

Vieillessement de supercondensateurs hybrides (LIC) en cyclage de courant et température négative

Zeineb CHABRAK PAYET⁽¹⁾, Pascal VENET⁽²⁾, Alexandre DE BERNARDINIS⁽¹⁾ et Richard LALLEMAND⁽¹⁾

(1) SATIE, Univ Gustave Eiffel, IFSTTAR, F-78000 Versailles, France

(2) Laboratoire Ampère UMR CNRS 5005, Univ de Lyon, F-69100 Villeurbanne France

RÉSUMÉ – Depuis quelques années, le LIC (Lithium Ion Capacitor) suscite un fort intérêt grâce à l'originalité de sa conception et à ses fonctionnalités, mélange entre celles d'un supercondensateur et d'une batterie Li-ion. De ce fait, les recherches n'ont arrêté de se multiplier autour de ce composant de stockage, tout en restant limitées dans les températures de fonctionnement positives et des cycles souvent à courant constant. L'originalité de ce travail porte sur l'étude du comportement du composant LIC avec des contraintes de température ambiante négative et un cycle de courant équivalent à celui d'un alerno-démarrreur d'une voiture hybride. Les résultats sont analysés afin d'interpréter les mécanismes de vieillissement avancés qui interviennent dans la cellule LIC pour des températures de vieillissement à -10°C et à -30°C .

Mots-clés – Lithium Ion Capacitor, système de stockage d'énergie, vieillissement, température négative, cyclage

1. INTRODUCTION

La quête continue aux nouveaux éléments de stockage de l'énergie électrique a fait émerger depuis quelques années un nouveau composant, le lithium-ion capacitor (LIC) ou supercondensateur hybride, qui suscite un grand intérêt de recherche dû à ses caractéristiques uniques. Le LIC est issu d'une association d'une électrode en graphite, le matériau le plus utilisé comme électrode négative d'une batterie lithium-ion (LIB) [1] et d'une électrode en carbone actif identique aux électrodes du supercondensateur (SC). Les deux électrodes baignent dans un électrolyte contenant du sel LiPF_6 , source d'ions lithium, c'est l'électrolyte le plus répandu dans les batteries lithium-ion. Cette hybridation confère au LIC un mélange entre les caractéristiques de la batterie et du supercondensateur [2] ainsi que des nouvelles caractéristiques uniques. En conséquence de cette hybridation, le LIC voit sa densité d'énergie augmenter par rapport au SC tout en conservant une très grande densité de puissance et une longue durée de vie.

Pour caractériser entièrement ce nouvel élément de stockage d'énergie, différentes études ont été menées, visant à mieux comprendre son fonctionnement et ses mécanismes internes. La grande majorité de ces travaux de recherche relèvent du domaine de l'électrochimie visant à améliorer la composition interne des cellules fabriquées au niveau des laboratoires afin d'optimiser constamment leurs performances. Dans le domaine électrique, les travaux ne sont pas encore très nombreux. Parmi eux se trouvent des références portant sur des caractérisations électrochimiques [3], des modèles électriques fréquentiels [2] et thermiques [4] et des essais de vieillissement calendaire [5] et en cyclage [6]. Les études sont généralement effectuées à haute température afin d'accélérer les essais de vieillissement. Les investigations à températures négatives sont très rarement rencontrées dans la littérature, les seules connues se concentrent uniquement sur la caractérisation des cellules neuves avec des vieillissements de courtes durées [7] ou à 0°C comme température minimale [8, 9], où les détériorations sont moins prononcées qu'à haute température.

Ainsi, nos travaux approfondissent les recherches sur cet aspect, avec des essais de vieillissement alternants des phases de

cyclage et de repos à des températures ambiantes négatives de -10°C et -30°C , afin de cerner le comportement des cellules LIC dans des conditions hivernales pour un cycle d'alerno-démarrreur de voiture hybride. Il est connu que les batteries lithium-ion supportent très mal les températures négatives [10] et développent des mécanismes de dégradation propres à ces températures [11], alors que les supercondensateurs, eux, restent plus stables [12] et sont très peu affectés par les conditions extrêmes. Le but de notre étude est alors de déterminer le comportement des LIC par rapport aux batteries et aux supercondensateurs dans ces conditions de vieillissement ainsi que d'essayer de déterminer les processus internes qui ont lieu pendant ce type de cyclage combiné avec des repos et comparer les résultats avec des résultats de la littérature qui traitent du vieillissement des LIC à haute température (40°C) [6].

Cet article se divise en trois parties : une première nécessaire à la compréhension des processus de vieillissement détaille la composition interne du LIC et le mouvement des ions, une deuxième décrit les manipulations expérimentales et une dernière expose les résultats et les interprétations du vieillissement en cyclage et température négative des cellules LIC, d'abord en comparant les deux vieillissements avec le même cycle de courant, ensuite en comparant ces résultats obtenus avec ceux de la littérature.

2. COMPOSITION INTERNE DE LA CELLULE

Les lithium-ion capacitors (LIC) étudiés dans cet article se composent de deux électrodes différentes, une électrode positive en carbone actif et une électrode négative en graphite. L'électrolyte utilisé est un électrolyte organique composé d'un mélange de molécules de carbonates d'alkyle dans lequel se dissout un sel contenant des ions lithium. Le sel utilisé est le LiPF_6 .

