



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THÈSE

Présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy I En Chimie et Physico-Chimie Moléculaire

Par Johann LEJOSNE

Contribution à l'étude du vieillissement de supercondensateurs à électrolyte organique à base de carbones activés

Soutenue à huis clos le 8 février 2010

Membres du jury :

Rapporteurs :

M. R. PELLENQ : Directeur de recherche, CINAM UPR 3118, Université de Marseille

M. L. DUCLAUX : Professeur, LCME, Université de Chambéry

Examineurs :

M. P. MUTZENHARDT : Professeur, VP du conseil scientifique de l'Université Henri Poincaré, Nancy I

M. P. AZAIS : Docteur, Responsable de l'innovation, BATSCAP, Quimper

M. G. FURDIN : Professeur, I.J.L. UMR 7198, U.H.P., Nancy I (Directeur de thèse)

M. J.F. MARECHE : Chargé de recherche, I.J.L. UMR 7198, U.H.P, Nancy I

Invité :

M. C. RAPIN : Professeur, I.J.L UMR 7198, U.H.P., Nancy I

Le savant n'est pas l'homme qui fournit les vraies réponses; c'est celui qui pose les vraies questions.

Lévi-Strauss (Claude)

A Dorina

A Iloane

REMERCIEMENTS

Ce travail, effectué au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral/Institut Jean Lamour a certes été le fruit d'un travail personnel mais a été mené à bien grâce à l'intervention et la compétence d'une équipe à qui je tiens apporter mes sincères remerciements.

Je tiens d'abord à remercier M. Guy Furdin, Professeur et directeur de thèse pour m'avoir dirigé et fait découvrir le monde de la recherche et du carbone. Qu'il voit ici ma gratitude la plus sincère concernant son dévouement lors de la correction du manuscrit et l'organisation de ce travail.

Toute ma reconnaissance va également à mon codirecteur de thèse, M. Christophe Rapin, professeur à l'Université de Nancy. Je tiens à le remercier, d'une part pour la partie électrochimie de ce travail, et d'autre part pour sa générosité et nos nombreuses discussions « non scientifiques et déplacées ! » qui ont fait de ce travail un moment très agréable. Je te promets que je ne « mâchouillerai » plus mon ticket de métro mais je te demande en retour de ne pas « bordériser » trop de personne.

Je ne cesserai jamais de remercier le « pilier scientifique de cette équipe » sans qui ce travail n'aurait jamais abouti. Jean-François Marêché, chargé de recherche au CNRS et codirecteur de thèse, fait partie de ces « géotrouvetous » qui marquent et dont la grandeur scientifique et technique est hautement reconnue. Pas un jour ne s'est passé où il a été à mes côtés, à inventer des expériences les plus incroyables, à exploiter les résultats des journées entières et surtout où je me suis dit : mais qu'est ce que je fais là ? Je le remercie vivement pour le suivi continu de ce travail, pour sa confiance, pour m'avoir transmis une partie de son savoir, pour sa franchise, pour m'avoir appris à « penser avec ma tête ! ». Je lui souhaite une bonne fin de carrière dans la recherche.

Je suis particulièrement honoré que Messieurs Roland. Pellenq, Directeur de recherche au Centre Interdisciplinaire de Nanosciences de Marseille et Laurent Duclaux, Professeur à l'Université de Chambéry aient accepté de juger ce travail et d'en être les rapporteurs. Qu'ils trouvent ici toute ma reconnaissance. Je tiens à remercier vivement M. Pierre Mutzenhardt, Professeur et vice président du conseil scientifique de l'Université Henri Poincaré, pour son regard pragmatique sur ce sujet et pour avoir accepté la présidence de ce jury de thèse.

Ce travail n'aurait jamais vu le jour sans l'aide financière de la société Batscap. Je tiens tout d'abord à remercier chaleureusement M. Frédéric Tertrais, responsable de l'activité supercondensateur, pour son soutien dans ce projet et son accueil lors de mes venues à Quimper. Je remercie également Jean-Michel Depond, Monsieur Impédancemétrie, pour un tas de chose et Claudine pour sa grande générosité et pour le suivi administratif de ce travail.

L'aboutissement de ce travail n'aurait jamais eu lieu sans cette personne, exigeante et passionnée, que je considère plus comme un ami/supérieur hiérarchique qu'un simple collègue/patron, à qui je n'ai qu'un mot à dire: Merci ! Merci, M. Philippe Azaïs de m'avoir fait confiance lors de notre premier entretien à la gare de Lyon (très bon ce petit déjeuner), pour ton soutien scientifique et technique, merci de m'avoir accueilli avec tant de gentillesse lors de mes venues à Quimper, merci pour ta façon de manager/encourager tes subordonnés, merci de ne pas m'avoir répondu au téléphone de nombreuses fois en sachant que c'est moi qui appelai, merci pour ma fille et j'en oublie sûrement. Je sais ce que je te dois au sein de Batscap et par ailleurs et je t'en serais éternellement reconnaissant.

Parmi toutes les personnes du laboratoire, je tiens à remercier cinq amis, plus que des collègues, avec qui j'ai passé des moments inoubliables. Les mots ne me viennent pas à l'esprit pour remercier, celui avec qui j'ai partagé mon bureau, traumatisé les stagiaires et cette pauvre Christelle, avec qui j'ai fait tous les restaurants de Nancy (mazette ! le nombre de resto que je te dois.....il va me falloir 3 mois de paye pour te rendre la monnaie). Alexandre Desforges fait partie des gens biens, et généreux. Tu es un véritable ami et promis, j'essaierai désormais de ne pas parler trop fort au téléphone. Je ne saurais également que trop remercier Brigitte, pour sa gentillesse et son soutien, pour toutes ces soirées passées chez elle, pour m'avoir hébergé pendant si longtemps, pour son tiramisu qui m'a rendu malade pendant trois jours (non sérieux il était vraiment dégueulasse !!), pour le nombre de fois qu'elle m'a ramené à la gare, et surtout pour m'avoir invité de nombreuses fois chez elle et qu'il a fallu cuisiner car rien n'était prêt, ainsi qu'à Olivier, son mari (entraîne toi encore un peu au jujitsu, et la prochaine fois, je me ferai une joie de te désosser !) pour avoir discuté de la vie, la société, la pluie et le beau temps, la gastronomie (sur le resto « le petit Cuny ») et de tant d'autres choses. Je remercie également Guillaume, thésard de Brigitte, pour ce qu'il sait et pour m'avoir également hébergé si longtemps. Je lui souhaite bon courage pour la fin de sa thèse et bonne chance pour la suite. Je ne saurai finir en remerciant celui avec qui j'ai fait le tour de l'Ecosse (aie aie aie les fins de soirée !) et ou je ne compte plus le nombre de fois ou il est arrivé à 12h au laboratoire (loozer !). Lionel Aranda, Monsieur spectromètre de masse/ATG, fait aussi partie des gens généreux, gentils...bref quelqu'un de bien.

La vie d'un laboratoire ne serait possible sans toutes ces personnes qui ont, de près ou de loin, contribué à la réalisation et à la réussite de ce travail. Je tiens donc à remercier chaleureusement Claire Hérold, à qui je souhaite un courage exemplaire pour la suite de sa carrière et pour toutes ces attentions tout au long et à la fin de ma thèse. J'espère que l'on se reverra afin, entre autre, de partager notre vision du management ! Je tiens également à remercier Ghouti, Monsieur DRX, pour sa joie et sa bonne humeur à qui je demande qu'une chose ; nettoie cette poubelle qui te sert de voiture! Sébastien, pour plein de choses et à qui je souhaite une brillante carrière dans la recherche, Fabrice (écoute ! un pot en verre de 4cm de haut et 2cm de diamètre s'appelle un bécher de 50ml), Johann à qui je souhaite une brillante carrière à Marcoul, Alain Kohler pour sa gentillesse exemplaire et toutes les expériences au MEB/EDX (bonne retraite l'artiste !), Anne Vernière (que le monde est petit), Christelle (bon courage pour la fin de ta thèse et si tu es embauchée, je te souhaite tout le courage possible et inimaginable pour la suite), Mimi (bon courage aussi pour la fin de ta thèse), Hania (encore bon courage pour la fin de ta thèse), Nathalie (la timidité, c'est un défaut terrible, ça masque toutes vos qualités...).

Je tiens également à remercier Patrice, Jean, Emmanuel, Bernard, Thomas, Jaafar, Pierrick, Aurélie, Cécile, Florimonde (quel exemple de persévérance pour supporter Lionel) et enfin Ted à qui je souhaite beaucoup de courage dans l'épreuve qu'il traverse depuis fort longtemps malheureusement.

Je tiens également à remercier une personne, extérieure au laboratoire sans qui cette aventure n'aurait tout simplement pas débuté : merci Yannick Breton pour m'avoir fait confiance, il y a 3 ans maintenant.

Enfin je remercie la SNCF, rencontrée 300 fois pendant 3ans (à raison d'1 aller et retour par semaine), ce qui représente 1800 heures d'échanges fructueuses (à raison de 6 heures par trajet) pour le nombre de fois où je suis arrivé sur Nancy (ou sur Roanne) avec plus d'une heure de retard et surtout pour « la qualité et le confort » des trains « Corail Intercités ».

C'est également le bon moment pour remercier éternellement mes parents qui ont toujours su être présents au bon moment et sans qui tout cela ne serait pas arrivé.

On dit toujours qu'il faut garder le meilleur pour la fin et j'en suis persuadé. Je ne peux imaginer écrire ce manuscrit sans l'amour et la patience de Dorina, d'avoir accepté de me voir seulement le weekend pendant trois années (finalement après recul quel soulagement non ?), qui a supporté mes inquiétudes, mes joies et mes angoisses jusqu'à la finalisation de ce manuscrit, avec qui j'ai passé la bague aux doigts et surtout qui m'a offert le plus beau des cadeaux : d'être papa. Je n'ai que trois mots à te dire : je vous aime!

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.....	10
I. BIBLIOGRAPHIE.....	13
1. Le stockage d'énergie dans un système électrochimique.....	13
2. Technologie des supercondensateurs	14
2.1. Structure générale	14
2.2. Principe de fonctionnement	15
2.3. Principales méthodes de caractérisation électrique des supercondensateurs.....	17
2.4. Les différents types de supercondensateurs.....	21
3. Les carbones activés (CA) et leurs utilisations dans les supercondensateurs	24
3.1. Généralités	24
3.2. Porosité des carbones activés.....	26
3.3. La chimie de surface d'un carbone activé (CA)	28
3.4. Développement technologique des supercondensateurs à base de carbone activé durant la période 1950 à 2000	30
4. Paramètres influençant le vieillissement des supercondensateurs	32
4.1. Définition du vieillissement d'un supercondensateur.....	32
4.2. Influence de l'électrolyte	32
4.3. Influence du CA dans le processus de vieillissement	39
4.4. Influence de la présence d'eau au sein du système.....	45
5. Conclusion de l'étude bibliographique	47
II. EFFET DU VIEILLISSEMENT DES SUPERCONDENSATEURS BATSCAP : EMISSION DE GAZ ET EVOLUTION DES CARACTERISTIQUES ELECTROCHIMIQUES.....	50
1. Etat de l'art des supercondensateurs Batscap.....	50
2. Réalisation des supercondensateurs Batscap de référence.....	51
3. Caractérisation de la phase gazeuse présente dans les supercondensateurs.....	52
3.1. Protocole expérimental et méthodologies d'analyse proposées.....	52
3.2. Résultats et discussion	56
3.3. Conclusion sur les gaz générés lors du fonctionnement du supercondensateur	63

4. Caractérisations électrochimiques des supercondensateurs Batscap	64
4.1. Introduction.....	64
4.2. Evolution de la capacité et des résistances série au cours du temps de floating.....	65
4.3. Caractérisation des supercondensateurs par spectroscopie d'impédance complexe à différents temps de vieillissement.....	68
5. Conclusion.....	76
III. RECHERCHE DES CAUSES DU VIEILLISSEMENT DES SUPERCONDENSATEURS BATSCAP : CARACTERISATION DES CONSTITUANTS INTERNES	79
1. Introduction.....	79
2. Caractérisation visuelle des constituants internes	80
3. Influence des paramètres physico-chimiques du carbone activé pour l'application supercondensateur.	82
3.1. Influence de la chimie de surface.....	82
3.2. Capacité d'adsorption de l'hydrogène à 70°C	91
3.3. Conclusion	93
4. Influence des paramètres physico-chimiques de l'électrode.....	94
4.1. Introduction – préparation des échantillons.....	94
4.2. Observation au Microscope Electronique à Balayage des électrodes neuves et en fin de vie (1008h/2.7V/70°C).....	96
4.3. Caractérisation de l'électrode par adsorption de gaz	96
4.4. Caractérisations chimiques des électrodes par l'analyse élémentaire.....	104
4.5. Caractérisation des électrodes par Résonance Magnétique Nucléaire du solide	109
4.6. Etude du stockage des ions TEA ⁺ et BF ₄ ⁻ dans les pores	112
4.7. Conclusion partielle des résultats de l'analyse élémentaire et corrélation avec la caractérisation des électrodes par adsorption	118
5. Caractérisations mécanique et physico-chimique du séparateur.....	119
5.1. Introduction – protocole expérimental.....	119
5.2. Etude mécanique en fonction du temps de floating	119
5.3. Caractérisation chimique du séparateur – évolution de la teneur en fluor, azote, bore et aluminium.....	121
5.4. Caractérisation du séparateur par la RMN du solide	123
6. Conclusion sur l'étude des constituants internes – processus de vieillissement des supercondensateurs Batscap.....	123

IV. AMELIORATION DE LA DUREE DE VIE DES SUPERCONDENSATEURS – ESSAIS SUR SUPERCONDENSATEURS SPECIFIQUES ET COMPLEMENTS D’ETUDE LABORATOIRE.....	126
1. Introduction.....	126
2. Etude du vieillissement de supercondensateurs spécifiques : influence de différents paramètres	127
2.1. Etude de la modification des électrodes : influence de la dissymétrisation des électrodes sur la durée de vie des supercondensateurs.....	127
2.2. Influence de la nature du séparateur	135
2.3. Influence du solvant sur la production d’hydrogène lors du fonctionnement de l’élément.....	141
2.4. Modifications apportées lors de la conception du supercondensateur.....	144
3. Essais exploratoires menés au laboratoire.....	154
3.1. But de l’étude.....	154
3.2. Influence de la nature du séparateur	154
3.3. Influence de l’ajout de carbonate de potassium et de carbonate de sodium dans l’électrolyte.....	158
4. Conclusion générale sur les remèdes envisageables pour améliorer la durée de vie des supercondensateurs Batscap.....	160
V. CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	162
VI. ANNEXES.....	165
1. ANNEXE 1 : Détermination de la distribution en taille des pores d’un CA	165
1.1. Description de différents modèles proposés pour estimer la distribution en taille des micropores.....	165
1.2. Discussion sur l’application des différentes méthodes pour l’estimation de la distribution en taille de pore de divers carbones activés.....	169
2. ANNEXE 2 : Réactions chimiques et électrochimiques se produisant lors du fonctionnement d’un supercondensateur.....	172
2.1. Polymérisation de l’acétonitrile et déprotonation.....	172
2.2. Les sels d’ammonium	173
3. ANNEXE 3 : Protocole d’imprégnation d’un élément à l’échelle laboratoire	175
4. ANNEXE 4 : Voltampérogrammes	177
VII. BIBLIOGRAPHIE.....	180

INTRODUCTION

Les supercondensateurs sont des dispositifs de stockage de l'électricité constitués de deux électrodes, généralement identiques, séparées par un électrolyte. Comme les accumulateurs, ce sont des systèmes rechargeables, aussi appelés générateurs secondaires, à la différence des piles (générateurs primaires) ou même des piles à combustibles qui ne le sont pas.

Le principe général de fonctionnement des supercondensateurs repose sur le stockage à l'échelle nanométrique d'une très grande quantité d'ions à la surface d'un matériau. L'application d'une différence de potentiel aux bornes du dispositif entraîne l'accumulation de charges aux deux interfaces électrode-électrolyte qui se comportent comme deux condensateurs en série.

On trouve actuellement sur le marché des supercondensateurs dont la capacité se situe entre 0,01 et 9 000 F. La tension d'utilisation, limitée par la tension de décomposition du système électrochimique, est de 1,2 V dans le cas d'un électrolyte aqueux et quelques volts dans le cas d'un électrolyte organique. En règle générale, ces composants sont utilisés entre leur tension nominale et la moitié de cette valeur pour des raisons de rendement des circuits électroniques alimentés.

Etant donné leurs spécificités, les applications potentielles se situent dans :

- L'automobile, en particulier les nouvelles architectures de chaîne de traction hybride.
- Le transport collectif urbain : bus, tramways sans caténaire, métros, trains...
- Les applications industrielles telles que les alimentations de secours, les appareils de mesures...

Malheureusement, au cours des cycles d'utilisation, les performances des supercondensateurs carbone/carbone à électrolyte organique, les plus performants, diminuent. Les symptômes majeurs rencontrés sont une diminution de la capacité et une augmentation des résistances séries.

Le but de cette thèse était en premier lieu d'expliquer l'origine du phénomène appelé vieillissement qui se traduit par une diminution des performances électrochimiques et par la production de gaz. Le deuxième objectif était de proposer des solutions pour remédier à ces problèmes afin d'augmenter la durée de vie de ce type de dispositif de stockage énergétique. Le carbone activé (CA) contenu dans les électrodes constitue la matière active principale. Des études antérieures ont permis de mettre en cause les interactions ayant lieu entre le CA et l'électrolyte pour expliquer le vieillissement prématuré des supercondensateurs.

Ce manuscrit débutera par à une revue critique des brevets et publications parus dans le domaine. Nous décrirons quelques généralités sur les supercondensateurs en insistant sur les systèmes à base de carbones activés fonctionnant en milieu organique. L'étude des brevets nous permettra également d'établir un état de l'art sur les constituants responsables d'un vieillissement prématuré ainsi que sur les solutions actuellement développées par les industriels pour améliorer la capacitance et la durée de vie.

La première partie de notre étude expérimentale sera consacrée à la caractérisation globale des supercondensateurs Batscap vieillis à différents temps de vieillissement. Nous caractériserons de manière électrochimique les éléments en utilisant notamment la spectroscopie d'impédance complexe. Nous verrons ainsi que cette technique expérimentale permet d'émettre des hypothèses sur le processus de vieillissement des supercondensateurs. D'autre part, nous identifierons les gaz présents lors du fonctionnement de l'élément. Cela permettra de comprendre les phénomènes responsables de la fin de vie du supercondensateur.

Afin de valider les hypothèses émises par l'étude électrochimique, les constituants internes des supercondensateurs seront caractérisés dans une seconde partie. Après une caractérisation visuelle des électrodes et du séparateur, une étude sur les paramètres physicochimiques du carbone activé sera menée en vue d'optimiser les paramètres d'un carbone activé pour l'application supercondensateur. Les électrodes seront ensuite analysées en fonction du temps de vieillissement par adsorption de gaz, analyse élémentaire et résonance magnétique nucléaire (RMN). L'étude de l'évolution de la texture poreuse permettra d'une part de comprendre que la diminution de la perte de capacité observée au cours du temps est la conséquence d'un bouchage progressif des pores, d'autre part que des différences majeures existent entre l'électrode négative et l'électrode positive et enfin qu'il existe une espèce majoritaire responsable du bouchage des pores.

Dans un quatrième chapitre, les supercondensateurs dits « spécifiques » seront caractérisés afin de renforcer les résultats précédents. Nous déterminerons la provenance des gaz générés lors du fonctionnement de l'élément et montrerons que certains gaz n'ont aucun impact sur le stockage d'énergie. Nous confirmerons ou infirmerons les solutions envisagées par la bibliographie. D'autres solutions seront suggérées et critiquées pour améliorer la durée de vie des supercondensateurs à électrolyte organique.

CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE

I. BIBLIOGRAPHIE

1. Le stockage d'énergie dans un système électrochimique

On distingue deux familles de systèmes électrochimiques capables de stocker de l'énergie :

- Les accumulateurs, constitués de deux couples électrochimiques composés de deux électrodes, immergées dans un électrolyte. Dès qu'interviennent des réactions d'oxydation ou de réduction qui échangent des électrons, les ions générés circulent dans l'électrolyte. Pour disposer d'une grande énergie stockée, il faut d'une part un nombre important d'électrons échangés ainsi qu'une réaction associant un élément très oxydant et un élément très réducteur et d'autre part, il faut une parfaite réversibilité des processus électrochimiques ainsi que des matériaux de faible masse ou volume molaire. Les grandes familles d'accumulateurs (NiCd, NiMH, lithium-ion, lithium métal-polymère) sont caractérisées par une énergie spécifique et une puissance spécifique comprises respectivement entre 30 et 280 Wh/kg et entre 0,2 et 5 kW/kg à 10 secondes.
- Les supercondensateurs, dont le principe général de fonctionnement repose sur la formation d'une double couche électrochimique à l'interface d'un électrolyte et d'une électrode polarisable de grande surface spécifique. L'application d'une différence de potentiel aux bornes du dispositif entraîne le stockage ionique de charges aux deux interfaces électrode-électrolyte qui se comportent comme deux condensateurs en série. Les supercondensateurs sont caractérisés par une énergie spécifique 10 à 20 fois plus faible que celle des accumulateurs mais leur puissance spécifique peut être jusqu'à 10 fois plus élevée que celle des batteries au plomb. En revanche, elle est du même ordre de grandeur que les batteries lithium-ion à 20 secondes (Figure I-1).

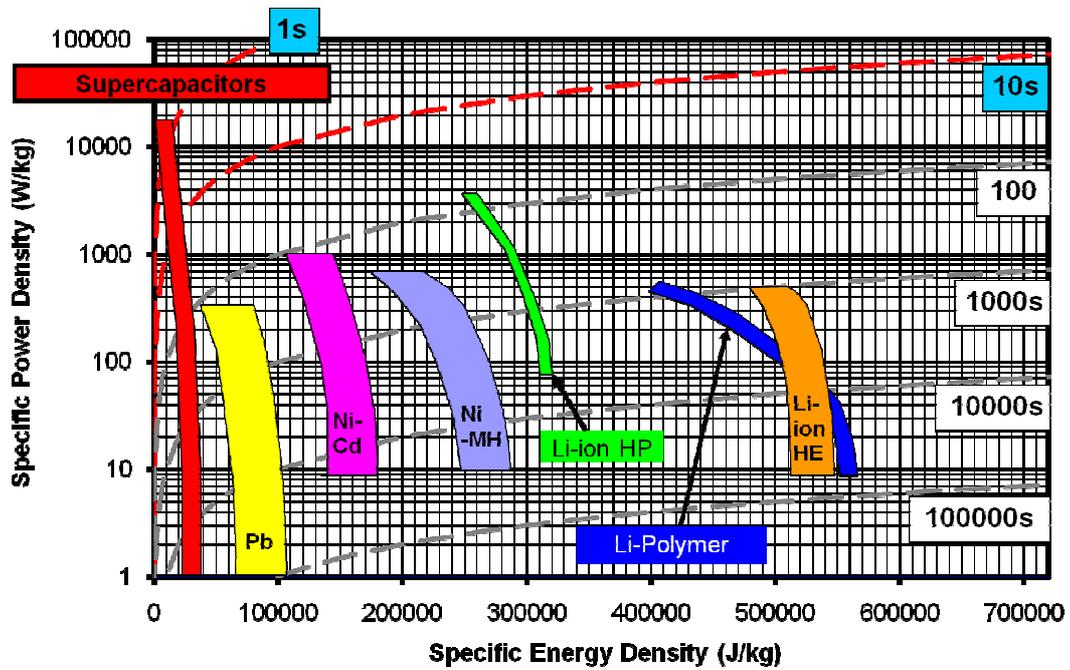


Figure I-1 : diagramme de Ragone des différents systèmes de stockage électrochimique¹

2. Technologie des supercondensateurs

Dans cette étude, nous ne traiterons que des supercondensateurs à base de carbone activé car ce sont les seuls viables commercialement et industriellement à l'heure actuelle.

2.1. Structure générale

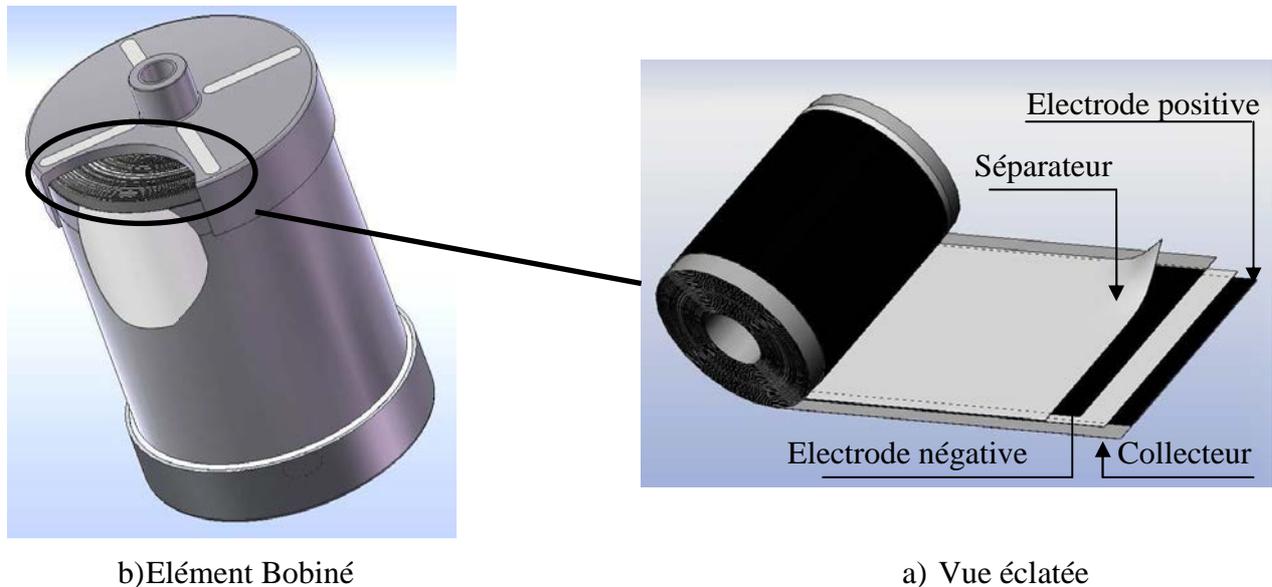


Figure I-2 : Structure générale d'un supercondensateur Bobiné (a) et vue éclatée d'un bobinage (b) composé d'un séparateur et de deux électrodes (positive et négative) déposées chacune sur un collecteur de courant en aluminium

Le supercondensateur C/C est constitué (Figure I-2) de deux électrodes poreuses identiques, imprégnées d'électrolyte, séparées par une membrane électriquement isolante et poreuse qui assure la conduction ionique. Nous détaillerons dans le chapitre 3 les éléments constituant les électrodes.

2.2.Principe de fonctionnement

2.2.1. Le principe de la double couche

Le fonctionnement d'un supercondensateur repose sur le stockage de charges dans la double couche électrochimique. Cette structure a été étudiée dans les interfaces électrode/électrolyte par les travaux de Helmholtz², Gouy³, Chapman⁴ et Stern⁵. L'application d'une différence de potentiel, entre des électrodes mises en contact avec un électrolyte, provoque un déplacement d'ions présents dans l'électrolyte jusqu'à la surface du carbone. Il se crée ainsi aux interfaces une zone de charge, appelée double couche électrochimique :

- Couche de Stern ou couche « compacte »: sur une surface métallique, il existe normalement une couche de molécules de solvant avec leurs dipôles orientés selon des angles dépendants des charges portées par l'électrode. Certains ions peuvent également s'adsorber à la surface de l'électrode (phénomène appelé adsorption spécifique). Par ailleurs, Stern suggère que les cations ont une dimension finie. On appelle plan de Helmholtz interne (PHI) le lieu où ce processus se produit. Ce plan coïncide approximativement avec celui des pôles extérieurs des dipôles adsorbés.
- Couche diffuse: c'est seulement au-delà de la première couche de solvation et d'adsorption de l'électrode que l'on rencontre les cations et anions solvatés. Les plus rapprochés de l'électrode sont situés dans un plan parallèle à celle-ci et constituent le plan de Helmholtz externe (PHE). D'autres espèces sont réparties dans l'électrolyte en même temps que les autres ions et les molécules de solvant non orientés : ils forment la couche diffuse de Gouy-Chapman. Un certain nombre de molécules du solvant peuvent également exister entre le PHE et la couche de Stern.

Cependant, le paragraphe 4.3.4 montrera que cette théorie de la double couche électrochimique peut être remise en cause notamment sur cette notion de « dimension finie » des cations suggérée par Stern.

2.2.2. Fonctionnement d'un supercondensateur⁶

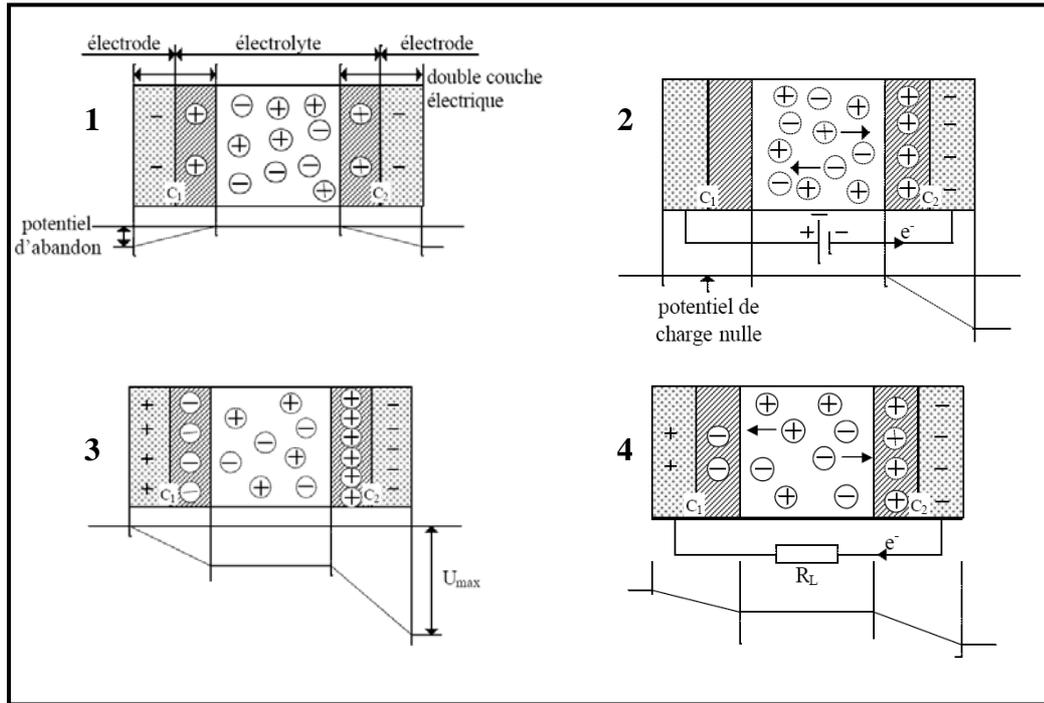


Figure I-3 : les différents états de fonctionnement d'un supercondensateur : 1 : état déchargé, 2 : double couche électrochimique, 3 : état lors de la charge, 4 : état lors de la décharge

La figure I-3 montre les différents états de fonctionnement d'un supercondensateur. A l'état déchargé (1), une accumulation de charges se crée spontanément à l'interface électrode/électrolyte, aussi bien du côté de l'électrode (q_{el}) que du côté de l'électrolyte (q_{ion}), q_{el} et q_{ion} étant respectivement les charges de nature électronique et ionique par unité de surface. La condition d'électro neutralité impose $q_{el} = -q_{ion}$. Un potentiel, dit potentiel d'abandon, apparaît alors à chaque interface, le signe et l'amplitude de ce potentiel étant spécifiques de chaque couple électrode/électrolyte. Cette accumulation de charges correspond à la double couche électrochimique (2). Lors de l'application d'une différence de potentiel aux bornes du supercondensateur, la distribution des charges aux deux interfaces va être modifiée.

Si le potentiel atteint sa valeur maximale U_{max} du potentiel applicable (3), les deux doubles couches électrochimiques se comportent comme deux condensateurs et voient donc leur charge augmenter selon une loi du type $Q_{supercondensateur} = C_{électrode} U_{électrode}$.

A l'état chargé, la capacité totale du dispositif résulte des capacités (C_1 et C_2) des deux interfaces en série et est donc donnée par :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad \text{Équation I-1}$$

Lors de la décharge (4), les ions et les électrons suivent le processus inverse et un courant électrique est utilisable dans le circuit extérieur. Pour utiliser au maximum la couche double électrochimique, les matériaux utilisés pour les électrodes doivent posséder à la fois de grandes facultés à conduire les charges électroniques et en même temps avoir une porosité adaptée au déplacement des ions.

2.2.3. Les grandeurs caractéristiques

Les relations de base qui régissent les condensateurs s'appliquent également aux supercondensateurs. Si U est la tension aux bornes et I l'intensité du courant dans le supercondensateur, on définit :

- La charge Q : $Q(C) = I(A)t(s)$ avec t : temps (s) Équation I-2

- La capacité C : $C = \frac{Q(C)}{U(V)}$ Équation I-3

- L'énergie E d'un supercondensateur exprimée en Joule : $E(J) = \frac{1}{2}CU^2$ Équation I-4

- La puissance P : $P(W) = \frac{U^2}{4R_s}$ Équation I-5

avec R_s : résistance série du système

2.3. Principales méthodes de caractérisation électrique des supercondensateurs

2.3.1. La voltamétrie cyclique

Une première méthode pour caractériser les supercondensateurs est la voltamétrie cyclique. Le principe de la mesure consiste à imposer un balayage linéaire de potentiel en fonction du temps à un système électrochimique initialement à l'équilibre. Le potentiel décrit un aller-retour de part et d'autre du potentiel d'équilibre du système étudié. Le voltampérogramme représente le courant en fonction du potentiel appliqué. On obtient trois caractéristiques suivant le type de condensateur. Un signal rectangulaire est la forme théorique présentée par un condensateur (Figure I-4). Un condensateur électrochimique non idéal est caractérisé par un voltampérogramme non parfaitement rectangulaire. Deux circuits comportant un condensateur et une résistance montés soit en parallèle soit en série montrent que les voltampérogrammes peuvent être ainsi modifiés selon la géométrie présentée sur les figures I-5 et I-6 respectivement.

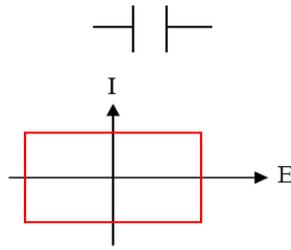


Figure I-4: voltampérogramme théorique d'un condensateur diélectrique idéal

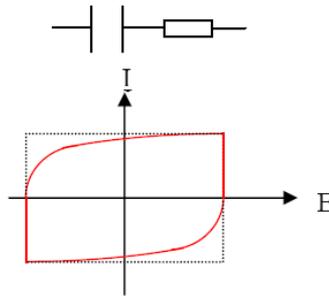


Figure I-5 : voltampérogramme d'un condensateur et d'une résistance montés en série

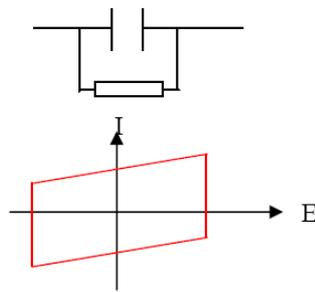


Figure I-6 : voltampérogramme d'un condensateur et d'une résistance montés en parallèle

2.3.2. La spectrométrie d'impédance

La spectrométrie d'impédance complexe permet de caractériser entre autre les dispositifs de stockage électrochimique. Dans le cas des supercondensateurs, elle permet de déterminer l'influence de la fréquence sur la résistance série équivalente et sur la capacité spécifique dans le but d'établir un modèle comportemental. Le principe repose sur l'application d'une faible tension sinusoïdale (perturbation) :

$$U=U_0 \cos(\omega t) \text{ où } \omega=2\pi f \quad \text{Équation I-6}$$

avec

ω les pulsations, U_0 l'amplitude de la tension et f la fréquence en Hz.

superposée à la tension nominale et sur l'analyse de l'amplitude et du déphasage du courant de la réponse (Inversement le signal d'entrée peut être le courant et le signal réponse, le potentiel)

$$I=I_0 \cos(\omega t+\varphi) \quad \text{Équation I-7}$$

avec

I_0 l'amplitude du courant (A) et φ le déphasage.

Le rapport des amplitudes tension / courant définit le module de l'impédance $|Z|$ et le déphasage entre la tension et le courant complète l'information pour donner accès aux parties réelles et imaginaires de l'impédance complexe Z . La représentation de la variation de l'impédance se fait généralement dans le plan de Nyquist : $-\text{Im}(Z)$ en fonction de $\text{Re}(Z)$. Le tableau I-1 présente quelques exemples de simulations électriques de différentes associations de composants classiques.

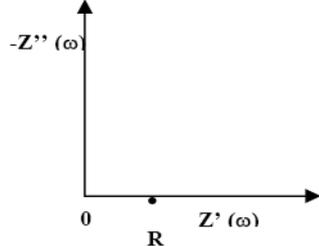
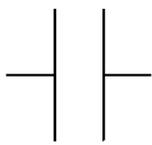
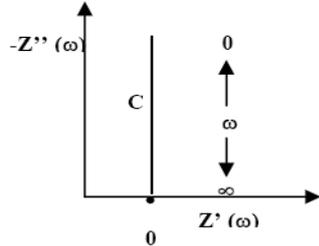
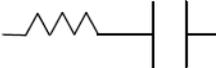
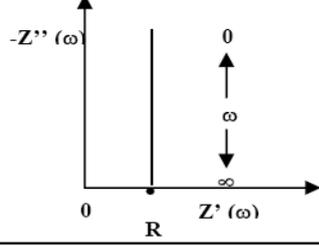
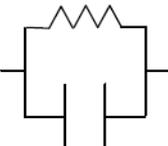
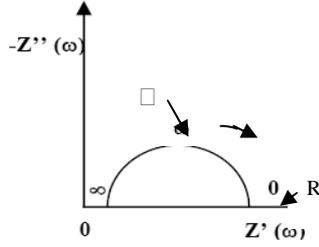
Elément	Impédance	Circuit équivalent	Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist
Résistance R	$Z=Z'=R$		
Condensateur C	$Z=Z''=-\frac{1}{jC\omega}$		
Circuit RC série	$Z=Z'+Z''=R+\frac{1}{jC\omega}$		
Circuit RC parallèle (transfert de charge)	$\frac{1}{Z}=\frac{1}{R}+jC\omega$		

Tableau I-1 : diagrammes d'impédance complexe de quelques circuits simples

La figure I-7 représente le spectre d'impédance type dans le plan de Nyquist d'un supercondensateur :

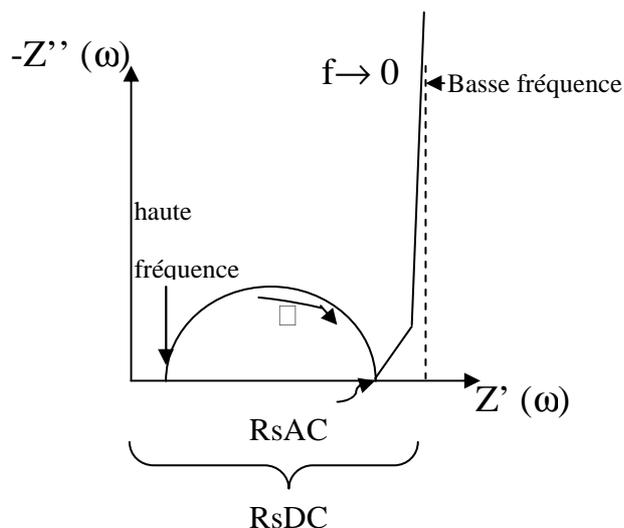


Figure I-7 : Spectre d'impédance complexe d'un supercondensateur en représentation de Nyquist

A haute fréquence (supérieure à quelques hertz), l'impédance mesurée correspond à la résistance série qui englobe la résistance de l'électrolyte, la résistance de contact à l'interface collecteur de courant / matière active et la résistance intrinsèque de la matière active. Les collecteurs de courant étant métalliques, leur résistance est faible. A basse fréquence, on observe une droite presque verticale, représentative de la capacité du système. On définit ainsi deux types de résistances :

- R_s^{AC} ou résistance à haute fréquence qui représente essentiellement la résistance de connectique au sein du supercondensateur. On la définit à 500 Hz ou 2 ms. (source Batscap)
- R_s^{DC} correspond à la somme de toutes les résistances du système. Elle est donc le reflet de la résistance ionique de l'électrolyte dans la microporosité de la matière active et dépend de la tortuosité et de la porosité du matériau constituant l'électrode. Cette valeur de résistance est évaluée par des fréquences proches de 0,1Hz.

Dans le deuxième chapitre seront exposés les différents spectres d'impédances que l'on peut obtenir par rapport à l'état du système. En effet, le spectre d'impédances peut révéler l'évolution physico-chimique des électrodes d'un supercondensateur.

2.4. Les différents types de supercondensateurs

Les supercondensateurs sont classés en trois catégories selon le mode de stockage de l'énergie dans la matière active : les processus de stockage faradiques réversibles, non faradiques et une combinaison des deux. Les pseudocondensateurs résultent d'une combinaison des principes des accumulateurs et des condensateurs à double couche électrochimique. Les électrodes sont en effet susceptibles de subir des réactions redox réversibles et donc de mettre en œuvre des processus faradiques. Les matériaux utilisés sont les polymères conducteurs ou les oxydes métalliques. A l'inverse, les condensateurs à double couche électrochimique (EDLC : Electric Double Layer Capacitor) stockent l'énergie par un simple déplacement de charges ioniques. Les matériaux utilisés sont à base de carbone (carbone activé, nanotubes de carbone, aérogels, ...). Enfin, notons l'existence de supercondensateurs hybrides composés soit de deux matières actives différentes au sein d'une même électrode, soit constitués de deux électrodes différentes. Le tableau I-2 compare les spécificités des différents systèmes.

