



HAL
open science

Effets du Vieillissement Calendaire sur les Supercondensateurs Lithium-Ion

Naghm El Ghossein, Ali Sari, Pascal Venet

► **To cite this version:**

Naghm El Ghossein, Ali Sari, Pascal Venet. Effets du Vieillissement Calendaire sur les Supercondensateurs Lithium-Ion. Symposium de Génie Electrique (SGE'18), Université de Lorraine [UL], Jul 2018, Nancy, France. hal-02981848

HAL Id: hal-02981848

<https://hal.science/hal-02981848>

Submitted on 28 Oct 2020

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.

Effets du Vieillissement Calendaire sur les Supercondensateurs Lithium-Ion

Nagham EL GHOSSEIN, Ali SARI, Pascal VENET

Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, Ecole Centrale de Lyon, INSA Lyon, CNRS, Ampère, F-69000, Lyon, France

RESUME - La durée de vie des Systèmes de Stockage de l'Énergie Electrique (SSEE) est un facteur clé qui est extrêmement influencé par leurs conditions d'exploitation. Les Supercondensateurs Lithium-Ion (SLI), qui se situent entre les Batteries Lithium-Ion (BLI) et les Supercondensateurs (SC), sont toujours considérés comme une nouvelle technologie dont la durée de vie n'est pas encore bien étudiée dans la littérature. Cet article se concentre donc sur l'étude de la dégradation de leurs propriétés au cours du vieillissement calendaire. Dix-huit échantillons ont été testés sous trois valeurs de tension et deux températures différentes pendant 20 mois. Les capacités des cellules complètement déchargées ont présenté une diminution importante et beaucoup plus forte que celle des cellules complètement chargées. Nous avons mis en évidence que la meilleure tension de stockage des SLI est de 3 V, ce qui équivaut à environ un demi-état de charge. La structure hybride des SLI s'est avérée être la cause principale de ce changement de comportement au cours du vieillissement à différentes tensions.

Mots-clés — Système de stockage de l'énergie électrique, supercondensateur lithium-ion, impédance, évolution de la capacité, effets de la température.

1. INTRODUCTION

Les Systèmes de Stockage de l'Énergie Electrique (SSEE) font partie des éléments clés qui peuvent résoudre certaines problématiques liées au réchauffement climatique. Par exemple, ils peuvent être utilisés pour stocker et améliorer la qualité de l'énergie générée par les sources d'énergie renouvelable, qui visent à remplacer les techniques classiques de production de l'électricité. Dans les moyens de transport, qui contribuent largement à l'augmentation de la pollution, ils peuvent être utilisés dans des véhicules électriques ou hybrides pour limiter les émissions nocives locales. Différents types de SSEE peuvent être utilisés tels que les batteries, les supercondensateurs et les systèmes hybrides combinant les deux [1–3].

Un nouveau supercondensateur hybride, combinant les caractéristiques électrochimiques des Batteries Lithium-Ion (BLI) et des Supercondensateurs (SC), a été développé afin de garantir de relativement fortes densités de puissance et d'énergie [4]. Ce Supercondensateur Lithium-Ion (SLI) a une électrode négative similaire à celle utilisée dans les BLI et une électrode positive similaire à celle des SC.

Comme les SSEE sont des dispositifs électrochimiques, leurs comportements et leur durée de vie limitée dépendent de leurs conditions d'utilisation telles que la température, la tension et le courant. Par conséquent, avant leur intégration dans une application, l'évaluation de leur durée de vie dans les conditions

d'utilisation est particulièrement importante [5]. Afin d'évaluer ce critère, des tests de vieillissement accéléré peuvent être appliqués aux SSEE en utilisant des contraintes qui induisent leur dégradation. Deux types de vieillissement sont présents : le vieillissement calendaire et celui par cyclage [1, 6]. Les essais de vieillissement calendaire visent à étudier les effets d'une température et d'un état de charge donné ou d'une tension constante sur la performance du SSEE considéré. Ainsi, le comportement du SSEE au repos est révélé. Les essais de vieillissement par cyclage fournissent des informations sur la détérioration du SSEE en utilisation. Des profils de courant spécifiques peuvent être appliqués au composant afin que la perte de performances qui en résulte puisse être analysée. Plusieurs recherches antérieures ont étudié les effets des deux tests de vieillissement sur les BLI et les SC [1, 5]. Par contre, la durée de vie des SLI est encore très peu étudiée dans la littérature.

Cet article porte donc sur le vieillissement calendaire des SLI à hautes températures et à différentes valeurs de tension. Puisque les SLI sont des composants hybrides, les processus électrochimiques qui permettent le stockage de l'énergie diffèrent d'un état de charge à l'autre [7]. L'originalité de notre article concerne l'utilisation de trois états de charge, électrochimiquement significatifs, pour étudier et analyser le vieillissement des SLI. Le paragraphe 2 est consacré à la présentation du principe de fonctionnement d'un SLI. Le paragraphe 3 s'intéresse aux conditions de vieillissement calendaire et à l'analyse des résultats concernant la dégradation des propriétés des SLI. Enfin, les paragraphes 4 et 5 récapitulent les résultats trouvés dans notre étude.

2. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UN SUPERCONDENSATEUR LITHIUM-ION (SLI)

Afin d'assurer des densités d'énergie et de puissance élevées, l'électrode négative d'une BLI est combinée avec l'électrode positive d'un SC pour former le SLI. Les cellules commerciales sont constituées d'une électrode négative de carbone pré-intercalé avec du lithium et d'une électrode positive en charbon actif [8]. Les électrodes sont imprégnées dans un électrolyte couramment utilisé dans les BLI. Il est constitué généralement d'une combinaison de carbonates d'alkyle, y compris des solvants organiques comme le carbonate d'éthylène et le carbonate de diméthyle (EC/DMC). Le sel dissout dans les solvants est l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6). Pour supporter l'électrolyte et pour éviter le court-circuit entre les deux électrodes, un séparateur est présent dans la cellule pour fournir une isolation électrique tout en laissant les ions circuler à travers

sa structure poreuse. Les collecteurs de courant qui assurent le transfert des charges électroniques sont différents pour chaque électrode (positive et négative). Le collecteur de courant à l'électrode négative est en cuivre, comme dans les BLI, tandis que le collecteur à l'électrode positive est en aluminium, comme dans les SC. La figure 1 résume la composition d'une cellule de SLI qui est inspirée des BLI et des SC.

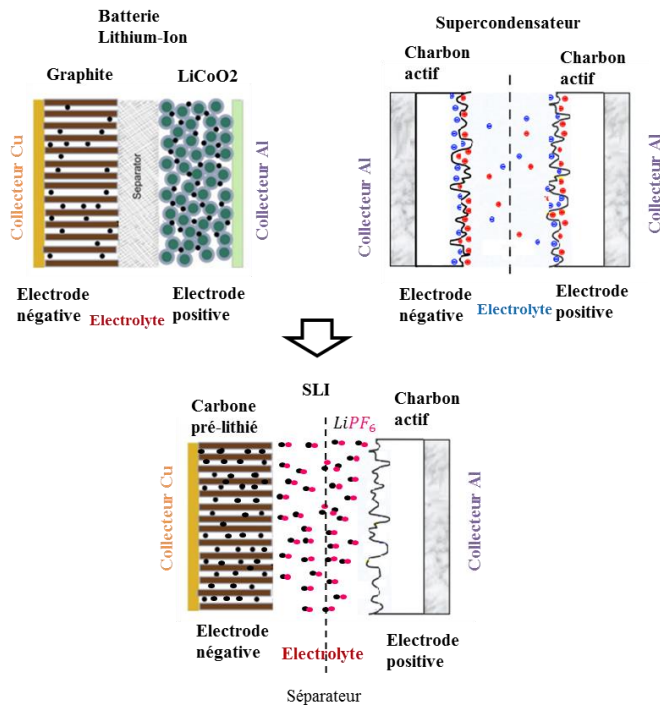


Fig. 1. Composition chimique d'un SLI dérivée de celles d'une BLI et d'un SC.

Le principe de fonctionnement des SLI est basé sur des réactions d'oxydoréductions au niveau de l'électrode négative, de la même manière que dans le cas de la BLI, tandis que l'adsorption électrostatique et la désorption des ions se produisent au niveau de l'électrode positive, de la même manière que dans les SC. La fenêtre de potentiel nominale de ces composants s'étale de 2.2 à 3.8 V. La tension de la cellule est principalement influencée par les changements du potentiel de l'électrode positive. En fait, la pré-lithiation du carbone diminue le potentiel de l'électrode négative afin d'augmenter la tension globale de la cellule [9]. Ce potentiel reste presque constant durant le fonctionnement du SLI. Le potentiel initial de la cellule complète juste après son assemblage et avant la première charge est de 3 V.

Durant la charge du SLI de 3 V à la tension maximale de 3.8 V, les anions PF_6^- de l'électrolyte s'accumulent à la surface de l'électrode positive en charbon actif pour former une double couche électrique tandis que les cations Li^+ de l'électrolyte s'intercalent dans l'électrode négative en carbone. Par conséquent, sur cette plage de tension, le sel de l'électrolyte est décomposé afin d'interagir avec les deux électrodes [10]. Pendant la décharge de 3.8 V à 3 V, le processus inverse se déroule. En outre, au cours de la décharge de 3 V à la tension minimale de 2.2 V, les cations Li^+ de l'électrode négative sont désintercalés et transférés à travers l'électrolyte à l'électrode positive où ils s'accumulent à la surface du charbon actif. En charge, ils quittent la surface des pores du charbon actif pour s'intercaler de nouveau dans le matériau de carbone. Par conséquent, vu la composition hybride du SLI, les différentes tensions représentent des compositions chimiques distinctes. La figure 3 récapitule la

structure d'un SLI aux trois tensions caractéristiques 2.2, 3 et 3.8 V.

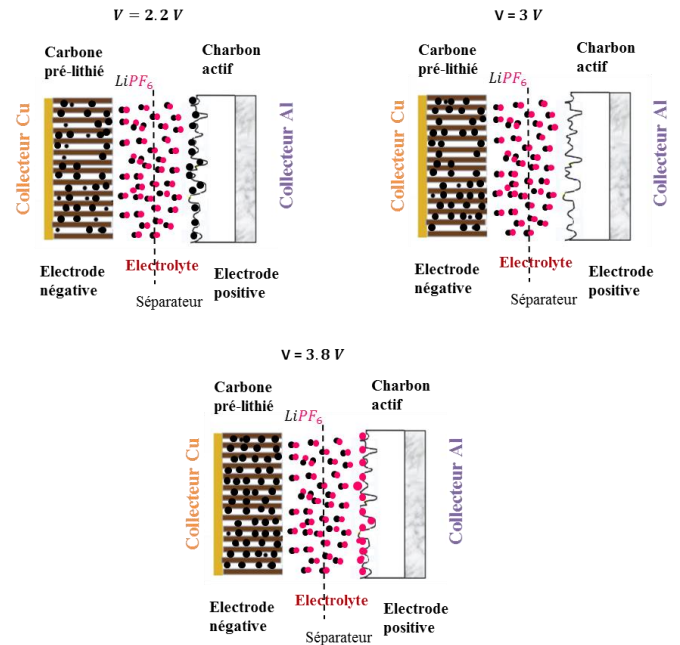


Fig. 2. Compositions chimiques d'un SLI aux trois tensions caractéristiques.