Étant donné que le vieillissement des cellules électrochimiques est fortement lié à la mobilité des ions dans l'électrolyte et à l'interface avec les électrodes, il est nécessaire de reprendre la description des positions des ions dans la cellule aux trois tensions caractéristiques : la tension minimale 2.2V, la tension neutre à l'état neuf et à température positive 3V et la tension maximale 3.8V. Cette description, illustrée sur la figure 1, a déjà été détaillée dans la littérature [13] et elle se résume comme suit, pour une température ambiante de 25°C :

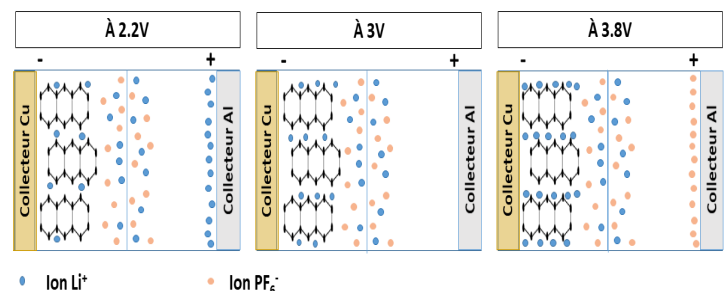


Fig. 1. Position des ions sur les électrodes aux trois tensions caractéristiques

- À 2.2V, la cellule est à son état de charge le plus faible, l'électrode négative en graphite est alors très faiblement lithiée avec un potentiel d'électrode par rapport à celui d'une électrode en lithium (vs Li/Li⁺) maximal. Les ions Li⁺ sont adsorbés à la surface de l'électrode positive en carbone actif.
- À 3V, la cellule est à son état neutre, aucun ion ne se trouve à l'interface de l'électrode positive et l'électrode négative est moyennement lithiée.
- À 3.8V, la cellule est à son état de charge maximal, l'électrode en graphite est fortement lithiée, son potentiel vs Li/Li⁺ est alors très faible. Sur l'électrode positive, ce sont les ions PF₆⁻ issus de la décomposition du sel LiPF₆ et présents dans l'électrolyte qui sont adsorbés afin de former la double couche électrique.

Cependant, cette disposition des ions est fortement liée à la température extérieure et au vieillissement.

Si à l'électrode négative en graphite seuls les ions lithium peuvent s'intercaler et se désintercaler liant la capacité de l'électrode à la vitesse de diffusion des ions, sur l'électrode positive en carbone actif, deux types d'ions peuvent être adsorbés. L'adsorption des ions étant fortement dépendante des pores du carbone et de leur rayon, la taille des ions adsorbés est alors très importante. En effet, la surface du carbone est poreuse, résultat de son activation, augmentant la surface active du carbone et donc la capacité de la cellule. Seulement, ils sont constitués entre autres de micropores, facilement sujets au bouchage et moins accessibles pour les ions de grande taille. Pour cela, il est nécessaire de considérer la taille des ions adsorbés sur l'électrode positive, comme étant une donnée importante pour la suite. Les cations Li⁺ sont des ions de très petite taille 76pm alors que les anions PF₆⁻ ont une taille plus grande de 254pm. Or, les cations Li⁺ lorsqu'ils sont dans l'électrolyte, ne restent pas libres et sont entourés d'une couche de solvation formée de molécules de solvant qu'ils gardent majoritairement lorsqu'ils sont adsorbés à la surface de l'électrode positive, augmentant ainsi leur taille à 400pm [14]. De ce fait, dès que les pores du carbone actif ont une taille plus petite ou qu'ils sont bouchés, ils deviennent rapidement inaccessibles aux ions lithium solvatés.

En conséquence, la disposition des ions en fonction de la tension provoque une capacité non monotone, en forme de V, centrée autour d'un minimum à 3V, à 25°C (cf. figure 2). Cette capacité qui varie en fonction de la tension est d'une grande importance dans la compréhension des mécanismes de vieillissement.

À -10°C, la courbe de la capacité en fonction de la tension commence à perdre sa forme en V et le minimum, donc la tension neutre, n'est plus à 3V (cf. figure 2) et se décale alors entre 2.2V et 3V. Ceci conduit à ce que la disposition des ions à 2.2V et à 3.8V ne change pas, contrairement à celle à 3V, où l'électrode positive n'est plus vide d'ions, mais des anions PF₆⁻ y sont maintenant adsorbés. À -30°C, la courbe de C_{LIC}=f(V) perd complètement sa forme en V et devient monotone, faisant ainsi glisser la tension neutre à une tension inférieure ou égale à 2.2V, donc sur toute la gamme de tension, il n'y a plus que les anions PF₆⁻ qui sont adsorbés sur l'électrode positive. La figure 2 montre la différence entre les courbes C_{LIC}=f(V) pour les trois températures de mesure, les mesures sont effectuées sur une même cellule LIC.

Il est aussi important de préciser que la capacité du LIC est majoritairement liée à son électrode positive en carbone actif. En effet, la capacité de l'électrode en graphite étant très grande, la mise en série des deux électrodes permet de négliger la capacité de cette dernière selon les équations 1 et 2.

$$\frac{1}{C_{LIC}} = \frac{1}{C_-} + \frac{1}{C_+} \quad (1)$$

$$C_- \gg C_+$$

$$C_{LIC} \approx C_+ \quad (2)$$

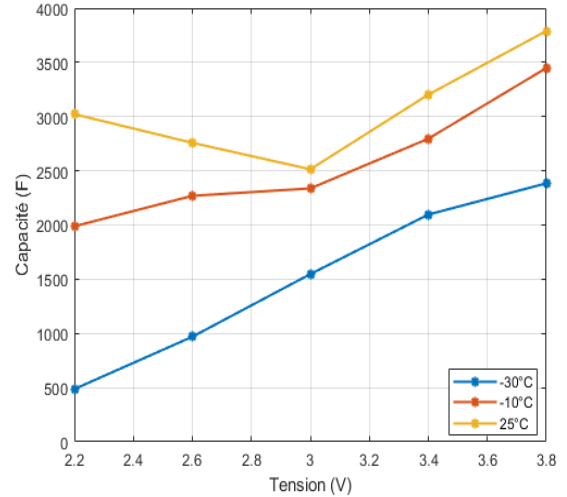


Fig. 2. Courbes de $C = f(V)$ à 25°C, -10°C et -30°C pour des LIC à l'état neuf

avec C_{LIC} la capacité du LIC, C_- la capacité de l'électrode négative et C_+ la capacité de l'électrode positive.

3. CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Le vieillissement dans ce travail est appliqué sur neuf cellules commerciales de LIC ULTIMO 3300F LR Prismatic provenant du fabricant JM Energy, dont les caractéristiques sont détaillées dans le tableau 1.

Trois cellules pour chaque essai sont mises en série puis placées dans une chambre thermique différente avec une consigne de température ambiante constante de -10°C et -30°C. Ensuite, elles sont reliées à un banc de puissance fabriqué au sein du laboratoire et dédié au vieillissement des supercondensateurs, qui permet de fournir les profils de courant fort imposé, en charge et en décharge.

Grandeur	Ultimo 3300F LR
Température	-30°C...70°C
Tension	2.2V...3.8 V
Capacité	3300 F
Résistance à 1kHz	0.7 mΩ

Tableau 1. Caractéristiques des LIC utilisés

Le profil de cyclage alterné choisi comprend deux types de cycles, présentés sur les figures 3 et 4. Il est appliqué pour 6 cellules, trois pour chaque température. Pour les trois derniers LIC, un cyclage continu avec une température ambiante de -10°C est appliqué, sans aucune phase de repos.

- Macro-cycle de température (figure 3) : comme la température des cellules augmente d'une manière assez importante à cause de la résistance interne lorsqu'un courant significatif leur est appliqué, il est difficile de faire vieillir les cellules à température interne négative tout en appliquant des cycles de courant significatif sans interruption. Ainsi, une alternance entre une phase de cyclage d'une heure suivie d'une phase de repos d'une heure a été choisie, ce qui correspond à un macro-cycle de température. Ainsi, la température des cellules LIC varie entre -10°C ou -30°C au repos et une température positive en cyclage lorsque le courant est appliqué.

- Cycle de courant (figure 4) : afin de donner un sens applicatif aux essais, un cycle de courant d'alternodémarrage a été choisi pour le vieillissement [15]. Ce cycle dynamique, d'une durée de 97s, comprend une phase de charge entière de la tension minimale à la tension maximale à un courant de 200A, suivie de deux

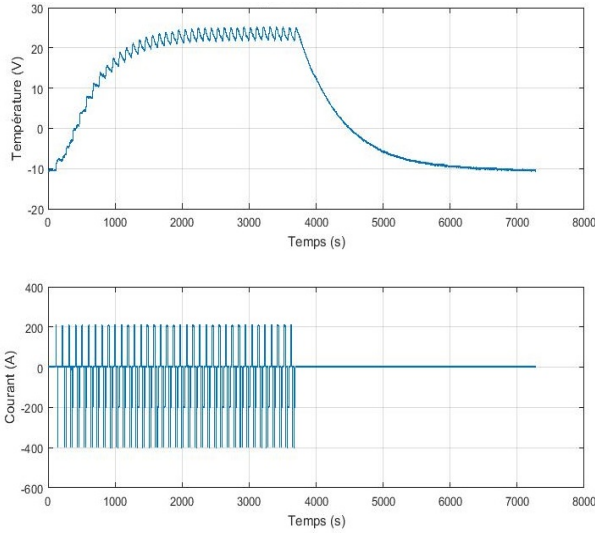


Fig. 3. Macro-cycle de température (37 cycles de courant suivis d'une heure de repos), exemple pour le cyclage à -10°C

pics de décharge à -400A puis une décharge entière à -200A.

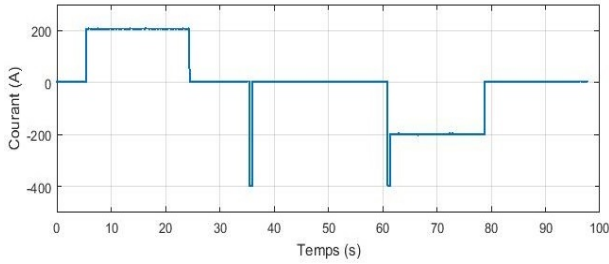


Fig. 4. Cycle de courant utilisé pour les tests

Le suivi de l'évolution des paramètres internes du LIC au cours du vieillissement, plus précisément sa capacité C_{LIC} et sa résistance série R_{LIC} , se fait à l'aide des mesures fréquentielles d'impédance (electrochemical impedance spectroscopy EIS) en utilisant un impédancemètre de la marque Zahner PP240. La fréquence varie entre 10mHz et 100kHz avec un mode galvanostatique et un courant sinusoïdal de valeur maximale 5A. Les mesures sont effectuées périodiquement, lors de période de repos, à la température constante de vieillissement, aux trois tensions caractéristiques de 2.2V, 3V et 3.8V pour chaque cellule LIC individuellement. De plus, le suivi temporel est effectué en ligne, avec l'enregistrement permanent de la tension, du courant ainsi que de la température des cellules, mesurée avec un thermocouple de type K installé sur le boîtier de chaque cellule.

4. RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS

Le suivi du vieillissement des cellules LIC est basé sur l'évolution de ses paramètres internes, principalement la capacité C_{LIC} et la résistance série R_{LIC} . Ces valeurs sont issues des mesures de spectroscopie d'impédance effectuées tout au long du vieillissement, suivant les équations 3 et 4, prises à la fréquence minimale f de mesure de 10mHz. Les mesures fréquentielles sont effectuées aux trois tensions caractéristiques des LIC, à savoir 2.2V, 3V et 3.8V.

$$R_{LIC} = Re(Z_{LIC}) \quad (3)$$

$$C_{LIC} = \frac{-1}{2\pi \cdot f \cdot Im(Z_{LIC})} \quad (4)$$

Z_{LIC} est le module de l'impédance mesurée du LIC, $Re(Z_{LIC})$ et $Im(Z_{LIC})$ sa partie réelle et imaginaire.

