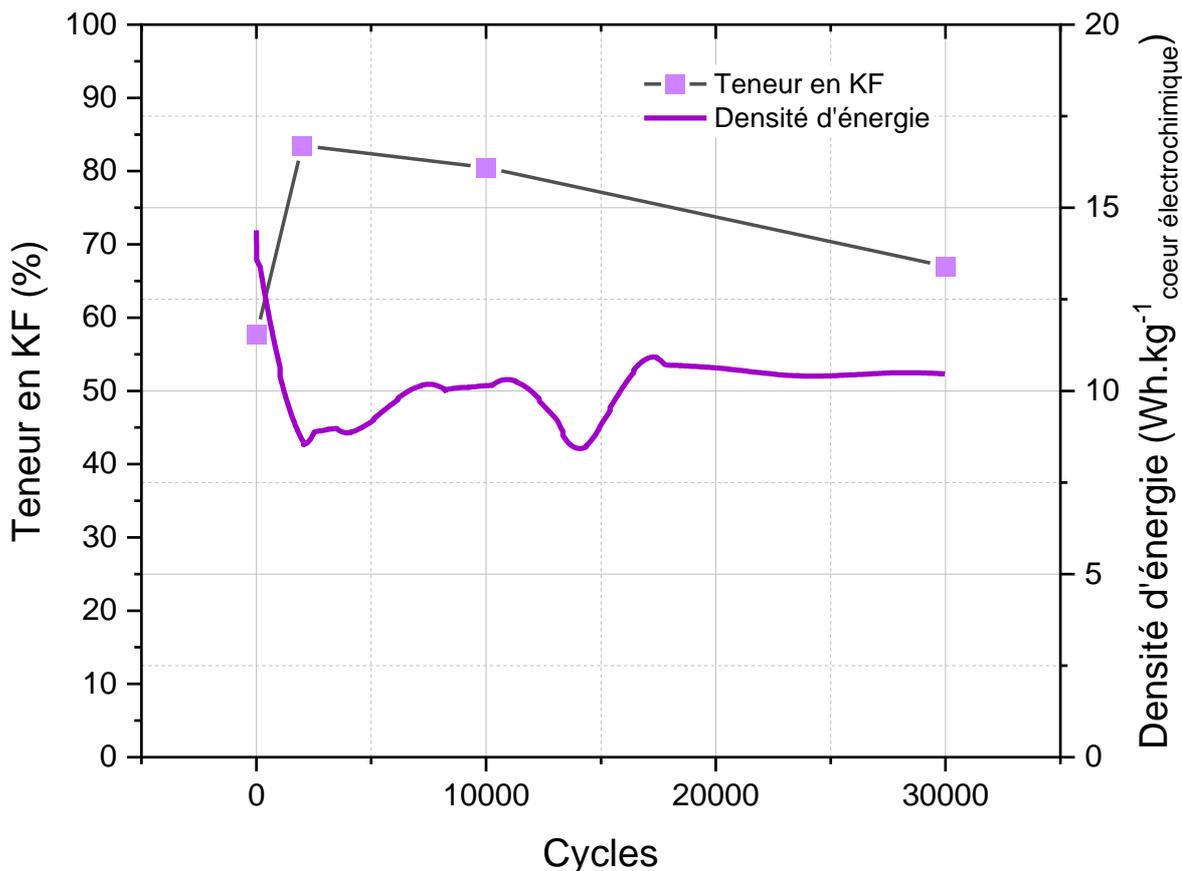


Figure 3.13 : Évolution de la teneur en KF de la SEI et de la densité d'énergie des cellules KIC graphite/AC dans $0,8 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KPF}_6 \text{ ACN}$ au cours du cyclage à température ambiante

Une augmentation de la teneur en KF de la SEI est observée après 2 000 cycles passant de 58 % à 83,5 %, ce qui est en accord avec les observations faites sur le spectre de l'orbitale F 1s. La teneur est ensuite très élevée tout au long du cyclage avec une diminution progressive à chaque étape de cyclage, atteignant 67 % à 30 000 cycles.

Pour la formation à 5C, la chute initiale des performances était associée à une diminution importante de la teneur en KF de la SEI. Dans le cas de la formation à C/2, la chute initiale des performances est associée à une l'augmentation de la teneur en KF. L'hypothèse retenue est que la partie inorganique de la SEI formée à 5C se dissout à l'application d'un régime de charge élevé. L'électrode de graphite ne serait alors plus protégée de la décomposition de l'électrolyte et les densités d'énergie obtenues diminuent. Pour la formation à C/2, l'application d'un régime de charge élevé entraîne la dissolution, au sein de la SEI, de la partie organique et un enrichissement de la partie inorganique. Le transport des ions est alors réduit entraînant une diminution des densités d'énergie obtenues, cependant l'électrode étant protégée de la décomposition de l'électrolyte, les performances se stabilisent plus rapidement.

Pour la suite du cyclage, la teneur en KF de la SEI diminue progressivement alors que la densité d'énergie augmente de 8,5 à 10,5 $\text{Wh.kg}^{-1} \text{ coeur électrochimique}$. Ces observations semblent confirmer qu'une diminution de la teneur en KF de la SEI permet de faciliter le transport des ions et donc d'atteindre des performances plus élevées.

En conclusion, l'application d'un régime de courant élevé en cyclage semble avoir un impact différent sur la SEI selon la formation réalisée. La chute initiale des performances est associée à une

dissolution de la partie inorganique pour une formation à 5C alors qu'elle est associée à la dissolution de la partie organique pour une formation à C/2. La teneur élevée en KF de la SEI après 2 000 cycles pourrait expliquer la stabilisation des performances et donc une chute initiale moins importante des performances dans le cas de la formation à C/2. Pour la suite du cyclage, une diminution progressive de la teneur en KF de la SEI semble faciliter le transport des ions ce qui favorise une augmentation de la densité d'énergie. Pour confirmer ces hypothèses, un suivi de la mobilité des ions K^+ au sein de la SEI pourrait être réalisé comme cela a été fait dans le cas des LIB par traçage isotopique du lithium [156].

La caractérisation de la SEI après une formation à C/2 semble confirmer la conclusion faite pour la formation à 5C. La création d'une SEI stable dans le temps avec une teneur en KF plus faible pourrait permettre d'optimiser les performances des cellules KIC. L'amélioration du protocole de formation est encore possible pour aboutir à la création d'une SEI avec ces caractéristiques.

Suite aux différents essais de cyclage réalisés pour caractériser notre système KIC, le phénomène de gonflement identifié dans le chapitre précédent a également été observé de façon systématique pour la formation à C/2. Un suivi du gonflement des cellules a donc été réalisé.

4) Suivi du gonflement des cellules au cours du temps

Afin de comparer le gonflement observé selon le protocole de formation appliqué, un suivi du volume des cellules formées à C/2 a été réalisé. Les points d'analyses sont identiques à ceux décrits dans le chapitre précédent : avant utilisation, après formation, après 5 jours à l'OCV et après 15 000 et 30 000 cycles à $16 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Les mesures de volume par le principe d'Archimède ont été réalisées sur un lot de 3 cellules pour assurer la reproductibilité des résultats, à part pour le dernier point de mesure. La Figure 3.14 montre l'évolution des variations de volume mesurées à chaque point d'analyse.

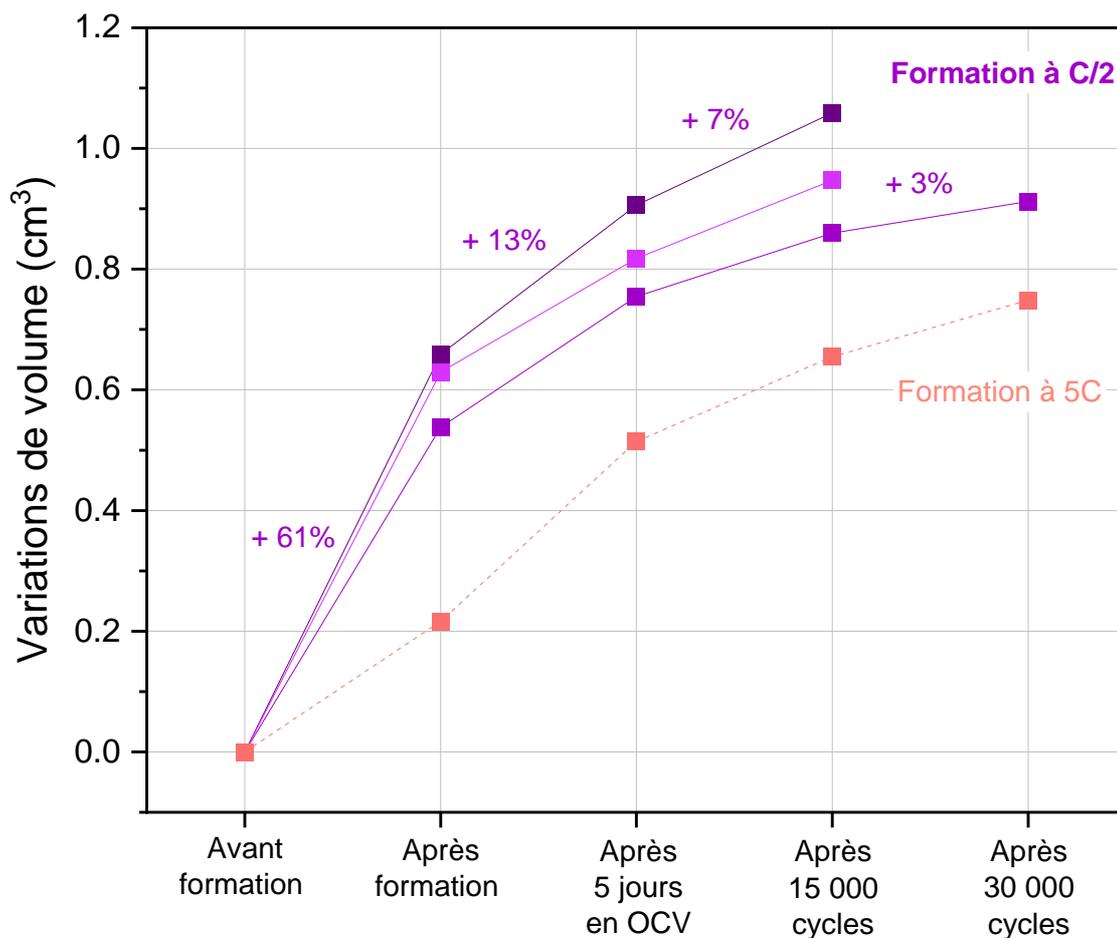


Figure 3.14 : Évolution des variations de volume mesurées sur des cellules KIC à différentes étapes

Une importante augmentation de volume est observée après l'étape de formation avec une variation de volume de plus de 60% en moyenne sur le lot de cellules. Ensuite, le volume des cellules augmente encore à chaque point d'analyse, cependant il semble progressivement se stabiliser avec une variation de volume de seulement 3% au dernier point d'analyse.

En comparant les résultats obtenus pour les deux formations, nous observons que la variation de volume après l'étape de formation est trois fois plus importante avec la formation à C/2. Ce résultat est en accord avec les observations faites en montage à 3 électrodes. Le potentiel de l'électrode négative descend un peu plus bas, ce qui entraîne la réduction de l'électrolyte à l'origine de la SEI, et donc la formation de gaz. Les variations de volume observées aux points d'analyses suivants sont inférieures dans le cas de la formation à C/2.

La variation de volume globale est plus importante pour la formation à C/2. La présence de cette quantité de gaz importante au sein des cellules pourrait expliquer les quelques instabilités observées lors du cyclage. En effet, si le gaz se déplace dans les pores des électrodes, des zones inutilisables pour le stockage de charge sont alors créées entraînant une diminution des capacités atteintes.

Pour conclure, les essais réalisés en système à 3 électrodes avec une électrode de référence LFP ont permis de montrer que l'électrode négative de notre système KIC est plus proche de la limite de stabilité de l'acétonitrile lors de la formation à C/2 qu'à 5C. De plus, la dérive positive des potentiels de chaque électrode du système au cours du temps est plus importante pour des cellules

formées à C/2. Les analyses MEB et XPS ont montré que les mécanismes de dégradation sont identiques quelle que soit la formation réalisée : une dégradation de la matière active et la création de la SEI. Cependant, la composition de la SEI est différente avec une SEI riche en composés organiques après la formation à C/2 et une SEI riche en composés inorganiques après la formation à 5C. Le suivi de l'évolution de la SEI a montré que l'application d'un régime de courant élevé a un impact différent sur la SEI selon la formation réalisée. Comme dans le cas de la formation à 5C, une corrélation semble possible entre la teneur en KF de la SEI et les performances en cyclage après la formation à C/2. Ces résultats ont permis de mettre en évidence les caractéristiques essentielles de la SEI pour permettre d'améliorer les performances des cellules KIC : la stabilité dans le temps et une teneur en KF suffisante pour protéger l'électrode et permettre la conduction des ions. La quantification du gonflement des cellules a montré qu'une quantité plus importante de gaz est formée pendant la formation à C/2. De plus, la présence de cette quantité de gaz importante au sein des cellules pourrait expliquer les quelques instabilités observées lors du cyclage. Nous pouvons alors nous demander si un protocole de formation adapté permettrait de minimiser voire éviter le gonflement des cellules. Une autre possibilité serait de développer un protocole de formation permettant de générer la totalité du gaz et de réaliser un dégazage des cellules par la suite.

Pour déterminer les paramètres permettant de développer un tel protocole de formation, une analyse détaillée du phénomène de gonflement a été réalisée. La partie suivante est donc consacrée à l'étude du gonflement dans notre système KIC.

III. Étude du phénomène de gonflement des cellules

Le phénomène de gonflement des cellules KIC avait été identifié dès le chapitre précédent grâce à la déformation de l'emballage souple utilisé pour l'assemblage des cellules. L'étude bibliographique a montré que la génération de gaz au sein des supercondensateurs tout au long de leur durée de vie est un phénomène connu [157] et que la quantité de gaz présente dans les LIB est contrôlée grâce à une étape de dégazage après la formation des cellules [63].

Pour savoir comment contrôler la présence de gaz dans nos cellules KIC, il est d'abord nécessaire de connaître les réactions mises en jeu. Pour cela, une étude approfondie du gonflement des cellules KIC a été réalisée en trois étapes. Premièrement, des tests à tension constante et des mesures de volume ont été effectués afin de déterminer les tensions auxquelles les réactions ont lieu. Ensuite, la comparaison avec des systèmes symétriques, la réalisation d'essais après une étape de dégazage et la réalisation de montages à 3 électrodes ont été effectués pour évaluer les hypothèses émises. Finalement, la composition des gaz générés a été analysée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

1) Essais à tension constante pour identifier les plages d'instabilité du système

Pour déterminer les plages d'instabilité et comprendre le gonflement des cellules, des tests à tension constante (appelés également essais de « floating », décrits dans le chapitre 1) ont été effectués, une méthode bien connue pour évaluer le vieillissement des systèmes électrochimiques, en particulier les supercondensateurs [27]. Ces tests consistent à charger à courant constant ($0,08 \text{ mA.cm}^{-2}$ correspondant à un régime de $C/2$) des cellules KIC jusqu'à différentes tensions de coupure puis à appliquer cette tension aux cellules pendant 24 heures. Ensuite, les cellules KIC sont déchargées à courant constant ($0,08 \text{ mA.cm}^{-2}$) jusqu'à $0,5 \text{ V}$. Puisque l'une des principales différences entre les supercondensateurs conventionnels et hybrides est l'élargissement de la plage de tension de fonctionnement, l'étude s'est concentrée sur les phénomènes à haute tension. La tension de coupure de charge des cellules dans ce test est variée de $3,0 \text{ V}$ à $3,7 \text{ V}$. Chaque cellule réalise les essais à toutes les tensions (à 3 V , puis à $3,1 \text{ V}$, puis à $3,2 \text{ V}$ etc. jusqu'à $3,7 \text{ V}$) et ces essais ont été effectués sur un lot comprenant trois cellules pour assurer la reproductibilité des résultats.

La Figure 3.15a présente les courants des cellules KIC enregistrés aux étapes de tension constante. Le courant résiduel après 24 heures à tension constante, nommé courant de fuite [158], a été déterminé pour évaluer son évolution avec la tension appliquée comme cela peut être observé sur la Figure 3.15b. Pour la lisibilité de la figure, la Figure 3.15a présente les courbes pour une seule cellule tandis que la Figure 3.15b montre les résultats obtenus pour le lot de trois cellules.

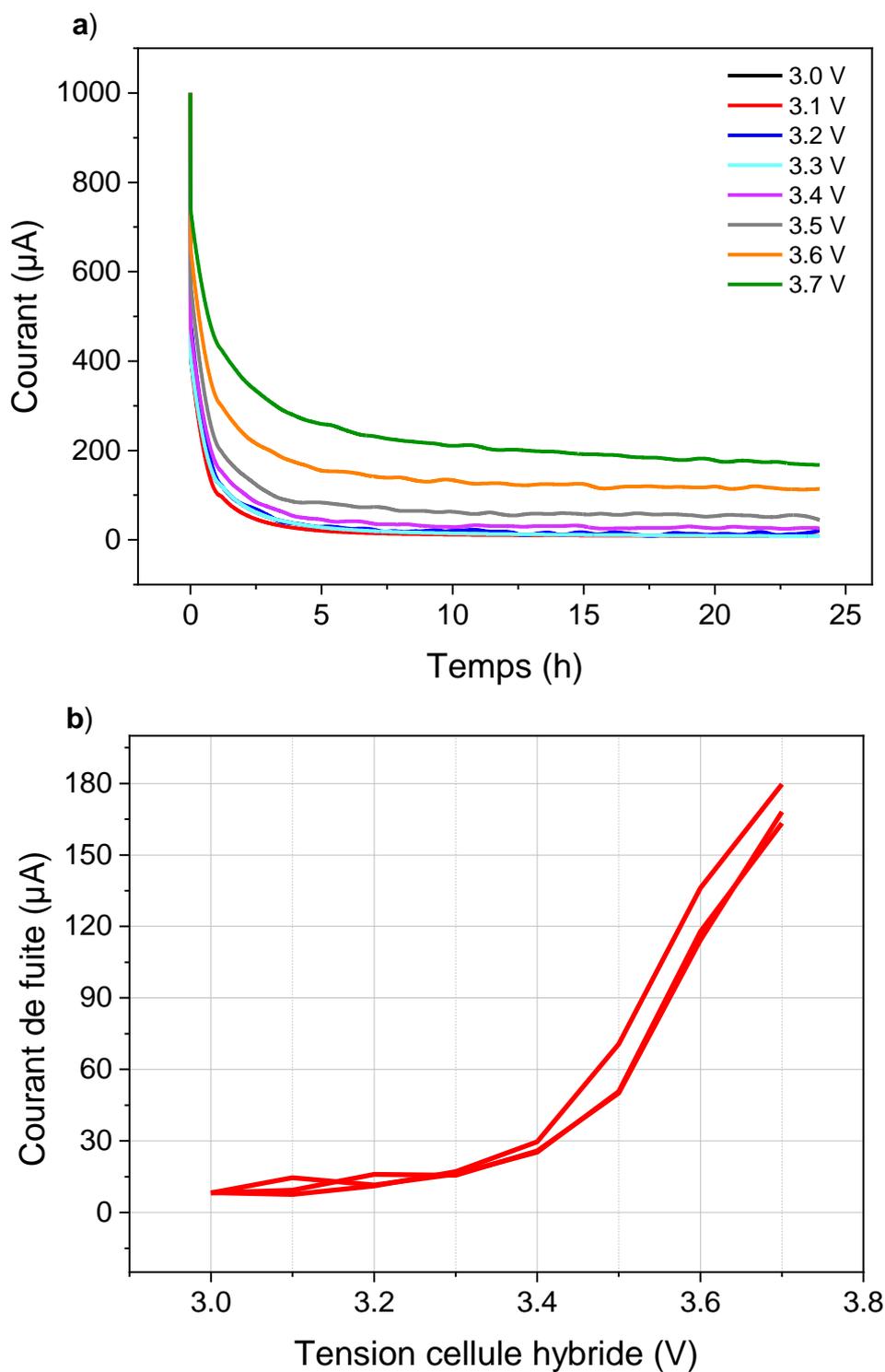


Figure 3.15 : (a) Comparaison de l'évolution du courant pendant les étapes à tension constante entre 3 V et 3,7 V, (b) évolution du courant de fuite en fonction de la tension appliquée pour des cellules hybrides graphite/carbone activé dans $0,8 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KPF}_6 \text{ ACN}$ à température et pression ambiantes

Au début de l'étape à tension constante, une décroissance rapide du courant est observée. Ensuite, une stabilisation se produit après une dizaine d'heures. Sur la courbe des courants de fuite après 24h, deux comportements distincts sont observés. Dans un premier temps, des valeurs basses

et stables comprises entre 8 et 30 μA sont mesurées entre 3,0 et 3,4 V. Ensuite, une augmentation significative du courant de fuite jusqu'à 180 μA est observée à partir de 3,5 V.

Le profil du courant de fuite lors de l'étape à tension constante a déjà été observé dans le cas des supercondensateurs. Cela peut s'expliquer par une redistribution de charge au sein de l'électrode positive jusqu'à atteindre l'équilibre avec une structure ordonnée. Le profil du courant lors de l'étape à tension constante peut également s'expliquer par l'homogénéisation du stade d'intercalation atteint à l'électrode négative.

Concernant le courant de fuite résiduel, les faibles valeurs de courant de fuite lors des premiers essais (Figure 3.15b) pourraient refléter un comportement du système KIC qu'il serait intéressant d'étudier. Il a été montré dans le cas des LIC [159] que l'introduction d'une étape à tension constante dans le protocole de formation permet de supprimer le courant de fuite et d'améliorer la stabilité électrochimique des cellules. L'ajout d'une étape à tension constante dans le protocole de formation des cellules KIC pourrait donc permettre d'améliorer les performances. À plus haute tension, le courant de fuite augmente fortement entre 3,5 et 3,7 V. Cette fenêtre dépasse la plage de tension de fonctionnement du système KIC ce qui accentue les phénomènes de dégradation. En effet, il a été montré grâce à la réalisation de systèmes à 3 électrodes que le potentiel de l'électrode négative est proche de la limite d'instabilité de l'acétonitrile pour une tension de cellule de 3,5 V. Avec l'élargissement de la plage de tension de fonctionnement, ce potentiel risque de dépasser la limite de stabilité de l'électrolyte et d'entraîner la décomposition de l'électrolyte. De forts courants de fuite ont été observés dans le cas des LIC [159] lors de la décomposition de l'électrolyte. Les résultats présentés en Figure 3.15b suggèrent que c'est également le cas pour notre système KIC.

En parallèle des essais à tension constante, des mesures de volume selon le principe d'Archimède ont été réalisées. La Figure 3.16 montre les variations de volume des cellules en fonction de la tension appliquée. La valeur initiale correspond au volume des cellules avant tout test. Ensuite, la cellule réalise l'essai à tension constante à 3,0 V décrit précédemment puis la mesure de volume est réalisée à l'état déchargé, ainsi de suite jusqu'à l'essai à tension constante à 3,7 V. Chaque cellule réalise les essais à toutes les tensions.

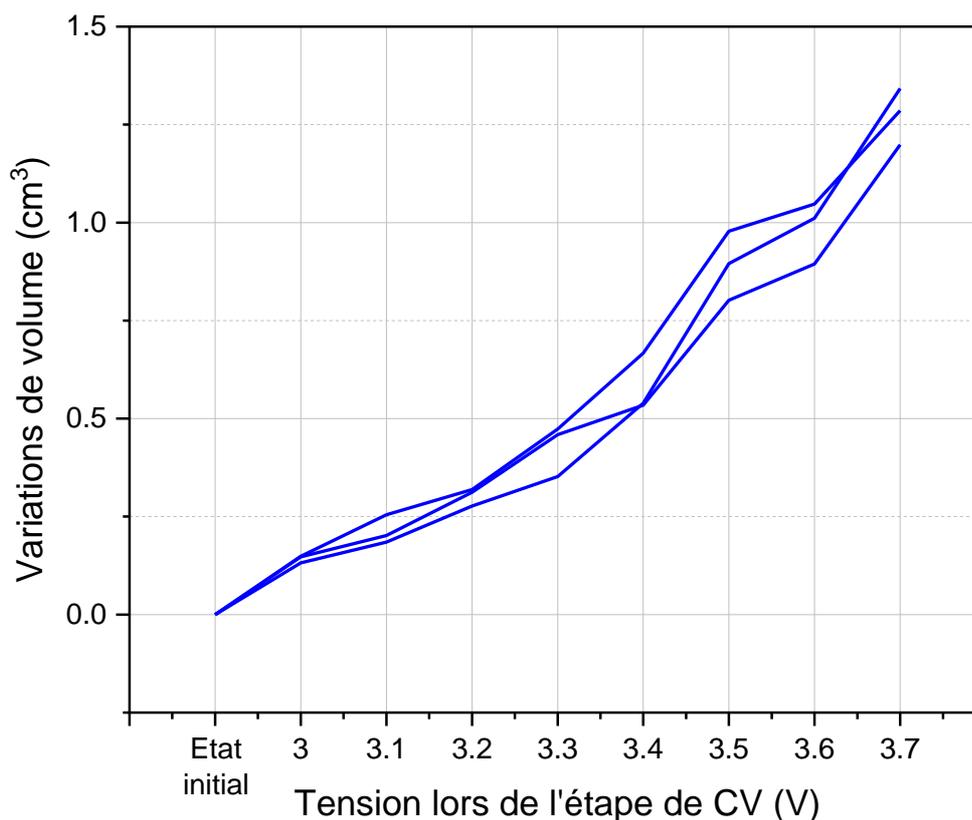


Figure 3.16 : Variations volumiques de cellules hybrides graphite/AC dans $0,8 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KPF}_6 \text{ ACN}$ sur la plage de tension de 3,0 V à 3,7 V mesurées selon le principe d'Archimède à température et pression ambiantes

Le volume initial d'une cellule avant essai est d'environ $2,2 \text{ cm}^3$. La tendance générale de la courbe est une augmentation progressive du volume des cellules et cela semble s'intensifier à haute tension. Après le premier essai à 3,0 V, une variation de volume de $0,14 \text{ cm}^3$ est observée. Le cumul des variations de volume après tous les essais aboutit à une variation totale de volume de $1,28 \text{ cm}^3$, ce qui représente 58 % du volume initial.

Quelle que soit la tension lors de l'étape à tension constante, les réactions qui se produisent à l'intérieur des cellules entraînent la génération de gaz provoquant le gonflement des cellules. Le phénomène de gonflement des cellules KIC est important puisqu'une augmentation de volume de presque 60 % est observée à la fin des essais.

D'après les mesures de courant de fuite et de volume, le gonflement des cellules KIC semble trouver son origine dans deux phénomènes. Le premier pour des tensions comprises entre 3 V et 3,4 V se caractérise par une variation de volume et de faibles courants de fuite. Le second pour une tension supérieure à 3,4 V se caractérise par une variation de volume et des courants de fuite élevés.

Les analyses XPS réalisées sur l'électrode négative des cellules KIC ont prouvé la formation d'une SEI à sa surface. De plus, nous avons pu voir lors de l'étude bibliographique que la création de la SEI était l'une des origines principales des gaz formés dans les LIB [61]. Nous supposons alors que le premier phénomène entraînant le gonflement des cellules correspond à la formation de la SEI. Une comparaison avec des supercondensateurs symétriques pourrait permettre d'isoler cette contribution dans le phénomène de gonflement. Refaire les essais sur les mêmes cellules après une étape de dégazage pourrait également permettre de confirmer cette hypothèse.

Nous avons montré grâce à la réalisation de systèmes à 3 électrodes que le potentiel de l'électrode négative est proche de la limite d'instabilité de l'acétonitrile pour une tension de cellule de 3,5 V lors du premier cycle d'utilisation des cellules. Une dérive positive des potentiels permet ensuite que le potentiel de l'électrode négative ne s'approche plus de cette limite. Cependant, avec l'élargissement de la plage de tension de fonctionnement, la SEI pourrait ne plus être suffisante pour éviter que l'électrode négative fonctionne en dehors de la fenêtre de stabilité de l'électrolyte. Nous supposons alors que le deuxième phénomène responsable du gonflement des cellules est la décomposition de l'électrolyte causée par l'élargissement de la plage de tension de fonctionnement. L'analyse des plages de potentiels de fonctionnement des électrodes des cellules KIC est donc nécessaire pendant les essais à tension constante.

Des essais complémentaires ont été réalisés afin d'évaluer les hypothèses émises. Les résultats sont présentés dans les parties suivantes.

2) Phénomène à faible tension – Formation de la SEI

Le premier phénomène responsable du gonflement des cellules est selon nous lié à la formation de la SEI. Pour évaluer cette hypothèse, deux méthodes ont été utilisées.

Dans un premier temps, nous avons effectué un dégazage des cellules afin de savoir si ce gaz est lié à la passivation des électrodes lors de la première utilisation des cellules. Les essais à tension constante ainsi que les mesures de volume ont ensuite été effectués à nouveau pour vérifier si la production de gaz s'était arrêtée.

Dans un second temps, une comparaison entre des systèmes symétriques et hybrides a été réalisée pour décorrélérer les phénomènes se produisant à l'électrode négative et à l'électrode positive. Chaque électrode peut avoir une couche de passivation [160], SEI côté négatif et CEI côté positif, donnant lieu à la génération de gaz. Comparer l'évolution du volume des cellules dans des configurations symétriques et hybrides permettrait donc d'identifier à quelle électrode ont lieu les réactions de dégradation. Pour prendre en considération les mêmes réactions de dégradation, un électrolyte identique est utilisé pour les dispositifs hybrides et symétriques ($0,8 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KPF}_6 \text{ ACN}$). La plage de tension de fonctionnement d'un KIC va jusqu'à 3,5 V et l'étude a été réalisée pour des tensions comprises entre 3 et 3,7 V. Pour garder la même logique et sachant que la plage de tension de fonctionnement de l'EDLC étudié va jusqu'à 2,7 V, des tests à tension constante et des mesures de volume ont été effectués sur une gamme de tension de 2,2 à 2,9 V pour les dispositifs symétriques.

Les variations de volume au sein des cellules et l'évolution du courant de fuite sont représentées sur la Figure 3.17 pour les trois cellules hybrides avant et après dégazage et pour deux cellules symétriques.

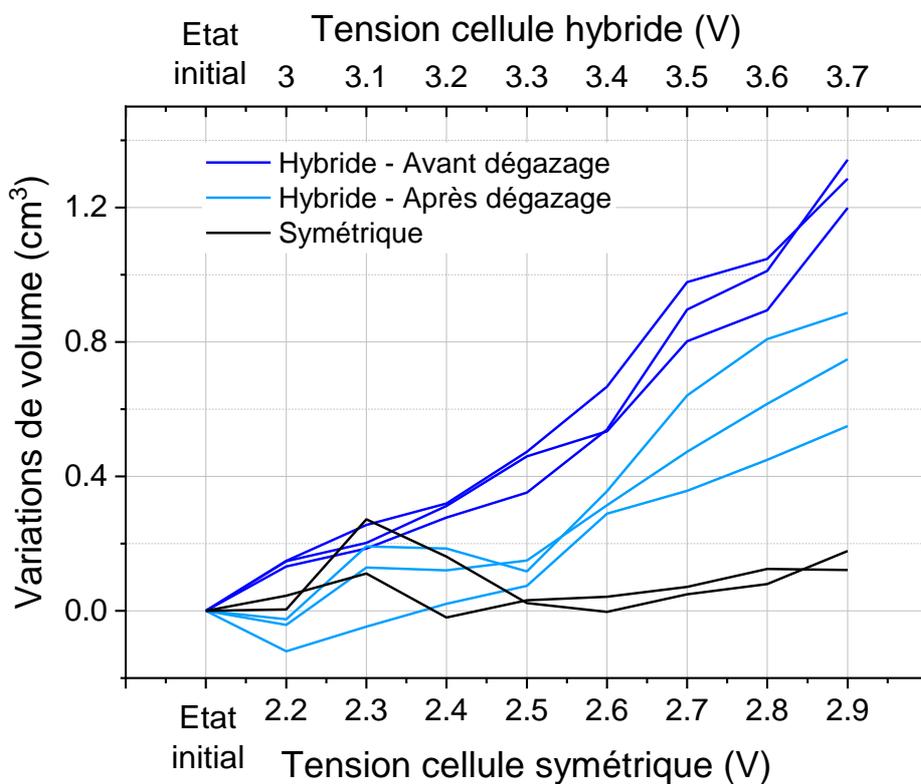
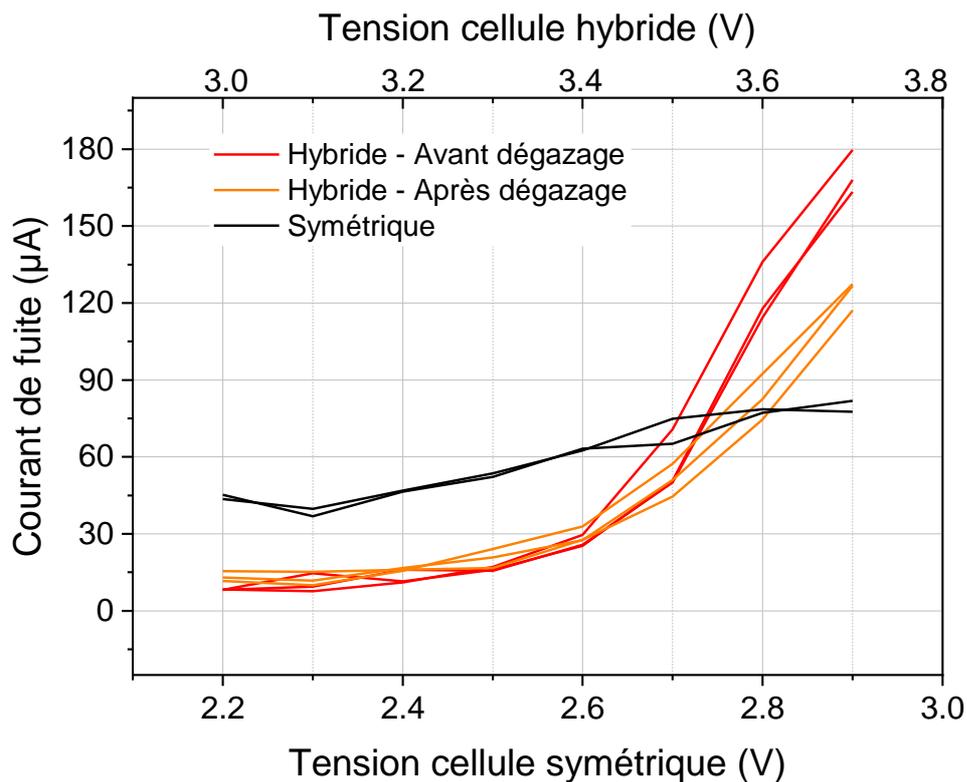


Figure 3.17 : Comparaison des évolutions (a) du courant de fuite après essai et (b) des variations de volume de cellules symétriques AC/AC et de cellules hybrides graphite/AC avant et après dégazage dans $0,8 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KPF}_6 \text{ ACN}$ à température et pression ambiantes

Pour les cellules hybrides dégazées, deux domaines distincts sont observés sur les courbes de variations de volume et de courant de fuite. Entre 3,0 V et 3,4 V, le courant de fuite augmente légèrement de 13 à 29 μA en moyenne. Une augmentation importante du courant de fuite est ensuite observée pour les tensions plus élevées atteignant 124 μA à 3,7 V. Mises à part les variations observées à cause de la précision des mesures liée à notre montage expérimental, le volume des cellules dégazées reste stable entre 3,0 V et 3,3 V avec une variation totale de 0,11 cm^3 . A partir de 3,4 V, des variations de volume plus importantes sont mesurées. Le cumul des variations de volume entre 3,4 et 3,7 V aboutit à une variation totale de volume de 0,62 cm^3 , ce qui représente 28 % du volume initial.

Pour les cellules symétriques, les courants de fuite sont plus importants qu'en configuration hybride dès le premier essai avec une valeur moyenne de 44 μA . Cependant, aucune variation significative n'est observée malgré une tendance à la hausse avec une valeur de 80 μA à 2,9 V. En termes de variation de volume, le volume des cellules symétriques est stable au cours des essais avec une variation de volume globale de 0,15 cm^3 après tous les essais.