	Pseudocondensateur	EDLC	Supercondensateurs Hybrides
Plage de tension de fonctionnement	[0 ; 3,0V]	[0 ; 2,8V]	[0 ; 2,0V]
E (Wh/kg)	< 5	4 - 6	3 - 4
E (Wh/L)	< 5	5 - 10	3 - 5
P (kW/kg) (10s)	< 2	1 - 2	0,5 – 0,8
Température maximum de fonctionnement	80°C	80°C	100°C
Durée de vie	Mauvaise	Bonne	Moyenne
Rendement à 10s	>90%	>98%	>95%

Tableau I-2 : spécificités des différents types de supercondensateurs

2.4.1. Les pseudocondensateurs

2.4.1.1. Les pseudocondensateurs à base d'oxydes métalliques

Les oxydes métalliques stockent de l'énergie par une réaction de protonation initiée à la surface des électrodes. Cela implique un transfert de charge et on évoque alors la notion de pseudo-capacité par opposition à la capacité des supercondensateurs carbone/carbone pour lesquels le stockage d'énergie correspond à des interactions électrostatiques sans transfert de charge. Ces réactions de protonation n'ont lieu qu'en surface ce qui leur confère une réversibilité élevée. Les oxydes utilisés sont principalement le dioxyde de ruthénium (RuO_2)⁷, le dioxyde d'iridium (IrO_2)⁷ déposés sur du titane ou encore MnO_2 ⁸. L'inconvénient majeur de ces systèmes est leur fonctionnement en milieu aqueux qui limite la tension à 0,7V et par conséquent l'énergie.

2.4.1.2. Les pseudocondensateurs à base de polymères conducteurs⁹

Les polymères conducteurs électroniques (PCEs) stockent l'énergie par des processus de dopage/dédopage des polymères. Cependant, les performances observées avec de tels systèmes sont faibles (<10000 cycles). Or, pour les applications recherchées, la cyclabilité actuellement exigée est de l'ordre du million de cycles. De plus, l'énergie et la puissance spécifique de ces pseudocondensateurs sont très faibles par rapport aux systèmes carbone/carbone si bien qu'ils ne présentent donc aucun intérêt industriel.

2.4.2. Les condensateurs électrochimiques à double couche

2.4.2.1. Les condensateurs à base de nanotubes de carbone

Ces dernières années, plusieurs groupes de chercheurs ont testé les nanotubes de carbone en tant qu'électrodes de supercondensateur. Frackowiak *et al.*^{10,11,12} ont testé différents types de nanotubes en milieu aqueux (KOH 6M). Les valeurs de capacités spécifiques obtenues restent comprises entre 4 et 135 F/g). Barisci *et al.* ont testé des nanotubes monoparois obtenus à partir de « bucky paper »¹³. Ils obtiennent des résultats compris entre 18 et 40F/g en milieu aqueux. Les nanotubes monoparois ont également été testés en milieu organique par Shiraishi *et al.*¹⁴. Les auteurs obtiennent des valeurs de capacité de l'ordre de 45F/g et confirment que les nanotubes ne semblent pas être de meilleurs candidats que les carbones activés (CA) comme matière active de supercondensateurs.

Les nanotubes multiparois conduisent à des systèmes dont les valeurs de capacitance volumique sont de 17 F/cm³ en milieu organique¹⁵ et sont comprises entre 15 et 25 F/cm³ en milieu sulfurique¹⁶. Comme le montrent ces résultats, les nanotubes ne permettent pas d'accroître la capacité volumique par rapport aux CA.

En milieu organique, ils ont même des valeurs de capacité très inférieures à celles obtenues en utilisant les CA. Deux hypothèses peuvent être formulées pour expliquer ces mauvaises performances :

- Le canal interne, lorsqu'il est accessible, est trop petit (nanotubes ouverts) pour participer au phénomène de la double couche.
- Dans le cas des nanotubes multiparois, une grande quantité de carbone n'est pas exploitable car inaccessible aux ions: seul le feuillet externe participe au phénomène.

2.4.2.2. Les condensateurs C/C à électrolyte organique

Ce type de supercondensateurs sera traité à partir du paragraphe 3.

2.4.3. Les supercondensateurs hybrides C/MnO₂

- Les systèmes aqueux C/MnO₂

Depuis quelques années, les systèmes C/MnO₂ sont étudiés en tant que matériaux d'électrode de supercondensateur à électrolyte aqueux. En effet, en dépit d'une capacité spécifique élevée, la tension d'utilisation des systèmes symétriques en milieu aqueux est limitée (1V). Ainsi, l'utilisation de supercondensateurs hybrides composés d'électrodes constituées de deux matières actives différentes, permet d'accroître la tension d'utilisation (2,0V) et offre des perspectives intéressantes dans le domaine des supercondensateurs. Ces systèmes asymétriques présentent deux mécanismes différents de stockage de charge: le principe de la double couche électrochimique évoqué précédemment pour l'électrode négative à base de carbone activé et un comportement pseudo-capacitif impliquant le couple Mn^{IV}/Mn^{III} pour l'électrode positive.

Ainsi, Brousse *et al.*¹⁷ ont développé en 2004 un système hybride cyclant 10000 fois entre 0 et 2,2 V (cyclage galvanostatique) : 55% de l'énergie initiale est maintenue après 10.000 cycles. Les auteurs ont alors proposé de diminuer la tension maximale à 1.5 V ce qui a permis d'aboutir à une perte d'énergie de 23% après 23000 cycles. Cependant, ce nombre de cycle est trop bas pour une application supercondensateur (cycles>1000000). En 2007, les mêmes auteurs¹⁸ ont développé un supercondensateur hybride à électrolyte aqueux (0.1 M K₂SO₄) utilisant un carbone activé et fonctionnant à 2V. Pour atteindre cette tension, les auteurs suggèrent un dégazage de l'électrolyte afin de limiter la corrosion du collecteur de courant au contact de l'électrode négative. En effet, quand le collecteur au contact à cette électrode est imprégné par K₂SO₄, il y a réduction de l'oxygène et la densité de courant à la cathode est 5 à 10 fois plus faible qu'un système pour lequel la solution électrolytique a été dégazée.

Plus de 195.000 cycles ont été réalisés avec ce système caractérisé par une énergie et une puissance spécifique finales respectivement de 10 Wh/kg et 16 kW/kg (valeurs pour l'électrode).

L'avantage principal d'un tel système est le prix du MnO_2 , utilisé également dans les piles alcalines. L'inconvénient majeur est la puissance qui reste faible par rapport aux systèmes C/C.

- Les systèmes utilisant la technologie des batteries

L'utilisation de supercondensateurs hybrides composés d'électrodes constituées de deux matières actives différentes, d'une part un carbone activé et d'autre part des oxydes provenant de la technologie des batteries émerge actuellement. Une des premières études sur le sujet fut publiée par le groupe d'Amatucci qui a réalisé un supercondensateur dont l'anode est constituée par $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et une cathode constituée par un carbone activé. Le supercondensateur fonctionne sous une tension de 2.8V avec une énergie spécifique égale à 10Wh/kg^{19} . Après ce travail pilote, de nombreuses études ont été entreprises sur diverses combinaisons notamment sur des systèmes CA/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ou encore C/ PbO_2 ²⁰. Récemment, une équipe japonaise²¹ a développé un système asymétrique CA/ $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ avec un électrolyte non aqueux (1.0 M $\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC}$). Les tensions obtenues avoisinent les 2V, et l'énergie spécifique obtenue est égale à 56 Wh/kg (pour l'électrode). Ainsi, l'utilisation des nanomatériaux proposés dans les batteries Li-ion devrait mener à de nouvelles conceptions pour les supercondensateurs. Cependant, le nombre de cycles reste faible par rapport aux systèmes C/C ce qui limite une application industrielle.

3. Les carbones activés (CA) et leurs utilisations dans les supercondensateurs

Les carbones poreux sont caractérisés par deux paramètres importants : leur porosité et leur chimie de surface.

3.1. Généralités

Les CA ont une texture poreuse particulière associée à une surface spécifique de l'ordre de 1000 à 2000 m^2/g , voire plus. La production industrielle de CA apparaît au début du XX^{ème} siècle pour répondre aux besoins des raffineries de sucre. Ce matériau est alors utilisé comme décolorant. Les premiers CA sont obtenus soit par carbonisation de précurseurs végétaux en présence de chlorure métallique, soit par action du dioxyde de carbone ou de la vapeur d'eau sur du charbon de bois. La production des CA s'intensifie pendant la première guerre mondiale en raison de la prolifération des gaz toxiques et du développement des masques à gaz.

Les CA peuvent être obtenus à partir d'une grande variété de précurseurs carbonés tels que le bois et la coque de noix de coco, les charbons de bas rang et les charbons de haut rang (anthracite) ou encore des précurseurs synthétiques comme les résines phénoliques. Les propriétés du matériau final dépendent de divers paramètres comme le précurseur utilisé, le type d'activation, les conditions du procédé d'activation et éventuellement des post traitements appliqués. Les procédés de fabrication des carbones activés peuvent être de deux types : l'activation physique et l'activation «chimique » :

- Lors de l'activation physique, le précurseur est carbonisé. Durant cette étape de carbonisation, la plupart des hétéroatomes comme l'oxygène et l'hydrogène sont éliminés sous forme de produits gazeux volatils (condensables ou non condensables) suite à la décomposition pyrolytique du matériau de départ. Dans une seconde étape, le produit obtenu est activé à une température comprise entre 900°C et 1100°C par l'action d'une atmosphère oxydante (CO₂, vapeur d'eau...). Les pores, dont la majorité était fermée suite à l'étape de carbonisation, deviennent accessibles grâce à l'oxydation partielle du matériau.
- L'activation chimique est réalisée en une seule étape en mélangeant le précurseur avec un réactif comme l'acide phosphorique, la soude ou la potasse. La température d'activation variant de 400 à 800°C, dépend essentiellement de l'agent activant utilisé. Le produit est ensuite lavé à l'eau afin d'éliminer l'excès d'agent activant et les résidus minéraux formés. Il est important de préciser que, selon l'agent activant, pour un précurseur donné, les résultats peuvent être différents. En effet, Raymundo *et al.*²² ont démontré que des différences existent entre une activation chimique effectuée par NaOH ou par KOH, la soude étant efficace avec des matériaux désordonnés alors que la potasse active n'importe quel type de précurseur, quelque soit l'organisation structurale du matériau. Les auteurs suggèrent que le potassium métallique produit par les réactions redox de l'activation possède la capacité de s'intercaler dans tous les matériaux contrairement au sodium qui s'intercale seulement dans les matériaux très désorganisés. L'intercalation du potassium favorise ainsi le procédé en séparant les couches de graphène ce qui génère les micropores. Les expériences d'activation ont été validées sur des nanotubes multiparois de différentes organisations structurales ainsi que sur un noir de carbone ordonné ce qui montre que la structure du précurseur carboné est un paramètre important qui doit être pris en compte quand les réactifs type hydroxydes-alcalin sont utilisés pour l'activation chimique.

Les propriétés physiques et chimiques des CA doivent être adaptées aux conditions requises par les applications auxquelles ils sont destinés. Les matériaux précurseurs, les conditions d'activation et les éventuels traitements complémentaires sont autant de paramètres sur lesquels il est possible d'agir pour adapter les propriétés texturales et chimiques d'un CA à l'usage visé.

3.2.Porosité des carbones activés

Les CA sont utilisés comme matériau d'électrodes dans les supercondensateurs en raison de leur texture poreuse particulière et de leur faible coût. Il est donc important de définir convenablement les paramètres de la porosité. L'IUPAC classe la taille des pores²³ comme suit (pour une expérience d'adsorption de N₂ réalisée à 77K) :

- Les micropores dont la taille est inférieure à 2 nm.
- Les mésopores dont la taille est comprise entre 2 et 50 nm.
- Les macropores dont la taille est supérieure à 50 nm.

De plus, les forces responsables de l'adsorption sont les forces de Van der Waals. En effet, l'équation d'état des gaz réels comporte un terme dû aux forces attractives entre molécules et entre les molécules et la surface²⁴. Ces forces sont en réalité associées à d'autres types d'interaction d'origines différentes (dipôle/dipôle induit) que nous ne présenterons pas dans ce manuscrit. De plus, il est important de préciser que la caractérisation par adsorption d'azote à 77K est basée sur l'adsorption physique (physisorption) où l'attraction entre le CA et la molécule de gaz adsorbé est due à des forces intermoléculaires. L'énergie mise en jeu dans ce phénomène est faible (~10kJ/mol). La physisorption est un phénomène réversible où plusieurs monocouches de molécules peuvent être adsorbées.

La porosité dans les solides est évaluée à partir des informations obtenues en modélisant une isotherme d'adsorption. Cette courbe est une description des états d'équilibres d'un adsorbant avec un adsorbant. Pour quantifier le processus d'adsorption, la quantité adsorbée à température constante est reliée à la pression partielle d'équilibre P/P_0 (où P est la pression d'équilibre d'adsorption, et P_0 est la pression de vapeur saturante à la température sélectionnée). La figure I-8 montre les différents types d'isothermes d'adsorption proposées par l'IUPAC²⁵.

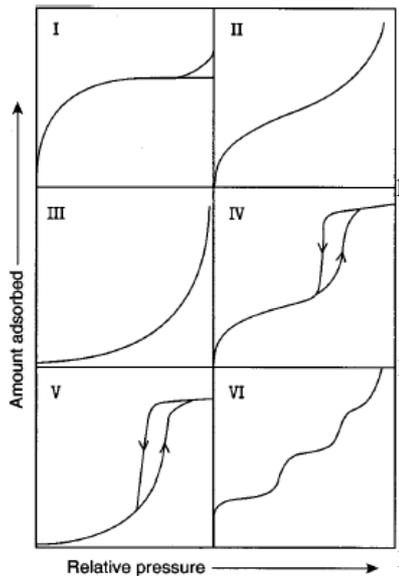


Figure I-8 : Classement IUPAC des diverses isothermes d'adsorption obtenues pour des pressions relatives P/P_0 variant de 0 à 1.

- Les isothermes de type I sont typiques des solides microporeux pour lesquels le remplissage des micropores se fait de façon significative à des pressions partielles relativement faibles. L'adsorption se fait sur une couche monomoléculaire. C'est par exemple le type de courbe obtenue pour l'adsorption d'azote sur des carbones microporeux à 77K ou d'ammoniac sur du charbon de bois à 273K.
- Les isothermes de type II décrivent la physisorption de gaz sur des solides non-poreux. Il y a formation d'une couche d'adsorption dont l'épaisseur croît progressivement en augmentant la pression relative jusqu'à 1.
- Les isothermes de type III et V sont convexes par rapport à l'axe des pressions relatives. Ces isothermes sont caractéristiques d'interactions gaz-solide faibles, où l'interaction entre les adsorbats est plus forte que celle entre adsorbat et adsorbant.
- Les isothermes de type IV possèdent une boucle d'hystérèse qui est associée aux solides mésoporeux.
- L'isotherme de type VI est une isotherme à marches qui représente une adsorption couche par couche. Elle correspond à l'adsorption de molécules simples sur une surface uniforme et homogène (adsorption de krypton à 77K sur du graphite exfolié par exemple).

Les carbones activés sont des systèmes très poreux : les données d'adsorption doivent être analysées avec précaution. De façon à affiner les modèles mathématiques, différentes formes de pores ont été testées comme des pores en fentes ou des pores cylindriques. Concernant les micropores, plusieurs modèles ont été développés au cours de ces dernières années pour exprimer la distribution en taille de pores. Pour la gamme des mésopores, les méthodes sont basées sur l'équation de Kelvin.

Cependant, les théories ne donnent pas une description réaliste du remplissage des micropores, ni de celui des mésopores car chacune d'elle est basée sur des hypothèses simplificatrices. Cela conduit donc à une détermination de la distribution de taille des pores erronée. Par contraste, les modèles moléculaires d'adsorption tels que la « Density Functional Theory » (DFT) ou la simulation Monte-Carlo basés sur la mécanique statistique (en calculant les énergies d'adsorption) donnent une description beaucoup plus précise du phénomène d'adsorption en comptabilisant les potentiels intermoléculaires d'interaction fluide-fluide et fluide-solide. Ces approches permettent la reconstruction d'isothermes d'adsorption dans des pores modèles.

Ces différents modèles seront critiqués en annexe 1 et le principe général de la méthode DFT sera présenté.

3.3. La chimie de surface d'un carbone activé (CA)

Le volume poreux et la surface spécifique apparaissent souvent comme les principales caractéristiques des CA. Cependant ces solides poreux présentent de nombreux sites actifs sur leur surface, résultant le plus souvent du traitement d'activation. Outre les groupements oxygénés issus du traitement d'activation, l'analyse chimique élémentaire indique l'existence d'autres éléments (calcium, magnésium, sodium présents sous forme de dérivés types oxydes ou oxosels). Ces résidus se sont formés lors des étapes de carbonisation et d'activation. Cependant, lorsque le précurseur est synthétique, ils n'ont pas été éliminés au cours du lavage. Dans le cas des précurseurs naturels, ils proviennent du précurseur lui-même et non des étapes de traitement. Les différents groupes oxygénés rencontrés à la surface d'un carbone activé sont de trois types : acides, basiques ou neutres (figure I-9).

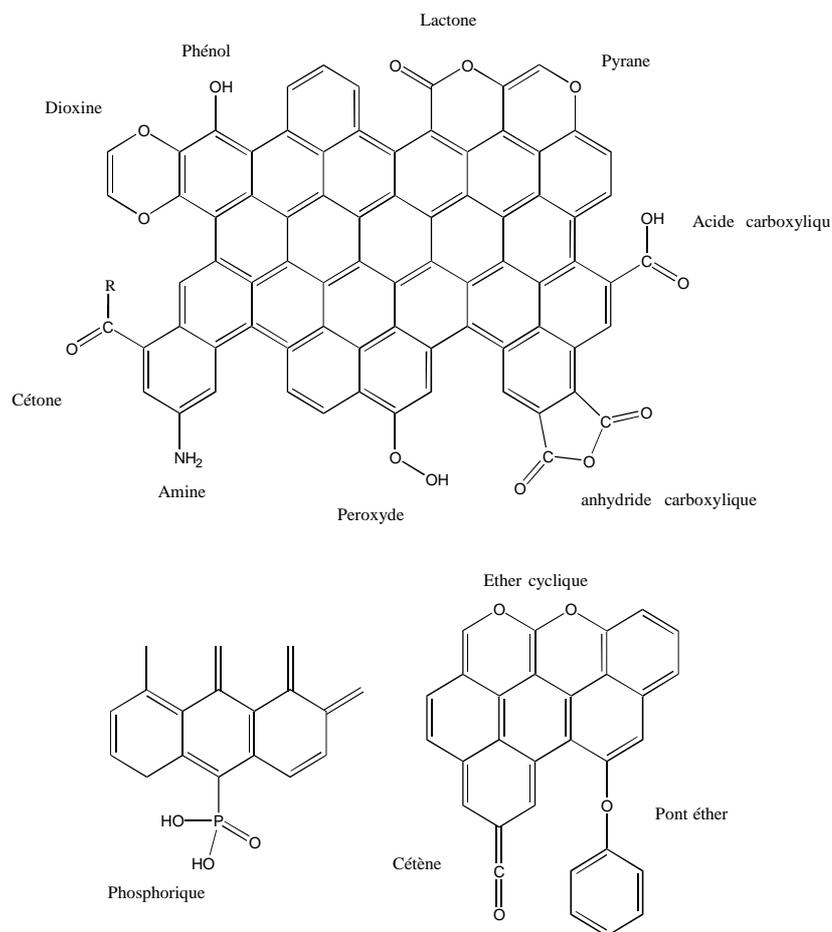


Figure I-9 : groupes fonctionnels de surface d'un carbone activé²⁵

Les techniques d'analyses des groupements de surface sont nombreuses: dosage acido-basique de Boehm²⁶, thermodésorption²⁷, spectrométrie infra-rouge à transformée de Fourier²⁸ potentiométrie pour le dosage des groupements redox^{29,30}.

Dans le dosage acido-basique de Boehm, on considère qu'une base d'une force donnée neutralise uniquement les acides dont le pKa est inférieur ou égal à celui de la base. Les bases utilisées ont des pKa compris entre 6,37 et 20,58. Or, cette technique de dosage considère également que les groupes dosés contiennent uniquement de l'oxygène alors que plusieurs groupements contenant de l'azote du soufre ou du phosphore qui ont des pKa dans la gamme étudiée, vont contribuer à surestimer la quantité d'oxygène.

La thermodésorption permet de préciser généralement le type de groupe estimé par le dosage de Boehm. Cependant, la quantité de fonctions est généralement deux fois plus importante par rapport à celle déterminée par un dosage acido-basique. L'infrarouge reste une méthode qualitative et n'est pas applicable pour estimer la quantité de groupes présents.

3.4. Développement technologique des supercondensateurs à base de carbone activé durant la période 1950 à 2000

La technologie des supercondensateurs à base de CA à grande surface spécifique a été brevetée pour la première fois en 1957 par Becker³¹ pour General Electric. Les principaux constituants internes étaient l'électrolyte constitué d'acide sulfurique dans l'eau et un carbone poreux (noir d'acétylène) comme matière active pressé autour d'un collecteur métallique. La capacité volumique obtenue était de l'ordre de 0,6F/cm³. En 1970, la Standard Oil Company³² a breveté un supercondensateur constitué de deux électrodes, l'une contenant un CA dont la surface spécifique était comprise entre 100 et 2000 m²/g et l'autre composée d'une poudre métallique. Le séparateur contenait divers agents chimiques dans le but de faciliter son mouillage par l'électrolyte.

Dans les années 1980/90, l'objectif principal des industriels était d'optimiser la fabrication des supercondensateurs notamment en améliorant leur configuration interne. Afin d'augmenter la tension, Boos *et al.*³³ ont été les premiers à utiliser une configuration avec une électrode positive séparée d'une électrode négative par un séparateur non poreux, l'ensemble imprégné d'une solution électrolytique. Celle-ci est à base d'acide sulfurique mais les auteurs précisent que l'acétonitrile, les carbonates ou les pyrrolidones associé à des sels quaternaires de type ammonium peuvent aussi être utilisés. En 1992, Yoshida *et al.*³⁴ mettent sur le marché un supercondensateur bobiné contenant des électrodes polarisables séparées par une membrane poreuse. La méthode de fabrication des électrodes consiste à déposer sur un substrat d'aluminium un CA mélangé à des additifs permettant d'augmenter la conductivité électrique. L'avantage de cet enroulement concentrique est d'une part l'obtention d'une surface d'électrodes élevée et d'autre part la possibilité de réaliser une fabrication en continu. L'auteur affirme aussi que cette technique permet de réduire la résistance interne des électrodes à base de CA.

En effet, plusieurs industriels ont imaginé des procédés visant à réduire cette résistance interne. Yoshida³⁵ avait déjà proposé en 1986 une autre approche afin de réduire celle-ci par l'incorporation de métaux tel l'aluminium dans les électrodes constituées de fibre de carbone. Celles-ci étaient ainsi fabriquées par le tissage de fibres métalliques dans une matrice de fibres de carbone. Nishino³⁶ propose une immersion de la fibre de carbone dans une solution aqueuse. Par ce procédé, une couche d'oxyde métallique conducteur de préférence un oxyde de métal de transition est formée dans la porosité des fibres de carbone. Tatarchuk³⁷ a proposé de réduire le nombre de contact carbone-carbone à travers lequel le courant doit passer pour atteindre le collecteur de courant. Cette approche donne des résultats intéressants si les métaux utilisés sont des fibres d'acier inoxydable ou de nickel.

L'utilisation d'aluminium dans la fabrication des supercondensateurs est reconnue par plusieurs auteurs car c'est un métal peu onéreux, largement disponible et bon conducteur thermique. Plusieurs brevets démontrent ainsi qu'un élément composé d'électrodes composites aluminium/carbone, avec un électrolyte non aqueux permet d'atteindre une tension de l'ordre de 3V. Cependant, il est connu que si la tension est élevée, on assiste à des phénomènes de vieillissement accélérés et à une diminution du nombre de cycles possible du supercondensateur. Au cours des années 80/90, d'autres designs de supercondensateurs ont été essentiellement présentés dans des brevets japonais (United Chemicon³⁸, Matsushita³⁹, Asahi Glass Co⁴⁰)

Le procédé de réalisation du collecteur de courant et son adhérence avec l'électrode est essentiel pour limiter la résistance série et donc accroître la puissance. Un autre sujet de grand intérêt dans la fabrication des supercondensateurs est l'interface entre l'électrode et le collecteur qui se révèle une source de résistance interne importante pour le supercondensateur. Un des premiers brevets signalant ce problème d'adhésion a été publié par IBM⁴¹ en 1972. Tatarchuk⁴² propose de fixer le collecteur par frittage de la feuille métallique sur l'électrode. Kurabayashi⁴³ propose une méthode basée sur un procédé de traitement à chaud tel que le matériau du collecteur de courant pénètre dans la porosité de l'électrode. En 1988, Morimoto *et al.*⁴⁰ ont proposé d'enduire les collecteurs de courant par un film constitué d'un mélange de carbone activé et d'un liant (type PTFE). L'électrolyte utilisé était de type Et₄NBF₄ dans l'acétonitrile ou dans le sulfolane (tétrahydrothiophène-1,1-dioxyde) ou un de ses dérivés afin d'obtenir des capacités massiques de l'ordre de 90F/g d'électrode. Le sulfolane présente l'avantage d'être très stable électrochimiquement et d'avoir un point éclair de 165°C contrairement à l'acétonitrile (5°C) ce qui en fait un électrolyte idéal pour la sécurité du système. En revanche, le principal désavantage est son point de fusion de 27,4°C qui n'est pas compatible avec les applications actuelles des supercondensateurs. D'autres matières actives ont été proposées par le même auteur⁵⁴ comme le PTFE/CA/noir de carbone (capacité de 45F/cm³).

Cependant, malgré l'évolution technologique des supercondensateurs, les industriels sont toujours confrontés à des problèmes de vieillissement des éléments. La recherche actuelle est donc centrée sur les constituants internes de l'élément à savoir le collecteur, le séparateur, l'électrode et l'électrolyte (solvant + sel). Nous allons dans un premier temps définir le « vieillissement » d'un supercondensateur, puis nous proposerons une étude critique des principaux paramètres responsables du phénomène, celle-ci étant basée sur une analyse de brevets étant donné le peu de publications relatant la problématique.

4. Paramètres influençant le vieillissement des supercondensateurs

4.1. Définition du vieillissement d'un supercondensateur

Le vieillissement d'un supercondensateur se manifeste par une diminution de la capacitance et par l'augmentation des résistances série avec le temps. Des réactions irréversibles peuvent se produire au sein des supercondensateurs en appliquant une tension ou en augmentant la température. Ces réactions peuvent conduire à la formation de dépôt de sous-produits sur la surface des électrodes et l'apparition de gaz. On observe ainsi la succession des étapes suivantes :

- Dégradation de l'électrolyte et génération progressive de gaz.
- Augmentation subséquente de la pression interne.
- Déconnexion électrique de la bobine qui provoque l'accroissement des résistances séries.

4.2. Influence de l'électrolyte

4.2.1. Généralités

L'électrolyte peut influencer les caractéristiques des supercondensateurs, soit en modifiant la résistance série équivalente⁴⁴, soit en générant des gaz⁴⁵

L'énergie stockée dans les supercondensateurs est proportionnelle au carré de la tension appliquée. Celle-ci est en principe limitée par la fenêtre de stabilité électrochimique du système qui est définie par le potentiel pour lequel une électrode peut être polarisée dans une solution sans le passage d'un courant faradique substantiel.

Le solvant a un impact important sur la durée de vie des supercondensateurs. Les deux solvants actuellement utilisés dans les supercondensateurs C/C à électrolyte organique sont le carbonate de propylène (PC) essentiellement par les japonais et l'acétonitrile. Actuellement, la durée de vie des supercondensateurs à base de PC est trois fois plus faible que celle des supercondensateurs à base d'acétonitrile ce qui prouve l'influence du solvant sur la durée de vie des éléments.

Concernant la concentration en sel, Zheng et Jow⁴⁶ ont démontré d'une part que la tension d'utilisation des supercondensateurs est proportionnelle à la concentration en sel de l'électrolyte. D'autre part, une concentration minimale est requise afin d'obtenir une énergie spécifique maximale au sein du système (figure I-10).

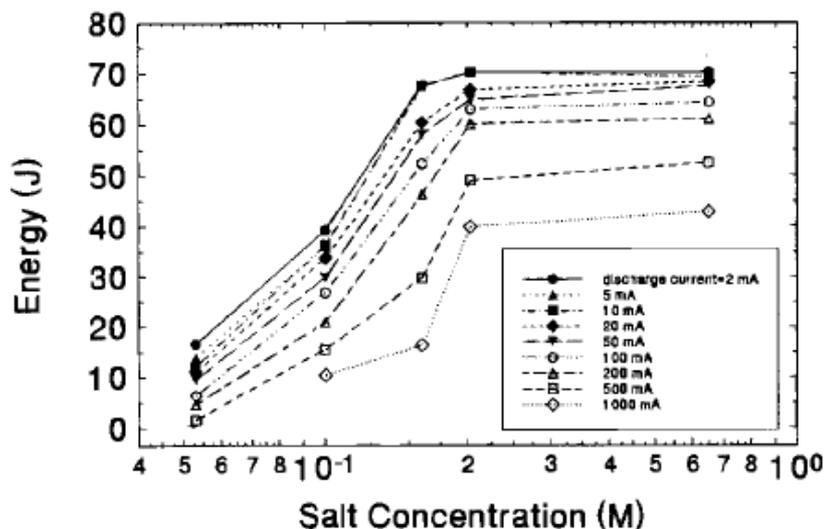


Figure I-10 : évolution de l'énergie en fonction de la concentration en sel⁴⁶

Maxwell confirme ces données en affirmant que la capacitance est proportionnelle à la concentration en sel de l'électrolyte : 166F/g d'électrode pour une concentration de 1,4M de sel et 103F/g pour 0,1M. Asahi Glass Co.⁴⁷ a étudié différents sels et a proposé l'utilisation de $(C_2H_5)_3CH_3NBF_4$ à la place de $(C_2H_5)_4NBF_4$.

En effet, les critères pour le choix du solvant dépendent des points suivants :

- Sa réactivité par rapport aux espèces électroactives et/ou au matériau constituant l'électrode.
- Sa constante diélectrique (permittivité ϵ du solvant) et sa polarisabilité. La polarisabilité d'un atome ou d'un groupe d'atomes est le fait que sous l'action d'un champ électrique, cet atome ou ce groupe d'atomes voient leurs charges se déplacer en fonction du champ électrique. Cette notion est liée à la densité de charge. Plus la charge est concentrée sur un point précis, moins elle est polarisable, contrairement à une charge diffuse.
- Sa fenêtre de stabilité électrochimique⁴⁸. Ce paramètre est également dépendant du sel choisi et des impuretés susceptibles d'exister ou de se former dans le milieu. Ainsi, des traces d'oxygène et d'eau sont très néfastes dans de nombreux systèmes. Dans ce cas, un phénomène de réduction parasite peut interférer avec le comportement purement électrochimique du système, et donc limiter le domaine de stabilité du système solvant-sel^{49,50}.

- Les aspects de sécurité telle que la toxicité et l'inflammabilité doivent également être pris en compte.
- Les aspects de process industriel tel le point de fusion.
- Le coût.

Compte tenu de ces préoccupations, les solvants utilisables pour les supercondensateurs appartiennent principalement à trois classes :

- Les solvants aprotiques dipolaires ayant une constante diélectrique élevée (proche de celle de l'eau à $\epsilon_r = 78$) tels que les carbonates organiques, le carbonate d'éthylène (EC, $\epsilon_r=89,1$) et le carbonate de propylène (PC, $\epsilon_r=69$).
- Les solvants à faibles constantes diélectriques mais avec un fort caractère donneur comme les éthers, le diméthoxyéthane (DME, $\epsilon_r=7,20$) et le tétrahydrofurane (THF, $\epsilon_r=7,58$).
- Les solvants aprotiques avec une constante diélectrique intermédiaire comme l'acétonitrile (ACN, $\epsilon_r=36,5$), le diméthylformamide (DMF, $\epsilon_r=37$).

Le premier critère pour le choix du sel est d'obtenir un électrolyte ayant une bonne conductivité électrique. Ainsi, dans les supercondensateurs, les cations sont souvent des ions tétraalkylammonium qui ont une bonne solubilité et une bonne conductivité dans des solvants à forte constante diélectrique. Ces cations sont préférables aux cations alcalins car ils évitent l'apparition possible du métal alcalin à la cathode lors d'une surcharge fortuite, ce qui conduirait à une passivation de l'électrode. De plus, le potentiel de réduction de ce cation est très bas par rapport à Li/Li^+ , ce qui permet d'obtenir un large domaine de stabilité.

Les travaux du groupe de Peter⁵¹ indiquent l'utilisation de carbone vitreux comme électrode de travail qui permettrait d'atteindre une stabilité cathodique du tétraéthylammonium dans le DMF d'environ -3V par rapport à l'électrode au calomel saturé à 25°C (-2,96V/AgAgCl, -2,78V/ENH, +0,26/ Li/Li^+). De nombreuses investigations ont été menées sur la réduction des ions tétraalkylammonium^{52,53,54,55,56,57,58}. Quelle que soit la nature du groupement alkyle, le cation R_4N^+ est réduit le plus souvent en alcanes, alcènes et trialkylamines correspondantes.

Les anions les plus souvent cités dans la littérature sont BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , SO_3CF_3^- . Ces espèces sont caractérisées par une taille relativement importante, par ailleurs leur stabilité anodique évolue dans l'ordre suivant : $\text{PF}_6^- \geq \text{BF}_4^- > \text{SO}_3\text{CF}_3^- \geq \text{ClO}_4^-$.

4.2.2. Influence de l'électrolyte sur la génération de gaz lors du fonctionnement du supercondensateur et solutions apportées

Les supercondensateurs à électrolyte organique souffrent d'une augmentation de la pression interne responsable de la rupture des soudures de l'élément. Cette augmentation de pression, liée à l'apparition de gaz, dépend avant tout du carbone activé et de l'électrolyte (communication interne Batscap 2006-2007).

L'influence du carbone activé sera détaillée dans le paragraphe 4.3. Concernant l'électrolyte, les ions BF_4^- réagissent avec l'eau physisorbée dans le CA de l'électrode positive pour produire HF par électrolyse. Les protons produits se comportent alors comme catalyseur de la réaction de décomposition du PC. Simultanément, l'ion H_3O^+ migre à l'électrode négative et produit de l'hydrogène, augmentant de ce fait le courant de fuite. De cette façon, des réactions électrochimiques se produisent, favorisant la génération de gaz.

Ufheil *et al.*⁵⁹ ont démontré que le PC pouvait se décomposer en CO_2 et en acétone notamment lorsque ce solvant est utilisé dans les batteries. Kötz *et al.*⁶⁰ ont analysé les gaz générés lors du fonctionnement d'un supercondensateur à base d'électrolyte PC (1M TEABF₄/PC). Ces travaux montrent la formation de propène, de CO, de CO_2 et d'hydrogène pour une tension de fonctionnement de 2,6V. Ces travaux ont été confirmés par Ishimoto *et al.*⁶¹ qui ont étudié la décomposition du PC pour une tension d'utilisation de 3V. Les auteurs détectent également ces gaz au sein du système et ont également montré grâce à la mise au point d'un procédé original (figure I-11) que les gaz générés par les deux électrodes sont différents. En effet, selon les auteurs, l'électrode positive (la cathode en convention « batterie ») génère un pourcentage important de propylène, d'éthylène, de CO et une quantité faible d'hydrogène alors que l'électrode négative (l'anode en convention « batterie ») génère exclusivement du CO_2 et du CO. Les auteurs observent également, sous une tension de 3V, un phénomène d'exfoliation de la surface des couches de « graphène » du CA accompagné par l'apparition d'hydrogène, de CO et CO_2 . Selon les auteurs, CO et CO_2 proviennent de la décomposition des groupes de surface du CA alors que le dioxyde de carbone est également généré par l'oxydation du PC. L'hydrogène est également produit par l'électrolyse de l'eau résiduelle.

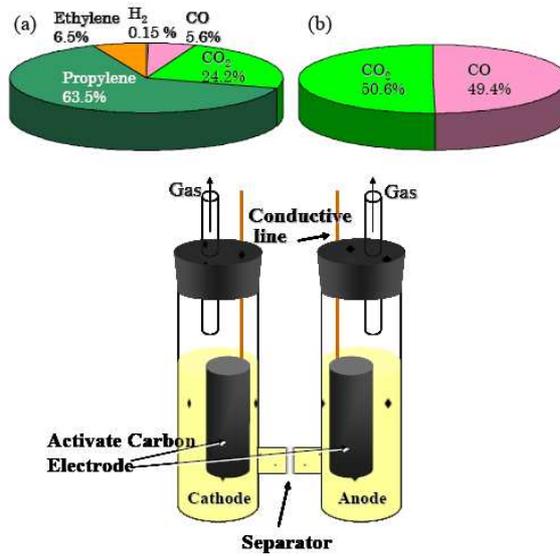


Figure I-11 : gaz produits à la cathode et à l'anode après un floating de 3V⁶¹.

La figure I-12 présente le processus de vieillissement d'un supercondensateur à base de PC décrit dans la publication de Ishimoto⁶¹

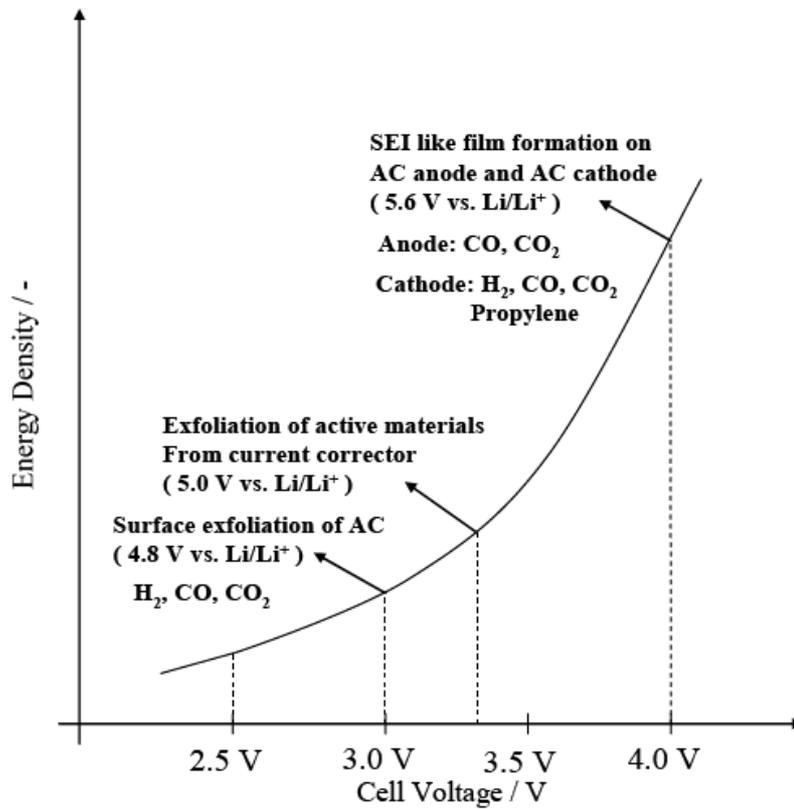


Figure I-12 : processus de vieillissement d'un supercondensateur à base de PC selon Ishimoto *et al.*⁶¹

Kurzweil *et al.*⁶² proposent plusieurs théories relatives à la dégradation de l'électrolyte à base d'acétonitrile:

- Les auteurs suggèrent la présence d'acétonitrile gazeux, de vapeur d'eau et d'éthène lors du fonctionnement de l'élément
- Le cation d'alkylammonium est détruit aux températures élevées par l'élimination de l'éthène.
- Le tétrafluoroborate est une source de fluorure, de HF et de dérivés d'acides boriques.
- L'hydrogène est généré suite à l'électrolyse de l'eau et par la fluoration d'acide carboxylique.

Des solutions ont été proposées dans le but de réduire la décomposition de l'électrolyte. Honda Motor⁶³ a développé en 2007 un électrolyte (à base de PC) contenant un « agent antiacide » solide de type silicate ou carbonate qui est introduit dans l'électrode positive. Les auteurs du brevet affirment qu'il est possible de diminuer la décomposition du PC en neutralisant H⁺ ce qui conduit à limiter la quantité de gaz produite et donc à augmenter la durée de vie du supercondensateur. Le tableau I-3 résume les ajouts d' « agent antiacide » proposés dans le brevet ainsi que pour chaque exemple proposé les performances initiales et finales du supercondensateur.

	Activated carbon	Amount of antacid agent (wt %)	Initial internal resistance (mΩ)	Initial capacitance (F)	Self-discharge characteristics (%)	Capacitance after 1000 hr (F)	Capacitance maintaining ratio (%)	Amount of gas (ml) generated
Example 1	Alkali activated	5	3	1873	92	1752	93.5	32
Example 2	Alkali activated	10	3.1	1775	94	1668	94	18
Example 3	Alkali activated	15	3.5	1676	95	1576	94	8
Example 4	Alkali activated	30	4	1380	96	1300	94.2	2

Tableau I-3 : performances initiales et finales de supercondensateurs Honda après ajout d'un « agent antiacide » à l'électrode positive⁶³.

Ces résultats montrent d'une part que le pourcentage d'agent antiacide est inversement proportionnel au volume de gaz généré. En revanche, la perte de la capacitance n'est pas significative mais la capacité initiale diminue fortement en présence d'un agent activant (passant de 1873F pour 5% d'agent à 1380F pour 30% d'agent). Cette donnée est plutôt contraignante pour une application industrielle étant donné que la densité d'énergie est un facteur primordial.

L'année suivante, les mêmes auteurs proposent d'utiliser du benzoate de sodium ou du benzoate de potassium comme « agent antiacide » afin de limiter la décomposition de l'électrolyte⁶⁴.

Cet effet serait lié à l'apparition d'une petite quantité d'HF qui formerait NaF ou KF et de l'acide benzoïque. Les auteurs pensent que l'acide formé est adsorbé sur le carbone activé et n'est pas actif dans le système. Le tableau I-4 résume les résultats rapportés dans ce brevet.

	Activated Carbon	Antacid Agent	Added Amount (wt %)	Initial Internal Resistance (mΩ)	Initial Capacitance (F)	Capacitance after 1,000 hours (F)	Capacitance Maintaining Ratio (%)	Amount of Gas Generated (ml)	Reduction Ration (%)	Electrode Density (g/cm ³)
Example 1	Alkali Activated Carbon	Sodium Benzoate	3	3.1	2006	1876	93.5	30	63	0.86
Example 2	Alkali Activated Carbon	Sodium Benzoate	9	3.2	2098	2000	95.3	21	44	0.94
Example 3	Alkali Activated Carbon	Sodium Benzoate	15	4.0	2058	1947	94.6	15	31	0.96
Example 4	Alkali Activated Carbon	Sodium Benzoate	20	4.2	1959	1832	93.5	12	25	0.97
Example 5	Alkali Activated Carbon	Sodium Benzoate	30	4.8	1631	1435	88.0	10	21	0.97
Example 6	Alkali Activated Carbon	Potassium Benzoate	3	3.1	2006	1876	93.5	28	58	0.86
Example 7	Alkali Activated Carbon	Potassium Benzoate	9	3.2	2057	1954	95.0	21	44	0.94

Tableau I-4 : performances initiales et finales de supercondensateurs Honda après ajout de benzoate de sodium ou de benzoate de potassium⁶⁴

Notons qu'en l'absence d' « agent antiacide » le supercondensateur, contient une quantité de gaz générée de 48 ml. En présence de benzoate, cette quantité de gaz diminue pour tendre vers 10ml lorsque la quantité ajoutée d'agent est élevée (exemple 5). Concernant la capacitance initiale, nous remarquons les mêmes phénomènes que précédemment.