Afin de comparer le vieillissement entre les trois tensions, la capacité est normalisée par rapport à la valeur initiale de capacité mesurée à l'état neuf suivant l'équation 5. Le même calcul est effectué pour la résistance, suivant l'équation 6.

$$C_{LICnorm}\% = \frac{C_{LICi}}{C_{LICinit}} * 100 \quad (5)$$

$$R_{LICnorm}\% = \frac{R_{LICi}}{R_{LICinit}} * 100 \quad (6)$$

avec $C_{LICnorm}$ la capacité normalisée, C_{LICi} la capacité mesurée après i cycles de courant et $C_{LICinit}$ la capacité initiale. $R_{LICnorm}$ est la résistance normalisée, R_{LICi} la résistance mesurée après i cycles de courant et $R_{LICinit}$ la résistance initiale.

4.1. Comparaison entre le cyclage continu et le cyclage alterné

Afin d'illustrer la différence entre un vieillissement où la température ambiante est négative (-10°C), mais l'application du courant est continue, donc la température interne des LIC est toujours positive, et le vieillissement avec un cyclage alterné, comme expliqué dans le paragraphe §3, une comparaison des taux de dégradation de la capacité et de la résistance interne est montrée sur les figures 5 et 6. Le cyclage en continu ayant été arrêté après seulement 8000 cycles de courant, la comparaison est limitée à cet intervalle. Les tests ont été effectués sur trois cellules, mais les résultats présentés sont une moyenne des taux de dégradations des trois LIC de chaque test pour chaque tension de mesure.

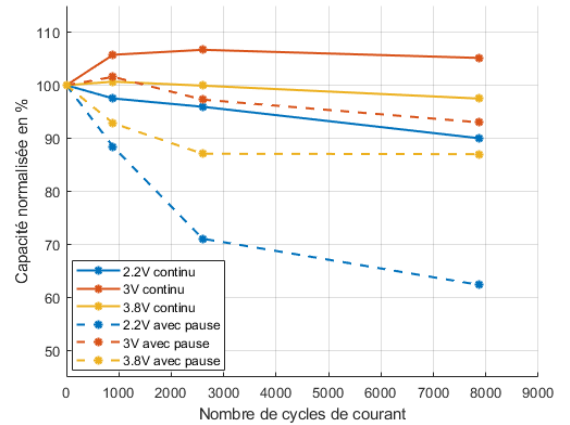


Fig. 5. Comparaison entre la capacité mesurée en cyclage continu et alterné

On observe une différence importante dans les taux de dégradations de C_{LIC} et de R_{LIC} entre les deux types de cyclage. La raison de cette différence est la baisse régulière de la température des LIC en cyclage alterné jusqu'à -10°C après chaque période d'arrêt du courant, alors que la température des LIC en cyclage continu reste toujours constante et égale à 25°C. Ainsi, il n'y a pas de vieillissement significatif dans ce cas, car la température reste positive. Pour cela, ce test de cyclage a été arrêté.

La comparaison des deux types de tests prouve l'existence de processus de vieillissement spécifiques aux températures négatives qui ne peuvent être observés si la température des LIC reste constante et positive, même à une température ambiante externe négative. Plus particulièrement, c'est la phase de charge à température négative qui induit des endommagements aux LIC [16], similaires aux résultats observés pour des batteries lithium-ion [17].

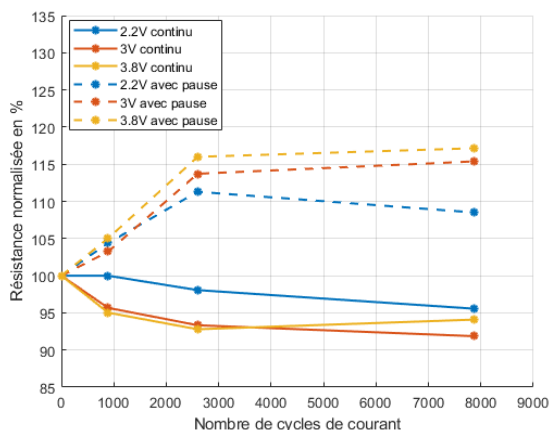


Fig. 6. Comparaison entre la résistance mesurée en cyclage continu et alterné

4.2. Évolution des paramètres internes C_{LIC} et R_{LIC} en vieillissement alterné

Le vieillissement à -10°C ayant été commencé bien avant celui à -30°C , il est utilisé comme référence. Il a été arrêté après 4524h de cyclage alterné incluant les phases de courant et celles de repos. Au total, plus de 83700 cycles de courant ont été appliqués aux LICs. Durant cette période, le cyclage a dû être interrompu à deux reprises (mentionnées avec les deux traits verticaux sur les figures 7 et 12) parfois avec une augmentation de la température de la chambre thermique. Ces arrêts ont induit des régénérations des performances dues aux caractères réversibles de certains mécanismes de vieillissement. Le cyclage à -30°C est quant à lui toujours en cours, 30000 cycles de courant ont été appliqués jusqu'à présent.

Les résultats présentés dans les parties suivantes représentent une moyenne calculée pour les trois cellules LICs testées pour chaque température ambiante appliquée.

