

**THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE DE COMPIEGNE**

Présentée par

Clément EDOUARD

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR

Vieillessement des batteries Li-ion de traction : des
mécanismes vers le vieillissement accéléré

Soutenue le 13 Octobre 2015 devant le jury composé de :

Guy FRIEDRICH	Président du jury
Stéphane RAËL	Rapporteur
Yann BULTELE	Rapporteur
Anna TEYSSOT	Examineur
Christophe FORGEZ	Directeur de thèse
Renaud REVEL	Promoteur
Julien BERNARD	Co-promoteur

*Chaque fois que vous vous
retrouvez du côté de la
majorité, il est temps de
vous arrêter et de réfléchir.*

— Mark Twain

Remerciements

Je remercie Stéphane Raël, Professeur à l'ENSEM de l'Université de Lorraine et Yann Bultel, Professeur à l'INP Grenoble, pour avoir accepté de rapporter cette thèse et pour la qualité de leurs rapports qui m'ont permis d'enrichir et d'améliorer la qualité de ce manuscrit. Merci aux autres membres du jury, Anna Teysot et Guy Friedrich pour leurs commentaires et remarques très constructives.

Je tenais également à remercier chaleureusement mon directeur de thèse Christophe Forgez, pour sa disponibilité, sa sympathie et son expertise. Je souhaitais également remercier l'ensemble du personnel du Laboratoire d'Electromécanique de Compiègne pour leur accueil et leur gentillesse, avec une mention spéciale pour les thésards avec qui j'ai eu l'occasion de beaucoup partager, Radhouane, Nico'Dam, Romain, Bassel, et pour les « noctures du LEC » qui vont beaucoup me manquer !

Puisque l'essentiel de mon temps de thèse s'est déroulé au sein d'IFPEN, je souhaitais également remercier la formation doctorale d'IFPEN ainsi que l'Association des Doctorants qui jouent un rôle crucial dans le bon déroulement des thèses et l'accompagnement des doctorants.

Bien évidemment, je remercie mes promoteurs ou plutôt mes guides spirituels, Renaud et Julien, pour leur écoute permanente, leurs bons conseils et leurs sacrés coups de ... pouce. Un grand merci à Dom et Philou pour leur précieuse aide sans quoi je n'aurais jamais pu mener dans d'aussi bonnes conditions l'ensemble de mes manips. Plus généralement, merci à l'ensemble du département pour leur grande qualité humaine (et professionnelle bien entendu !), pour la superbe ambiance qui m'a permis de passer ces trois ans de thèse de façon sereine et dans la bonne humeur mais qui m'auront aussi ruiné en café. Soupes Chi' pour le reste de l'année ! Big Up à Ziad, Fofu et Sara, mes fidèles confrères thésards et (futurs) jeunes docteurs.

Enfin, merci à mes parents et ma Doudounette chérie pour avoir été là en toutes circonstances et m'avoir emmené jusqu'ici.

Mon ressenti et les souvenirs de ma thèse sont tous positifs, je m'en réjoui et vous en suis toutes et tous reconnaissant.

Merci !

Table des matières

Introduction générale.....	9
Chapitre 1 Etat de l'art des batteries Li-ion et de leur modélisation	13
A. Les Batteries Lithium-Ion	14
A.1. Principe de fonctionnement.....	14
A.2. Les différents composants	14
A.3. Les différentes chimies	15
A.4. Solid Electrolyte Interphase (SEI)	17
B. Les mécanismes de vieillissement des accumulateurs Li-ion	21
B.1. Evolution de la SEI.....	21
B.2. Lithium Plating	22
B.3. Dégradation de l'électrode négative	23
B.4. Dégradation de l'électrode positive.....	24
B.5. Autres composants des électrodes	25
B.6. Bilan.....	26
C. Méthodes d'identification des mécanismes	28
C.1. Modification des résistances	28
C.2. Perte de capacité	30
C.3. Evolution de l'OCV.....	31
C.4. Sollicitations et vieillissement	33
D. Modèle de vieillissement électrochimique développé à IFPEN	36
D.1. Définition du besoin de modéliser	36
D.2. Phénomènes de transport.....	36
D.3. Tension et état de charge de la batterie	41
D.4. Phénomènes thermiques	44
D.5. Vieillissement.....	44
D.6. Limite du modèle	47
E. Conclusion.....	51
Annexes du Chapitre 1	52
E.1. Liste de symboles	52
E.2. Lettres Grec	52
E.3. Exposants et indices	52
Références du Chapitre 1	53
Chapitre 2 Mise en place de la campagne expérimentale	57
A. Besoins de caractérisation.....	58
A.1. Pour le modèle à l'état initial.....	58
A.2. Pour le modèle au cours du vieillissement.....	59