Les essais de vieillissement accéléré dans notre étude ont été appliqués sur les SLI (Ultimo Prismatic Cells) développés par JM Energy et JSR Micro. Le tableau 1 résume leurs caractéristiques fournies par le constructeur.

Tableau 1. Caractéristiques des SLI testés.

Fenêtre de tension nominale (V)	2.2 – 3.8
Capacité (F)	3300
Densité d'énergie (Wh/kg)	13
Résistance série à 1 kHz (mΩ)	0.7
Densité de puissance (kW/kg)	10
Plage de température nominale (°C)	-30 – 70

3. VIEILLISSEMENT CALENDRAIRE

Comme la température maximale pouvant être supportée par ces cellules est de 70°C, celle-ci a été choisie pour accélérer les vieillissements. Une température supplémentaire de 60°C a également été utilisée pour quantifier l'énergie d'activation des réactions et donc la vitesse de dégradation des éléments. Les tensions caractéristiques d'un SLI [7], (2.2 V représentative d'un état de charge nul, 3 V représentative d'un état intermédiaire significatif et 3.8 V représentative d'un composant pleinement chargé) ont été adoptées durant le vieillissement. Par conséquent, six conditions de vieillissement ont été établies avec trois tensions par température. Chaque condition de vieillissement a été appliquée sur trois échantillons afin de garantir des résultats reproductibles.

Les tensions des cellules ont été maintenues constantes pendant tout le processus de vieillissement. Les impédances des cellules ont été mesurées régulièrement afin que leurs évolutions puissent être observées à plusieurs stades de vieillissement.

3.1. Caractérisations périodiques

L'impédance de chaque échantillon testé a été mesurée à la tension de vieillissement en utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique. Durant cette méthode de mesure en mode galvanostatique, un courant sinusoïdal de faible amplitude est appliqué à la cellule dont le potentiel est fixe, à plusieurs valeurs de fréquence allant de 100 mHz à 100 kHz. L'impédance est alors trouvée en divisant la réponse correspondante de tension par le courant. Puisque l'impédance est une valeur complexe, elle peut être exprimée par l'équation suivante :

$$Z(f, V) = Re(f, V) + j \times Img(f, V) \quad (1)$$

où, $Re(f, V)$ est la partie réelle de l'impédance et $Img(f, V)$ est sa partie imaginaire. Ces deux parties dépendent de la fréquence du signal sinusoïdal f et de la tension de la cellule V [4]. En considérant un modèle électrique très simple composé d'une capacité en série avec une résistance, la capacité $C(f, V)$ et la résistance $R(f, V)$ des cellules peuvent être calculées à différentes valeurs de fréquence et de tension en utilisant les équations suivantes [4] :

$$R(f, V) = Re(f, V) \quad (2)$$

$$C(f, V) = \frac{-1}{2 \times \pi \times f \times Img(f, V)} \quad (3)$$

Ces deux grandeurs ont été utilisées pour suivre l'évolution du vieillissement des SLI au cours des essais de vieillissement accéléré. Les valeurs à la fréquence la plus basse, 100 mHz, ont été normalisées par rapport aux valeurs initiales trouvées avant le lancement des tests tels que :

$$R_t(V)\% = \left. \frac{R_t(V)}{R_0(V)} \right|_{f=100 \text{ mHz}} \quad (4)$$

$$C_t(V)\% = \left. \frac{C_t(V)}{C_0(V)} \right|_{f=100 \text{ mHz}} \quad (5)$$

où, $R_t(V)\%$ est la résistance normalisée en % calculée à un temps de vieillissement t pour une cellule qui vieillit à une tension V , $R_t(V)$ est la résistance correspondante en Ω et $R_0(V)$ est la résistance initiale en Ω avant vieillissement. De la même façon, $C_t(V)\%$ est la capacité normalisée en % calculée à un temps de vieillissement t pour une cellule qui vieillit à une tension V , $C_t(V)$ est la capacité correspondante en Farad et $C_0(V)$ est la capacité initiale en Farad avant vieillissement.

3.2. Banc d'essais

Dix-huit échantillons ont été installés équitablement dans deux enceintes climatiques séparées à 60°C et 70°C. La figure 3 montre l'une de ces enceintes dans laquelle des SLI sont montées et connectées à des bornes externes qui facilitent les mesures effectuées à la température de vieillissement. Pendant le processus de vieillissement, les cellules ont été connectées à des alimentations afin d'assurer leur maintien en charge en compensant leur auto-décharge. Les SLI vieillissant à la même valeur de tension ont été connectés en parallèle.

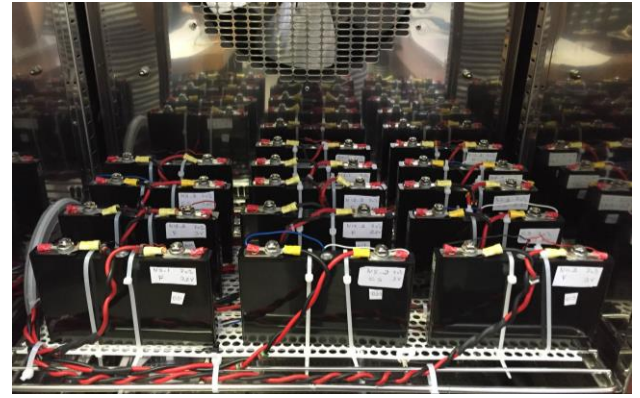


Fig. 3. SLI montés dans une enceinte climatique.