4.2.1. Évolution de la capacité à 10 mHz

La figure 7 illustre l'évolution de la capacité en fonction du nombre de cycles de courant pour le vieillissement à -10°C . Il est clair sur la figure que la capacité subit une forte chute au début du vieillissement puis se stabilise au fur et à mesure de son avancement. Cette chute dépend de la tension de mesure. Elle est assez importante à 2.2V où la capacité perd en moyenne plus de 40% de sa valeur initiale après seulement 10000 cycles. La dégradation la moins importante est observée à la tension de 3.8V. À -30°C , cette dégradation est encore plus prononcée. Sur la figure 8, on peut voir qu'après 10000 cycles de courant, les cellules LIC ont déjà perdu en moyenne 60% de leur capacité initiale à 2.2V et plus de 30% à 3V. L'évolution de la capacité à 3.8V est quant à elle très faible, de l'ordre de 5%. De là, on peut penser que les mécanismes de vieillissement à 2.2V et à 3V peuvent être identiques aux deux températures, alors qu'à 3.8V, un changement de mécanisme a peut-être lieu.

À températures négatives de -10°C et -30°C et contrairement aux positives, l'électrode négative joue un rôle important dans la polarisation des électrodes et en conséquence dans la tension de la cellule LIC [4].

En faisant l'hypothèse que ce sont les mêmes espèces chimiques qui sont adsorbées à la surface de l'électrode positive aux trois tensions de mesure à partir de la courbe monotone de C en fonction de la tension (cf. §2, figure 2), on ne peut plus considérer la taille des ions pour expliquer le vieillissement comme c'est le cas à 40°C [6].

L'évolution de la capacité en fonction du nombre de cycles de courant appliqués peut être divisée en deux parties. Une dégradation exponentielle rapide et importante au tout début

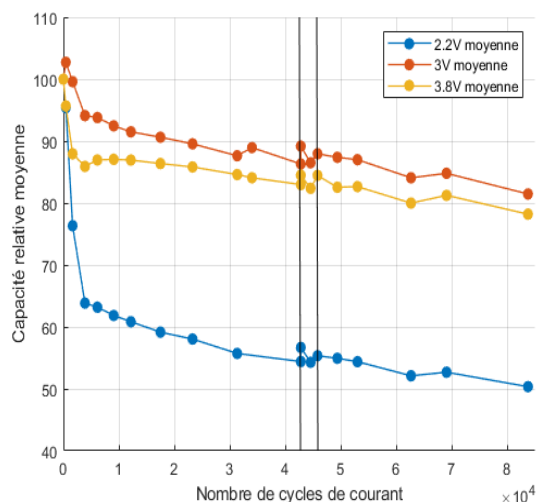


Fig. 7. Évolution de la capacité moyenne au cours du vieillissement à -10°C

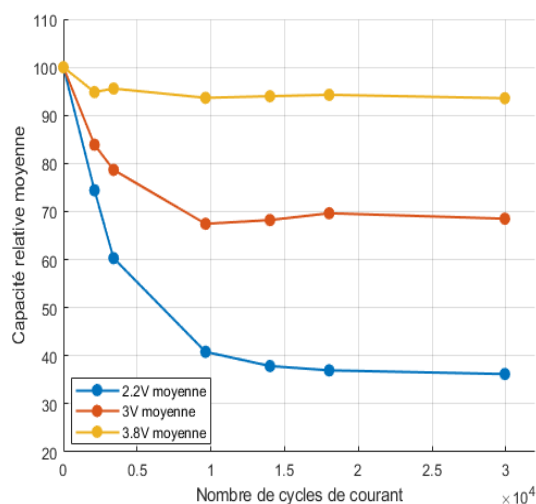


Fig. 8. Évolution de la capacité moyenne au cours du vieillissement à -30°C

du cyclage, suivie d'une phase de décroissance stable et lente. Comme indiqué dans le §2, la valeur de la capacité est proche de celle de l'électrode positive donc sa variation est aussi semblable à celle de cette électrode. La première phase a déjà été observée pour les supercondensateurs classiques. Elle est appelée la phase de brûlage [18] et elle est liée aux réactions rapides qui peuvent survenir entre les groupes fonctionnels, existants à la surface du carbone actif et instables dans la fenêtre de potentiel de fonctionnement du LIC, et l'électrolyte. Ceci est d'autant plus vrai qu'un électrolyte organique, comme c'est le cas pour le LIC, peut accélérer et augmenter ces réactions [19]. Le charbon actif est un matériau poreux, les pores étant le résultat de l'activation du carbone. Les méthodes de fabrication utilisées engendrent la présence de groupes fonctionnels qui se posent à la surface du carbone et peuvent réagir avec les éléments de l'électrolyte [14]. Les produits de ces réactions sont alors déposés aux entrées des pores, ce qui les bouche et empêche les ions d'y accéder. Ce mécanisme de vieillissement est aussi retrouvé pour les LIC ayant subi des cyclages à haute température [6].

Ce bouchage de pore affecte d'autant plus les LIC quand les ions adsorbés sur l'électrode positive ont un grand rayon, comme pour les ions lithium solvatés. Cependant, dans les conditions des mesures EIS à températures négatives de -10°C et -30°C , et après seulement quelques heures de cyclage, seuls

les anions PF_6^- sont adsorbés sur l'électrode positive à toutes les tensions.

Pour 3V et 3.8V, les deux tests ne montrent pas les mêmes tendances d'évolution, où à -10°C l'évolution de C aux deux tensions est très proche et moins importante à 3V alors que à -30°C , l'évolution à 3.8V est la plus faible alors que celle à 3V est assez importante. Ceci venir du fait que la tension neutre n'est pas à la même tension pour les deux tests. A -10°C , cette tension se situe au début entre 2.2V et 3V donc à 3V, il y a moins d'ions PF_6^- qui sont adsorbés sur l'électrode positive qu'à -30°C où la tension neutre est dès le départ inférieure ou égale à 2.2V.