Les valeurs élevées de courant de fuite en configuration symétrique peuvent s'expliquer par l'analyse du mécanisme de stockage des EDLC. Comme cela a été décrit précédemment, lorsqu'un EDLC est chargé, les ions peuvent se déplacer au sein de la double couche électrique ce qui entraîne un courant de fuite important. Comme cela a été observé lors des mesures d'autodécharge, la configuration hybride permet de minimiser les courants de fuite, phénomènes de dégradation mis à part, grâce au remplacement de l'électrode négative. Cependant, les valeurs de courant de fuite standard pour les supercondensateurs sont généralement inférieures. Cela doit être dû au matériau utilisé et pourrait être minimisé en utilisant un matériau ayant subi d'autres traitements chimiques ou thermiques [161]. Cependant, les mêmes matériaux sont utilisés dans nos cellules symétriques hybrides ce qui rend possible l'analyse comparative réalisée par la suite.

A faible tension (entre 3,0 V et 3,3 V), le courant de fuite résiduel est faible et stable avant et après dégazage. Cependant, l'augmentation de volume initiale à faible tension n'est plus observée après le dégazage. Ces résultats semblent confirmer que ce dégagement gazeux était lié à la création de la SEI. De plus, aucune variation de volume significative n'est observée après la première utilisation des cellules symétriques. Ce résultat confirme l'hypothèse de la création de la SEI à la surface de l'électrode négative de type batterie au sein des KIC.

A haute tension (entre 3,4 V et 3,7 V), des variations de volume importantes associées à des courants de fuite élevés sont observées avant et après dégazage. Un autre phénomène est alors responsable et sera étudiée dans la partie suivante. Pour les essais à haute tension, les valeurs des courants de fuite des cellules symétriques sont inférieures à celles des cellules hybrides et aucune variation de volume n'est observée en configuration symétrique. Ces résultats pourraient s'expliquer par une différence de potentiel de fonctionnement de l'électrode négative selon la configuration et donc des phénomènes de dégradation différents. Pour un système symétrique travaillant sur une fenêtre de tension de 2,7 V, le potentiel de l'électrode négative ne descend pas en dessous de 1,5 V vs K^+/K (soit 1,6 V vs Li^+/Li) comme détaillé dans [32] et confirmé par les résultats obtenus dans le chapitre précédent. Dans le cas du système KIC, l'électrode négative en graphite travaille à des potentiels proches de la limite de stabilité de l'acétonitrile ce qui peut entraîner sa décomposition. Il est donc nécessaire de connaître la plage de potentiel de fonctionnement de l'électrode négative des cellules KIC lors des essais à tension constante.

Les essais après dégazage et en configuration symétrique confirment que le gonflement des cellules KIC est causé par deux phénomènes. Le premier à faible tension est la création de la SEI à la surface de l'électrode négative de type batterie utilisée au sein des KIC. Le deuxième pourrait être lié au potentiel de fonctionnement de l'électrode négative à haute tension, qui entrainerait la décomposition continue de l'électrolyte. Pour confirmer cette hypothèse, des essais en configuration à 3 électrodes ont été réalisés. Les résultats sont présentés dans la partie suivante.

3) Phénomène à haute tension – Décomposition de l'électrolyte

L'hypothèse sur le phénomène responsable du gonflement à faible tension a pu être confirmée grâce au dégazage des cellules et à la comparaison avec des systèmes symétriques. Aucune variation de volume ou de courant de fuite significative a été observée à haute tension en configuration symétrique. Ces résultats semblent indiquer que le deuxième phénomène responsable du gonflement est la décomposition de l'électrolyte causée par un potentiel de fonctionnement de l'électrode négative plus faible en configuration hybride.

Pour confirmer cette hypothèse, il est nécessaire de connaître le potentiel de l'électrode négative pour voir s'il descend en dessous de 0,5 V vs. K^+/K . Des cellules à trois électrodes, avec une électrode de référence, ont été assemblées comme décrit dans le chapitre précédent. Compte tenu des résultats précédents, des tests avec ce montage ont été effectués pour une tension choisie dans chacune des fenêtres suivantes : 3,0-3,4 V et 3,5-3,7 V. La Figure 3.18 montre la tension et les potentiels de la cellule en fonction de K^+/K des électrodes positives et négatives pour les tests à tension constante, décrits précédemment, à 3,2 V (Figure 3.18b) et 3,5 V (Figure 3.18c). Chaque test a été réalisé sur un lot de trois cellules afin d'assurer la reproductibilité des résultats mais les résultats d'une cellule à chaque tension sont présentés pour une meilleure lisibilité.

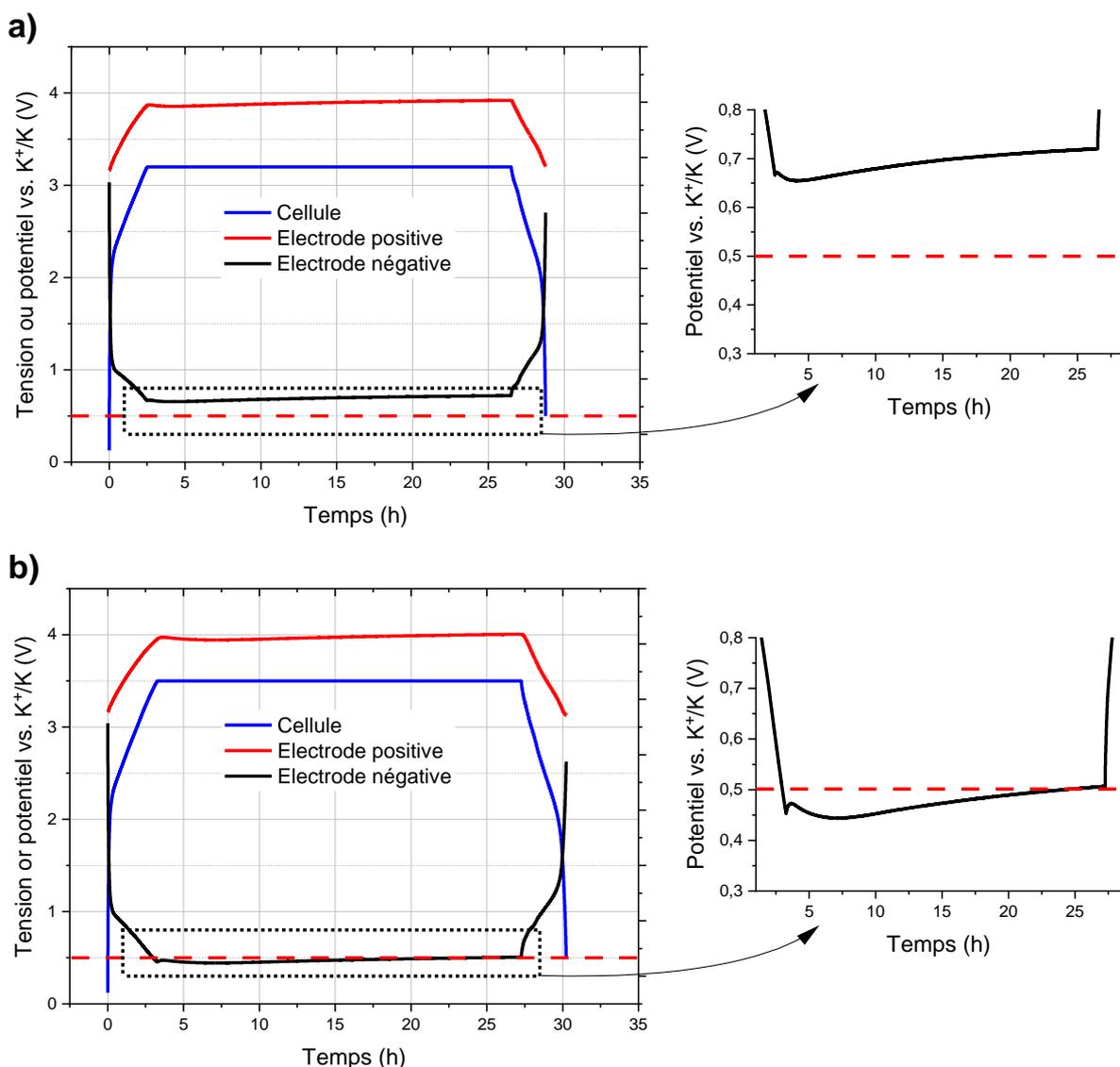


Figure 3.18 : Profils de test à tension constante de supercondensateurs hybrides graphite/AC dans une configuration de cellule à trois électrodes dans $0,8 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KPF}_6 \text{ ACN}$ avec une charge/décharge à $C/2$ et une étape de tension constante de 24 heures à (a) 3,2 V ou (b) 3,5 V. La tension de la cellule (bleu) est mesurée tandis que l'électrode de référence est utilisée pour calculer les potentiels des électrodes positive (rouge) et négative (noir)

Une augmentation rapide de la tension de cellule est observée entre 0,5 et 2,2 V suivie d'un changement net de pente pour les deux tests présentés. Le même comportement est observé pour le potentiel de l'électrode négative alors que le potentiel de l'électrode positive a un profil triangulaire très caractéristique d'un comportement purement capacitif. Pour le test avec une étape à tension constante à 3,2 V, le potentiel de l'électrode négative chute à 0,66 V alors qu'il descend à 0,45 V pour une tension de 3,5 V. De plus, les potentiels des deux électrodes augmentent légèrement pendant la partie à tension constante.

Ces résultats montrent que le potentiel de l'électrode négative est plus faible avec une tension à 3,5 V et qu'il dépasse probablement la limite de stabilité de l'acétonitrile ($\sim 0,5 \text{ V vs K}^+/\text{K}$) comme cela peut être observé sur l'agrandissement de la Figure 3.18b. La décomposition de l'électrolyte qui en découle explique donc les variations de volume importantes et les courants de fuite élevés. De plus, une différence de potentiel de 0,2 V à l'électrode négative est observée lorsque la tension de cellule est augmentée de 0,3 V. L'électrode positive doit alors fonctionner sur une plage de potentiel

plus importante pour atteindre une tension de cellule de 3,5 V. La forte polarisation de l'électrode positive pourrait entraîner des dégradations supplémentaires comme cela a été observé dans le cas des LIC [16]. L'élargissement de la plage de tension de fonctionnement est donc responsable du gonflement à haute tension. Ces résultats soulignent une nouvelle fois l'importance de définir un protocole de formation adapté aux cellules KIC afin de former une SEI efficace et stable pour pouvoir bénéficier de la large plage de tension de fonctionnement du système et la formation à C/2 ne suffit pas.

Pour conclure, le gonflement de notre système KIC est causé par deux phénomènes. Le premier à faible tension se caractérise par des variations de volume lors des premiers essais associés à des faibles courants de fuite. Ce phénomène est la création de la SEI à la surface de l'électrode négative de type batterie utilisée au sein des KIC. Il ne se reproduit pas lors d'un deuxième essai après dégazage. Le second à haute tension se caractérise par des variations de volume importantes et continues associées des courants de fuite élevés. Ce phénomène est la décomposition de l'électrolyte causée par l'élargissement de la plage de tension de fonctionnement des cellules KIC. Pour déterminer les réactions de dégradations ayant lieu, l'analyse des gaz générés est encore nécessaire.

4) Identification du gaz généré

L'origine du gonflement des cellules KIC a pu être déterminée grâce aux essais présentés précédemment. Pour maîtriser la quantité de gaz dans nos cellules KIC, il est maintenant nécessaire de connaître les réactions mises en jeu. Pour cela, il faut identifier les constituants du gaz dégagé. Des analyses par chromatographie en phase gazeuse couplée à de la spectrométrie de masse (GC-MS) ont donc été réalisées.

Pour la réalisation de ces analyses, le gaz est extrait des cellules post mortem grâce à l'utilisation d'une seringue, comme schématisé en Figure 3.19.

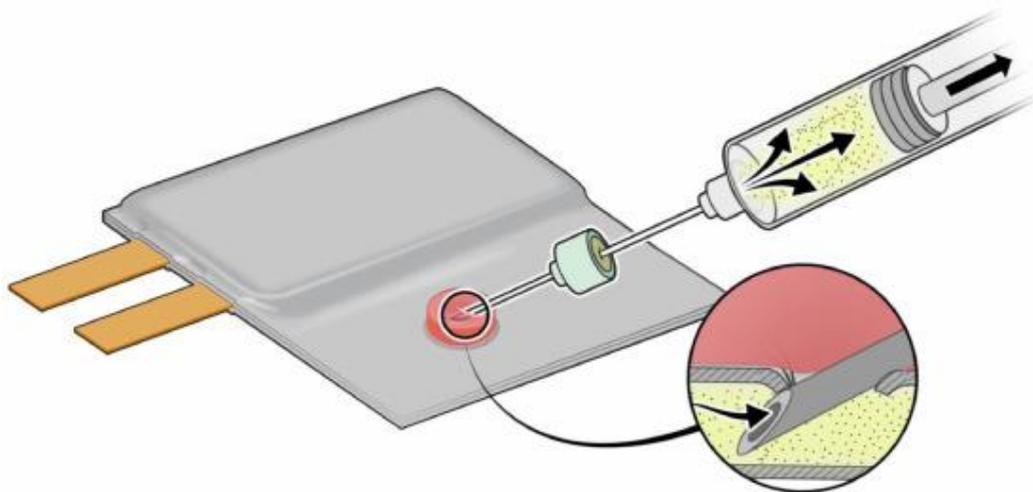


Figure 3.19 : Schématisation de l'extraction du gaz des cellules pour les analyses GC-MS [60]

Ensuite, le gaz résultant est injecté dans une poche remplie d'argon (gaz vecteur) reliée à l'instrument de mesure pour être analysé et déterminer les espèces présentes.

Avant de présenter les résultats obtenus, il est important de préciser que tous les composants du système doivent être correctement séchés pour minimiser le phénomène de gonflement. En effet, la quantité de gaz générée est d'autant plus importante en présence d'eau puisque l'hydrogène peut

être produit par réduction (0,8 V vs. Li⁺/Li) [65]. L'importance de la présence d'eau dans l'électrolyte a pu être observée. C'est pourquoi des analyses Karl-Fischer ont été réalisées avant les essais pour exclure la présence d'eau (< 2 ppm dans l'électrolyte) comme phénomène responsable du gonflement.

Afin de déterminer tous les gaz pouvant être formés lors du fonctionnement de notre système KIC, les cellules utilisées pour l'analyse ont effectué tous les tests à tension constante (de 3,0 V à 3,7 V) puis un essai de cyclage à 100C/100D pendant 20 000 cycles. En réalisant ces différents essais, une quantité de gaz importante a été générée dans les cellules ce qui permet de faciliter la mesure. Le chromatogramme obtenu en faisant le rapport de notre signal avec celui de l'argon est représenté sur la Figure 3.20.

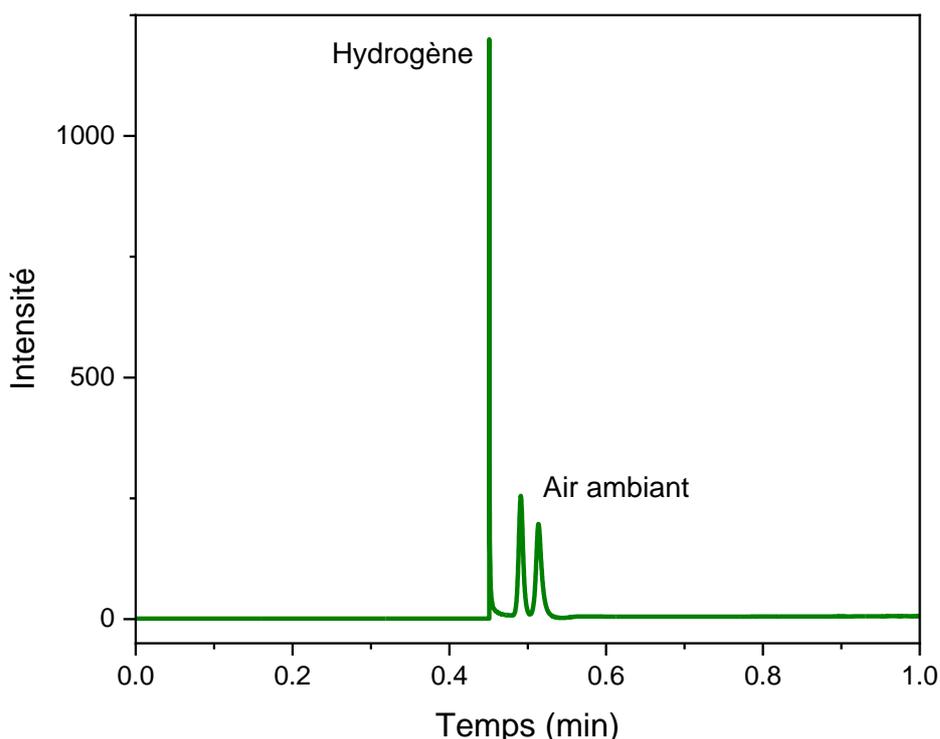


Figure 3.20 : Chromatogramme du gaz extrait de cellules hybrides graphite/AC vieilles dans 0,8 mol.L⁻¹ KPF₆ AN

Deux contributions sont observées. La première à 0,44 min est associée à l'hydrogène. Ensuite, la deuxième contribution est due à une pollution des équipements par l'air ambiant. Ainsi, l'hydrogène est le seul gaz présent dans nos cellules, comme cela a été observé dans les LIC [162]. D'autres gaz auraient pu être détectés selon la nature de la colonne utilisée, il serait donc nécessaire de réaliser des analyses complémentaires. De plus, il faut savoir que les premiers gaz à sortir de la GC sont les gaz les plus légers (argon, hélium, dihydrogène) et ne sont pas analysés en MS. C'est pour cette raison que seul le chromatogramme est présenté.

L'origine de l'hydrogène provient de la réaction de décomposition de l'acétonitrile dont la limite de stabilité dans notre système est à 0,5 V vs. K⁺/K. Comme détaillé dans [163], la décomposition de l'acétonitrile est susceptible de commencer par le clivage d'une liaison C-H car la liaison C-N a une énergie de dissociation plus élevée. Les atomes H⁺ sont donc formés par la réaction (4). La déprotonation peut être favorisée par l'oxydation du sel d'électrolyte, comme c'est le cas dans les supercondensateurs conventionnels et décrit dans [25] [164].



Lors de la formation des LIB, l'hydrogène fait partie des gaz majoritairement produit au cours de la décomposition électrochimique des solvants électrolytiques. Ces analyses de gaz confirment que c'est également le cas pour le système KIC étudié.

L'hydrogène est donc le seul gaz produit au sein de notre système. Ces analyses de gaz confirment qu'il n'y a pas d'autres réactions de dégradation responsables du gonflement.

Pour conclure, le gonflement des cellules KIC a pour origine la décomposition de l'acétonitrile. Cette réaction entraîne la production d'hydrogène qui provient d'une part de la formation de la SEI et d'autre part du fonctionnement du système en dehors de la fenêtre de stabilité du solvant. Les essais présentés ont montré que le gaz produit par la première contribution peut être éliminé grâce à une étape de dégazage. De plus, ces résultats soulignent une nouvelle fois l'importance de définir un protocole de formation adapté aux cellules KIC afin de former une SEI efficace et stable pour pouvoir bénéficier de la large plage de tension de fonctionnement du système.

IV. Conclusions

Ce troisième chapitre s'est focalisé sur l'étude de l'influence d'un changement de protocole de formation sur les performances du système KIC et l'analyse du phénomène de gonflement.

En analysant le protocole de formation des batteries lithium-ion, deux paramètres ont été identifiés comme essentiels : le régime de courant et la température. Dans le cas des KIC, un régime de courant plus faible semblait bénéfique contrairement à une température plus élevée. Sur la base de ces résultats, une diminution du régime de charge/décharge de 5C à C/2 a été appliquée au protocole de formation des cellules KIC. Le changement de protocole de formation n'a cependant pas permis d'améliorer les performances à basse température et entraîne même une diminution des performances à fort régime de charge/décharge. Ce changement ne permet également pas de diminuer l'autodécharge importante de notre système KIC. Finalement, les essais de vieillissement par cyclage confirment que les performances après la formation à C/2 sont inférieures à celles après la formation à 5C malgré une amélioration du comportement sur les 2 000 premiers cycles.

Le suivi de l'évolution de la SEI a montré que l'application d'un régime de courant élevé a un impact différent sur la SEI selon la formation réalisée. Comme dans le cas de la formation à 5C, une corrélation semble possible entre la teneur en KF de la SEI et les performances en cyclage après la formation à C/2. Ces résultats ont permis de mettre en évidence les caractéristiques essentielles de la SEI pour permettre d'améliorer les performances des cellules KIC : la stabilité dans le temps et une teneur en KF suffisante pour protéger l'électrode et permettre la conduction des ions. De plus, le gonflement systématique des cellules était toujours observé. Nous nous sommes alors demandé comment adapter le protocole de formation pour former une SEI adaptée et minimiser la quantité de gaz présente dans les cellules.

Pour déterminer les paramètres permettant de développer un tel protocole de formation, une analyse détaillée du phénomène de gonflement a donc été réalisée. Il a été montré que l'origine du gonflement des cellules KIC est la décomposition de l'acétonitrile. Cette réaction entraîne la production d'hydrogène qui provient d'une part de la formation de la SEI et d'autre part du fonctionnement du système en dehors de la fenêtre de stabilité du solvant. Les essais présentés ont montré que le gaz produit par la première contribution peut être éliminé grâce à une étape de dégazage comme cela est réalisé dans le cas des LIB. De plus, ces résultats mettent en évidence la nécessité de former une SEI efficace et stable pour bénéficier de la large plage de tension de fonctionnement du système KIC.

La présence de gaz dans les cellules peut avoir des conséquences importantes avec la production de gaz hautement inflammables pouvant provoquer un emballement thermique comme mentionné dans [19]. En plus des problèmes de sécurité attribués au dégagement de gaz, cela peut également avoir un impact important sur les performances des cellules. En effet, si le gaz se déplace dans les pores des électrodes, des zones inutilisables pour le stockage de charge sont créées entraînant une diminution des capacités pouvant être atteintes. Cela pourrait expliquer les performances instables observées pour le moment lors du fonctionnement du système KIC. Une optimisation du protocole de formation est donc encore nécessaire pour éviter la génération de gaz et assurer le fonctionnement à long terme du système.

Les essais effectués avec le montage à trois électrodes pour une tension de cellule à 3,2 V montrent que les électrodes du système KIC fonctionnent dans la plage de stabilité de l'acétonitrile

ce qui permettrait de minimiser le gonflement des cellules. Une étape de dégazage après l'étape de formation peut permettre de contrôler la quantité de gaz présente dans les cellules. De plus, les faibles courants de fuite observés à cette tension suggèrent que l'ajout d'une étape à tension constante pendant le protocole de formation pourrait permettre une stabilisation des électrodes et ainsi améliorer les performances des cellules KIC.

Ces résultats ont permis le développement d'un protocole de formation adapté à notre système KIC qui est présenté dans le chapitre suivant.

Chapitre 4 : Une étape à tension constante pour améliorer les performances ?

Identifié dans le second chapitre, le principal verrou au développement des KIC est la non-reproductibilité et l'instabilité des performances. Le protocole de formation à $C/2$ a permis d'aboutir à une SEI stable au cours du temps mais sa composition entraîne une diminution des performances. De plus, l'analyse du gonflement des cellules KIC a permis d'identifier l'origine de ce phénomène tout en mettant en évidence que le protocole de formation pouvait encore être optimisé. En effet, l'ajout d'une étape à tension constante au cours de la formation pourrait être bénéfique. Les faibles courants de fuite observés pour certaines tensions suggèrent qu'une étape à tension constante pourrait permettre une stabilisation des électrodes et ainsi améliorer les performances des cellules KIC. L'objet de ce chapitre est donc l'optimisation des performances du système KIC grâce à l'amélioration du protocole de formation. Après une description de ce protocole ainsi que les performances électrochimiques associées, l'étude de la SEI au cours du cyclage est présentée afin d'expliquer les résultats obtenus. Finalement, la durée de vie de notre système KIC est évaluée grâce à des essais de cyclage longue durée.

I. Impact de l'ajout d'une étape à tension constante dans le protocole de formation

Au cours de l'étude de gonflement, de faibles courants de fuite ont été observés sur une plage de tension donnée (3,0-3,4 V). Comme mentionné précédemment, cela pourrait refléter une plage de stabilité pour le système KIC qu'il serait intéressant d'utiliser pour former la SEI. La modification du protocole de formation avec l'introduction d'une étape à tension constante a donc été étudiée. L'importance de cette étape lors de la formation des cellules Li-ion a déjà été démontrée [1]. Elle permet notamment de limiter le vieillissement du système grâce à la formation d'une SEI homogène et stable.

Dans le cas des cellules KIC, les résultats en montage à trois électrodes suggèrent qu'il est préférable de réaliser une étape à tension constante à 3,2 V plutôt qu'à 3,5 V pour ne pas sortir de la fenêtre de stabilité de l'électrolyte et ainsi limiter les dégradations au sein des cellules

1) Définition du protocole de formation à tension constante

Le nouveau protocole de formation développé comporte donc quatre étapes. Une charge galvanostatique à un régime de $C/2$ jusqu'à 3,2 V est tout d'abord réalisée. La tension est ensuite maintenue à 3,2 V pendant 24 heures puis la cellule est déchargée jusqu'à 0,5 V à un régime de $C/2$. Un dégazage des cellules est réalisé en ouvrant les cellules en salle anhydre et en réalisant un thermoscellage sous faible pression (100 mbar).

Le régime de charge/décharge a été choisi suite aux observations faites dans le chapitre précédent et l'étape de dégazage est ajoutée afin d'éliminer les gaz générés lors de la formation et ainsi limiter le vieillissement des cellules par la suite.

La Figure 4.1 présente le profil de tension de cellule en fonction du temps ainsi que les potentiels de chaque électrode lors de cette étape de formation à tension constante suivi d'un cycle de charge/décharge galvanostatique à $0,08 \text{ mA.cm}^{-2}$ de 0,5 à 3,5 V.

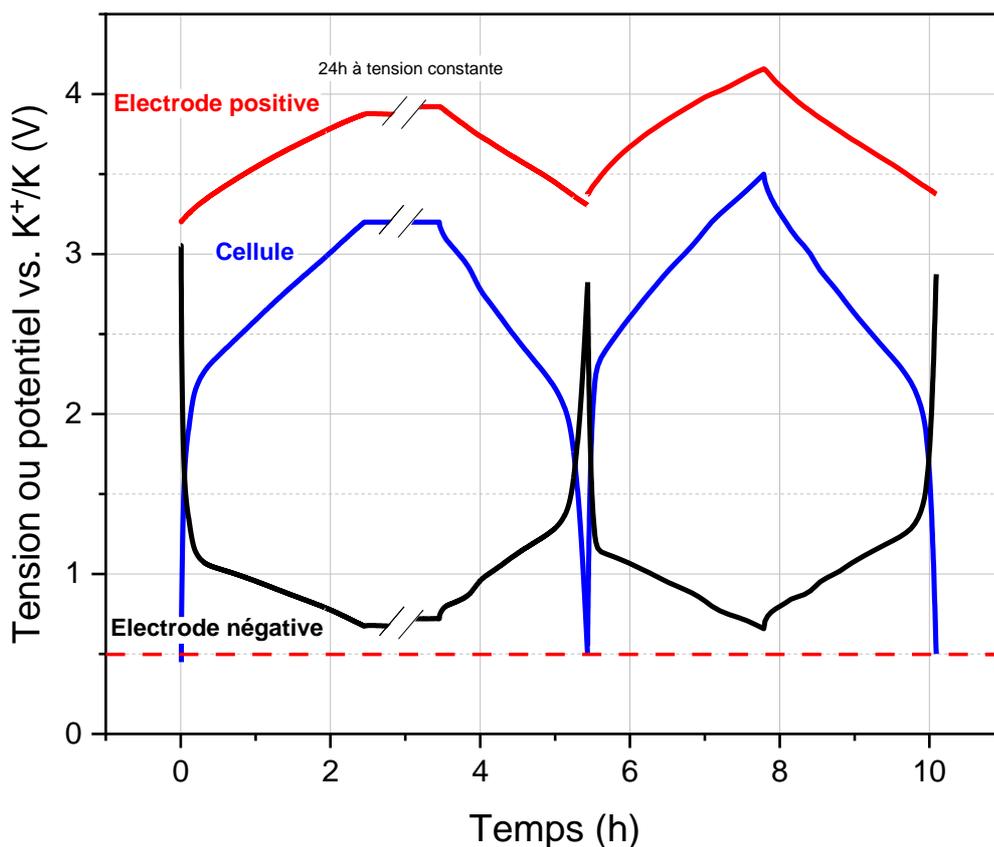


Figure 4.1 : Profils de tension de cellule (bleu) et des potentiels d'électrodes positive (rouge) et négative (noir) d'un supercondensateur hybride graphite/carbone activé en configuration à 3 électrodes dans $0,8 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KPF}_6 \text{ ACN}$ lors du protocole de formation à tension constante et d'un cycle de charge/décharge à $0,08 \text{ mA.cm}^{-2}$ à température ambiante

Une augmentation rapide de la tension de cellule est observée entre 0,5 et 2,2 V suivie d'un changement net de pente. Le même comportement est observé pour le potentiel de l'électrode négative alors que le potentiel de l'électrode positive a un profil triangulaire caractéristique d'un comportement purement capacitif. Pendant l'étape à tension constante, le potentiel de l'électrode négative diminue jusqu'à 0,67 V vs. K^+/K ce qui permet de rester dans la plage de stabilité de l'acétonitrile. Une dérive des potentiels est observée lors de l'étape à tension constante. Nous pouvons supposer qu'une partie des ions K^+ sont consommés pour la formation de la SEI. Ce phénomène a pour conséquence une remontée du potentiel de l'électrode négative qui entraîne également une remontée du potentiel de l'électrode positive pour maintenir une tension constante.

Lors du cycle à C/2, les mêmes profils sont observés. Les plages de potentiel de fonctionnement sont entre 3,37 et 4,16 V pour l'électrode positive et entre 2,82 et 0,66 V pour l'électrode négative. Le potentiel de l'électrode négative descend donc à la même valeur pour une tension de 3,2 V et de 3,5 V, probablement grâce à la dérive des potentiels observée lors de l'étape à tension constante et donc la formation de la SEI. L'élargissement de la tension de fonctionnement est donc réalisée grâce à l'électrode positive.

Pour conclure, les deux électrodes fonctionnent donc dans la plage de stabilité de l'acétonitrile lors du protocole de formation et lors du cycle à C/2. Ce résultat est exactement ce que nous voulions obtenir. Le protocole de formation permet au potentiel de l'électrode négative de ne pas descendre en-dessous de la limite de stabilité même lors du fonctionnement du système sur sa plage de tension complète (0,5-3,5 V). Pour étudier l'influence de ce nouveau protocole de formation sur les

performances du système KIC, les mêmes tests électrochimiques que décrits dans les chapitres précédents (cyclage, Ragone, autodécharge) ont été réalisés et sont présentés dans les parties suivantes.

2) Influence de la densité de puissance et de la température de fonctionnement sur les performances du système

Une large plage de température de fonctionnement et une faible autodécharge sont des caractéristiques recherchées des supercondensateurs hybrides comme cela a été détaillé dans les chapitres précédents. En parallèle des essais de cyclage, ces paramètres ont donc été étudiés.

Pour évaluer si le protocole de formation à tension constante a un impact sur le fonctionnement des cellules KIC selon la température d'utilisation ou le régime de charge/décharge appliqué, des diagrammes de Ragone ont été tracés et comparés à ceux précédemment obtenus. Pour cela, cinq cycles de charge/décharge à puissance constante comprise entre 30 et 1600 W.kg^{-1} coeur électrochimique ont été réalisés en configuration hybride après la formation à tension constante. La plage de tension de fonctionnement pour ces essais est comprise entre 3,5 et 1,75 V. La Figure 4.2 présente les diagrammes de Ragone d'une cellule hybride après la formation à C/2 (présentée dans le chapitre 3) et d'une cellule hybride après la formation à tension constante à quatre températures 40, 20, 0 et -20 °C.

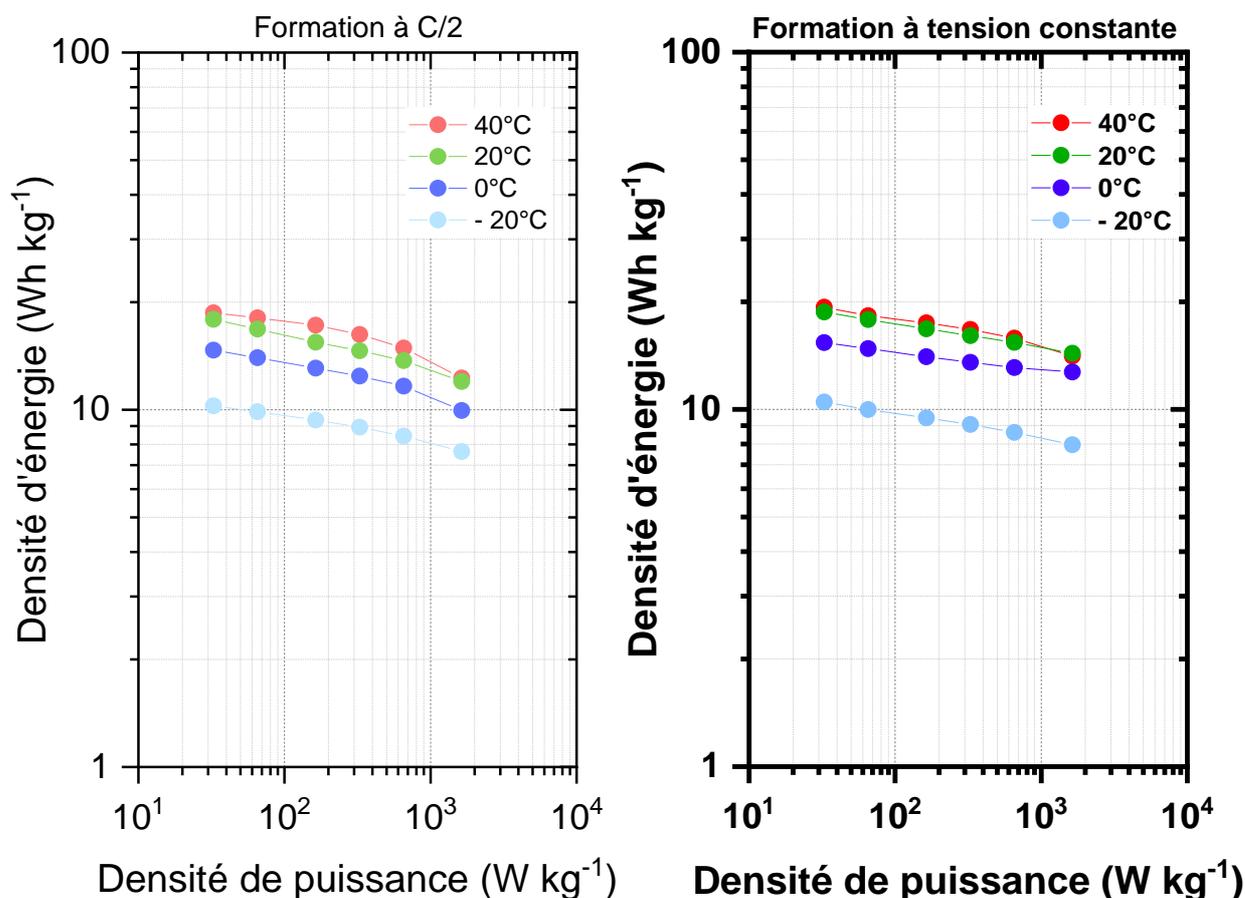


Figure 4.2 : Diagramme de Ragone d'une cellule hybride après la formation à C/2 (à gauche) et après la formation à tension constante (à droite) à différentes températures (40, 20, 0 et -20 °C)

Après la formation à tension constante, la densité d'énergie d'une cellule KIC à faible densité de puissance ($30 \text{ W.kg}^{-1}_{\text{coeur électrochimique}}$) et à température ambiante (20°C) est de $18,7 \text{ Wh.kg}^{-1}_{\text{coeur électrochimique}}$. Avec la diminution de la température jusqu'à -20°C , la densité d'énergie d'une cellule KIC chute à $10,5 \text{ Wh.kg}^{-1}_{\text{coeur électrochimique}}$. Lorsque la densité de puissance la plus élevée est appliquée (1600 W.kg^{-1}), les densités d'énergie à 40 et 20°C diminuent à $14,2 \text{ Wh.kg}^{-1}_{\text{coeur électrochimique}}$. À 0 et -20°C , les densités d'énergie obtenues sont de $12,7$ et $8,0 \text{ Wh.kg}^{-1}_{\text{coeur électrochimique}}$ pour la même densité de puissance.