A.3.	Protocole de Checkup retenu.....	61
B.	Cellules de l'étude.....	64
B.1.	Fournisseur.....	64
B.2.	Typage.....	64
B.3.	Contrôle qualitatif.....	65
C.	Protocoles expérimentaux des essais de calibration.....	71
C.1.	Vieillessement calendaire.....	71
C.2.	Vieillessement en cyclage.....	71
C.3.	Récapitulatif.....	73
D.	Campagne expérimentale des essais de validation.....	75
D.1.	Profils de validation.....	75
D.2.	Conditions opératoires.....	78
D.3.	Protocole de vieillissement.....	79
E.	Conclusion.....	81
	Références du Chapitre 2.....	81
Chapitre 3	Résultats des campagnes de vieillissement.....	83
A.	Campagne de calibration.....	84
A.1.	Résultats bruts.....	84
A.2.	Etude de la tension différentielle.....	95
A.3.	Synthèse.....	120
B.	Campagne de validation.....	122
B.1.	Kokam C/NCO 2 Ah.....	122
B.2.	Kokam C/NMC 12 et 40 Ah.....	125
B.3.	A123 Systems C/LFP 20 Ah.....	129
C.	Conclusion.....	134
	Références du Chapitre 3.....	136
Chapitre 4	Généralisation du modèle électrochimique simplifié.....	138
A.	Analyse de sensibilité.....	139
A.1.	Principe et intérêts.....	139
A.2.	Etude préliminaire.....	139
A.3.	Etude en décharge.....	142
A.4.	Etude en charge.....	150
A.5.	Etude en vieillissement.....	151
B.	Portage du modèle aux batteries à oxydes 2D lamellaires.....	156
B.1.	Modifications apportées au modèle.....	156
B.2.	Paramètres pour la chimie des oxydes 2D.....	156
C.	Généralisation du modèle de vieillissement.....	159
C.1.	Mécanisme de perte capacité d'électrode négative.....	159

C.2. Mécanismes de perte de capacité d'électrode positive	160
D. Conclusion.....	162
Références du Chapitre 4.....	164
Conclusion générale et perspectives.....	166

Introduction générale

Dans un contexte de préservation des ressources fossiles de notre planète et de diminution des émissions de gaz à effet de serre (GES) contribuant au réchauffement climatique, la maîtrise de l'énergie constitue l'un des principaux défis de notre ère. Le secteur des transports, responsable en 2012 de 19 % des émissions de GES [AEE12], et en particulier celui de l'automobile, est en pleine mutation. Les constructeurs automobiles se sont engagés dans une course à la réduction des émissions de polluants et proposent, pour la plupart, une gamme de véhicules électriques ou hybrides. Cela étant, cette électrification impose, en plus d'un changement d'habitude de consommation pour l'utilisateur, l'intégration d'un système de stockage électrique réversible au sein des véhicules devant allier bonne autonomie et faible coût.

L'intérêt porté aux batteries Li-ion depuis le début des années 2000 pour l'électrification des véhicules est né du domaine de l'électronique portable où la technologie tient une place prédominante. Leur densité d'énergie intéressante en fait un candidat crédible pour succéder aux batteries NiCd ou NiMH qui équipaient jusqu'à présent les véhicules électriques (Peugeot Partner, Renault Kangoo ou Citroën Berlingo pour NiCd et Toyota Prius pour NiMH [BAD13]), réduisant ainsi de 60 % la masse du pack batterie pour une même quantité d'énergie stockée. En revanche, les fortes exigences du secteur de l'automobile compliquent l'adoption en masse des technologies Li-ion pour les véhicules contrairement au secteur de l'électronique nomade, tels que les téléphones ou ordinateurs portables. La durée de vie de ces derniers ne dépasse généralement pas plus de 2 ou 3 ans du fait de l'obsolescence rapide des appareils causée par des évolutions techniques perpétuelles et la sortie de nouveaux appareils. Dans le domaine des véhicules rechargeables électriquement (PHEV, EV), la batterie est un élément critique en termes de coût puisqu'elle représentait 20 à 65 % du coût total du véhicule en 2011 [DEP11]. Bien que ce coût soit amené à baisser, avec en 2014 un prix moyen du kWh estimé à 400 € [NYK15], le pack batterie reste très coûteux, pouvant aller de 2 k€ pour un véhicule plugin-hybrid doté d'un pack de 5kWh (type Toyota Prius), à 34 k€ pour un pack de 85 kWh d'une voiture 100 % électrique (type Tesla Model S). De surcroît, la durée de vie du pack batterie n'atteint pas à ce jour celle d'un véhicule conventionnel, soit 10 à 15 ans.

L'amélioration du coût et de la durée de vie de la batterie constitue de nos jours un des enjeux majeurs pour la pénétration du véhicule électrique sur le marché de l'automobile, tant pour les utilisateurs que les constructeurs. Alors qu'il est généralement considéré qu'une batterie atteint sa fin de vie après avoir perdu 20 % de sa capacité initiale, on comprend que l'estimation et la maîtrise du vieillissement sont primordiales pour l'amélioration de sa durée de vie. En outre, la diversité des matériaux d'électrode et d'électrolyte ainsi que les nombreux types de sollicitations liées à l'architecture et à l'usage du véhicule (températures, courants de cyclage, nombre de recharges), rendent complexes l'étude et la prédiction de la perte de performances de ces systèmes de stockage. De conséquentes campagnes de vieillissement sont alors entreprises pour tester les performances d'une multitude de technologies de batteries Li-ion selon des sollicitations représentatives des différents usages (SIMSTOCK [GYA13], SIMCAL [KAS12]). Ces campagnes expérimentales se révèlent rapidement coûteuses, tant en durée qu'en moyens techniques. Une solution envisagée pour limiter les tests passe par la modélisation électrochimique du comportement électrothermique des batteries Li-ion et de leurs performances dans le temps. La connaissance et la maîtrise des mécanismes de vieillissement deviennent alors essentielles et de nombreux paramètres physiques sont requis pour la calibration d'un tel modèle. Quand ils ne sont pas mesurables, certains paramètres peuvent être identifiés à partir de données expérimentales. Cette approche a l'avantage de nécessiter un nombre réduit de tests pouvant être accélérés, et permet de prédire le vieillissement des batteries. Il devient alors possible de spécifier des conditions d'utilisation et le dimensionnement du pack permettant d'atteindre la durée de vie ciblée, selon les usages souhaités.