3.3. Résultats de vieillissement accéléré

Après 20 mois de vieillissement calendaire, le taux de dégradation varie considérablement d'une condition à une autre. Certaines cellules vieillissant à 3.8 V ont rencontré des problèmes qui se sont manifestés par des gonflements de leur boîtier. Par conséquent, pour celles-ci les tests de vieillissement accéléré ont été arrêtés après 17 mois. Les figures 4 et 5 montrent l'évolution de la capacité et de la résistance normalisées en fonction du temps de vieillissement aux deux températures testées. Chaque courbe représente un échantillon.

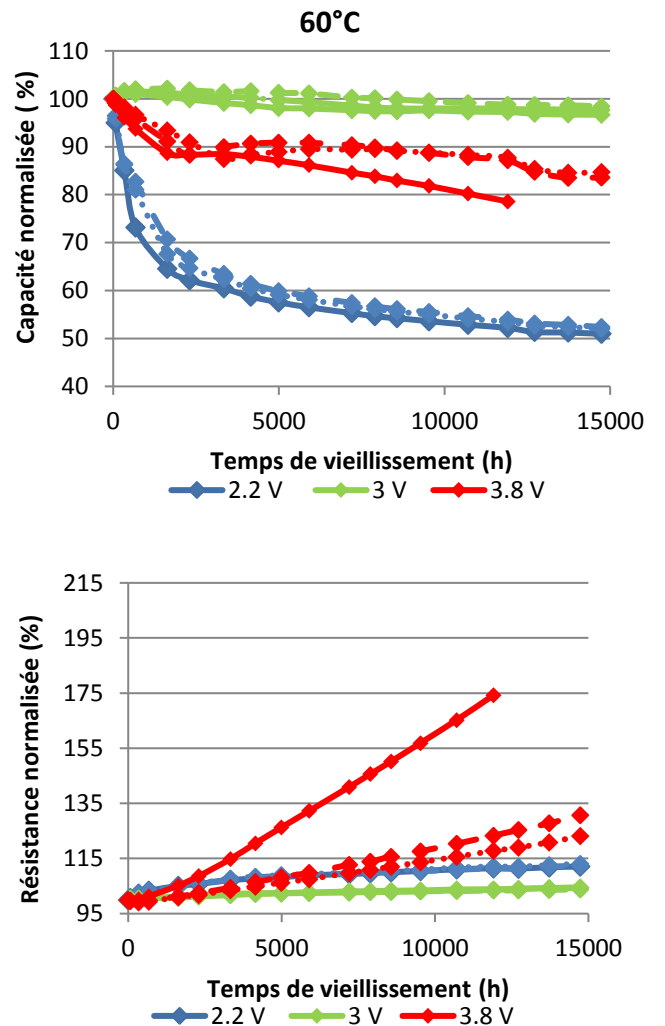


Fig. 4. Evolutions de la capacité et la résistance après 20 mois de vieillissement à 60°C. Chaque courbe correspond à un SLI testé (9 pour cette figure).

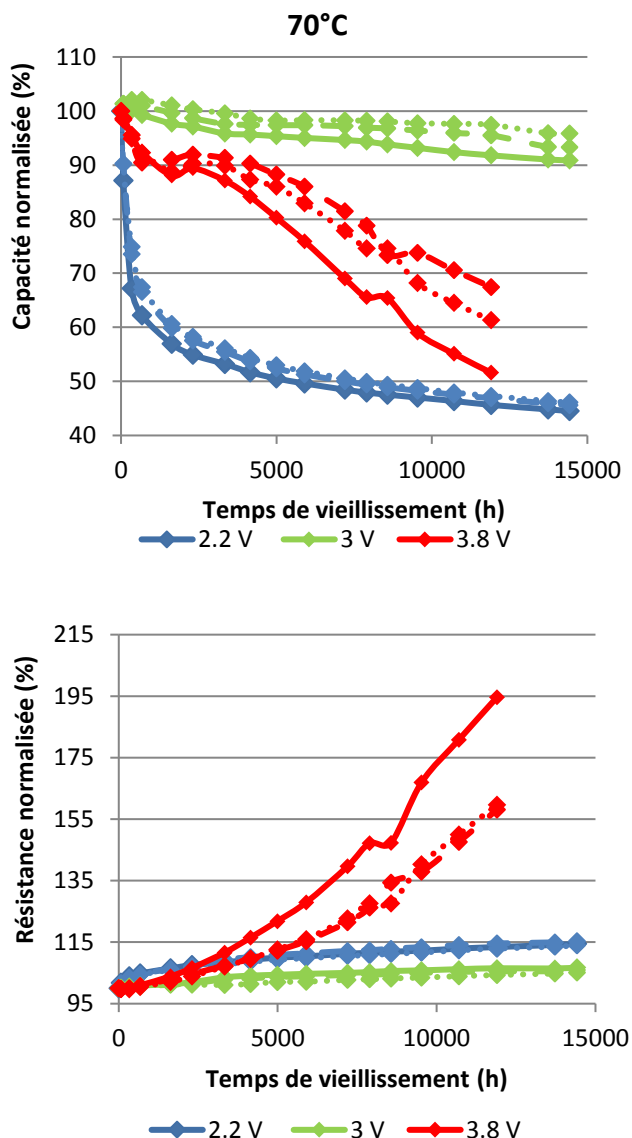


Fig. 5. Evolutions de la capacité et la résistance après 20 mois de vieillissement à 70°C. Chaque courbe correspond à un SLI testé.