Quelles que soient les conditions appliquées, les densités d'énergie obtenues après la formation à tension constante sont supérieures à celles obtenues après la formation à C/2 et semblables à celles obtenues après la formation à 5C. De plus, l'augmentation du régime de charge/décharge a un impact moins important sur les performances après la formation à tension constante. 76 % de la densité d'énergie à faible puissance est conservée à puissance élevée contre 68 % avec la formation à C/2. Cependant, l'impact de la diminution de la température de fonctionnement reste identique quelle que soit la formation réalisée et n'est donc pas guidé par la négative (dont la surface est différente selon le protocole de formation).

La formation à C/2 aboutissait à des densités d'énergie inférieures et une baisse importante des performances avec l'augmentation du régime de charge/décharge. La formation à tension constante permet de revenir à des performances similaires à celles observées avec une formation à 5C, c'est-à-dire des densités d'énergie peu impactées par le changement de régime de charge/décharge mais des performances à améliorer à basse et très basse température.

Ces essais sont réalisés juste après l'étape de formation, c'est-à-dire en début de vie des cellules où les performances les plus élevées sont atteintes. Nous pouvons alors nous demander quels seraient les résultats obtenus sur des cellules vieilles lors d'un essai de cyclage. Ces essais n'ont pas été réalisés mais représentent une perspective de recherche.

Pour conclure, la formation à tension constante permet donc d'obtenir des performances faiblement impactées par le régime de charge/décharge. Cependant, les densités d'énergie à faible température restent à améliorer. Dans la suite, nous avons voulu voir l'influence de la formation sur l'autodécharge de notre système.

3) Évaluation de l'autodécharge du système

L'évaluation de l'autodécharge est réalisée en maintenant le système en circuit ouvert après une charge complète à $0,82 \text{ mA.cm}^{-2}$ jusqu'à $3,5 \text{ V}$. La Figure 4.3 montre l'évolution au cours du temps de la tension en circuit ouvert d'une cellule KIC après la formation à C/2 et la formation à tension constante.

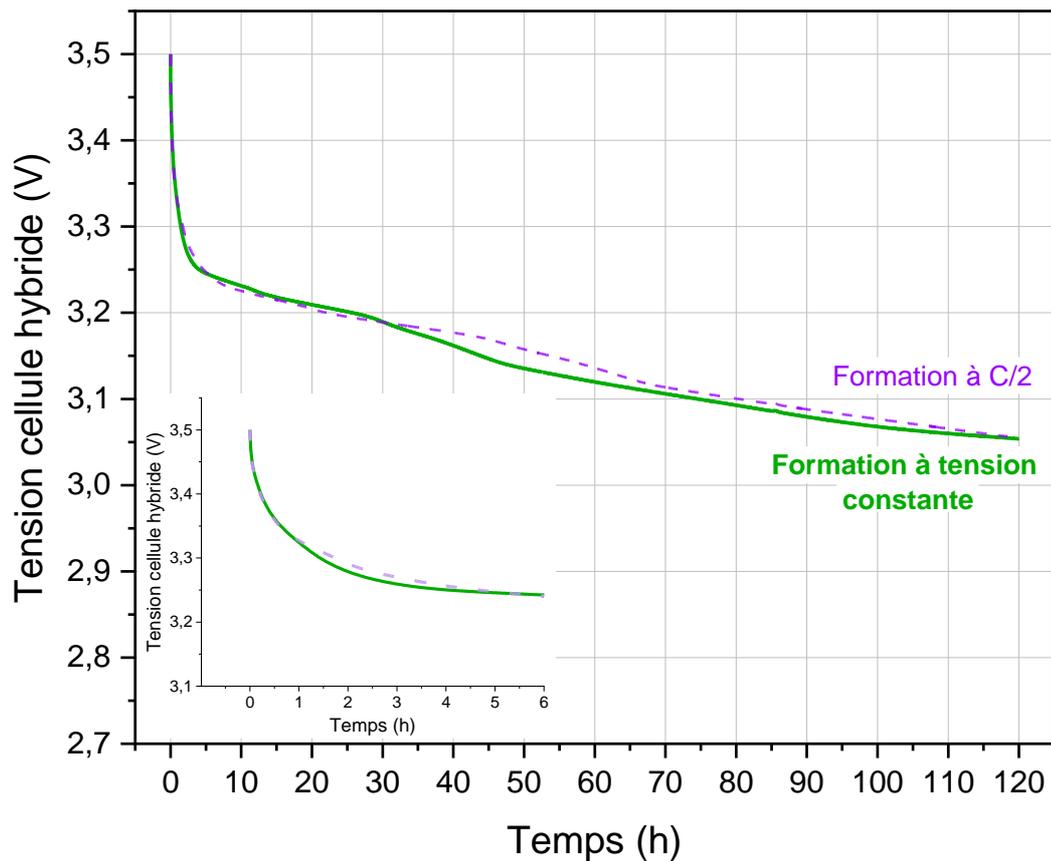


Figure 4.3 : Évolution de la tension en circuit ouvert d'une cellule KIC après la formation à tension constante (en vert) et après la formation à C/2 (en pointillés violets) au cours du temps après une charge complète à $0,08 \text{ mA.cm}^{-2}$

Lorsque le système est mis en circuit ouvert, la tension de cellule chute brutalement de 3,5 V à 3,21 V en 10 heures puis évolue progressivement pour atteindre une tension de 3,06 V quelle que soit la formation réalisée.

L'autodécharge reste donc toujours aussi importante même après la formation à tension constante et n'est donc pas dépendante de la formation réalisée. Comme cela a été décrit dans les chapitres précédents, l'autodécharge serait principalement causée par l'électrode positive. Des essais avec différents matériaux d'électrode positive pourraient donc permettre de diminuer cette autodécharge importante.

Comme précisé dans les chapitres précédents, notre attention s'est focalisée sur le fait d'obtenir des résultats stables et reproductibles en cyclage. La partie suivante est donc consacrée à l'évaluation de l'impact du changement de protocole de formation sur les performances du système KIC en cyclage.

4) Performances du système – Essais de vieillissement par cyclage

Le même programme de cyclage que décrit dans les chapitres précédents est réalisé avec des cycles de charge/décharge à un régime de 100C/100D (16 mA.cm^{-2}) à température et pression ambiantes entre 0,5 et 3,5 V. Préalablement à ces essais, les cellules sont formées à tension constante avec une charge galvanostatique à un régime de C/2 jusqu'à 3,2 V, le maintien de cette tension de coupure de charge pendant 24h, une décharge galvanostatique jusqu'à 0,5 V à un régime de C/2 puis un dégazage, le tout à température ambiante.

La Figure 4.4 présente l'évolution de la densité d'énergie de cellules KIC après la formation à tension constante pendant 30 000 cycles de charge/décharge à 16 mA.cm^{-2} avec un suivi de la tension de fonctionnement à différentes étapes du cyclage pour un lot de trois cellules afin d'assurer la reproductibilité des résultats. De plus, les performances obtenues avec la formation à C/2, les performances théoriques d'une cellule KIC ainsi que les performances des EDLC sont représentées.

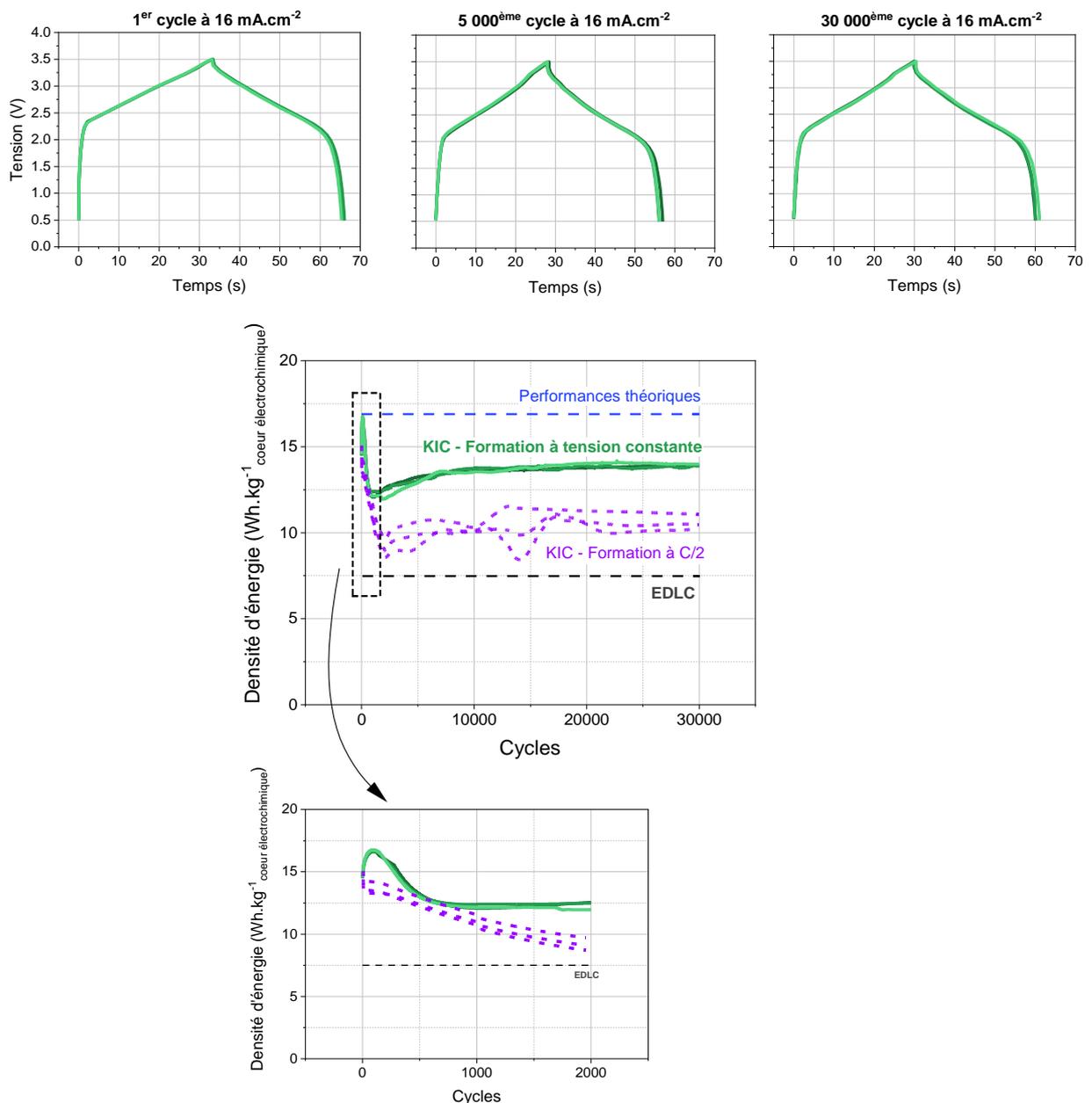


Figure 4.4 : Évolution de la densité d'énergie au cours des cycles de cellules hybrides KIC graphite/AC dans $0,8 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KPF}_6 \text{ ACN}$ après la formation à tension constante (en vert) et après la formation à C/2 (pointillés violets) à un régime de charge/décharge de 16 mA.cm^{-2} (100C/100D) pendant 30 000 cycles (en haut) et zoom sur les premiers milliers de cycles (en bas) ($23^\circ\text{C} - 1 \text{ bar}$)

A l'application d'un régime de courant de 100C/100D, la densité d'énergie des cellules formées à tension constante augmente de $14,5$ à $16,7 \text{ Wh.kg}^{-1} \text{ coeur électrochimique}$ puis diminue fortement jusqu'à $12 \text{ Wh.kg}^{-1} \text{ coeur électrochimique}$. Après une légère remontée, les performances se stabilisent à $14 \text{ Wh.kg}^{-1} \text{ coeur électrochimique}$. De plus, les résultats sont stables et reproductibles sur le lot de trois cellules

et les densités d'énergie sont presque doublées par rapport à celles des EDLC et significativement supérieures à celles précédemment observées avec les formations à 5C et C/2.

L'hypothèse que nous émettons pour expliquer la remontée initiale des performances est une récupération d'ions K^+ au début du cyclage qui s'étaient bloqués au sein du graphite lors de l'étape de formation. Le cyclage rapide entraîne la libération de ces ions qui peuvent donc servir pour atteindre des capacités plus élevées. La chute de performances, associée à la modification de la SEI à l'électrode négative comme cela a été observé dans les chapitres précédents, est toujours observée après le changement de protocole de formation. D'un autre côté, la remontée des performances peut être liée à un phénomène de capacité induite [127] ou à une maturation du système (imprégnation, activation du matériau d'électrode) comme décrit dans le deuxième chapitre. Les mêmes méthodes de caractérisations (MEB, MET et XPS) ont été utilisées pour caractériser les cellules formées à tension constante pour comprendre les différences de performances observées.

Pour conclure, l'un des avantages d'un supercondensateur hybride est d'aboutir à des densités d'énergies plus importantes que celle d'un EDLC. Les essais de cyclage montrent que notre système présente cet avantage avec des densités d'énergie presque doublées. De plus, le protocole de formation à tension constante permet d'éliminer le principal verrou au développement des KIC grâce à l'obtention de résultats stables et reproductibles avec des densités d'énergie compétitives par rapport à d'autres supercondensateurs hybrides. Cependant, cette nouvelle formation ne permet pas d'améliorer les performances à basse température ni de diminuer l'autodécharge. Pour comprendre comment la stabilité et la reproductibilité des performances ont pu être obtenues, différentes caractérisations ont été réalisées sur des cellules formées à tension constante et les résultats sont présentés dans la partie suivante.

II. Étude des phénomènes de dégradation suite à la formation à tension constante et stabilisation des performances sur le long terme

Suite aux protocoles de formation précédemment utilisés (à 5C et à C/2), les mécanismes de vieillissement identifiés étaient une dégradation de la matière active avec une fragmentation des particules de graphite, la formation d'une SEI inhomogène et instable au cours du temps et un gonflement des cellules. Il a été démontré dans la partie précédente que la formation à tension constante permet d'améliorer considérablement les performances en cyclage. Cette partie est donc consacrée à la caractérisation de l'électrode négative après la formation à tension constante et au cours du cyclage afin de comprendre si les performances observées sont liées à des mécanismes de dégradation différents. Les performances optimisées du système KIC sont présentées, avec notamment du cyclage longue durée rarement observé dans la littérature pour d'autres supercondensateurs hybrides.

1) Caractérisation de l'électrode négative après le protocole de formation

Comme cela a été expliqué dans les chapitres précédents, notre attention s'est focalisée sur la caractérisation de l'électrode négative puisque l'électrode positive est une électrode commerciale utilisée dans les EDLC. L'impact de l'étape de formation sur l'électrode négative a tout d'abord été étudié grâce à trois techniques de caractérisations. Des images MEB ont été enregistrées afin de visualiser la structure de l'électrode, des images MET pour analyser la structure de la SEI formée à sa surface et des analyses XPS pour déterminer la composition de la SEI.

Dans un premier temps, la morphologie de l'électrode de graphite après le protocole de formation à tension constante a été observée au MEB. Pour cela, un échantillon a été préparé tel que décrit dans le deuxième chapitre. Les images obtenues pour l'électrode ayant subi le protocole de formation à tension constante à différents grossissements (x100 et x10 000) sont présentées en Figure 4.5.

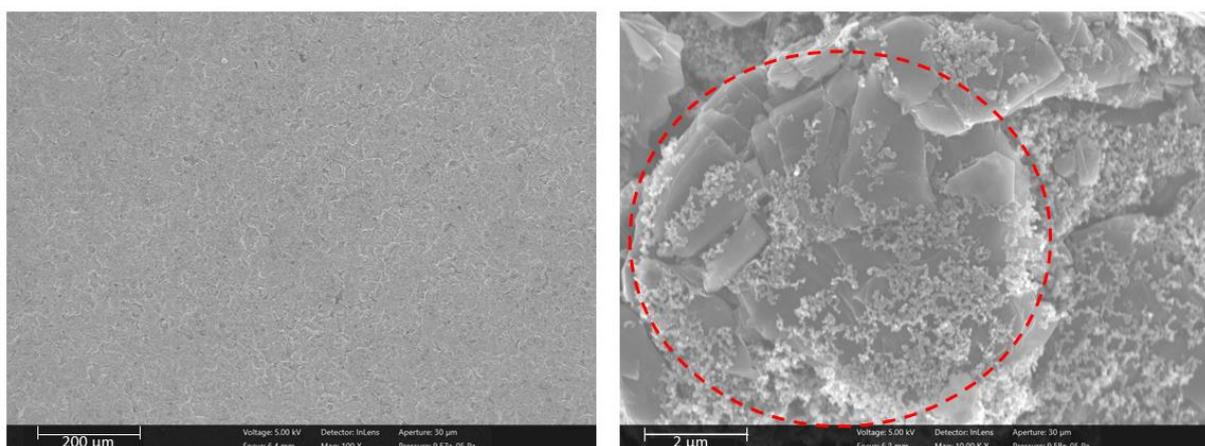


Figure 4.5 : Images MEB de la surface de l'électrode de graphite après le protocole de formation à tension constante à deux grossissements différents (x100, x10 000)

L'électrode de graphite a une structure homogène dans laquelle les particules de graphite de plusieurs micromètres se distinguent des particules d'additif conducteur (Super P) de l'ordre d'une

centaine de nanomètres. Le Super P est bien réparti et les particules de graphite ne semblent pas fragmentées.

Pour rappel, les mêmes observations avaient été faites sur l'électrode non cyclée. Le protocole de formation à tension constante ne semble donc pas avoir d'impact sur la morphologie de l'électrode de graphite. Contrairement aux autres protocoles de formation, l'intégrité de la matière active est conservée. Cela pourrait être une explication de l'amélioration des performances, cependant ce résultat ne peut pas complètement expliquer les différences observées entre les formations. Une attention particulière a ensuite été portée sur les réactions d'interface avec la formation de la SEI.

La structure de la couche de passivation créée à la surface de l'électrode négative pendant la formation à tension constante a été étudiée grâce à des analyses au MET. À partir des échantillons préparés pour les analyses MEB, une partie de l'électrode de graphite est grattée afin d'en récupérer une poudre. L'échantillon est ensuite préparé tel que décrit dans le deuxième chapitre. L'image MET d'une particule de graphite après la formation à tension constante ainsi que les cartographies du potassium, du fluor et du phosphore sont présentées en Figure 4.6.

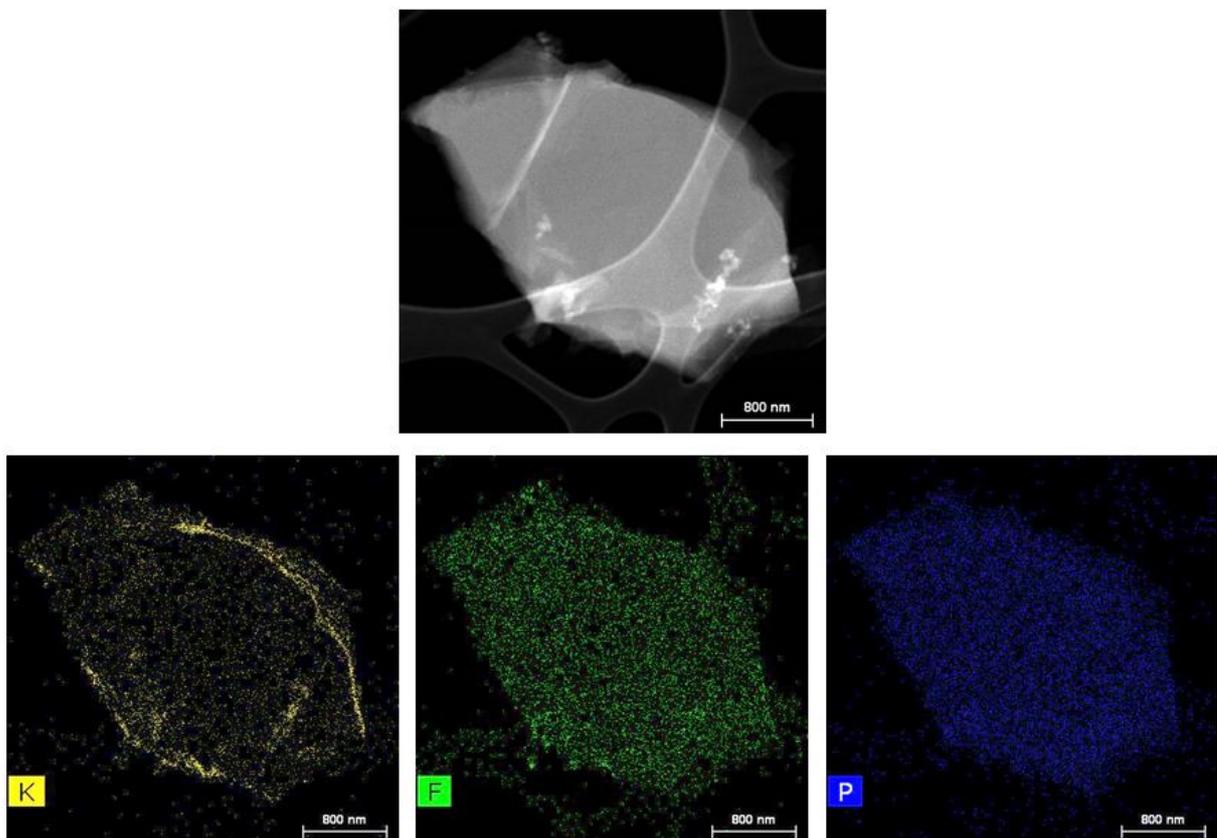


Figure 4.6 : Images MET d'une particule de graphite après la formation à tension constante et cartographie des éléments K, F et P

L'image MET présente une particule de graphite sur la grille de cuivre avec une structure en carbone. Les cartographies des éléments K, F et P montrent la présence de ces trois éléments sur l'ensemble de la surface de la particule. De plus, une fine couche de potassium se distingue à la surface de la particule.

La SEI formée à la surface de la particule suite au protocole de formation à tension est homogène et continue avec une fine couche de potassium en surface. Cette couche de passivation est

très riche en potassium, en fluor et en phosphore et ne présente aucun agglomérat contrairement à ce qui avait été observé après la formation à 5C.

Connaissant la structure de la SEI formée, la composition de cette couche de passivation a ensuite été étudiée grâce à des analyses XPS. Tout d'abord, des spectres de survol ont été réalisés sur une électrode de graphite non cyclée, une électrode de graphite formée à C/2 et celle formée à tension constante afin de contrôler la chimie de surface globale de l'électrode. Les spectres obtenus sont présentés en Figure 4.7.

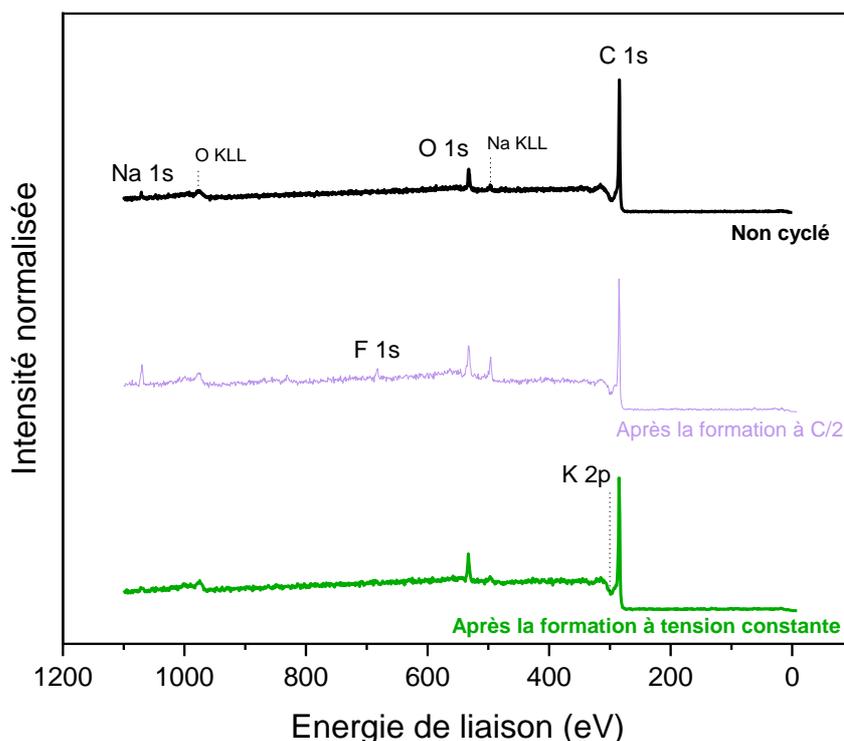


Figure 4.7 : Spectres de survol d'une électrode de graphite non cyclée (en noir) et d'une électrode après chaque formation à C/2 (en violet) et tension constante (en vert)

Sur le spectre de survol de l'électrode formée à tension constante, les contributions des pics C 1s, O 1s, Na 1s associées aux composants de l'électrode négative (matière active, liant) et un épaulement du pic C 1s à haute énergie caractéristique d'une contribution du pic K 2p sont observés. Contrairement au spectre de survol après la formation à C/2, la contribution du pic F 1s n'est pas visible et celle du pic Na 1s est fortement réduite. Comme cela a été observé après les formations à 5C et C/2, le spectre après la formation à tension constante n'est que légèrement modifié par rapport à celui d'une électrode non cyclée ce qui indique la formation d'une SEI très fine.

La Figure 4.8 présente les orbitales C 1s, K 2p, F 1s, P 2p et O 1s choisies à partir des différents composants du système étudié (graphite, Na-CMC, SBR, sel KPF₆) pour l'électrode formée à tension constante. Le calibrage de l'échelle d'énergie de liaison est réalisé par rapport au pic du graphite centré à 284,5 eV sur le pic C 1s.

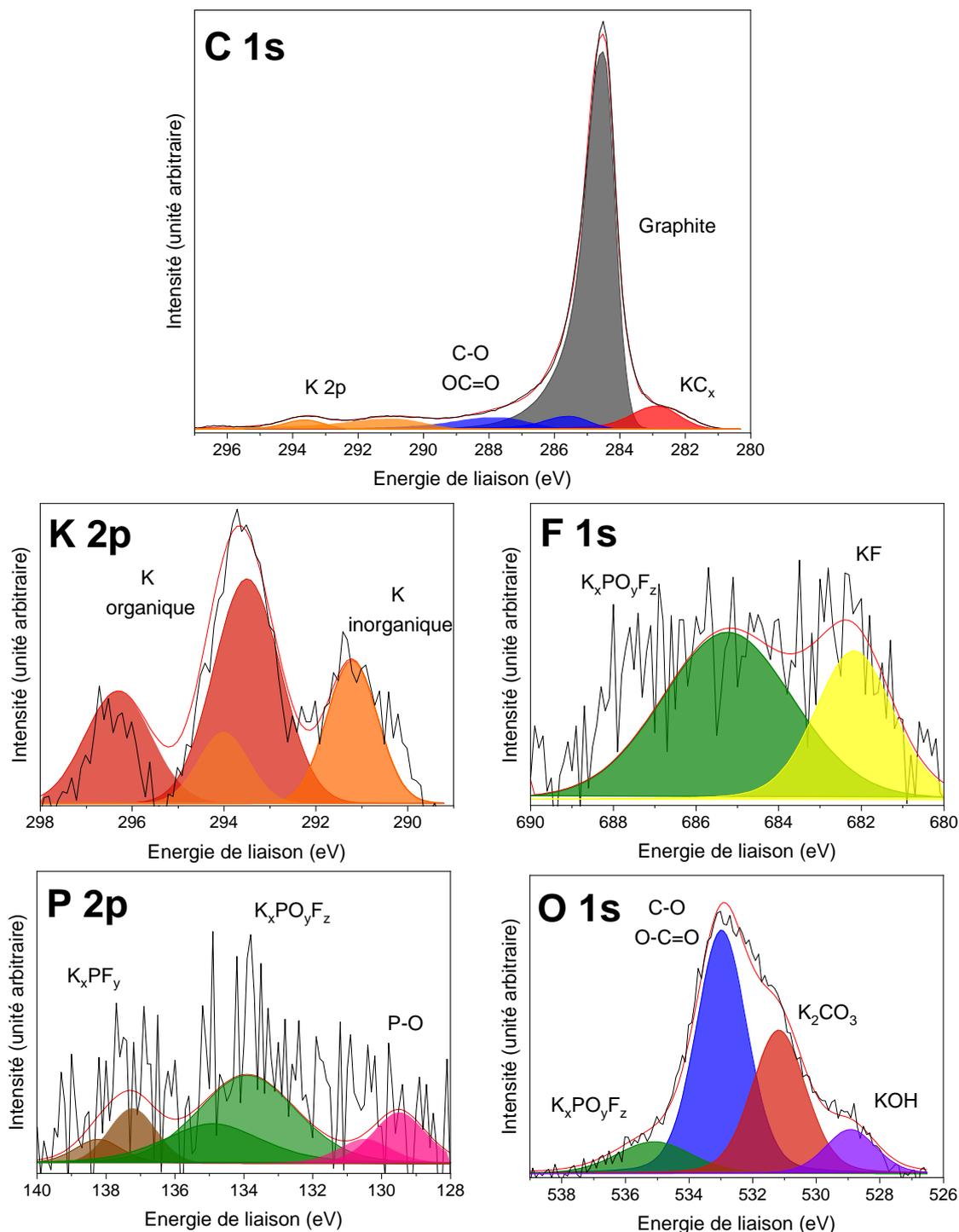


Figure 4.8 : Spectres XPS des orbitales C 1s, K 2p, F 1s, P 2p et O 1s d'une électrode de graphite après la formation à tension constante

Le spectre de l'orbitale C 1s présente un pic à basse énergie (282,5 eV) correspondant à du potassium intercalé dans le graphite KC_x [55], un pic asymétrique très intense centré à 284,5 eV caractéristique du graphite, des contributions indiquant la présence d'atomes de carbone liés à des atomes d'oxygène à plus haute énergie et des pics correspondants à l'orbitale K 2p à une énergie de liaison plus élevée (> 290 eV). Les analyses sont réalisées à l'état déchargé, il ne devrait donc plus avoir de potassium intercalé. Cependant, l'observation d'un pic plus intense à faible énergie après la formation à tension constante semble confirmer l'hypothèse d'ions K^+ piégés au sein du graphite.

Le spectre de l'orbitale K 2p présente deux doublets, l'un attribué aux composés inorganiques (KF, par exemple) et l'autre attribué aux composés organiques (KC_x et K₂CO₃, par exemple).

Le spectre de l'orbitale F 1s présente deux contributions de faible intensité. La première à faible énergie associée au KF et la seconde à plus haute énergie liée à la présence de dérivés du sel d'électrolyte.

Le spectre de l'orbitale P 2p présente trois doublets de très faible intensité, tous attribués au sel KPF₆ et ses composés dérivés.

Le spectre de l'orbitale O 1s présente quatre contributions. Les deux pics intenses sont attribués au liant de l'électrode négative (CMC) et aux composés organiques à base de potassium. Les deux pics à faible intensité sont attribués aux composés inorganiques à base de potassium et aux composés dérivés du sel d'électrolyte.

Les contributions sont similaires à celles observées pour une électrode formée à 5C ou à C/2. La principale différence est la faible intensité des spectres F 1s et P 2p suite à la formation à tension constante. La contribution associée au KF est notamment bien moins importante. Le spectre de l'orbitale K 2p présente une contribution organique plus importante que celle inorganique comme dans le cas de la formation à C/2.

À partir des spectres enregistrés, une quantification atomique a été réalisée afin de connaître les proportions relatives des éléments chimiques détectés. Les résultats de cette quantification pour l'électrode non cyclée et les électrodes après la formation à C/2 et celle à tension constante sont présentés dans le Tableau 4.1.

Tableau 4.1 : Proportions relatives des éléments chimiques pour une électrode de graphite avant et après les formations à C/2 et à tension constante

Étape \ Élément	C	O	Na	K	F	N	P
Avant formation	92,2 %	6,7 %	1,1 %				
Après formation à C/2	80,2 %	10,3 %	3,7 %	2,0 %	2,2 %	1,1 %	0,5 %
Après formation à tension constante	92,1 %	4,9 %	1,1 %	0,6 %	0,5 %	0,7 %	0,1 %

Pour l'électrode de graphite formée à tension constante, les éléments constitutifs de l'électrode (C, O, Na) comptent pour 98,1 % des éléments détectés. Le potassium, le fluor et le phosphore représentent 63 % des autres éléments détectés. La SEI formée est donc principalement composée de produits de dégradation du sel d'électrolyte. De plus, la teneur en fluor est bien inférieure à celle des SEI analysées suite aux formations à 5C et à C/2.

Ces analyses XPS montrent que le spectre de l'orbitale K 2p est très proche de celui observé après la formation à C/2 avec une portion de composés organiques importante permettant d'assurer le transport des ions et ainsi atteindre des densités d'énergie élevées. La principale différence entre ces analyses et celles réalisées précédemment se trouve dans la teneur en fluor de la SEI. En effet, le spectre de l'orbitale F 1s est de faible intensité et donc la contribution associée au KF aussi. Or, dans le troisième chapitre, nous avons fait l'hypothèse qu'une SEI avec un taux de KF élevé empêchait une bonne conduction des ions et aboutissait à des densités d'énergie plus faibles. La faible teneur en KF de la SEI formée à tension constante pourrait alors expliquer les densités d'énergie élevées obtenues. Cependant, il a également été prouvé dans le second chapitre que la stabilité de la SEI est également une caractéristique importante pour obtenir des performances stables. Il est nécessaire de suivre l'évolution de la SEI au cours du cyclage suite au protocole de formation à tension constante.

En conclusion, les observations MEB ont montré que le protocole de formation à tension constante permet de conserver l'intégrité de la matière active. Cela pourrait être une explication de l'amélioration des performances, cependant ce résultat ne peut pas complètement expliquer les différences observées entre les formations. Les analyses MET ont mis en évidence une SEI homogène et continue. De plus, les analyses XPS ont montré que la SEI formée contient une faible quantité de fluor ce qui est une caractéristique avantageuse selon les conclusions du chapitre précédent. Pour la suite, l'évolution de la SEI a été étudiée grâce à un suivi par analyses XPS à différentes étapes de cyclage afin de comprendre si la stabilité observée en cyclage suite au protocole de formation à tension constante est liée à une SEI stable. La teneur en KF a notamment fait l'objet d'une attention particulière puisque qu'elle a été identifiée comme un paramètre clé dans les chapitres précédents.

2) Évolution de la SEI au cours du cyclage

Les caractérisations réalisées sur l'électrode de graphite formée à tension constante ont permis de conclure que les principales différences de la SEI formée sont son homogénéité et sa faible teneur en KF. Comme cela a été détaillé précédemment, la reproductibilité et la stabilité des performances suite à la formation à tension constante sont remarquables. L'étude de l'évolution de la SEI au cours du cyclage pourrait permettre d'expliquer ce comportement. Pour cela, des analyses XPS ont été réalisées aux mêmes points caractéristiques définis dans le deuxième chapitre comme représenté en Figure 4.9.

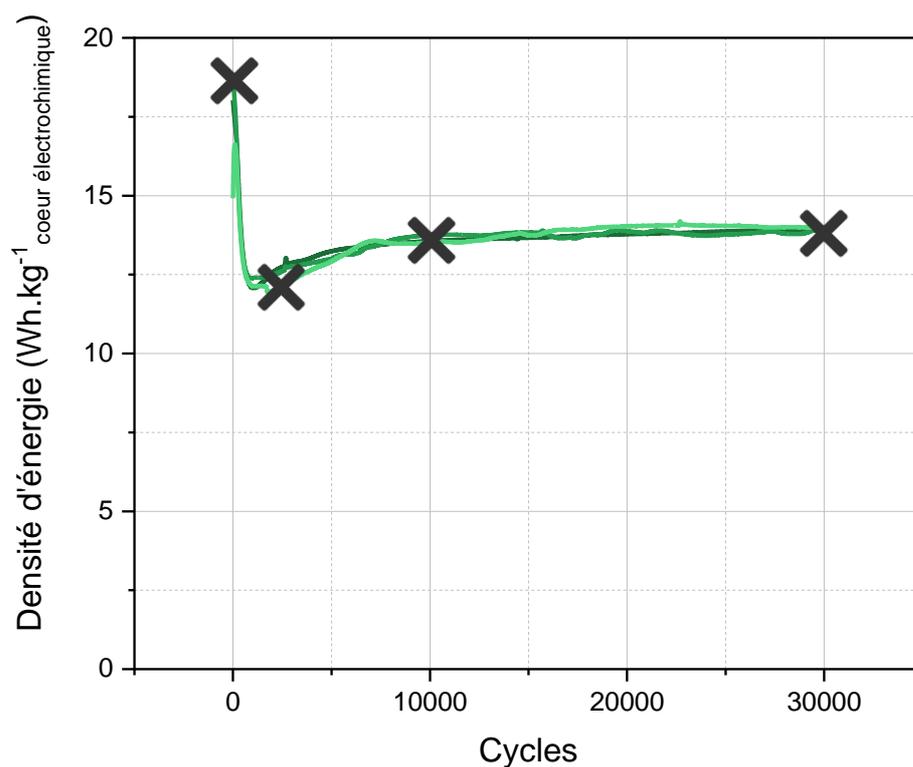


Figure 4.9 : Performances en cyclage de cellules KIC graphite/AC dans $0,8 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KPF}_6 \text{ ACN}$ avec l'identification des points d'analyses XPS à 0, 2000, 10 000 et 30 000 cycles à température ambiante

Les analyses XPS sont donc réalisées sur des électrodes de graphite après 2 000 cycles, 10 000 cycles et 30 000 cycles à 16 mA.cm^{-2} .