Sur tout l'intervalle de tension de fonctionnement des LIC, un mécanisme spécifique aux températures négatives peut être la cause de la perte de la capacité, connu sous le nom de "lithium plating", un dépôt de lithium solide sur la surface de l'électrode négative qui empêche les ions lithium d'accéder et de diffuser dans cette électrode. Ce mécanisme de vieillissement est très répandu pour les batteries lithium-ion en cyclage à des températures négatives avec des courants forts [11, 20]. La faible diffusivité des ions dans le graphite à ces températures crée un gradient d'ions lithium à l'interface électrode/électrolyte qui se transforme ensuite en un dépôt de lithium solide faisant ainsi baisser la capacité de la cellule. Ce mécanisme est favorisé par un état de lithiation élevé de la cellule, mais il l'affecte à toutes les tensions. De plus, ce mécanisme provoque une perte de lithium cyclable qui affecte le nombre d'ions PF_6^- pouvant être adsorbé sur l'électrode positive, faisant encore baisser la capacité totale des LIC.

Une comparaison entre les tracés d'Arrhénius effectués entre les deux températures permet de déterminer si les mécanismes de vieillissement sont les mêmes aux deux températures suivant les pentes obtenues à chaque tension de mesure. Les tracés d'Arrhénius représentent l'évolution du taux de dégradation de la capacité en fonction de l'inverse de la température en Kelvin. Ils permettent ainsi de déterminer l'énergie d'activation nécessaire à la cellule pour passer d'un état de vieillissement à un autre en fonction de la température ambiante appliquée. La relation correspondante est donnée par l'équation 7.

$$k_d = D \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{K \cdot T}\right) \quad (7)$$

avec k_d le taux de dégradation de la capacité, D un facteur pré exponentiel, E_a l'énergie d'activation en eV, K la constante de Boltzmann en $\text{eV}/^\circ\text{K}$ et T la température en $^\circ\text{K}$.

L'énergie d'activation est calculée à partir de la pente de $k_d=f(1/T)$ après application du logarithme népérien.

Vu que le nombre maximal de cycles appliqués à -30°C ne dépasse pas 30000 cycles, c'est ce dernier qui sera considéré pour la comparaison. Les points de mesure aux deux températures n'ayant pas été effectués au même nombre de cycles à chaque fois, une interpolation des résultats de vieillissement à -10°C a été effectuée. Les figures 9, 10 et 11 montrent ces tracés pour différents points de mesure.

À 2.2V, les courbes deviennent parallèles juste après la chute brusque de la capacité, donnant une énergie d'activation apparente négative de -0.12 eV , indiquant que les mécanismes de vieillissement à cette tension sont les mêmes, mais ils sont d'autant plus accélérés en diminuant la température.

À 3V, il est plus difficile de déterminer l'énergie d'activation depuis les tracés d'Arrhénius, car les courbes ne sont pas parallèles donc les pentes ne sont pas identiques, ce qui peut indiquer une différence dans les mécanismes de vieillissement à cette tension. Ceci est aussi le cas à 3.8V, où il est difficile de déterminer une pente constante pour toutes les droites. Toute fois, les tendances peuvent encore évoluer avec l'avancement du vieillissement à -30°C qui est toujours en cours.

En comparant ces résultats avec ceux de la littérature [6] pour des tests effectués à 40°C , mais des cycles continus de charge/décharge, on observe une dégradation bien plus importante avec le cyclage alterné avec températures négatives.