En analysant les figures 4 et 5, on peut conclure que pour les cellules vieillissant à 2.2 V, la diminution de capacité atteint environ 51% à 60°C et 55% à 70°C tandis que la résistance augmente d'environ 12% à 60°C et 14% à 70°C. Les cellules vieillissant à 3.8 V ont elles une diminution moindre de leur capacité. En effet, lorsque les valeurs entre cellules sont moyennées, la diminution est de 18% à 60°C et 40% à 70°C. Par ailleurs, une différence importante dans l'accroissement de la résistance de deux cellules appartenant à un lot de production spécifique peut être remarquée puisque celle-ci atteint 75% à 60°C et 95% à 70°C après 17 mois de vieillissement. En ce qui concerne les autres cellules issues d'un autre lot de production, l'augmentation de la résistance est de l'ordre de 26% après 20 mois à 60°C et 60% après 17 mois à 70°C. Ces différences entre les courbes de vieillissement dans les mêmes conditions peuvent être liées à de petites différences dans la constitution interne des cellules entre un lot de production et un autre. Les cellules vieillissant à 3 V subissent une faible diminution de la capacité puisqu'elles ont seulement perdu environ 2.5% à 60°C et 7% à 70°C de leur capacité initiale. L'augmentation de la résistance est également très faible, de 3% à 60°C et de 6% à 70°C.

Ces résultats montrent que le fait de laisser les SLI à un faible état de charge (2.2 V) provoque une détérioration rapide de leur capacité, tandis qu'une charge complète nuit également à leur performance mais de façon moindre. La meilleure méthode pour prolonger leur durée de vie est de les laisser à mi-charge. Ce comportement des SLI est très particulier. En fait, selon [11, 12], la capacité des SC pendant le vieillissement calendaire diminue avec l'augmentation de la tension de test. Un état de charge élevé induit une chute importante de la capacité après plusieurs mois de vieillissement accéléré. Cela s'applique aussi à la majorité des BLI. En effet, pour la plupart des chimies de BLI, un faible état de charge provoque moins de diminution de capacité qu'un état de charge élevé [13–17].

Afin d'expliquer ce comportement spécifique aux SLI, nous avons analysé à chaque valeur de tension les mécanismes de vieillissement générés par leur composition hybride.

3.4. Mécanismes de vieillissement

Puisque l'électrode négative d'un SLI est composée de carbone comme dans les BLI, il semble utile de rappeler les principaux mécanismes de vieillissement de ce type d'électrodes. Selon la littérature, l'électrode négative d'une BLI a un effet majeur sur son vieillissement à cause des réactions qui peuvent se passer à son interface avec l'électrolyte. En effet, l'électrolyte organique est très réactif avec les composants de l'électrode [18]. Durant la charge de l'électrode, ses composants sont réduits à sa surface en formant une couche protectrice appelée SEI (Solid Electrolyte Interface). Cela arrive souvent lorsque le potentiel de l'électrode est entre 0.3 et 1 V vs. Li/Li^+ [19]. Au cours de la vie de la batterie, cette SEI peut croître et entrer dans les pores de l'électrode et même dans ceux du séparateur. En conséquence, la surface pouvant être atteinte par les ions diminue. La croissance de cette couche induit la diminution de la capacité et l'augmentation de l'impédance de la cellule au cours du vieillissement [20]. De plus, les réactions correspondantes à la formation de cette couche peuvent générer des gaz responsables de la détérioration de l'électrode. Un métal de lithium peut également se déposer à l'électrode négative, surtout lorsque son potentiel est très faible (en dessous de 0.05 V vs. Li/Li^+) [21].

L'électrode positive d'un SLI est similaire à celle d'un SC. Cependant, les mécanismes de vieillissement ne peuvent pas être considérés complètement identiques parce que l'électrolyte utilisé dans les SLI diffère de celui des SC conventionnels. Les électrodes en charbon actif d'un SC sont traitées chimiquement et thermiquement afin de produire des nanopores qui améliorent leur capacité de stockage [22]. Certains groupes fonctionnels parasites résident à la surface du charbon après ce processus. Ce sont des groupes phénol, carboxyle et carbonyle oxygénés [5, 23]. À des températures et des tensions élevées, des réactions d'oxydoréduction peuvent se produire entre eux et les composants de l'électrolyte. Cela peut conduire à une génération de gaz qui augmente la pression dans la cellule. Des fissures dans les électrodes peuvent en résulter par la suite. Des produits solides de ces réactions peuvent également se déposer à la surface du charbon actif provoquant le blocage des pores [5, 24]. A cause de ces produits isolants, la surface de l'électrode est modifiée et la portion de surface couverte par ces éléments augmente avec le vieillissement. En conséquence, la capacité du SC à stocker de l'énergie diminue. Ces mécanismes provoquent la diminution de sa capacité globale et l'augmentation de sa résistance [25].

En utilisant ces informations de base sur le vieillissement des deux électrodes, nous avons pu analyser les causes de la dégradation des SLI au cours du vieillissement calendaire. En fait, en observant les comportements de la cellule sur la figure 2

à 2.2 V et 3.8 V, les principales différences observables sont les suivantes :

- L'électrode négative à 2.2 V est moins lithiée que l'électrode négative à 3.8 V.
- L'électrode positive à 2.2 V a les cations Li^+ accumulés à sa surface tandis que l'électrode positive à 3.8 V attire les anions PF_6^- .