Ainsi, ces données révèlent d'une part qu'il existe une génération d'acide au cours du fonctionnement du supercondensateur. D'autre part, ceux-ci sont générateurs de gaz étant donné que la présence d'un agent « antiacide » permet de diminuer le volume de gaz créé. En conclusion, une piste intéressante, dans l'étude du vieillissement des supercondensateurs concerne la formation d'acide lors du fonctionnement de l'élément afin d'établir les mécanismes réactionnels de formation des gaz.

4.2.3. Réactions chimiques et électrochimiques se produisant lors du fonctionnement d'un supercondensateur

Des réactions chimiques et électrochimiques peuvent être responsables du processus de vieillissement. Bien que certaines des réactions demandent des conditions critiques en température par exemple, elles peuvent toutefois être envisagées étant donnée l'échelle de temps correspondant au phénomène de vieillissement. Les réactions chimiques envisageables sont présentées en annexe 2. Les réactions de dégradation possibles de l'acétonitrile, et des sels d'ammonium ont pour conséquence une génération de gaz tel l'éthylène ou l'hydrogène.

4.3. Influence du CA dans le processus de vieillissement

4.3.1. Influence des fonctions de surface

L'influence des groupes de surface sur les performances des supercondensateurs à électrolyte organique a été largement commentée. Morimoto *et al.*⁶⁵ ont montré que plus un carbone est riche en oxygène et plus la capacitance diminue au cours du fonctionnement. Nakamura *et al.*⁶⁶ ont montré que plus le taux d'oxygène d'un carbone est faible, plus la fenêtre de tension utilisable est grande. Le choix doit donc se porter sur un carbone pauvre en oxygène, et plus précisément ayant peu de groupes carboxyliques. Selon Yoshida *et al.*⁶⁷ le courant de fuite d'un supercondensateur à base de carbone activé fonctionnant en milieu organique, est lié à la quantité de groupes acides carboxyliques de surface.

4.3.2. Influence des cendres du CA

Les précurseurs utilisés dans l'élaboration d'un carbone activé peuvent être classés en deux grandes catégories : les précurseurs naturels et les précurseurs synthétiques. Les carbones issus de précurseurs naturels contiennent généralement beaucoup de cendres. Ces cendres sont jugées néfastes par la communauté scientifique : Kuraray⁶⁸ évoque le problème lié à la présence des cations de métaux lourds qui se réduiraient en métaux entraînant alors des « courts-circuits » si la quantité totale dépasse 50ppm. Cependant, des essais électrochimiques effectués chez Batscap ont montré que le courant de floating, représentant la valeur de court-circuit réel qui existe entre les deux électrodes, diminue au cours du vieillissement. En conclusion, ce paramètre « court-circuit » n'est pas un facteur lié au vieillissement.

Trois brevets de Maxwell^{69,70,71} traitent de ces données. Les auteurs affirment qu'un taux de cations fer⁶⁹ inférieur à 20 ppm, un taux de soufre contrôlé⁷⁰ et un taux de cations Mg²⁺ faible⁷¹ sont indispensables dans le fonctionnement d'un supercondensateur pour minimiser les courants de fuite au sein du système. Enfin, le chlore est également interdit en raison de sa réactivité électrochimique vis-à-vis de l'électrolyte.

4.3.3. Influence de la distribution en taille des particules de CA

La distribution en taille des particules est directement liée au procédé de réalisation des électrodes. Dans le cas de l'enduction et de l'extrusion, les deux procédés utilisés majoritairement dans le domaine des supercondensateurs, les particules ne doivent pas être trop grosses pour permettre la réalisation d'électrodes d'une épaisseur de 100 μ m. La distribution optimale décrite par Kuraray⁷² est comprise, pour le D50, entre 4 et 8 μ m. Les valeurs retenues par l'ensemble des fabricants suit généralement cette spécification (5 μ m<D50<9 μ m). A cette spécification, il convient d'ajouter une valeur de D90 afin de limiter la taille et le nombre des grosses particules. Le D90 doit donc être inférieur à 20 μ m. Le type de broyage mis en œuvre influe peu sur le vieillissement. Il est cependant nécessaire de spécifier que celui-ci doit se faire en ne polluant pas la matière active. Pour des quantités importantes, on choisira préférentiellement le broyage par jet d'air. La distribution de taille de particules a un impact prépondérant sur la densité de l'électrode.

4.3.4. Influence de la porosité d'un CA sur la théorie de la double couche électrochimique

La porosité d'un CA est liée directement au procédé d'activation (température, temps de séjour, type d'agent activant, rapport agent activant / précurseur) comme nous l'avons présenté au paragraphe 3.2. Plusieurs études ont été faites pour définir les caractéristiques poreuses idéales des carbones utilisés comme matériaux d'électrodes de supercondensateurs.

Certains auteurs ont estimé que seuls les pores dont le diamètre est supérieur à 5 nm participent au phénomène de double couche en présence d'électrolytes non aqueux⁷³. Cette affirmation a été largement critiquée par plusieurs auteurs dont Simon *et al.*⁷⁴. En effet, on pensait jusqu'à présent que la capacitance diminuait avec la taille des pores quel que soit le matériau carboné utilisé. Simon démontre que pour une taille des pores inférieure au nanomètre, la capacitance augmente à nouveau (figure I-13). Ces travaux corrélerent ainsi la taille optimale des pores avec la taille des ions, ces deux grandeurs doivent être très voisines l'une de l'autre.

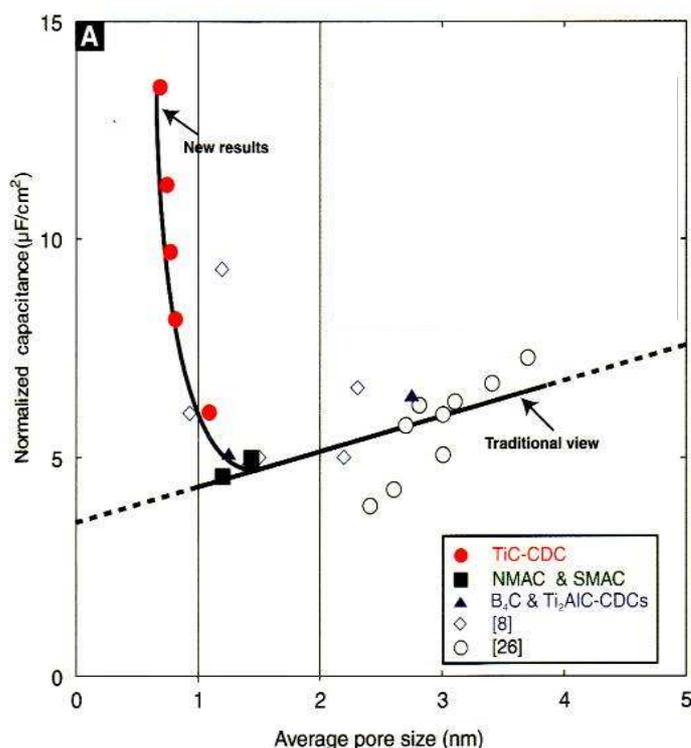


Figure I-13 : Variation de la capacitance de divers supercondensateurs en fonction de la taille des pores⁷⁴

Béguin *et al.*⁷⁵ confirment les résultats de Simon. Une capacitance élevée dépend davantage de la taille des pores que de la surface spécifique du CA. Selon ces travaux, la taille de pore optimale pour des performances élevées d'un supercondensateur est de 0,7nm en milieu aqueux et 0,8nm en milieu organique ce qui est en accord avec l'affirmation de Simon sur la taille de l'ion. Ces résultats contredisent également des travaux plus anciens, notamment ceux de Endo *et al.*⁷⁶ mettant en évidence que la taille de pores comprise entre 3 et 4 nm était souhaitable pour optimiser les performances des supercondensateurs à base de TEABF₄/PC. Ces auteurs estimaient qu'un pore d'une dimension deux à trois fois plus importante que celle des ions était le meilleur compromis pour atteindre une capacitance élevée. Par ailleurs, ils ont évalué le diamètre de Et₄N⁺ et BF₄⁻ respectivement de 0,74 nm et 0,49 nm (ions non solvatés). Enfin, il est important de préciser que la taille des ions solvatés dans l'acétonitrile est égale à 1,3nm pour le cation et 1,16 nm pour l'anion⁷⁷.

Endo *et al.*⁷⁸ ont pris en compte la solvation des ions par le carbonate de propylène ce qui conduit les auteurs à proposer un diamètre des cations et anions solvatés respectivement de 1,96 et 1,71 nm.

Il est intéressant de signaler qu'un supercondensateur constitué d'un carbone mésoporeux contenant un pourcentage élevé de micropores permet d'obtenir des capacités de l'ordre de 120 F/g⁷⁹.

A partir de ces données de tailles optimales d'ions, solvatés et non solvatés, il est intéressant de comparer ces résultats avec le phénomène de double couche. Nous avons vu au paragraphe 2.2.1 que diverses approches ont été proposées depuis les travaux de Helmholtz pour comprendre la théorie de la double couche électrochimique. Cependant, Plusieurs auteurs.^{80,81} préconisent d'autres facteurs pouvant jouer un rôle dans le processus de la double couche comme la désolvation partielle des ions dans un environnement confiné. Les auteurs ont démontré que l'augmentation de la capacitance présentée à la figure I-13 pour des carbones dont la taille des pores est inférieure au nanomètre est la conséquence d'une désolvation partielle liée à l'augmentation du confinement des ions. L'énergie nécessaire à la désolvation des ions lors de la charge et à leur « resolvation » à la décharge peut opérer sous la forme d'un mécanisme de stockage d'énergie réversible. Les auteurs ont également montré que l'énergie stockée dans chaque électrode d'un supercondensateur est égale à 150kJ/mol, valeur très proche de l'énergie de solvation du tétraéthylammonium tétrafluoroborate (TEABF₄ 1M) dans l'acétonitrile⁸². De plus, l'observation d'une capacitance plus faible pour le cation par rapport à celle de l'anion peut être attribuée à une taille par unité de charge plus importante ce qui mène à une énergie de solvation plus faible.

De plus, des études très récentes de Raymundo *et al.*⁸³ révèlent qu'une saturation du stockage de charge peut se produire dans des solutions de tétraalkylammonium avant d'atteindre la tension maximum, par exemple : 2,7 V, en raison d'une porosité insuffisamment développée. Les auteurs affirment que la géométrie des cations de tétraalkylammonium est fortement distordue ce qui stipule que les ions ne peuvent pas être assimilés à des sphères dures. L'inconvénient est une limitation de la tension utilisable et, par conséquent, une limitation de l'énergie délivrée par le supercondensateur. L'effet de bouchage des pores est particulièrement important pour l'optimisation des matériaux d'électrode appliqués aux systèmes industriels puisqu'on l'observe en particulier pour le tétraéthylammonium tétrafluoroborate dans l'acétonitrile, l'électrolyte de référence dans ce domaine.

4.3.5. Influence du liant utilisé pour la cohésion entre la matière active et le collecteur de courant

Nous avons vu dans le paragraphe 3.4 que diverses solutions ont été mises au point en vue d'optimiser la tenue mécanique ou chimique du carbone activé sur le collecteur de courant :

- Enduction de carbone par voie aqueuse ou voie organique
- Laminage des grains de carbone sur le collecteur de courant (Honda, NEC)
- Pontage polymérique par utilisation des groupes de surface (utilisation d'un isocyanate) afin d'augmenter la tenue mécanique sur l'aluminium
- Fibres de carbone activées fixées par plasma sur un collecteur en aluminium (méthode Maxwell).

Le procédé de fabrication des électrodes a fait l'objet de peu de publications, et est plus ou moins bien décrit dans les brevets. Chaque industriel maîtrise sa propre technique et il est difficile de les comparer entre elles.

Néanmoins, deux grands types de procédés se sont imposés pour l'élaboration des électrodes de supercondensateur : l'enduction avec, comme liant principal du polytétrafluoréthylène (PTFE) et l'extrusion d'un mélange de polymères et de charges actives carbonées. Les industriels utilisent le plus souvent l'enduction car elle offre la possibilité de contrôler aisément l'épaisseur et la largeur de laize des électrodes et par conséquent d'atteindre une densité volumique et une puissance élevée (Maxwell, SAFT, Gore). Les liants utilisés sont le polyfluorure de vinylidène (PVDF), le polytétrafluoréthylène (PTFE), la carboxyméthylcellulose (CMC), le polyimide.

Le polyimide présente l'avantage d'être caractérisé par une très bonne tenue thermique et une très bonne inertie chimique ce qui autorise un dégazage à plus haute température (jusqu'à 400°C) que dans le cas des autres liants. Cependant, la température de polymérisation du polyimide avoisine les 300°C. Cela pose des problèmes de process industriel. EPCOS, qui a aujourd'hui abandonné son activité supercondensateur, utilisait par exemple du PTFE. Cette molécule n'est pas forcément compatible avec les autres matériaux mais elle possède une très bonne stabilité chimique.

Batscap a fait le choix d'utiliser l'extrusion avec comme liant du polyfluorure de vinylidène (PVDF), ce qui la démarque de ses concurrents dans ce domaine. Les avantages par rapport au PTFE sont d'une part le prix de revient du polymère, et surtout la possibilité de l'extruder. De plus, le PVDF a une bonne stabilité électrochimique et sa tenue en température est suffisante pour l'application visée.

4.3.6. Influence de la dissymétrisation des électrodes

;

;

;

;

;

;

;

;

;

;

4.4. Influence de la présence d'eau au sein du système

La présence d'eau est néfaste pour le fonctionnement des supercondensateurs. Les figures I-15 et I-16 montrent deux enregistrements de voltamétrie cyclique effectués respectivement avec 14ppm et 40ppm d'eau dans l'acétonitrile⁸⁶. Dans le premier cas, la fenêtre est réduite à 70% de celle de l'acétonitrile pur qui est voisine de 5,9V. Précisons que les auteurs définissent les courants anodiques et cathodiques dans le sens inverse du courant de la convention actuellement utilisée. Ce résultat a été confirmé par Ricketts et Ton-That⁸⁷.

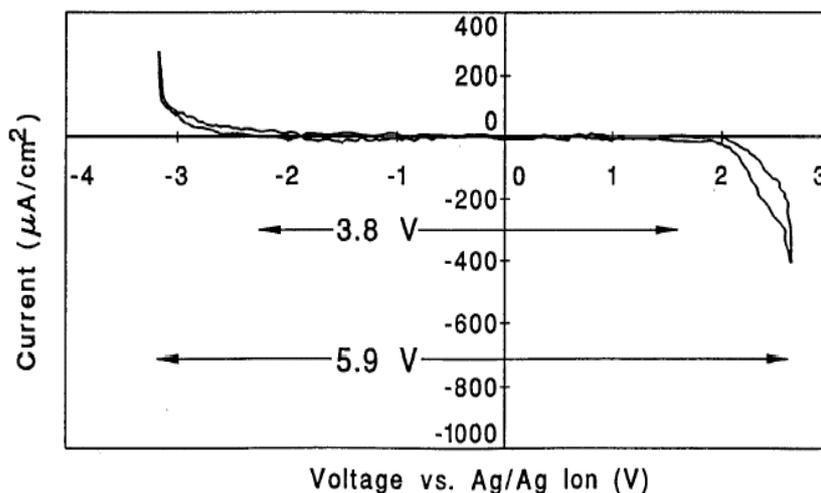


Figure I-15 : Domaine de stabilité du mélange acétonitrile-eau avec 14ppm d'eau (3,8V) et domaine de stabilité de l'acétonitrile pur (5,9V)⁸⁹

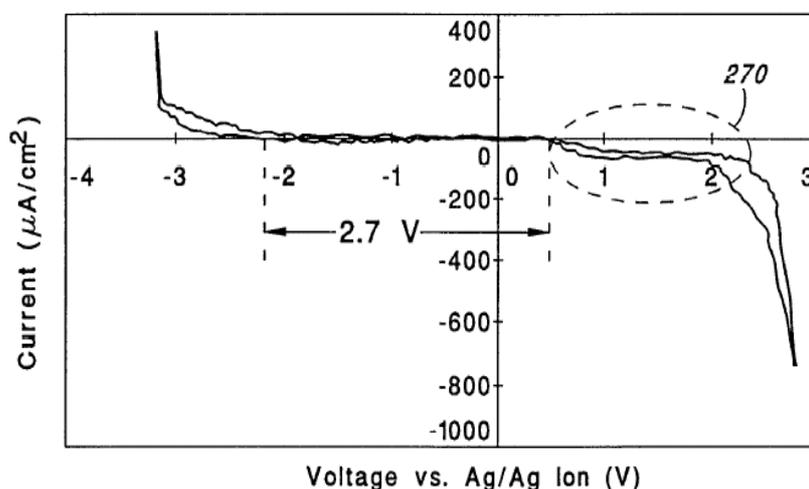


Figure I-16 : Domaine de stabilité du mélange acétonitrile-eau avec 40ppm d'eau (2,7V)⁸⁹

Une étude menée en 2006⁹¹ à l'institut Jean Lamour a démontré que le domaine de stabilité d'un électrolyte à base d'acétonitrile décroît très fortement lors de l'ajout d'une faible quantité d'eau. La figure I-17 présente l'évolution du domaine de stabilité de l'électrolyte en fonction de la teneur en eau. De plus, les auteurs ont montré que l'utilisation d'un solvant purifié en présence de P₂O₅ à la place du solvant commercial, utilisé habituellement par l'industriel, permettait d'augmenter la tension « supportée » par les électrodes de 3V à 4,5V. De même, les auteurs démontrent également que l'introduction d'eau dans le système provoque une diminution du domaine de stabilité de l'électrolyte.

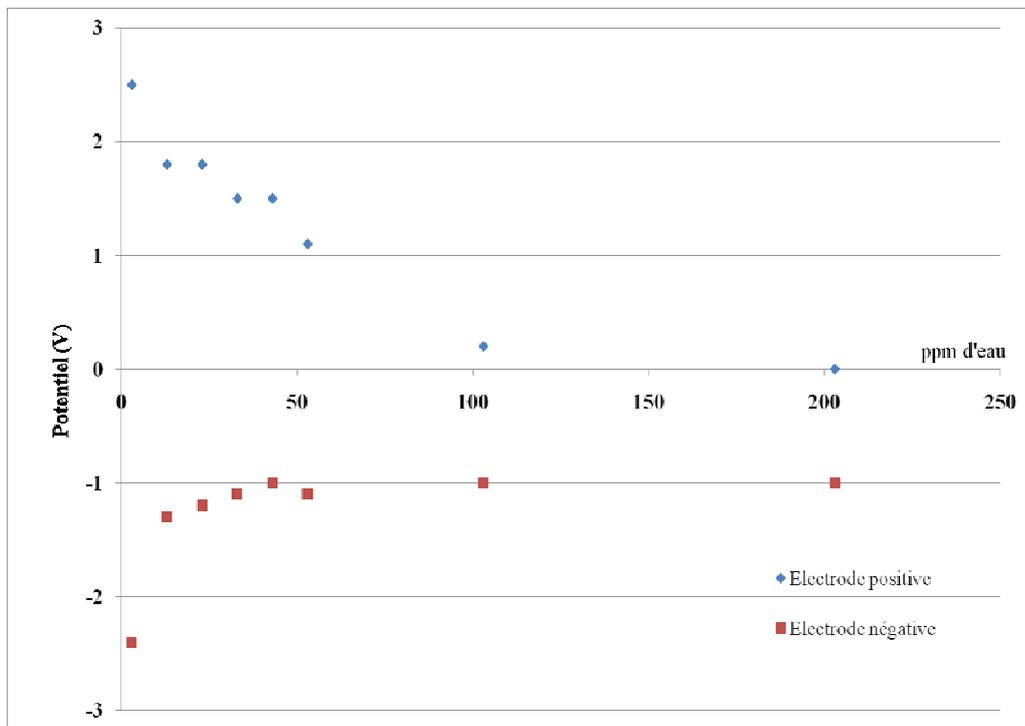


Figure I-17 : évolution du potentiel de l'électrode positive et de l'électrode en fonction de la teneur en eau au sein du système (vs Ag/AgCl)⁹¹

5. Conclusion de l'étude bibliographique

CHAPITRE II : EFFET DU VIEILLISSEMENT
DES SUPERCONDENSATEURS BATSCAP :
EMISSION DE GAZ ET EVOLUTION DES
CARACTERISTIQUES ELECTROCHIMIQUES

II. EFFET DU VIEILLISSEMENT DES SUPERCONDENSATEURS BATSCAP : EMISSION DE GAZ ET EVOLUTION DES CARACTERISTIQUES ELECTROCHIMIQUES

1. Etat de l'art des supercondensateurs Batscap

Depuis plus de dix ans, Batscap développe et maîtrise la technologie et le procédé de fabrication de supercondensateurs carbone/carbone symétriques à base d'électrolyte organique, parallèlement à son activité batterie lithium-métal-polymère. L'électrolyte actuellement utilisé est du tétraéthylammonium tétrafluoroborate (TEABF₄) 1M dans l'acétonitrile. Ce solvant présente d'excellentes caractéristiques de conductivité et de stabilité à froid. Il a néanmoins l'inconvénient d'être inflammable et nocif ce qui peut limiter son utilisation dans les transports par exemple. Les éléments unitaires produits actuellement par Batscap ont une densité volumique d'énergie de l'ordre de 6Wh/L, une tension nominale de 2,7V et une durée de vie de 1000 heures à 70°C, ou de 150000 cycles fort courant à 50°C.

Entre 1998 et 2004, les supercondensateurs étaient constitués d'un film autosupporté extrudé sans collecteur qui contenait un mélange de polymères constitué d'un taux important d'oxyde de polyéthylène (PEO) hydrosoluble et de polyfluorure de vinylidène (PVDF) non soluble. Le carbone activé contenait beaucoup de fonctions de surface, les capacités obtenues étaient faibles et l'élément était caractérisé par un temps de vieillissement relativement court. En 2005, il a été mis en place une rupture technologique dans le but d'améliorer les performances. Désormais, les électrodes sont réalisées à partir de polymère (PVDF) mélangé à un taux de charge carbonée élevé. Le principe du film autosupporté a été abandonné : un film extrudé est déposé sur un collecteur de courant, permettant une bonne accroche sans utiliser de sous couche. Ce procédé permet de réduire fortement la résistance série des supercondensateurs, point technologique important compte tenu des applications concernées. Parallèlement, de nombreux carbones activés (CA) ont été testés. Les précurseurs denses de noix coco permettent d'obtenir des CA dont la capacité volumique est relativement élevée à des prix relativement bas. Le CA standard utilisé est nommé F. Deux autres carbones, le B et le A ont été comparés au CA standard.

Le B et le A sont des carbones issus de précurseurs très purs (peu de cendres) mais contiennent une quantité de groupes de surface assez importante en raison du type d'activation utilisée, différente de celle du carbone standard F. Le vieillissement des supercondensateurs, réalisés à partir de ces carbones est accéléré par rapport au standard. Depuis 2007, Batscap commercialise ses supercondensateurs en éléments unitaires ainsi qu'en modules, associations en série d'éléments, équipés d'une électronique d'équilibrage. Les résultats de la présente étude, basés sur l'analyse d'éléments unitaires, ont pour but de déterminer les causes du vieillissement des éléments et d'y remédier.

2. Réalisation des supercondensateurs Batscap de référence

La première étape dans cette étude a été la réalisation de supercondensateurs de référence, puis de les soumettre à différents tests. Les éléments ont été obtenus en utilisant le CA standard F. L'électrolyte utilisé est du TEABF₄ 1M dans l'acétonitrile (ACN). Les électrodes ont été réalisées comme décrit ci dessus. Le séparateur est une feuille de cellulose. Afin d'appréhender dans les meilleures conditions l'évolution physico-chimique et électrochimique du supercondensateur, il est nécessaire de couvrir une large gamme de temps de vieillissement (0 à 1000h). Le phénomène de vieillissement peut être appréhendé par quatre méthodes (les trois premières méthodes n'engendrent pas de vieillissement important) :

Nous avons donc réalisé des supercondensateurs avec des arrêts à différents temps de vieillissement entre 0 et 1000 heures, en essayant d'avoir un intervalle de perte de capacité identique entre chaque arrêt.

3. Caractérisation de la phase gazeuse présente dans les supercondensateurs

Il s'agit de caractériser les gaz générés lors du fonctionnement du supercondensateur. Le floating a été réalisé à 70°C et à 2.7V. Dans un premier temps, les méthodes d'analyse utilisées ainsi que les techniques développées seront détaillées. Les techniques analytiques retenues ont été la spectrométrie de masse (SM), la spectroscopie Infra Rouge à transformée de Fourier (IRTF) et la spectroscopie Raman (SR).

3.1. Protocole expérimental et méthodologies d'analyse proposées

Le protocole expérimental a été mis en place afin de pouvoir analyser les gaz par trois méthodes différentes.

Figure II-1 : schéma technique du perceur élaboré afin d'analyser les gaz formés lors du fonctionnement d'un supercondensateur Batscap

- Paramètre du spectromètre de masse : nous nous sommes rapidement aperçus de l'importance de la pression d'entrée des gaz dans le spectromètre de masse sur les résultats de l'analyse. La figure II-2 présente les spectres de masse réalisés avec un élément en utilisant le système de perçage présenté précédemment et en fixant la pression à l'entrée du spectromètre à $2 \cdot 10^{-6}$ mbar d'une part et 10^{-5} mbar d'autre part.

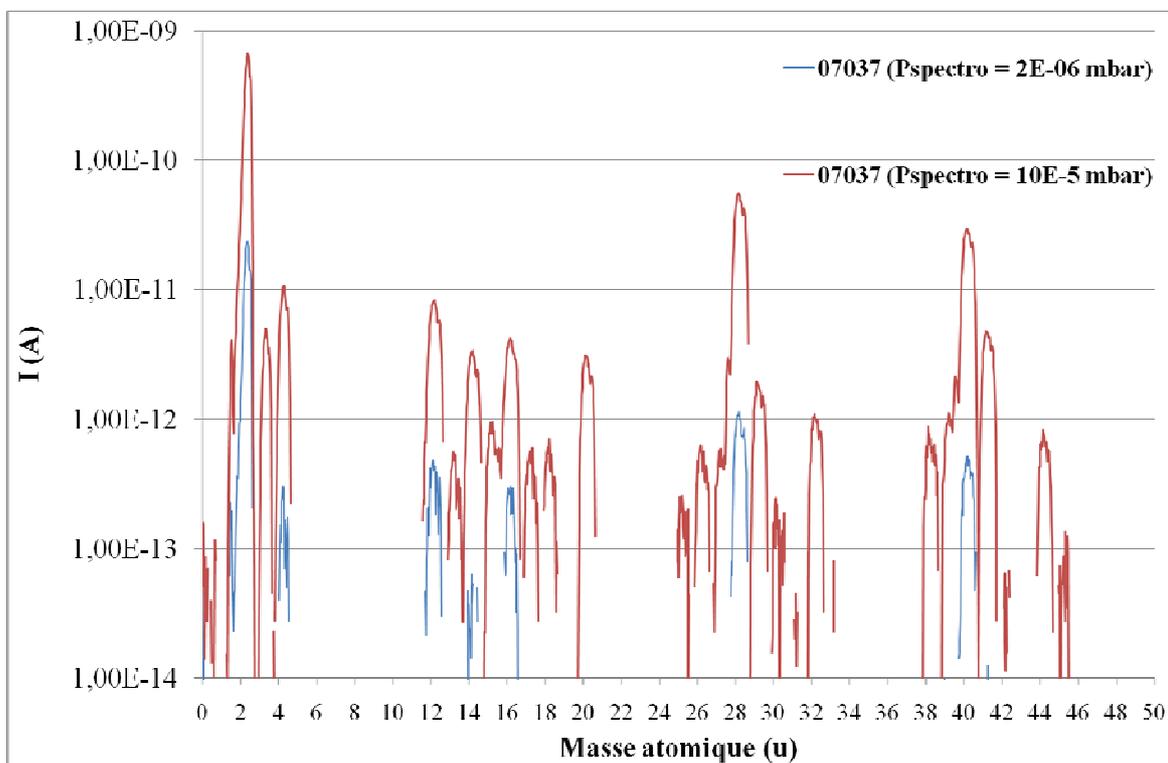


Figure II-2 : Spectres de masse obtenus sur un élément avec différentes pressions d'entrée du SM

On peut aisément remarquer que plus la pression augmente et plus la résolution des pics tend à diminuer (rapport signal sur bruit) : l'intensité des pics augmente avec la pression d'entrée et le spectre final devient difficile à analyser. Nous supposons ainsi qu'une pression trop élevée ne traduit pas la réalité qualitative sur les gaz réellement présents. En effet, une pression faible ne révèle que les constituants les plus abondants.

A une pression élevée, le spectre est plus complexe suite à des phénomènes de fragmentations et de recombinaisons dans la chambre d'ionisation, ainsi que par la détection des isotopes mineurs des éléments présents (C^{13} , N^{15} , O^{18}).

La pression d'entrée du spectromètre de masse a donc été fixée à $2 \cdot 10^{-6}$ mbar (lue sur la jauge à ionisation du SM).

b. Analyse des gaz par l'utilisation de la spectroscopie Infrarouge

Lorsque l'analyse au spectromètre de masse est terminée, les gaz sont transférés dans une cellule infrarouge à gaz conçue et mise au point pour l'étude (figure II-3), celle-ci est préalablement dégazée. Les expériences ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre Infrarouge Perkin Elmer Spectrum 100.

Figure II-3 : Schéma technique de la cellule IRTF développée à l'I.J.L afin d'analyser les gaz formés en cours de fonctionnement d'un supercondensateur Batscap

Cette cellule se compose d'un corps en aluminium et de deux fenêtres de NaCl, le tout étant rendu étanche grâce à des joints toriques. Une vanne permet de faire le vide dans la cellule et une autre vanne permet de remplir à partir du dispositif de perçage précédemment décrit. On travaille en mode différentiel entre le spectre de la cellule sous vide et le spectre de la cellule remplie de gaz.

c. Analyse des gaz par l'utilisation de la spectroscopie Raman

Lorsque l'analyse IRTF est terminée, les gaz sont transférés dans une cellule Raman conçue et réalisée afin de caractériser les gaz présents dans le supercondensateur (figure II-4). Cette cellule en silice se compose d'un corps rendu étanche grâce à des joints toriques et d'une vanne qui permet de se relier à une station de vide et/ou de réaliser le remplissage à partir du dispositif de perçage.

Le spectromètre utilisé est un Jobin-Yvon T64000, constitué d'un détecteur CDD refroidi à l'azote liquide et d'une microsonde Raman ayant une résolution spatiale de 1 μ m.

Figure II-4: Cellule Raman mise au point pour l'analyse des gaz des supercondensateurs Batscap

3.2. Résultats et discussion

3.2.1. Evolution de la pression interne

L'appareil de perçage permet dans un premier temps de mesurer la pression interne régnant dans les supercondensateurs. En effet, après vieillissement réalisé en floating 2.7V/70°C, les couvercles en aluminium obturant les supercondensateurs sont bombés comparativement à ceux d'un élément sorti d'usine (figure II-5). Cela démontre simplement que la pression interne du composant étanche augmente au cours du floating et le gonflement des faces de l'enveloppe ne peut que générer une rupture mécanique du circuit électrique.

Figure II-5: cliché photographique présentant le couvercle d'un supercondensateur en fin de vie

La figure II-6 présente l'évolution de la pression interne en fonction du temps de floating (2.7V/70°C). En début de vie, la pression est relativement faible, inférieure à deux bars (les éléments sont fermés sous une pression supérieure à 1 bar, car ils sont montés en boîte à gants en suppression par rapport à la pression atmosphérique). On remarque que la pression interne du supercondensateur augmente de façon linéaire pour atteindre 2 bars en fin de vie. Il est donc intéressant d'analyser l'évolution de la nature des gaz afin d'expliquer cette variation de pression au cours du temps de floating.

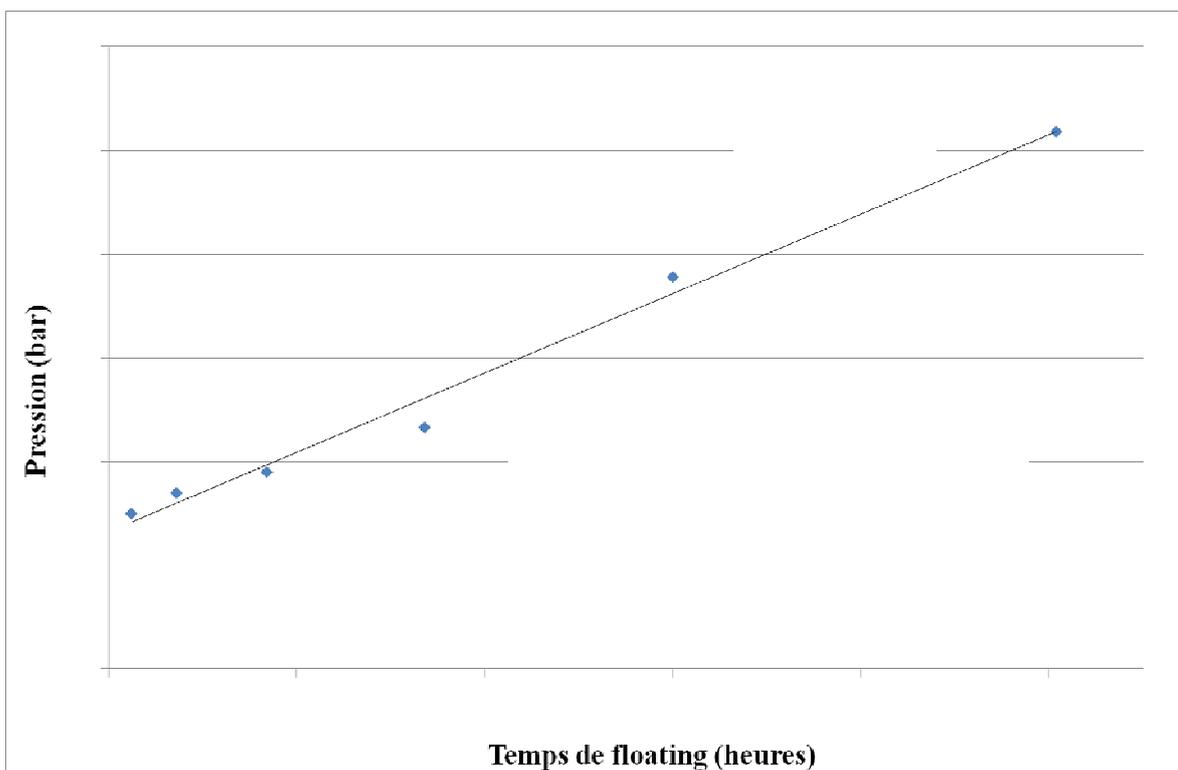


Figure II-6 : évolution de la pression interne en fonction du temps de floating des supercondensateurs standards Batscap

3.2.2. Influence de la température et de la tension sur la formation de gaz

Les figures II-7 et II-8 présentent respectivement les spectres de masse des éléments non cyclés à 25°C ou à 70°C et les spectres de masse des éléments cyclés 1 fois ou non à 25°C.

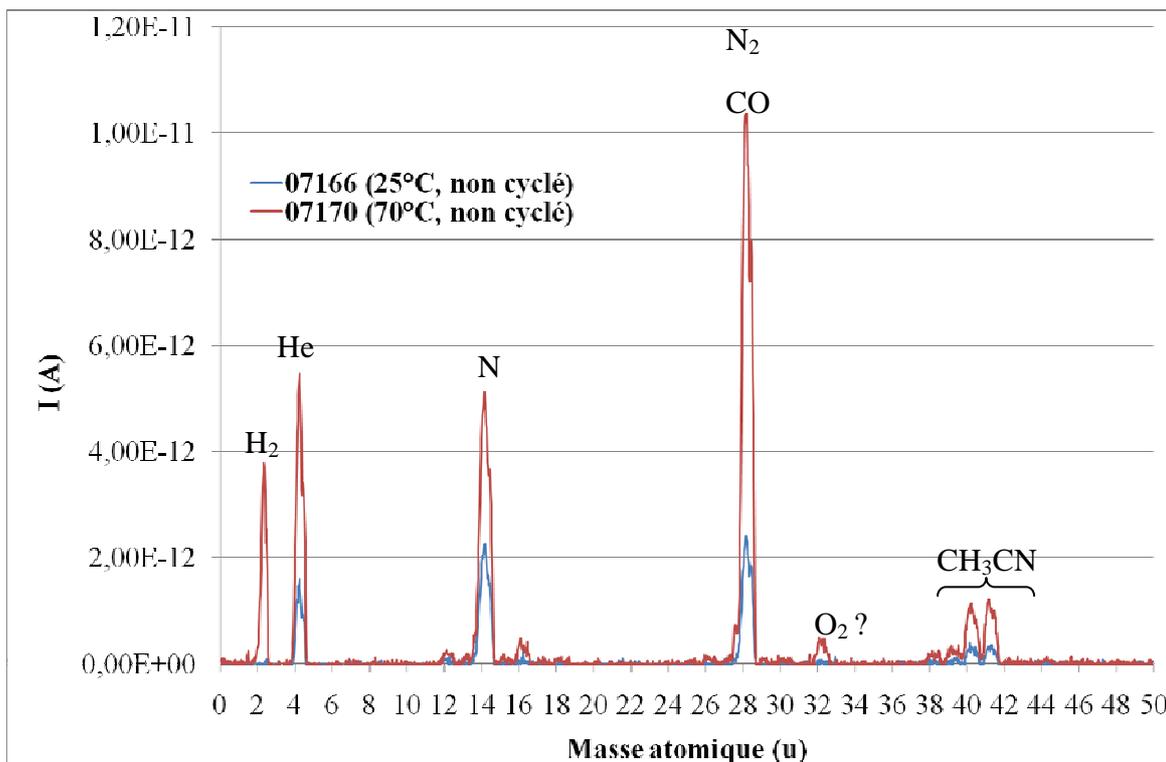


Figure II-7 : spectres de masse relatifs aux éléments 07166 et 07170 maintenus respectivement à 25°C (spectre bleu) et 70°C (spectre rouge), ces deux éléments n'ayant subi aucun cycle de charge/décharge¹.

Les analyses au spectromètre de masse d'un élément non cyclé à 25°C montrent la présence d'acétonitrile gazeux, de monoxyde de carbone et/ou azote en quantité importante et d'hélium mais pas d'hydrogène. Le fait de maintenir à 70°C ou de cycliser une fois l'élément conduit à la production d'hydrogène, et à la formation d'un gaz de masse moléculaire 32 non caractérisé.

¹ Bien que les pressions d'entrée du SM soient identiques, nous avons pris soin de vérifier qu'il n'y a pas de facteur d'homothétie entre ces deux spectres de masse et les spectres présentés aux figures II-8, II-10 et II-11.

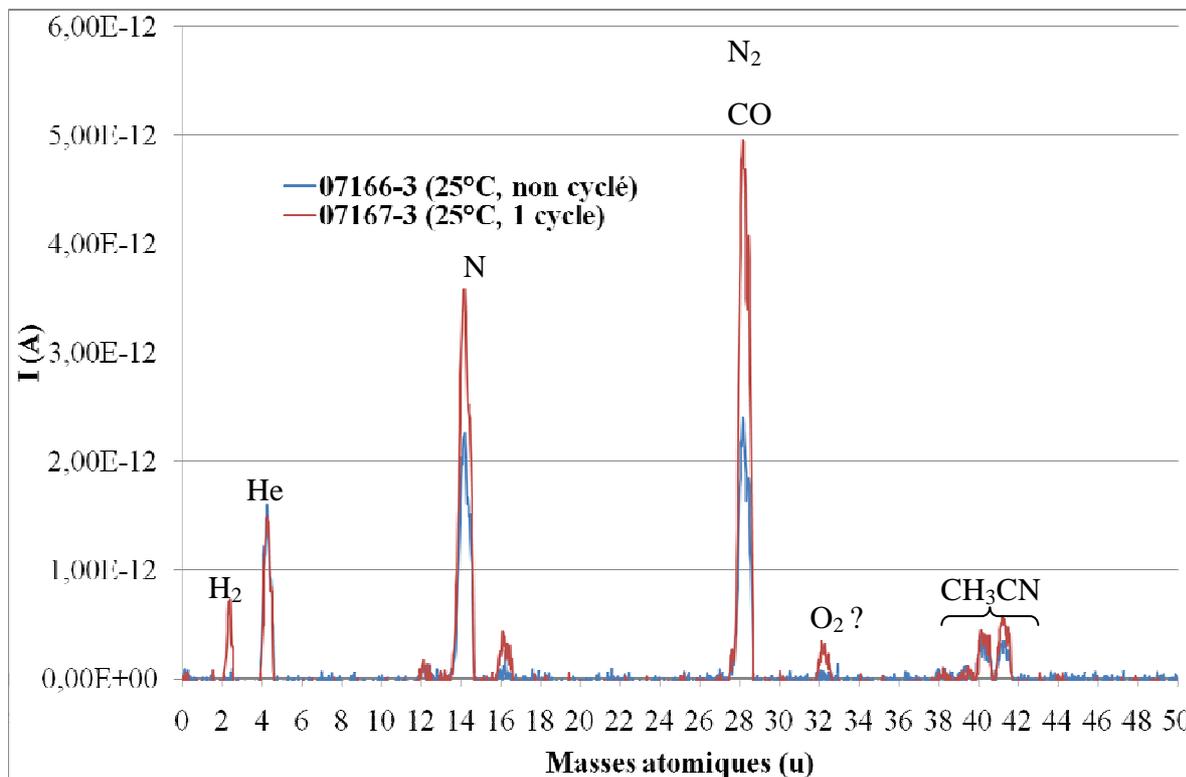


Figure II-8: spectres de masse des éléments 07166-3 et 07167-3 à 25° respectivement sans tension (spectre bleu) et ayant subi un cycle de charge/décharge (spectre rouge)

Afin de préciser ces résultats, une analyse IR a été menée sur un élément non cyclé à 25°C et 70°C (figure II-9). Pour interpréter ces spectres, nous allons les comparer avec celui de l'acétonitrile gazeux tiré de la base NIST. Le spectre IR correspondant est superposé en rouge sur la figure II-9. Les spectres IR révèlent la seule présence d'acétonitrile pour un élément sorti d'usine, non cyclé et une quantité faible de monoxyde de carbone.