La Figure 4.10 présente l'évolution des contributions pour les orbitales K 2p, F 1s et O 1s aux différentes étapes de cyclage.

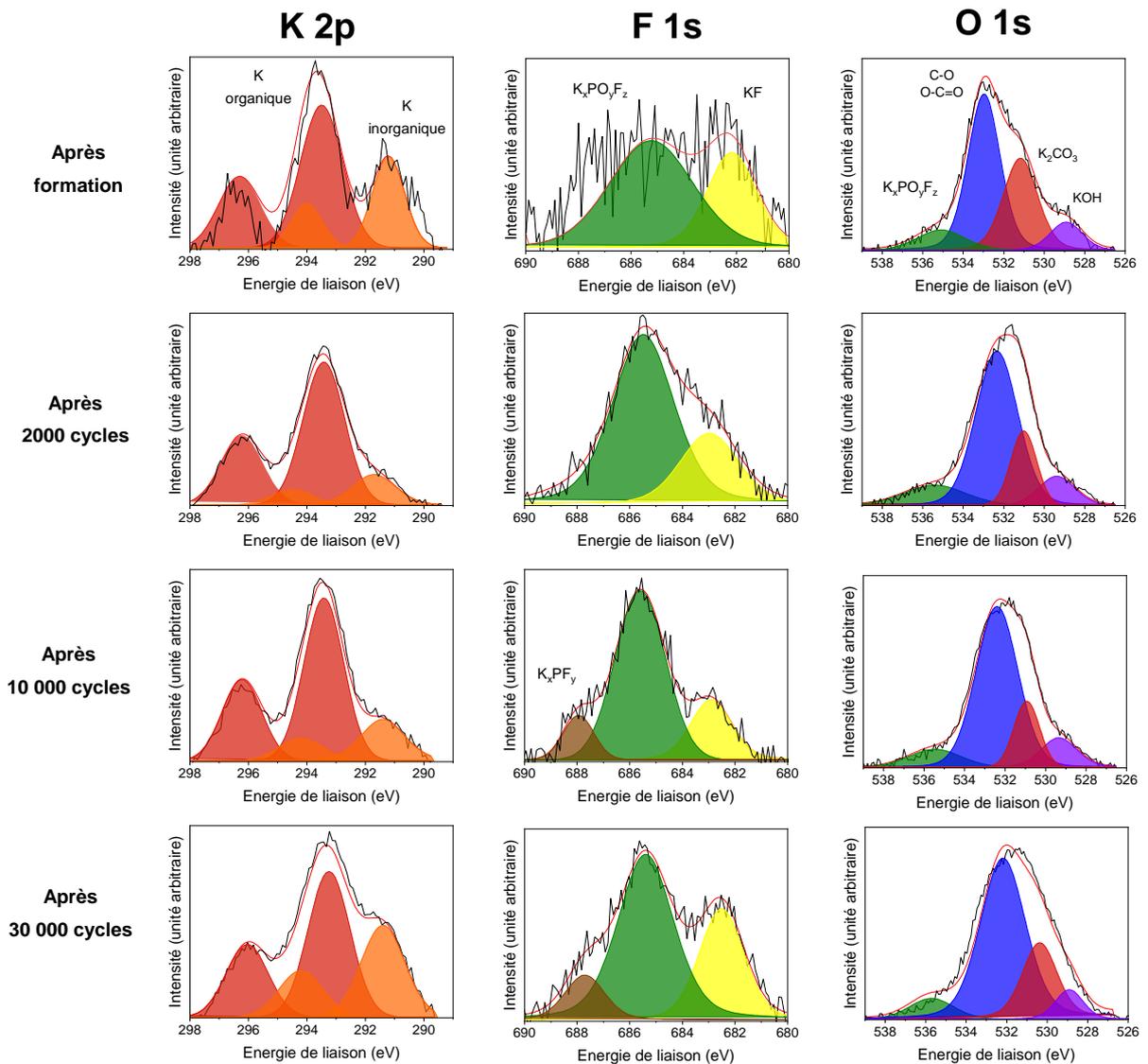


Figure 4.10 : Spectres des orbitales K 2p, F 1s et O 1s aux différentes étapes de cyclage

Les contributions de chaque orbitale sont stables à chaque étape du cyclage.

Pour l'orbitale K 2p, le doublet associé aux composés organiques restent intense au cours du cyclage. L'intensité du doublet lié aux composés inorganiques varie avec une diminution après 2 000 cycles puis une augmentation après 30 000 cycles.

Pour l'orbitale F 1s, l'intensité des contributions augmente après 2 000 cycles puisque le signal est moins bruité ce qui indique une augmentation de la teneur en fluor. De plus, une contribution associée au sel d'électrolyte apparaît après 10 000 cycles.

Pour l'orbitale O 1s, les contributions sont stables au cours du cyclage.

Les principales différences par rapport aux analyses réalisées sur une électrode formée à 5C ou C/2 sont la stabilité des contributions au cours du cyclage et la faible intensité de la contribution du KF.

Comme cela a été expliqué dans les chapitres précédents, l'analyse de l'évolution de la teneur en KF de la SEI permet de comprendre les comportements en cyclage de cellules KIC. En effet, une teneur variable dans le cas de la formation à 5C donne lieu à des performances instables et non

reproductibles alors qu'une teneur très élevée aboutit à des densités d'énergie plus faibles dans le cas de la formation à C/2. La reproductibilité et la stabilité des performances suite à la formation à tension constante pourrait s'expliquer grâce à la teneur en KF de la SEI. Pour évaluer cela, une estimation du pourcentage d'atomes de fluor contenu dans KF a été réalisée à partir de l'orbitale F 1s grâce à l'outil de quantification du logiciel Multipak®. La Figure 4.11 montre l'évolution de cette teneur en KF aux différentes étapes de cyclage.

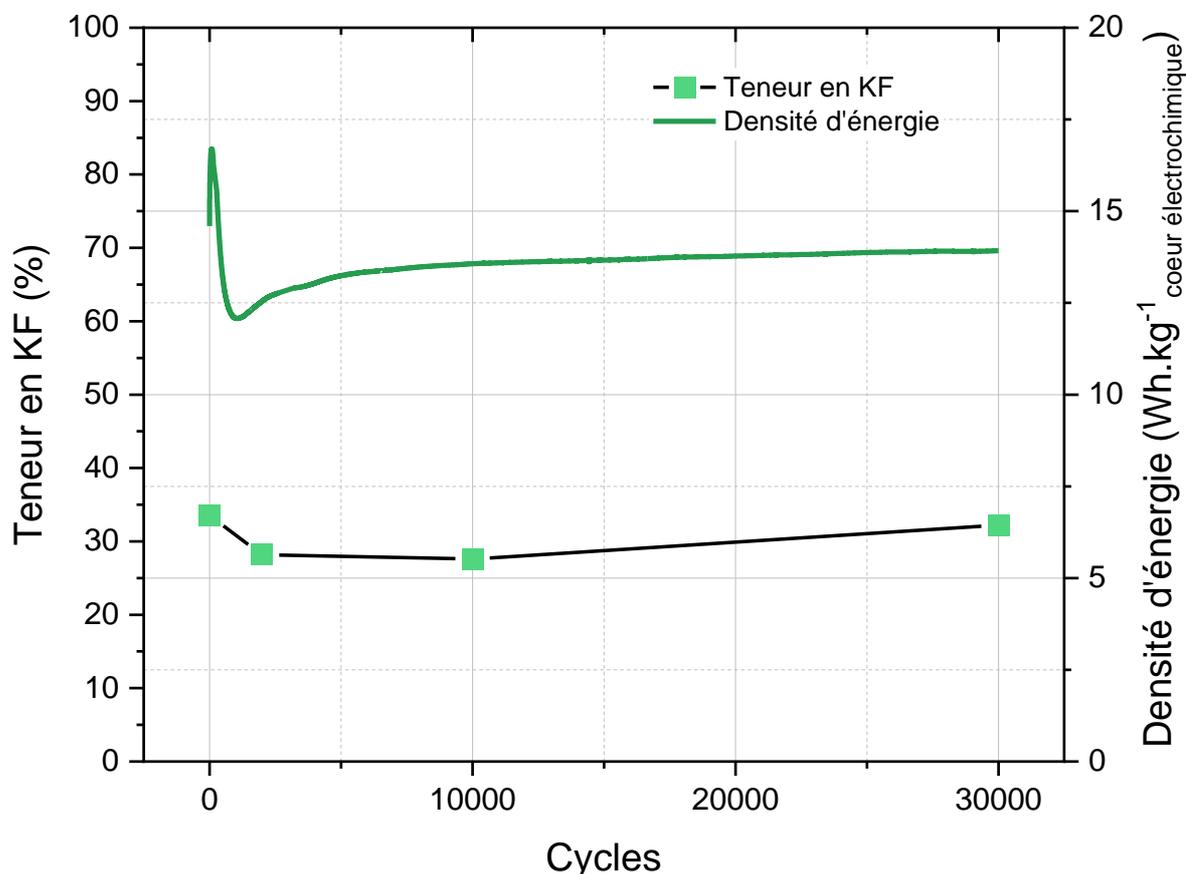


Figure 4.11 : Évolution de la teneur en KF de la SEI et de la densité d'énergie des cellules KIC graphite/AC dans $0,8 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KPF}_6 \text{ ACN}$ au cours du cyclage à température ambiante

Une diminution de la teneur en KF est d'abord observée après 2 000 cycles passant de 33,5 à 28,5 %. La teneur augmente ensuite légèrement pour atteindre 32,2 % après 30 000 cycles. Avec des valeurs comprises entre 27,5 et 33,5 % au cours du cyclage, la teneur en KF est stable.

Contrairement à ce qui a été observé avec la formation à 5C, la chute de performances initiales n'est pas corrélée avec une diminution importante de la teneur en KF de la SEI. Cependant, la stabilité de cette teneur en KF avec une valeur moyenne de 30 % au cours du cyclage peut expliquer les performances stables obtenues après la formation à tension constante. Pour une valeur équivalente après la formation à 5C (30 % de KF dans la SEI), des densités d'énergies très faibles étaient observées ($5 \text{ Wh.kg}^{-1} \text{ coeur électrochimique}$). Comme cela a été décrit dans le chapitre précédent, cette faible teneur en KF permet d'atteindre des densités d'énergie élevées mais ne peut donc pas expliquer la stabilité des performances. Les résultats stables en cyclage après la formation à tension constante semblent corrélés avec la stabilité de la SEI dans son ensemble. Suite aux conclusions des chapitres précédents, nous avons focalisé notre attention sur la teneur en KF. Cependant, il serait intéressant d'étudier d'autres composés de la SEI pour expliquer la stabilité des performances, par exemple la

teneur plus importante en composés dérivés du sel d'électrolyte ($K_xPO_yF_z$) ou la stabilité des contributions associées aux composés organiques et inorganiques à base de potassium.

En conclusion, les performances en cyclage suite à la formation à tension constante se caractérisent par des résultats stables et reproductibles avec des densités d'énergie allant jusqu'à $14 \text{ Wh.kg}^{-1}_{\text{coeur électrochimique}}$ après 30 000 cycles. Un suivi par analyses XPS a permis de montrer que ces résultats sont obtenus grâce à la création d'une SEI stable au cours du cyclage. Dans le cas de la formation à tension constante, la teneur en KF ne permet pas de comprendre le comportement observé en cyclage. Il serait donc intéressant d'étudier d'autres composés de la SEI pour affiner la compréhension du fonctionnement de notre système KIC.

Depuis le début de ce manuscrit, les performances en cyclage sont présentées sur 30 000 cycles. Cependant, il est bien connu que la durée de vie moyenne des EDLC se compte en millions de cycles. La partie suivante est donc consacrée à l'évaluation de la durée de vie des cellules KIC sur le long terme.

3) Évaluation de la durée de vie d'une cellule KIC

Le protocole de formation à tension constante développé dans ce chapitre permet d'obtenir des résultats stables et reproductibles avec des densités d'énergie allant jusqu'à $14 \text{ Wh.kg}^{-1}_{\text{coeur électrochimique}}$ sur 30 000 cycles. Suite à ces performances prometteuses, nous avons voulu évaluer la durée de vie (en nombres de cycles) de notre système KIC. Pour rappel, la durée de vie d'un EDLC est de l'ordre du million de cycles alors que celle des LIC est comprise entre 100 000 et 200 000 cycles.

L'essai de vieillissement par cyclage décrit précédemment avec des cycles de charge/décharge à un régime de 100C/100D (16 mA.cm^{-2}) à température et pression ambiantes entre 0,5 et 3,5 V a été poursuivi. La Figure 4.12 présente l'évolution de la densité d'énergie de cellules KIC après la formation à tension constante pendant 700 000 cycles de charge/décharge à 16 mA.cm^{-2} pour un lot de trois cellules afin d'assurer la reproductibilité des résultats. Cet essai de cyclage représente une durée de fonctionnement d'un an et demi sans pause (une vingtaine de relances ont été effectuées pour limiter la taille des fichiers et ainsi pouvoir traiter les données).

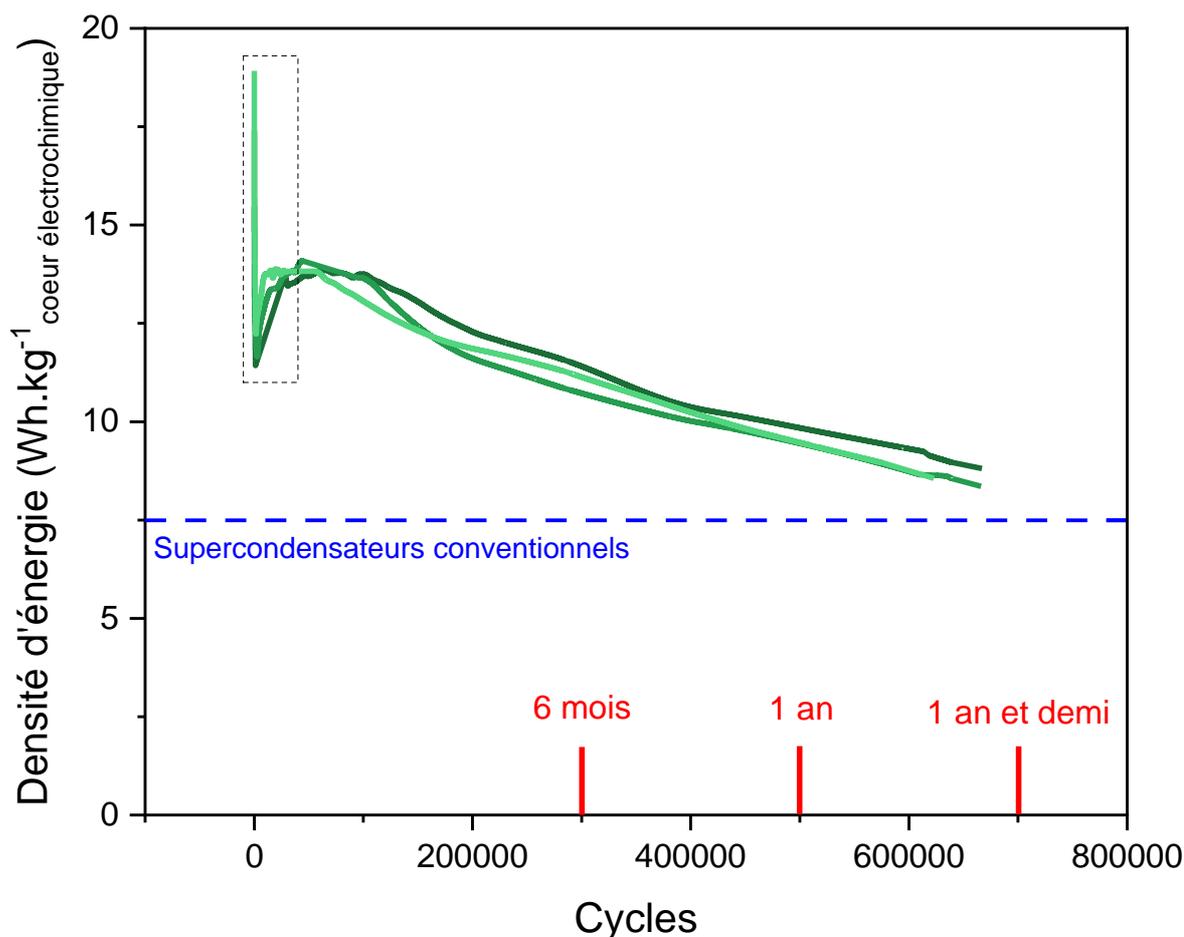


Figure 4.12 : Évolution de la densité d'énergie au cours des cycles de cellules hybrides KIC graphite/AC dans $0,8 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KPF}_6 \text{ ACN}$ à un régime de charge de 16 mA.cm^{-2} pendant 700 000 cycles après la formation à tension constante. Le rectangle en pointillés noirs indique le cyclage présenté en Figure 4.4

A l'application d'un régime de courant de 100C/100D, la densité d'énergie des cellules diminue fortement de $18,5$ à $12 \text{ Wh.kg}^{-1} \text{ coeur électrochimique}$ puis se stabilise à $14 \text{ Wh.kg}^{-1} \text{ coeur électrochimique}$. Ces performances sont celles dans l'encadré en pointillés noirs présentées précédemment dans ce chapitre. En prolongeant l'essai de cyclage, les performances diminuent ensuite progressivement atteignant $11,2 \text{ Wh.kg}^{-1} \text{ coeur électrochimique}$ après 300 000 cycles puis $8,7 \text{ Wh.kg}^{-1} \text{ coeur électrochimique}$ après 600 000 cycles.

Après 100 000 cycles, la tendance générale est une baisse continue des performances. Pour expliquer cela, nous émettons l'hypothèse qu'une partie de l'électrolyte est consommée, notamment le solvant. En effet, le gonflement des cellules est bien moins important grâce au protocole de formation à tension constante cependant il est toujours observé. L'acétonitrile est donc progressivement décomposé et une quantité de plus en plus faible est disponible pour le transport des ions. De plus, un bouchage des porosités peut avoir lieu en cas d'assèchement. Pour confirmer cette hypothèse, un ajout d'électrolyte au sein des cellules vieilles pourrait être réalisé. Malgré cette diminution des performances, 60% de la densité d'énergie initiale sont encore obtenus après 600 000 cycles, en considérant la valeur de $14 \text{ Wh.kg}^{-1} \text{ coeur électrochimique}$ comme l'état initial.

Si le critère de fin de vie considéré est une réduction de 20% de la capacité, la durée de vie de notre système KIC est de 300 000 cycles, ce qui est supérieur à celle des LIC. De plus, la densité d'énergie des cellules KIC reste supérieure à celle des EDLC après 600 000 cycles.

En résumé, les performances électrochimiques à l'échelle de la cellule au format sachet souple, ou « pouch » (monocouche), du système KIC étudié sont compétitives et remarquables en terme de cyclabilité, d'autant plus que cela est rarement observé dans la littérature pour d'autres supercondensateurs hybrides.

III. Conclusions

Le protocole de formation à tension constante permet au potentiel de l'électrode négative de fonctionner dans la plage de stabilité de l'électrolyte même lors du fonctionnement du système sur sa plage de tension complète. Ce protocole de formation permet d'éliminer le principal verrou au développement des KIC grâce à l'obtention de résultats stables et reproductibles avec des densités d'énergie compétitives par rapport à d'autres supercondensateurs hybrides. Cependant, cette nouvelle formation ne permet pas d'améliorer les performances à basse température ni de diminuer l'autodécharge.

Les différentes analyses réalisées sur l'électrode de graphite après la formation à tension constante ont permis de déterminer que l'intégrité de la matière active était conservée, que la SEI formée est homogène et très fine et qu'elle contient une faible quantité de KF. De plus, le suivi de l'évolution de la SEI par analyses XPS a permis de montrer que la SEI est stable au cours du cyclage avec une faible teneur en KF. Ces différences par rapport aux protocoles de formation à 5C et à C/2 permettent de trouver une première explication pour les résultats stables et reproductibles obtenus en cyclage. Cependant, des analyses complémentaires d'autres composés de la SEI sont encore nécessaires pour affiner la compréhension du fonctionnement de notre système KIC.

Les performances en cyclage suite à la formation à tension constante se caractérisent par des résultats stables et reproductibles avec des densités d'énergie allant jusqu'à 14 Wh.kg^{-1} coeur électrochimique après 30 000 cycles. Cependant, les performances observées sur les 2 000 premiers cycles restent encore à expliquer et il serait souhaitable de stabiliser les performances aux densités d'énergie plus élevées. D'une part, l'hypothèse sur la remontée initiale des performances que nous associons à la libération d'ions potassium piégés au sein du graphite lors de l'étape de formation doit être vérifiée. Pour cela, des analyses XPS régulières sur les premiers milliers de cycles pourraient être réalisées afin de suivre l'évolution du pic associé à KC_x et conclure sur la quantité de potassium contenu dans l'électrode de graphite. D'autre part, la chute des performances observée ensuite n'est pas corrélée à une modification importante de la SEI comme c'était le cas avec les formations à 5C et C/2. L'origine de cette baisse de performances doit donc être identifiée.

La poursuite de l'essai de cyclage a permis de montrer que des densités d'énergies supérieures à celles de cellules symétriques peuvent être obtenues même après 600 000 cycles. Ces performances électrochimiques à l'échelle de la cellule au format sachet souple, ou « pouch », sont compétitives et remarquables en terme de cyclabilité, d'autant plus que cela est rarement observé dans la littérature pour d'autres systèmes MIC. Cependant, une diminution importante des densités d'énergie obtenues est observée. Une solution devra être trouvée pour stabiliser davantage les performances. Dans un premier temps, des analyses XPS après un essai de cyclage prolongé seraient nécessaires pour contrôler la composition de la SEI et ainsi conclure sur sa stabilité à long terme. L'utilisation d'additifs électrolytiques est une méthode efficace pour améliorer les performances des batteries Li-ion. Dans un second temps, l'utilisation d'additifs dans notre système KIC pourrait donc être étudiée. Finalement, nous pouvons supposer que la baisse des performances est liée au fonctionnement de l'électrode négative puisque l'électrode positive est une électrode commerciale utilisée dans les EDLC sur des centaines de milliers de cycles. Des premières analyses par diffraction des rayons X réalisées à l'ESRF en fin de thèse ont montré que la résolution temporelle des équipements était suffisante pour suivre l'intercalation du potassium au sein du graphite lors des essais de cyclage de

notre système KIC à 100C/100D. Il serait donc intéressant d'étudier l'évolution du stade d'intercalation atteint selon l'état de vieillissement de la cellule.

Pour conclure, le développement d'un protocole de formation adapté à nos cellules KIC a permis d'optimiser les performances du système. Pour aboutir à des valeurs réalistes de densité d'énergie et pouvoir se comparer aux systèmes commerciaux existants, la prochaine étape est une mise à l'échelle de la technologie vers un prototype empilé ou enroulé. Les premiers essais en format de cellule empilée sont présentés dans le chapitre suivant.

Chapitre 5 : Mise à l'échelle vers un prototype empilé – quel effet sur les performances ?

Le protocole de formation à tension constante permet d'obtenir des résultats stables et reproductibles avec des densités d'énergie allant jusqu'à $14 \text{ Wh.kg}^{-1}_{\text{coeur électrochimique}}$. Il a également été montré que 80 % de cette densité d'énergie sont encore disponibles après 300 000 cycles à 100C/100D. Cependant le format de cellule utilisé peut masquer des problèmes qui ne deviendront évidents que dans un produit fini (prototype empilé ou enroulé). En fait, les cellules « pouch » comportent un excès d'électrolyte et de séparateur important ce qui permet un apport conséquent en ions potassium. Cela n'est plus le cas dans des prototypes empilés ou enroulés. Nous pouvons alors nous demander si la quantité de potassium sera suffisante pour le fonctionnement de ce type de prototype, d'autant plus qu'aucune étape de prépotassiation n'est réalisée dans notre système. De plus, une comparaison de trois formats de cellules dans le cas des batteries Li-ion a montré que le principal mécanisme de dégradation d'un prototype empilé est d'origine thermique [165]. Une mise à l'échelle de la technologie KIC vers un prototype empilé a alors été réalisée pour voir si les conclusions obtenues au format « pouch » sont toujours valables.

Une première partie est consacrée à la présentation du format de cellule empilée et à la comparaison des performances selon le format de cellule utilisé. La seconde partie détaille les hypothèses pour expliquer les différences de performances observées. La dernière partie porte sur l'étude calorimétrique des cellules KIC selon le format.

I. Formats de cellule et comparaison des performances

1) Présentation du format « stack »

Les essais présentés jusqu'ici étaient réalisés sur le même format de cellule, décrit dans le chapitre 2, appelé format « pouch » dans ce chapitre. Pour la mise à l'échelle du système KIC vers un prototype empilé, un nouveau format de cellule est introduit, appelé le format « stack ». Les matériaux d'électrodes utilisés dans chaque cellule sont identiques. La Figure 5.1 et le Tableau 5.1 présentent les différences de composition des cellules au format « pouch » et de celles au format « stack ».

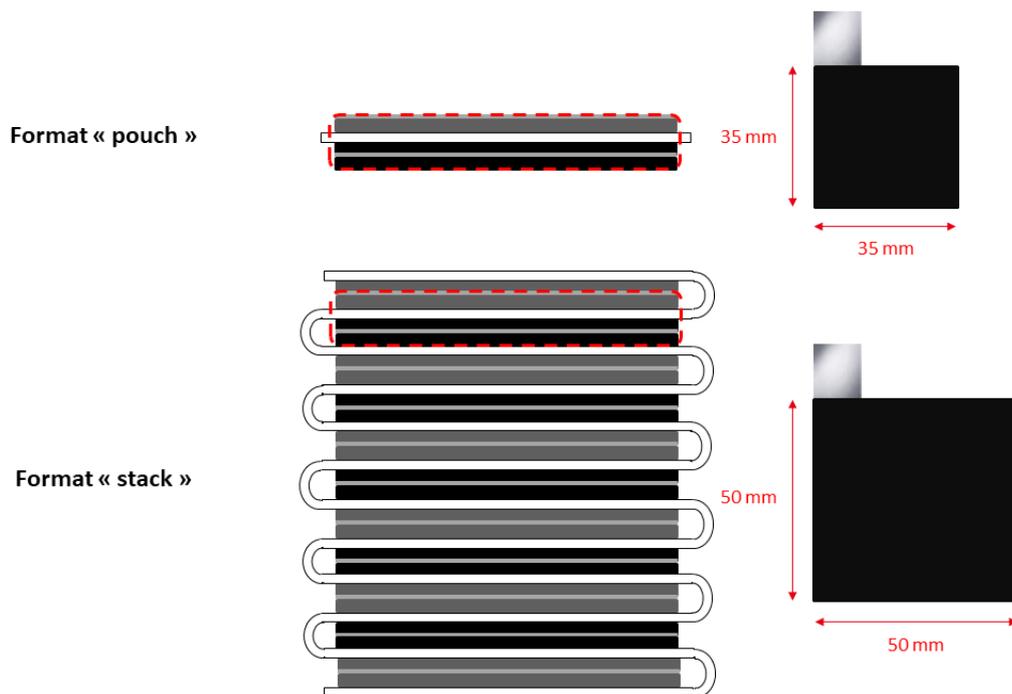


Figure 5.1 : Schématisation d'une cellule au format « pouch » et d'une cellule au format « stack » et les électrodes qui les composent

Tableau 5.1 : Comparaison des caractéristiques des différents formats de cellule

Caractéristique	Format « pouch »	Format « stack »
Nombre d'électrodes	1 positive bifacée 1 négative monofacée	5 positives bifaces 6 négatives bifaces
Surface des électrodes (cm²)	12,25	25,0
Surface active totale (cm²)	12,25	250
Capacité théorique (mAh)	2,0	40
Capacité surfacique théorique (mAh.cm⁻²)	0,16	

Pour le montage des cellules « stack », les électrodes en graphite et en carbone activé sont découpées en forme carrée (5,0*5,0 cm). Le stack se compose de six électrodes négatives et cinq électrodes positives bifaces, i.e. enduites des deux côtés du collecteur de courant. À chaque extrémité du stack, la face extérieure de l'électrode n'est pas censée participer au fonctionnement du système. Le séparateur est découpé en bande de 5,4 cm de large et la technique du « pliage en Z » est utilisée lors de l'empilement. Pour l'expliquer simplement, une électrode négative est déposée sur le séparateur puis recouverte par le séparateur de droite à gauche. Une électrode positive est ensuite déposée au-dessus de la dernière couche de séparateur et recouverte par le séparateur de gauche à droite. Ce processus est répété autant de fois que nécessaire jusqu'à obtenir un stack et représenté en Figure 5.2.

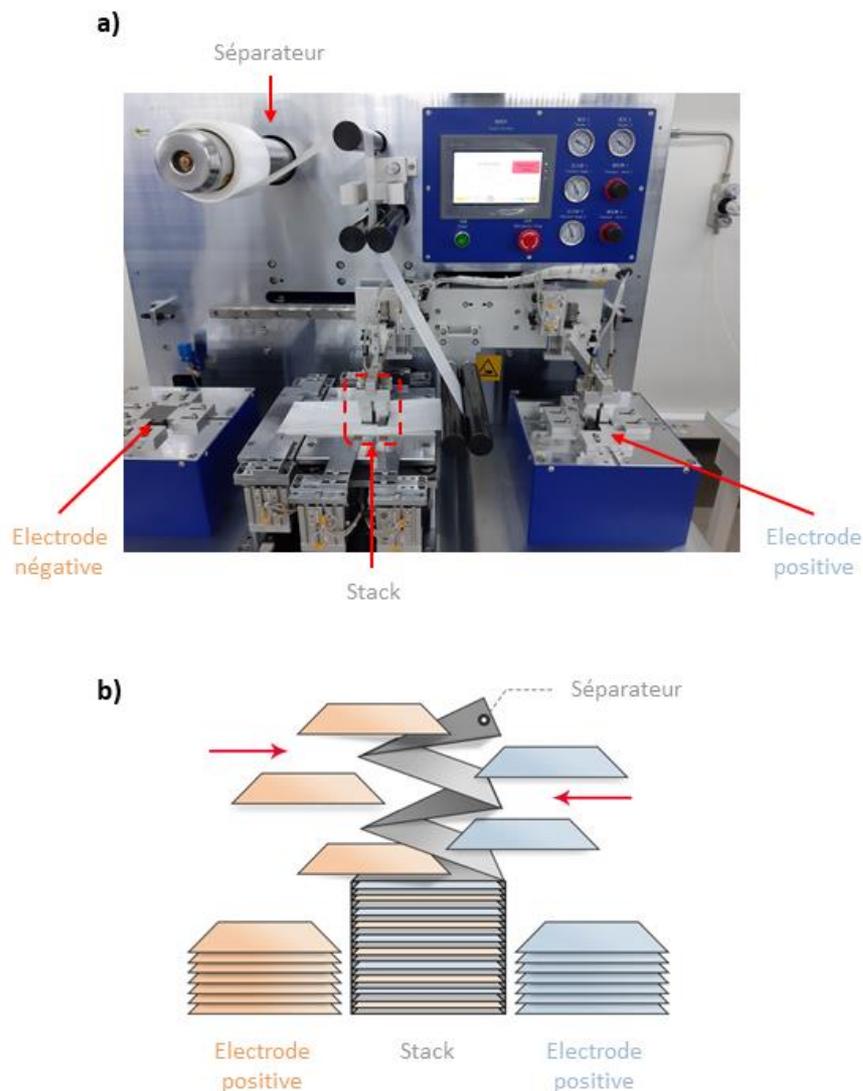


Figure 5.2 : (a) Photo de la stackeuse utilisée pour l'assemblage des stacks et (b) schématisation de la technique de "pliage en z" utilisée pour l'assemblage des stacks [166]

Cette technique d'assemblage est automatisée et permet un très bon alignement des électrodes ainsi qu'une séparation complète des électrodes. L'empilement obtenu est ensuite inséré dans un emballage souple en aluminium-plastique. Ces cellules sont ensuite introduites en BAG pour le remplissage. Le volume poreux de l'empilement électrode négative/séparateur/électrode positive est calculé à 2,30 mL. Comme expliqué précédemment, un excès d'électrolyte important (> 200 %) est

introduit dans les cellules « pouch » pour assurer l'apport de potassium et éviter l'assèchement du système. Dans un stack, la quantité d'électrolyte introduite se rapproche plus de la réalité d'un produit fini et l'excès est seulement de 50%. Une quantité d'électrolyte de 3,5 mL est donc injectée dans chaque stack. Après l'injection de l'électrolyte, l'emballage est scellé hermétiquement sous faible pression (100 mbar) et les stacks sont prêts à être utilisés.

Un stack se compose d'électrodes deux fois plus grandes et d'un empilement de dix cœurs électrochimiques. Comme cela est présenté dans le Tableau 5.1, la capacité théorique d'un stack est donc de 40 mAh, c'est-à-dire 20 fois plus importante que celle d'une cellule « pouch ». Pour comparer les performances des cellules « pouch » et des stacks, des essais de vieillissement par cyclage ont été réalisés. Les résultats sont présentés dans la partie suivante.

2) Comparaison des performances en cyclage d'une cellule pouch et d'un stack

Afin de comparer les performances, un essai de vieillissement au même régime de charge de 100C/100D a été réalisé sur des cellules « pouch » et des stacks. Les cellules réalisent des cycles de charge/décharge à 16 mA.cm^{-2} à température et pression ambiantes entre 0,5 et 3,5 V. Les cellules ont préalablement été formées en utilisant le protocole de formation à tension constante.

La Figure 5.3 présente l'évolution de la capacité de cellules KIC pendant 5 000 cycles de charge/décharge à 16 mA.cm^{-2} pour un lot de trois cellules « pouch » et deux stacks. De plus, les performances théoriques d'une cellule KIC sont représentées.

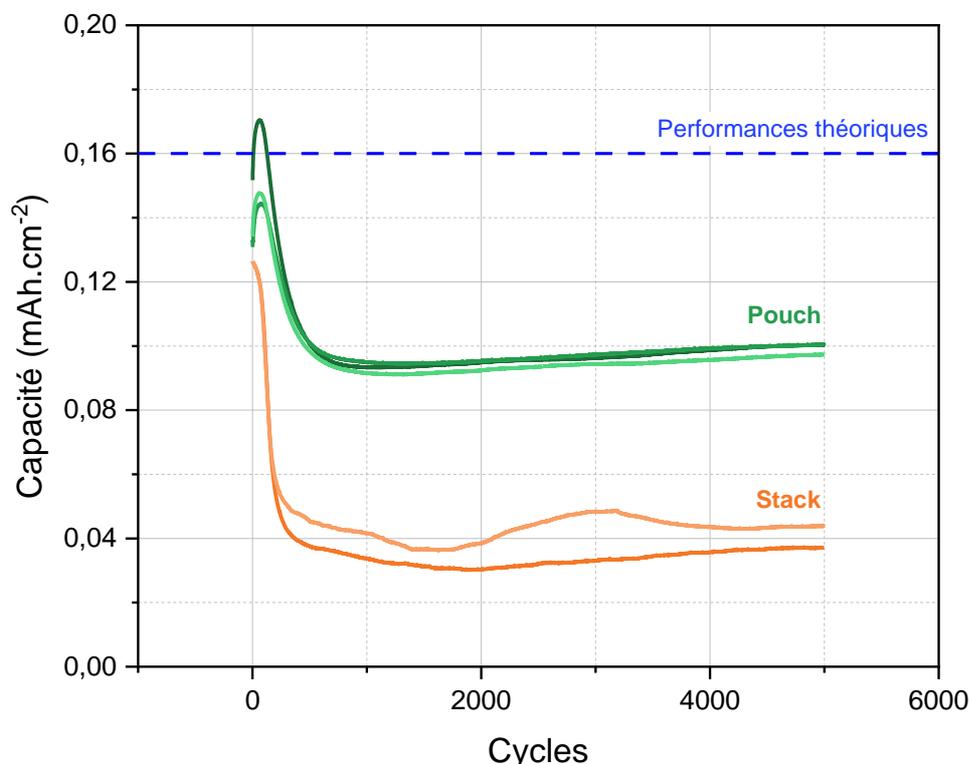


Figure 5.3 : Évolution de la capacité au cours des cycles à un régime de charge/décharge de 100C/100D à température et pression ambiantes de cellules hybrides KIC graphite/carbone activé dans $0,8 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KPF}_6 \text{ ACN}$ au format pouch (en vert) et au format stack (en orange)

A l'application d'un régime de courant de 100C/100D, la capacité des cellules « pouch » augmente légèrement puis diminue fortement jusqu'à $0,09 \text{ mAh.cm}^{-2}$. Les performances se stabilisent

ensuite autour de $0,10 \text{ mAh.cm}^{-2}$. Pour les stacks, une diminution importante de la capacité est observée au début du cyclage suivi d'une stabilisation des performances autour de $0,04 \text{ mAh.cm}^{-2}$.