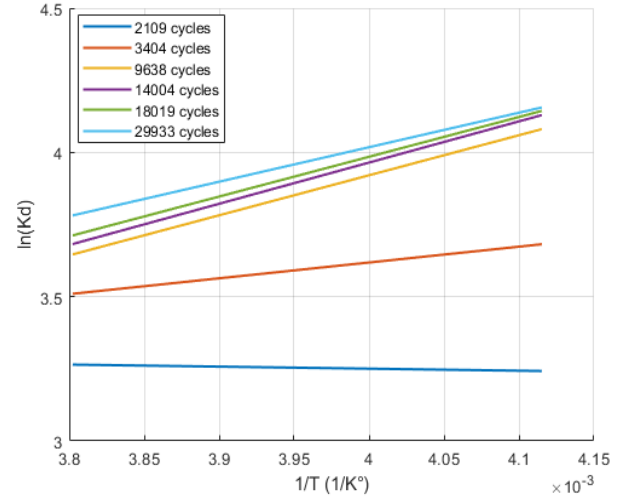


Fig. 9. Tracés d'Arrhénius à 2.2V

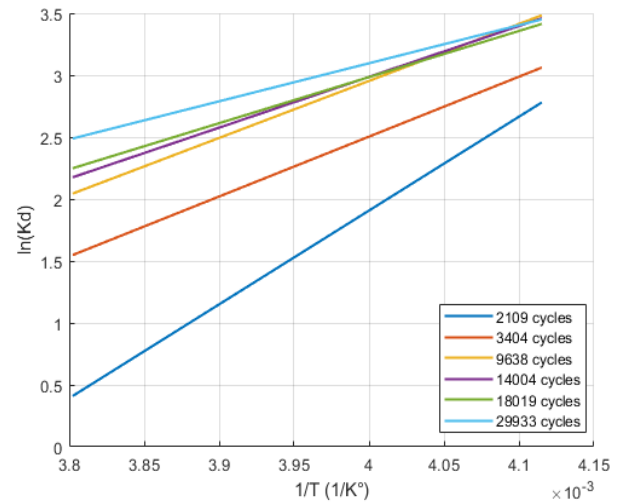


Fig. 10. Tracés d'Arrhénius à 3V

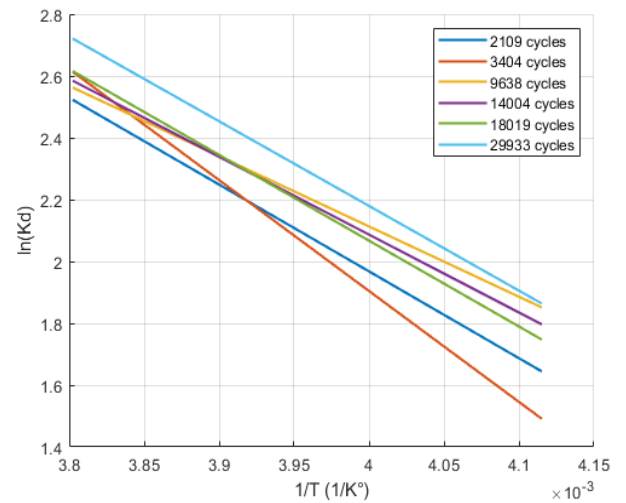


Fig. 11. Tracés d'Arrhénius à 3.8V

4.2.2. Évolution de la résistance à 100 mHz

À -10°C et contrairement à l'évolution de la capacité, il y a très peu de différences entre les dégradations aux différentes tensions avec moins de 10% de différence à la fin du cyclage. Une légère avance est observée à 2.2V où la résistance augmente de 70% par rapport à la valeur initiale. Les dégradations observées à 3.8V et à 3V sont très proches avec une augmentation globale de 60%.

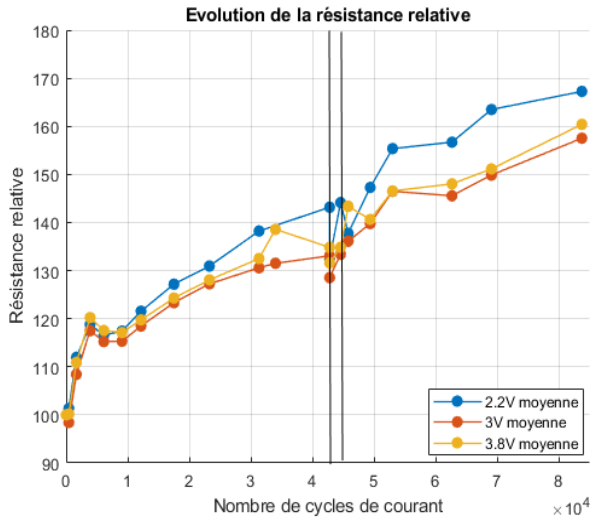


Fig. 12. Évolution de la résistance moyenne au cours du vieillissement à -10°C

Par contre, la différence entre les résistances internes mesurées à chaque tension augmente lors des mesures à -30°C . La plus grande dégradation est observée à 2.2V avec une augmentation de 50% après 30000 contre une augmentation de 38% à -10°C après un même nombre de cycles, suivie de 3V où R_{LIC} gagne 43% de sa valeur initiale et enfin 3.8V où la résistance n'augmente que de 18%, avec une dégradation inférieure à celle observée à -10°C pour le même nombre de cycle.

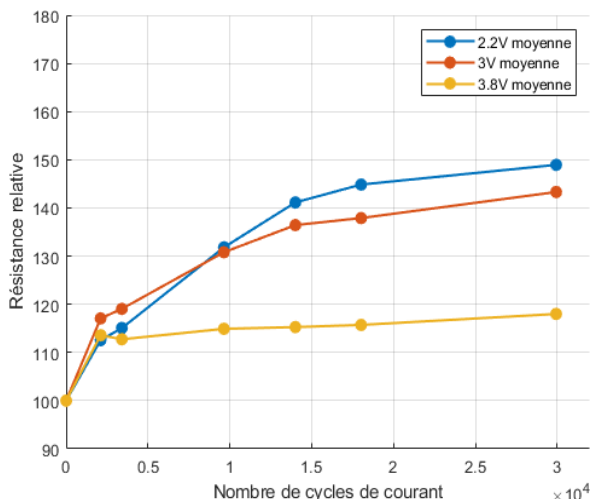


Fig. 13. Évolution de la résistance moyenne au cours du vieillissement à -30°C

Les résultats obtenus à -10°C et à -30°C montrent une évolution dans le même sens que ceux à 40°C [6] mais leur cause est différente. Ils sont probablement liés au "lithium plating" qui influence très fortement la résistance interne et surtout la résistance de transfert de charge à température négative.

La différence d'évolution observée entre les mesures à -30°C et celles à -10°C peut provenir de la différence de température des cellules LIC. En effet, la température effective des LIC vieilliss à -10°C bascule entre chaud (25°C) et froid (-10°C) alors que ceux vieilliss -30°C ont toujours une température négative lors du vieillissement alterné (-30°C au repos et entre 0°C et -5°C en cyclage suivant l'avancement du vieillissement). Ceci peut engendrer ces différences entre la résistance aux trois tensions. Par ailleurs, à -30°C lors des mesures EIS à 2.2V, la tension ne peut être stabilisée même après une très longue période de tension constante appliquée. Ceci peut être la cause de l'augmentation de la résistance à cette tension.

5. CONCLUSIONS

Cet article a porté sur un nouveau protocole de vieillissement des cellules LIC dont l'originalité repose sur une température ambiante négative et un cycle réel de démarrage de véhicule hybride. Les résultats ont permis de trouver une différence importante par rapport à des travaux similaires effectués à haute température et diffusés dans la littérature. On a pu constater que le vieillissement des LIC invoque certainement des mécanismes de "lithium plating" qui influencent la capacité et la résistance interne. Afin de valider ces résultats théoriques, des études post-mortem seraient nécessaires et aideraient à une meilleure compréhension des mécanismes de vieillissement aux températures négatives. Ces résultats peuvent s'avérer utiles à considérer dans des applications mobiles ou stationnaires soumises à des contraintes de températures négatives.