En ce qui concerne le premier point, dans [26], il a été prouvé que, pendant le vieillissement calendaire d'une BLI, plus le potentiel de l'électrode négative est bas, plus la perte de la capacité devient importante. Sachant que la lithiation diminue le potentiel de l'électrode, l'électrode négative d'un SLI à 2.2 V devrait être moins âgée que celle à 3.8 V car elle est moins lithiée. Cependant, selon les figures 4 et 5, la capacité des cellules vieillissant à 2.2 V diminue plus que la capacité des cellules vieillissant à 3.8 V. On peut donc conclure que ce mécanisme est spécifique au SLI. Le vieillissement à 2.2 V pourrait aussi être causé par l'électrode positive ayant les cations Li^+ accumulés sur sa surface. Puisque l'accumulation de Li^+ sur la surface du charbon actif est un phénomène spécifique au SLI, peu de recherches ont été menées sur ses effets. Dans [27], un SC composé de deux électrodes de charbon actif et d'un électrolyte similaire à celui utilisé dans un SLI a été étudié. Une dérive de potentiel des électrodes de charbon actif est constatée après plusieurs cycles. Une des raisons possible de cette perte de performance est l'adsorption irréversible des cations Li^+ par les groupes parasites présents à la surface du charbon actif. Cependant, ceci est encore mal expliqué dans la littérature [28, 29]. L'énorme diminution de la capacité des cellules vieillissant à 2.2 V pourrait alors être liée aux interactions entre les cations Li^+ déjà accumulés à la surface du charbon actif et les groupes fonctionnels présents. Les produits de ces réactions pourraient bloquer les pores du charbon actif et diminué la surface active. Les SLI ne doivent donc pas être déchargés à la tension minimale lorsqu'ils sont stockés.

Les mécanismes à l'origine de la perte de performance des cellules vieillissant à 3.8 V sont différents. En fait, un gonflement du boîtier des SLI a été remarqué après plusieurs mois de vieillissement. C'est également un effet typique du vieillissement des BLI et des SC. L'électrode négative entièrement lithiée dans les SLI à 3.8 V souffrirait de la croissance de la SEI [30, 31]. Comme mentionné précédemment, cette couche diminue la surface active qui peut être atteinte par les ions et augmente l'impédance globale de la cellule. Ceci expliquerait l'énorme augmentation de leur résistance sur les figures 4 et 5. De plus, le potentiel de l'électrode négative augmente au fur et à mesure du vieillissement en raison de la perte des ions lithium cyclables. Par conséquent, afin de maintenir une tension totale de 3.8 V, le potentiel de l'électrode positive peut dériver vers des valeurs plus élevées. Ceci induit la décomposition des molécules de l'électrolyte à l'électrode positive des cellules [32]. En conséquence, les composants de l'électrolyte peuvent réagir avec les groupes parasites présents sur la surface de l'électrode positive en charbon actif et générer le gaz provoquant le gonflement des SLI et une délamination de l'électrode positive. Par exemple, dans [33], il a été suggéré que la forte polarisation de l'électrode positive (supérieure à 4 V vs. Li/Li^+), induit la formation de l'acide fluorhydrique (HF) dû à la décomposition de PF_6^- . Le HF migre ensuite vers l'électrode négative où il réagit avec les composants de la couche SEI tels que le Li_2CO_3 .

Une dégradation minimale a été trouvée pour les cellules vieillissant à 3 V. Selon la figure 2, à cette valeur de tension, l'électrode positive en charbon actif est à l'état neutre. Par

conséquent, les mécanismes indésirables générés par l'accumulation des ions à la surface de cette électrode sont supprimés. La diminution de la capacité et l'augmentation de la résistance de ces cellules sont donc beaucoup moins importantes que celles des SLI vieillissant à 2.2 V et 3.8 V. L'électrode qui contribue le plus à la dégradation des cellules à 3 V est certainement l'électrode négative. La croissance de la couche SEI pourrait être le principal mécanisme de vieillissement de cette électrode.

4. DISCUSSION

En raison de la constitution hybride des SLI, les effets du vieillissement calendaire sur leur durée de vie dépendent fortement du niveau de la tension appliquée. Suite aux résultats de la diminution de la capacité et de l'augmentation de la résistance présentés dans cet article, la meilleure condition de stockage des SLI peut être déduite pour la première fois. Les SLI doivent toujours être stockés à moitié chargés. A défaut, leur durée de vie est amoindrie, surtout en cas de stockage à un état complètement déchargé. Comme la majorité des SLI commerciaux ont une composition chimique assez similaire, cette conclusion peut être généralisée aux cellules produites par d'autres fabricants. Décharger ou charger les SLI à mi-charge avant un repos peut donc réduire le coût du système global en améliorant sa durée de vie (diminution du coût global de possession).

Il est intéressant de comparer la durée de vie des SC et celle des SLI dans des conditions similaires. Dans [5], le vieillissement calendaire des SC de deux fabricants A et B a été évalué à 60°C et 2.8 V. Les variations de la capacité et de la résistance sont représentées sur la figure 6. Selon cette figure, la diminution de la capacité atteint 20% après environ 1500 heures de vieillissement pour les cellules du fabricant A et 3100 heures pour les cellules du fabricant B. Quant à l'augmentation de la résistance, le critère de fin de vie (augmentation de 100%) n'a pas été atteint mais celle-ci reste importante. Dans notre cas d'étude, nous avons constaté que les SLI vieillissant à 3 V et 60°C ont perdu environ 2.5% de leur capacité après plus de 14000 heures. En outre, l'augmentation de la résistance est faible. Cela confirme que la durée de vie des SLI, s'ils sont stockés dans des conditions optimales, peut être beaucoup plus longue que celle des SC.