Après 5 000 cycles, 63 % de la capacité théorique sont obtenus pour des cellules au format « pouch » contre seulement 25 % pour les stacks. La mise à l'échelle de la technologie KIC vers un système stack entraîne donc une diminution importante des performances.

Dans la littérature [165], une comparaison des performances d'une LIB pour trois formats de cellules a montré que les dégradations pouvaient se diviser en deux catégories, celles mécaniques et celles thermiques. Pour un stack, il a été démontré que le processus principal de dégradation était thermique et entraînait une perte de capacité plus lente que pour les autres formats. Or, dans notre cas, la diminution de la capacité est plus importante en format stack.

À partir de nos résultats et des conclusions de cet article, nous émettons trois hypothèses pour expliquer les différences de performances observées entre les cellules « pouch » et les stacks. Tout d'abord, la cause pourrait être une dégradation de la matière active plus importante dans le cas des stacks (système de mise sous pression différent) [167] ou encore un échauffement pourrait avoir lieu au sein des cellules KIC qui était minimisé avec le format « pouch » et mis en évidence en format « stack ». Nous émettons une dernière hypothèse autour de l'indisponibilité de l'électrolyte. En effet, la configuration stack impose une différence de disponibilité à l'électrolyte entre le cœur de la cellule et les extrémités ce qui peut avoir des conséquences sur les performances.

Pour conclure, la mise à l'échelle de la technologie KIC vers un système stack entraîne une diminution importante des performances. Trois hypothèses ont été émises pour expliquer les différences observées entre les cellules « pouch » et les stacks. Pour évaluer ces hypothèses, des essais complémentaires ont été réalisés et sont présentés dans la partie suivante.

II. Évaluation des hypothèses pouvant expliquer les performances inférieures en configuration stack

1) Dégradation de la matière active

La première hypothèse pour expliquer les performances inférieures obtenues en stack est la dégradation de la matière active au sein du stack, ce qui conduirait à une diminution de la masse active fonctionnelle. Il a été montré que les dégradations mécaniques sont plus ou moins importantes selon la pression appliquée sur une cellule « pouch ». Les systèmes de mise sous pression des cellules appliquent la même pression par unité de surface pour une cellule « pouch » ou un stack, les dégradations mécaniques devraient donc être identiques. Pour le vérifier, nous avons décidé d'assembler des cellules « pouch » à partir des électrodes des stacks vieillies en cyclage comme schématisé en Figure 5.4.

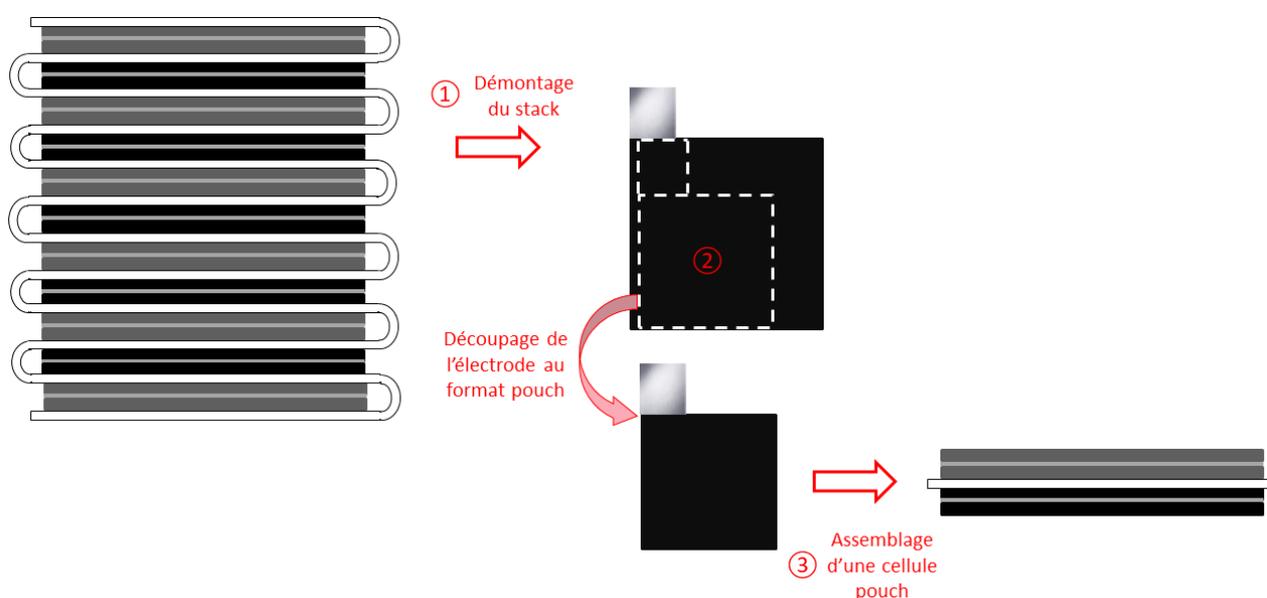


Figure 5.4 : Schématisation du processus permettant d'assembler une cellule pouch à partir d'un stack

Dans un premier temps, les stacks sont démontés (① sur la Figure 5.4) en salle anhydre et les électrodes positives et négatives sont rincées dans de l'acétonitrile afin d'éliminer le sel résiduel. Les électrodes sont ensuite découpées au format « pouch » (② sur la Figure 5.4), c'est-à-dire en forme carrée de 3,5*3,5 cm. L'assemblage des cellules (③ sur la Figure 5.4) est ensuite réalisé comme décrit précédemment dans le chapitre 2. La seule différence est que l'électrode négative est une électrode biface.

Les cellules obtenues réalisent ensuite le même programme de cyclage que décrit précédemment avec des cycles de charge/décharge à un régime de 100C/100D (16 mA.cm^{-2}) à température et pression ambiantes entre 0,5 et 3,5 V.

Si la capacité des cellules « pouch » issues des stacks vieillies est identique à celle des stacks, nous pourrions conclure qu'il y a une dégradation de la matière active plus importante et irréversible en configuration stack. De plus, cela montrera que le vieillissement observé est irréversible.

La Figure 5.5 présente l'évolution de la capacité de cellules KIC pendant 5 000 cycles de charge/décharge à 16 mA.cm^{-2} pour un lot de trois cellules « pouch » assemblées à partir des

électrodes des stacks vieillies. De plus, les performances des cellules « pouch » et des stacks obtenues précédemment sont représentées.

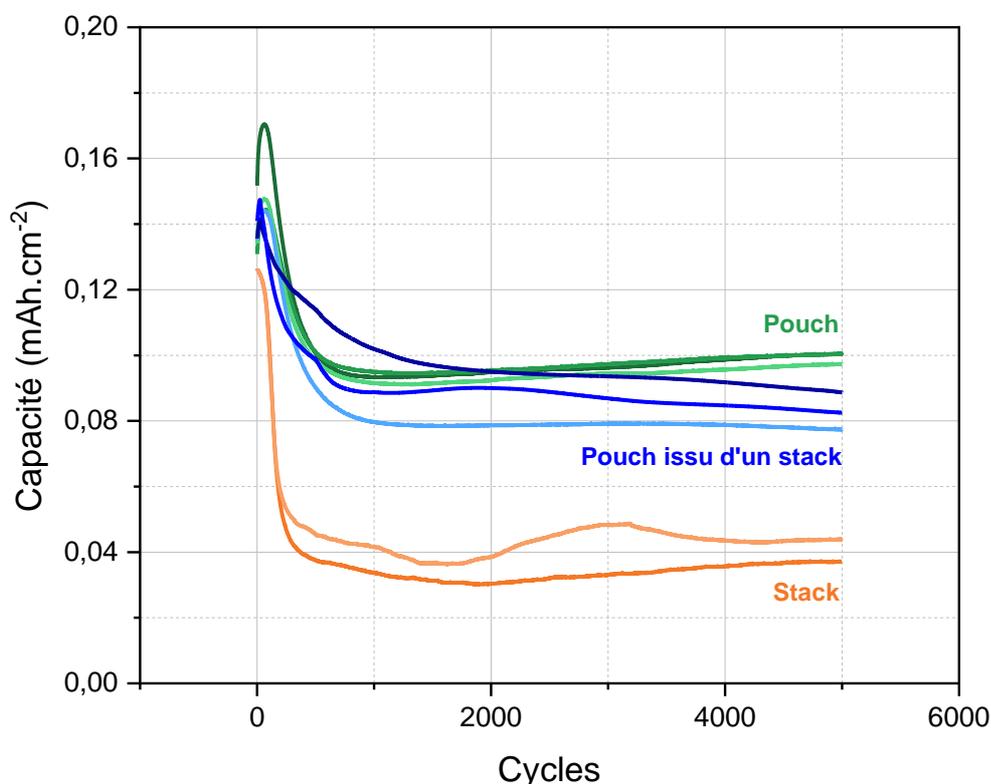


Figure 5.5 : Évolution de la capacité au cours des cycles à un régime de charge/décharge de 100C/100D à température et pression ambiantes de cellules hybrides KIC graphite/carbone activé dans 0,8 mol.L⁻¹ KPF₆ ACN au format pouch (en vert), au format pouch assemblé à partir des électrodes d'un stack (en bleu) et au format stack (en orange)

Pour les cellules « pouch » assemblées à partir des électrodes d'un stack, l'application d'un régime de courant de 100C/100D entraîne une diminution de la capacité jusqu'à des valeurs comprises entre 0,08 et 0,09 mAh.cm⁻². Les performances se stabilisent ensuite autour de 0,08 mAh.cm⁻². Les résultats pour le lot de cellules « pouch » issues des stacks vieillies sont moins reproductibles que ceux des cellules « pouch » assemblées précédemment. Cela pourrait être dû aux différentes manipulations des électrodes lors du processus permettant d'assembler une cellule « pouch » à partir d'un stack.

Après 5 000 cycles, les cellules « pouch » assemblées à partir des électrodes de stacks atteignent 80 % de la capacité des cellules « pouch » assemblées précédemment. La capacité des cellules « pouch » issues des stacks vieillies est donc largement supérieure à celle des stacks et bien plus proche de celles des cellules « pouch » réalisées précédemment. Ces résultats réfutent l'hypothèse selon laquelle les performances inférieures obtenues en stack sont liées à des dégradations irréversibles ou plus importantes de la matière active dans cette configuration.

La première hypothèse étant réfutée, il reste à tester les hypothèses d'une indisponibilité de l'électrolyte ou d'un phénomène d'échauffement au sein des cellules. La partie suivante est consacrée à l'évaluation de l'hypothèse concernant l'accessibilité à l'électrolyte.

2) Indisponibilité de l'électrolyte

La deuxième hypothèse pour expliquer les performances inférieures obtenues en stack est l'indisponibilité de l'électrolyte causée par la configuration de cellule empilée. En effet, l'accessibilité à l'électrolyte est différente entre le cœur de la cellule et les extrémités.

Un régime de charge/décharge élevé peut entraîner une déplétion locale en électrolyte ce qui impacte directement les performances. Pour évaluer cette hypothèse, des cycles de charge/décharge à faible régime sont réalisés. Les stacks réalisent donc des cycles de charge/décharge à un régime de 100C (16 mA.cm^{-2}) puis à un régime de C/2 ($0,08 \text{ mA.cm}^{-2}$) à température et pression ambiantes entre 0,5 et 3,5 V. Si la capacité des stacks reste faible, l'hypothèse d'une indisponibilité de l'électrolyte sera confirmée.

La Figure 5.6 présente l'évolution de la capacité d'un stack pendant 500 cycles de charge/décharge à 16 mA.cm^{-2} puis 500 cycles charge/décharge à $0,08 \text{ mA.cm}^{-2}$.

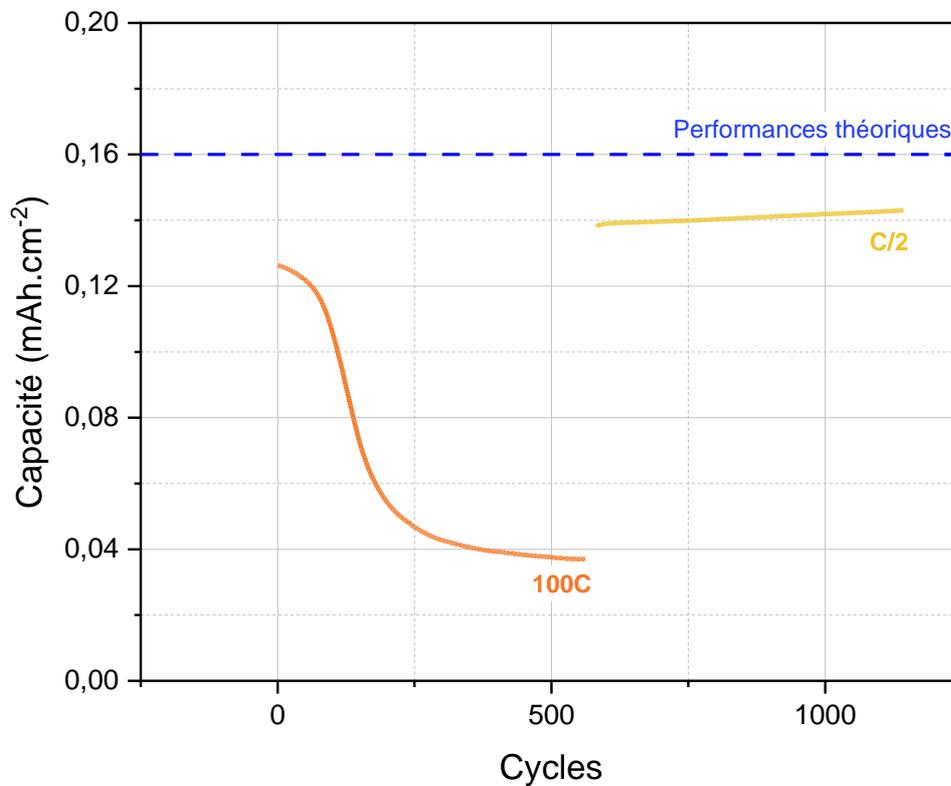


Figure 5.6 : Évolution de la capacité au cours des cycles de cellules hybrides KIC graphite/AC dans $0,8 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KPF}_6$ ACN au format stack à un régime de charge de 100C (en orange) et à un régime de charge de C/2 (en jaune) à température et pression ambiantes

A l'application d'un régime de charge/décharge de 100C, la capacité du stack diminue fortement puis se stabilise autour de $0,04 \text{ mAh.cm}^{-2}$. Pour un régime de C/2, la capacité du stack est stable au cours des 500 cycles autour de $0,14 \text{ mAh.cm}^{-2}$.

A un régime de charge de C/2, 88% de la capacité théorique sont obtenus contre 25% pour un régime de charge de 100C. La capacité des stacks cyclant à un régime de charge/décharge plus faible est donc supérieure à celle obtenue à un régime de charge/décharge élevé. Ces résultats permettent de réfuter l'hypothèse selon laquelle les performances inférieures obtenues en stack sont liées à l'indisponibilité de l'électrolyte.

La deuxième hypothèse étant réfutée, les performances inférieures obtenues en stack peuvent être dues à un phénomène d'échauffement au sein des cellules. La partie suivante est consacrée à l'évaluation de cette hypothèse.

3) Échauffement au sein des cellules

La dernière hypothèse pour expliquer les performances inférieures obtenues en stack est un dégagement de chaleur plus important au sein des stacks entraînant un échauffement. Il a été montré que le processus de dégradation principal dans un prototype empilé était thermique [165]. De plus, il a été montré lors de l'étude bibliographique du chapitre 1 que l'échauffement dans les EDLC, les LIB et les LIC est un problème bien connu. Une élévation de la température proportionnelle au carré du courant est notamment observée au début d'un essai de cyclage [30] [87]. Cela pourrait expliquer la chute importante des performances observée en cyclage lors de nos essais.

Nous nous sommes demandés à quel régime il faudrait cycliser une cellule « pouch » pour que théoriquement le dégagement de chaleur soit identique dans l'épaisseur de la cellule « pouch » et dans un stack. Le dégagement de chaleur au sein des cellules est principalement causé par l'effet Joule et donc s'écrit de manière simplifiée :

$$Q = R \cdot I^2$$

avec Q la puissance thermique (W), R la résistance interne (Ω) et I le courant (A).

La conductivité et l'épaisseur des électrodes étant identiques dans une cellule « pouch » et dans un stack, nous pouvons écrire :

$$R_{pouch} \cdot S_{pouch} = R_{stack} \cdot S_{stack} \Leftrightarrow R_{stack} = R_{pouch} \cdot \frac{S_{pouch}}{S_{stack}} = \frac{R_{pouch}}{20}$$

avec R_{pouch} et R_{stack} respectivement les résistances internes d'une cellule « pouch » et d'un stack et S_{pouch} et S_{stack} leurs surfaces de matière active.

Comme cela a été écrit dans la partie précédente, pour un régime de 100C/100D, un courant de 200 mA est appliqué à une cellule « pouch » et un courant de 4 A pour un stack. Les dégagements de chaleur associés sont donc :

$$Q_{pouch} = (0,2)^2 \cdot R_{pouch} = 0,04 \cdot R_{pouch}$$

$$Q_{stack} = 4^2 \cdot \frac{R_{pouch}}{20} = 0,8 \cdot R_{pouch}$$

avec Q_{pouch} et Q_{stack} respectivement les puissances thermiques d'une cellule « pouch » et d'un stack.

Le dégagement de chaleur dans un stack est donc 20 fois plus important que celui produit dans une cellule « pouch » pour un régime de charge/décharge identique. Pour obtenir un dégagement de chaleur équivalent dans les deux formats de cellule, il faut donc multiplier par $\sqrt{20}$, c'est-à-dire environ 4, le courant appliqué sur une cellule « pouch ».

Pour évaluer cela, un essai de cyclage avec des cycles de charge/décharge à un régime de 400C (64 mA.cm⁻²) à température et pression ambiantes entre 0,5 et 3,5 V a été réalisé sur des cellules « pouch ».

Les courants de cyclage sont choisis pour avoir théoriquement un dégagement de chaleur

équivalent dans la cellule « pouch » et dans le stack, nous nous attendons donc à voir une dégradation des performances de la cellule « pouch ».

La Figure 5.7 présente l'évolution de la capacité pendant 5 000 cycles de charge/décharge à 64 mA.cm^{-2} pour un lot de trois cellules « pouch ». De plus, les performances des deux stacks à un régime de charge/décharge de 16 mA.cm^{-2} sont représentées.

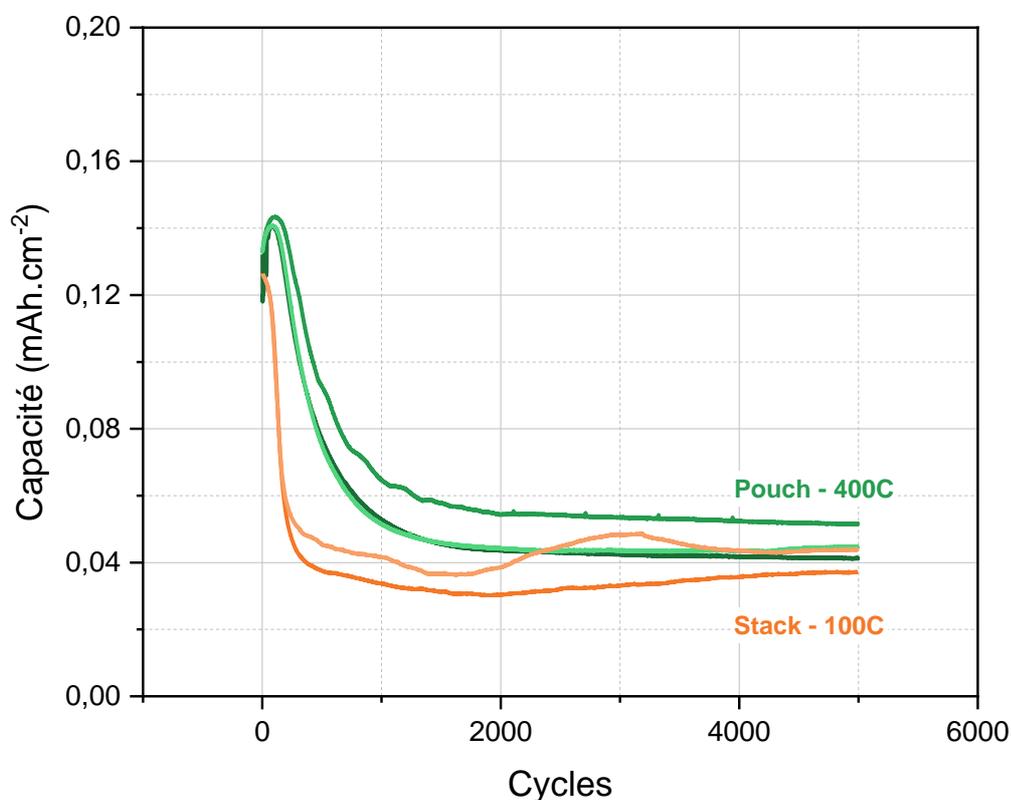


Figure 5.7 : Évolution de la capacité au cours des cycles de cellules hybrides KIC graphite/AC dans $0,8 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KPF}_6 \text{ ACN}$ au format pouch à un régime de charge de 400C (en vert) et au format stack à un régime de charge de 100C (en orange) à température ambiante

A l'application d'un régime de courant de 400C/400D, la capacité des cellules « pouch » augmente légèrement puis diminue fortement et se stabilise autour de $0,045 \text{ mAh.cm}^{-2}$. La chute de performances est équivalente entre une cellule « pouch » cyclant à 400C et un stack cyclant à 100C.

La capacité d'une cellule « pouch » à 400C est donc similaire à celle d'un stack à 100C ce qui valide l'hypothèse selon laquelle un échauffement est responsable de la baisse des performances et donc des capacités inférieures obtenues. La montée en température induit donc une perte temporaire de capacité, qui retrouve sa valeur initiale lorsque la cellule refroidit (Figure 5.6).

Pour conclure, ces essais complémentaires ont permis d'évaluer les différentes hypothèses émises pour expliquer les performances inférieures obtenues en stack. L'hypothèse d'une dégradation de la matière active a été rejetée grâce à l'assemblage de cellules « pouch » à partir de stacks vieilliss. Des essais à régime de charge/décharge plus faible ont permis de réfuter l'hypothèse d'une indisponibilité de l'électrolyte. La comparaison entre un essai en format « pouch » à un régime de charge de 400C et un essai en format stack à 100C a validé l'hypothèse d'une dégradation des performances causée par un échauffement plus important au sein du stack. Pour améliorer les performances en stack, il faut donc maîtriser cet échauffement.

Pour étudier ce phénomène d'échauffement, des analyses calorimétriques ont été réalisées au format « pouch » et au format stack. Le comportement observé en cyclage pourrait être lié à l'évolution de la température au sein des cellules. Une attention particulière devra être portée sur l'évolution de l'échauffement au cours du temps lors d'un essai de cyclage. L'étude thermique de notre système KIC est présentée dans la partie suivante.

III. Mesure de l'échauffement au sein des cellules KIC – Calorimétrie

L'évaluation des trois hypothèses pouvant expliquer les performances inférieures obtenues en stack a mis en évidence un phénomène d'échauffement au sein des cellules KIC. En effet, la corrélation entre les performances d'une cellule « pouch » à 400C et celles d'un stack à 100C confirme cette hypothèse puisque l'échauffement est proportionnel au carré du courant et la surface active d'un stack est 20 fois plus importante que celle d'une cellule « pouch ». Pour étudier ce phénomène d'échauffement, des mesures par calorimétrie ont été réalisées. La méthode utilisée pour la réalisation de ces mesures est présentée dans la partie suivante.

1) Principe de fonctionnement du calorimètre

L'instrument de mesure utilisé pour quantifier la production de chaleur au sein des cellules est un calorimètre isotherme, dont le principe de fonctionnement est schématisé en Figure 5.8.

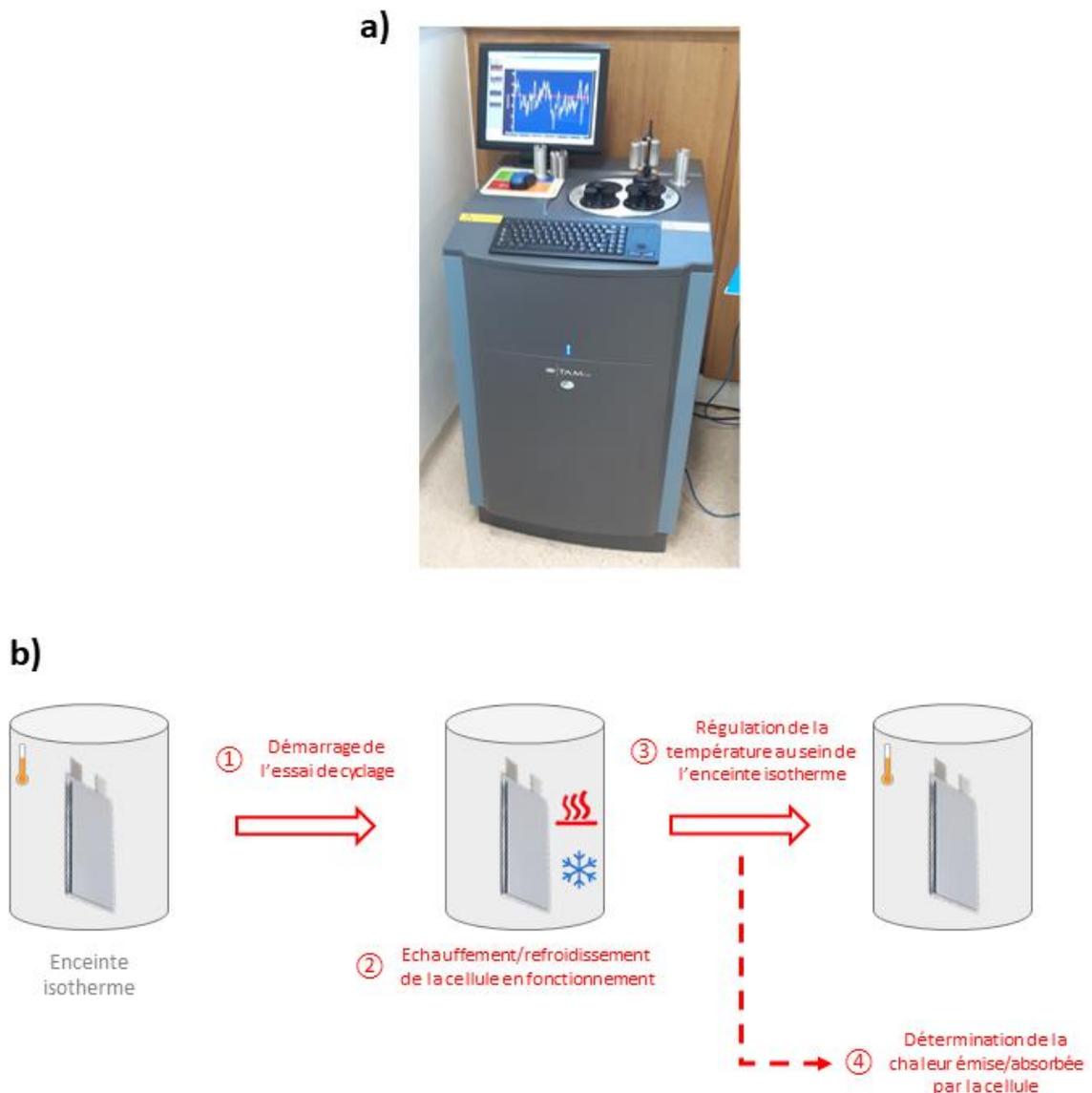


Figure 5.8 : (a) Photo du calorimètre TAM III de Waters utilisé pour les mesures et (b) schématisation du principe de fonctionnement d'un calorimètre isotherme lors d'un essai de cyclage

La cellule KIC est placée dans une enceinte isotherme du calorimètre et est connectée à un banc de cyclage. Lors du démarrage de l'essai de cyclage (① sur la Figure 5.8), la puissance thermique émise par la cellule est échangée avec l'extérieur (② sur la Figure 5.8), i.e. l'intérieur de l'enceinte. Une régulation de la température a alors lieu pour maintenir la température constante au sein de l'enceinte (③ sur la Figure 5.8). A partir de cette régulation de température, la puissance thermique émise/absorbée par la cellule est déterminée (④ sur la Figure 5.8).

La captation de la puissance thermique se fait grâce à une cellule à effet Peltier au niveau de la partie inférieure de l'enceinte. L'emballage souple en aluminium-plastique utilisé pour l'assemblage des cellules n'est pas un bon conducteur de chaleur. Au lieu d'avoir un échange entre l'emballage de la cellule posée au fond de l'enceinte et la partie inférieure de l'enceinte, l'échange thermique se fait majoritairement avec l'air de la chambre. L'air de la chambre échange ensuite avec la cellule à effet Peltier. Ce processus entraîne une inertie importante de la mesure. Cette inertie est réduite lorsque qu'un emballage de cellule métallique est utilisé comme dans le cas de cellules cylindriques.

Comme cela peut être observé sur la Figure 5.8, les cellules sont debout au sein du calorimètre. Cela pourrait avoir une influence sur les performances des cellules qui cyclent habituellement couchées. Pour évaluer cela, nous avons fait cycler des cellules « pouch » dans les deux configurations et nous avons pu voir que cela n'avait pas d'influence sur les performances obtenues.

Des mesures par calorimétrie ont été réalisées sur des cellules hybrides au format « pouch » et au format stack ainsi que sur des cellules symétriques. L'échauffement des cellules KIC a été mis en évidence grâce aux stacks, nous nous attendons donc à mesurer un dégagement de chaleur plus important dans les stacks que dans les cellules « pouch ». De plus, nous nous attendons à voir un dégagement de chaleur plus important si un régime de charge/décharge plus élevé est appliqué. Finalement, la comparaison entre des cellules symétriques et des cellules KIC pourraient nous permettre d'identifier l'origine du phénomène d'échauffement. Cette étude par calorimétrie est exploratoire et les conclusions établies sont issues de résultats à un stade moins avancé que ce qui a été présenté dans le reste du manuscrit. Cependant, les résultats obtenus sont présentés afin de décrire une nouvelle méthode de caractérisation utile pour la compréhension du fonctionnement de notre système KIC.

2) Étude calorimétrique d'une cellule pouch

a. Étape de formation

Comme cela a été démontré tout au long de ce manuscrit, le protocole de formation est une étape clé pour assurer le bon fonctionnement de nos cellules KIC. Nous nous sommes donc intéressés en premier lieu à l'analyse thermique d'une cellule KIC au cours de cette étape.

Pour cela, une cellule a été placée dans l'enceinte isotherme du calorimètre et a réalisé la formation à tension constante, c'est-à-dire une charge galvanostatique à un régime de $C/2$ jusqu'à 3,2 V, suivie de 24 heures à tension constante (3,2 V) et d'une décharge galvanostatique jusqu'à 0,5 V à un régime de $C/2$.

L'étape de formation étant réalisée à un faible régime de charge/décharge, nous nous attendons à mesurer un dégagement de chaleur très faible. Cependant, le changement d'entropie du système entre l'état chargé et l'état déchargé doit être à l'origine d'une production de chaleur. De

plus, la formation de la SEI pourrait aussi en générer.

La Figure 5.9 présente l'évolution de la tension de cellule et celle de la puissance thermique dissipée enregistrées au cours de la formation à tension constante.

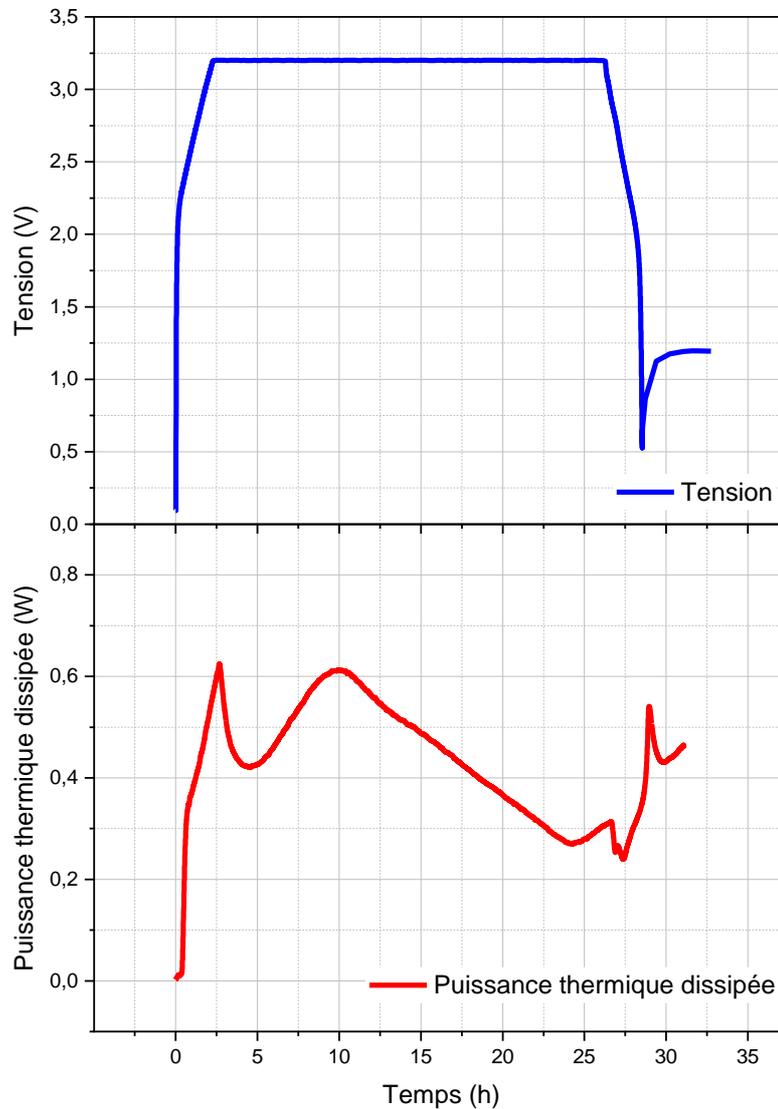


Figure 5.9 : Profils de tension (en bleu) et évolution de la puissance thermique dissipée (en rouge) d'une cellule « pouch » hybride KIC graphite/AC dans $0,8 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KPF}_6 \text{ ACN}$ au cours du protocole de formation à tension constante et à température ambiante

Une augmentation rapide de la tension de cellule est observée entre 0,2 et 2,2 V suivie d'une rupture de pente. Le même comportement est observé pour la puissance thermique dissipée avec une valeur de 0,62 mW en fin de charge. Pendant l'étape à tension constante, une diminution du flux thermique est tout d'abord observée jusqu'à 0,42 mW suivie d'une remontée à 0,62 mW. La puissance thermique dissipée diminue ensuite progressivement jusqu'à 0,27 mW avant de remonter légèrement à 0,31 mW à la fin de l'étape à tension constante. Au début de la décharge, une diminution du flux thermique est observée puis un pic à 0,53 mW est enregistré en fin de décharge.

Comme cela a été présenté dans le chapitre 1 pour un EDLC [30] ou un LIC [87], ces essais montrent que la charge est également un processus exothermique au sein d'une cellule KIC. Au début de l'étape à tension constante, la diminution de la puissance thermique dissipée s'explique par l'arrêt

du courant de charge et donc de la contribution de l'effet Joule. Les fluctuations observées ensuite lors de l'étape à tension constante sont, selon nous, liées à des variations de température dans la pièce (forte sensibilité du calorimètre) et non à des mécanismes ayant lieu au sein des cellules. Nous constatons que le flux de chaleur ne redescend pas à zéro durant l'étape à tension constante. Cela pourrait s'expliquer par la redistribution de charge à l'électrode positive et l'homogénéisation du stade d'intercalation à l'électrode négative. Ces deux mécanismes font baisser l'entropie du système et induisent donc une production de chaleur [29]. A l'inverse, l'entropie du système augmente au moment de la décharge, passant d'un état ordonné à un état désordonné, ce qui explique la diminution de la puissance thermique dissipée. Le pic observé en fin de décharge peut être lié à la désintercalation complète du potassium au sein du graphite comme cela a déjà été observé pour une LIB [68].