Les spectres IR des gaz analysés sur les éléments en début de vie (07166-3 et 07167-3) sont identiques et représentatifs de l'acétonitrile gazeux.

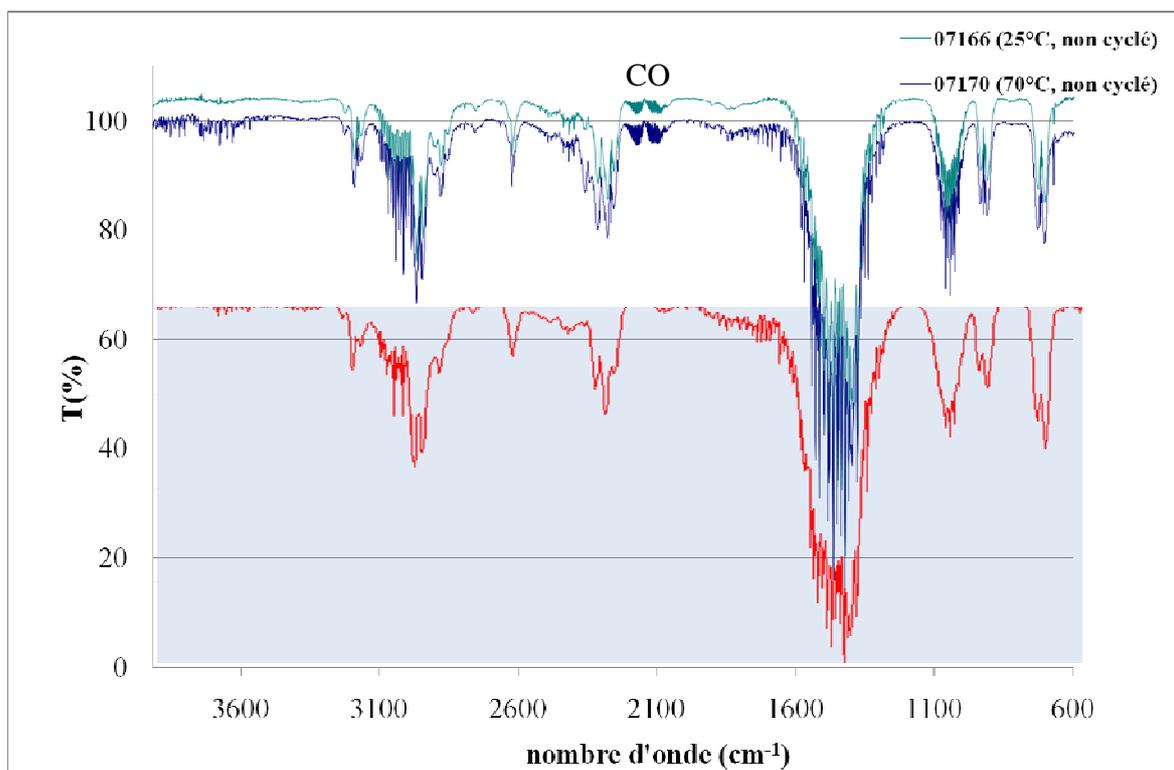


Figure II-9 : Spectres IR des gaz issus des supercondensateurs 07166 et 07170 maintenus respectivement à 25°C et 70°C sans mise sous tension superposé au spectre IR de l'acétonitrile tiré de la base NIST Chemistry Webbook (rouge)

3.2.3. Evolution des gaz au sein d'un supercondensateur après quelques cycles de charge/décharge et au cours du floating

Il s'agit maintenant d'analyser des éléments ayant subi quelques cycles de charge/décharge (figure II-10) et ayant été placés en floating jusqu'à la fin de vie de l'élément (figure II-11).

Lors des premiers cycles de fonctionnement (1 à 20 cycles de charge/décharge), l'intensité des pics relatifs à l'hydrogène, à l'azote, au monoxyde de carbone, à l'acétonitrile et des gaz de masse atomique 12 et 16 n'évoluent pas (pas ou très peu de vieillissement). Par contre, lors de la mise en floating, les enregistrements révèlent que les pics de l'hydrogène et du monoxyde de carbone augmentent avec le temps de floating. Ces deux espèces deviennent les gaz majoritaires en fin de vie. Les pics relatifs aux gaz de masse 12, 14 et 16 évoluent très peu avec le temps de vieillissement mais leur intensité reste très faible. Les pics correspondant à l'acétonitrile disparaissent. L'intensité du gaz représenté par le pic 32 reste très faible. Ce gaz pose encore un problème majeur et ne suit aucune loi avec le vieillissement. Celui-ci apparaît de façon aléatoire et n'est pas présent dans tous les éléments. Afin de renforcer ces résultats, une analyse IR de deux éléments, un en début de vie et un en fin de vie non cyclé, est présentée à la figure II-12.

Figure II-10 : Spectres de masse relatifs à des éléments ayant subi respectivement 1, 5 et 10 cycles de charge/décharge

Figure II-11 : Spectres de masse d'éléments standards à différents temps de floating

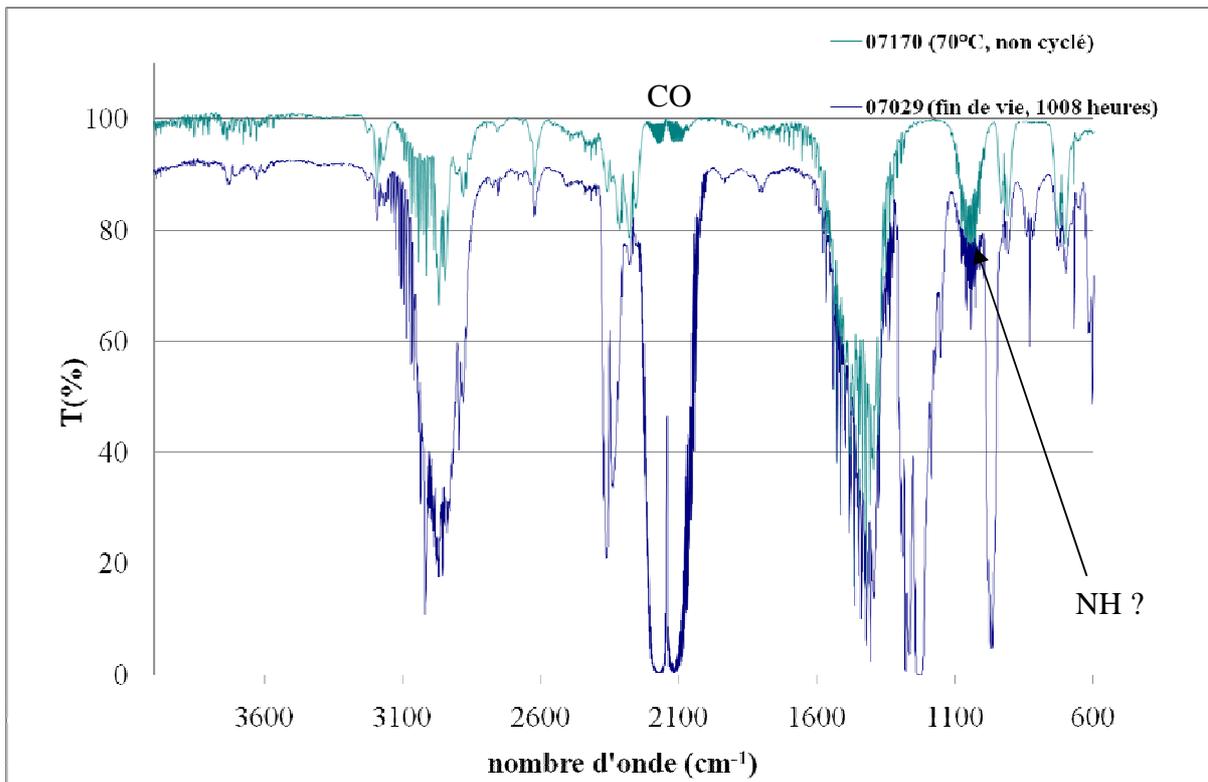


Figure II-12 : comparaison entre les spectres IR d'un élément sortie d'usine et d'un élément en fin de vie (1008 heures de floating, 70°C, 2,7V)

Au cours du vieillissement, d'autres pics IR apparaissent mais sont difficilement identifiables (mis à part CO). La molécule correspondante correspond probablement une simple liaison CO, simple liaison NH, ou encore une simple liaison CH. Afin de proposer des hypothèses sur ces gaz, nous les avons analysés par spectroscopie Raman (Figures II-13).

Le spectre Raman obtenu sur un élément en fin de vie est bien défini, avec des pics fins. Il s'étend de 314 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} . On a pu identifier avec certitude les raies correspondant à CO et N_2 . En revanche, les autres pics sont difficilement identifiables. De plus, la fréquence de vibration de l'oxygène gazeux n'est pas présente (1556 cm^{-1}).

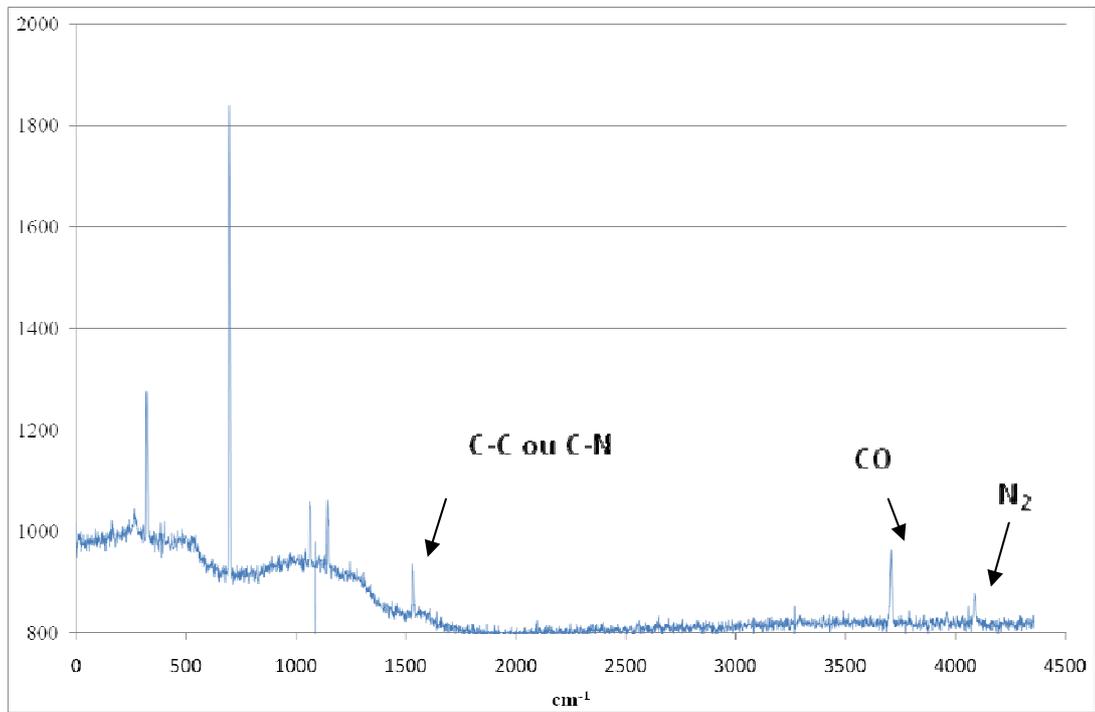


Figure II-13: Spectre Raman de 0 à 4500 cm⁻¹ de l'élément 07029 (1008 heures de floating, 2,7V 70°C)

3.3. Conclusion sur les gaz générés lors du fonctionnement du supercondensateur

4. Caractérisations électrochimiques des supercondensateurs Batscap

4.1.Introduction

Le vieillissement d'un supercondensateur correspond à une diminution de la capacitance et à l'augmentation des résistances en série avec le temps. Rappelons que les résistances séries caractéristiques chez Batscap sont nommées RsAC, résistance haute fréquence caractéristique de la connectique au sein du supercondensateur et RsDC, résistance basse fréquence, qui traduit la résistance ionique de l'électrolyte dans la microporosité de la matière active, elle dépend de la tortuosité du film et de la porosité du CA utilisé. La méthode de mesure de l'évolution de la capacité et des résistances en série est propre à chaque industriel. Chez Batscap, ces paramètres sont obtenus de la façon suivante :

Si les valeurs sont différentes, cela signifie que l'on est dans une zone où la linéarité est correcte mais où le régime capacitif n'est pas encore atteint de façon stable.

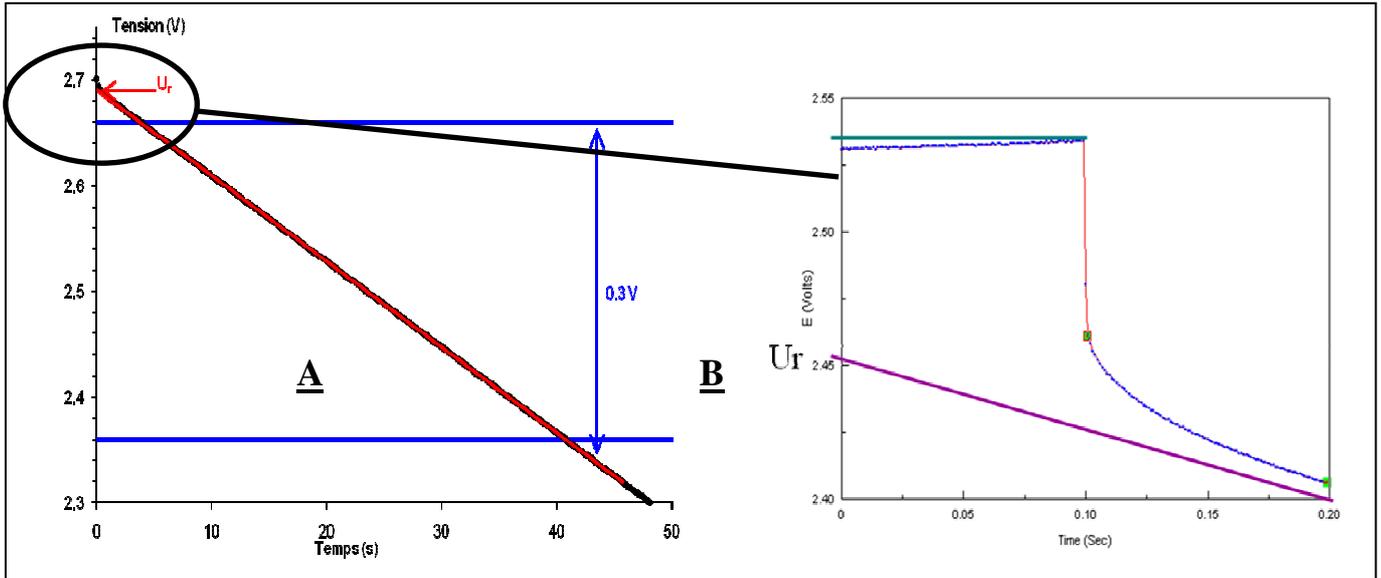


Figure II-14 : figures explicatives de la méthode de mesure de RsDC, la figure B étant un agrandissement à des tensions élevées de la figure A

4.2. Evolution de la capacité et des résistances série au cours du temps de floating

Les figures II-15, II-16 et II-17 présentent respectivement l'évolution de la capacitance, de la RsAC et de la RsDC d'une série d'éléments mis en floating pendant une durée comprise entre 24 heures et 1008 heures, chacun des supercondensateurs est par ailleurs caractérisé par une perte de capacité exprimée en pourcentage de la capacité initiale (tableau II-I).

Figure II-15 : évolution de la capacité des supercondensateurs Batscap, en fonction du temps de floating sous une tension de 2,7V à 70°C.

Figure II-16 : évolution de la RsAC des supercondensateurs Batscap en fonction du temps de floating sous une tension de 2,7V à 70°C.

Figure II-17 : évolution de la RsDC des supercondensateurs Batscap en fonction du temps de floating

Figure II-18 : évolution de la R_{sDC} - R_{sAC} des supercondensateurs Batscap en fonction du temps de floating

4.3. Caractérisation des supercondensateurs par spectroscopie d'impédance complexe à différents temps de vieillissement

4.3.1. Intérêt de l'utilisation de la spectroscopie d'impédance

Connaître la variation simple de R_{sAC} , de R_{sDC} , et de R_{sDC} - R_{sAC} en fonction du temps de floating ne suffit pas pour expliquer finement les phénomènes responsables du vieillissement. En effet, l'évolution de ces paramètres ne permet pas d'identifier les différents problèmes d'interface susceptibles d'intervenir ni les problèmes de bouchage des pores. Cela nous incite donc à explorer le système sur une gamme de fréquences importante afin de visualiser le phénomène apparaissant à différentes constantes de temps.

La spectrométrie d'impédance permet de déterminer l'influence de la fréquence sur la résistance de série équivalente et la capacité spécifique dans le but d'établir un modèle. Le spectre d'impédance peut révéler l'évolution physico-chimique des électrodes d'un supercondensateur. La figure II-19 présente le diagramme de Nyquist du circuit équivalent d'une structure "supercondensateur" en précisant les différents régimes de travail dépendant de la gamme de fréquence considérée. La figure II-20 présente différentes formes de spectres en fonction de l'état du système.

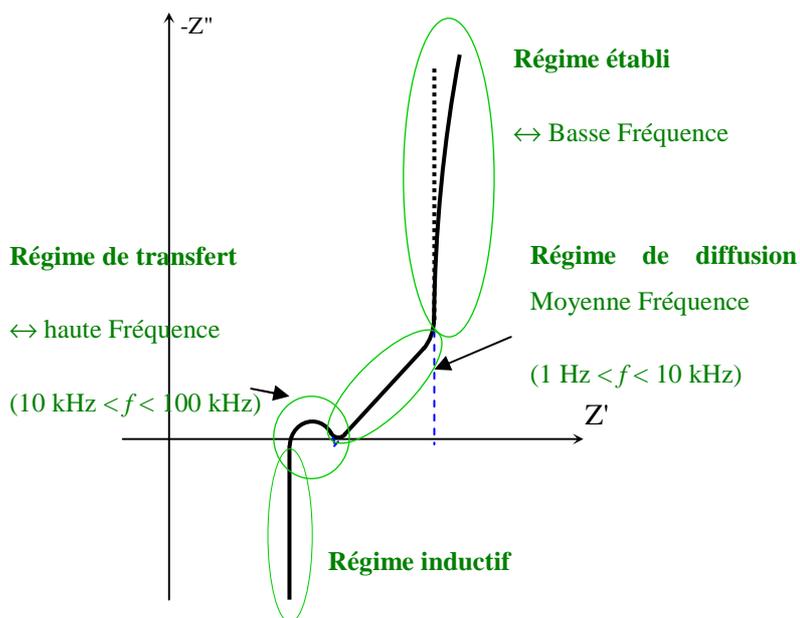
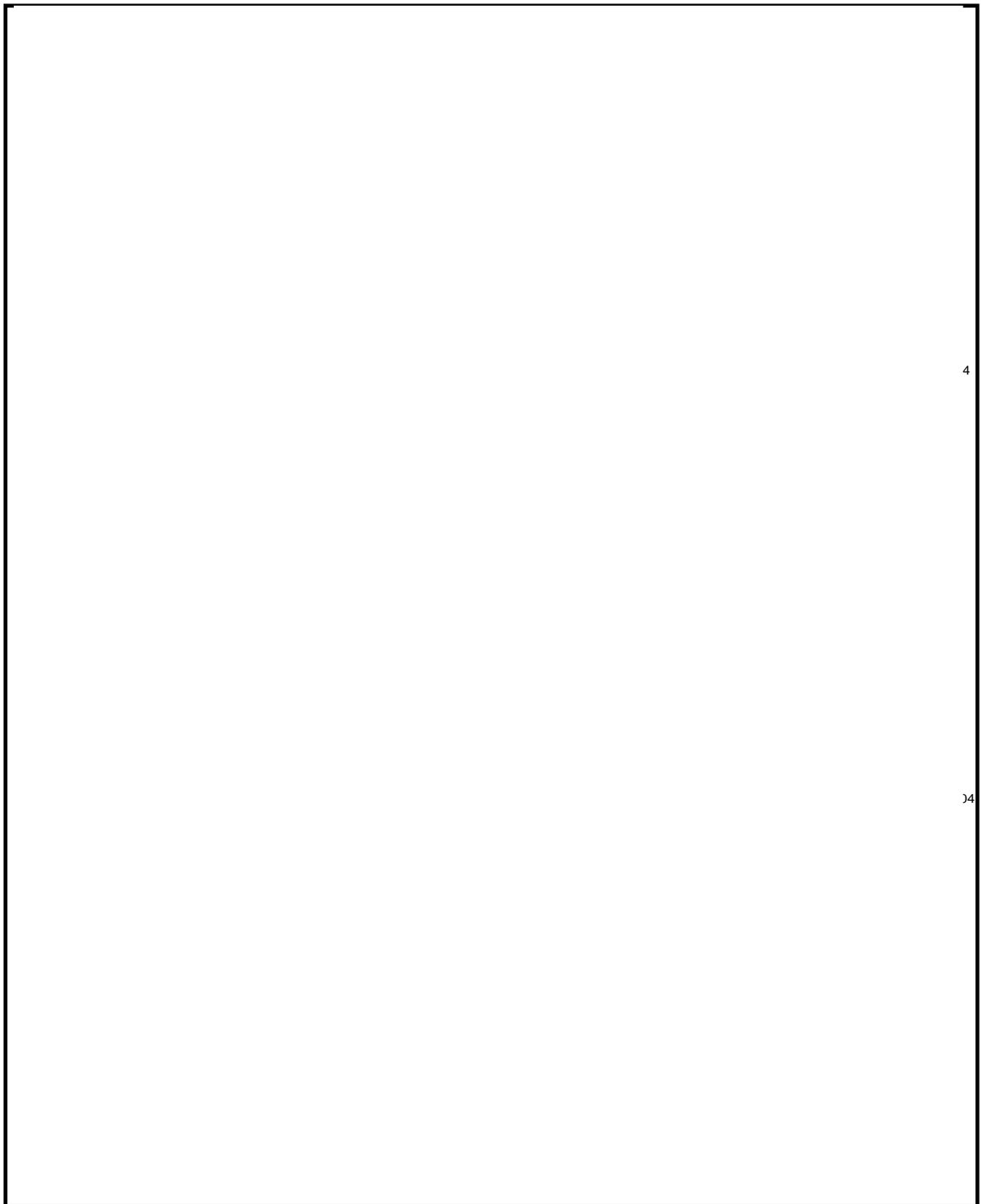


Figure II-19 : Diagrammes de Nyquist du schéma générique équivalent d'une structure "supercondensateur"

Il faut rappeler que l'impédance complexe est composée d'une partie réelle notée $\text{Re}(Z)$ (notée également Z') et d'une partie imaginaire notée $-\text{Im}(Z)$ (ou Z''). Le tableau I-1 (chapitre I, p17) regroupe quelques exemples théoriques d'associations de composants dans le plan de Nyquist. De plus, à basse fréquence, l'impédance est équivalente à un circuit R+C régit par la relation suivante :

$$Z = Z' + Z'' = R + \frac{1}{jC\omega} \quad \text{Équation II-3}$$



4

04

Figure II-20 : différents spectres d'impédance suivant l'état du système : 1 : évolution du spectre d'impédance lorsque la capacité du système augmente, 2 : évolution du paramètre R_{sDC} - R_{sAC} , 3 - 4 : création d'une interface avec évolution de la R_{sDC} (3) ou sans (4), 5 : élargissement traduisant une diffusion à travers les pores de plus en plus difficile.

L'exemple 1 de la figure II-20 présente l'évolution du spectre d'impédance lorsque la capacité du système augmente. En effet, à une pulsation fixe (ω fixe), l'évolution de Z'' est inversement proportionnelle à la capacité. Autrement dit, lorsque Z'' diminue, la capacité augmente.

L'exemple 2 présente l'évolution du paramètre R_{sDC} - R_{sAC} déjà évoquée au paragraphe 5.2. La courbe verte révèle que les ions ont plus de difficulté à circuler au sein de l'électrolyte.

Les exemples 3 et 4 présentent respectivement l'évolution du spectre d'impédance lorsqu'une interface se crée dans le système avec une évolution de la R_{sDC} (exemple 3) ou sans (exemple 4). L'apparition d'une boucle RC à haute fréquence traduit l'apparition d'une interface collecteur/électrode qui se dégrade. La R_{sDC} étant le reflet de la résistance ionique de l'électrolyte dans la microporosité, son évolution au sein du spectre traduit l'évolution de la conductivité dans l'électrode.

L'exemple 5 est le reflet de la fin de vie d'un supercondensateur. Cette partie linéaire (en vert) est associée à des phénomènes lents de transport de matière par diffusion ou par adsorption dans l'électrode et donc les pores. L'élargissement de cette partie linéaire peut révéler que la diffusion à travers l'électrode et à travers les pores est plus difficile notamment par suite d'un bouchage de pore.

4.3.2. Evolution de la résistance série haute fréquence au cours du vieillissement (R_{sHF})

La figure II-21 présente les spectres d'impédance des éléments standards et les mêmes spectres avec une échelle dilatée afin d'appréhender l'évolution de la R_{sHF} .

Ce faisceau de spectres révèle, dans un premier temps que R_{sHF} (intersection avec l'axe des abscisses) augmente en cours de floating, en corrélation avec l'évolution décrite au paragraphe 5.2. Deux hypothèses peuvent être ainsi émises :



Figure II-21 : spectres d'impédance des éléments 07024 à 07027 ayant subi un floating à 2,7V (temps de floating de 24 heures à 336 heures) **(A)** et sur une échelle dilatée afin de voir l'évolution de la RsHF (haute fréquences) **(B)**

4.3.3. Evolution de l'interface collecteur/électrode

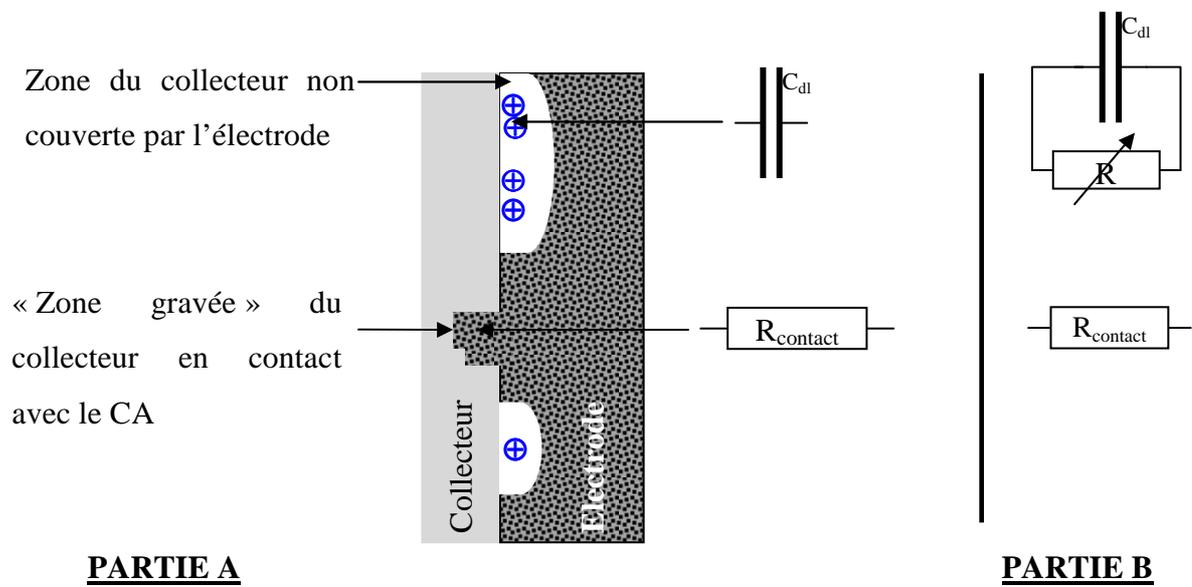


Figure II-22 : schéma de l'interface collecteur/électrode (partie A) et de la résistance de fuite (partie B)

A 0V, ces réactions électrochimiques n'apparaissent pas. En conséquence, la résistance électrochimique est négligeable devant la résistance électronique.

Figure II-23 : comparaison des spectres d'impédance de l'élément 07026 (172 heures) à 0V et 2,7V

4.3.4. Evolution de la diffusion des ions à travers l'électrode au cours du vieillissement

4.3.5. Etude des supercondensateurs en fin de vie.

La figure II-24 présente les spectres d'impédances de l'élément 07029 (floating 1008 heures) à 0V et 2,7V. Les spectres présentent ainsi :

Figure II-25 : Modélisation d'un circuit équivalent pour l'élément 07029 à 0V et 2,7V afin de mettre en évidence la partie haute fréquence des spectres.

5. Conclusion

CHAPITRE III : RECHERCHE DES CAUSES
DU VIEILLISSEMENT DES
SUPERCONDENSATEURS BATSCAP :
CARACTERISATION DES CONSTITUANTS
INTERNES

III. RECHERCHE DES CAUSES DU VIEILLISSEMENT DES SUPERCONDENSATEURS BATSCAP : CARACTERISATION DES CONSTITUANTS INTERNES

1. Introduction

L'autopsie des supercondensateurs a été réalisée afin de comprendre les mécanismes réactionnels se produisant lors du fonctionnement de l'élément. Après une caractérisation visuelle des constituants internes, l'influence des propriétés physico-chimiques du carbone activé (CA) sur le vieillissement des supercondensateurs sera abordée. En effet, le CA des électrodes constitue la matière active principale. Des études⁸⁸ réalisées en collaboration entre l'Institut Jean Lamour (IJL) et Batscap ont permis de mettre en cause les interactions ayant lieu entre le CA et l'électrolyte : la quantité de gaz est directement liée à la quantité d'eau présente dans les éléments ainsi qu'à la quantité de groupes de surface présents sur le CA. Les gaz produits et leurs quantités sont différents en fonction de l'électrolyte utilisé. Les résultats rapportés dans le premier chapitre ont montré que le carbone activé utilisé avait un impact direct sur le vieillissement. Les paramètres étudiés dans ce manuscrit pour décrire le carbone activé pour l'application supercondensateurs seront :

a. d'ordre chimique:

- La quantité de groupes de surface.
- Le pH.
- Le taux d'oxygène.
- Le taux et le type de cendres.

Ces paramètres reflètent ce qu'on appelle communément la « chimie » du carbone. Elle est directement liée aux modes de fabrication d'un CA (activation et traitement associés).

b. d'ordre physique :

- La distribution en taille des particules.
- Une porosité adaptée aux ions utilisés dans l'application.

Dans les deux premiers chapitres, nous avons émis l'hypothèse selon laquelle un phénomène de bouchage des pores du CA pourrait avoir lieu. Dans cette optique, nous avons réalisé des expériences d'adsorption gazeuse sur les électrodes positives et négatives puis nous avons tenté de corréler les résultats obtenus avec la perte de capacité.

Dans un deuxième temps, nous avons réalisé des analyses chimiques de ces électrodes pour différents temps de vieillissement afin d'identifier les espèces susceptibles de boucher les pores.

2. Caractérisation visuelle des constituants internes

L'autopsie des supercondensateurs est réalisée en sac à gants, sous atmosphère d'azote propre, en l'absence d'oxygène. L'élément est ouvert à chaque extrémité au moyen d'une pince. Le bobinage est retiré du boîtier en aluminium entourant l'élément bobiné. La figure III-1 présente l'évolution mécanique dans le temps (quelques dizaines de secondes) de l'électrode négative après ouverture et démontage de l'élément, suivi du déroulement du bobinage.

Figure III-1: cliché photographique représentant l'évolution mécanique en quelques secondes de l'électrode négative après déroulement du bobinage quelque soit l'élément considéré.

Ces clichés nous montrent que l'électrode est « saine » immédiatement après le démontage de l'élément. Après quelques secondes, l'électrode se craquèle puis on observe un phénomène de décollement entre le collecteur et la couche constituant l'électrode. Ce phénomène apparaît après le déroulement du bobinage et après l'évaporation de l'électrolyte résiduel au sein de l'électrode. Il est d'autant plus important que le vieillissement est avancé dans le temps. L'hypothèse la plus probable est une dégradation du PVDF au cours du vieillissement, celui-ci étant le liant dans la composition de l'électrode. L'oxygène, absent de l'environnement d'analyse, n'est pas à l'origine de cette dégradation. La délamination est accélérée dès la mise à l'air du bobinage. Enfin, il est important de noter que ce phénomène ne se produit pas à l'électrode positive (ceci signifiant que nous sommes en présence d'un phénomène électrochimiquement initié).

Quant au séparateur cellulosique, celui-ci évolue également avec le temps de floating. A partir de 600 heures de floating, il se colle faiblement avec l'électrode positive. Cette face au contact de l'électrode se colore progressivement tout au long de la durée de vie (figure III-2). Cette coloration pourrait être liée à des réactions électrochimiques qui auraient lieu au cours du vieillissement. A l'inverse, aucune coloration, ni collage n'est observée du côté de l'électrode négative.

Figure III-2 : cliché photographique mettant en évidence l'accroche entre l'électrode positive et le séparateur et la coloration jaunâtre de celui-ci dans le temps (élément après 600h de floating)

Une observation plus précise du séparateur montre l'existence de traits blancs « transversaux » (figure III-3) qui correspondent à des zones du séparateur qui n'étaient pas en contact avec l'électrode. Cette observation confirme que le phénomène de jaunissement est vraisemblablement lié à un processus électrochimique.

Figure III-3: cliché photographique du séparateur à l'état vieilli du côté de l'électrode positive

3. Influence des paramètres physico-chimiques du carbone activé pour l'application supercondensateur.

3.1. Influence de la chimie de surface

La chimie d'un carbone activé est déterminée par :

- le type d'activation et d'agent activant utilisés : la quantité de groupes de surface est beaucoup plus élevée si l'activation est de type chimique (activation à la potasse par exemple) que si elle est réalisée par voie physique (activation à la vapeur d'eau par exemple). L'effet négatif des groupes de surface sur les performances des supercondensateurs a été commenté dans le chapitre 1.
- la température d'activation.
- le précurseur utilisé : il existe de nombreux précurseurs. On peut les classer en deux grandes catégories : les précurseurs naturels, dont les plus communs sont le bois et la noix de coco, et les précurseurs synthétiques, comme les résines phénoliques.
- le lavage : les CA issus de précurseurs naturels contiennent généralement beaucoup de minéraux (obtenus sous forme de cendres lors de la pyrolyse de ces CA). Les cendres sont jugées néfastes dans de nombreux brevets. Le premier chapitre en résume les principales influences pour l'application supercondensateur. Le moyen le plus efficace d'éliminer la majorité de ces cendres est de réaliser un lavage poussé en milieu acide (acide chlorhydrique, généralement). Ce lavage présente l'inconvénient de créer des groupes de surface.

Une bonne connaissance de la chimie de surface du matériau carboné devrait donc permettre de mieux comprendre les réactions susceptibles d'apparaître lors du fonctionnement de l'élément.

Ces groupes sont de deux sortes : acides ou basiques. Les principaux groupes de surface acides identifiés à la surface du CA sont les acides carboxyliques, les fonctions carbonyle, lactone, hydroxyle/phénol, quinone et ester. Des groupements basiques sont également présents en surface des CA.

3.1.1. Protocoles expérimentaux

3.1.1.1. Caractérisation des fonctions de surfaces et des cendres des CA

Plusieurs CA ont été utilisés afin de pouvoir déterminer l'impact de leurs caractéristiques physico-chimiques sur le floating réalisé à 2.8V/70°C (tableau III-1).

Type de CA	Durée (heures)
A	170
B	230
C	300
D	500
E	650
F	800

Tableau III-1 : durée de vie des supercondensateurs en fonction du type de carbone activé utilisé dans la réalisation des éléments.

Le pH de chaque CA a été mesuré par ajout de 50 ml d'eau distillé à 1g de CA. Après 48 heures d'agitation du mélange à la température ambiante, le liquide surnageant est caractérisé à l'aide d'un pH mètre préalablement étalonné.

En première approche, l'analyse des fonctions de surface peut être assimilée au pourcentage massique d'oxygène déterminé à partir de l'analyse élémentaire. Effectivement, l'oxygène est l'hétéroatome le plus présent dans les groupes de surface. Il est donc un marqueur efficace. Le taux d'oxygène a été déterminé au Service Central d'Analyses du CNRS à Solaize en ayant pris soin, au préalable, de dégazer le CA dans un tube en verre, sous vide secondaire à la température de 150°C afin de ne pas comptabiliser l'eau physisorbée lors de notre analyse d'oxygène.

Dans un second temps, des analyses thermogravimétriques ont fourni des informations sur les groupes de surface. Effectivement, la température de dégradation est fortement dépendante de leur nature (énergie de liaison). Les expériences d'analyse thermogravimétrique (ATG) ont été effectuées parallèlement chez Batscap et à l'IJL (SETARAM ATG TAG 24-12) afin de comparer les résultats. Le matériau est placé dans un creuset en alumine au sein du four de l'ATG. La montée en température entre 20°C et 1000°C s'effectue en appliquant une rampe de 3°C/min et en maintenant un balayage d'hélium comme gaz porteur, afin de suivre la dégradation thermique du carbone activé (exemple sur la figure III-4).

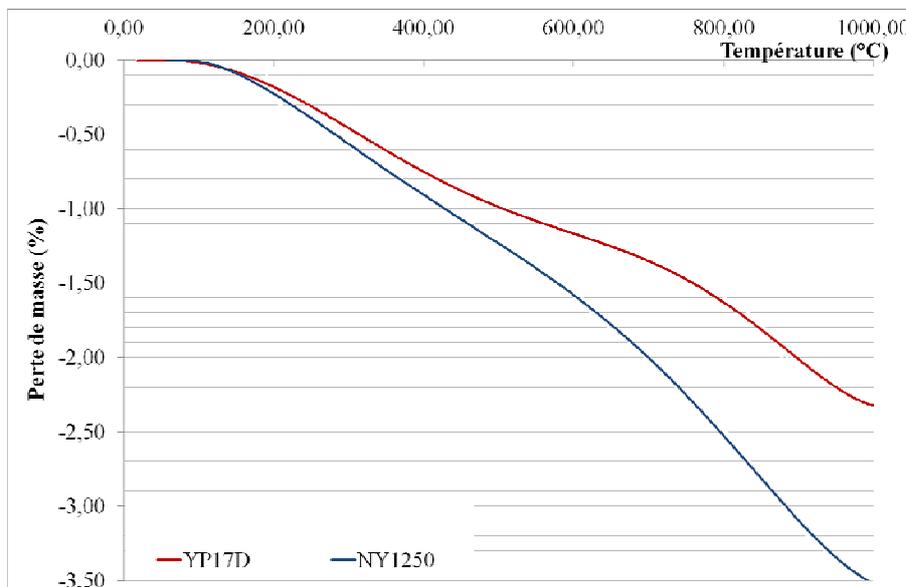


Figure III-4 : thermogramme des carbones activés F et B obtenu avec une vitesse de chauffe de 3°C/min sous balayage d'hélium

D'autre part, le taux de cendres des CA a été déterminé en brûlant 6g de matière préalablement séchée par étuvage à 200°C pendant 17 heures. Les matériaux sont ensuite chauffés sous air dans un four à moufle pendant 6h30 à 650°C jusqu'à calcination complète. Le taux de cendres correspond à la masse des résidus de calcination rapportée à la masse initiale de CA sec. Les cendres ainsi obtenues ont été caractérisées par analyse chimique élémentaire (MEB FEG HITACHI S-4800 EDS Noran vantage) et par diffraction des rayons X (Phillips Xpert Pro) afin d'en déterminer les principales phases cristallines.

3.1.2. Résultats concernant la chimie des carbones activés

3.1.2.1. Etude des fonctions de surface

Le tableau III-2 ci-dessous résume les valeurs du pH, du taux d'oxygène et de la perte de masse (entre 190°C et 650°C, ce qui représente la majorité des groupes de surface) relatifs aux six CA proposés précédemment. Ces grandeurs sont corrélées avec la durée de vie de l'élément correspondant (floating 2.8V/70°C).

CA	Durée de vie (floating 2,8V, 70°C) (heures)	Perte de masse (%)	pH	% oxygène (CA dégazés)
A	170	2,90	6,0	2,70
B	230	1,78	8,7	2,23
C	300	1,76	7,3	1,99
D	500	2,00	N.A.	N.A.
E	650	1,15	8,3	N.A.
F	800	1,03	9,6	1,28

Tableau III-2 : corrélation entre le pH, le taux d'oxygène et la perte de masse de six carbones activés et la durée de vie des éléments correspondants

Le taux d'oxygène est bien corrélé avec la durée de vie des éléments, conformément à ce qui est décrit dans la bibliographie⁸⁹. Un CA dont le taux d'oxygène est supérieur à 2% conduit à un élément dont la durée de vie est inférieure, que si le CA est caractérisé par un faible taux d'oxygène (F). Le pourcentage de fonction de surface ainsi que le pH sont également corrélés avec la durée de vie des supercondensateurs. Un CA dont le taux de fonction de surface est faible conduit à un élément dont la durée de vie est supérieure, plus élevée que si le CA est caractérisé par un taux de fonction de surface fort. Par exemple, le titrage acido-basique du A montre que sa fonctionnalité de surface est la plus importante des six carbones. Rappelons que la réduction électrochimique des fonctions carboxyliques conduit probablement à la formation d'eau dans le système. L'existence d'eau dans l'électrolyte tend non seulement à diminuer son domaine de stabilité électrochimique⁹¹ mais également à générer des phénomènes redox susceptibles de faire apparaître des espèces gazeuses.

3.1.2.2. Caractérisation des cendres minérales présentes dans les CA

- **Influence du taux de cendre des CA sur la durée de vie des supercondensateurs.**

Le tableau III-3 rapporte le taux de cendres des CA décrits précédemment ainsi que la durée de vie en floating à 2,8V/70°C des éléments correspondants.

CA	Durée de vie (floating 2,8V, 70°C) (heures)	Taux de cendre (%)
A	170	0,10
B	230	0,26
C	300	0,90
D	500	0,65
E	650	0,10
F	800	0,35

Tableau III-3 : taux de cendres des CA et durée de vie correspondante

Ces résultats révèlent qu'il n'y a aucune corrélation entre le taux de cendres d'un CA et la durée de vie correspondante du supercondensateur. En effet, le F correspondant à un élément qui a une durée de vie de 800 heures, a un taux de cendres plus élevé (0,35%) que le B ou le A correspondant à des éléments qui ont une durée de vie plus faible. Cependant, il est intéressant de connaître l'impact de la nature des cendres sur la durée de vie de l'élément.