Le projet de thèse mené durant la thèse intitulée « Vieillissement des batteries Li-ion de traction : des mécanismes vers le vieillissement accéléré » et reportée dans ce manuscrit, tente de répondre à ces

problématiques. Il s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre IFP Energies nouvelles et le Laboratoire d'Electromécanique de l'Université de Technologie de Compiègne. Le manuscrit est construit selon quatre chapitres.

Le premier chapitre présente le principe de fonctionnement et la composition des batteries Li-ion d'une façon générale, suivis d'un exposé détaillé des chimies d'électrodes négative et positive étudiées durant la thèse. Dans ce chapitre est également dressée la liste des mécanismes de vieillissement prépondérants, des méthodes permettant de les identifier et des moyens expérimentaux pour les observer, d'après une étude bibliographique de la littérature. Enfin, le modèle électrochimique de vieillissement développé à IFPEN et calibré sur une technologie de batterie Li-ion est présenté en fin de chapitre.

Le second chapitre détaille la mise en place de la campagne expérimentale pour la caractérisation du vieillissement d'une autre chimie de batterie Li-ion à partir de cellules commerciales. Les conditions opératoires particulières visant à limiter le nombre d'essais et d'accélérer le vieillissement par la sollicitation des batteries au maximum de leurs possibilités y sont détaillées. Enfin, un protocole de caractérisation complet est proposé, permettant de fournir à la fois des données utiles à la calibration et à la validation du modèle, sans que sa durée et ses sollicitations n'interfèrent avec celles du vieillissement.

Le troisième chapitre présente les résultats de cette campagne expérimentale, et leur interprétation à partir des méthodes d'identification des mécanismes évoquées dans le premier chapitre. Le développement d'un outil de simulation permettant de remonter au mécanisme à l'origine de la perte de capacité sans démontage de la batterie étudiée est également détaillé. Des analyses post-mortem de certaines cellules sont confrontées aux résultats expérimentaux de ce chapitre de façon à compléter les interprétations.

Dans l'optique de transposer le modèle actuel à une autre chimie de batterie Li-ion, une analyse de sensibilité du modèle en l'état, reportée dans le Chapitre 4, est introduite afin de déterminer les paramètres ayant le plus d'influence sur la sortie du modèle. Une stratégie de calibration, basée sur cette analyse, est proposée afin de calibrer plus justement et de manière générique les paramètres du modèle d'une part, et de jauger les efforts mis sur la calibration des paramètres du modèle transposé à la nouvelle chimie d'autre part.

Enfin, la dernière partie de ce manuscrit expose les conclusions générales tirées des différents points clés de ce projet de thèse, avec la mise en avant des perspectives pour des travaux futurs.

Références de l'introduction générale

- [AEE12] Données de l'Agence Européenne pour l'Environnement, 2012
- [BAD13] F. Badin (2013) Les véhicules hybrides. Paris : Éd. Technip
- [DEP11] S. Depoorter, P.-M. Assimon (2011) Les véhicules électriques en perspective, Commissariat Général au Développement Durable
- [GYA13] P. Gyan, P. Aubret, J. Hafsaoui, F. Sellier *et al.* (2013) *Oil and Gas Science and Technology - Rev.IFP Energies nouvelles*, **68**, 137–147
- [KAS12] M. Kassem, J. Bernard, R. Revel, S. Pélissier *et al.* (2012) *J.Power Sources*, **208**, 296–305
- [NYK15] B. Nykvist, M. Nilsson (2015) *Nature Climate change*, **5**, 329–33

Chapitre 1

Etat de l'art des batteries Li-ion et de leur modélisation

Ce premier chapitre est structuré en quatre parties.

Dans une première partie est présenté le principe de fonctionnement d'une batterie Li-ion ainsi que les principaux constituants dont elle est composée. Les différentes chimies d'électrode négative, électrode positive et électrolyte étudiées durant la thèse sont détaillées par la suite. La fin de cette première section est consacrée à la couche de protection (SEI) formée dès les premiers cycles de charge, sur l'électrode négative et qui joue un rôle crucial dans le fonctionnement et le vieillissement de la batterie.

Une étude bibliographique des mécanismes de vieillissement des chimies de batteries étudiées dans la thèse est rapportée dans une seconde partie. Les conséquences de ces différents mécanismes sur les performances des batteries sont également mises en évidence.

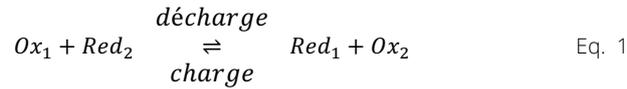
Une troisième partie porte sur l'étude de différentes méthodes d'identification de ces mécanismes, visant en plus de suivre les performances de la batterie durant le vieillissement, à déterminer les mécanismes à l'origine du vieillissement.