5. CONCLUSIONS

Plusieurs conditions de tension et de température ont été testées afin d'accélérer le vieillissement des SLI pendant 20 mois et les résultats sur la diminution de la capacité et sur l'augmentation de la résistance ont été analysés. Chaque valeur de la tension a eu un effet spécifique sur le vieillissement qui peut être analysé grâce à la composition hybride des SLI. Au plus faible potentiel de la cellule, le vieillissement est extrêmement accéléré.

Le taux de dégradation des cellules est moins élevé au potentiel le plus haut mais non négligeable. A une tension de 3 V, c'est à dire au milieu de la fenêtre de potentiel, le comportement des cellules au cours du vieillissement est le meilleur puisque seules une très faible diminution de la capacité et une légère augmentation de la résistance sont constatées.

Les mécanismes de vieillissement à différentes valeurs de tension ont été analysés en fonction des phénomènes physicochimiques à l'intérieur des SLI. Certains d'entre eux sont très spécifiques à cette technologie. D'autres sont communs avec les SC et les BLI. Selon les résultats présentés, afin d'éviter de forts effets de vieillissement lors du stockage, les cellules doivent être laissées à mi-charge. Cela augmente très significativement la durée de vie des cellules.

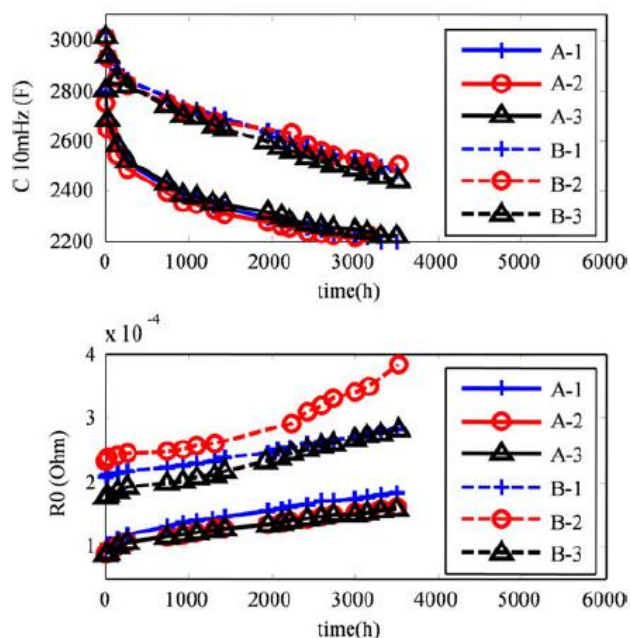


Fig. 6. Evolution de la capacité et la résistance de SC vieillissant à 60°C et 2.8 V.