- **Influence de la nature des cendres sur la durée de vie des supercondensateurs**

Une série d'expériences a été réalisée sur des éléments fabriqués à partir de lots différents de CA (F). Cinq éléments correspondant à différents lots d'un même type de CA ont été mis en floating à 2,7V et à 70°C. (figure III-5)

Figure III-5 : durée de vie de supercondensateur Batscap en fonction du lot de production du CA

F

Il est utile de rappeler que la tension de floating a une incidence importante sur la durée de vie d'un élément : la durée de vie est environ 1,3 fois plus élevée lorsque le floating est mené à 2,7V par rapport à une tension de floating de 2,8V (à la même température). La figure III-5 montre clairement que la durée de vie d'un élément peut varier pratiquement du simple au double (650 – 1100 heures) suivant le lot de CA.

Nous avons donc caractérisé les cendres correspondant aux lots 60304-3Y (durée de vie : 750h) et 60909-8Y (durée de vie : 1200h) en effectuant une analyse élémentaire ainsi qu'une analyse par diffraction des rayons X. Un dosage des principaux éléments susceptibles d'être rencontrés dans les cendres minérales a donc été effectué sur ces deux lots de CA. Les résultats sont rassemblés dans le tableau III-4.

Lot du CA	Elément considéré et % _{massique} ($\pm 0,3\%$)										
	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Fe	Cu
A1	53,2	3,1	2,1	6,5	17,2	1,3	3,9	9,0	2,6	1,7	0,5
A2	63,0	2,8	0,7	4,9	19,0	1,6	3,2	2,5	0,5	0,8	1,0

Tableau III-4 : %_{massique} d'alcalin et d'alcalino-terreux contenu dans les cendres des lots de CA 60304-3Y et 60909-8Y

Ces résultats, bien que semi-quantitatifs, montrent que les cendres de ces deux lots sont quantitativement différentes. Ces résultats montrent le rôle important pouvant être attribué aux alcalins et aux alcalino-terreux sur la durée de vie des éléments. Les différences les plus importantes sont observées sur les éléments suivants :

- Les alcalins (Na et K) : on relève que %Na vaut respectivement 3,1% et 2,8% % pour les lots 60304-3Y et 60909-8Y. De plus, le %K vaut respectivement 9% et 2,5% pour ces mêmes lots.
- Les alcalino-terreux (Mg, Ca) : on relève que %Mg+%Ca varie dans le même temps de 4,7% à 1,2%.
- Le %Fe varie également entre de 1,7% pour le lot 60304-3Y à 0,8% pour le lot 60909-8Y. L'incidence du fer sur le courant de fuite a été démontrée par Maxwell (chapitre 1)

Pour confirmer cette analyse élémentaire, ces cendres ont été caractérisées par diffraction des rayons X. Les figures III-6 et III-7 correspondent aux diffractogrammes des cendres des lots 60304-3Y et 60909-8Y.

Les deux diffractogrammes sont différents tant en ce qui concerne l'intensité des réflexions et la nature même des phases présentes. Ces cendres contiennent un oxyde de caractère amphotère (Al_2O_3). On remarque toutefois que la cendre 60304-3Y contient les phases quartz, et sulfate de potassium, ce que corrobore bien l'analyse EDS réalisée sur ces cendres. En accord avec la bibliographie, ce n'est donc pas tant le taux de cendres qui est critique mais bien la nature même de celles-ci.

On peut raisonnablement penser que les sulfates identifiés dans la cendre 60304-3Y se forment pendant la combustion à partir du soufre du charbon et des oxydes provenant des carbonates présents dans le CA, ceux-ci étant thermiquement instables. Ce sont ces carbonates qui par leur hydrolyse sont responsables du pH basique de l'eau contenant du CA en suspension. C'est la raison pour laquelle nous avons jugé utile de vérifier la solubilité de ces carbonates dans l'acétonitrile d'une part et dans l'électrolyte d'autre part.

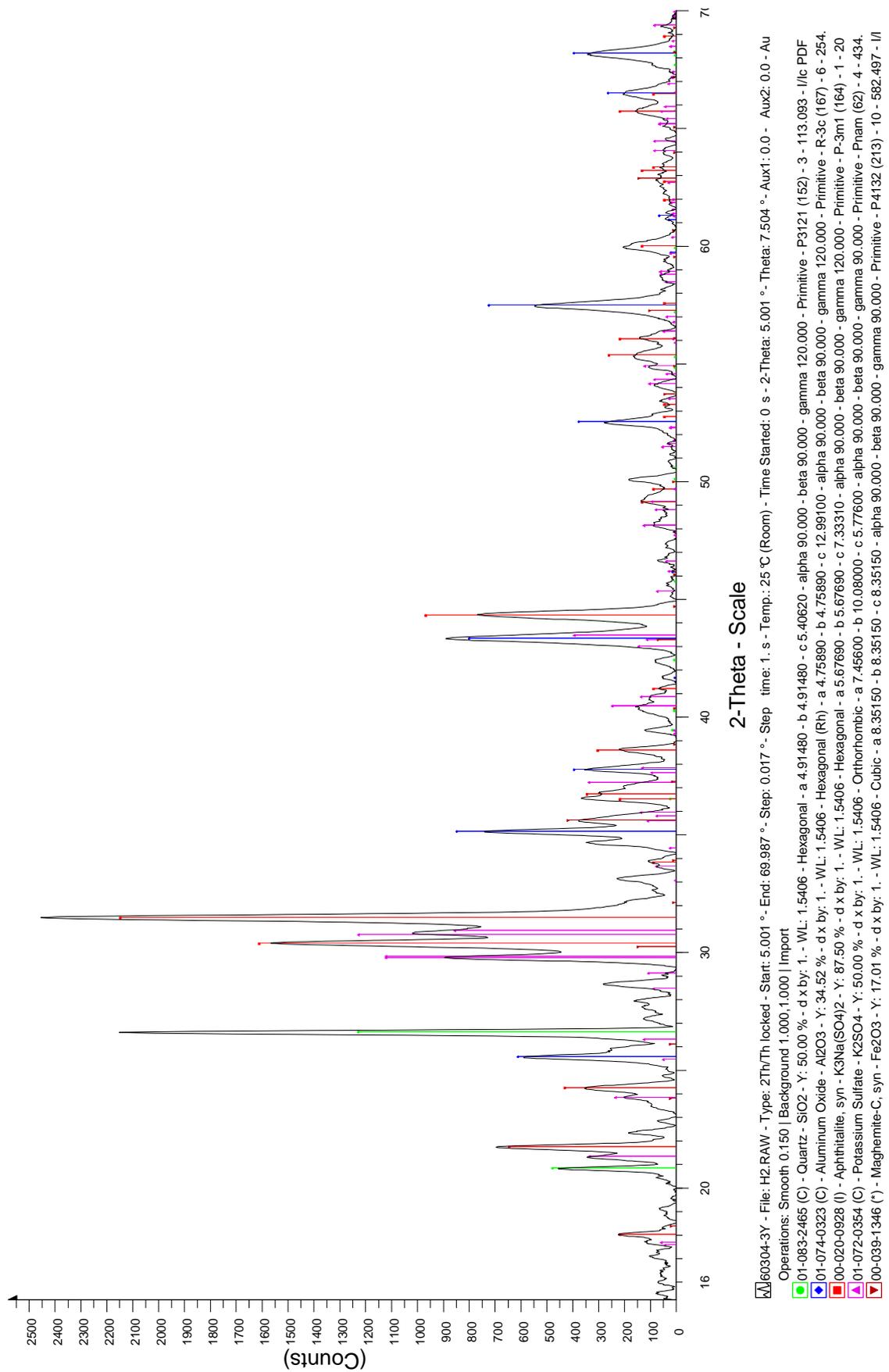


Figure III-6: diffractogrammes de rayons X des cendres de CA du lot 60304-3Y avec $\lambda(\text{CuK}\alpha)$.

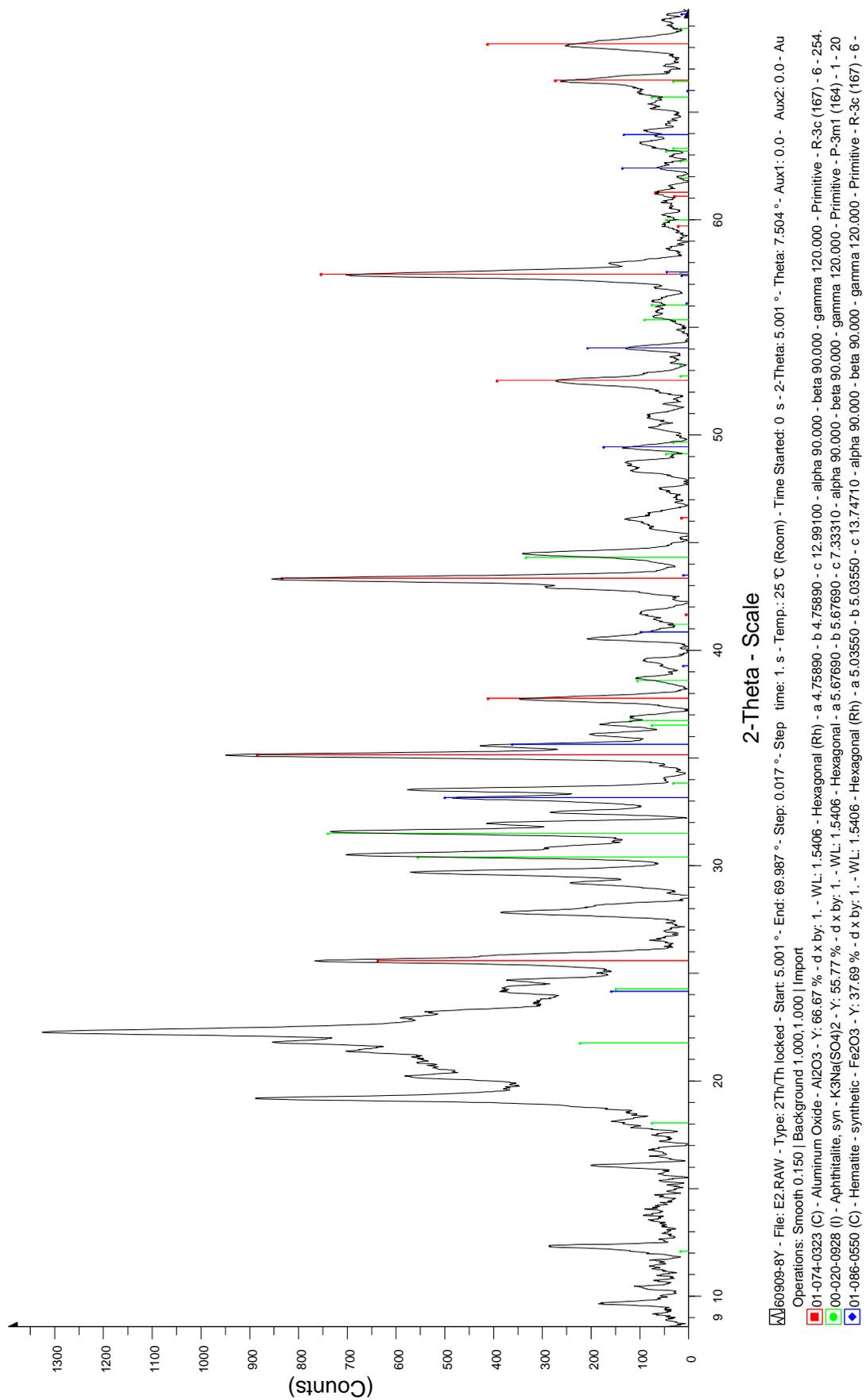


Figure III-7 : diffractogrammes de rayons X des cendres de CA du lot 60909-8Y avec $\lambda(\text{CuK}\alpha)$.

3.1.2.3. Etude de la solubilité de différents carbonates alcalins et alcalino-terreux dans l'acétonitrile et dans l'électrolyte

A l'aide d'une plaque chauffante munie d'un régulateur de température, 20mg de carbonate sont placés dans une fiole de 50 mL remplie d'acétonitrile.

L'ensemble est chauffé pendant une heure à différentes températures (30, 40, 50, 60, 70, 82°C), 82°C étant la température d'ébullition de l'acétonitrile et 70°C étant la température de floating. Le contenu est versé sur un filtre en papier préalablement séché une heure à l'étuve puis pesé. Le filtre est à nouveau séché pendant une heure puis pesé afin de déterminer la différence avec sa masse initiale. L'expérience est renouvelée avec des masses de carbonates croissantes. Cette méthode est basée sur l'observation du phénomène de solubilité. En effet, on augmente la masse jusqu'à l'obtention d'une solution trouble (saturation). Les résultats sont donnés dans le tableau III-5.

Carbonates	Solubilité dans l'acétonitrile (mg/l)	Solubilité dans l'électrolyte (mg/l)
K_2CO_3	350	350
Na_2CO_3	350	350
$MgCO_3$	< 1	< 1
$CaCO_3$	< 1	< 1

Tableau III-5 : Solubilité de quelques carbonates dans l'acétonitrile et dans l'électrolyte à 70°C

Ces résultats montrent qu'il n'y a aucune différence entre la solubilité d'un sel donné dans l'acétonitrile et sa solubilité dans l'électrolyte. Cette série d'expériences montre que la solubilité du carbonate de potassium et celle du carbonate de sodium sont loin d'être négligeables. Ces observations bien que semi-quantitatives permettent d'entrevoir une possible migration des ions correspondants dans l'élément pendant le fonctionnement.

On peut donc également supposer que les cations métalliques sont susceptibles d'être réduits à l'électrode négative de l'élément. C'est la raison pour laquelle nous avons procédé à une nouvelle série d'expériences simples qui consiste à mettre en contact les quatre métaux susceptibles de se former (K, Na, Ca, Mg) avec de l'acétonitrile. La figure III-8 montre le résultat de la mise en contact de ces métaux avec le solvant.

Aucune réaction n'est observable avec le calcium et le magnésium alors qu'elle apparaît spontanément avec les métaux alcalins. Ceci ne signifie pas pour autant la « non réaction » des alcalino-terreux, la réaction pouvant être cinétiquement lente. Il est donc clair que la présence d'ions alcalins dans le système électrochimique peut avoir des incidences néfastes sur son fonctionnement, d'autant plus qu'il est possible de réduire ces cations dans ces milieux organiques.



Figure III-8 : réaction des métaux alcalins et alcalino-terreux dans l'acétonitrile

3.1.2.4. Conclusion partielle sur l'influence de la chimie de surface des CA

Dans un premier temps, les CA ont été analysés. Nous avons montré par l'étude bibliographique que les fonctions peuvent être mises en cause dans le vieillissement des supercondensateurs. Ceci nous a conduit à caractériser les fonctions de surface de carbone en effectuant différents types d'analyses (taux d'oxygène, pH, ATG) afin de pouvoir corrélérer les informations. Les analyses du taux d'oxygène et les analyses ATG sont bien corrélées avec le temps de vieillissement des éléments. En effet, les CA ayant une fonctionnalité élevée ainsi qu'un taux d'oxygène fort conduisent à un vieillissement plus rapide du supercondensateur.

La chimie de surface d'un CA est donc un paramètre important dans l'explication du phénomène de vieillissement des supercondensateurs. Cependant, nous avons vu au chapitre 2 que la rupture des connexions d'un supercondensateur est due à l'augmentation de pression à l'intérieur du boîtier, ce phénomène mécanique destructif a lieu en fin de vie en raison de l'hydrogène formé. Toutes choses égales par ailleurs, si un CA est capable d'adsorber plus d'hydrogène, la pression finale sera plus faible. Ce paramètre doit donc être évalué.

Nous proposons donc de mesurer la capacité d'adsorption de l'hydrogène d'un carbone activé à la température de mise en floating d'un supercondensateur, soit 70°C.

3.2. Capacité d'adsorption de l'hydrogène à 70°C

3.2.1. Protocole expérimental

L'adsorption de l'hydrogène est déterminée par une méthode volumétrique. L'appareil, conçu et élaboré au laboratoire (figure III-9), se compose d'un volume de travail auquel est reliée une jauge de pression alimentée par une source de courant très stable.

Le signal du pont de jauges de contrainte est lu par un microvoltmètre Keithley 2182. Le dispositif est constitué des éléments suivants, ceux-ci communiquant entre eux grâce à des vannes haute pression :

- Un volume étalon calibré.
- Une station de vide.
- Une bouteille d'hydrogène.
- Un réacteur contenant le carbone activé.

Celui-ci comporte un fritté d'acier inoxydable pour empêcher les particules de CA d'atteindre les vannes. La fermeture est assurée par un joint « champignon » typique des installations hautes pressions. Le réacteur est entouré d'un manchon chauffant qui permet de le maintenir à 70°C. L'ensemble du dispositif est maintenu dans une enceinte thermostatée pour limiter les variations parasites de pression. Le volume étalon permet de mesurer par détente la valeur du volume de travail, puis celle du réservoir vide.

Ce réservoir est ensuite rempli de CA, puis dégazé. Il est pesé pour connaître la masse de CA. L'appareil est alors rempli d'hydrogène sous une pression peu élevée, la pression est notée. On détend cet hydrogène sur le CA, une partie s'adsorbe et on note la pression d'équilibre. On referme le robinet de communication et on élève un peu la pression, que l'on va détendre sur le CA. Progressivement on construit une isotherme d'adsorption jusqu'à la pression désirée. L'appareil peut fonctionner jusqu'à 200 bars mais nous nous sommes limités à 16 bars, des pressions plus élevées étant sans intérêt pour notre étude.

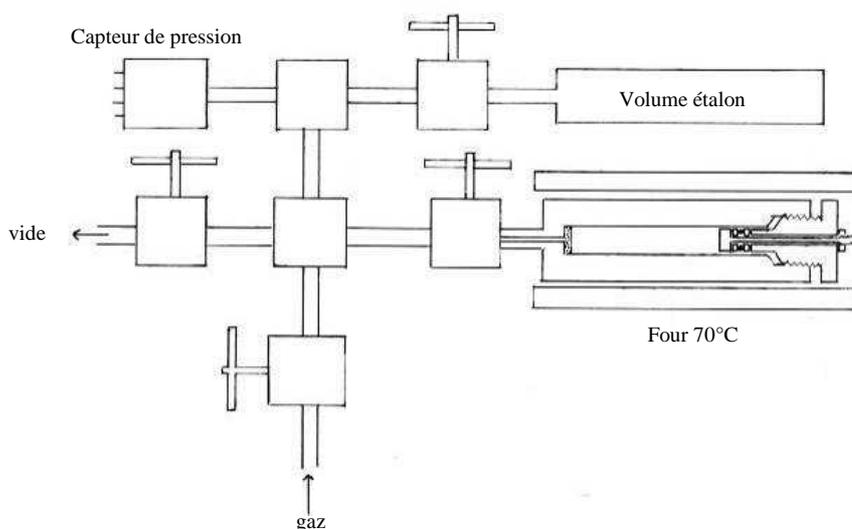


Figure III-9 : schéma du dispositif destiné à tracer les isothermes d'adsorption de l'hydrogène d'un CA à la température de 70°C.

3.2.2. Résultats

La figure III-10 présente les isothermes d'adsorption de l'hydrogène à 70°C des différents CA utilisés dans l'étude.

Figure III-10 : adsorption de H₂ à 70°C sur quelques CA

L'isotherme d'adsorption d'hydrogène réalisée sur le A et D révèle une quantité d'hydrogène adsorbable plus grande que pour l'F - de l'ordre de 0,024% (10 bar, 70°C) contre 0,017% pour le F ce qui est contradictoire avec la durée de vie des éléments correspondants. A l'inverse, le B a une capacité d'adsorption plus faible ce qui serait en accord avec la durée de vie de cet élément.

3.3. Conclusion

4. Influence des paramètres physico-chimiques de l'électrode

4.1. Introduction – préparation des échantillons

Afin d'appréhender le rôle des constituants internes des supercondensateurs (électrode positive, électrode négative et séparateur), il est primordial de laver l'ensemble afin d'éliminer les résidus de sel de l'électrolyte résiduel susceptibles de subsister dans l'électrode et/ou le séparateur. L'expérience a consisté à enrouler un morceau de constituant d'environ 10 cm de longueur pour obtenir un cylindre de 18 mm de diamètre maintenu par deux trombones de fil de tungstène². Ce montage a pour but de permettre à l'électrode de franchir les rodages en entrée et à la sortie d'un Soxhlet en verre spécialement mis au point au laboratoire (figure III-11). Il convient de rappeler que tous les transferts sont effectués en sac à gants à l'abri de toute pollution externe.

Nous ne pouvions donc pas utiliser un Soxhlet commercial qui ne rentre pas dans un sac à gants. Rappelons qu'un Soxhlet est un système de lavage par solvant régénéré. 125 ml d'acétonitrile sont placés dans le ballon. Le Soxhlet est fermé par une soupape collectée par un ballon de baudruche rempli d'azote. Ce dispositif est alors chauffé à reflux pendant 24 heures. Les constituants sont ensuite séchés, sous vide, pendant 24 heures. Les électrodes sont grattées afin de les analyser sans collecteur. Concernant l'électrode positive, nous avons vu au paragraphe 2 qu'elle ne se délamine pas contrairement à l'électrode négative. La technique de « grattage » pose donc le problème d'extraire des résidus de collecteur lors des analyses. Pour chaque « grattage », des précautions sont prises afin d'extraire l'électrode sans aluminium. Pour chaque échantillon, deux cellules en verre sont utilisées, une pour l'adsorption gazeuse (caractérisation physique) et l'autre pour l'analyse élémentaire (caractérisation chimique).

² Le tungstène est un métal facilement manipulable pour ces expériences. De plus, il n'y a pas de réaction (W ne réduit pas le solvant) entre le tungstène, l'électrolyte et l'électrode.

Figure III-11 : schéma du Soxhlet modifié au laboratoire afin de laver les électrodes Batscap

Nous présenterons dans un premier temps des clichés pris au Microscope Electronique à Balayage (MEB) d'une électrode neuve et de celles (positive et négative) mises en floating pendant 1008 heures à 2.7V/70°C (fin de vie). Ensuite, la caractérisation des électrodes par adsorption de gaz sera présentée et commentée. Enfin, nous présenterons la caractérisation chimique des électrodes réalisée par l'analyse élémentaire.

4.2.Observation au Microscope Electronique à Balayage des électrodes neuves et en fin de vie (1008h/2.7V/70°C)

La figure III-12 présente des clichés MEB d'une électrode neuve et des électrodes positive et négative en fin de vie.

Figure III-12 : clichés MEB d'une électrode neuve et des électrodes positive et négative en fin de vie.

Dans la suite de ce chapitre, nous essaierons également de vérifier cette hypothèse grâce à l'analyse élémentaire.

4.3.Caractérisation de l'électrode par adsorption de gaz

Une analyse critique des théories d'adsorption est présentée en annexe 1. Nous critiquerons les différents modèles qui ont été proposés pour déterminer la distribution de taille de pore dans le domaine des micropores, en insistant particulièrement sur la Density Functional Theory (DFT), méthode employée pour notre étude.

4.3.1. Protocole expérimental

4.3.2. Résultats et discussion

4.3.2.1. Surface BET et isothermes d'adsorption-desorption d'azote à 77K

La figure III-13 présente l'évolution de la surface BET de l'électrode positive et de l'électrode négative en fonction du temps de floating.

Figure III-13 : évolution de la surface BET de l'électrode négative et l'électrode positive en fonction du temps de floating

Les figures III-14 et III-15 présentent les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote des électrodes négative et positive en fonction du temps de floating. Nous présentons à travers ces isothermes le volume adsorbé en fonction de la pression partielle d'équilibre. Cette présentation permet d'appréhender plus précisément l'évolution de la partie mésoporeuse.

Figure III-14 : isothermes d'adsorption et de désorption d'azote de l'électrode négative en fonction du temps de floating à 2,7V, 70°C. L'électrode est constituée du CA F.

Figure III-15 : isothermes d'adsorption et de désorption d'azote de l'électrode positive en fonction du temps de floating à 2,7V, 70°C. L'électrode est constituée du CA F.

Figure III-16 : évolution du volume adsorbé en fonction du logarithme de P/P_0
(de l'électrode négative, CA F)

Figure III-17 : évolution du volume adsorbé en fonction du logarithme de P/P_0
(de l'électrode positive, CA F)

4.3.2.2. Distribution (DFT) de taille des pores des électrodes en fonction du temps de floating

Figure III-18 : évolution de la distribution en taille des pores (électrode négative, CA F) déterminée par la méthode DFT

Figure III-19 : distribution en taille des pores (électrode positive, CA F)

4.3.2.3. Evolution du volume microporeux en fonction du pourcentage de perte de capacité

Figure III-20 : l'évolution du volume microporeux en fonction du pourcentage de perte de capacité.

4.3.3. Conclusion partielle

4.4. Caractérisations chimiques des électrodes par l'analyse élémentaire

En complément des résultats physiques précédents, un dosage de divers éléments mineurs a été réalisé afin de déterminer un possible enrichissement de tel ou tel élément à l'une ou l'autre des électrodes. Rappelons que le liant utilisé pour assurer la cohésion entre la matière active et le collecteur est du PVDF. On peut donc imaginer une dégradation de ce polymère. Concernant l'azote, rappelons que l'électrolyte est du TEABF₄ 1M dans l'acétonitrile. On peut donc aussi imaginer une dégradation de l'électrolyte provoquant un bouchage des micropores.

Nous avons donc décidé d'analyser respectivement les éléments fluor, azote, bore et aluminium au sein des électrodes en fonction du temps de floating. Ces analyses ont été effectuées d'une part au Service Central d'Analyses de Solaize et d'autre part au service commun de microanalyse de l'Université de Nancy (SCMEM) par Microscope Electronique à Balayage (MEB FEG HITACHI S-4800 EDS Noran vantage). La figure III-21 présente les résultats obtenus à Solaize concernant l'évolution du pourcentage massique de fluor au sein de l'électrode négative et de l'électrode positive en fonction du temps de floating.

Figure III-21 : évolution du %_{massique} de fluor à l'électrode négative et à l'électrode positive au cours du temps de floating. Le CA utilisé dans les électrodes est le F

Figure III-22 : évolution en ppm du bore à l'électrode négative et à l'électrode positive au cours du temps de floating. Le CA utilisé dans les électrodes est le F.

Figure III-23 : évolution de la capacité et du pourcentage massique de fluor au sein de l'électrode négative en fonction du temps de floating. Le CA utilisé dans les électrodes est le F.

La figure III-24 présente les résultats obtenus à Solaize concernant l'évolution du pourcentage massique de l'azote au sein de l'électrode négative et de l'électrode positive au cours du temps de floating.

Figure III-24 : évolution du %_{massique} d'azote à l'électrode négative et à l'électrode positive au cours du temps de floating. Le CA utilisé dans les électrodes est le F.

Figure III-25 : évolution du % massique de fluor correspondant aux électrodes positive et négative en fin de vie et de l'électrode neuve (analyse EDS à différentes tensions).

Figure III-26 : évolution du % massique de l'aluminium correspondant aux électrodes positive et négative en fin de vie et de l'électrode neuve (analyse EDS à différentes tensions).

En conclusion, l'analyse élémentaire sur des électrodes lavées (i.e. sans électrolyte) ont fait apparaître des modifications de la teneur des éléments mineurs, et notamment de la concentration en azote, fluor, et aluminium, la teneur en bore n'étant pas modifiée au cours du vieillissement.

Ainsi, il est légitime de soupçonner que ces éléments peuvent former des dépôts insolubles au sein des électrodes au niveau de la surface électrochimiquement active. Le problème réside dans l'analyse d'espèces fluorées contenant de l'aluminium et/ou du bore présentes dans la structure désorganisée d'un carbone activé poreux. Il est donc important de déterminer comment ces espèces réagissent entre elles, car nous pouvons soupçonner qu'elles sont responsables du bouchage des micropores observés au paragraphe 4.3. Ainsi, la stratégie a été d'utiliser la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) dans le but de répondre à cette problématique.

4.5. Caractérisation des électrodes par Résonance Magnétique Nucléaire du solide

4.5.1. Introduction

La RMN du solide réalisée sur les électrodes en fin de vie, permet de vérifier la formation des espèces observées indirectement par ailleurs. En effet, les résultats précédents pourraient démontrer une dégradation des ions par une attaque de l'aluminium du collecteur (seule source significativement importante d'aluminium au sein du système) qui conduirait à la formation d'un composé du type fluorure d'aluminium. Nous avons vu que les pores du carbone se bouchaient au cours du temps. Ce bouchage de pore permet d'expliquer la diminution de la capacité électrochimique du supercondensateur. Cependant, ces pores étant très petits (micropores entre 0.3 et 2nm) et désordonnés, il nous est difficile de caractériser les espèces qu'ils renferment, celles-ci ne pouvant pas cristalliser sous la forme d'un réseau ordonné, ce qui est assez général dans le cas des matériaux d'électrodes. Tout ceci rend les espèces présentes difficilement caractérisables par DRX par exemple. La RMN du solide est un outil particulièrement performant et adapté pour analyser les noyaux aluminium, bore et fluor. Pour ce faire, des expériences de type REDOR ($^{19}\text{F} - ^{27}\text{Al}$), ont été réalisées sur les électrodes vieilles (positive et négative). Dans un deuxième temps, des analyses TRAPDOR ($^{19}\text{F} - ^{11}\text{B}$) ont été réalisées pour déterminer la dégradation possible du BF_4^- .

Nous ne détaillerons pas le protocole expérimental concernant la RMN du solide, celui-ci est détaillé dans la thèse de P. Azais⁸⁹. Les analyses RMN ont été effectuées au CEMHTI (Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation) à Orléans sur des électrodes lavées et non lavées dépourvues du collecteur ayant subi 1008 heures ce floating.

Dans l'ensemble des spectres RMN ^{19}F concernant cette partie de la caractérisation, le signal du PVDF de l'électrode n'est pas montré, pour simplifier la compréhension. Les espèces sur lesquelles nous nous sommes focalisés sont différentes du PVDF $(\text{CH}_2\text{-CF}_2)_n$. Il est également important de noter que la RMN MAS n'est pas capable de détecter des espèces dont la quantité est inférieure à 0.1% dans le volume.

4.5.2. Résultats concernant l'électrode positive

Le signal RMN MAS ^{27}Al est composé de trois pics à $\delta=-4\text{ppm}$ (39%), 40,7ppm (36%) et 42,9ppm (25%) (figure III-27). Les pics avec un déplacement positif sont attribués à de l'aluminium oxydé de type AlO_4^{x-} ou AlO_5^{y-} dans un environnement symétrique et/ou mobile étant donné que les pics sont fins. De plus, nous observons un pic à $\delta=+1600\text{ ppm}$ (non représenté sur la figure III-27). Celui-ci est dû à la présence de l'aluminium métallique. Cette espèce provient de résidu de collecteur lors du grattage de l'électrode. En revanche, le pic à $\delta=-4\text{ppm}$ est typique d'un environnement fluoré dans un environnement « immobilisé » car le pic est large et avec une forme caractéristique d'un environnement « immobile » (i.e. confiné), qui correspond à la porosité du matériau étudié.

La figure III-28 montre le spectre RMN MAS ^{19}F de l'électrode positive lavée et non lavée. Le pic à -159ppm est attribué à l'électrolyte, donc à l'espèce BF_4^- . Nous remarquons d'une part que le lavage supprime ce pic et d'autre part que le pic est fin. En conclusion, cette espèce fluorée est « mobile » et est soluble dans l'électrolyte lors du lavage. Nous en concluons que l'ion BF_4^- n'est pas responsable du bouchage des pores lors du vieillissement des supercondensateurs. Ces résultats sont confirmés par la figure III-29 qui montre le spectre RMN MAS ^{11}B avec deux environnements symétriques et/ou mobiles étant donné l'étroitesse des pics. Nous remarquons également la disparition du pic après le lavage de l'électrode. La figure III-30 montre le spectre RMN REDOR $\{^{19}\text{F}\}^{27}\text{Al}$. Rappelons que la séquence REDOR consiste, pour le noyau ^{27}Al observé, en un écho de Hahn synchronisé avec la vitesse de rotation. Simultanément, on applique ainsi sur le noyau ^{19}F une série d'impulsion π , à raison de deux par période de rotor. Cette séquence a pour but d'étudier le couplage dipolaire, et permet de déterminer le pourcentage de noyaux ^{27}Al couplés à des noyaux ^{19}F .

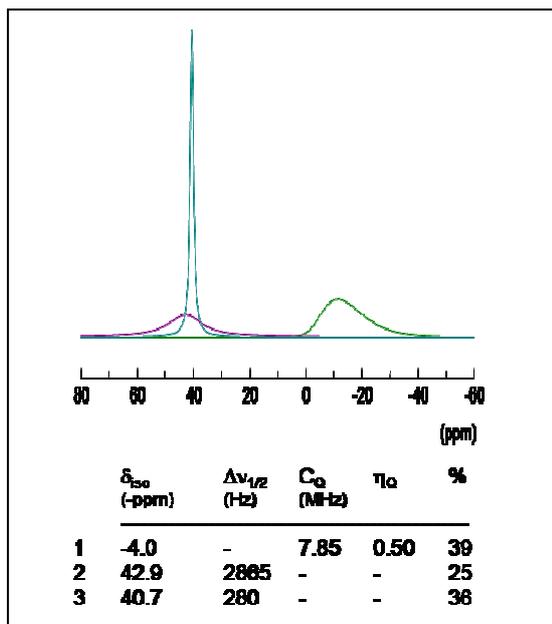


Figure III-27 : signal RMN MAS ^{27}Al

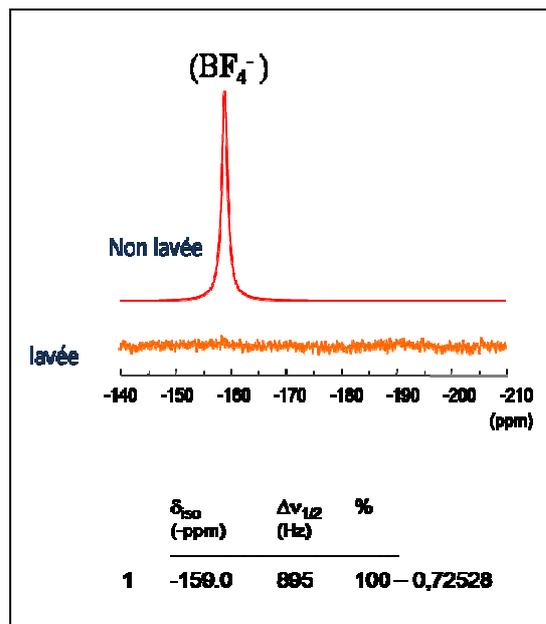


Figure III-28 : spectre RMN MAS ^{19}F

Ainsi, le signal REDOR $\{^{19}\text{F}\}^{27}\text{Al}$ à -4ppm est nul par rapport à la référence ^{27}Al ce qui confirme le fait que l'espèce à $\delta=-4\text{ppm}$ est fluorée et qu'il y a un couplage de type $\text{AlF}_x^{(x-3)-}$.

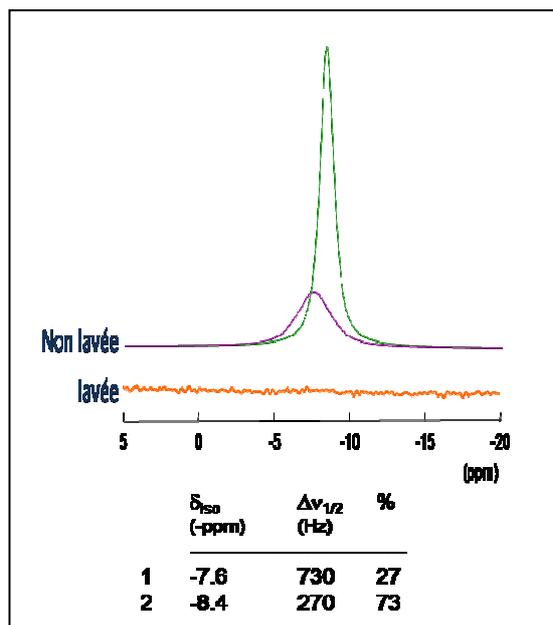


Figure III-29 : RMN MAS ^{11}B

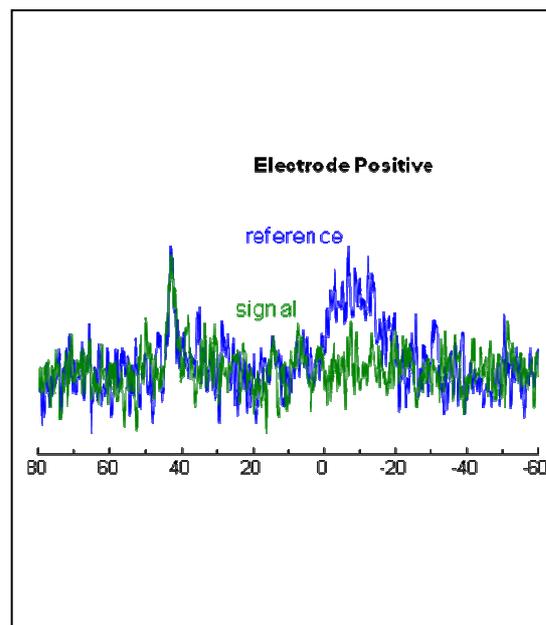


Figure III-30 : RMN REDOR $\{^{19}\text{F}\}^{27}\text{Al}$

4.5.3. Résultats concernant l'électrode négative

Les résultats sont similaires à ceux de l'électrode positive. Cependant, le pourcentage d'aluminium est 150 fois plus important que celui obtenu pour l'électrode positive. La figure III-31 présente le spectre REDOR $\{^{19}\text{F}\}^{27}\text{Al}$.

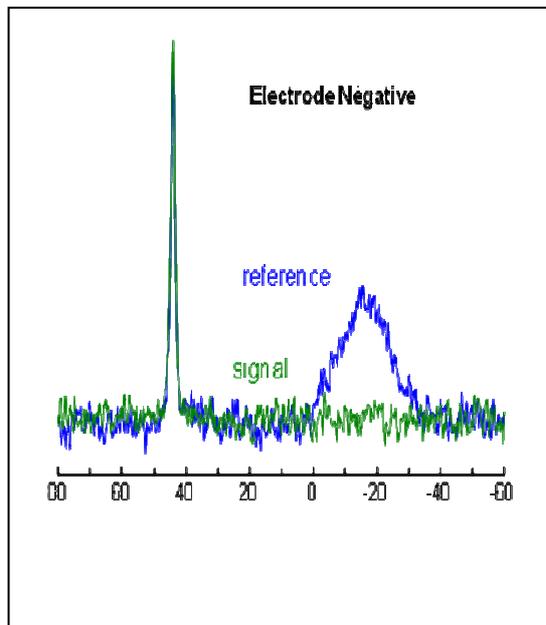


Figure III-31 : REDOR $\{^{19}\text{F}\}^{27}\text{Al}$.

Ces expériences de RMN confirment donc l'existence de dérivés de l'aluminium complexés par l'ion fluorure au sein de l'électrode négative d'un supercondensateur dit en fin de vie. Nous mettons ainsi en évidence une corrosion du collecteur lors du fonctionnement de l'élément. De plus, deux informations majeures sont révélées à travers ces expériences :

- L'espèce $\text{AlF}_x^{(x-3)-}$, formée à partir de la corrosion du collecteur et de la dégradation du PVDF de l'électrode négative, est une espèce immobile. Cela signifie qu'elle est certainement responsable du bouchage des pores lors du vieillissement du supercondensateur.
- L'ion BF_4^- n'est pas responsable de la perte de porosité. On peut raisonnablement penser qu'il est localisé à la surface de l'électrode dans un environnement mobile.

4.6. Etude du stockage des ions TEA^+ et BF_4^- dans les pores

Chaque figure montre six courbes, chacune d'elle correspond aux conditions de vieillissement déjà mentionnées.

Figure III-32 : surface cumulée de l'électrode positive en fonction du temps de floating calculée à partir de la distribution DFT.

Figure III-33 : volume cumulé de l'électrode positive en fonction du temps de floating calculé à partir de la distribution DFT.

A partir de ces figures, nous pouvons calculer plusieurs paramètres relatifs au stockage des ions. Les tableaux III-6 et III-7 présentent les surfaces et les volumes adsorbés pour différentes tailles de pores en fonction du temps de floating. Ces données ont été obtenues par simple lecture graphique des figures précédentes et des figures homologues correspondant à l'électrode négative.

Tableau III-6 : **surfaces adsorbés** pour différente taille de pore en fonction du temps de floating

Tableau III-7 : **volumes adsorbés** pour différente taille de pore en fonction du temps de floating et de la capacité en fin de floating

A partir des valeurs présentées dans les tableaux précédents, on peut calculer la surface et le volume accessible aux ions TEA^+ et BF_4^- à l'électrode positive et à l'électrode négative. Plusieurs publications mentionnent le fait que la mésoporosité est utile pour favoriser le déplacement des ions (impact sur la résistance série de l'électrode). Cependant, elle a pour effet de diminuer la densité macroscopique du CA. La quantité de mésopores doit donc être limitée (10% maximum du volume poreux total déterminé par adsorption d'azote à 77K). Il est donc possible d'avoir une idée, à partir des données d'adsorption, de la quantité d'ions susceptible d'être stockée dans un CA. Cette démarche induit que le volume du carbone est fixe lors de la charge/décharge. En effet, hormis les carbones activés à forte surface qui ont un volume invariant, il est possible de trouver des carbones qui présentent une expansion de volume lors du stockage et déstockage de l'énergie. Dans ce cas, à partir des données de porosimétrie, il n'est plus possible de calculer la capacité du système. Les données concernant la taille des ions et de molécule sonde sont donc nécessaires (figure III-34).

Il est important de signaler que les grandeurs présentées ci dessous, notamment la taille de la molécule d'azote utilisée pour établir les calculs qui vont suivre sont celle du « bulk » en d'autres termes, elles ne tiennent pas compte des interactions avec le support ou les changements liés au confinement⁹¹.

espèce chimique	diamètre (nm)	surface (nm ²)	volume (nm ³)
N ₂	0.46	0.162	0.050
BF ₄ ⁻	0.49	0.189	0.062
TEA ⁺	0.71	0.396	0.187

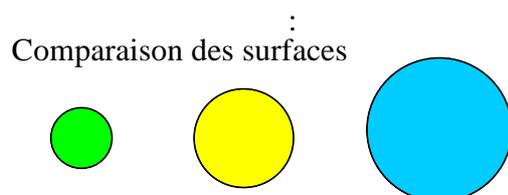


Figure III-34 : taille des ions BF₄⁻ et TEA⁺ et du diazote (échelles comparatives respectées en surface et en diamètre).