Enfin, une dernière partie dresse l'état de l'art du modèle électrochimique IFPEN pour la chimie de batterie C/LFP, présentant les équations mises en jeu, les hypothèses et les limites actuelles du modèle.

A. Les Batteries Lithium-Ion

A.1. Principe de fonctionnement

Les batteries Li-ion sont des systèmes de stockage d'énergie électrochimique réversible dont le fonctionnement repose sur la réaction entre deux couples oxydo-réducteurs (Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2) constituant chacun une des deux électrodes. Si le système fournit (décharge) ou récupère (charge) de l'électricité, la réaction globale sera :



Par définition, le lieu de la réduction s'appelle la cathode et celui de l'oxydation l'anode. Du fait du caractère ambivalent des couples oxydo-réducteurs, il est commun d'introduire la notion d'électrode positive pour l'un et d'électrode négative pour l'autre, respectivement cathode et anode dans le sens de la décharge.

Afin de rendre possible et d'améliorer ces réactions électrochimiques, la batterie est constituée de différents composants présentés ci-dessous.

A.2. Les différents composants

Les accumulateurs (ou batteries) Li-ion sont composés de quatre principaux constituants (Figure 1-1) : une électrode négative, une électrode positive, un séparateur et un électrolyte.

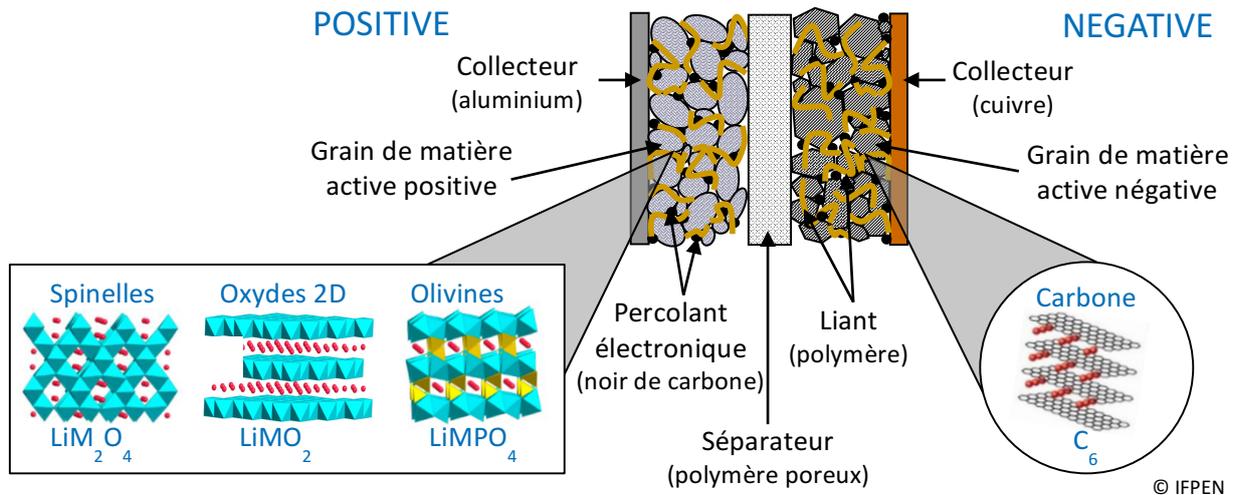


Figure 1-1. Schéma de la structure d'un élément Li-ion générique

Les électrodes sont des systèmes composés d'un collecteur de courant, le plus souvent en aluminium pour l'électrode positive et en cuivre pour l'électrode négative, et d'un composite poreux qui contient le matériau actif, capable d'intercaler de façon réversible les ions lithium. Un liant polymère assure la cohésion des particules actives et leur donne une tenue mécanique en adhérant au collecteur. Un percolant électronique, généralement constitué de noir de carbone, permet d'améliorer la conductivité électronique en reliant électriquement davantage de particules entre elles, jusqu'au collecteur de courant.

L'électrolyte imprègne l'ensemble du système. C'est un conducteur ionique liquide ou solide contenant des ions lithium. Un séparateur, polymère poreux, permet d'isoler électriquement les deux électrodes tout en permettant la migration des ions lithium d'une électrode à une autre.

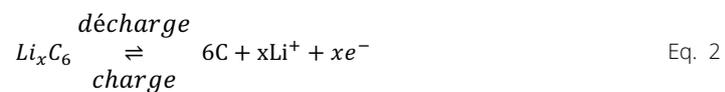
L'ensemble est contenu dans un emballage métallique ou métalloplastique qui l'isole de l'humidité et de l'air ambiant.

A.3. Les différentes chimies

A.3.1. L'électrode négative

Le lithium métal est le matériau d'électrode négative le plus attrayant du fait de son potentiel électrochimique très bas (-3,045 V/ESH) et de son importante capacité spécifique théorique (3 860 mAh g⁻¹). Si celui-ci est utilisé sous forme métallique comme électrode négative, une partie se redépote progressivement sur l'électrode et forme des dendrites au fil des cycles de charges et décharges. Ces dernières peuvent provoquer des courts-circuits avec l'électrode positive et présenter des problèmes de sécurité qui ont retardé l'arrivée sur le marché d'accumulateurs utilisant le lithium.