L'étape de formation d'une cellule KIC est donc majoritairement un processus exothermique. Cependant, la puissance thermique dissipée reste assez faible. La mise en évidence d'un échauffement au sein de notre système KIC a été réalisée grâce à des essais de cyclage à haut régime de charge/décharge. Pour la suite, nous avons donc voulu étudier le comportement thermique d'une cellule pour différents régimes de charge. Nous nous attendons à mesurer un échauffement plus important lorsque le régime de charge/décharge est augmenté.

b. Essais de cyclage à différents régimes de charge/décharge

Sans réaliser l'étape de dégazage après formation pour conserver la cellule dans l'enceinte du calorimètre, la cellule formée à tension constante réalise des cycles de charge/décharge à température et pression ambiantes entre 0,5 et 3,5 V à des régimes compris entre C (0,08 mA.cm⁻²) et 400C (64 mA.cm⁻²).

Pour évaluer l'influence du régime de charge/décharge sur l'échauffement des cellules, nous sommes d'abord intéressés en détails à trois régimes de charge/décharge : C, 10C et 100C. La Figure 5.10 présente l'évolution de la tension de cellule et celle de la puissance thermique dissipée enregistrées au cours de cycles de charge/décharge à ces trois régimes.

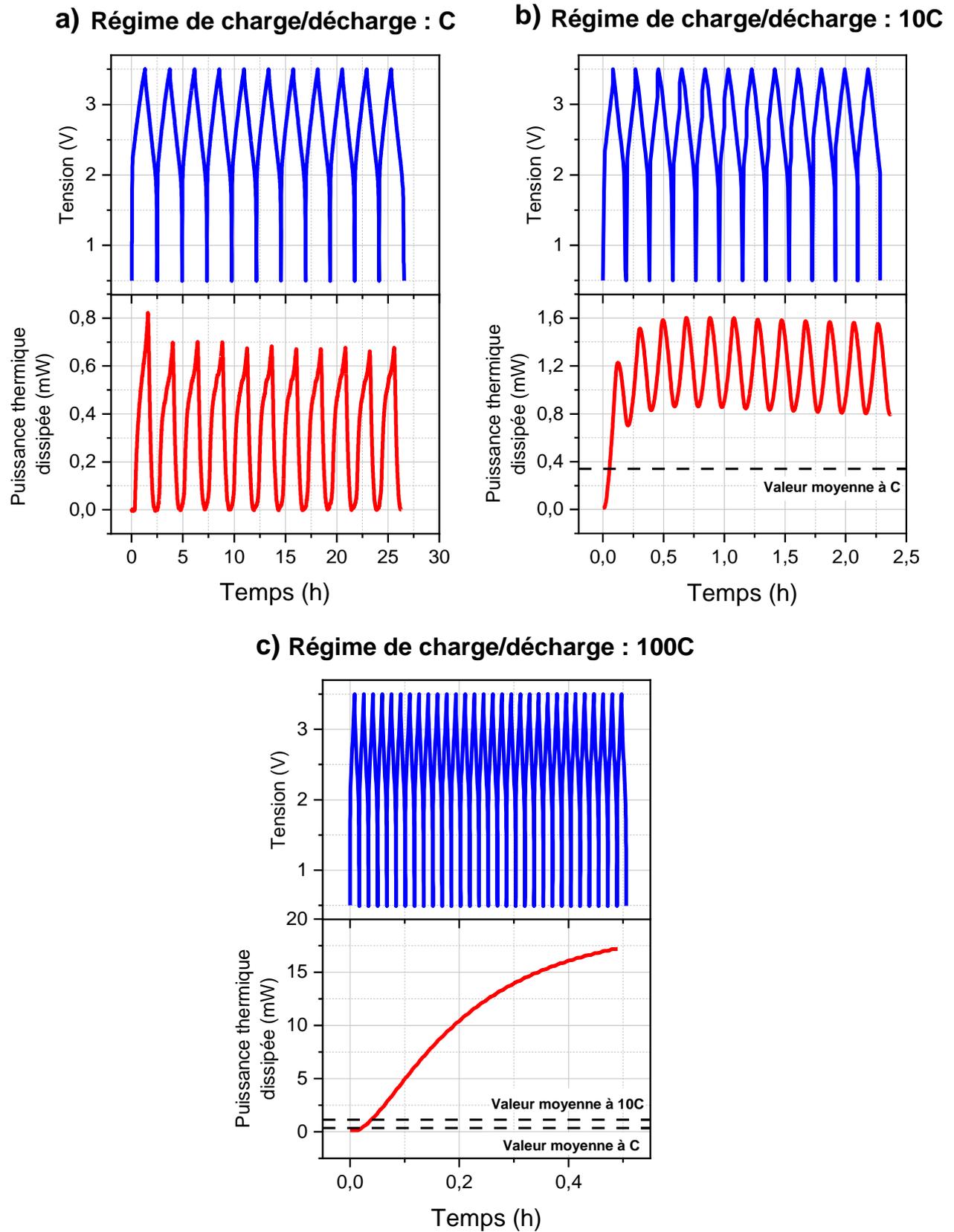


Figure 5.10 : Profils de tension (en bleu) et évolution de la puissance thermique dissipée (en rouge) d'une cellule hybride KIC graphite/AC dans $0,8 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KPF}_6 \text{ ACN}$ au cours cycles de charge/décharge à un régime de C (a), de 10C (b) et de 100C (c) à température ambiante

Pour un régime de C, une augmentation de la puissance thermique dissipée de 0 à 0,7 mW en moyenne est observée en charge et une diminution jusqu'à la valeur initiale est ensuite observée en décharge. La puissance thermique dissipée est plus importante pendant le premier cycle.

Pour un régime de 10 C, une augmentation de la puissance thermique dissipée de 0 à 1,2 mW est observée lors de la première charge. Pendant la décharge, le flux thermique redescend à 0,7 mW. Pendant les cycles suivants, la puissance thermique dissipée augmente jusqu'à 1,6 mW en charge et diminue jusqu'à 0,8 mW en décharge.

Pour un régime de 100C, de légères oscillations associées à la charge puis à la décharge de la cellule sont observées. La tendance globale est une élévation de la puissance thermique dissipée au sein de la cellule avec une augmentation de 0 à 17 mW en 30 cycles.

À ces observations s'ajoute l'inertie du calorimètre évoquée précédemment. Comme cela est observé avec des cycles à un régime de C, une heure a été nécessaire pour évacuer la chaleur et donc revenir à l'état initial. Le durée d'un cycle à 10C (~ 12 minutes) ou à 100C (~ 1 minute) est donc inférieure au temps nécessaire pour évacuer la chaleur dans l'enceinte du calorimètre. L'inertie du calorimètre a pour effet de lisser nos courbes mais n'a pas d'influence sur la valeur atteinte.

La puissance thermique dissipée revient à zéro à la fin d'un cycle à un régime C. Il n'y a donc pas de chaleur qui s'accumule dans le système à ce régime. Cependant, lorsque le régime de charge est augmenté à 10C, la première décharge ne suffit plus pour évacuer le dégagement thermique de la première charge. A un régime de 100C, les mouvements de charge et de décharge ne sont quasiment plus visibles et la puissance thermique dissipée augmente au cours des cycles.

Nous nous sommes alors intéressés à la puissance thermique dissipée selon le régime de charge/décharge et aux conséquences de cette accumulation de chaleur au sein de la cellule sur les performances. Pour cela, une autre cellule formée à tension constante est branchée à un banc de cyclage en dehors du calorimètre et réalise le même essai de cyclage (régime de C à 400C) pour enregistrer l'évolution de la capacité selon le régime de charge/décharge.

La Figure 5.11 présente l'évolution de la puissance thermique dissipée et celle de la capacité d'une cellule KIC pour des régimes de charge/décharge entre C et 400C. Le Tableau 5.2 résume les puissances thermiques dissipées moyennes et les capacités à la fin de l'essai pour chaque régime.

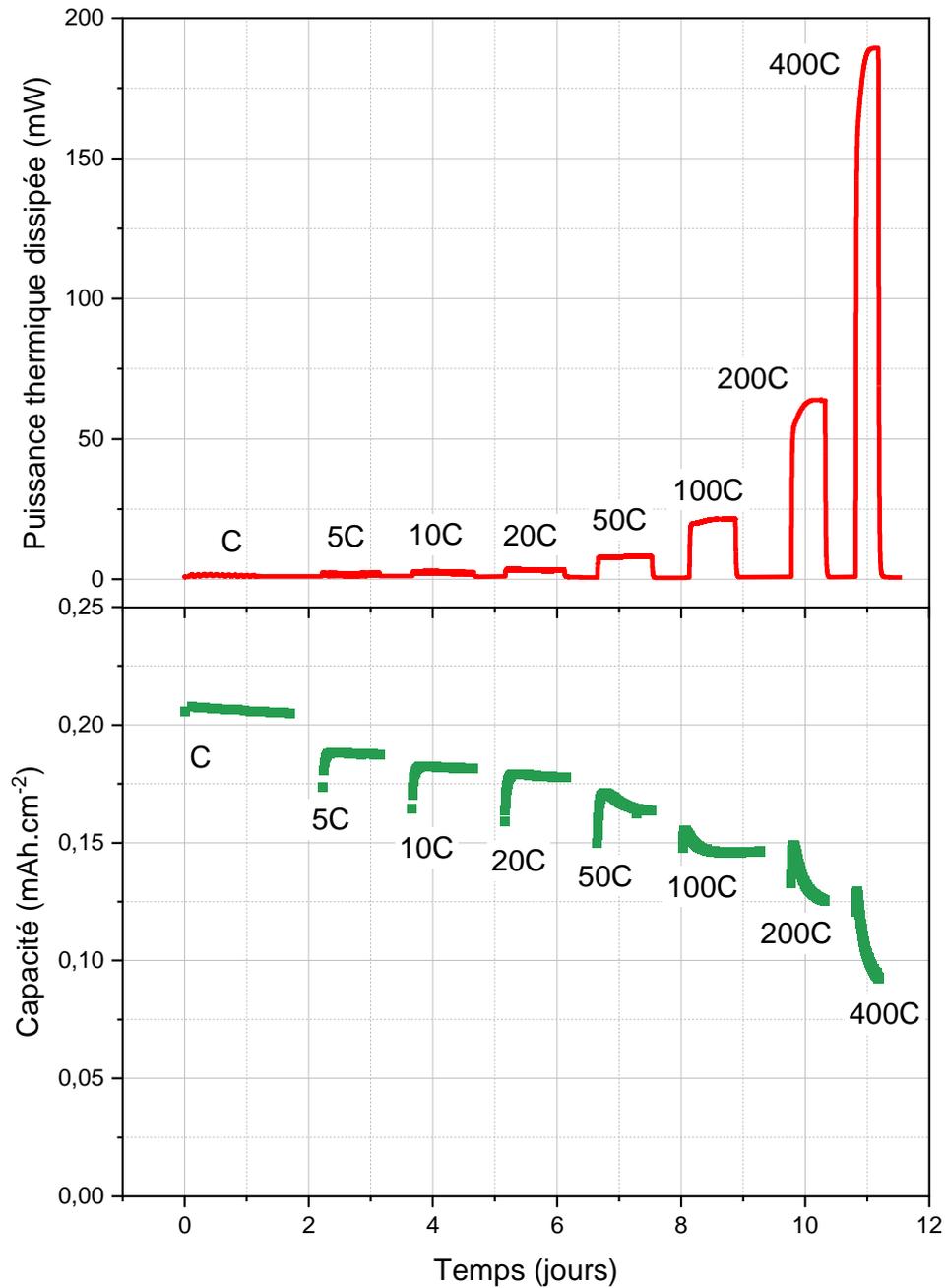


Figure 5.11 : Évolution de la puissance thermique dissipée (en rouge) et de la capacité (en vert) d'une cellule « pouch » hybride KIC graphite/AC dans 0,8 mol.L⁻¹ KPF₆ ACN au cours d'essais de cyclage à des régimes de charge/décharge compris entre C et 400C à température ambiante

Tableau 5.2 : Récapitulatif de la puissance thermique dissipée moyenne et de la capacité en fin d'essai d'une cellule KIC pour des essais de cyclage à des régimes de charge/décharge compris entre C et 400C à température ambiante

Régime de charge/décharge	C	5C	10C	20C	50C	100C	200C	400C
Puissance thermique dissipée moyenne (mW)	0,32	1,1	1,2	1,5	7,5	18	64	190
Capacité en fin d'essai (mAh.cm ⁻²)	0,20	0,19	0,18	0,18	0,16	0,15	0,13	0,09

À part à faible régime de charge comme cela a été décrit précédemment, le profil de puissance thermique dissipée au sein d'une cellule est identique quel que soit le régime de charge/décharge appliqué. Une augmentation rapide du flux thermique est tout d'abord observée suivie d'une stabilisation. La puissance thermique dissipée diminue ensuite très rapidement après l'arrêt de l'essai de cyclage (retour à zéro en une heure environ). La valeur à laquelle se stabilise la puissance thermique dissipée évolue progressivement pour des régimes de charge/décharge de C à 20C avec des valeurs comprises entre 0,35 et 1,5 mW. A partir de 50C, la puissance thermique dissipée moyenne au sein des cellules augmente fortement atteignant 190 mW à 400C.

Pour la capacité de cellule, une valeur stable est mesurée à un régime de C. Le même comportement est ensuite observé pour des régimes compris entre 5C et 20C. La capacité augmente lors des premiers cycles puis se stabilise. A partir de 50C, l'augmentation de la capacité est suivie d'une diminution puis d'une stabilisation. Pour 200C et 400C, l'essai présenté ici est trop court pour observer la stabilisation mais elle a été observée pendant d'autres essais.

Le fonctionnement en cyclage de notre système KIC entraîne une accumulation de chaleur au sein des cellules qui est de plus en plus importante lorsque le régime de charge/décharge augmente. Jusqu'à un régime de 20C, l'élévation de la puissance thermique dissipée au sein de la cellule semble avoir un effet positif puisque les capacités obtenues augmentent. Cependant, une puissance thermique dissipée plus élevée semble avoir un effet négatif puisqu'une diminution de la capacité est ensuite observée pour des régimes de charge/décharge supérieurs ou égaux à 50C.

Pour visualiser cette corrélation entre la puissance thermique dissipée au sein de la cellule et les capacités obtenues, la Figure 5.12 présente l'évolution de la puissance thermique dissipée et celle de la capacité d'une cellule KIC pour un régime de charge de 100C. Nous avons choisi de porter notre attention sur ce régime de charge/décharge puisque c'est celui que nous avons imposé à nos cellules tout au long de la thèse.

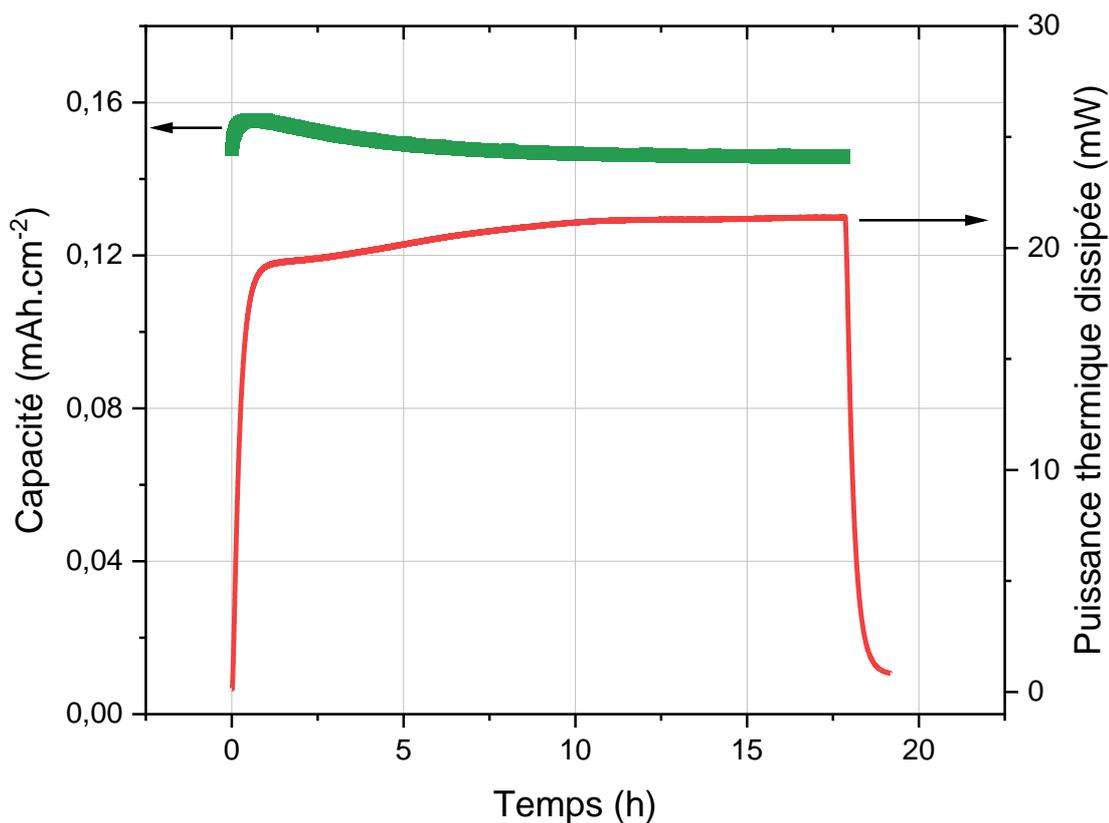


Figure 5.12 : Évolution de la puissance thermique dissipée (en rouge) et de la capacité (en vert) d'une cellule hybride KIC graphite/AC dans 0,8 mol.L⁻¹ KPF₆ ACN au cours d'un essai de cyclage à un régime de 100C à température ambiante

Pour la puissance thermique dissipée, une augmentation importante est observée sur la première heure de cyclage jusqu'à 19,2 mW. Une rupture de pente est ensuite observée et le flux thermique augmente progressivement jusqu'à 21,3 mW sur les 10 heures qui suivent. Une heure après l'arrêt de l'essai de cyclage, le système est revenu à l'état initial, ce qui confirme que l'accumulation de chaleur observée est liée en partie à l'inertie du calorimètre lors d'un cyclage à un régime élevé.

Pour la capacité, une augmentation de 0,148 à 0,155 mA.cm⁻² est observée lors de la première heure de cyclage. Les capacités obtenues diminuent ensuite et se stabilisent à 0,146 mA.cm⁻² après 11 heures de cyclage.

Une corrélation entre l'évolution de la puissance thermique dissipée au sein de la cellule et celle de la capacité au cours du cyclage semble alors possible. L'élévation de la puissance thermique dissipée au sein de la cellule entraîne au départ une augmentation de la capacité. Cela pourrait être dû à l'augmentation de la conductivité de l'acétonitrile avec une élévation de la température [123] au sein de la cellule. L'augmentation de la puissance thermique dissipée se poursuit ensuite progressivement ce qui entraîne une diminution de la capacité puis la puissance thermique dissipée et la capacité de la cellule se stabilisent. Le point d'ébullition de l'acétonitrile est de 82 °C. Une élévation de la température dans la cellule peut rapidement donner lieu à l'évaporation de l'acétonitrile ce qui pourrait entraîner un blocage des pores des électrodes ou un assèchement du système et pourrait expliquer les performances inférieures obtenues à fort régime de charge/décharge. Il serait donc intéressant d'évaluer les variations de température induites par la puissance thermique dissipée par la cellule.

Pour cela, la capacité thermique massique de la cellule a été mesurée grâce au calorimètre. Une valeur de $1,28 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$ a été obtenue. Pour estimer la température maximale pouvant être atteinte dans les cellules, les variations de température peuvent être calculées grâce à la formule suivante, en supposant qu'il n'y ait aucun échange thermique avec l'extérieur :

$$Q \text{ (J/h)} = m \text{ (g)} \times c_p \text{ (J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}) \times \Delta T \text{ (°C)}$$

Q est la quantité de chaleur émise sur une heure, m est la masse de la cellule (égale à 3 grammes), c_p sa capacité calorifique et ΔT la variation de température.

Le Tableau 5.3 présente les variations de température obtenues à partir des données enregistrées au calorimètre.

Tableau 5.3 : Quantités de chaleur émise pendant une heure et variations de température associées au sein d'une cellule KIC pour des essais de cyclage à des régimes de charge/décharge compris entre C et 400C à température ambiante

Régime de charge/décharge	C	5C	10C	20C	50C	100C	200C	400C
Quantité de chaleur (J/h)	1,22	3,6	4,3	5,4	27	65	230	684
Variations de température (°C/h)	0,3	0,9	1,1	1,4	7	17	59	178

Jusqu'à 50C, les variations de température avec valeurs comprises entre 0,3 et 7 °C/heure. Pour des régimes de charge/décharge plus élevés, les variations de températures atteignent des valeurs comprises entre 17 et 178 °C/heure.

Une cellule est initialement à 23 °C. Pour un régime de 100C, la température d'ébullition de l'acétonitrile (82 °C) serait atteinte en trois heures et demi en l'absence d'échanges avec l'extérieur. Sur cette durée, 200 cycles à 100C sont réalisés. Or, nous réalisons des essais sur plusieurs milliers de cycles et donc plusieurs semaines. Malgré les échanges avec l'extérieur qui permettent de dissiper une partie de la chaleur accumulée, nous pouvons nous demander si une partie de l'acétonitrile s'évapore au cours d'un cyclage prolongé à un régime supérieur à 100C ce qui pourrait expliquer la diminution des performances. Pour évaluer cela, il serait nécessaire de faire des analyses de gaz au cours du cyclage.

Ces essais montrent que l'échauffement des cellules KIC peut être un problème important pour les performances lors d'un cyclage prolongé. Cependant, cela ne représente pas une application réelle. D'un point de vue de la sécurité, il est important de maîtriser l'élévation de la température au sein de notre système car elle peut causer une gazéification de composés électrolytiques et donc la présence de gaz hautement inflammables dans nos cellules. Des solutions pour minimiser l'échauffement devront donc être trouvées. Pour cela, un système de refroidissement peut être ajouté au système afin de maintenir une température uniforme lors du fonctionnement du système KIC. Cependant, notre système KIC présente l'avantage d'être peu coûteux et l'ajout d'un système de refroidissement ne va pas dans le bon sens. Identifier l'origine principale de l'échauffement au sein

de nos cellules pourrait permettre de contrôler la température directement à l'intérieur de la cellule en modifiant le ou les composants nécessaires.

L'étude thermique de notre système KIC a montré que la puissance thermique dissipée revient à zéro sur un cycle à faible régime. A un régime de charge/décharge plus élevé, la décharge ne suffit plus pour dissiper le dégagement de chaleur de la charge. Une accumulation de chaleur au sein des cellules a alors lieu. Une corrélation semble possible entre l'élévation de la puissance thermique dissipée au sein des cellules et leurs performances en cyclage. L'élévation de température semble tout d'abord bénéfique avec des capacités plus importantes mais une température plus élevée pourrait entraîner l'évaporation de l'acétonitrile et donc une diminution des performances.

Contrairement à la réduction de l'acétonitrile, l'évaporation est un phénomène réversible qui pourrait expliquer la régénération de capacité observée lors de l'arrêt puis la reprise d'un essai de cyclage. La Figure 5.13 présente l'évolution de la capacité d'une cellule KIC au cours du temps lors d'un essai de cyclage à un régime de 100C/100D avec des pauses.

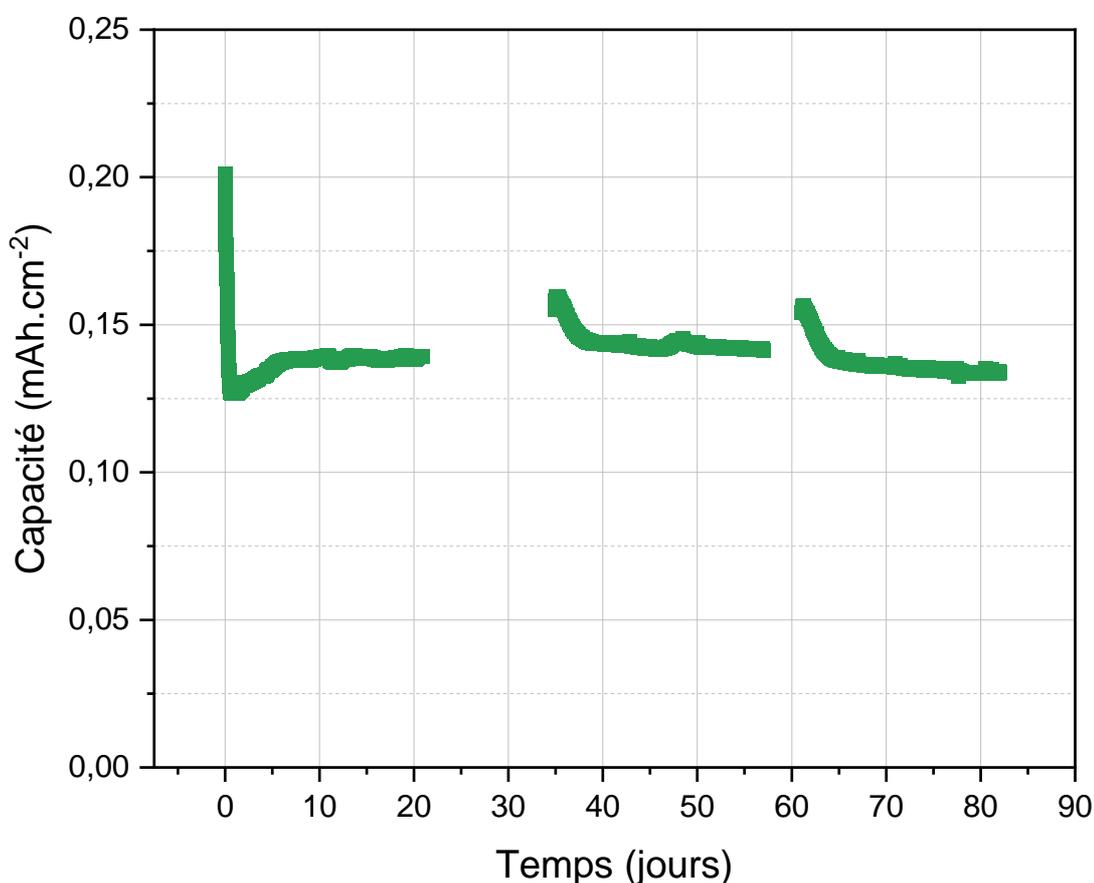


Figure 5.13 : Évolution de la capacité au cours du temps lors d'un essai de cyclage à un régime de charge/décharge de 100C/100D à température ambiante avec des pauses d'une cellule « pouch » hybride KIC graphite/AC dans 0,8 mol.L⁻¹ KPF₆ ACN

Au début de l'essai de cyclage, la capacité de la cellule suit le même comportement que précédemment décrit avec une augmentation puis une diminution des performances jusqu'à la stabilisation à 0,139 mA.cm⁻² au bout de 5 jours. Après 14 jours de pause à l'état déchargé, la capacité de cellule est de 0,155 mA.cm⁻². Les performances augmentent légèrement puis diminuent et se stabilisent à 0,141 mA.cm⁻². Une deuxième pause de 4 jours est effectuée et la capacité remonte à 0,154 mA.cm⁻². Une diminution des performances est ensuite observée jusqu'à la stabilisation à 0,134

mA.cm⁻².

Cette régénération des performances, présentée dans l'étude bibliographique pour les EDLC, peut être liée à un refroidissement de la cellule KIC lors de l'arrêt de l'essai de cyclage. La diminution de la température dans la cellule entraîne la liquéfaction de l'acétonitrile ce qui permet d'atteindre des capacités plus élevées lors de la reprise de l'essai de cyclage. La maîtrise de la température des cellules KIC est donc essentielle pour assurer des performances stables au cours du temps.

Pour maîtriser l'échauffement de notre système KIC, il est nécessaire d'en connaître l'origine. Afin de dissocier la contribution de l'électrode négative de type batterie et de l'électrode positive de type EDLC, une comparaison du comportement thermique d'une cellule symétrique et d'une cellule hybride a été réalisée. Les résultats sont présentés dans la partie suivante.

3) Comparaison entre des systèmes symétriques et hybrides

Lors de l'étude bibliographique, il a été montré que le fonctionnement d'un EDLC en cyclage provoque une élévation de température au sein des cellules. De plus, il a été montré que l'intercalation/désintercalation des ions au sein du graphite entraîne également des variations de température au sein des LIB. Il est donc légitime de se demander quelle contribution chaque électrode du système KIC apporte au phénomène d'échauffement.

Pour quantifier la puissance thermique dissipée au sein d'un système symétrique et ainsi le comparer à celle mesurée pour un système hybride, une cellule symétrique a été placée dans l'enceinte isotherme du calorimètre. La cellule réalise des cycles de charge/décharge à température et pression ambiantes entre 0,5 et 2,7 V à des régimes compris entre C (0,08 mA.cm⁻²) et 400C (64 mA.cm⁻²).

La Figure 5.14 présente l'évolution de la puissance thermique dissipée et celle de la capacité d'une cellule EDLC pour des régimes de charge/décharge entre C et 400C. Le Tableau 5.4 résume les puissances thermiques dissipées moyennes et les capacités à la fin de l'essai pour chaque régime.

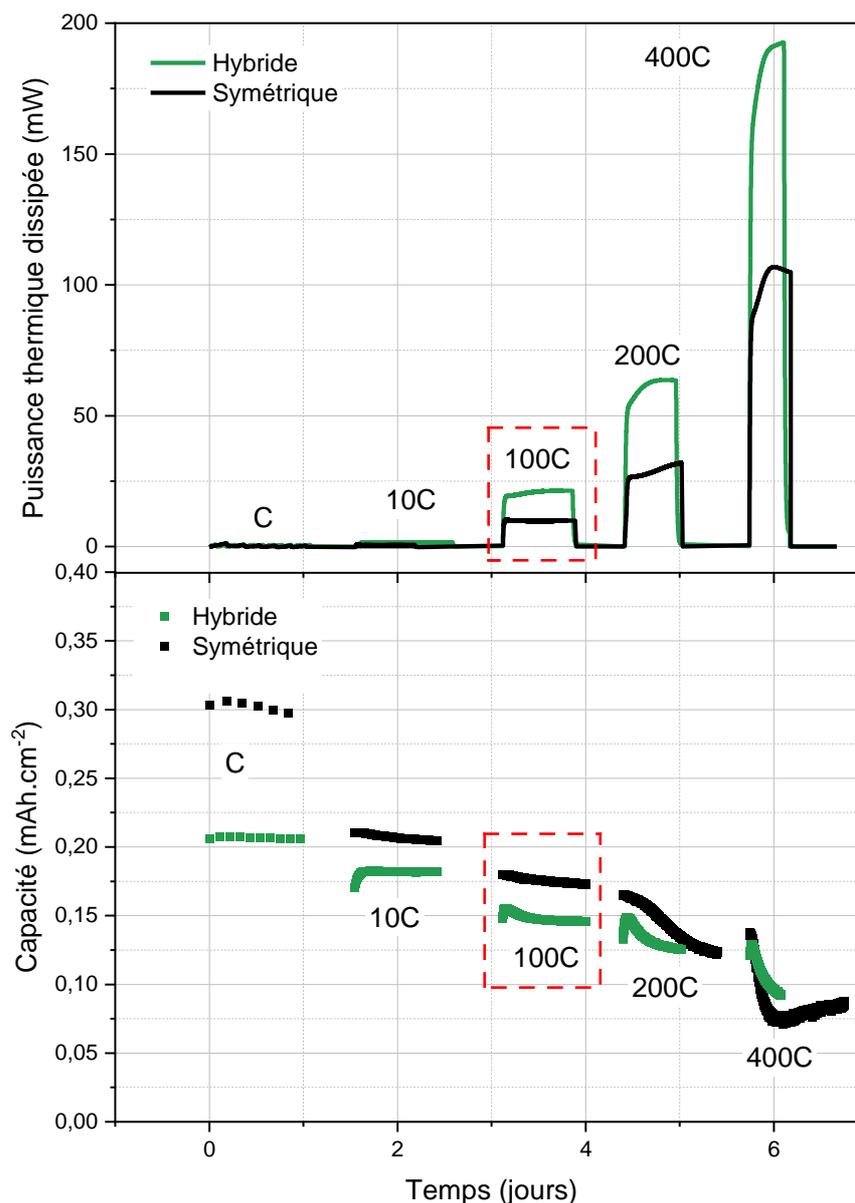


Figure 5.14 : Évolution de la puissance thermique dissipée et de la capacité d'une cellule hybride KIC graphite/AC dans $0,8 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KPF}_6 \text{ ACN}$ (en vert) et d'une cellule symétrique AC/AC dans $0,8 \text{ mol.L}^{-1} \text{ TEABF}_4 \text{ ACN}$ (en noir) au cours d'essais de cyclage à des régimes de charge/décharge compris entre C et 400C à température ambiante

Tableau 5.4 : Récapitulatif de la puissance thermique dissipée moyenne et de la capacité en fin d'essai d'une cellule symétrique et d'une cellule hybride pour des essais de cyclage à des régimes de charge/décharge compris entre C et 400C à température ambiante

	Régime de charge/décharge	C	10C	100C	200C	400C
Cellule symétrique	Puissance thermique dissipée moyenne (mW)	0,4	1,5	10	30	107
	Capacité en fin d'essai (mAh.cm^{-2})	0,30	0,20	0,17	0,12	0,09
Cellule hybride	Puissance thermique dissipée moyenne (mW)	0,32	1,2	18	64	190
	Capacité en fin d'essai (mAh.cm^{-2})	0,20	0,18	0,15	0,13	0,09

Le profil de la puissance thermique dissipée est identique en configuration hybride et symétrique. A faible régime de charge/décharge, la puissance thermique dissipée revient à zéro en fin de décharge. Pour un régime de charge/décharge plus élevé, une accumulation de chaleur se produit puisque la décharge ne suffit plus pour dissiper le dégagement de chaleur émis lors de la charge. La puissance thermique dissipée se stabilise ensuite. La stabilisation est plus lente pour une cellule symétrique. Avec des valeurs de 10, 30 et 107 mW pour des régimes de 100C, 200C et 400C, la puissance thermique dissipée dans une cellule symétrique est presque réduite de moitié par rapport à la cellule hybride.

À C, 10C et 100C, les capacités obtenues sont stables et supérieures à celle de la cellule hybride. Pour un régime de charge/décharge de 200C et 400C, une diminution importante de la capacité de la cellule symétrique est observée atteignant des valeurs inférieures à celles de la cellule hybride. A 400C, une remontée des performances est observée en poursuivant le cyclage. Nous supposons que l'électrode en carbone activé utilisée est principalement responsable de cette sensibilité aux forts régimes de charge/décharge. Un changement d'électrode positive pourrait permettre de comprendre ces résultats.

Dans le Tableau 5.4, nous pouvons voir que la puissance thermique dissipée moyenne dans une cellule hybride est quasiment doublée par rapport à celle mesurée dans une cellule symétrique pour des capacités de cellule équivalentes à partir de 100C. Une cellule symétrique est composée de deux électrodes en carbone activé identiques. Si nous supposons que chaque électrode compte pour la moitié de l'échauffement, l'électrode de graphite semble donc être l'origine principale de l'échauffement dans une cellule KIC. Pour maîtriser l'échauffement dans le système KIC, une attention particulière doit donc être portée sur l'électrode négative.

La comparaison entre des systèmes hybrides et symétriques a montré que l'échauffement est moins important en configuration symétrique. De plus, ces résultats semblent indiquer que l'électrode négative serait principalement responsable de l'échauffement dans notre système. Cette conclusion est en accord avec les caractéristiques de chaque électrode. En effet, l'électrode positive est une électrode commerciale de type supercondensateur conçue pour fonctionner à des régimes de charge/décharge élevés alors que l'électrode négative est une électrode de type batterie qui n'est pas conçue à cet effet. Cette étude thermique est partie de l'observation de performances inférieures obtenues en format stack. Nous terminons donc avec une comparaison du comportement thermique d'une cellule au format « pouch » et d'une autre au format stack.

4) Comparaison entre une cellule pouch et un stack

L'évaluation des différentes hypothèses expliquant les performances inférieures obtenues en stack a montré qu'un dégagement de chaleur plus important dans un stack que dans une cellule « pouch » pour un régime de charge/décharge équivalent pouvait en être l'origine. L'analyse thermique d'une cellule KIC au format « pouch » a confirmé cette hypothèse avec des puissances thermiques dissipées moyennes très importantes à fort régime de charge/décharge.