6. RÉFÉRENCES

- [1] E. K. Heidari1, A. Kamyabi-Gol1, M. Heydarzadeh Sohi , A. Ataie , «Electrode Materials for Lithium Ion Batteries : A Review», Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials, Vol. 51, No.1, June 2018
- [2] Z. Chabrak Payet, A. De Bernardinis, P. Venet et R. Lallemand, « Lithium-Ion Capacitors : Characterization and Modeling at Both High and Low Temperatures », in 13th international conference of the IMACS TC1 Committee (ELECTRIMACS 2019), Salerno, Italy, 2019.
- [3] P. H. Smith, T. N. Tran, T. L. Jiang et J. Chung, « Lithium-ion capacitors : Electrochemical performance and thermal behavior », Journal of Power Sources, vol. 243, p. 982 992, juin 2013.
- [4] Y. Firouz, N. Omar, P. Van den Bossche et J. Van Mierlo, « Electro-thermal modeling of new prismatic lithiumion capacitors », in 2014 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC), Coimbra, Portugal, octobre 2014.
- [5] N. El Ghossein, A. Sari, P. Venet, « Effects of the Hybrid Composition of Commercial Lithium-Ion Capacitors on their Floating Aging », IEEE Transactions on Power Electronics, (DOI : 10.1109/TPEL.2018.2838678), Volume : 34, Issue : 3 , March 2019
- [6] N. El Ghossein, A. Sari et P. Venet, « Accelerated Cycle Aging Tests Applied to Lithium-Ion Capacitors », in 2017 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC), Belfort, France, décembre 2017.
- [7] J. Zhanga, J. Wanga, Z. Shia, Z. Xub, « Electrochemical behavior of lithium ion capacitor under low temperature », Journal of Electroanalytical Chemistry 2018, Volume : 817
- [8] M. Uno, et A. Kukita, « Cycle Life Evaluation Based on Accelerated Aging Testing for Lithium-Ion Capacitors as Alternative to Rechargeable Batteries », IEEE Transactions On Industrial Electronics, vol. 63, no. 3, mars 2016.
- [9] M. Soltani, J. Ronsmans et J. Van Mierlo, «Cycle life and calendar life model for lithium-ion capacitor technology in a wide temperature range», Journal of Energy Storage 31 (2020)
- [10] J. Jaguemont, L. Boulon, P. Venet, Y. Dubé, A. Sari, « Lithium Ion Battery Aging Experiments at Sub-Zero Temperatures and Model Development for Capacity Fade Estimation », IEEE Transactions on Vehicular Technology, Vol. 65, no. 6, pp 4328-4343, juin 2016.
- [11] M. Ouyang, Z. Chu, L. Lu, J. Li, X. Han, X. Feng, G. Liu, «Low temperature aging mechanism identification and lithium deposition in a large format lithium iron phosphate battery for different charge profiles», Journal of Power Sources 2015, Volume : 286 (2015)
- [12] E. Iwama, P.L. Taberna, P. Azais, L. Brégeon, P. Simon, «Characterization

of commercial supercapacitors for low temperature applications», *Journal of Power Sources* 219 (2012)

- [13] N. El Ghossein, A. Sari et P. Venet, « Interpretation of the Particularities of Lithium-Ion Capacitors and Development of a Simple Circuit Model », in 2016 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC), Hangzhou, China, octobre 2016.
- [14] Z. Ding, V. Trouillet, and S. Dsoke, «Are Functional Groups Beneficial or Harmful on the Electrochemical Performance of Activated Carbon Electrodes?», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 166, no. 6, 2019
- [15] M. Ayadi, «Étude et modélisation du vieillissement des supercondensateurs en mode combiné cyclage/calendaire pour applications transport», Thèse de doctorat de l'université de Bordeaux, 2015
- [16] T. Waldmann, M. Wilka, M. Kasper, M. Fleischhammer, M. Wohlfahrt-Mehrens, «Temperature dependent aging mechanisms in lithium-ion batteries - A post-mortem study», *Journal of Power Sources* 262 (2014)
- [17] T. Rauhala, K. Jalkanen, T. Romann, E. Lust, N. Omar et T. Kallio, «Low-temperature aging mechanisms of commercial graphite/LiFePO₄ cells cycled with a simulated electric vehicle load profile—A post-mortem study», *Journal of Energy Storage* 20 (2018)
- [18] R. German, «Étude du vieillissement calendaire des supercondensateurs et impact des ondulations de courant haute fréquence», Thèse de doctorat de l'université Claude Bernard Lyon 1, 2013
- [19] P. Azaïs, L. Duclaux, P. Florian, D. Massiot, M-A. Lillo-Rodenas, A. Linares-Solano, J-P. Peres, C. Jehoulet, F. Béguin, «Causes of supercapacitors ageing in organic electrolyte», *Journal of Power Sources* 171 (2007)
- [20] V. Agubra et J. Fergus, «Lithium Ion Battery Anode Aging Mechanisms», *Materials* 2013
- [21] N. El Ghossein, «Étude et modélisation du fonctionnement et du vieillissement des « Lithium-Ion Capacitors » (LiC)», Thèse de doctorat de l'université Claude Bernard Lyon 1, 2018
- [22] S.R. Sivakkumar, J.Y. Nerkar, A.G. Pandolfo, «Rate capability of graphite materials as negative electrodes in lithium-ion capacitors», *Electrochimica Acta* 55 (2010) 3330–3335