La surface ou le volume accessible aux ions (noté V ou S) pour une taille de pore donnée sont présentés sur la figure III-35

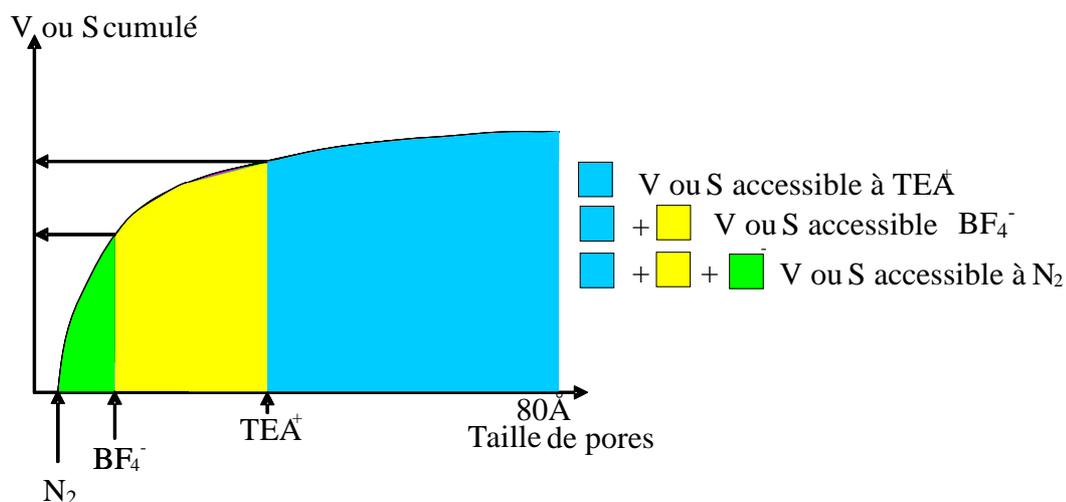


Figure III-35 : représentation du volume et de la surface accessible pour une espèce donnée

A partir des valeurs présentées dans les tableaux III-6 et III-7 et en prenant comme exemple l'élément 7024, la surface accessible à l'ion nTEA⁺ (à l'électrode négative) est égale à la différence entre la surface cumulée à une taille de pore élevée (79Å : 1311m²/g) et la surface cumulée correspondant à la taille de l'ion TEA⁺ (7Å : 641 m²/g) soit 670m²/g. Le tableau III-8 résume les surfaces et volumes accessibles pour l'électrode positive et l'électrode négative.

Eléments	Arrêt floating (heures)	Capacité en fin de floating (F)	Surface accessible (m ² /g)		Volume accessible (cm ³ /g)	
			+	-	+	-
07024	24	2698	1077	670	0,477	0,370
07025	72	2591	1112	630	0,484	0,352
07026	168	2542	1021	665	0,437	0,363
07027	360	2439	959	642	0,417	0,353
07028	600	2391	865	525	0,353	0,296
07029	1008	2287	820	445	0,346	0,247

Tableau III-8 : surfaces et volumes accessibles pour l'électrode positive et l'électrode négative

Afin de simplifier les calculs suivants, nous allons considérer que la forme des ions peut être assimilée à un carré de côté $a=6,8\text{\AA}$ pour l'ion TEA^+ et $a=4,4\text{\AA}$ pour l'ion BF_4^- . La question légitime est de savoir pourquoi utiliser une telle forme géométrique et non une sphère pour simplifier la situation. D'une part, le carré est la forme la plus simple pour établir les calculs liés à la surface ou au volume de l'ion. D'autre part, des travaux récents de Raymundo *et al.*⁸⁹ montrent que la géométrie des ions peut être fortement distordue et donc ne peut pas être assimilée à une sphère dure.

Le tableau III-9 présente la capacité massique du CA en fonction du temps de floating, pour l'ion TEA^+ (électrode négative) et BF_4^- (électrode positive)

Tableau III-9 : capacité massique du CA en fonction du temps de floating, pour l'ion TEA^+ (électrode négative) et BF_4^- (électrode positive)

4.7. Conclusion partielle des résultats de l'analyse élémentaire et corrélation avec la caractérisation des électrodes par adsorption

5. Caractérisations mécanique et physico-chimique du séparateur

5.1.Introduction – protocole expérimental

Le séparateur cellulosique a été récupéré après démontage de l'élément et décollage des électrodes. Le protocole de lavage est similaire à celui présenté au paragraphe 4.1.

Un dosage de divers éléments mineurs a été effectué afin de déterminer un possible enrichissement de tel ou tel élément au sein du séparateur, ceci dans le but d'appréhender son comportement chimique au cours du vieillissement. Nous avons décidé d'analyser les éléments fluor, et azote. Ces analyses ont été réalisées d'une part à Solaize pour une analyse globale du séparateur et d'autre part, au Service Commun d'analyse par sonde électronique de l'Université de Nancy afin d'analyser les faces recto et verso du diélectrique pour montrer la différence ou la similarité de la chimie des surfaces en contact avec les électrodes.

L'étude mécanique a été effectuée chez Batscap.

5.2.Etude mécanique en fonction du temps de floating

La figure III-36 présente les courbes contrainte-déformation en traction du séparateur à différents temps de vieillissement. Ces courbes, constituées de trois domaines, sont caractéristiques d'un matériau fibreux. En effet, contrairement aux matériaux homogènes classiques pour lesquels les courbes présentent un domaine élastique (2) et plastique (3), dans le cas présent, le premier domaine, correspondant à une déformation importante pour de faibles contraintes (1), est attribué à la mise en ordre des fibres.

Ces expériences permettent ainsi de déterminer la charge à la rupture des séparateurs. L'évolution de cette grandeur en fonction du temps de floating est présentée sur la figure III-37. On observe que la dégradation ne devient notable qu'à partir de 400 heures de floating. En fin de vie, la charge à la rupture du film est divisée par 4 par rapport à ce quelle est au début du fonctionnement de l'élément.

Il serait intéressant de connaître la résistance d'un séparateur qui serait imprégné par l'acétonitrile ou par de l'électrolyte. Cela nous permettrait de savoir si un greffage de molécules rigidifie le séparateur dès la mise en contact avec le solvant et/ou le sel.

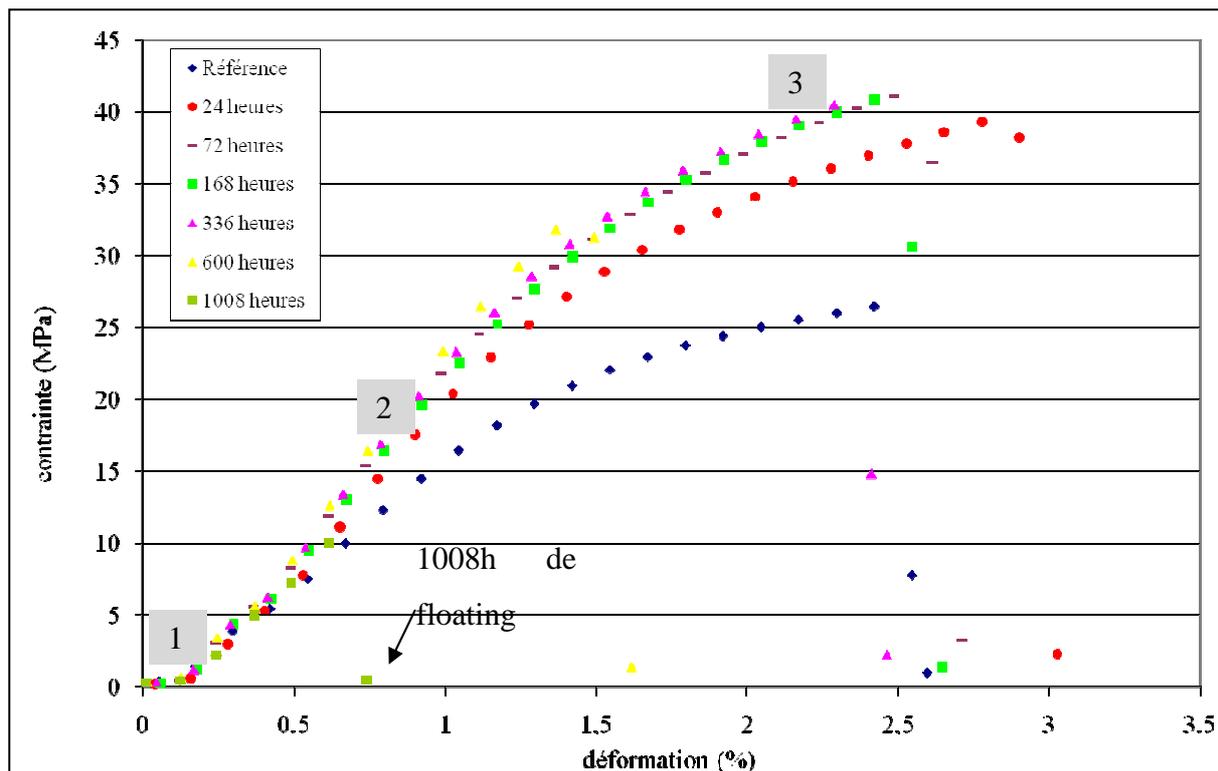


Figure III-36 : évolution de la contrainte des séparateurs vieillissants à différents temps de vieillissement en fonction de la déformation.

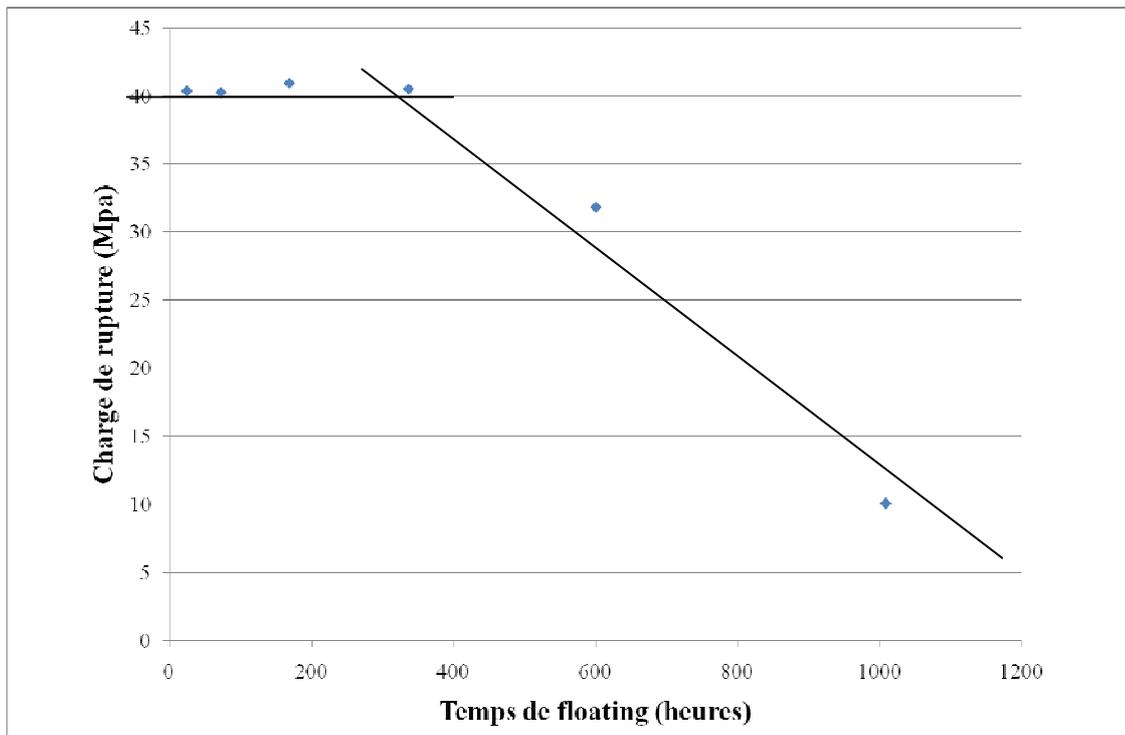


Figure III-37 : évolution de la charge de rupture en fonction du temps de floating.

5.3. Caractérisation chimique du séparateur – évolution de la teneur en fluor, azote, bore et aluminium

La figure III-38 présente l'évolution du %_{massique} du fluor, de l'azote et du bore existant dans le séparateur en fonction du temps de floating. Ces analyses élémentaires ont été réalisées par le centre de Vernaison. Notons qu'il est regrettable que l'aluminium n'ait pas été dosé. On aurait pu envisager des corrélations entre l'aluminium et le fluor par cette technique d'analyse.

Figure III-38 : évolution du pourcentage massique de fluor, de l'azote et du bore au sein du séparateur cellulosique en fonction du temps de floating

5.4. Caractérisation du séparateur par la RMN du solide

En utilisant le protocole présenté au paragraphe 4.5, une analyse RMN a été effectuée sur le séparateur cellulosique en fin de vie (Figure III-39). Les résultats sont similaires à ceux obtenus pour les électrodes positives et négatives. Le spectre révèle la présence d'une espèce alumino-fluorée. Cependant, le taux de cette espèce est environ égal à 75%. Ce résultat confirme les analyses élémentaires précédentes et prouve que le séparateur cellulosique est un « piège » pour une espèce fluorée dérivée de l'aluminium.

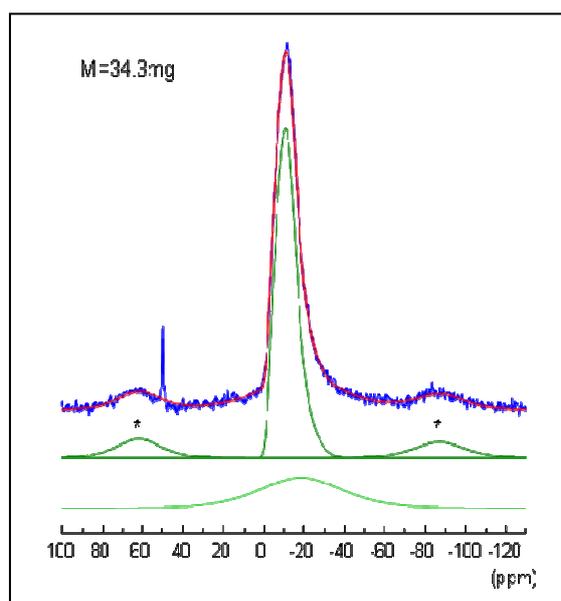


Figure III-39 : RMN ^{27}Al MAS sur le séparateur cellulosique

6. Conclusion sur l'étude des constituants internes – processus de vieillissement des supercondensateurs Batscap

CHAPITRE IV : AMELIORATION DE LA
DUREE DE VIE DES
SUPERCONDENSATEURS – ESSAIS SUR
SUPERCONDENSATEURS SPECIFIQUES ET
COMPLEMENTS D’ETUDE LABORATOIRE

IV. AMELIORATION DE LA DUREE DE VIE DES SUPERCONDENSATEURS – ESSAIS SUR SUPERCONDENSATEURS SPECIFIQUES ET COMPLEMENTS D'ETUDE LABORATOIRE

1. Introduction

La seconde étape de ce travail a été la réalisation de supercondensateurs dits « spécifiques » afin de renforcer la compréhension des mécanismes de vieillissement et/ou d'améliorer la durée de vie des supercondensateurs Batscap. Ces supercondensateurs « spécifiques » ont été élaborés en modifiant un constituant interne par rapport aux éléments standards afin d'en définir l'influence sur le vieillissement. Afin de simplifier cette étude, les paramètres « invariants » ont été : le liant, le collecteur de courant et le noir de carbone, ce matériau assurant la percolation électrique au sein de l'électrode.

Pour la compréhension de certaines approches de ce chapitre, il est important de préciser que l'électrode est fabriquée par un procédé d'extrusion-gel, sur un collecteur de courant en aluminium pour former un complexe électrode-collecteur, en présence d'un agent plastifiant porogène liquide, permettant d'augmenter la proportion de charges actives et de créer de la porosité dans l'électrode après élimination partielle du plastifiant.

Les conclusions de ces essais permettront de proposer des remèdes pour limiter le vieillissement des supercondensateurs. Dans un second temps, des essais exploratoires réalisés au laboratoire permettront de caractériser électrochimiquement le système en présence de diverses impuretés afin de déterminer l'influence d'autres paramètres responsables du vieillissement et de compléter les études des chapitres précédents.

2. Etude du vieillissement de supercondensateurs spécifiques : influence de différents paramètres

2.1. Etude de la modification des électrodes : influence de la dissymétrisation des électrodes sur la durée de vie des supercondensateurs

2.1.1. Objectif – protocole expérimental

³ Cette méthode a été mise au point à l'IJL en vue d'améliorer les performances de l'électrolyte.

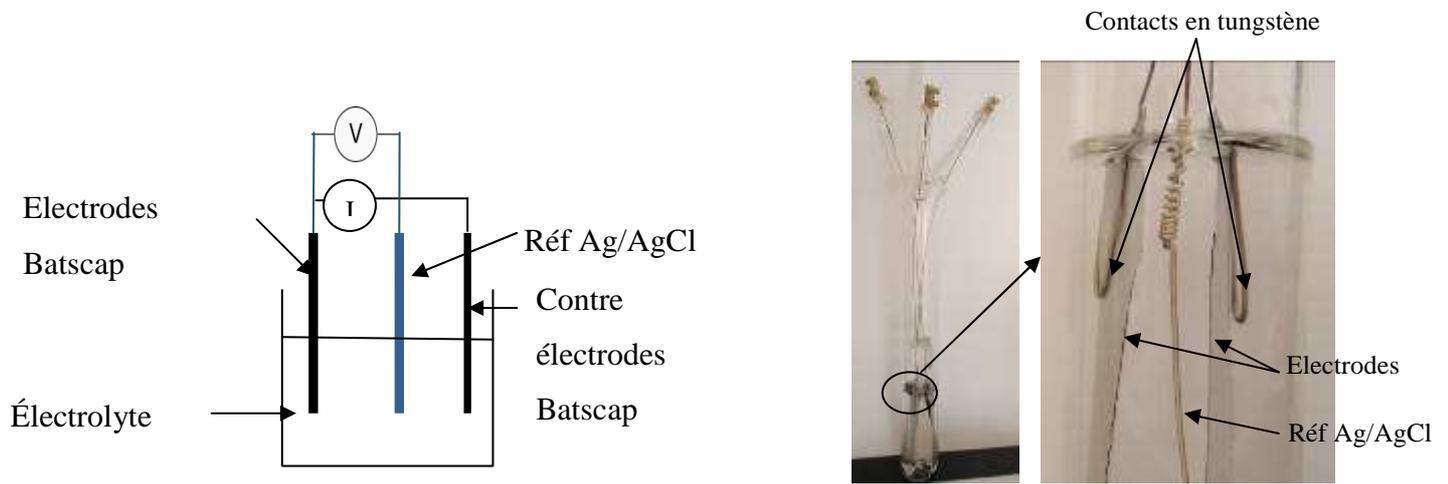


Figure IV-1 : Schéma et clichés photographique du montage électrochimique utilisé pour caractériser l'électrode neuve Batscap

2.1.2. Explication de la dissymétrisation

2.1.3. Résultats et discussion concernant l'évolution des résistances séries et de la capacité

Le tableau IV-1 montre que la dissymétrie a un impact sur les valeurs initiales des capacités des supercondensateurs. En effet, lorsque l'électrode négative est la plus épaisse, la capacité est plus élevée que lorsque l'électrode positive est la plus épaisse : les ions positifs (TEA^+) jouent donc un rôle dans la capacité et sont, dans un système symétrique, une source de limitation. Cela s'explique aisément par le fait que l'ion BF_4^- est plus petit que l'ion TEA^+ , conformément à la bibliographie. A l'inverse, l'impact sur la résistance est peu visible.

Les figures IV-2, IV-3 et IV-4 présentent respectivement l'évolution des résistances séries et de la capacité au cours du temps de floating des supercondensateurs mentionnés précédemment.

Figure IV-2 : évolution de RsAC des éléments 07036 (type +100, -70), 07037(type -100, +70) et 07061 (référence) en fonction du temps de floating

Figure IV-3 : évolution de RsDC des éléments 07036 (type +100, -70), 07037(type -100, +70) et 07061 (référence) en fonction du temps de floating

Figure IV-4 : évolution de la capacité des éléments 07036 (type +100, -70), 07037(type -100, +70) et 07061 (référence) en fonction du temps de floating

2.1.4. Résultats et discussion concernant la caractérisation de la phase gazeuse

La figure IV-5 présente les données enregistrées par le spectromètre de masse permettant d'identifier les gaz présents en fin de vie des supercondensateurs décrits précédemment. L'analyse de gaz nous confirme que l'hydrogène est le gaz majoritaire pour les trois éléments (les pics de chaque élément se superposent). De plus, le pic 32 apparaît lorsque le potentiel de l'électrode négative croît en valeur absolue (cas de l'élément 07036). Enfin, les spectres de masse ne révèlent pas la présence d'eau au sein des électrodes (absence du pic 18). Le pic 14 est attribué à l'azote (fragment du pic 28), alors que les pics 12 et 16 proviennent de la fragmentation de CO.

2.1.5. Résultats et discussion concernant la caractérisation électrochimique d'un système standard

La figure IV-6 représente le profil en voltamétrie cyclique d'une cellule du côté de l'électrode positive et de l'électrode négative lorsque l'on impose différents potentiels.

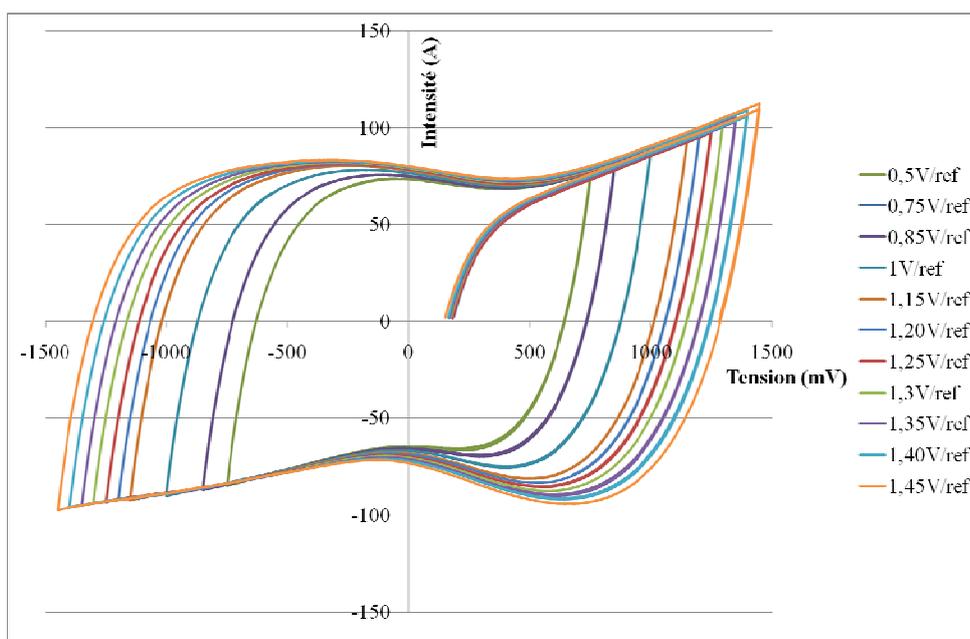


Figure IV-6 : Voltampérogrammes représentant le potentiel de travail de chaque électrode dans un système symétrique obtenus avec un film Batscap de 6cm^2 comme électrode de travail et comme contre électrode, un fil d'argent enrobé par AgCl comme électrode de référence, l'ensemble est maintenu à la température de 25°C avec $V_{\text{balayage}} = 20\text{mV/s}$

Un système avec deux électrodes géométriquement équivalentes présente un profil voltampérométrique dissymétrique c'est-à-dire que quand le mur anodique est atteint, par exemple à 1,5V, le mur cathodique apparaît à 1,2V.

Cela signifie en pratique, que lorsque le mur de l'électrode positive est atteint, il reste encore une tension de travail disponible avant d'atteindre le mur de l'électrode négative. Ces résultats expérimentaux confirment bien qu'un système standard est en réalité un système « dissymétrique ».

2.1.6. Conclusion

2.2. Influence de la nature du séparateur

2.2.1. Introduction : influence du type de séparateur sur la durée de vie des supercondensateurs Batscap

Afin de déterminer l'influence de la nature du séparateur sur la durée de vie des supercondensateurs, une expérience de floating à 70°C et 2,8V sur des supercondensateurs dont le séparateur est modifié a été menée chez Batscap. La figure IV-7 présente l'évolution de la capacité en fonction du temps de floating de supercondensateur avec des séparateurs de type Nylon, polyéthylène (PE) et cellulosique.

Figure IV-7 : influence du type de séparateur sur la durée de vie des supercondensateurs

Figure IV-8 : spectres de masse de 11 à 33 uma de supercondensateurs constitués de différents types de séparateur

Ainsi, nous allons traiter essentiellement par la suite des résultats concernant le séparateur cellulosique utilisé en standard dans les supercondensateurs Batscap. En effet, hormis l'analyse des gaz présents en fonction du type de séparateur, nous n'avons pas assez de résultats pour interpréter les différences observées.

2.2.2. Etude spécifique concernant le séparateur cellulosique

2.2.2.1. Rôle du séparateur dans la production d'eau au sein du système

Nous avons vu au chapitre I que la présence d'eau au sein du système provoque une diminution du domaine de stabilité de l'électrolyte. Le but de cette étude est de comprendre le rôle que pourrait jouer le séparateur cellulosique dans la production d'eau. La figure IV-09 présente les spectres de masse de 0 à 18uma (le spectre de masse de l'eau est représenté par les pics 16, 17 et 18) d'un élément non imprégné ayant subi respectivement:

- Un dégazage sous vide à 150°C pendant une semaine.
- Un refroidissement à température ambiante.
- Divers dégazage sous vide à différente température (25°C, 70°C et 150°C). Un spectre de masse est réalisé à chaque palier afin d'analyser les gaz présents en fonction de la température de dégazage.

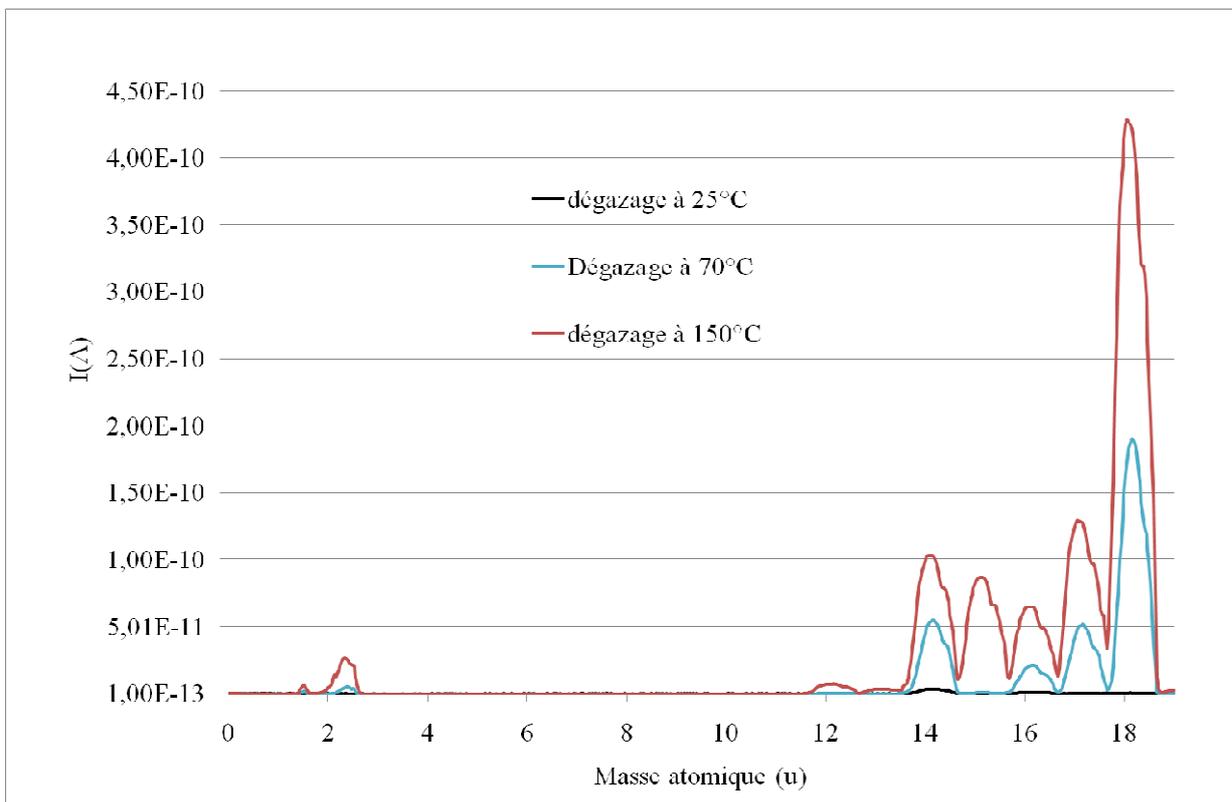


Figure IV-9 : spectres de masse de 0 à 18 uma concernant les espèces gazeuses issues d'un supercondensateur constitué d'un séparateur cellulosique, non imprégné, préalablement dégazé une semaine à 150°C et chauffé à différentes températures (25°C, 70°C et 150°C)

L'expérience correspondant à la figure IV-9 révèle qu'à la température de fonctionnement du supercondensateur (70°C), on observe une émission d'eau qui augmente rapidement avec la température. Il est donc clair que le séparateur cellulosique est une source d'eau à la température de fonctionnement du supercondensateur (70°C). Afin de lever toute ambiguïté, une expérience d'ATG sur une électrode neuve a été effectuée de 20°C à 500°C sous hélium afin d'observer un éventuel dégazage d'eau à 70°C de l'électrode (figure IV-10). De plus, une expérience d'ATG sur un séparateur cellulosique neuf a été effectuée de 20°C à 350°C sous hélium afin d'observer un éventuel dégazage d'eau et ainsi de renforcer les résultats obtenus précédemment (figure IV-11).

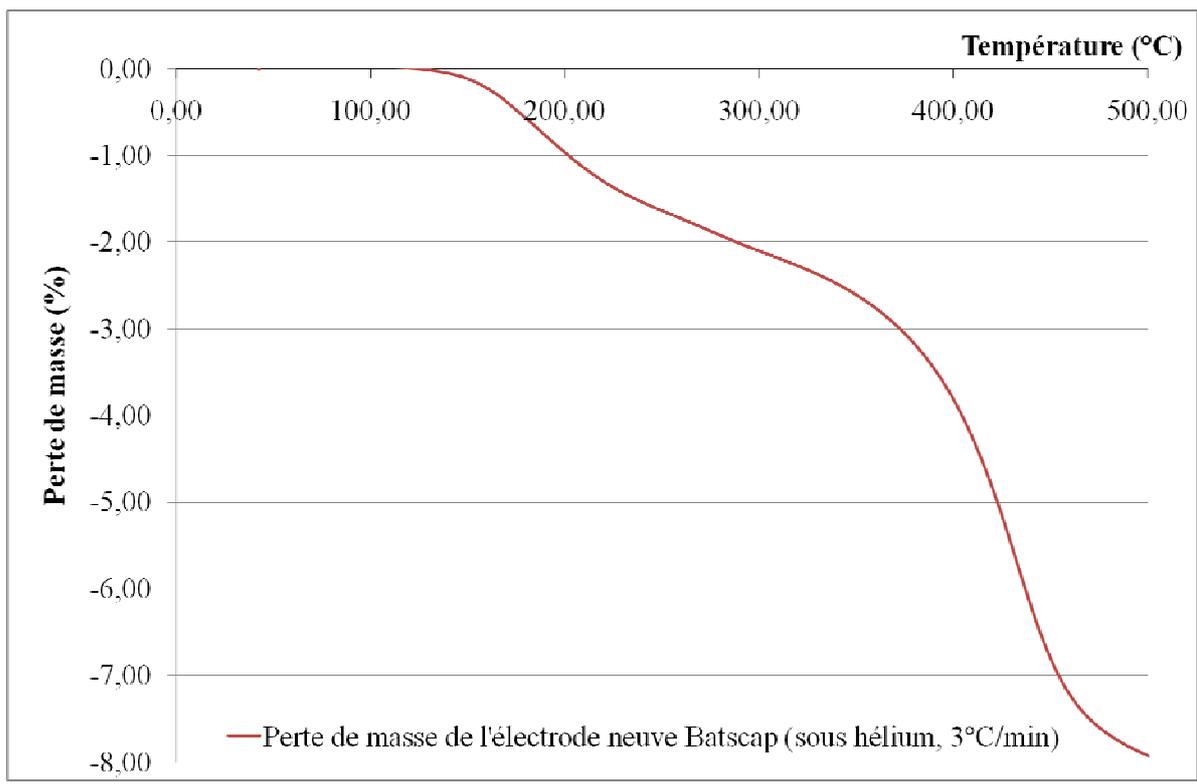


Figure IV-10 : courbe thermogravimétrique de l'électrode neuve en fonction de la température

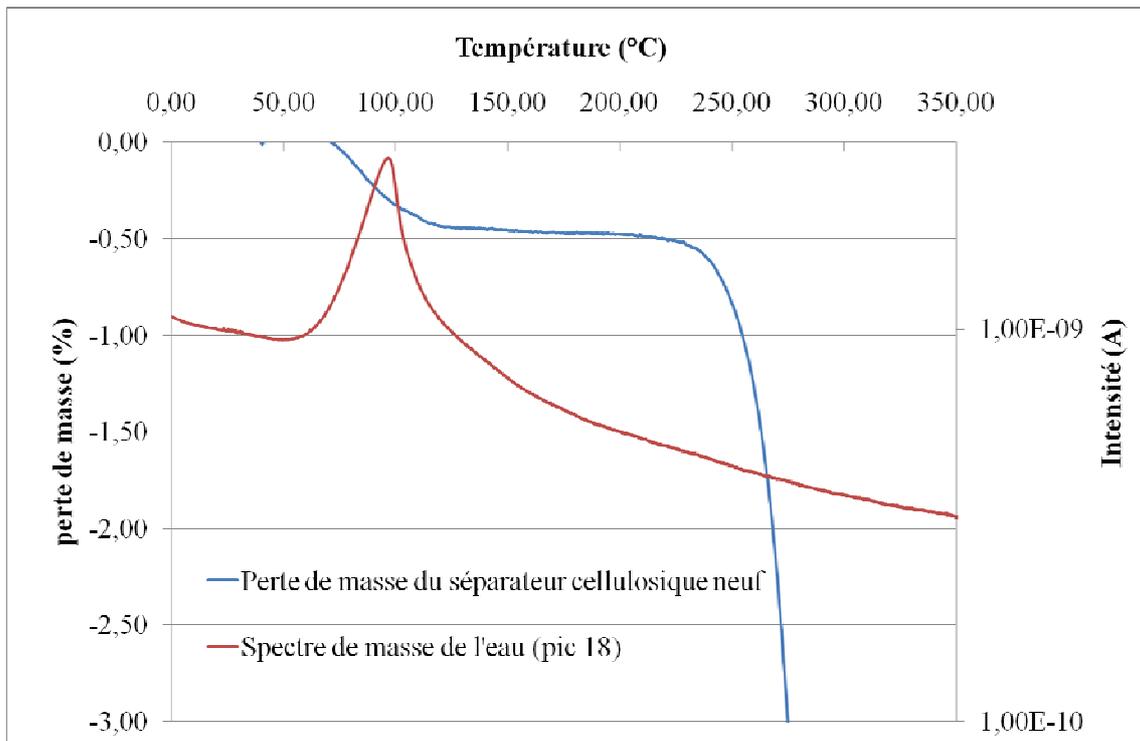


Figure IV-11 : ATG/SM du séparateur cellulosique en fonction de la température

2.2.2.1. Rôle du séparateur cellulosique dans la génération de gaz « exotiques »

La figure IV-12 présente les spectres de masse de 0 à 120uma d'un élément non imprégné par l'électrolyte, à la température de 70°C (température de fonctionnement) et à 150°C (température de dégazage standard des supercondensateurs Batscap) ayant subi les divers traitements énoncés au paragraphe précédent. L'expérience révèle de nombreuses autres espèces au sein du supercondensateur non imprégné, dont la masse molaire est importante à une température plus élevée. Afin d'appréhender la nature de ces gaz, une approche a été de superposer ces pics au spectre de masse théorique du carbonate de propylène, l'ensemble normalisé en pourcentage (figure IV-13).

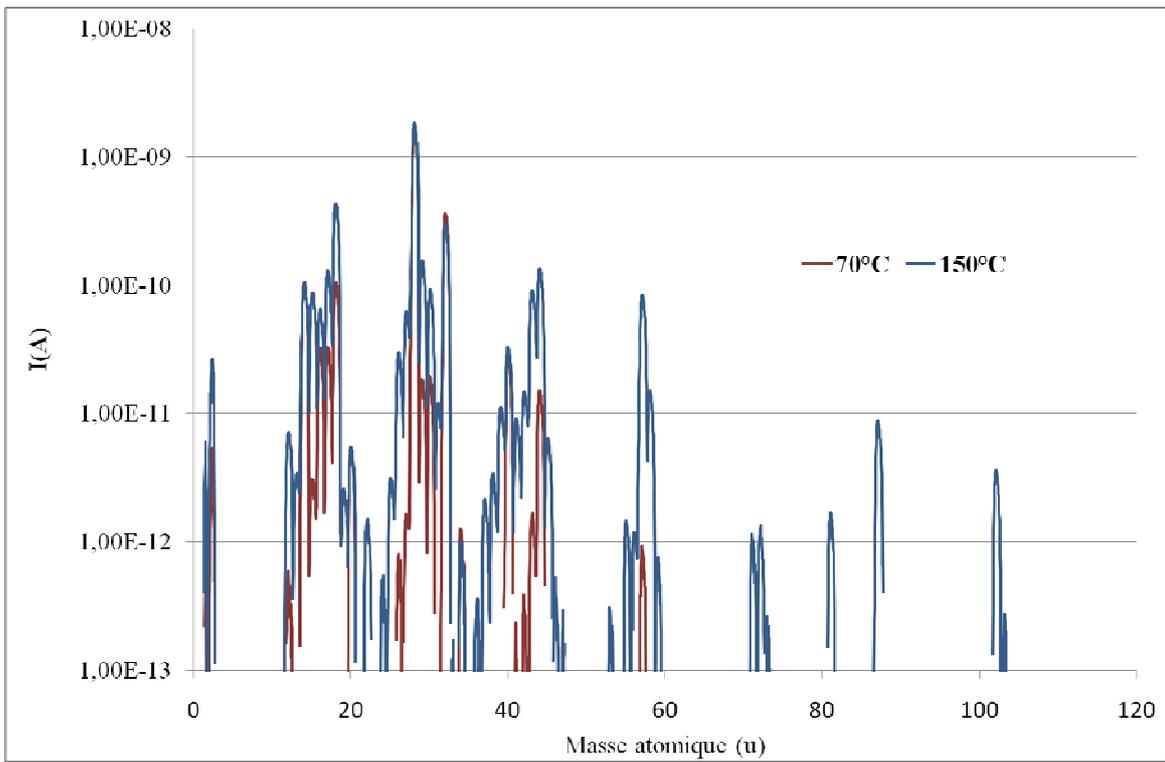


Figure IV-12 : spectres de masse d'un supercondensateur contenant un séparateur cellulosique, non imprégné, préalablement dégazé une semaine à 150°C et chauffé à différentes températures (70°C et 150°C)

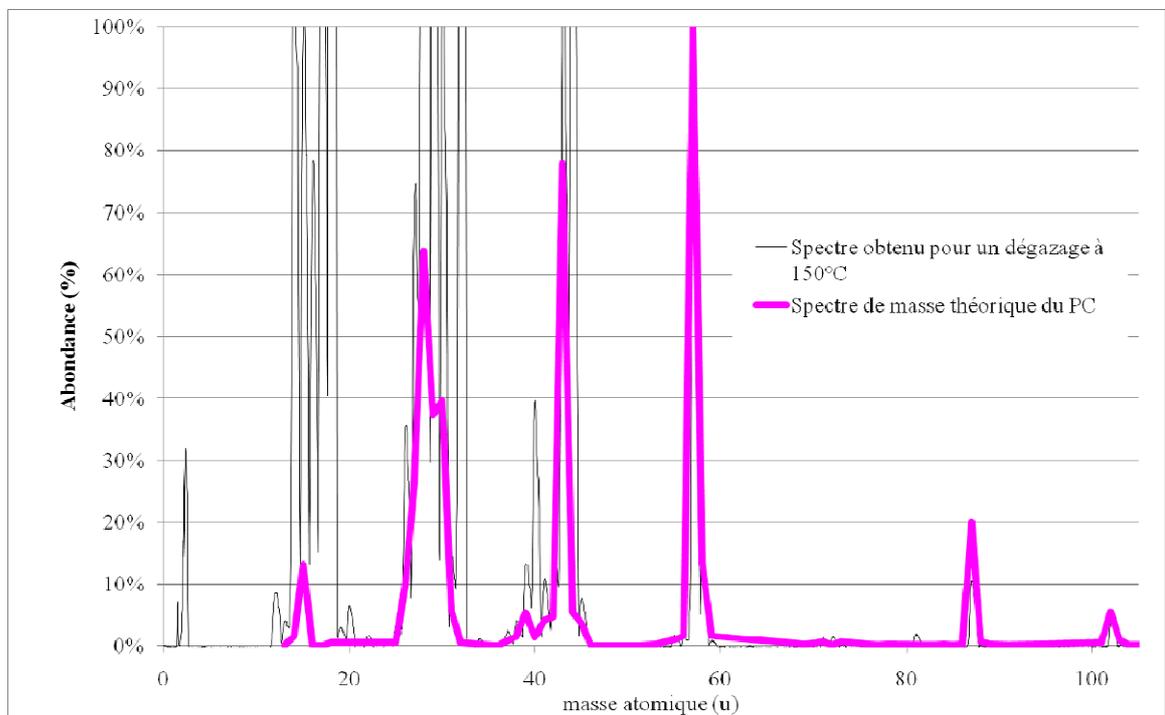


Figure IV-13 : superposition du spectre de masse d'un supercondensateur contenant un séparateur cellulosique, non imprégné, préalablement dégazé une semaine à 150°C et chauffé à 150°C avec le spectre de masse théorique du carbonate de propylène

2.2.3. Conclusion sur l'influence du séparateur

2.3. Influence du solvant sur la production d'hydrogène lors du fonctionnement de l'élément

2.3.1. Introduction

Nous savons désormais que l'hydrogène est responsable de l'augmentation de la pression interne et donc de la « mort mécanique » de l'élément. Il est désormais intéressant d'étudier le rôle de l'acétonitrile, solvant de l'électrolyte dans la production des gaz. Nous avons remplacé de l'acétonitrile standard CH_3CN par de l'acétonitrile deutéré (CD_3CN) pour comprendre le rôle du solvant sur le vieillissement. En effet, si le solvant se décompose pour générer H_2 , alors le spectre de masse d'un élément imprégné par de l'acétonitrile deutéré doit révéler le pic 4 du D_2 ou celui du 3 correspondant à la molécule HD en cas de mécanisme plus complexe.