Pour mesurer le dégagement thermique au sein d'un stack, nous avons réalisé des mesures au calorimètre en format stack. Contraint par la taille de l'enceinte du calorimètre, les stacks utilisés pour l'étude thermique n'ont pas les mêmes dimensions que ceux présentés précédemment. En effet, les électrodes ont une taille de 3,5*3,5 cm au lieu de 5,0*5,0 cm.

Une cellule hybride au format stack avec ces dimensions a été placée dans l'enceinte isotherme du calorimètre. La cellule réalise des cycles de charge/décharge à température et pression ambiantes entre 0,5 et 2,7 V à des régimes compris entre C (0,08 mA.cm⁻²) et 100C (64 mA.cm⁻²). La limite de courant de l'instrument relié au calorimètre pour réaliser le cyclage ne nous a pas permis de réaliser des essais à des courants plus élevés en configuration stack.

La Figure 5.15 présente l'évolution de la puissance thermique dissipée et celle de la capacité d'une cellule au format stack pour des régimes de charge/décharge entre C et 100C. Le Tableau 5.5 résume les puissances thermiques dissipées moyennes et les capacités à la fin de l'essai pour chaque régime.

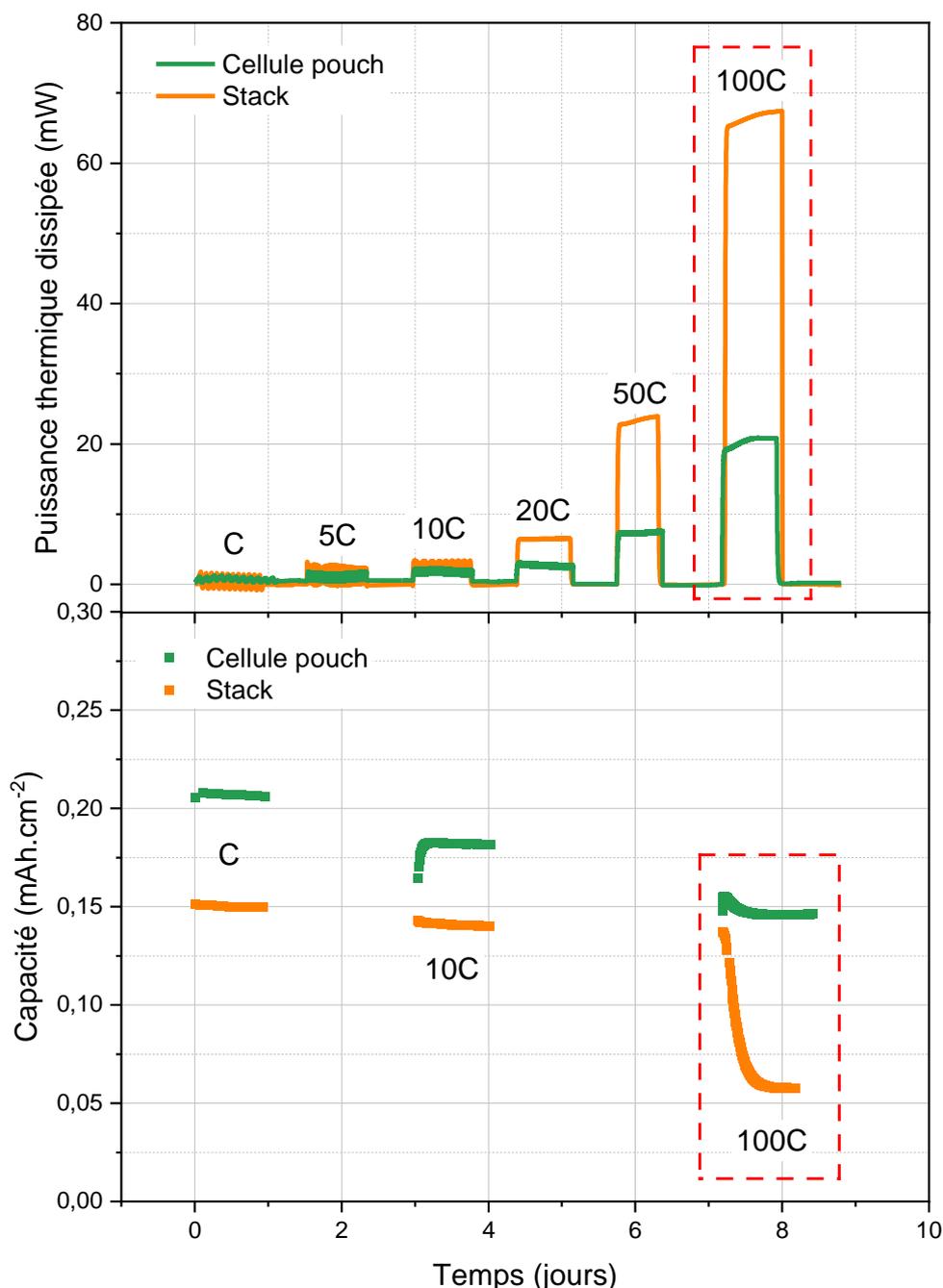


Figure 5.15 : Évolution de la puissance thermique dissipée et de la capacité d'une cellule hybride KIC graphite/AC dans 0,8 mol.L⁻¹ KPF₆ ACN au format pouch (en vert) et au format stack (en orange) au cours d'essais de cyclage à des régimes de charge/décharge compris entre C et 100C à température ambiante

Tableau 5.5 : Récapitulatif de la puissance thermique dissipée moyenne et de la capacité en fin d'essai d'une cellule hybride au format stack et d'une autre au format pouch pour des essais de cyclage à des régimes de charge/décharge compris entre C et 100C à température ambiante

	Régime de charge/décharge	C	5C	10C	20C	50C	100C
Format stack	Puissance thermique dissipée moyenne (mW)	1,1	1,7	2,5	6,5	24	67
	Capacité en fin d'essai (mAh.cm ⁻²)	0,15		0,14			0,06
Format « pouch »	Puissance thermique dissipée moyenne (mW)	0,32	1	1,2	1,5	7,5	18
	Capacité en fin d'essai (mAh.cm ⁻²)	0,20	0,19	0,18	0,18	0,16	0,15

Le profil de puissance thermique est identique pour une cellule au format stack et une autre au format « pouch ». A la fin d'un cycle à un régime de C, la puissance thermique dissipée revient à zéro. A régime plus élevé, la puissance thermique dissipée ne revient pas à zéro à la fin de la décharge ce qui entraîne une accumulation de chaleur au sein des cellules. La stabilisation de la puissance dissipée est ensuite observée qui est plus difficilement atteinte pour une cellule au format stack. A partir d'un régime de charge/décharge de 20C, la puissance thermique dissipée dans un stack est plus de trois fois supérieure à celle émise dans une cellule « pouch ».

Pour un stack, les capacités obtenues à C et 10C sont stables et inférieures à celles d'une cellule « pouch ». A 100C, une chute importante des performances est observée suivie d'une stabilisation à 0,06 mA.cm⁻² contre 0,15 mA.cm⁻² pour une cellule « pouch ».

Dans le Tableau 5.5, nous pouvons voir qu'à un régime de charge/décharge de C, la puissance thermique dissipée dans un stack est déjà trois fois plus importante que dans une cellule « pouch ». Cela entraîne une réduction en terme de capacité de 25 %. Pour un régime de 100C, la puissance thermique dissipée dans un stack est presque quatre fois plus importante que dans une cellule « pouch » ce qui donne lieu à une différence de capacité de 60 %. Les différences de performances observées en cyclage précédemment semblent donc bien liées à un échauffement plus important au sein des stacks.

Comme cela avait été supposé au vu des résultats précédemment obtenus, l'échauffement au sein d'un stack est plus important que dans une cellule « pouch ». Pour un régime de charge/décharge de 100C, la puissance thermique dissipée au sein du stack est quatre fois plus importante que dans une cellule « pouch ». Nous pouvons nous attendre à avoir un facteur dix entre les deux formats de cellule mais cela serait vrai si les capacités obtenues dans les deux formats de cellules étaient identiques. Or, les capacités obtenues au format stack sont bien inférieures à celles obtenues pour les cellules « pouch ».

Il existe donc un facteur quatre entre la puissance thermique dissipée dans un stack et celle dans une cellule « pouch » pour un régime de 100C. Or, la dissipation de la chaleur se fait principalement par les faces extérieures des cellules qui sont de mêmes dimensions quel que soit le format. Nous pouvons alors nous demander si un gradient de température se crée dans le stack. Le stack pouvant être considéré comme un empilement de dix cellules « pouch », ce qui peut entraîner

des dégradations inégales et un fonctionnement inhomogène des électrodes. Pour le vérifier, deux essais pourraient être réalisés. Le premier consisterait à placer des thermocouples à différents endroits dans l'épaisseur du stack pour savoir si la température est homogène dans le stack pendant son fonctionnement. Comme cela a été fait précédemment, le deuxième essai serait de réaliser des cellules « pouch » à partir de stacks, mais cette fois-ci après un essai de cyclage prolongé. Cela permettrait de vérifier si les cellules réalisées avec des électrodes du cœur du stack ont les mêmes performances que celles réalisées à partir des électrodes situées aux extrémités du stack.

Ces mesures au calorimètre mettent en évidence la nécessité de maîtriser l'échauffement au sein de notre système KIC si nous voulons atteindre les mêmes performances qu'au format « pouch » lors de la mise à l'échelle vers un produit fini. Des essais complémentaires doivent être réalisés pour comprendre le phénomène d'échauffement au sein des stacks. Une connaissance de la répartition de la température entre le cœur et les extrémités semble notamment nécessaire. Si notre hypothèse d'un échauffement inégal dans l'épaisseur du stack est vérifiée, des solutions devront être trouvées pour évacuer la chaleur du cœur du stack.

L'étude par calorimétrie de notre système KIC a montré que l'étape de formation est majoritairement exothermique mais que la puissance thermique dissipée est faible. En cyclage, l'étude thermique a montré que la puissance thermique dissipée revient à zéro sur un cycle à faible régime. À un régime de charge/décharge plus élevé, la décharge ne suffit plus pour dissiper le dégagement de chaleur de la charge. Une accumulation de chaleur au sein des cellules a alors lieu. Une corrélation semble apparaître entre l'évolution de la puissance thermique dissipée au sein des cellules et celle des performances au cours d'un essai de cyclage. La comparaison avec des systèmes symétriques semble indiquer que l'électrode négative est l'origine principale de l'échauffement. Finalement, nous avons pu voir que la production de chaleur dans un stack est plus importante que celle dans une cellule « pouch ». Cela pourrait s'expliquer par un problème de dissipation dans l'épaisseur du stack et pourrait expliquer les performances inférieures observées en cyclage.

IV. Conclusions

La mise à l'échelle de la technologie KIC vers un système stack a été réalisée ce qui a mis en évidence une diminution importante des performances avec ce nouveau format. Trois hypothèses ont été émises pour expliquer les différences observées entre les cellules « pouch » et les stacks.

Des essais complémentaires ont permis d'évaluer les différentes hypothèses émises pour expliquer les performances inférieures obtenues en stack. L'hypothèse d'une dégradation de la matière active a été rejetée grâce à l'assemblage de cellules « pouch » à partir de stacks vieillis. Des essais à un régime de charge/décharge plus faible ont permis de réfuter l'hypothèse d'une indisponibilité de l'électrolyte. Finalement, la comparaison entre un essai en format « pouch » à un régime de charge de 400C et un essai en format stack à un régime de charge de 100C a validé l'hypothèse d'un lien entre le dégagement de chaleur dans les cellules et leurs performances.

Pour étudier ce phénomène d'échauffement, des analyses calorimétriques ont été réalisées. L'étape de formation d'une cellule KIC est majoritairement exothermique mais la puissance thermique dissipée est faible et ne permet pas d'expliquer les différences observées. En cyclage, la puissance thermique dissipée revient à zéro à la fin d'un cycle à faible régime. A régime plus élevé, la puissance thermique dissipée ne revient pas à zéro à la fin de la décharge ce qui entraîne une accumulation de chaleur au sein des cellules. Une corrélation semble apparaître entre l'évolution de la puissance thermique dissipée au sein des cellules et celle des performances au cours d'un essai de cyclage. Les calculs réalisés montrent que la température d'ébullition de l'acétonitrile peut être rapidement atteinte lors des cyclages prolongés à régime de charge/décharge élevé. Nous pouvons alors nous demander si une évaporation de l'acétonitrile pourrait expliquer la diminution des performances observée à des régimes de charge/décharge élevés. Pour le vérifier, des analyses DEMS (Differential Electrochemical Mass Spectrometry) pourraient être réalisées. Si nous mesurons de l'acétonitrile gazeux lorsque nous augmentons le régime de charge/décharge de nos cellules, l'hypothèse serait confirmée.

La comparaison du comportement thermique de systèmes hybrides et symétriques semble indiquer que l'électrode négative est l'origine principale de l'échauffement dans notre système KIC. Finalement, nous avons pu voir que la puissance thermique dissipée dans un stack est plus importante que celle dans une cellule « pouch ». Cela pourrait s'expliquer par un problème de dissipation dans l'épaisseur du stack et pourrait expliquer les performances inférieures observées en cyclage. Des essais complémentaires sont nécessaires pour connaître la répartition de la température dans l'épaisseur du stack.

La maîtrise de l'échauffement au sein de notre système KIC est donc primordiale pour atteindre des performances compétitives à l'échelle d'un produit commercial. L'électrode négative semble être l'origine principale de l'échauffement. L'influence d'une modification de cette électrode sur l'échauffement de notre système KIC pourrait donc être étudiée. Une autre solution pourrait être d'ajouter un système de refroidissement afin de maintenir une température uniforme lors du fonctionnement de nos cellules KIC.

Conclusion générale

Le supercondensateur hybride au potassium étudié au cours de cette thèse est une technologie peu coûteuse et sans matériaux critiques avec une sécurité accrue. Le développement de la technologie était cependant freiné par le manque de compréhension du fonctionnement du système. Ces travaux de thèse étaient donc consacrés à **l'identification de techniques de caractérisations adaptées pour analyser nos cellules KIC et ainsi améliorer les performances du système**. La combinaison d'essais électrochimiques et de caractérisations physico-chimiques a permis de montrer que **les performances à long terme sont conditionnées par le protocole de formation** appliqué aux cellules qui lui-même influe directement sur **la composition et la stabilité de la SEI** formée à la surface de l'électrode négative.

Dans le premier chapitre, l'état de l'art des principaux mécanismes de dégradation dans les supercondensateurs, les batteries lithium-ion et les supercondensateurs hybrides au lithium nous a permis d'identifier les techniques de caractérisations utiles pour étudier notre système KIC. Tout d'abord, l'élargissement de la plage de tension de fonctionnement due à la configuration hybride posait la question de la décomposition de l'électrolyte. Pour déterminer si cette réaction a lieu dans notre système, une mesure de la fenêtre de stabilité de l'électrolyte utilisé et une connaissance des potentiels de chaque électrode grâce à l'utilisation d'une électrode de référence étaient indiquées dans la littérature. Si c'est le cas, des analyses XPS et des analyses de gaz permettraient de déterminer les produits solides et gazeux formés. L'échauffement des cellules, phénomène de dégradation commun aux trois technologies présentées (EDLC, LIB, LIC), a dû être étudié par calorimétrie au sein de notre système. D'un point de vue des performances électrochimiques, le suivi de la capacité de cellule au cours d'essais de cyclage apparaissait comme une méthode efficace pour évaluer le vieillissement du système causé par les différents mécanismes de dégradation. La présentation des résultats obtenus lors des premières études sur notre système KIC a montré qu'une diminution du coût par cycle devait être réalisée pour que le système devienne compétitif par rapport aux EDLC ou aux LIC.

Dans le second chapitre, les trois principaux verrous liés à notre système KIC ont été mis en évidence : une diminution importante des performances à basse température, une autodécharge élevée, un comportement non monotone en cyclage ainsi qu'une disparité des résultats. Pour comprendre les performances observées, nous nous sommes d'abord intéressés à la stabilité du solvant d'électrolyte. La **sélection d'une électrode de référence pouvant fonctionner dans l'acétonitrile avec des ions potassium** a alors été réalisée pour connaître les plages de potentiels de chaque électrode de nos cellules KIC. De façon étonnante, l'utilisation d'une **électrode de référence LFP** a donné de très bons résultats. Son utilisation a permis de montrer que le potentiel de l'électrode négative de notre système s'approchait fortement de la limite de stabilité de l'acétonitrile (0,5 V vs. K^+/K) lors du protocole de formation à 5C. Des analyses étaient donc nécessaires pour déterminer les dégradations associées. Dans cette optique, trois méthodes de caractérisation (MEB, MET et XPS) ont été utilisées pour analyser le système après l'étape de formation et au cours du cyclage. Deux mécanismes de dégradation de l'électrode négative ont été mis en évidence : la dégradation de la matière active et la **formation d'une SEI instable** au cours du temps. **Une corrélation entre l'évolution de la teneur en fluorure de potassium de la SEI, variant de 35 à 70 %, et l'évolution des densités d'énergie de nos cellules KIC, variant de 5 à 13 Wh.kg⁻¹ coeur électrochimique, a été observée.** Pour stabiliser les performances, la formation d'une SEI stable durant le cyclage était donc nécessaire. Pour cela, une attention particulière a été portée sur le protocole de formation de nos cellules KIC.

Le troisième chapitre était consacré à l'étude de l'influence d'un changement de protocole de formation sur les performances de notre système KIC. Grâce à l'analyse du protocole de formation des batteries lithium-ion, nous avons pu déterminer que la diminution du régime de charge/décharge lors de la formation de nos cellules KIC semblait bénéfique pour les performances. Malgré une amélioration du comportement en cyclage sur les premiers milliers de cycles, les performances suite au protocole de formation à C/2 étaient inférieures ($10 \text{ Wh.kg}^{-1}_{\text{coeur électrochimique}}$ après 30 000 cycles) à celles obtenues précédemment ($13 \text{ Wh.kg}^{-1}_{\text{coeur électrochimique}}$ après 30 000 cycles). **Le suivi de l'évolution de la SEI grâce aux analyses XPS a permis de montrer que cela était corrélé à une teneur élevée en KF**, supérieure à 55 % tout au long du cyclage. Ces résultats combinés à ceux du premier chapitre ont permis de mettre en évidence les **caractéristiques essentielles de la SEI** pour permettre d'améliorer les performances de nos cellules KIC. La SEI doit être **stable au cours du temps** et contenir **une teneur suffisante en KF**, comprise entre 40 et 60 % par exemple. Au cours des essais de cyclage, un gonflement systématique des cellules a été observé. Nous avons déterminé que **l'origine du gonflement de nos cellules KIC est la décomposition de l'acétonitrile causée d'une part par la formation de la SEI et d'autre part par le fonctionnement du système en dehors de la fenêtre de stabilité du solvant**. Les résultats obtenus lors de cette étude suggéraient que l'ajout d'une étape à tension constante pendant le protocole de formation ainsi qu'un dégazage des cellules pouvaient permettre d'améliorer les performances de notre système KIC. Ces étapes ont alors été ajoutées au protocole de formation de nos cellules KIC et testées.

Le protocole de formation à tension constante, développé grâce aux conclusions des chapitres précédents, a permis d'éliminer le principal verrou au développement de notre système KIC grâce à **l'obtention de résultats stables et reproductibles avec des densités d'énergie compétitives** ($14 \text{ Wh.kg}^{-1}_{\text{coeur électrochimique}}$ après 30 000 cycles) par rapport à d'autres supercondensateurs hybrides. Cependant, cette nouvelle formation ne permet pas d'améliorer les performances à basse température ni de diminuer l'autodécharge. L'amélioration des performances a été possible grâce à la formation d'une **SEI stable avec une faible teneur en KF**, inférieure à 35 % sur l'ensemble du cyclage, contrairement à ce qui pouvait être attendu au regard des résultats obtenus dans les chapitres précédents. Ces changements donnent une première explication aux comportements différents observés en cyclage. La cyclabilité élevée étant une caractéristique avantageuse des supercondensateurs hybrides, nous avons ensuite évalué celle de notre système. La réalisation d'un essai de cyclage prolongé (durée supérieure à un an) a montré qu'une densité d'énergie de $11,2 \text{ Wh.kg}^{-1}_{\text{coeur électrochimique}}$ est obtenue après 300 000 cycles et que **des densités d'énergie supérieures à celles de cellules symétriques étaient encore obtenues après 600 000 cycles**. Pour vérifier si les conclusions réalisées dans ce quatrième chapitre étaient toujours valables lors de l'augmentation de la taille du système, une mise à l'échelle de notre système KIC vers un prototype empilé (stack) a été réalisée.

Dans le chapitre 5, **la réalisation de stacks a mis en évidence une diminution importante des performances** avec ce nouveau format. Trois hypothèses ont été émises pour expliquer les différences observées selon le format de cellule : une dégradation de la matière active, une indisponibilité de l'électrolyte et un échauffement au sein des cellules. Des essais complémentaires ont permis de valider l'hypothèse d'**un échauffement du système**. Des analyses calorimétriques ont alors été réalisées pour étudier ce phénomène. Il a été montré que **l'augmentation du régime de charge/décharge entraîne une augmentation importante de la puissance thermique dissipée** au sein des cellules. L'élévation de température qui en découle pourrait induire l'évaporation de

l'acétonitrile ce qui pourrait expliquer la diminution des performances. La comparaison du comportement thermique de systèmes hybrides et symétriques a montré que **l'électrode négative est principalement à l'origine de l'échauffement** dans notre système KIC. Finalement, nous avons pu voir que la puissance thermique dissipée par un stack est plus importante que celle d'une cellule monocouche pour une même densité de courant demandée, ce qui a permis d'expliquer les performances inférieures observées en cyclage.

Pour se rendre compte de l'impact de l'amélioration des performances, nous nous reportons à la Figure 1.31 présentant le coût en €/kWh de différents systèmes de stockage électrochimique en fonction de leur durée de vie en nombre de cycle. Grâce au protocole de formation à tension constante et après un ajout de 20 % de masse au cœur électrochimique pour passer à l'échelle de la cellule complète (emballage, connexions...), une densité d'énergie de 9 Wh.kg^{-1} est obtenue après 300 000 cycles. Le coût en €/kWh est gardé équivalent à celui obtenu avant les travaux de thèse, cependant la cyclabilité est plus de cinq fois plus élevée. Le point représentant les performances de notre système KIC à la fin de ces travaux de thèse est ajouté et le graphique obtenu est présenté en Figure 6.0.1.

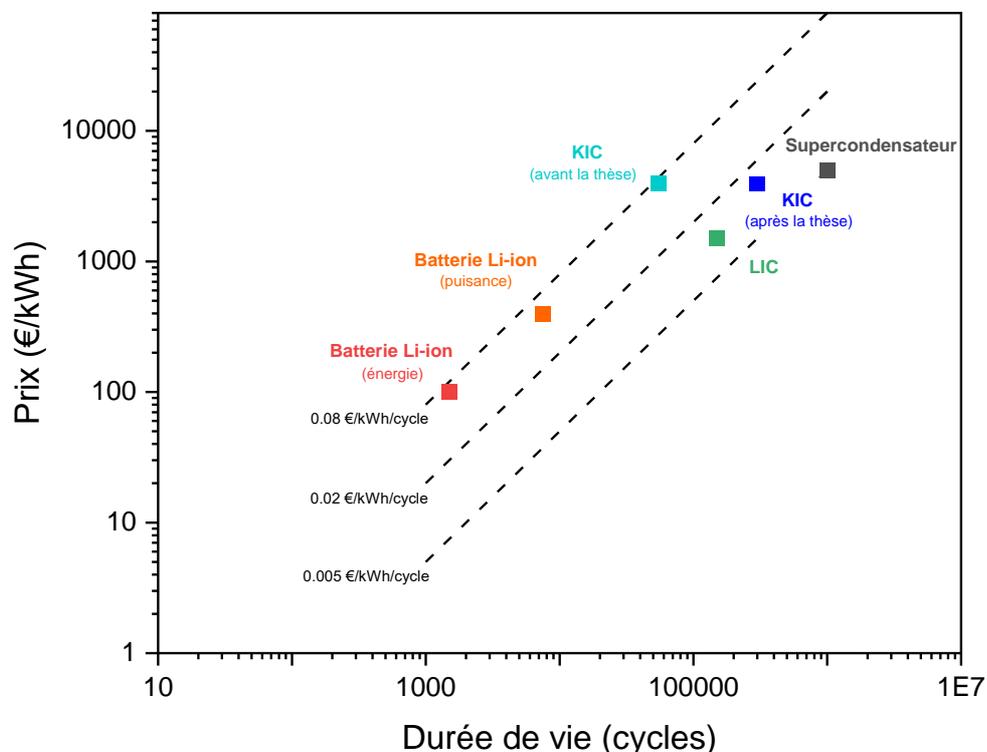


Figure 6.0.1 : Graphique du coût des différentes technologies de stockage présentées en fonction de leur cyclabilité

L'amélioration des performances a donc permis une diminution du coût par cycle de notre système KIC, le plaçant à un **niveau compétitif par rapport aux LIC**. Cependant de nombreuses perspectives de recherche restent ouvertes principalement autour de 4 axes : les performances en cyclage, l'autodécharge, les performances à basse température et l'échauffement du système.

Le développement d'un protocole de formation adapté à notre système KIC a permis la stabilisation des performances jusqu'à des densités d'énergie de 14 Wh.kg^{-1} cœur électrochimique. La capacité d'une cellule KIC étant imposée par la capacité de l'électrode positive, une amélioration des performances est encore possible grâce à l'élaboration d'un matériau d'électrode positive avec une capacité plus élevée ainsi qu'une meilleure rétention de capacité. L'association d'un matériau

d'intercalation des ions PF_6^- (le PTMA, par exemple) et du carbone activé pourrait notamment être essayée. De plus, des analyses complémentaires de la SEI doivent être réalisées pour expliquer les résultats stables obtenus. L'étude d'autres composés de la SEI tels que les composés organiques ou les produits dérivés du sel d'électrolyte (K_2CO_3 et $\text{K}_x\text{PO}_y\text{F}_z$, par exemple) ainsi que l'analyse de la mobilité des ions potassium au sein de la SEI grâce à un traçage isotopique pourraient permettre d'affiner la compréhension du fonctionnement du système. Une solution devra également être trouvée pour minimiser la diminution des performances observée au cours du cyclage. Des analyses DRX à l'ESRF pourraient permettre d'étudier si cela est lié à une évolution du stade d'intercalation atteint selon l'état de vieillissement de la cellule. De plus, si nous supposons que la diminution des performances est liée à une perte d'ions potassium (bloqués dans le graphite ou consommés), la réalisation de cycles à faible régime de charge/décharge pour essayer de débloquent les ions ou l'ajout d'une quantité d'électrolyte pourraient permettre une remontée des performances.

Des solutions pour s'affranchir des autres verrous liés au fonctionnement du système doivent désormais être trouvées. Pour l'autodécharge, l'influence de l'électrode positive et du surdimensionnement de l'électrode négative pourrait être étudiée. En effet, l'autodécharge pourrait être liée à une redistribution de charge à l'électrode positive ou à une homogénéisation du stade d'intercalation sur l'ensemble de l'électrode négative. Un suivi des potentiels de chaque électrode grâce à l'électrode de référence LFP permettrait de déterminer quelle électrode est majoritairement responsable de l'autodécharge. L'autodécharge des EDLC étant plus importante que celles des autres technologies, nous pouvons supposer que l'électrode positive est la principale origine de l'autodécharge de nos cellules KIC. Un changement de matériau d'électrode positive pourrait donc être bénéfique pour diminuer l'autodécharge. Par ailleurs, l'utilisation d'additifs dans l'électrolyte pourrait être envisagée pour améliorer les performances à froid de notre système KIC ainsi qu'un changement de sel d'électrolyte pour les performances à chaud.

L'étude du phénomène d'échauffement au sein des cellules KIC doit être poursuivi. Dans un premier temps, les réactions causées par l'élévation de température doivent être identifiées. Des analyses DEMS pourraient notamment être réalisées pour déterminer si une évaporation de l'acétonitrile se produit. Dans un second temps, des solutions pour maîtriser l'échauffement doivent être développées. A l'intérieur du système, une modification de l'électrode négative, principale source de l'échauffement, permettant une meilleure évacuation de la chaleur pourrait être envisagée. Une autre solution serait d'ajouter un système de refroidissement à l'extérieur du système afin de maintenir une température uniforme lors du fonctionnement de nos cellules KIC.

Pour conclure, les différentes techniques de caractérisation utilisées au cours de cette thèse ont permis d'améliorer la compréhension du fonctionnement de notre système KIC et donc de réaliser une optimisation des performances. Cette optimisation a été possible grâce à l'étude de la SEI formée à la surface de l'électrode négative et le développement d'un protocole de formation adapté. Les conclusions faites pour notre système KIC, par exemple l'ajout d'une étape à tension constante dans le protocole de formation et la teneur en KF de la SEI, pourraient être appliquées à d'autres supercondensateurs hybrides au potassium ou même à des batteries au potassium. Un changement de matériau d'électrode positive semble être une perspective intéressante pour continuer à améliorer les performances de notre système KIC. De plus, la maîtrise de l'échauffement du système est primordiale pour assurer son bon fonctionnement et sa sécurité. Finalement, pour tendre vers une alternative durable et plus sécuritaire, le remplacement du sel fluoré et de l'acétonitrile pourrait être envisagé dans notre système KIC.

Références

- [1] J. Zhao et A. F. Burke, « Review on supercapacitors: Technologies and performance evaluation », *Journal of Energy Chemistry*, vol. 59, p. 276-291, août 2021, doi: 10.1016/j.jechem.2020.11.013.
- [2] H. J. Becker et V. Ferry, « Low voltAGE ELECTROLYTIC CAPACTOR », p. 3.
- [3] M. Horn, J. MacLeod, M. Liu, J. Webb, et N. Motta, « Supercapacitors: A new source of power for electric cars? », *Economic Analysis and Policy*, vol. 61, p. 93-103, mars 2019, doi: 10.1016/j.eap.2018.08.003.
- [4] P. Joshi et D. S. Sutrave, « Supercapacitor: Basics and Overview », vol. 9, p. 609-625, déc. 2019.
- [5] J. Wu, « Understanding the Electric Double-Layer Structure, Capacitance, and Charging Dynamics », *Chem. Rev.*, vol. 122, n° 12, p. 10821-10859, juin 2022, doi: 10.1021/acs.chemrev.2c00097.
- [6] J. Libich, J. Máca, J. Vondrák, O. Čech, et M. Sedlářková, « Supercapacitors: Properties and applications », *Journal of Energy Storage*, vol. 17, p. 224-227, juin 2018, doi: 10.1016/j.est.2018.03.012.
- [7] M. Mastragostino et F. Soavi, « Strategies for high-performance supercapacitors for HEV », *Journal of Power Sources*, vol. 174, n° 1, p. 89-93, nov. 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.06.009.
- [8] U. Gulzar *et al.*, « Next-Generation Textiles: From Embedded Supercapacitors to Lithium Ion Batteries », *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, p. 16771-16800, sept. 2016, doi: 10.1039/C6TA06437J.
- [9] « Acétonitrile (FT 104). Généralités - Fiche toxicologique - INRS ». https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_104 (consulté le 30 août 2022).
- [10] Y. Jung, S. Lee, et K. Kim, « Rate-controlling element in the self-discharge process in electrochemical double-layer capacitors », *Electrochimica Acta*, vol. 412, p. 140137, avr. 2022, doi: 10.1016/j.electacta.2022.140137.
- [11] R. Kötz et M. Carlen, « Principles and applications of electrochemical capacitors », *Electrochimica Acta*, vol. 45, n° 15, p. 2483-2498, mai 2000, doi: 10.1016/S0013-4686(00)00354-6.
- [12] Y. Wang, Y. Song, et Y. Xia, « Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 45, n° 21, p. 5925-5950, 2016, doi: 10.1039/C5CS00580A.
- [13] A. H. Ab. Rahim, N. Ramli, A. N. Nordin, et Mohd. F. Abd. Wahab, « Supercapacitor performance with activated carbon and graphene nanoplatelets composite electrodes, and insights from the equivalent circuit model », *Carbon Trends*, vol. 5, p. 100101, oct. 2021, doi: 10.1016/j.cartre.2021.100101.
- [14] P. Azais, « Recherche des causes du vieillissement de supercondensateurs à électrolyte organique à base de carbones activés », p. 192.
- [15] R. German, P. Venet, A. Sari, O. Briat, et J.-M. Vinassa, « Improved Supercapacitor Floating Ageing Interpretation Through Multi-pore Impedance Model Parameters Evolution », *IEEE Transactions on Power Electronics*, vol. PP, p. 1-1, juill. 2014, doi: 10.1109/TPEL.2013.2279428.
- [16] N. El Ghossein, « Étude et modélisation du fonctionnement et du vieillissement des " Lithium-Ion Capacitors " (LiC) », Theses, Université de Lyon, 2018. Consulté le: 26 octobre 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02275806>
- [17] R. German, « Étude du vieillissement calendaire des supercondensateurs et impact des ondulations de courant haute fréquence », p. 140.
- [18] C. Xu, « A High-Performance Supercapacitor Based on Nitrogen-Doped Porous Carbon Derived from Cycas Leaves », *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 14, p. 1782-1793, févr. 2019, doi: 10.20964/2019.02.26.
- [19] R. German, A. Sari, P. Venet, M. Ayadi, O. Briat, et J. M. Vinassa, « Prediction of supercapacitors floating ageing with surface electrode interface based ageing law », *Microelectronics Reliability*, vol. 54, n° 9, p. 1813-1817, sept. 2014, doi: 10.1016/j.microrel.2014.07.105.
- [20] P. Kreczanik, « Étude de la fiabilité et du vieillissement d'un système de stockage par supercondensateurs pour l'alimentation partielle et ponctuelle d'un trolleybus grâce à la récupération de l'énergie de freinage. Approche du composant au système de stockage. », p. 261.
- [21] R. Chaari, O. Briat, J. Y. Delétage, E. Woïgard, et J.-M. Vinassa, « How supercapacitors reach end of life criteria during calendar life and power cycling tests », *Microelectronics Reliability*, vol. 51, n° 9, p. 1976-1979, sept. 2011, doi: 10.1016/j.microrel.2011.07.014.
- [22] W. Lajnef, « Modélisation des supercondensateurs et évaluation de leur vieillissement en cyclage actif à forts niveaux de courant pour des applications véhicules électriques et hybrides », p. 161.
- [23] K. Naoi, S. Ishimoto, J. Miyamoto, et W. Naoi, « Second generation 'nanohybrid supercapacitor': Evolution of capacitive energy storage devices », *Energy & Environmental Science*, vol. 5, n° 11, p. 9363-9373, 2012, doi: 10.1039/C2EE21675B.
- [24] J. Lejosne, « Contribution à l'étude du vieillissement de supercondensateurs à électrolyte organique à base de carbones activés », p. 185.
- [25] A. M. Bittner *et al.*, « Ageing of electrochemical double layer capacitors », *Journal of Power Sources*, vol. 203, p. 262-273, avr. 2012, doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.10.083.
- [26] P. Kurzweil et M. Chwistek, « Electrochemical stability of organic electrolytes in supercapacitors: Spectroscopy and gas analysis of decomposition products », *Journal of Power Sources*, vol. 176, n° 2, p. 555-567, févr. 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.08.070.