L'arrivée sur le marché d'accumulateurs Li-ion dans les années 90 a été rendue possible grâce à l'utilisation du carbone, notamment sous la forme graphite, en tant qu'électrode négative. Sa structure en feuillets en fait un matériau idéal pour l'intercalation réversible d'ions lithium selon la réaction :



La capacité théorique d'une électrode pleinement lithiée (LiC₆) est de 372 mAh g⁻¹.

Les feuillets de graphène sont constitués d'atomes de carbone et sont maintenus empilés par de faibles interactions (forces de Van der Waals) sous une séquence ABAB... selon l'axe cristallographique *c*. (Figure 1-2)

On distingue deux surfaces caractéristiques du graphite : l'une normale et l'autre parallèle à l'axe *c*, respectivement *basal plane* et *edge plane*. Puisque les ions lithium s'insèrent exclusivement entre les feuillets de graphène (autrement dit par le *edge plane*), les performances électrochimiques des électrodes de graphite varient en fonction du ratio entre les surfaces du *basal* et du *edge plane* [YAN10].

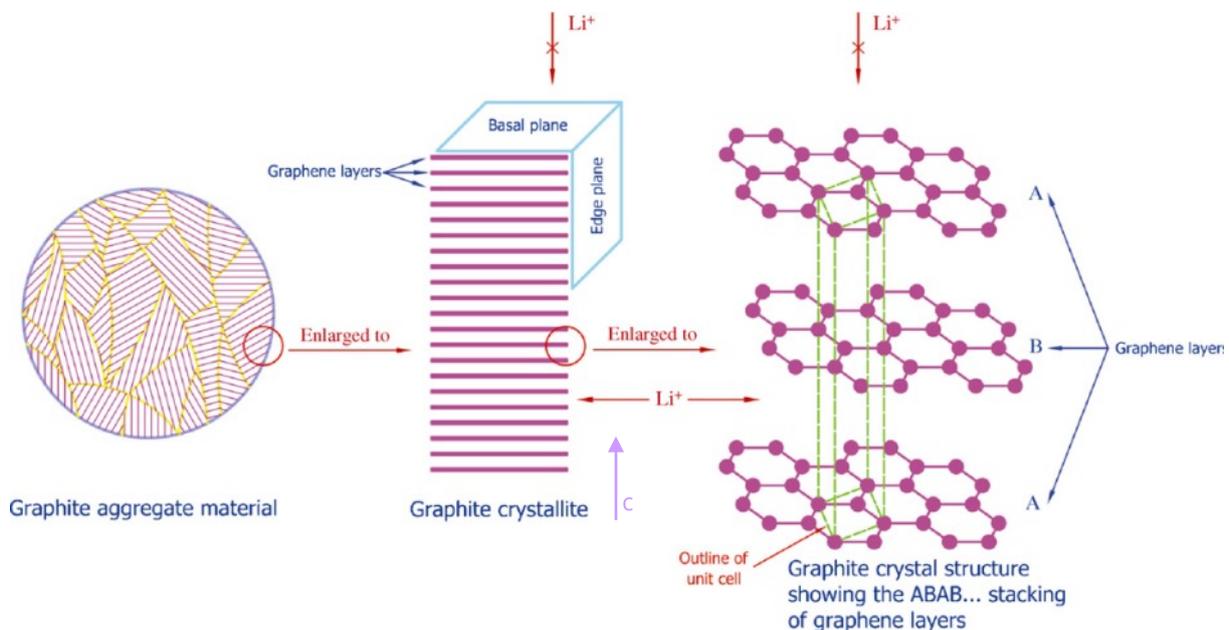


Figure 1-2. Illustration du graphite à différentes échelles (de l'agrégat au feuillet de graphène) [YAN10]

Le processus d'intercalation du lithium consiste en différentes étapes de transition de phase Li_xC₆ avec 0 < x < 1. La figure 1-3 illustre ces stades d'insertion qui dépendent de la concentration en lithium. L'étape 2L

dite diluée correspond à un arrangement aléatoire des ions lithium dans le graphite, tel un liquide, qui apparait entre les étapes 2 et 3.

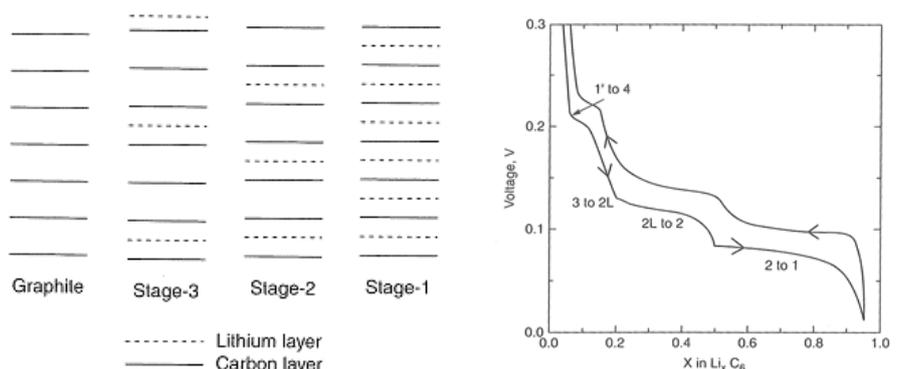


Figure 1-3. Agrandissement sur la plage 0 - 0,3 V de la tension d'une cellule Li/Graphite afin d'illustrer les étapes d'intercalation des ions dans le graphite (droite) et schématisation des étapes d'insertion du lithium dans le graphite (gauche) [RED10]