Références

- [1] E. R. Iglesias, P. Venet, and S. Pelissier, "Modélisation du vieillissement calendaire de cellules lithium-ion (graphite/LiFePO4) avec prise en compte de la dérive de leur état de charge," presented at the SGE'16 - Symposium de Génie Électrique, 2016.
- [2] A. Lahyani, A. Sari, I. Lahbib, and P. Venet, "Optimal hybridization and amortized cost study of battery/supercapacitors system under pulsed loads," *J. Energy Storage*, vol. 6, pp. 222–231, mai 2016.
- [3] S. Shili, P. Venet, A. Hijazi, A. Sari, and X. Lin-Shi, "Contrôle des circuits d'équilibrage des systèmes de stockage d'énergie (supercondensateurs) en vue d'estimer et d'améliorer leur durée de vie," in *Symposium de Genie Electrique*, Grenoble, France, 2016.
- [4] N. E. Ghossein, A. Sari, and P. Venet, "Interpretation of the Particularities of Lithium-Ion Capacitors and Development of a Simple Circuit Model," in *2016 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)*, 2016, pp. 1–5.
- [5] R. German, P. Venet, A. Sari, O. Briat, and J. M. Vinassa, "Improved Supercapacitor Floating Ageing Interpretation Through Multipore Impedance Model Parameters Evolution," *IEEE Trans. Power Electron.*, vol. 29, no. 7, pp. 3669–3678, Jul. 2014.
- [6] E. H. E. Brouji, O. Briat, J. M. Vinassa, N. Bertrand, and E. Woïgard, "Impact of Calendar Life and Cycling Ageing on Supercapacitor Performance," *IEEE Trans. Veh. Technol.*, vol. 58, no. 8, pp. 3917–3929, Oct. 2009.
- [7] N. E. Ghossein, A. Sari, and P. Venet, "Nonlinear Capacitance Evolution of Lithium-Ion Capacitors Based on Frequency- and Time-Domain Measurements," *IEEE Trans. Power Electron.*, vol. 33, no. 7, pp. 5909–5916, Jul. 2018.
- [8] J. Ronsmans and B. Lalande, "Combining energy with power: Lithium-ion capacitors," in *2015 International Conference on Electrical Systems for Aircraft, Railway, Ship Propulsion and Road Vehicles (ESARS)*, 2015, pp. 1–4.
- [9] S. R. Sivakkumar and A. G. Pandolfo, "Evaluation of lithium-ion capacitors assembled with pre-lithiated graphite anode and activated carbon cathode," *Electrochimica Acta*, vol. 65, pp. 280–287, Mar. 2012.
- [10] W. Cao, "Novel High Energy Density Li-Ion Capacitors," 2013.
- [11] P. Kreczanik, P. Venet, A. Hijazi, and G. Clerc, "Study of Supercapacitor Aging and Lifetime Estimation According to Voltage, Temperature, and RMS Current," *IEEE Trans. Ind. Electron.*, vol. 61, no. 9, pp. 4895–4902, Sep. 2014.
- [12] A. Hammar, P. Venet, R. Lallemand, G. Coquery, and G. Rojat, "Study of Accelerated Aging of Supercapacitors for Transport Applications," *IEEE Trans. Ind. Electron.*, vol. 57, no. 12, pp. 3972–3979, Dec. 2010.
- [13] P. Keil and A. Jossen, "Calendar Aging of NCA Lithium-Ion Batteries Investigated by Differential Voltage Analysis and Coulomb Tracking," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 1, pp. A6066–A6074, Jan. 2017.
- [14] E. Sarasketa-Zabala, I. Gandiaga, L. M. Rodriguez-Martinez, and I. Villarreal, "Calendar ageing analysis of a LiFePO4/graphite cell with dynamic model validations: Towards realistic lifetime predictions," *J. Power Sources*, vol. 272, pp. 45–57, Dec. 2014.
- [15] M. Swierczynski, D. I. Stroe, A. I. Stan, R. Teodorescu, and S. K. Kær, "Lifetime Estimation of the Nanophosphate Battery Chemistry Used in Fully Electric Vehicles," *IEEE Trans. Ind. Appl.*, vol. 51, no. 4, pp. 3453–3461, Jul. 2015.
- [16] S. Grolleau, A. Delaille, and H. Gualous, "Predicting lithium-ion battery degradation for efficient design and management," in *2013 World Electric Vehicle Symposium and Exhibition (EVS27)*, 2013, pp. 1–6.
- [17] A. Eddahech, O. Briat, and J.-M. Vinassa, "Performance comparison of four lithium-ion battery technologies under calendar aging," *Energy*, vol. 84, pp. 542–550, May 2015.
- [18] C. Lin, A. Tang, H. Mu, W. Wang and C. Wang, "Aging mechanisms of electrode materials in lithium-ion batteries for electric vehicles," *Journal of Chemistry*, 2015.
- [19] F. La Mantia, "Characterization of electrodes for lithium-ion batteries through electrochemical impedance spectroscopy and mass spectrometry," Doctoral Thesis, ETH Zurich, 2008.
- [20] A. Barré, B. Deguilhem, S. Grolleau, M. Gérard, F. Suard, and D. Riu, "A review on lithium-ion battery ageing mechanisms and estimations for automotive applications," *J. Power Sources*, vol. 241, pp. 680–689, Nov. 2013.
- [21] V. Khomenko, E. Raymundo-Piñero, and F. Béguin, "High-energy density graphite/AC capacitor in organic electrolyte," *J. Power Sources*, vol. 177, no. 2, pp. 643–651, Mar. 2008.
- [22] Y. Parvini, J. B. Siegel, A. G. Stefanopoulou, and 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, no. 3, pp. 1574–1585, Mar. 2016.
- [23] M. Jahandar Lashaki, J. D. Atkinson, Z. Hashisho, J. H. Phillips, J. E. Anderson, and M. Nichols, "The role of beaded activated carbon's surface oxygen groups on irreversible adsorption of organic vapors," *J. Hazard. Mater.*, vol. 317, pp. 284–294, Nov. 2016.
- [24] P. Azaïs *et al.*, "Causes of supercapacitors ageing in organic electrolyte," *J. Power Sources*, vol. 171, no. 2, pp. 1046–1053, Sep. 2007.
- [25] Y. Liu, B. Soucaze-Guillous, P.-L. Taberna, and P. Simon, "Understanding of carbon-based supercapacitors ageing mechanisms by electrochemical and analytical methods," *J. Power Sources*, vol. 366, pp. 123–130, Oct. 2017.
- [26] P. Keil *et al.*, "Calendar Aging of Lithium-Ion Batteries I. Impact of the Graphite Anode on Capacity Fade," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, no. 9, pp. A1872–A1880, Jan. 2016.
- [27] T. Zhang, B. Fuchs, M. Secchiaroli, M. Wohlfahrt-Mehrens, and S. Dsoke, "Electrochemical behavior and stability of a commercial activated carbon in various organic electrolyte combinations containing Li-salts," *Electrochimica Acta*, vol. 218, pp. 163–173, Nov. 2016.
- [28] P. W. Ruch, D. Cericola, M. Hahn, R. Kötz, and A. Wokaun, "On the use of activated carbon as a quasi-reference electrode in non-aqueous electrolyte solutions," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 636, no. 1, pp. 128–131, Nov. 2009.
- [29] M. Widmaier *et al.*, "Carbon as Quasi-Reference Electrode in Unconventional Lithium-Salt Containing Electrolytes for Hybrid Battery/Supercapacitor Devices," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, no. 14, pp. A2956–A2964, Jan. 2016.
- [30] J. Vetter *et al.*, "Ageing mechanisms in lithium-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 147, no. 1, pp. 269–281, Sep. 2005.
- [31] V. A. Agubra and J. W. Fergus, "The formation and stability of the solid electrolyte interface on the graphite anode," *J. Power Sources*, vol. 268, pp. 153–162, Dec. 2014.
- [32] K. Okuno, K. Takahashi, M. Majima, and M. Ishikawa, "Lithium ion capacitor and method for charging and discharging same," EP2978002 A4, 26-Oct-2016.
- [33] T. Aida, I. Murayama, K. Yamada, and M. Morita, "Analyses of Capacity Loss and Improvement of Cycle Performance for a High-Voltage Hybrid Electrochemical Capacitor," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, no. 8, pp. A798–A804, Jan. 2007.