L'appareil permettant d'injecter de l'acétonitrile deutéré dans un élément a été conçu et élaboré au laboratoire. Le supercondensateur a été dégazé à 150°C en utilisant un manteau chauffant. L'appareil et le protocole opératoire correspondant sont présentés en annexe 3.

2.3.2. Résultats

2.3.3. Conclusion

2.4. Modifications apportées lors de la conception du supercondensateur

2.4.1. Ajout de getters afin de piéger les gaz formés lors du fonctionnement de l'élément

- **Introduction**

La fin de vie des supercondensateurs Batscap est provoquée par une surpression de gaz quel que soit le solvant utilisé. Il s'agit d'un arrêt mécanique et non électrochimique. Afin de ralentir la génération de gaz, deux solutions peuvent être envisagées :

- 1- évacuer les gaz vers l'extérieur à l'aide d'une membrane ou d'une valve, mais les valves mises au point ne sont pas totalement réversibles, ce qui conduit à un arrêt rapide du fonctionnement de l'élément en raison d'une entrée d'eau ou d'air dans le composant
- 2- « piéger » le gaz majoritaire dans une substance capable de le capter : c'est le principe des getters. Un getter est une substance dont la surface est fortement activée (procédé d'élaboration à très haute température), ce qui lui permet de capter les espèces gazeuses de l'environnement par réaction chimique (chimisorption). Il est donc intéressant d'évaluer l'impact de l'utilisation de getters sur le vieillissement d'éléments à base d'acétonitrile et à base de PC .

Nous détaillerons dans un premier temps la composition chimique de deux getters industriels afin de déterminer la pertinence d'un tel matériau pour limiter l'impact lié à la génération de gaz. Dans un second temps, nous présenterons les résultats du floating afin de valider les hypothèses émises lors de l'analyse chimique des getters. Les gaz présents en fin de vie de ces supercondensateurs à base d'acétonitrile et de PC modifiés seront également analysés.

- **Caractérisation des getters utilisés pour l'étude**

Deux types de getters ont été testés : le premier type doit permettre d'éliminer l'hydrogène (noté par la suite getter « H₂ ») pour les éléments à base d'acétonitrile (ACN) et le second doit permettre d'adsorber le CO₂ (noté par la suite getter « CO₂») pour les éléments à base de PC.

- **Analyse chimique des getters et prédiction concernant leur performance**

La manipulation s'est déroulée sous atmosphère propre en sac à gants en effectuant 6 remplissages/vidanges successifs d'azote à 0,1 ppm. Au sixième remplissage, une circulation d'azote est maintenue dans le sac à gants. Ces précautions sont indispensables pour éviter toutes traces d'humidité dans le sac à gants au moment de l'ouverture du composant et des manipulations postérieures. Ces getters se présentent sous la forme d'une poudre blanche.

Les analyses par MEB/EDS (tableau IV-2) montrent qu'il s'agit de l'oxyde de calcium CaO, dans le cas du getter « CO₂ », et d'un mélange de divers éléments dans le cas du getter H₂.

GETTER « H ₂ »		GETTER « CO ₂ »	
Eléments	Teneur (% _{massique})	Eléments	Teneur (% _{massique})
Ca	0,42	Ca	60,88
O	13,11	O	39,12
Fe	4,86		
Si	0,12		
Ti	0,14		
Al	0,97		
V	24,95		
Zr	52,11		
Pd	3,33		

Tableau IV-2 : analyse élémentaire par EDS des getters H₂ et CO₂.

Afin de savoir si ces matériaux seront efficaces, les gaz présents en fin de vie de supercondensateurs (sans getter) à base de PC et d'ACN ont été caractérisés (figure IV-15).

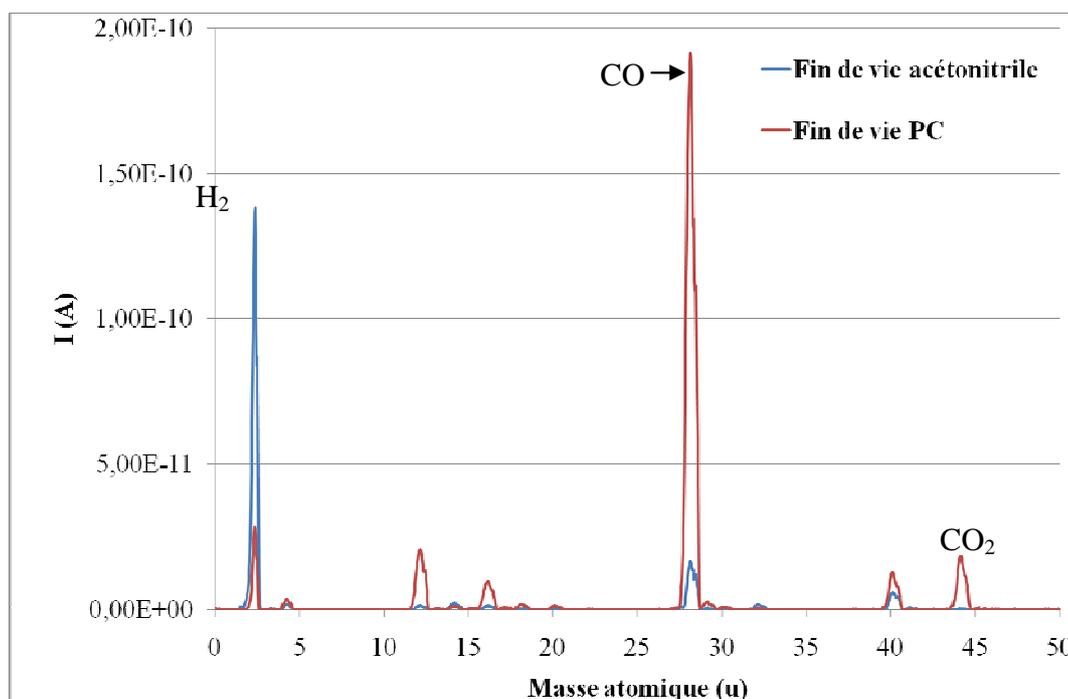


Figure IV-15 : spectres de masse des gaz présents en fin de vie des supercondensateurs à base d'acétonitrile et à base de carbonate de propylène (PC)

Les analyses de gaz réalisées sur des supercondensateurs à base d'acétonitrile montrent que le gaz majoritairement produit au cours du vieillissement est l'hydrogène. Par contre, le gaz majoritaire pour un élément à base de PC est du monoxyde de carbone.

Notons que la durée de vie de l'élément à base de PC est 3 fois plus faible (350 heures) que celle de l'élément à base d'acétonitrile (1000 heures).

En conclusion, il est clair que le getter « CO₂ » ne peut en aucun cas piéger le dihydrogène présent dans un élément à base d'acétonitrile. De plus, cette investigation confirme que ce type de getter n'est pas envisageable pour piéger le CO présent en fin de vie d'un élément PC. En effet, l'oxyde de calcium ne réagit pas avec l'hydrogène (du moins pour des températures faibles) mais avec l'eau, pour former de l'hydroxyde de calcium Ca(OH)₂ (chaux éteinte).

En outre, la chaux vive réagit très facilement avec le CO₂ pour former un carbonate. L'utilisation de ce type de getter aurait donc été optimale si le gaz majoritaire en fin de vie d'un élément à base de PC avait été du CO₂.

Une étude bibliographique a montré qu'il s'agissait de « non-evaporable getters » (NEG) à activer à une température d'environ 400°C⁹⁴ utilisés dans les accélérateurs de protons pour stopper les molécules d'hydrogène résiduel.

Afin de confirmer ces données préliminaires, diverses analyses avec des supercondensateurs contenant ces getters ont été effectués. 6 supercondensateurs ont été mis en floating à 2,7V et à 70°C pour réaliser cette étude, 3 à base d'ACN et 3 à base de PC :

- Un élément standard avec électrolyte à base d'ACN
- Un élément contenant des getters « CO₂ » avec électrolyte à base d'ACN
- Un élément contenant des getters « H₂ » avec électrolyte à base d'ACN
- Un élément standard avec électrolyte à base de PC
- Un élément contenant des getters « CO₂ » avec électrolyte à base de PC
- Un élément contenant des getters « H₂ » avec électrolyte à base de PC

- **Résultats du floating**

Les figures IV-16 et IV-17 présentent respectivement l'évolution de la résistance série et de la capacité en fonction du temps de floating de supercondensateurs à base d'acétonitrile et à base de PC constitués soit de getters « H₂ », soit de getters « CO₂ ».

Figure IV-16 : évolution de la R_s^{DC} en fonction du temps de floating de supercondensateurs à base d'acétonitrile (ACN) ou à base de PC constitués soit de getter « H₂ » soit de getter « CO₂ »

Figure IV-17 : évolution de la capacité en fonction du temps de floating de supercondensateurs à base d'ACN ou à base de PC constitués soit de getter « H₂ » soit de getter « CO₂ »

Les figures IV-16 et IV-17 révèlent que le getter « H₂ » permet d'accroître la durée de vie des éléments contenant l'électrolyte à base d'ACN. Ce résultat confirme que l'hydrogène est effectivement le gaz généré au cours du vieillissement (passage de 800 à 1400h de floating).

Cependant, il est important de rappeler que la fin de vie d'un supercondensateur est « fixée » à 80% de la capacité initiale. Dans la réalité, la fin de vie mécanique (rupture des soudures) est atteinte à 82% de la capacité initiale. Autrement dit, le getter « H₂ » permet seulement de retarder légèrement cette limite en limitant l'augmentation de la pression interne.

Par ailleurs, le getter « H₂ » ne fonctionne pas dans le cas des éléments correspondant à l'électrolyte PC, nous montrons ainsi que l'hydrogène n'est pas le gaz majoritaire généré au cours du vieillissement de ce type de supercondensateurs. D'une manière générale, les getters ne fonctionnent pas avec les éléments contenant de l'électrolyte à base de PC. Ceci paraît logique dans la mesure où le gaz majoritaire formé est le monoxyde de carbone qui ne peut pas être piégé ni par l'un, ni par l'autre des getters proposés.

- Conclusion sur l'utilisation de getters afin d'améliorer la durée de vie des supercondensateurs

Le getter « H₂ » constitue un moyen permettant d'accroître la durée de vie des supercondensateurs fonctionnant avec un électrolyte à base d'ACN, en retardant l'augmentation de la pression interne. L'hydrogène est le gaz majoritaire généré dans le cas des éléments contenant de l'ACN. Cependant, ce getter est assez onéreux.

Le getter « CO₂ », constitué par de la chaux vive CaO, ne fonctionne ni dans le cas des éléments fonctionnant en milieu ACN ni avec ceux contenant du PC puisque dans ce cas le gaz majoritaire en fin de vie d'un élément PC est du CO et non le CO₂.

2.4.2. Augmentation du volume libre

2.4.2.1. Introduction – protocole expérimental

Nous avons vu au chapitre 2 que la fin de vie actuellement observée avec les supercondensateurs Batscap est due à une augmentation brutale de R_s^{AC} liée à la déconnexion mécanique progressive des soudures collecteur/couvercle. Cette déconnexion a son origine dans l'augmentation de pression interne engendrée par la production d'hydrogène pendant le vieillissement. Le volume libre d'un supercondensateur Batscap est de 47 cm³ (noyau) + 2×12.5 cm³ éventuellement accessibles (zone du collecteur débordant). Des mesures effectuées chez Batscap ont montré que la vitesse d'augmentation de la pression est de 5 à 6 mbar/h pour les éléments à base d'ACN mis en floating 2,7 V 70°C. En ajoutant une enveloppe « supercondensateur » vide (Figure IV-18) à l'enveloppe actuelle, le volume libre devient 407 cm³ (432 cm³ avec la contribution des débordants), ce qui devrait ramener la vitesse d'augmentation de la pression autour de 1 mbar/h (facteur 6 à 8). Un élément a donc été construit sur la base de ce principe

Figure IV-18 : exemple de connexion d'un élément avec son « ballon d'expansion »

Le but de cette expérience est de montrer l'influence du volume libre sur l'évolution de la pression interne ainsi que sur celle de la capacité au cours du temps. D'autre part, il est important de comparer l'amélioration attendue et celle que nous allons observer pendant l'expérience. Les expériences de floating à 70°C et 2,7V ont été effectuées chez Batscap.

2.4.2.2. Résultats sur le floating

Figure IV-19 : évolution de la capacité d'un élément standard et un élément avec rajout d'un ballon d'expansion

2.4.2.3. Interprétation concernant la différence des résultats observés par rapport aux résultats attendus

Nous avons montré que la majorité du gaz formé lors du vieillissement du supercondensateur est du dihydrogène. Nous pouvons assimiler ce gaz à un gaz parfait. On peut donc écrire :

2.4.2.5. Conclusion sur le volume libre

3. Essais exploratoires menés au laboratoire

3.1. But de l'étude

Les résultats précédents ont permis de démontrer d'une part que le séparateur cellulosique utilisé en standard dans les supercondensateurs avait une influence néfaste sur le vieillissement de l'élément en générant de l'hydrogène responsable de l'augmentation de la pression interne et donc de la mort mécanique de l'élément. Nous avons également observé que la durée de vie d'un élément est différente selon le type de séparateur utilisé. Cependant, nous n'avons pas assez de résultats pour interpréter les différences observées et expliquer les phénomènes physico-chimiques responsables du vieillissement.

D'autre part, nous avons montré au chapitre 3 que diverses impuretés comme les cations alcalins et alcalino-terreux pouvaient influencer la durée de vie des supercondensateurs, en particulier l'élément potassium, dont le taux est plus élevé dans les électrodes de supercondensateur ayant une faible durée de vie.

Toutes ces données nous amènent à penser que l'électrochimie du système est modifiée suivant l'état du système. C'est la raison pour laquelle nous avons réalisé un montage électrochimique permettant d'étudier les réactions aux électrodes en fonction du milieu. Le protocole expérimental a été décrit dans ce chapitre au paragraphe 2.1.1. Nous présenterons dans un premier temps, les résultats correspondant à différents types de séparateur et dans une seconde partie, nous aborderons l'étude de l'influence de deux impuretés sur l'évolution des voltampérogrammes.

3.2. Influence de la nature du séparateur

3.2.1. Résultats et discussion

La durée de vie d'un supercondensateur est différente suivant le type de séparateur utilisé (tableau IV-4), tout autre paramètre étant identique par ailleurs.

Nature du séparateur	Cellulose	PA66	PE	PTFE
Durée de vie (h)	1000 h	1200 h	800 h	200 h

Tableau IV-4 : durée de vie (heures) des supercondensateurs en fonction du type de séparateur (floating 2,7V à 70°C)

Les voltampérogrammes seront présentés en annexe 4. Nous détaillerons seulement le voltampérogramme résultant d'une cellule avec du PTFE qui est un bon exemple d'instabilité électrochimique.

- Résultats sans séparateur

Du côté positif, nous observons qu'il est possible d'accroître le potentiel jusqu'à +1,85V/réf sans que les limites du solvant soient atteintes. Un potentiel de 1,85V/réf pour l'électrode positive correspond en réalité à 4,15V entre les deux électrodes du supercondensateur. Par conséquent, dans cette configuration, il est possible d'atteindre entre les deux bornes du supercondensateur 4,15V sans voir apparaître de réactions électrochimiques néfastes au comportement de l'ensemble. Au delà de cette valeur, on voit apparaître le début du mur du solvant ainsi qu'un décollement au niveau de l'électrode.

Du côté négatif, les mêmes types de phénomènes sont observés. Il est possible d'imposer jusque -1,85V/réf avant d'atteindre une réduction électrochimique. Ce potentiel correspond à une tension de 3,5V aux bornes du supercondensateur.

- Résultats avec le séparateur PTFE

Le voltampérogramme du côté de l'électrode négative montre une forte perturbation (Figure IV-22). Les tensions mesurées sont difficilement exploitables étant donné que les profils présentent des ondulations dès le début de l'expérience, quand on impose -1200 mV/réf. Lorsque l'électrode positive est à un potentiel de 1,5 V/réf, la différence de potentiels aux bornes des deux électrodes est de 2,3V. Cette tension correspond à la tension limite d'utilisation du composant avant électrolyse. Cette différence de potentiel est très faible en présence de PTFE comparée à celle relevée avec un séparateur cellulosique.

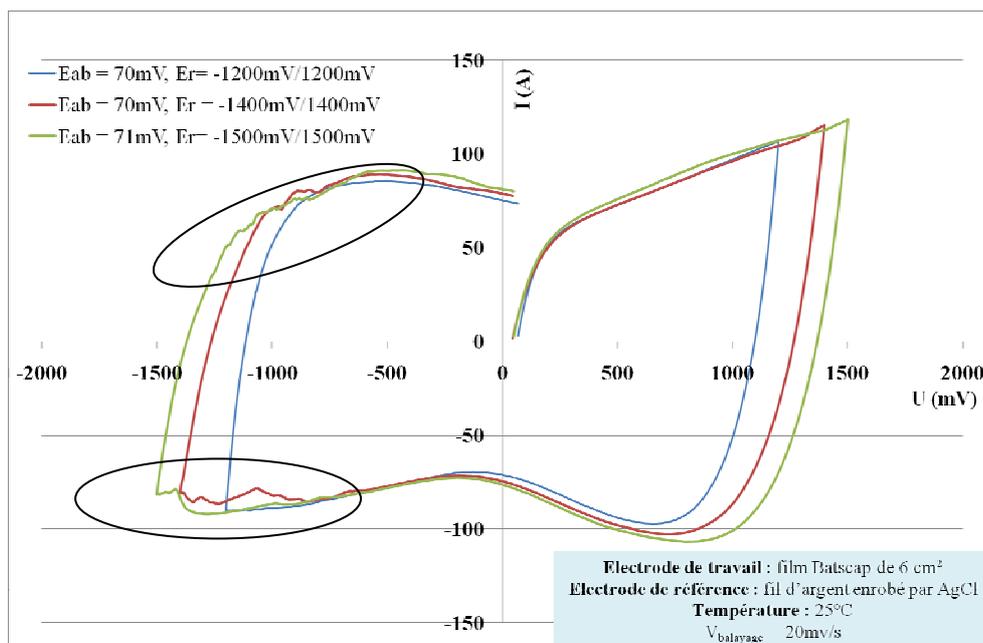


Figure IV-22 : voltampérogrammes d'un système avec séparateur PTFE, et électrolyte « LCSM »

- **Résultats avec le séparateur cellulosique (fig VI-6 – annexe 4)**

En présence du séparateur avec les mêmes conditions de préparation de la cellule, on observe :

- du côté positif : pour des tensions imposées faibles (jusqu'à +1,6V/réf), le comportement est similaire à l'essai sans séparateur. Le mur est atteint dès que le potentiel dépasse +1,7V/réf.
- du côté négatif : les perturbations apparaissent à partir de -1,2V/réf et deviennent très importantes au-delà de -1,4V/réf. Ceci limite donc l'utilisation du supercondensateur à partir de 2,7V à ses bornes. En électrochimie, ce type de phénomène est généralement attribué à des réactions d'oxydoréduction générant des gaz. Dans ces conditions de fonctionnement, la cellule est détruite après un cycle. Par conséquent, il est difficile d'atteindre un potentiel plus élevé en présence de séparateur.

- **Résultats avec le séparateur PA66 ou PE (fig VI-7 et VI-8 – annexe 4)**

Il n'y a pas de différence majeure avec une cellule ne contenant pas de séparateur. Les voltampérogrammes sont mieux définis que pour une expérience réalisée avec un séparateur cellulosique. La différence de potentiel aux bornes des deux électrodes est enregistrée à 3,8V.

A partir de ces données, nous avons reporté les tensions maximales obtenues entre les électrodes en fonction du type de séparateur dans le tableau IV-5. Nous mentionnons également la répartition des potentiels à l'électrode positive et à l'électrode négative. (réf Ag/AgCl)

A partir de ces valeurs, nous pouvons tracer le potentiel accessible à chaque électrode en fonction des tensions maximales obtenues pour chaque type de séparateur (figure IV-23).

Conditions	Tension max (V)	Potentiel négatif (V)	Potentiel positif (V)	Ratio
Séparateur PTFE	2,3	-1,17	1,13	1,03
Séparateur cellulosique	3,6	-1,9	1,70	1,11
Séparateur Nylon 66	3,8	-2,0	1,80	1,11
Sans séparateur	4,15	-2,3	1,85	1,24

Tableau IV-5 : tensions maximales acceptables correspondant à un potentiel négatif et positif en fonction des conditions d'élaboration de l'élément en cellule en verre avec électrolyte distillé en présence de P₂O₅

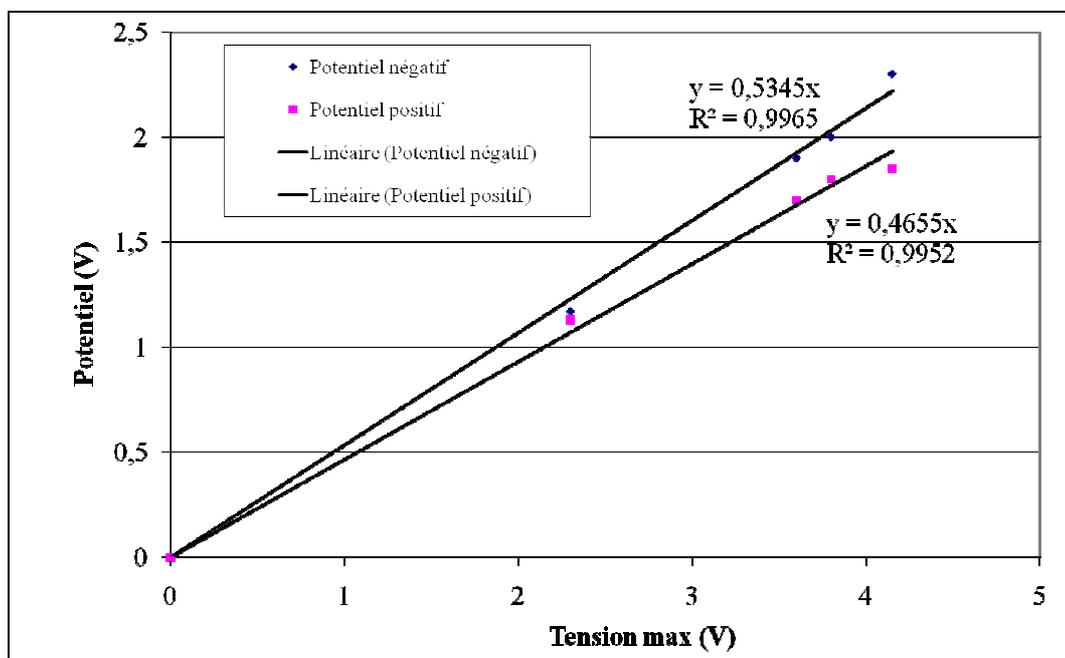


Figure IV-23 : potentiel accessible à chaque électrode en fonction des tensions maximales obtenues pour chaque type de séparateur

Ce graphique révèle d'une part que le ratio des tensions de l'électrode positive par rapport à l'électrode négative n'est pas une constante. Cela provient peut-être de l'impact de la taille des ions et/ou de leur déformation sous l'effet du champ électrique local créé lors de la mise sous tension. Cette hypothèse reste à confirmer.

D'autre part, le potentiel de l'électrode positive par rapport à 0V est toujours plus faible que le potentiel de l'électrode négative par rapport à 0V. De plus, ces phénomènes ne sont pas liés à la nature du séparateur. Nous avons vu au chapitre 3 que le séparateur cellulosique se dégrade au cours du temps. Cependant, il n'a aucun effet sur l'évolution de la capacité observée précédemment.

3.2.2. Conclusion

La nature du séparateur a un impact important sur la tension maximale que l'on peut atteindre aux bornes d'un supercondensateur. Les électrodes Batscap, lorsqu'elles sont dans un environnement propre sans séparateur, peuvent atteindre des tensions supérieures à 4V ce qui prouve leur inertie électrochimique. De même, du côté de l'électrode négative, les voltampérogrammes présentent des ondulations dès 2,7V, valeur qui correspond à la tension de floating lors des essais de vieillissement des éléments. Nous confirmons à nouveau à travers ces expériences que la présence du séparateur cellulosique joue un rôle prépondérant dans la limitation électrochimique des supercondensateurs. Les résultats avec le PE et le PA66 donnent des résultats équivalents, voire meilleurs qu'avec le séparateur cellulosique.

Ceci confirme les résultats en floating des éléments contenant ce type de diélectrique. Les résultats avec le séparateur PTFE sont cohérents avec les tests en vieillissement. Les voltampérogrammes justifient l'impossibilité d'utiliser un tel séparateur dans les supercondensateurs. Enfin, nous avons montré que la valeur absolue du potentiel de l'électrode positive est toujours plus faible que celui de l'électrode négative ce qui confirme bien les résultats obtenus lors de l'étude sur l'impact de dissymétrisation.

3.3. Influence de l'ajout de carbonate de potassium et de carbonate de sodium dans l'électrolyte

Nous avons montré au chapitre 3 que les cations potassium et sodium pouvaient avoir une influence néfaste sur la durée de vie des supercondensateurs Batscap. Afin de vérifier que l'électrochimie du système est différente en présence de ces impuretés, deux cellules ont été réalisées en utilisant de l'acétonitrile distillé contenant du sel purifié sous vide et en rajoutant soit du carbonate de sodium, soit du carbonate de potassium à $2,9 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Pour exemple, les figures IV-24 et IV-25 représentent respectivement le profil en voltamétrie cyclique d'une cellule contenant un ajout de Na_2CO_3 du côté de l'électrode positive (IV-24) et de l'électrode négative (IV-25). Le tableau IV-5 résume les tensions aux bornes des deux électrodes en présence ou non d'impuretés.

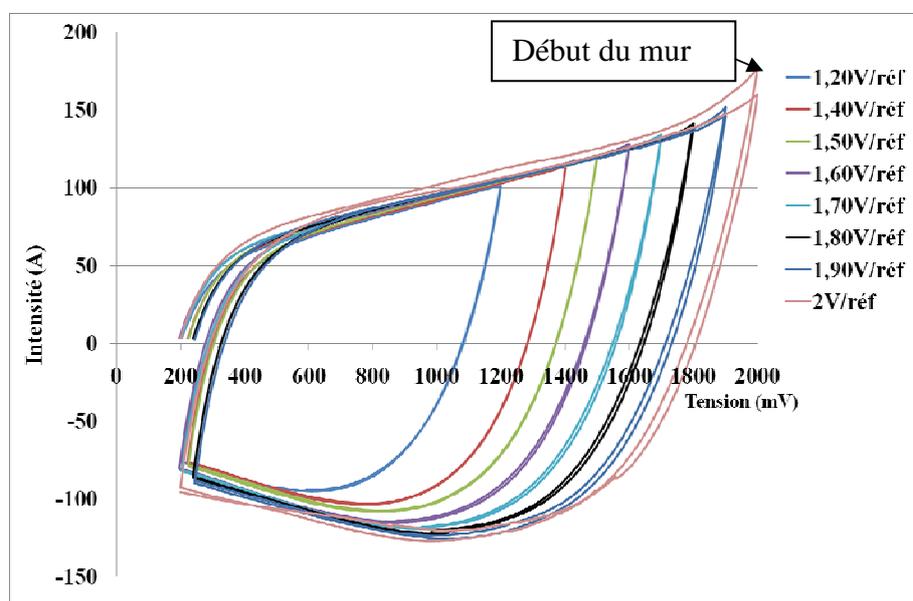


Figure IV-24 : Voltampérogrammes anodique dans un système électrolyte purifié + Na_2CO_3 en fonction du potentiel imposé entre l'électrode et l'électrode de référence obtenus avec un film Batscap de 6cm^2 comme électrode de travail et de contre électrode, un fil d'argent enrobé par AgCl comme électrode de référence, l'ensemble à une température de 25°C avec $V_{\text{balayage}} =$

20mV/s ($V = 20\text{mV/s}$)

CONFIDENTIEL

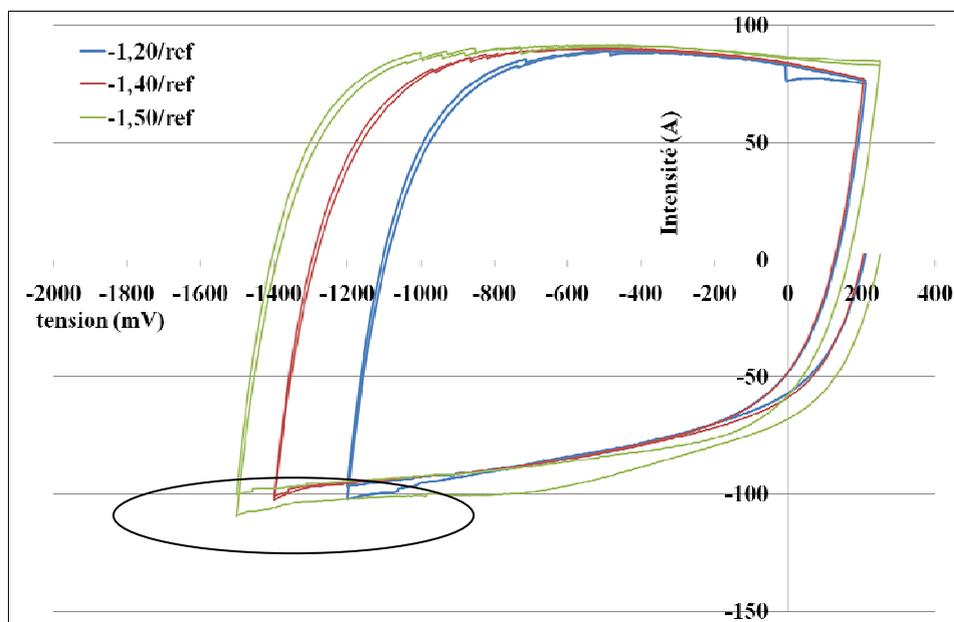


Figure IV-25 : Voltampérogrammes cathodique dans un système électrolyte purifié + Na_2CO_3 en fonction du potentiel imposé entre l'électrode et l'électrode de référence obtenus avec un film Batscap de 6cm^2 comme électrode de travail et de contre électrode, un fil d'argent enrobé par AgCl comme électrode de référence, l'ensemble à une température de 25°C avec $V_{\text{balayage}} = 20\text{mV/s}$

Potentiel imposé	1,20V/réf	1,40V/réf	1,50V/réf	1,6V/réf	1,7V/réf	1,8V/réf	1,85V/réf
Tension électrolyte purifié (V)	2,4	2,8	3,1	3,3	3,6	3,9	4,15
Tension électrolyte + Na_2CO_3 (V)	2,0	2,4	2,7	3,0	3,2	3,4	3,5
Tension électrolyte + K_2CO_3 (V)	2,1	2,6	2,8	Destruction cellule			

Tableau IV-5 : tensions mesurées aux bornes des électrodes pour un système constitué d'un électrolyte synthétisé (purifié) en laboratoire, sans séparateur, et le même électrolyte avec rajout de carbonate de sodium ou potassium à $2,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

Lorsqu'on ajoute du carbonate de sodium, le potentiel à l'abandon passe à $200 \pm 3 \text{ mV}$ pour une cellule contenant le carbonate de sodium. L'expérience a été réalisée deux fois, elle est reproductible. Les tensions mesurées du côté de l'électrode positive diminuent de $0,4\text{V}$ par rapport à une cellule dépourvue de carbonate.

Il est important de noter que les oscillations sont toujours observées du côté des potentiels négatifs ce qui montre que des espèces se réduisent à l'électrode. L'ion alcalin passe probablement à l'état métallique, puis réagit immédiatement avec le solvant. Lorsqu'on ajoute du carbonate de potassium, on observe un décollement de l'électrode dès que le potentiel imposé est égal à 1,6V/réf. Ceci tend à montrer que la présence de carbonate de potassium au sein du système accélère le phénomène du vieillissement des supercondensateurs.

3.3.1. Conclusion concernant l'ajout de carbonate de métal alcalin

Ces expériences d'électrochimie montrent clairement que la pureté du milieu est un paramètre très important pour optimiser les performances électrochimiques des supercondensateurs Batscap. En effet, nous avons montré que les électrodes peuvent atteindre des tensions voisines de 4V. En présence de diverses impuretés inorganiques, la tension optimale décroît fortement. Il serait intéressant désormais de vérifier ces données par des essais industriels afin de déterminer le comportement sur la capacité et la RsAC de telles impuretés et de faire une étude plus quantitative (effet de la concentration en impureté)

4. Conclusion générale sur les remèdes envisageables pour améliorer la durée de vie des supercondensateurs Batscap

CHAPITRE V : CONCLUSION GENERALES ET **PERSPECTIVES**

V. CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

VI. ANNEXES

1. ANNEXE 1 : Détermination de la distribution en taille des pores d'un CA

De nombreux modèles ont été proposés pour estimer la distribution de taille de pore dans le domaine des micropores d'un CA. Nous ferons dans un premier temps une brève description des modèles proposés puis nous les critiquerons en nous appuyant sur des exemples tirés de la littérature.

1.1. Description de différents modèles proposés pour estimer la distribution en taille des micropores

Nous avons vu dans ce manuscrit que les performances des CA dépendent en grande partie de la géométrie, du volume et de la taille des pores présents dans le matériau, en particulier de la distribution en taille des pores. La détermination de cette distribution est un problème très complexe dans le cas de ces matériaux car ils présentent une hétérogénéité à la fois structurelle et énergétique. Toutefois, il existe plusieurs méthodes pour tenir compte à l'hétérogénéité structurelle des matériaux microporeux sur la base de données liées au phénomène de physisorption. Certaines sont basées sur des preuves expérimentales comme la méthode de Dubinin-Radushkevich et ses dérivées^{96,97} (Dubinin-Stoeckli), d'autres sont basées sur la mécanique statistique (en calculant les énergies d'adsorption) comme les modèles moléculaires d'adsorption tels que la « Density Functional Theory » (DFT)⁹⁸, ou encore la méthode Horvath Kawazoe⁹⁹. Il est important de préciser que ces différents modèles reposent sur des hypothèses :

- La boucle d'hystérèse représentative des isothermes de type IV et associée aux solides mésoporeux est négligeable pour les matériaux microporeux.
- La forme des pores est supposée de géométrie simple, par exemple de type fente et/ou cylindrique dans le cas des carbones activés.
- En vue d'évaluer l'interaction adsorbat-adsorbant, le potentiel utilisé est celui d'un matériau idéal, par exemple le potentiel Steele pour le graphite¹⁰⁰. Cette image de l'adsorption de gaz dans un matériau idéal néglige les effets d'hétérogénéité de surface possible sur le processus d'adsorption.
- Dans certaines méthodes, la théorie du champ moyen est utilisée pour prendre en compte les effets des interactions adsorbat/adsorbat sur les processus d'adsorption. Dans d'autres cas, ces interactions sont complètement négligées.

1.1.1. La méthode de Dubinin et Radushkevich (DR) et les méthodes dérivées

Dubinin et Radushkevich (DR)⁹⁹ ont développé une relation empirique reliant la quantité adsorbée au potentiel d'adsorption pour une pression relative P/P_0 donnée :

$$\frac{N_{adsorbé}}{N_0} = \exp\left(\frac{A}{\beta \cdot E_0}\right)^2$$

- A : potentiel d'adsorption de Polanyi = $-RT \ln (P/P_0)$,
- E_0 : énergie d'adsorption d'un gaz de référence,
- β : constante d'affinité du gaz d'analyse,

Cette relation est généralement transcrite en logarithme. Ainsi on trace $\log (N_{adsorbé}/N_0)$ en fonction de $\log (P/P_0)^2$, la valeur de l'ordonnée à l'origine nous donne le nombre de moles N_0 et donc le volume microporeux limite. Cependant, cette théorie ne s'applique pas systématiquement : pour certains matériaux, comme dans les zéolithes par exemple, on n'observe pas la linéarité attendue.

Ainsi, Dubinin-Astakhov (DA) ont proposé une modification de la méthode précédente de façon à la rendre plus générale :

$$\frac{N_{adsorbé}}{N_0} = \exp\left(\frac{A}{\beta \cdot E_0}\right)^M$$

M est ici un paramètre ajustable, c'est celui qui donne le meilleur coefficient de régression (généralement, il est situé entre 2 et 6). Le traitement est identique à celui fait pour DS. Cependant, N peut dépendre de l'intervalle de pressions sur lequel l'isotherme est déterminée ainsi que de la température de travail. Stoeckli a donc proposé que cette méthode ne soit applicable qu'à des matériaux pour lesquels la distribution de micropores est étroite.

L'isotherme globale est la somme des contributions de chaque gamme de taille de micropores traitée avec la méthode DS¹⁰⁰, ce qui donne pour une distribution continue :

$$N(y) = \int_0^{\infty} f(B) \exp(-By) dB$$
$$y = (T/B)^2 \log_{10}^2 (P_0/P)$$

$f(B)$ étant la fonction de distribution de taille de micropores et B est lié aux paramètres structuraux. Ces relations font donc le lien entre la distribution de taille de pores et les données d'adsorption. Stoeckli avait quant à lui supposé une distribution gaussienne.

Il est important de comprendre que l'on suppose la méthode DS applicable à chaque classe de taille et qu'il n'y a pas d'hétérogénéité de surface. Nous allons voir, dans le paragraphe 1.2 que cette méthode donne des résultats peu cohérents avec ceux obtenus avec les autres méthodes.

1.1.2. La méthode de Horvath Kawazoe (HK)¹⁰²

La méthode HK a été initiée pour exploiter des isothermes concernant l'adsorption d'azote sur des tamis moléculaires possédant des pores de type fente. Elle a été ensuite étendue aux pores cylindriques (extension de Saïto et Foley) et sphériques pour l'adsorption d'argon ou d'azote sur des zéolithes ou des aluminophosphates.

L'idée de base de cette méthode est que la pression relative P/P_0 nécessaire pour remplir un pore de taille et de forme donnée est directement reliée à l'énergie d'interaction adsorbat/adsorbant

$$RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right)_{pore} = f(\phi(r)_{pore})$$

Avec $\Phi(r)_{pore}$: potentiel d'interaction type Lennard-Jones d'une molécule de gaz adsorbé à une distance r de la surface solide, fonction des caractéristiques du solide et du gaz. Les hypothèses sont :

- les micropores ne peuvent être que complètement vides ou complètement pleins en fonction d'un seuil de pression relative.
- le gaz se comporte comme un gaz parfait.
- la contribution de l'entropie dans l'énergie libre d'adsorption est négligée devant celle de l'énergie interne.
- On néglige l'interaction adsorbat/adsorbant

Pour l'extension de Saïto et Foley les hypothèses supplémentaires sont :

- Les pores sont des cylindres de longueur infinie.
- La paroi interne des pores est une couche unique d'atomes assurant un potentiel d'interaction continu.

1.1.3. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (D.F.T.)¹⁰¹

Cette théorie considère un système ouvert, de volume constant avec une géométrie de pore fixée. Basé sur des potentiels intermoléculaires donnés d'interaction fluide/fluide et fluide/solide, la DFT permet la construction d'isotherme d'adsorption dans des pores modèles en émettant l'hypothèse qu'un matériau amorphe est constitué de pores indépendants et non interconnectés entre eux, de géométrie simple soit en fente, soit cylindrique.

Le protocole général de la DFT est le suivant :

- Définition du potentiel d'interaction pour les interactions fluides/adsorbant et fluide/fluide basé sur l'expression du potentiel d'interaction de Lennard-Jones d'une paire de molécules. Les interactions du fluide avec le sorbant vont dépendre entre autre de la structure et la nature chimique de la surface, de la forme et de la taille des pores.
- Application de la mécanique statistique pour calculer les propriétés de l'adsorbant (Ψ) telles que les tailles des pores (H), les interactions de surface (Φ_{sf}) et la forme des pores (g) pour une température T et une pression P donnée.
- Calcul des propriétés générales de l'adsorbant (Ψ_t) à une température T et une pression P en utilisant l'intégrale suivante :

$$\Psi_t(T, P) = \iiint \Psi(H, g, \Phi_{sf}; T, P) f(H, g, \Phi_{sf}) dH dg d\Phi_{sf}$$

En pratique, la fonction de distribution $f(H, g, \Phi_{sf})$ est rarement disponible expérimentalement pour de tels calculs. A la place, on peut modéliser des résultats modèles pour les pores individuels aux données expérimentales afin d'extraire les informations sur la distribution désirée. Pour des sorbants avec un ordre cristallin très organisé, tel que les zéolites, ce procédé peut donner des informations détaillées sur la structure. Les charbons actifs, par contraste, sont des sorbants bien moins ordonnés, qui possèdent généralement une distribution de taille de pore plus large avec des géométries de pores différentes.

Ainsi, pour ces matériaux, il est plus difficile de caractériser la fonction de distribution $f(H, g, \Phi_{sf})$. Il est donc proposé de remplacer l'équation ci-dessus par l'équation suivante :

$$\Psi_t(T, P) = \iiint \Psi(H, g, \Phi_{sf}; T, P) f(H) dH$$

Où $f(H)$ est la distribution en taille de pore. Cette équation est correcte pour des matériaux qui ont une seule géométrie de pore et des surfaces chimiquement homogènes. Pour des matériaux réels dans lesquels il y a des hétérogénéités géométriques et chimiques, $f(H)$ est considérée comme donnant une distribution en taille de pore pour un matériau poreux effectif, dans lequel toutes les hétérogénéités du matériau réel sont approximées par une distribution de taille de pore.

Des isothermes modèles sont ajustées aux mesures expérimentales d'adsorption d'azote. Mathématiquement, l'isotherme expérimentale $N(P/P_0)$ s'exprime selon :

$$N\left(\frac{P}{P_0}\right) = \int_{H_{\min}}^{H_{\max}} \rho\left(\frac{P}{P_0}, H\right) \times f(H) \times dH$$

Ou

- $N(P/P_0)$ = donnée expérimentale de l'isotherme d'adsorption
- H_{\min} : largeur des pores les plus petits considérés dans l'analyse
- H_{\max} : largeur des pores les plus grands considérés dans l'analyse
- $\rho(P/P_0, H)$: densité moyenne de l'azote dans un pore de largeur H à (P/P_0)
- $f(H)$: fonction de distribution de taille de pore

1.2. Discussion sur l'application des différentes méthodes pour l'estimation de la distribution en taille de pore de divers carbones activés

Reinoso *et al.*¹⁰¹ ont déterminé la distribution en taille de pore de divers carbones activés microporeux avec différents degrés d'activation. La figure VI-I présente les isothermes d'adsorption correspondant.