A.3.2. Les électrodes positives

Les olivines

Les olivines sont une famille de matériau d'électrode positive de la forme LiMPO_4 ($M=\text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}, \dots$) qui se présentent sous la structure d'un agencement de polyanions (Figure 1-4a). LiFePO_4 (LFP) est le matériau le plus attractif de la famille puisqu'il possède une excellente stabilité thermique et de très bonnes propriétés électrochimiques avec une capacité spécifique théorique de l'ordre de 170 mAh g^{-1} . Il est aussi constitué d'éléments peu coûteux, non toxiques et non polluants [XU12].

Lors du processus de délithiation de LiFePO_4 , un plateau à environ 3,4 V vs Li/Li^+ est observé sur le profil du potentiel de l'électrode (Figure 1-4b), indiquant un phénomène de transition entre deux phases.

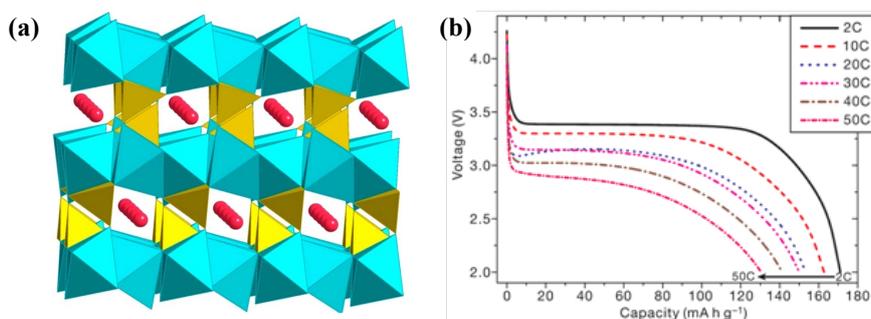


Figure 1-4. (a) Structure cristalline de l'olivine LiMPO_4 (bleu: ions de métal de transition M; jaune: ions P; rouge: ion Li) [XU12] et (b) performances de l'olivine LiFePO_4 en fonction du régime de décharge [KAN09]

Les oxydes 2D lamellaires

Une autre famille d'électrode positive Li-ion étudiée dans la thèse est celle des oxydes lamellaires 2D qui se présentent sous la forme LiMO_2 (avec $M=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \dots$) tel qu'illustré sur la Figure 1-5a. Le premier composé de cette famille développé et commercialisé pour les applications électroniques portables, à base d'oxyde de cobalt lithié LiCoO_2 (LCO), présente des incompatibilités avec les applications automobiles : le coût élevé et la toxicité de Co ainsi que l'instabilité de l'oxyde aux états délithiés, ont poussé les recherches à s'orienter vers la substitution de tout ou une partie du Co par d'autres métaux tels que Ni et Mn. Une des compositions d'oxydes mixtes (Ni, Mn et Co) présentant un des meilleurs compromis en terme de performances, coût et sécurité est celui de composition $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC) (Figure 1-5b), exhibant une capacité réversible [OHZ01] de 150 mAh g^{-1} .

Lors de la délithiation, le profil de tension (Figure 1-5c) ne présente pas de plateau unique, comme c'est le cas pour LFP puisqu'il ne s'agit pas d'une transition de phase. On se retrouve avec une tension de fonctionnement comprise entre 3,5 et 4 V.

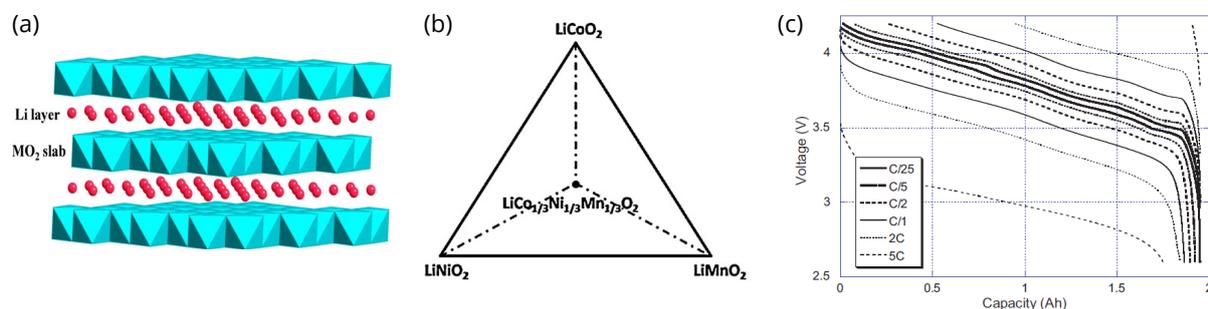


Figure 1-5. (a) Structure cristalline d'un composé lamellaire LiMO_2 (bleu: ions de métal de transition M, rouge: ions Li), (b) diagramme ternaire de la composition d'un mélange d'oxydes NMC [XU12] et (c) performance d'une batterie C/ $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ suivant différents profils de décharge [DUB11]