- [27] O. Munteshari, J. Lau, D. S. Ashby, B. Dunn, et L. Pilon, « Effects of Constituent Materials on Heat Generation in Individual EDLC Electrodes », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, n° 7, p. A1547-A1557, 2018, doi: 10.1149/2.0771807jes.
- [28] J. Schiffer, D. Linzen, et D. U. Sauer, « Heat generation in double layer capacitors », *Journal of Power Sources*, vol. 160, n° 1, p. 765-772, sept. 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.12.070.
- [29] A. Likitchawankun, « Heat Generation and Degradation in Electrochemical Capacitors », UCLA, 2020. Consulté le: 19 janvier 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://escholarship.org/uc/item/3zt2n5rt>
- [30] Y. Parvini, J. B. Siegel, A. G. Stefanopoulou, et A. Vahidi, « Supercapacitor Electrical and Thermal Modeling, Identification, and Validation for a Wide Range of Temperature and Power Applications », *IEEE Trans. Ind. Electron.*, vol. 63, n° 3, p. 1574-1585, mars 2016, doi: 10.1109/TIE.2015.2494868.
- [31] M. V. Reddy, A. Mauger, C. Julien, A. Paoletta, et K. Zaghbi, « Brief History of Early Lithium-Battery Development », *Materials*, vol. 13, p. 1884, avr. 2020, doi: 10.3390/ma13081884.
- [32] Y. Wu, X. Huang, L. Huang, et J. Chen, « Strategies for Rational Design of High-Power Lithium-ion Batteries », *ENERGY & ENVIRONMENTAL MATERIALS*, vol. 4, n° 1, p. 19-45, 2021, doi: 10.1002/eem2.12088.
- [33] Y. Tian *et al.*, « Promises and Challenges of Next-Generation “Beyond Li-ion” Batteries for Electric Vehicles and Grid Decarbonization », *Chem. Rev.*, vol. 121, n° 3, p. 1623-1669, févr. 2021, doi: 10.1021/acs.chemrev.0c00767.
- [34] J.-M. Tarascon, « Quel futur pour les batteries ? », *Pourlascience.fr*. <https://www.pourlascience.fr/sd/energie/https://www.pourlascience.fr/sd/energie/quel-futur-pour-les-batteries-21651.php> (consulté le 29 septembre 2022).
- [35] Z. Chen, W. Zhang, et Z. Yang, « A review on cathode materials for advanced lithium ion batteries: microstructure designs and performance regulations », *Nanotechnology*, vol. 31, n° 1, p. 012001, oct. 2019, doi: 10.1088/1361-6528/ab4447.
- [36] A. V. B. John, et M. TD, « Potassium-Ion Batteries: Key to Future Large-Scale Energy Storage? », *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 3, n° 10, p. 9478-9492, oct. 2020, doi: 10.1021/acsaem.0c01574.
- [37] A.-I. Stan, M. Świerczyński, D.-I. Stroe, R. Teodorescu, et S. J. Andreasen, « Lithium ion battery chemistries from renewable energy storage to automotive and back-up power applications — An overview », in *2014 International Conference on Optimization of Electrical and Electronic Equipment (OPTIM)*, mai 2014, p. 713-720. doi: 10.1109/OPTIM.2014.6850936.
- [38] A. Mayyas, D. Steward, et M. Mann, « The case for recycling: Overview and challenges in the material supply chain for automotive li-ion batteries », *Sustainable Materials and Technologies*, vol. 19, p. e00087, avr. 2019, doi: 10.1016/j.susmat.2018.e00087.
- [39] D. D. Agwu, F. Opara, N. Chukwuchekwa, D. Dike, et L. Uzoechi, « Review Of Comparative Battery Energy Storage Systems (Bess) For Energy Storage Applications In Tropical Environments », sept. 2018.
- [40] « Review on the aging mechanisms in Li-ion batteries for electric vehicles based on the FMEA method ». <https://ieeexplore.ieee.org/document/6861811/> (consulté le 24 mai 2022).
- [41] C. Lin, A. Tang, H. Mu, W. Wang, et C. Wang, « Aging Mechanisms of Electrode Materials in Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles », *Journal of Chemistry*, vol. 2015, p. 1-11, 2015, doi: 10.1155/2015/104673.
- [42] R. Xiong, Y. Pan, W. Shen, H. Li, et F. Sun, « Lithium-ion battery aging mechanisms and diagnosis method for automotive applications: Recent advances and perspectives », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 131, p. 110048, oct. 2020, doi: 10.1016/j.rser.2020.110048.
- [43] S. H. Beheshti *et al.*, « Development, retainment, and assessment of the graphite-electrolyte interphase in Li-ion batteries regarding the functionality of SEI-forming additives », *iScience*, vol. 25, n° 3, p. 103862, mars 2022, doi: 10.1016/j.isci.2022.103862.
- [44] J. Libich, J. Máca, J. Vondrák, O. Čech, et M. Sedlářiková, « Irreversible capacity and rate-capability properties of lithium-ion negative electrode based on natural graphite », *Journal of Energy Storage*, vol. 14, p. 383-390, déc. 2017, doi: 10.1016/j.est.2017.03.017.
- [45] P. Verma, P. Maire, et P. Novák, « A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries », *Electrochimica Acta*, vol. 55, n° 22, p. 6332-6341, sept. 2010, doi: 10.1016/j.electacta.2010.05.072.
- [46] S. S. Zhang, K. Xu, et T. R. Jow, « EIS study on the formation of solid electrolyte interface in Li-ion battery », *Electrochimica Acta*, vol. 51, n° 8, p. 1636-1640, janv. 2006, doi: 10.1016/j.electacta.2005.02.137.
- [47] S. J. An, J. Li, C. Daniel, D. Mohanty, S. Nagpure, et D. L. Wood, « The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling », *Carbon*, vol. 105, p. 52-76, août 2016, doi: 10.1016/j.carbon.2016.04.008.
- [48] X. Zhou *et al.*, « FEC Additive for Improved SEI Film and Electrochemical Performance of the Lithium Primary Battery », *Energies*, vol. 14, p. 7467, nov. 2021, doi: 10.3390/en14227467.
- [49] L. Chen, K. Wang, X. Xie, et J. Xie, « Effect of vinylene carbonate (VC) as electrolyte additive on electrochemical performance of Si film anode for lithium ion batteries », *Journal of Power Sources*, vol. 174, n° 2, p. 538-543, déc. 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.06.149.
- [50] S. Chhor, « Etude et modélisation de l'interface graphite/électrolyte dans les batteries lithium-ion », p. 239.
- [51] H. Wang, D. Zhai, et F. Kang, « Solid electrolyte interphase (SEI) in potassium ion batteries », *Energy Environ. Sci.*, vol. 13, n° 12, p. 4583-4608, déc. 2020, doi: 10.1039/D0EE01638A.

- [52] M. Carboni, A. J. Naylor, M. Valvo, et R. Younesi, « Unlocking high capacities of graphite anodes for potassium-ion batteries », *RSC Advances*, vol. 9, n° 36, p. 21070-21074, 2019, doi: 10.1039/C9RA01931F.
- [53] F. Allgayer, J. Maibach, et F. Jeschull, « Comparing the Solid Electrolyte Interphases on Graphite Electrodes in K and Li Half Cells », *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 5, n° 1, p. 1136-1148, janv. 2022, doi: 10.1021/acsaem.1c03491.
- [54] Y. Han, A. P. V. K. Saroja, H. R. Tinker, et Y. Xu, « Interphases in the electrodes of potassium ion batteries », *J. Phys. Mater.*, vol. 5, n° 2, p. 022001, mars 2022, doi: 10.1088/2515-7639/ac5dce.
- [55] A. J. Naylor, M. Carboni, M. Valvo, et R. Younesi, « Interfacial Reaction Mechanisms on Graphite Anodes for K-Ion Batteries », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, n° 49, p. 45636-45645, déc. 2019, doi: 10.1021/acsaem.9b15453.
- [56] Q. Liu, A. M. Rao, X. Han, et B. Lu, « Artificial SEI for Superhigh-Performance K-Graphite Anode », *Advanced Science*, vol. 8, n° 9, p. 2003639, 2021, doi: 10.1002/advs.202003639.
- [57] L. Deng *et al.*, « Influence of KPF6 and KFSI on the Performance of Anode Materials for Potassium-Ion Batteries: A Case Study of MoS₂. », *ACS applied materials & interfaces*, 2019, doi: 10.1021/acsaem.9b06156.
- [58] B. Rowden et N. Garcia-Araez, « A review of gas evolution in lithium ion batteries », *Energy Reports*, vol. 6, p. 10-18, mai 2020, doi: 10.1016/j.egy.2020.02.022.
- [59] C. Mao *et al.*, « Evaluation of Gas Formation and Consumption Driven by Crossover Effect in High-Voltage Lithium-Ion Batteries with Ni-Rich NMC Cathodes », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, n° 46, p. 43235-43243, nov. 2019, doi: 10.1021/acsaem.9b15916.
- [60] M. Leißing, M. Winter, S. Wiemers-Meyer, et S. Nowak, « A method for quantitative analysis of gases evolving during formation applied on LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂ || natural graphite lithium ion battery cells using gas chromatography - barrier discharge ionization detector », *Journal of Chromatography A*, vol. 1622, p. 461122, juill. 2020, doi: 10.1016/j.chroma.2020.461122.
- [61] R. Bernhard, M. Metzger, et H. A. Gasteiger, « Gas Evolution at Graphite Anodes Depending on Electrolyte Water Content and SEI Quality Studied by On-Line Electrochemical Mass Spectrometry », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, n° 10, p. A1984, juill. 2015, doi: 10.1149/2.0191510jes.
- [62] A. Wuersig, W. Scheifele, et P. Novák, « CO₂ Gas Evolution on Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, n° 5, p. A449, mars 2007, doi: 10.1149/1.2712138.
- [63] L. D. Ellis *et al.*, « Quantifying, Understanding and Evaluating the Effects of Gas Consumption in Lithium-Ion Cells », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, n° 14, p. A3518-A3528, 2017, doi: 10.1149/2.0191714jes.
- [64] U. Mattinen, M. Klett, G. Lindbergh, et R. Wreland Lindström, « Gas evolution in commercial Li-ion battery cells measured by on-line mass spectrometry – Effects of C-rate and cell voltage », *Journal of Power Sources*, vol. 477, p. 228968, nov. 2020, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.228968.
- [65] M. Metzger, B. Strehle, S. Solchenbach, et H. A. Gasteiger, « Origin of H₂ Evolution in LIBs: H₂O Reduction vs. Electrolyte Oxidation », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, n° 5, p. A798, févr. 2016, doi: 10.1149/2.1151605jes.
- [66] T. Liu, S. Ge, X.-G. Yang, et C.-Y. Wang, « Effect of thermal environments on fast charging Li-ion batteries », *Journal of Power Sources*, vol. 511, p. 230466, nov. 2021, doi: 10.1016/j.jpowsour.2021.230466.
- [67] Y. Lai *et al.*, « Insight into heat generation of lithium ion batteries based on the electrochemical-thermal model at high discharge rates », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, n° 38, p. 13039-13049, oct. 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.07.079.
- [68] C. Liang *et al.*, « Precise in-situ and ex-situ study on thermal behavior of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂/graphite coin cell: From part to the whole cell », *Journal of Energy Chemistry*, vol. 54, p. 332-341, mars 2021, doi: 10.1016/j.jechem.2020.06.008.
- [69] A. Eddahech, O. Briat, et J.-M. Vinassa, « Thermal characterization of a high-power lithium-ion battery: Potentiometric and calorimetric measurement of entropy changes », *Energy*, vol. 61, p. 432-439, nov. 2013, doi: 10.1016/j.energy.2013.09.028.
- [70] G. Zhang *et al.*, « Revealing the Impact of Fast Charge Cycling on the Thermal Safety of Lithium-Ion Batteries », *ACS Appl. Energy Mater.*, mai 2022, doi: 10.1021/acsaem.2c00688.
- [71] R. A. Adams, A. Varma, et V. G. Pol, « Mechanistic elucidation of thermal runaway in potassium-ion batteries », *Journal of Power Sources*, vol. 375, p. 131-137, janv. 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.11.065.
- [72] H. Liu, Z. Wei, W. He, et J. Zhao, « Thermal issues about Li-ion batteries and recent progress in battery thermal management systems: A review », *Energy Conversion and Management*, vol. 150, p. 304-330, oct. 2017, doi: 10.1016/j.enconman.2017.08.016.
- [73] A. Barré, B. Deguilhem, S. Grolleau, M. Gérard, F. Suard, et D. Riu, « A review on lithium-ion battery ageing mechanisms and estimations for automotive applications », *Journal of Power Sources*, vol. 241, p. 680-689, nov. 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.05.040.
- [74] C. R. Birkl, M. R. Roberts, E. McTurk, P. G. Bruce, et D. A. Howey, « Degradation diagnostics for lithium ion cells », *Journal of Power Sources*, vol. 341, p. 373-386, févr. 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.12.011.
- [75] M. Dubarry et B. Y. Liaw, « Identify capacity fading mechanism in a commercial LiFePO₄ cell », *Journal of Power Sources*, vol. 194, n° 1, p. 541-549, oct. 2009, doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.05.036.
- [76] Y. Preger *et al.*, « Degradation of Commercial Lithium-Ion Cells as a Function of Chemistry and Cycling Conditions », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 167, n° 12, p. 120532, janv. 2020, doi: 10.1149/1945-7111/abae37.

- [77] C. Strange et G. dos Reis, « Prediction of future capacity and internal resistance of Li-ion cells from one cycle of input data », *Energy and AI*, vol. 5, p. 100097, sept. 2021, doi: 10.1016/j.egyai.2021.100097.
- [78] G. G. Amatucci, F. Badway, A. D. Pasquier, et T. Zheng, « An Asymmetric Hybrid Nonaqueous Energy Storage Cell », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, n° 8, p. A930, juill. 2001, doi: 10.1149/1.1383553.
- [79] J. Lamb et O. Burheim, « Lithium-Ion Capacitors: A Review of Design and Active Materials », *Energies*, vol. 14, p. 979, févr. 2021, doi: 10.3390/en14040979.
- [80] G. Li *et al.*, « Non-aqueous dual-carbon lithium-ion capacitors: a review », *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, n° 26, p. 15541-15563, juill. 2019, doi: 10.1039/C9TA01246J.
- [81] A. Jagadale, X. Zhou, R. Xiong, D. P. Dubal, J. Xu, et S. Yang, « Lithium ion capacitors (LICs): Development of the materials », *Energy Storage Materials*, vol. 19, p. 314-329, mai 2019, doi: 10.1016/j.ensm.2019.02.031.
- [82] P. Han, G. Xu, X. Han, J. Zhao, X. Zhou, et G. Cui, « Lithium Ion Capacitors in Organic Electrolyte System: Scientific Problems, Material Development, and Key Technologies », *Advanced Energy Materials*, vol. 8, n° 26, p. 1801243, 2018, doi: 10.1002/aenm.201801243.
- [83] H. Wang, C. Zhu, D. Chao, Q. Yan, et H. J. Fan, « Nonaqueous Hybrid Lithium-Ion and Sodium-Ion Capacitors », *Adv Mater*, vol. 29, n° 46, déc. 2017, doi: 10.1002/adma.201702093.
- [84] M. Soltani et S. H. Beheshti, « A comprehensive review of lithium ion capacitor: development, modelling, thermal management and applications », *Journal of Energy Storage*, vol. 34, p. 102019, févr. 2021, doi: 10.1016/j.est.2020.102019.
- [85] W. Pell et B. Conway, « Peculiarities and requirements of asymmetric capacitor devices based on combination of capacitor and battery-type electrodes », *Journal of Power Sources*, vol. 136, p. 334-345, oct. 2004, doi: 10.1016/j.jpowsour.2004.03.021.
- [86] S. Dsoke, B. Fuchs, E. Gucciardi, et M. Wohlfahrt-Mehrens, « The importance of the electrode mass ratio in a Li-ion capacitor based on activated carbon and Li₄Ti₅O₁₂ », *Journal of Power Sources*, vol. 282, p. 385-393, mai 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.02.079.
- [87] Y. Zhang *et al.*, « Experimental study of thermal charge-discharge behaviors of pouch lithium-ion capacitors », *Journal of Energy Storage*, vol. 25, p. 100902, oct. 2019, doi: 10.1016/j.est.2019.100902.
- [88] G. Mandic, A. Nasiri, E. Ghotbi, et E. Muljadi, « Lithium-Ion Capacitor Energy Storage Integrated With Variable Speed Wind Turbines for Power Smoothing », *IEEE Journal of Emerging and Selected Topics in Power Electronics*, vol. 1, n° 4, p. 287-295, déc. 2013, doi: 10.1109/JESTPE.2013.2284356.
- [89] J. Ding, W. Hu, E. Paek, et D. Mitlin, « Review of Hybrid Ion Capacitors: From Aqueous to Lithium to Sodium », *Chem Rev*, vol. 118, n° 14, p. 6457-6498, juill. 2018, doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00116.
- [90] N. E. Ghossein, A. Sari, et P. Venet, « Nonlinear Capacitance Evolution of Lithium-Ion Capacitors Based on Frequency- and Time-Domain Measurements », *IEEE Transactions on Power Electronics*, vol. 33, n° 7, p. 5909-5916, juill. 2018, doi: 10.1109/TPEL.2017.2745716.
- [91] N. El Ghossein, A. Sari, P. Venet, S. Genies, et P. Azaïs, « Post-Mortem Analysis of Lithium-Ion Capacitors after Accelerated Aging Tests », *Journal of Energy Storage*, vol. 33, p. 102039, janv. 2021, doi: 10.1016/j.est.2020.102039.
- [92] X. Sun *et al.*, « Electrochemical performances and capacity fading behaviors of activated carbon/hard carbon lithium ion capacitor », *Electrochimica Acta*, vol. 235, p. 158-166, mai 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2017.03.110.
- [93] J. Zheng, G. Xing, L. Zhang, Y. Lu, L. Jin, et J. P. Zheng, « A Minireview on High-Performance Anodes for Lithium-Ion Capacitors », *Batteries & Supercaps*, vol. 4, n° 6, p. 897-908, 2021, doi: 10.1002/batt.202000292.
- [94] N. El Ghossein, A. Sari, et P. Venet, « Effects of the Hybrid Composition of Commercial Lithium-Ion Capacitors on Their Floating Aging », *IEEE Trans. Power Electron.*, vol. 34, n° 3, p. 2292-2299, mars 2019, doi: 10.1109/TPEL.2018.2838678.
- [95] T. Aida, I. Murayama, K. Yamada, et M. Morita, « Analyses of Capacity Loss and Improvement of Cycle Performance for a High-Voltage Hybrid Electrochemical Capacitor », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, n° 8, p. A798, juin 2007, doi: 10.1149/1.2746562.
- [96] M. Arnaiz et J. Ajuria, « Pre-Lithiation Strategies for Lithium Ion Capacitors: Past, Present, and Future », *Batteries & Supercaps*, vol. 4, n° 5, p. 733-748, 2021, doi: 10.1002/batt.202000328.
- [97] V. Khomenko, E. Raymundo-Piñero, et F. Béguin, « High-energy density graphite/AC capacitor in organic electrolyte », *Journal of Power Sources*, vol. 177, n° 2, p. 643-651, mars 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.11.101.
- [98] Z. An, X. Xu, L. Fan, C. Yang, et J. Xu, « Investigation of Electrochemical Performance and Gas Swelling Behavior on Li₄Ti₅O₁₂/Activated Carbon Lithium-Ion Capacitor with Acetonitrile-Based and Ester-Based Electrolytes », *Electronics*, vol. 10, n° 21, Art. n° 21, janv. 2021, doi: 10.3390/electronics10212623.
- [99] S. Dhir, S. Wheeler, I. Capone, et M. Pasta, « Outlook on K-Ion Batteries », *Chem*, vol. 6, n° 10, p. 2442-2460, oct. 2020, doi: 10.1016/j.chempr.2020.08.012.
- [100] X. Wu, D. P. Leonard, et X. Ji, « Emerging Non-Aqueous Potassium-Ion Batteries: Challenges and Opportunities », *Chem. Mater.*, vol. 29, n° 12, p. 5031-5042, juin 2017, doi: 10.1021/acs.chemmater.7b01764.
- [101] K. Fredenhagen et G. Cadenbach, « Die Bindung von Kalium durch Kohlenstoff », *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 158, n° 1, p. 249-263, 1926, doi: 10.1002/zaac.19261580122.
- [102] A. Schleede et M. Wellmann, « Über die Struktur der Einwirkungsprodukte von Alkalimetallen auf Graphit », *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 18B, n° 1, p. 1-28, juill. 1932, doi: 10.1515/zpch-1932-1802.

- [103] J. Liu *et al.*, « Unraveling the Potassium Storage Mechanism in Graphite Foam », *Advanced Energy Materials*, vol. 9, n° 22, p. 1900579, 2019, doi: 10.1002/aenm.201900579.
- [104] W. Luo *et al.*, « Potassium Ion Batteries with Graphitic Materials. », *Nano letters*, 2015, doi: 10.1021/acs.nanolett.5b03667.
- [105] Y. Du, X. Yuan, W. Sun, et B. Hu, « Thermodynamic modeling of the Al-K system », *J min metall B Metall*, vol. 45, n° 1, p. 89-93, 2009, doi: 10.2298/JMMB0901089D.
- [106] S. Komaba, T. Hasegawa, M. Dahbi, et K. Kubota, « Potassium intercalation into graphite to realize high-voltage/high-power potassium-ion batteries and potassium-ion capacitors », *Electrochemistry Communications*, vol. 60, p. 172-175, nov. 2015, doi: 10.1016/j.elecom.2015.09.002.
- [107] R. Rajagopalan, Y. Tang, X. Ji, C. Jia, et H. Wang, « Advancements and Challenges in Potassium Ion Batteries: A Comprehensive Review », *Advanced Functional Materials*, vol. 30, n° 12, p. 1909486, 2020, doi: 10.1002/adfm.201909486.
- [108] M. Liu *et al.*, « Emerging Potassium-ion Hybrid Capacitors », *ChemSusChem*, vol. 13, n° 22, p. 5837-5862, nov. 2020, doi: 10.1002/cssc.202000578.
- [109] Y. Li, Y. Lu, P. Adelhelm, M.-M. Titirici, et Y.-S. Hu, « Intercalation chemistry of graphite: alkali metal ions and beyond », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 48, n° 17, p. 4655-4687, août 2019, doi: 10.1039/C9CS00162J.
- [110] T. Hosaka, K. Kubota, A. S. Hameed, et S. Komaba, « Research Development on K-Ion Batteries », *Chem. Rev.*, vol. 120, n° 14, p. 6358-6466, juill. 2020, doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00463.
- [111] A. Le Comte, Y. Reynier, C. Vincens, C. Leys, et P. Azaïs, « First prototypes of hybrid potassium-ion capacitor (KIC): An innovative, cost-effective energy storage technology for transportation applications », *Journal of Power Sources*, vol. 363, p. 34-43, sept. 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.07.005.
- [112] Y. Wu *et al.*, « Recent advances in potassium-ion hybrid capacitors: Electrode materials, storage mechanisms and performance evaluation », *Energy Storage Materials*, vol. 41, p. 108-132, oct. 2021, doi: 10.1016/j.ensm.2021.05.045.
- [113] J. Zhou et S. Guo, « Carbon-based anode materials for potassium-ion batteries: From material, mechanism to performance », *SmartMat*, vol. 2, n° 2, p. 176-201, 2021, doi: 10.1002/smm2.1042.
- [114] S. Liu, L. Kang, J. Zhang, S. C. Jun, et Y. Yamauchi, « Carbonaceous Anode Materials for Non-aqueous Sodium- and Potassium-Ion Hybrid Capacitors », *ACS Energy Lett.*, vol. 6, n° 11, p. 4127-4154, nov. 2021, doi: 10.1021/acsenergylett.1c01855.
- [115] T. Li, H. Zhao, C. Li, W. Yu, Y. Shi, et R. Wang, « Recent progress and prospects in anode materials for potassium-ion capacitors », *New Carbon Materials*, vol. 36, n° 2, p. 253-277, avr. 2021, doi: 10.1016/S1872-5805(21)60019-7.
- [116] Y. Luan *et al.*, « Nitrogen and Phosphorus Dual-Doped Multilayer Graphene as Universal Anode for Full Carbon-Based Lithium and Potassium Ion Capacitors », *Nano-Micro Lett.*, vol. 11, n° 1, p. 30, déc. 2019, doi: 10.1007/s40820-019-0260-6.
- [117] X. Hu, Y. Liu, J. Chen, L. Yi, H. Zhan, et Z. Wen, « Fast Redox Kinetics in Bi-Heteroatom Doped 3D Porous Carbon Nanosheets for High-Performance Hybrid Potassium-Ion Battery Capacitors », *Advanced Energy Materials*, vol. 9, n° 42, p. 1901533, 2019, doi: 10.1002/aenm.201901533.
- [118] L. Fan, K. Lin, J. Wang, R. Ma, et B. Lu, « A Nonaqueous Potassium-Based Battery–Supercapacitor Hybrid Device », *Advanced Materials*, vol. 30, n° 20, p. 1800804, mai 2018, doi: 10.1002/adma.201800804.
- [119] Z. Xu *et al.*, « Direct Structure-Performance Comparison of All-Carbon Potassium and Sodium Ion Capacitors », *Adv Sci (Weinh)*, vol. 6, n° 12, p. 1802272, juin 2019, doi: 10.1002/advs.201802272.
- [120] X. Liu *et al.*, « Exploration in materials, electrolytes and performance towards metal ion (Li, Na, K, Zn and Mg)-based hybrid capacitors: A review », *Nano Energy*, vol. 86, p. 106070, août 2021, doi: 10.1016/j.nanoen.2021.106070.
- [121] Z. Zhang, Y. Lai, J. Li, et Y. Liu, « Electrochemical behavior of wound supercapacitors with propylene carbonate and acetonitrile based nonaqueous electrolytes », *J. Cent. South Univ. Technol.*, vol. 16, n° 2, p. 247-252, avr. 2009, doi: 10.1007/s11771-009-0042-2.
- [122] Z. Chabrak, A. De Bernardinis, P. Venet, et R. Lallemand, « Lithium-Ion Capacitors: Characterization and Modeling at Both High and Low Temperatures », mai 2019.
- [123] W. Liu, X. Yan, J. Lang, et Q. Xue, « Effects of concentration and temperature of EMIMBF₄/acetonitrile electrolyte on the supercapacitive behavior of graphene nanosheets », *J. Mater. Chem.*, vol. 22, n° 18, p. 8853-8861, avr. 2012, doi: 10.1039/C2JM15537K.
- [124] L. Chen, H. Wu, X. Ai, Y. Cao, et Z. Chen, « Toward wide-temperature electrolyte for lithium-ion batteries », *Battery Energy*, vol. 1, n° 2, p. 20210006, 2022, doi: 10.1002/bte2.20210006.
- [125] X. Guo *et al.*, « The influence of electrode matching on capacity decaying of hybrid lithium ion capacitor », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 845, p. 84-91, juill. 2019, doi: 10.1016/j.jelechem.2019.05.046.
- [126] A. Shellikeri *et al.*, « Hybrid lithium-ion capacitor with LiFePO₄/AC composite cathode – Long term cycle life study, rate effect and charge sharing analysis », *Journal of Power Sources*, vol. 392, p. 285-295, juill. 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.05.002.
- [127] S. R. Sivakkumar et A. G. Pandolfo, « Evaluation of lithium-ion capacitors assembled with pre-lithiated graphite anode and activated carbon cathode », *Electrochimica Acta*, vol. 65, p. 280-287, mars 2012, doi: 10.1016/j.electacta.2012.01.076.

- [128] H. Luo *et al.*, « Cocoon Silk-Derived, Hierarchically Porous Carbon as Anode for Highly Robust Potassium-Ion Hybrid Capacitors », *Nano-Micro Lett.*, vol. 12, n° 1, p. 113, mai 2020, doi: 10.1007/s40820-020-00454-w.
- [129] H. D. Pham, K. Mahale, T. M. L. Hoang, S. G. Mundree, P. Gomez-Romero, et D. P. Dubal, « Dual Carbon Potassium-Ion Capacitors: Biomass-Derived Graphene-like Carbon Nanosheet Cathodes », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, n° 43, p. 48518-48525, oct. 2020, doi: 10.1021/acsami.0c12379.
- [130] E. C. Cengiz, J. Rizell, M. Sadd, A. Matic, et N. Mozshukhina, « Review—Reference Electrodes in Li-Ion and Next Generation Batteries: Correct Potential Assessment, Applications and Practices », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 168, n° 12, p. 120539, déc. 2021, doi: 10.1149/1945-7111/ac429b.
- [131] X. Wu, Z. Jian, Z. Li, et X. Ji, « Prussian white analogues as promising cathode for non-aqueous potassium-ion batteries », *Electrochemistry Communications*, vol. 77, p. 54-57, avr. 2017, doi: 10.1016/j.elecom.2017.02.012.
- [132] Y. Kim, C. Jo, J. Lee, C. W. Lee, et S. Yoon, « An ordered nanocomposite of organic radical polymer and mesocellular carbon foam as cathode material in lithium ion batteries », *J. Mater. Chem.*, vol. 22, n° 4, p. 1453-1458, déc. 2011, doi: 10.1039/C1JM15053G.
- [133] B. Scrosati et J. Garche, « Lithium batteries: Status, prospects and future », *Journal of Power Sources*, vol. 195, n° 9, p. 2419-2430, mai 2010, doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.11.048.
- [134] P. Azaïs, « De la recherche à l'industrialisation des supercondensateurs (HDR) ». 2014.
- [135] J. Zhao, X. Zou, Y. Zhu, Y. Xu, et C. Wang, « Electrochemical Intercalation of Potassium into Graphite », *Advanced Functional Materials*, vol. 26, n° 44, p. 8103-8110, 2016, doi: 10.1002/adfm.201602248.
- [136] H. Wang, D. Zhai, et F. Kang, « Solid electrolyte interphase (SEI) in potassium ion batteries », *Energy Environ. Sci.*, vol. 13, n° 12, p. 4583-4608, 2020, doi: 10.1039/D0EE01638A.
- [137] Z.-G. Wu *et al.*, « Synthesis of a novel tunnel Na_{0.5}K_{0.1}MnO₂ composite as a cathode for sodium ion batteries », *RSC Adv.*, vol. 6, n° 59, p. 54404-54409, juin 2016, doi: 10.1039/C6RA09707C.
- [138] S. U. Yoon, H. Kim, H.-J. Jin, et Y. S. Yun, « Effects of fluoroethylene carbonate-induced solid-electrolyte-interface layers on carbon-based anode materials for potassium ion batteries », *Applied Surface Science*, vol. 547, p. 149193, mai 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.149193.
- [139] Y. Betancur, D. López, J. Feng, Z.-Y. Du, et W.-Y. Li, « Influence of potassium carbonate catalysis and pre-treatment atmosphere on the textural, structural, and chemical properties of high and low rank coals blended with biomass and their reactivity under conventional and oxy-combustion processes », *Energy*, vol. 220, p. 119602, avr. 2021, doi: 10.1016/j.energy.2020.119602.
- [140] R. Tatara *et al.*, « The Effect of Electrode-Electrolyte Interface on the Electrochemical Impedance Spectra for Positive Electrode in Li-Ion Battery », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, n° 3, p. A5090, nov. 2018, doi: 10.1149/2.0121903jes.
- [141] H. D. Asfaw et A. Kotronia, « A polymeric cathode-electrolyte interface enhances the performance of MoS₂-graphite potassium dual-ion intercalation battery », *Cell Reports Physical Science*, vol. 3, n° 1, p. 100693, janv. 2022, doi: 10.1016/j.xcrp.2021.100693.
- [142] K. Crompton, « Delayed Rapid Anode Potential Decrease During Fixed Resistive Load Overdischarge of LiFePO₄/Graphite Lithium-Ion Cells », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 167, avr. 2020, doi: 10.1149/1945-7111/ab8730.
- [143] L. Caracciolo, L. Madec, et H. Martinez, « XPS Analysis of K-based Reference Compounds to Allow Reliable Studies of Solid Electrolyte Interphase in K-ion Batteries », *ACS Applied Energy Materials*, vol. 4, n° 10, p. 11693-11699, oct. 2021, doi: 10.1021/acsaem.1c02400.
- [144] F. Yuan *et al.*, « Key Factor Determining the Cyclic Stability of the Graphite Anode in Potassium-Ion Batteries », *ACS Nano*, vol. 16, n° 8, p. 12511-12519, août 2022, doi: 10.1021/acsnano.2c03955.
- [145] Y. Liu, B. Soucaze-Guillous, P.-L. Taberna, et P. Simon, « Understanding of carbon-based supercapacitors ageing mechanisms by electrochemical and analytical methods », *Journal of Power Sources*, vol. 366, p. 123-130, oct. 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.08.104.
- [146] N. E. Galushkin, N. N. Yazvinskaya, et D. N. Galushkin, « Mechanism of Gases Generation during Lithium-Ion Batteries Cycling », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, n° 6, p. A897, mars 2019, doi: 10.1149/2.0041906jes.
- [147] P. Azaïs *et al.*, « Causes of supercapacitors ageing in organic electrolyte », *Journal of Power Sources*, vol. 171, n° 2, p. 1046-1053, sept. 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.07.001.
- [148] M.-E. Yvenat, B. Chavillon, E. Mayousse, F. Perdu, et P. Azaïs, « Development of an Adequate Formation Protocol for a Non-Aqueous Potassium-Ion Hybrid Supercapacitor (KIC) through the Study of the Cell Swelling Phenomenon », *Batteries*, vol. 8, n° 10, Art. n° 10, oct. 2022, doi: 10.3390/batteries8100135.
- [149] F. German *et al.*, « Influence of temperature and upper cut-off voltage on the formation of lithium-ion cells », *Journal of Power Sources*, vol. 264, p. 100-107, oct. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.04.071.
- [150] C. Huang, K. Huang, H. Wang, S. Liu, et Y. Zeng, « The effect of solid electrolyte interface formation conditions on the aging performance of Li-ion cells », *J Solid State Electrochem*, vol. 15, n° 9, p. 1987-1995, sept. 2011, doi: 10.1007/s10008-010-1219-1.
- [151] S. J. An, J. Li, Z. Du, C. Daniel, et D. L. Wood, « Fast formation cycling for lithium ion batteries », *Journal of Power Sources*, vol. 342, p. 846-852, févr. 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.01.011.
- [152] D. L. Wood, J. Li, et S. J. An, « Formation Challenges of Lithium-Ion Battery Manufacturing », *Joule*, vol. 3, n° 12, p. 2884-2888, déc. 2019, doi: 10.1016/j.joule.2019.11.002.

- [153] I. Rubio Lopez, M. J. Lain, et E. Kendrick, « Optimisation of Formation and Conditioning Protocols for Lithium-Ion Electric Vehicle Batteries », *Batteries & Supercaps*, vol. 3, n° 9, p. 900-909, 2020, doi: 10.1002/batt.202000048.
- [154] C. Mao *et al.*, « Balancing formation time and electrochemical performance of high energy lithium-ion batteries », *Journal of Power Sources*, vol. 402, p. 107-115, oct. 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.09.019.
- [155] H. A. Andreas, « Self-Discharge in Electrochemical Capacitors: A Perspective Article », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, n° 5, p. A5047-A5053, 2015, doi: 10.1149/2.0081505jes.
- [156] M. Berthault, « Etude de la dynamique du lithium dans un système électrochimique Li-ion par traçage isotopique en combinant les spectrométries RMN et ToF-SIMS », p. 175.
- [157] J. R. Miller et S. Butler, « Measurement of gas pressure in packaged electric double layer capacitors », *Journal of Power Sources*, vol. 509, p. 230366, oct. 2021, doi: 10.1016/j.jpowsour.2021.230366.
- [158] P. Kurzweil, B. Frenzel, et R. Gallay, « Capacitance Characterization Methods and Ageing Behaviour of Supercapacitors », p. 12.
- [159] X. Sun *et al.*, « Leakage current and self-discharge in lithium-ion capacitor », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 850, p. 113386, oct. 2019, doi: 10.1016/j.jelechem.2019.113386.
- [160] J. S. Edge *et al.*, « Lithium ion battery degradation: what you need to know », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 23, n° 14, p. 8200-8221, avr. 2021, doi: 10.1039/D1CP00359C.
- [161] I. S. Ike, I. Sigalas, et S. Iyuke, « Understanding performance limitation and suppression of leakage current or self-discharge in electrochemical capacitors: a review », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, n° 2, p. 661-680, déc. 2015, doi: 10.1039/C5CP05459A.
- [162] E. Iwama *et al.*, « High-voltage operation of Li₄Ti₅O₁₂/AC hybrid supercapacitor cell in carbonate and sulfone electrolytes: Gas generation and its characterization », *Electrochimica Acta*, vol. 301, avr. 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2019.01.088.
- [163] S. C. Moldoveanu, « Chapter 14 - Pyrolysis of Various Derivatives of Carboxylic Acids », in *Pyrolysis of Organic Molecules (Second Edition)*, S. C. Moldoveanu, Éd. Elsevier, 2019, p. 635-696. doi: 10.1016/B978-0-444-64000-0.00014-7.
- [164] M. Zhu *et al.*, « Chemical and electrochemical ageing of carbon materials used in supercapacitor electrodes », *Carbon*, vol. 46, n° 14, p. 1829-1840, nov. 2008, doi: 10.1016/j.carbon.2008.07.025.
- [165] G. Bridgewater, M. J. Capener, J. Brandon, M. J. Lain, M. Copley, et E. Kendrick, « A Comparison of Lithium-Ion Cell Performance across Three Different Cell Formats », *Batteries*, vol. 7, n° 2, Art. n° 2, juin 2021, doi: 10.3390/batteries7020038.
- [166] « Z-folding, a technique that ensures the safety of SK Innovation's batteries », *SK Innovation Newsroom*, 9 juillet 2021. <https://skinnonews.com/global/archives/6216> (consulté le 13 septembre 2022).
- [167] J. Cannarella et C. B. Arnold, « Stress evolution and capacity fade in constrained lithium-ion pouch cells », *Journal of Power Sources*, vol. 245, p. 745-751, janv. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.06.165.