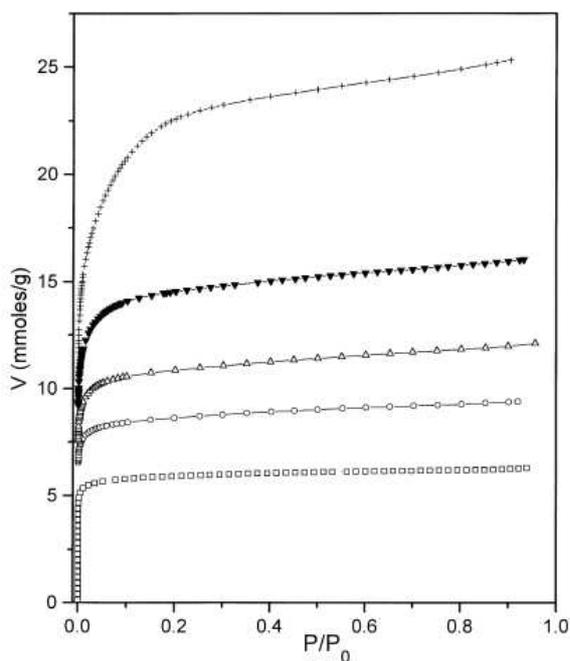


Figure VI-1 : isothermes d'adsorption d'azote de carbones activés avec différents degré d'activation : □, D8; ○, D19; △, D34; ▼, D52; +, D80, chaque chiffre correspond au % de degré d'activation du carbone activé

La Figure VI-I montre que les carbones activés étudiés présentent tous une isotherme de type 1, relative à une texture microporeuse. Le but des auteurs est ainsi de comparer les différentes méthodes évoquées ci-dessus, notamment leur pertinence vis-à-vis de la distribution en taille de pore. La figure VI-2 présente la distribution en taille de pore obtenu par la méthode DS (figure A), HK (figure B) et par DFT (figure C).

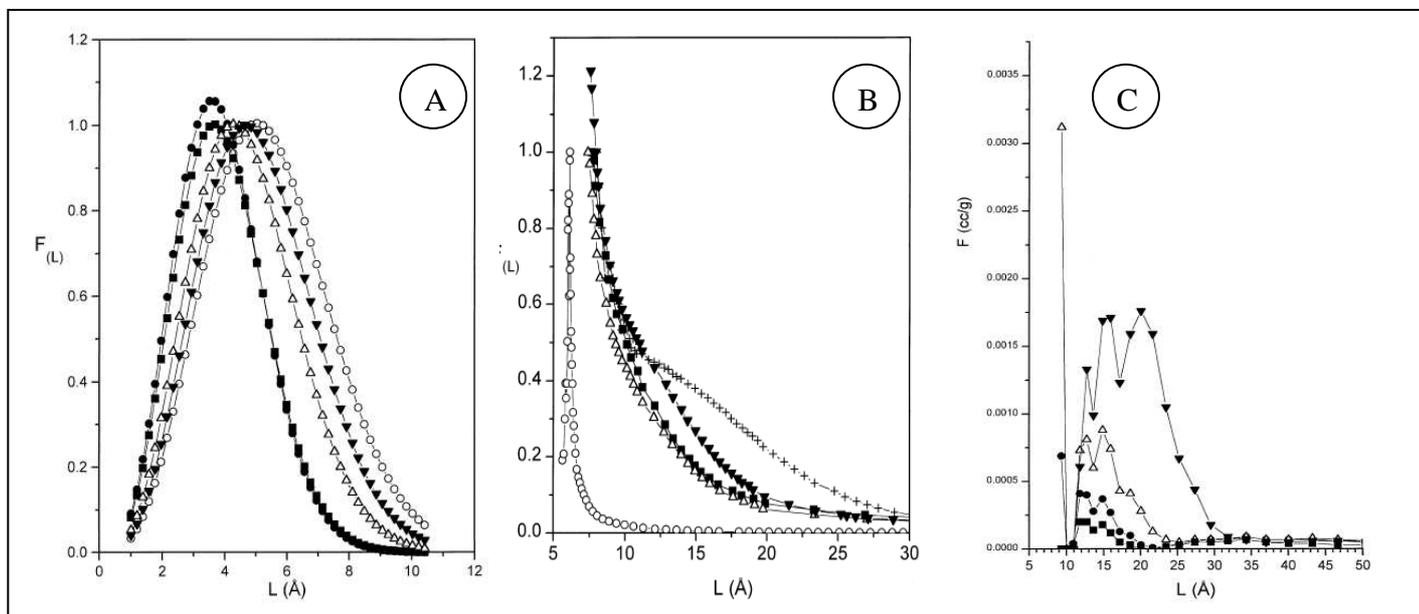


Figure VI-2 : distribution en taille de pore des carbones activés \square , D8; \circ , D19; \triangle , D34; \blacktriangledown , D52; $+$, D80 obtenue par la méthode DS (figure A), HK (figure B) et DFT (figure C)

Cette étude comparative révèle que les trois méthodes employées pour déterminer la distribution en taille des pores donnent des résultats très différents :

- La gamme de taille de pore obtenue est différente suivant la méthode utilisée. La méthode DS révèle des tailles de pore comprises entre 0 et 12Å alors que les méthodes HK et DFT révèlent un domaine compris entre 5 et 30Å.
- Les méthodes HK et DS ne prédisent pas une augmentation régulière du développement de la microporosité avec le degré d'activation contrairement à la méthode DFT. Autrement dit, le classement des carbones activés est différent suivant la méthode utilisée.
- L'observation du carbone D19 montre une distribution de taille des pores plus large par rapport aux autres carbones dans la méthode DS (comprise entre 0 et 10Å). A l'inverse, le même CA caractérisé par la méthode HK révèle la distribution la plus petite (taille des pores inférieure à 6Å).

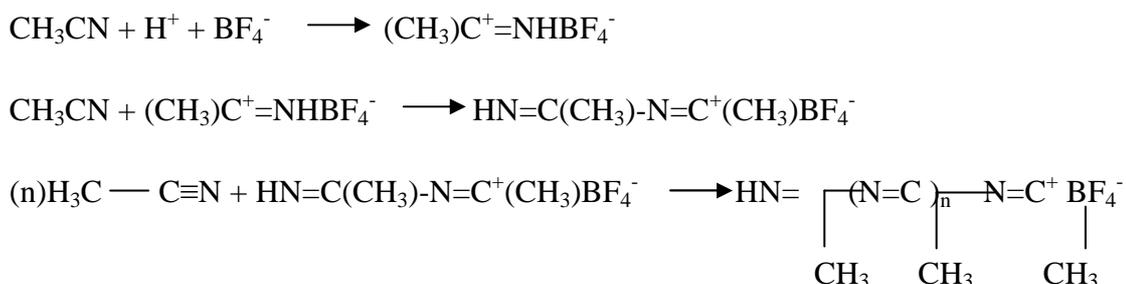
En conclusion, les méthodes DS et HK révèlent des résultats incohérents par rapport aux mesures expérimentales et ne sont pas adaptées pour la caractérisation des CA. La DFT, basée sur la mécanique statistique, donne une description beaucoup plus précise du phénomène d'adsorption en comptabilisant les potentiels intermoléculaires d'interaction fluide-fluide et fluide-solide.

2. ANNEXE 2 : Réactions chimiques et électrochimiques se produisant lors du fonctionnement d'un supercondensateur

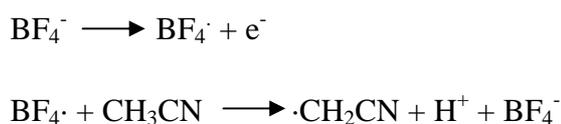
2.1. Polymérisation de l'acétonitrile et déprotonation

Des réactions électrochimiques et non électrochimiques peuvent être responsables du processus de vieillissement. Bien que certaines des réactions suivantes demandent des conditions critiques en température par exemple, elles peuvent toutefois être envisagées étant donné l'échelle de temps correspondant au phénomène de vieillissement. L'acétonitrile a fait l'objet de nombreuses publications relatant son utilisation en électrochimie^{102,103,104,105}. Nous allons évoquer dans ce paragraphe quelques réactions de décomposition de l'acétonitrile et du sel utilisé dans le procédé Batscap qui pourraient être impliquées dans le phénomène du vieillissement.

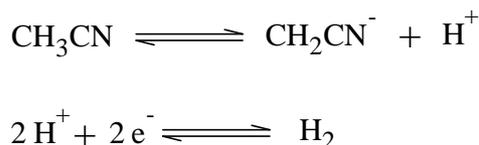
L'acétonitrile peut se polymériser pour former le polyacétonitrile selon le mécanisme réactionnel suivant :



Les résultats de Tourillon *et al*¹⁰⁶ montrent que l'ion BF_4^- peut faciliter la déprotonation de l'acétonitrile selon la réaction :



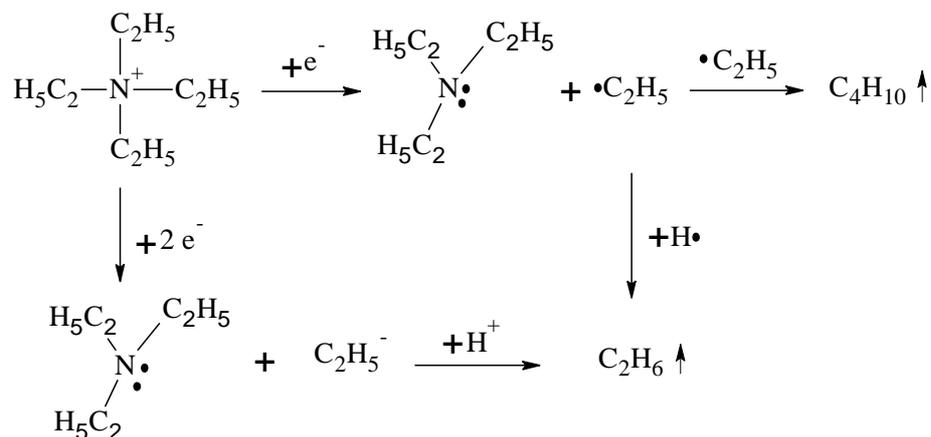
De même, à l'électrode positive, l'acétonitrile peut générer des protons pouvant s'accumuler à la cathode où ils sont réduits en hydrogène :



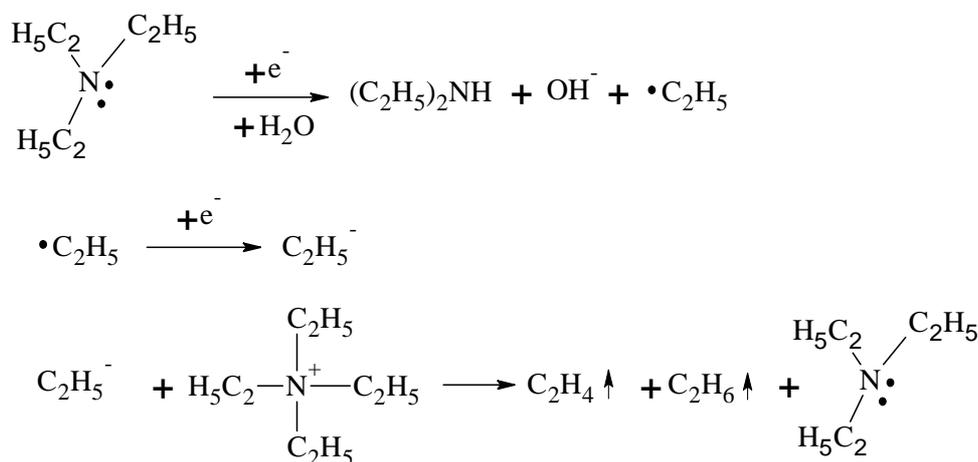
2.2. Les sels d'ammonium

Le comportement cathodique des sels d'ammonium quaternaires a été largement étudié^{107,108,109}. La réduction électrochimique des sels d'ammoniums quaternaires peut avoir lieu et générer des hydrocarbures et des amines tertiaires.

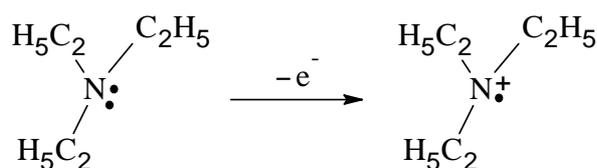
La décomposition électrochimique de Et_4N^+ peut faire apparaître des gaz comme le montre les mécanismes réactionnels suivants :



Concernant la triéthylamine produite lors de la réaction, celle-ci peut réagir à la cathode avec l'eau résiduelle du système pour former $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ et OH^- . La réduction du radical éthyle conduirait alors à l'apparition d'espèces gazeuses telles que l'éthylène et l'éthane. Ces différentes étapes réactionnelles sont décrites ci-dessous :

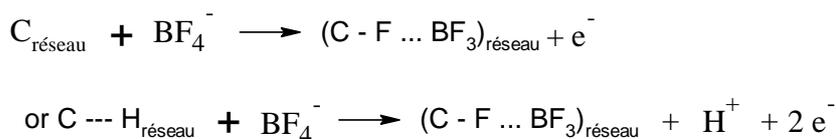


De plus, la triéthylamine produite peut lentement migrer vers l'anode et facilement former son cation radical, plus stable :

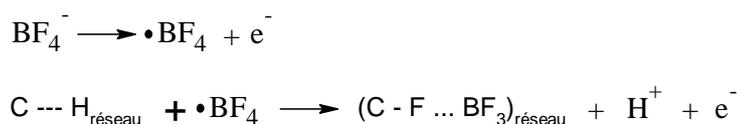


Le cation radical peut alors diffuser vers le séparateur et oxyder d'autres substances.

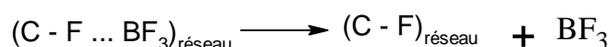
BF_4^- peut réagir avec le carbone activé comme le montre le mécanisme réactionnel suivant :



BF_4^- peut libérer une charge pour former un BF_4^\bullet radical. Ainsi, l'attaque de ce radical sur le squelette carboné conduirait à une fluoration :

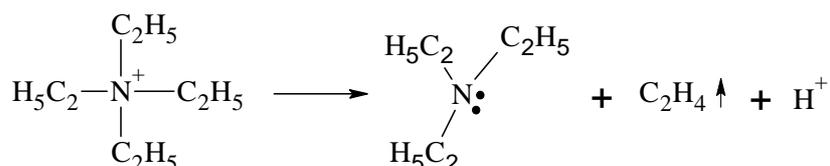


Cependant, plusieurs auteurs dont Zhu¹¹⁰ n'observent pas le bore sur des électrodes âgées. L'auteur présume ainsi qu'après la fluoration, BF_3 diffuserait dans le système sans se fixer sur l'électrode :



Ainsi, seul du fluorure de carbone serait formé sur l'anode

A tous ces mécanismes réactionnels électrochimiques peuvent s'ajouter des réactions chimiques simples. Par exemple, l'élimination de Hoffmann peut être envisagée sur Et_4N^+ pour produire de l'éthylène, de triéthylammonium et de protons :



3. ANNEXE 3 : Protocole d'imprégnation d'un élément à l'échelle laboratoire

Figure VI-3: schéma technique de l'appareil de laboratoire d'imprégnation des supercondensateurs Batscap conçu et élaboré à l'Institut Jean Lamour

4. ANNEXE 4 : Voltampérogrammes

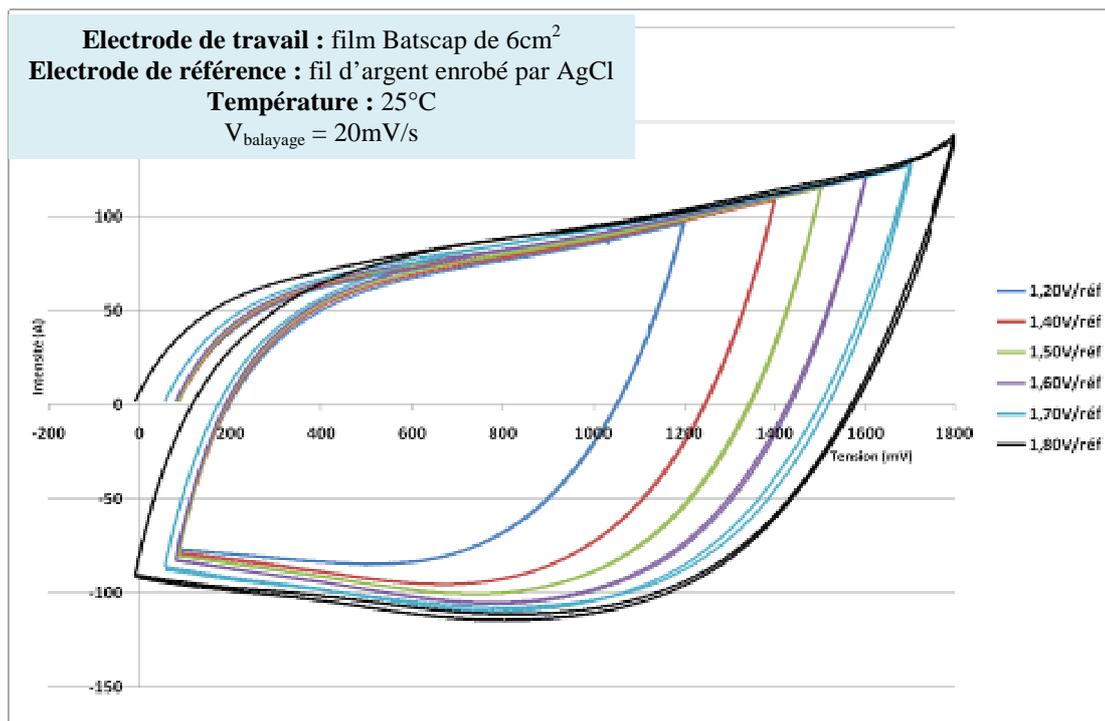


Figure VI-4 : Voltampérogrammes anodique dans un système **sans séparateur** en fonction du potentiel imposé entre l'électrode et l'électrode de référence (Ag/AgCl). (V = 20mV/s)

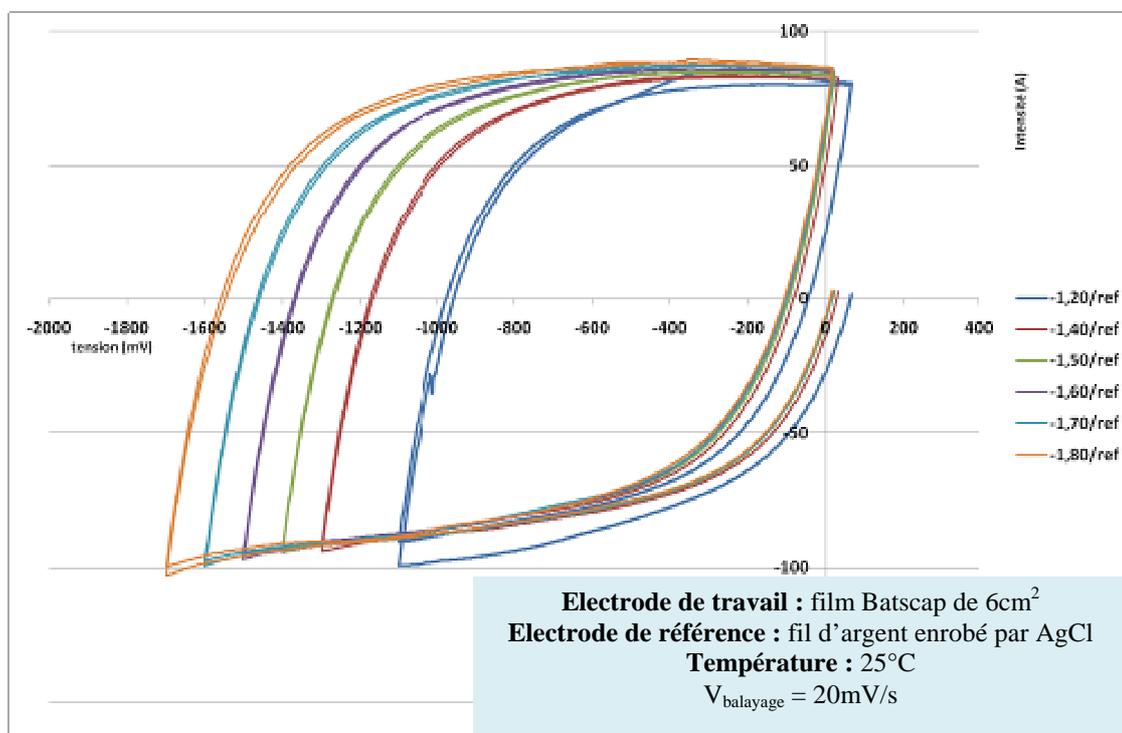


Figure VI-5 : Voltampérogrammes cathodique dans un système **sans séparateur** en fonction du potentiel imposé entre l'électrode et l'électrode de référence.

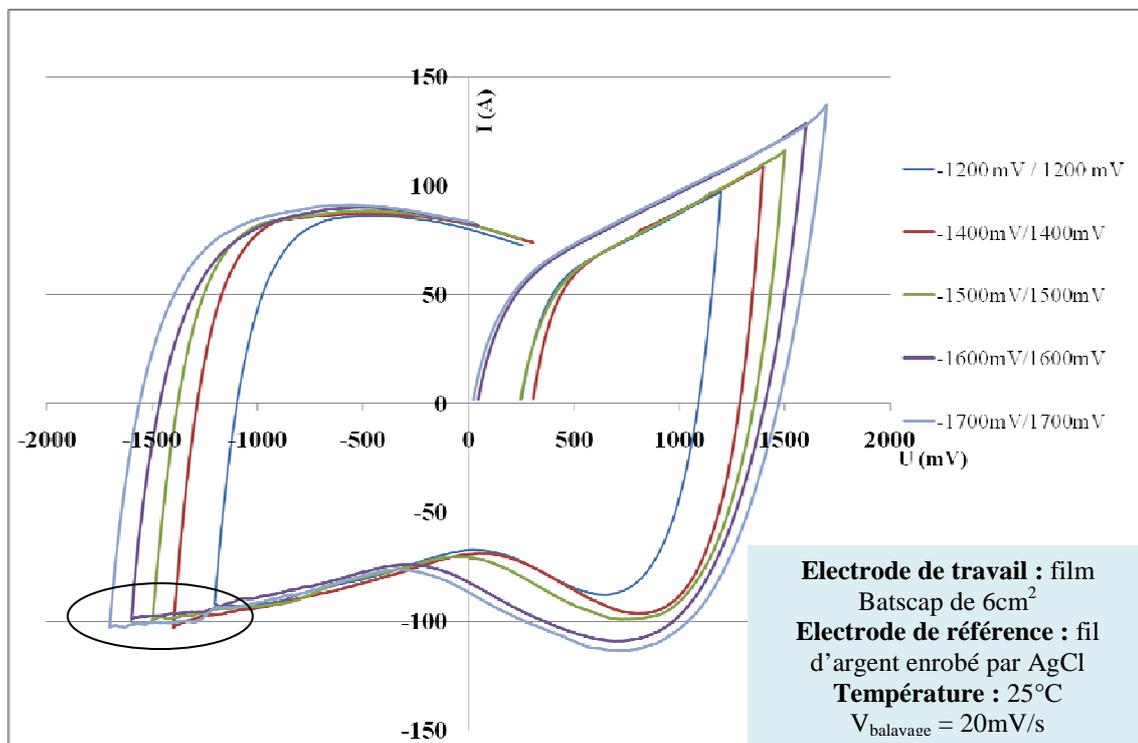


Figure VI-6 : Voltampérogrammes anodique/cathodique dans un système avec **séparateur cellulosique** en fonction du potentiel imposé entre l'électrode et l'électrode de référence.

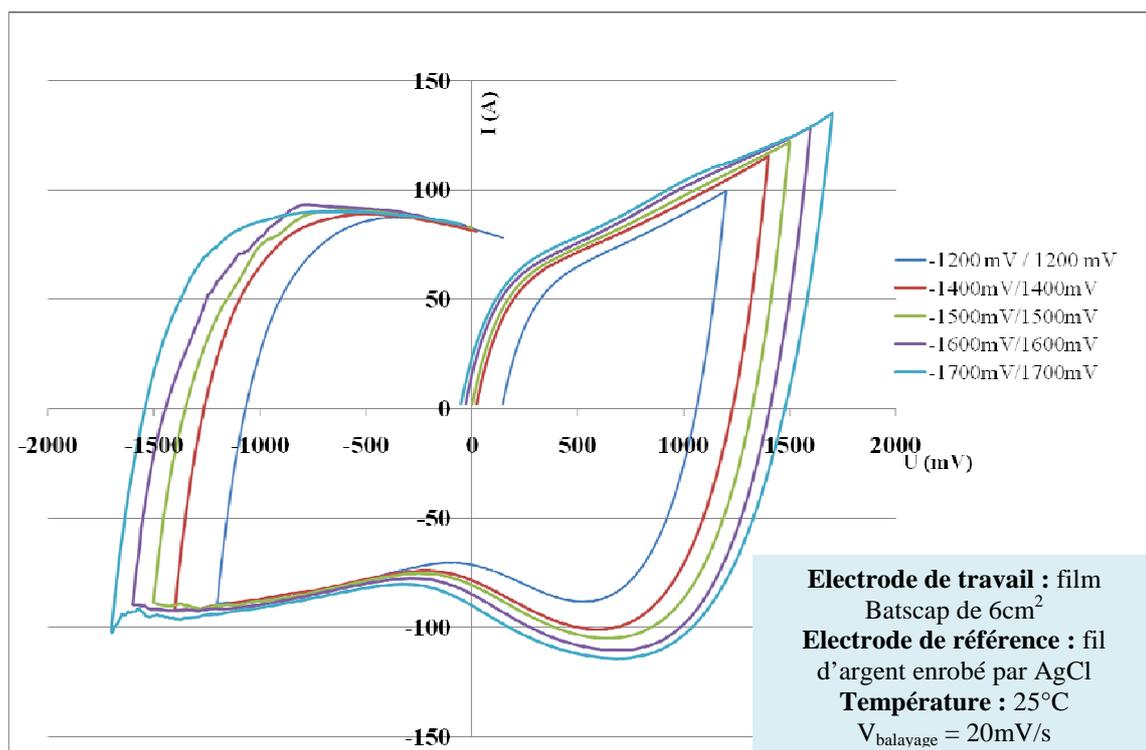


Figure VI-7 : Voltampérogrammes anodique/cathodique dans un système avec **séparateur PE** en fonction du potentiel imposé entre l'électrode et l'électrode de référence.

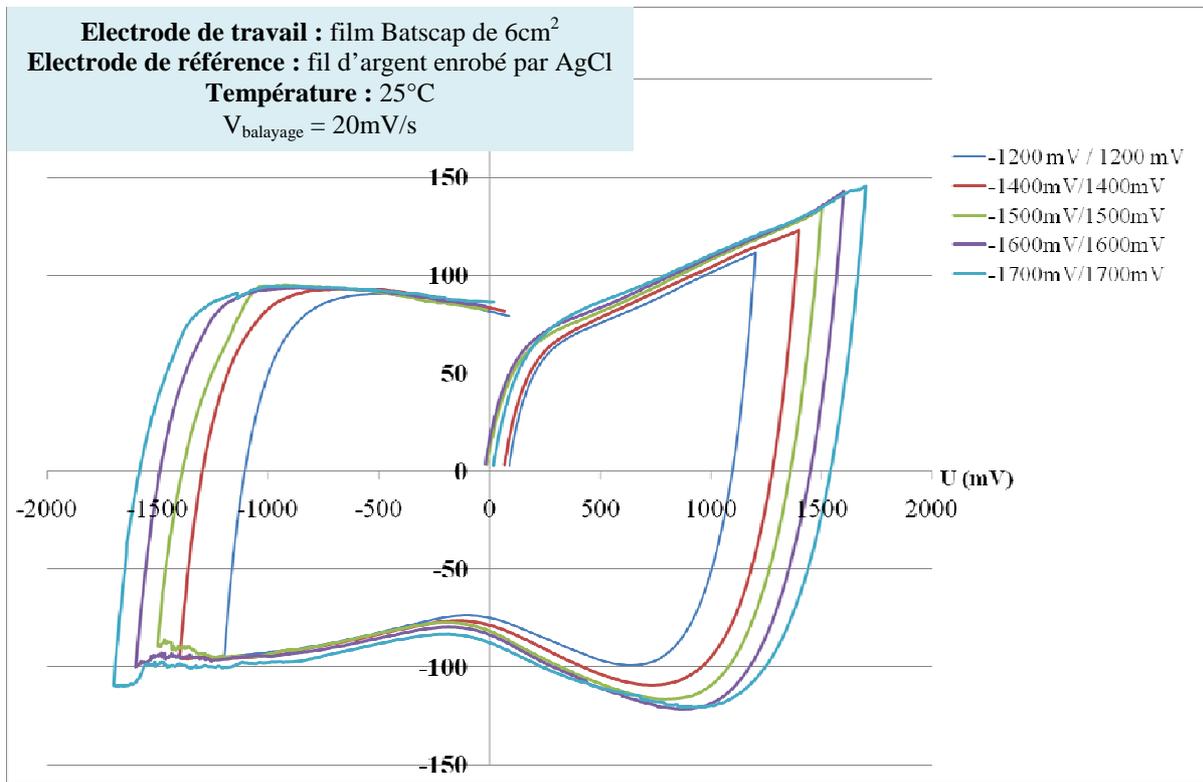


Figure VI-8 : Voltampérogrammes anodique/cathodique dans un système avec **séparateur PA66** en fonction du potentiel imposé entre l'électrode et l'électrode de référence.

VII. BIBLIOGRAPHIE

- ¹Document interne Batscap
- ²H. von Helmholtz, *Ann. Phys*, **7**, (1879): 337
- ³G. Gouy, *J. Phys*, **4**, (1910): 457
- ⁴D.L. Chapman, *Phil. Mag*, **6**, (1913): 475
- ⁵O. Stern, *Z. Elektrochem*, **30**, (1924): 508
- ⁶Jean-Claude Lassègues, *Techniques de l'Ingénieur : Supercondensateurs* (2001) – Ref : D 3 334
- ⁷J. B. Buice, US Patent 3531693 pour General Electric Compagny, 1970
- ⁸V. Khomenko, E. Raymundo-Pinero, E. Frackowiak, F. Béguin, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, **82**, (2006): 567
- ⁹Thèse Alexis Laforgue, Université de Paris XII, soutenue publiquement le 19/03/2001
- ¹⁰E. Frackowiak, K. Metenier, V. Bertagna, F. Béguin, *Appl. Phys. Lett*, **77**, (2000): 2421
- ¹¹E. Frackowiak, K. Jurewicz, K. Szostak, S. Delpeux, F. Béguin, *Fuel Processing Technology* **77-78**, (2002): 213
- ¹²E. Frackowiak, K. Jurewicz, S. Delpeux, F. Béguin, *J. Power Sources*, **97-98**, (2001): 822
- ¹³J.N. Barisci, G.G. Wallace, R.H. Baughman, *J. Electroanal. Chem*, **488**, (2000): 92
- ¹⁴S. Shiraishi, H. Kurihara, K. Okabe, D. Hulicova, A. Oya, *Electrochem. Comm*, **4**, (2002): 593
- ¹⁵B. Zhang, J. Liang, C.L. Xu, B.Q. Wei, D.B. Ruan, D.H. Wu, *Materials Letters*, **51**, (2001): 539
- ¹⁶R.Z. Ma, J. Liang, B.Q. Wie, B. Zhang, C.L. Xu, D.H. Wu, *J. Power Sources*, **84**, (1999): 126
- ¹⁷T. Cottineau, M. Toupin, T. Delahaye, T. Brousse, D. Belanger, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **82**, (2006): 599
- ¹⁸T. Brousse, P.L. Taberna, O. Crosnier, R. Dugas, P. Guillemet, Y. Scudeller, Y. Zhou, F. Favier, D. Belanger, P. Simon, *Journal of Power Sources*, **173**, (2007): 633
- ¹⁹G. Amatucci, F. Badway, A. DuPasquier, *Electrochemical Society*, **99**, (2000): 344
- ²⁰S. Kazaryan, S. Razumov, S. Litvinenko, G.G. Kharisov, V. Kogan, *J. Electrochem. Soc*, **153**, (2006): 1655
- ²¹L. Yuan, G. Hong, Zh. Chun-ying, *Dianyuan Jishu*, **33**, (2009): 505
- ²²E. Raymundo-Pinero, P. Azais, T. Cacciaguerra, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, F. Béguin, *Carbon*, **43**, (2005): 786
- ²³J.K. Brennan, T.J. Bandoz, K.T. Thomson, K.E. Gubbins, *Col. Surf. A* **187-188**, (2001): 539
- ²⁴J. Fripiat, J. Chaussidon et A. Jelli, *Chimie-Physique des Phénomènes de Surface*", Masson et Cie, Paris (1971).
- ²⁵J.K. Brennan, T.J. Bandoz, K.T. Thomson, K.E. Gubbins, *Col. Surf. A* **187-188**, (2001): 539
- ²⁶H.P. Boehm, *Advances in Catalysis* **16**, (1966): 179

-
- ²⁷N.R. Laine, F.J. Vasola, P.L. Walker Jr, *J. Phys. Chem.* **67**, (1963): 2030
- ²⁸J. Zawadzki, *Chemistry and Physics of Carbon* **21**, (1989): 180
- ²⁹C. Contestu, J. Jagiello, J.A. Schwarz, *Langmuir*, **9**, (1993): 1754
- ³⁰T.J. Bandosz, J. Jagiello, C. Contestu, J.A. Schwarz, *Carbon*, **31**, (1993): 1193
- ³¹H.E. Becker, U.S. Patent 2800616 pour General Electric, 1957
- ³²D.I. Boos, U.S. Patent 3536963 pour Standart Oil, Sohio, 1970
- ³³D.I. Boos, U.S. Patent 3648126 pour Standart Oil, Sohio, 1972
- ³⁴A. Yoshida, US Patent 5150283 pour MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD, 1992
- ³⁵A. Yoshida, US Patent 4597028 pour MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD, 1986
- ³⁶A. Nishino, US Patent 4562511 pour MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD, 1985
- ³⁷B. Tatarchuk, US Patent 5080963 pour University of Auburn, 1992
- ³⁸J. Phillips, US Patent 4438481 pour UNITED CHEMI CON INC, 1984
- ³⁹M. Fujiwara, US Patent 4709303 pour MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD, 1987
- ⁴⁰T. Morimoto, US Patent 4725927 pour ELNA
- ⁴¹B.E. Hart et al, U.S. Patent 3652902 pour IBM Co, 1972
- ⁴²B. Tatarchuk, US Patent 5080963 pour University of Auburn, 1992
- ⁴³K. Kurabayashi, US Patent 5099398, pour ISUZU MOTORS LTD
- ⁴⁴Z. Zhang, Y. Lai, J. Li, Y. Liu, *J. of Central South University of Technology*, **16**, (2009): 247
- ⁴⁵E. Lust, A. Janes, M. Arulepp, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **562**, (2004): 33
- ⁴⁶J.P. Zheng, T.R. Jow, *Journal of the Electrochemical Society*, **144**, (1997): 2417
- ⁴⁷T. Kawasata *et al.*, EP0867900 et U.S. Patent 5969936 pour Asahi Glass Co. Ltd., 1999
- ⁴⁸D. Aurbach D, M. Daroux M, P. Faguy, E. Yeager E, *Electroanal. Chem*, **297**, (1991): 225
- ⁴⁹F.A. Cotton F.A, G.Wilkinson, “ *Advanced Inorganic Chemistry*, (1966): 240
- ⁵⁰D. Aurbach, O. Youngman, P. Dan, *Electrochim. Acta*, **35**, (1990): 639
- ⁵¹C.E. Dahm, G.D. Peters, *J. Electroanal. Chem.*, **402**, (1996): 91
- ⁵²J. Simonet, Y. Astier, C. Dano, *J. Electroanal. Chem.*, **451**(1998): 5
- ⁵³S.D. Ross, M. Finkelstein, R.C. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, (1970): 6003
- ⁵⁴S.D. Ross, M. Finkelstein, R.C. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, (1960):1582
- ⁵⁵J. Simonet, H. Lund, *J. Electroanal. Chem.*, **75**, (1977): 719
- ⁵⁶G. Bernard, J. Simonet, *J. Electroanal. Chem.*, **96**,(1979): 249
- ⁵⁷M. Finkelsteinn R.C. Petersen, S.D. Ross, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, (1959): 2361
- ⁵⁸M. Finkelstein, R.C. Petersen, S.D. Ross, *Electrochim. Acta*, **19**, (1965): 465
- ⁵⁹J. Ufheil, A. Wursig, O. D. Schneider, P. Novak, *Electrochemistry Com*, **7**, (2005): 1380
- ⁶⁰M. Hahn, M. Baertschi, O. Barbieri, J.C. Sauter, R. Kotz, *Elektrochemie und Materialforschung* **29** (2004): 120

-
- ⁶¹S. Ishimoto, Y. Asakawa, M. Shinya, K. Naoi, *Journal of the Electrochemical Society*, **156**, (2009) : 563
- ⁶²P. Kurzweil, M. Chwistek, *Journal of Power Sources*, **176**, (2008): 555
- ⁶³T. Fujino, US Patent 7224274 pour HONDA MOTOR Co, 2007
- ⁶⁴T. Fujino, US Patent 7457101 pour HONDA MOTOR Co, 2008
- ⁶⁵T. Morimoto, K. Hiratsuka, Y. Sanada, K. Kurihara, *J. Power Sources* **60**, (1996): 239- 1996
- ⁶⁶B. Pillay, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* **143**, pp 1806-1814, 1996
- ⁶⁷A. Yoshida, I. Tanahashi, A. Nishino, *Carbon* **28**, pp 611-615, 1990
- ⁶⁸N. Sugo et al., EP1176617, CN1334237 et U.S. 2002/048144, 2002
- ⁶⁹L. Zhong, et al, US. 2008/201925, 2008
- ⁷⁰L. Zhong et al, US. 2008/204973, 2008
- ⁷¹L. Zhong et al, US. 2008/204973, 2007
- ⁷²S. Oyama et al., US 7061750, 2006
- ⁷³K. Kinoshita, X. Chu, *The electrochemical Society Proceedings*, **95**, (1995)
- ⁷⁴J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, C. P. Simon, P.L. Taberna, *Science*, **313**, (2006): 1760
- ⁷⁵E. Raymundo-Pinero, K. Kierzek, J. Machnikowski, F. Beguin, *Carbon*, **44**, (2006): 2498
- ⁷⁶M. Endo, T. Maeda, T. Takeda, Y.J. Kim, K. Koshiba K, H. Hara, M.S. Dresselhaus, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, (2001): 910
- ⁷⁷C.M. Yang, Y.J. Kim, M. Endo, H. Kanoh, M. Yudasaka, S. Iijima, K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, (2007): 20
- ⁷⁸M. Endo, Y. J. Kim, H. Ohta, K. Ishii, T. Inoue, T. Hayashi, Y. Nishimura, T. Maeda, M. S. Dresselhaus, *Carbon*, **40**, (2002): 2613
- ⁷⁹C. Vix-Guterl, E. Frackowiak, K. Jurewicz, M. Friebe, J. Parmentier, F. Béguin., *Carbon*, **43**, (2005): 1293.
- ⁸⁰J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, P. L. Taberna, *Science*, **313**, (2006): 1760
- ⁸¹J. Chmiola, C. Largeot, P.L. Taberna, P. Simon, Y. Gogotsi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, (2008): 3392
- ⁸²R. R. Dogonadze in *The Chemical Physics of Solvation*, Elsevier, Amsterdam, 1988.
- ⁸³R. Mysyk, E. Raymundo-Pinero, F. Beguin, *Electrochemistry Communications*, **11** (2009): 554
- ⁸⁴A. Yoshida, US Patent 7283349 pour NISSHIN SPINNING, 2007
- ⁸⁵Patent JP-A 2000188244
- ⁸⁶C.J. Farahmandi et al., WO9815962, EP0946954 et JP 2001502117T pour Maxwell Technologies, 1998

-
- ⁸⁷B.W. Ricketts, C. Ton-That, *J. Power Sources* **89**, (2000): 64
- ⁸⁸G. Pallissat, Rapport d'avancement de travaux Batscap (2006)
- ⁸⁹P. AZAÏS, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, soutenue publiquement le 27/11/2003.
- ⁹⁰G. Tourillon, P.-C. Lacaze, J.-E. Dubois, *J. Electroanalytical Chem.* **100**, 1-2, (1979), 247-262
- ⁹¹T. Roussel *et al. Molecular Simulation* **32** (2006): 551
- ⁹²L. Moreau, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), décembre 2000
- ⁹³Base NIST : <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- ⁹⁴C. Benvenuti, C. Non Evaporable Getters: from pumping strips to thin film coatings, European Particle Accelerator Conference, 6th, Stockholm, (1998): 204
- ⁹⁵S. Los, L. Duclaux, M. Letellier, P. Azais, *Acta Physica Polonica A***108**, (2005): 371
- ⁹⁶M.M. Dubinin, J. F. Danielli, M. D. Rosenberg, D. Cadenhead, *Progress in Surface and Membrane Science*, **9**, (1975): 1
- ⁹⁷F. Rodriguez-Reinoso, A. Linares-Solano, *Microporous Structure of Activated Carbons as Revealed by Adsorption Methods*, **21**, (1988): 18
- ⁹⁸C. Lastoskie, K.E. Gubbins, N. Quirke, *J. Phys.Chem*, **97**, (1993): 4786
- ⁹⁹G. Horvath, K. Kawazoe, *J. Chem. Engng. Japan*, **16**, (1983): 470.
- ¹⁰⁰W.A. Steele, *The Interaction of Gases with Solids Surfaces*. (1974): 53
- ¹⁰¹D. L. Valladares, F. Rodriguez-Reinoso, G. Zgrablich, *Carbon*, **36**, (1998): 1491
- ¹⁰²M. Chandrasekaran, M. Noel, V. Krishnan, *Talanta*, **37**, (1990): 695
- ¹⁰³J.P. Billon, *J. Electroanal. Chem.* **1**, (1959/1960): 486
- ¹⁰⁴G. Tourillon, P.C. Lacaze, J.E. Dubois, *J. Electroanal. Chem.*, **100**, (1979): 247
- ¹⁰⁵L.C. Portis, J.C. Roberson, C.K. Mann, *Anal. Chem.*, **44**, (1972): 294
- ¹⁰⁶G. Tourillon, P.C. Lacaze, J.E. Dubois, *J. Electroanal. Chem.*, **100**, (1979): 247
- ¹⁰⁷V. Svetlicic, E. Kariv-Miller, *J. Electroanal. Chem.*, **209**, (1986): 91
- ¹⁰⁸A.J. Mayell and Bard, *J. Am. Chem. Soc*, **85**, (1963): 421
- ¹⁰⁹R.N. Gedye, Y.N. Sadana, R.J. Eng, *J. Org. Chem.*, **45**, (1980): 3721
- ¹¹⁰ZHU, thèse de doctorat, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, Ageing of porous carbon electrodes (2006)