A.3.3. Les électrolytes

Composition

L'électrolyte utilisé dans les batteries Li-ion est constitué d'un mélange de solvants organiques ainsi que d'un ou plusieurs sels de lithium. Les solvants les plus fréquents sont des mélanges de carbonates linéaires ou cycliques tels que le carbonate de propylène (PC), le carbonate d'éthylène (EC), le diméthyl-carbonate (DMC), le diéthyl carbonate (DEC) ou encore l'éthyl-méthyl-carbonate (EMC). Le sel de lithium le plus communément utilisé est LiPF_6 , cependant LiClO_4 , LiBF_4 ou encore LiAsF_6 peuvent également être employés.

Stabilité électrochimique

La plupart de ces solvants s'oxydent à de hauts potentiels ($> 4.5 \text{ V vs. Li/Li}^+$) [ARO98]. L'oxydation du matériau ne devrait donc se produire qu'en cas de surcharge de l'accumulateur ou lors de l'emploi d'une électrode positive à haut potentiel d'oxydoréduction (par exemple, LiMPO_4 avec $M = \text{Mn, Co, Ni}$). Typiquement, les produits issus de l'oxydation du solvant seront gazeux ou solides. Cependant, ces données ne décrivent pas si l'oxydation concerne le solvant lui-même, le sel anionique ou bien les deux.

D'un autre côté, la réduction de l'électrolyte apparaît à des potentiels de l'ordre de 1 V (vs Li/Li^+) [SCH02]. L'électrolyte est donc thermodynamiquement instable sur les électrodes de graphite dès la première étape d'insertion du lithium. Cet aspect essentiel est traité dans la partie suivante.

A.4. Solid Electrolyte Interphase (SEI)

A.4.1. Formation

L'électrode négative fonctionne majoritairement à un potentiel entre 0 et 0,8 V (vs Li/Li^+), pour un mélange EC/DMC, qui est en dehors des limites de stabilité de l'électrolyte [IMH98]. Ainsi, les espèces présentes dans l'électrolyte (molécules des solvants organiques et des sels d'anions) seront partiellement réduites quand l'électrode négative est polarisée à un potentiel suffisamment faible, c'est à dire peu de temps après le début de la lithiation de l'électrode.

Les nouvelles espèces réduites, telles que $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, Li_2CO_3 et ROCO_2Li (R étant des hydrocarbures), peuvent, sous certaines conditions, réagir et précipiter pour former, en particulier lors du premier cycle de la batterie, une couche de passivation à l'interface électrode/électrolyte que l'on appelle SEI pour Solid Electrolyte Interphase.

De nombreuses études [FON90, CHU93, BES95, CHU00] ont porté sur la détermination des mécanismes de formation de la SEI, en particulier lors du premier cycle de la batterie, mais des controverses subsistent toujours.

Yan *et al* [YAN10] proposent les différents mécanismes illustrés Figure 1-6. Lorsque l'électrode de graphite va être polarisée pour la première fois, il va y avoir en réalité une compétition entre (Figure 1-6) : (1) l'intercalation d'ions Li^+ seuls dans l'électrode, (2) la co-intercalation de molécules de solvant en coordination avec les ions Li^+ , (3) le transfert d'électrons du graphite aux molécules de solvants [END98] et (4) le transfert d'électrons du graphite vers les sels anioniques. La réaction (1) d'intercalation du lithium est la réaction principale souhaitée. Malheureusement, elle se produit à un potentiel très bas ce qui induit la manifestation d'autres réactions lors de la première polarisation cathodique de l'électrode.

Du fait des faibles forces d'interactions entre l'ion lithium et ses ligands (i.e. les molécules de solvant), la co-intercalation de molécule de solvant dans le graphite (2) va produire une espèce ternaire intermédiaire $[\text{Li}(\text{Sol})_x\text{C}_y]$. La faible mobilité de cette nouvelle espèce limitera son déplacement et occasionnera une précipitation proche du bord de l'électrode de graphite.

La réaction (3) va quant à elle former un ion radicalaire qui, contrairement à l'espèce ternaire précédente, va pouvoir s'éloigner du bord de l'électrode avant de se décomposer. On trouvera donc ces espèces précipitées à la fois au bord et à une certaine distance des plans d'arête (edge plane) du graphite.

Enfin la réaction (4) ne produira pas d'espèce intermédiaire puisque le sel se décomposera directement au voisinage du bord de l'électrode.

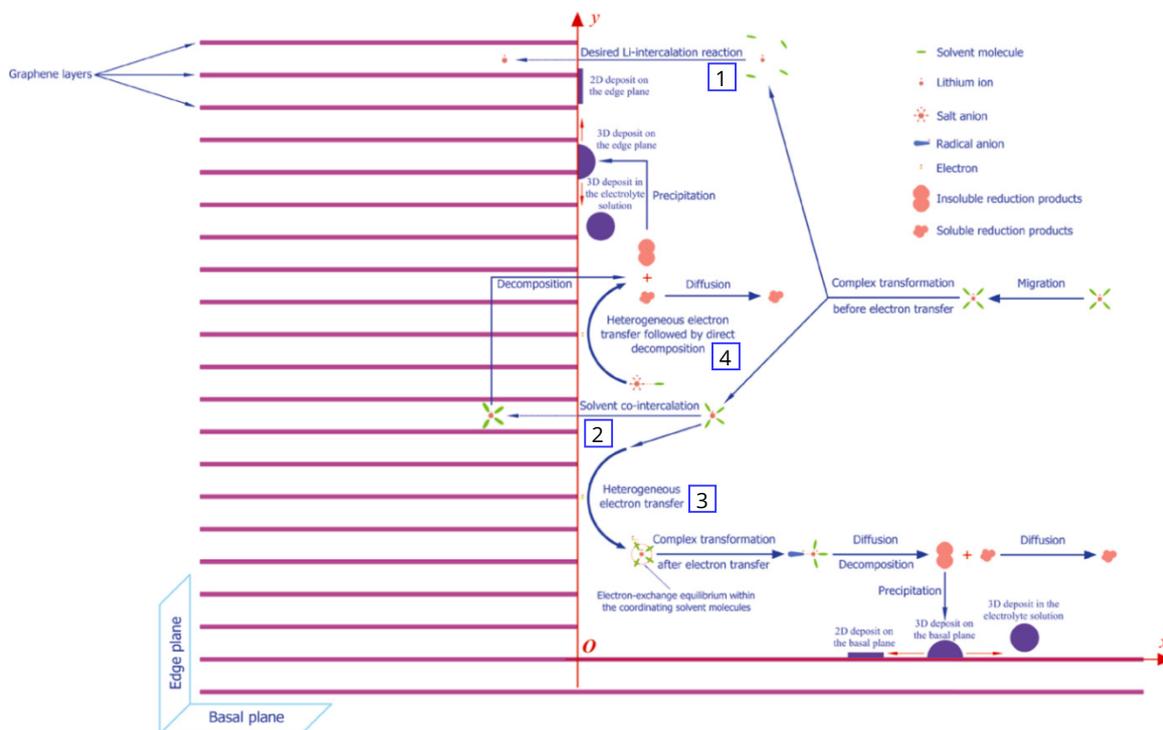


Figure 1-6. Réactions possibles proche d'une portion d'électrode de graphite en contact avec un électrolyte non aqueux pendant la première charge [YAN10].

La SEI a un rôle protecteur de l'électrode, notamment en empêchant l'intercalation des ions lithium solvatés dans l'électrode, mais en permettant tout de même la diffusion des ions lithium seuls. Son caractère isolant permet aussi de limiter le transfert d'électrons de l'électrode vers l'électrolyte et donc empêcher la réduction des espèces de l'électrolyte (solvants ou sel). Elle agit dans ce cas comme un film passif, d'où l'appellation de couche de passivation dans la littérature. Cette SEI est donc nécessaire au fonctionnement des accumulateurs Li-ion. C'est pourquoi la dernière étape de fabrication d'une batterie Li-ion appelée "formation" consiste à

appliquer des profils électriques spécifiques permettant une formation contrôlée de la SEI pour garantir la meilleure durabilité du système.

A.4.2. Composition

A partir d'une approche thermodynamique, Yan et son équipe [YAN08] ont par ailleurs montré que la SEI comportait deux couches : l'une fine et compacte, proche de l'électrode, composée de Li_2O et LiF et une autre plus épaisse et poreuse, du côté de l'électrolyte, comportant principalement des composés organiques (Figure 1-7). Des analyses XPS ont confirmé [LU08] une plus grande compacité de la couche d'espèces inorganiques qui a l'avantage d'empêcher la pénétration de l'électrolyte mais qui présente une moins bonne conductivité ionique du lithium.

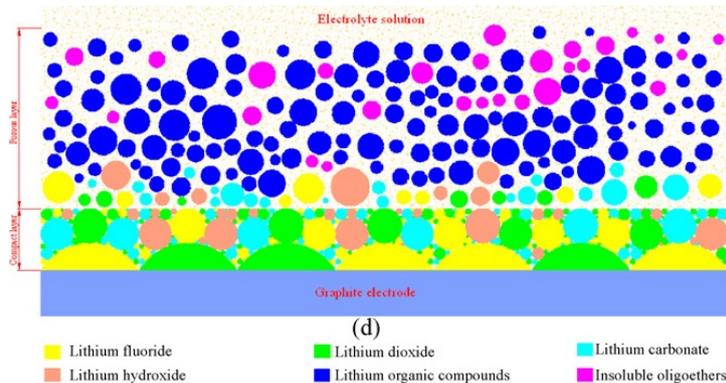


Figure 1-7. Représentation schématique de la composition de la SEI sur une surface de graphite [YAN08].

Ceci a été expliqué par le fait que les sels d'anions vont être réduits à proximité du bord de l'électrode de graphite contrairement aux produits issus de la réduction des molécules de solvants qui peuvent être formés à une plus grande distance de l'électrode négative. Ces derniers précipiteront de préférence sur le plan de base (basal plane), à l'inverse de ceux dérivés des sels anioniques qui resteront proches du bord de l'électrode (edge plane). La SEI formée sur le plan basal ne pourra être issue que de la réduction des espèces du solvant. La présence de ces éléments a été confirmée par de nombreuses études utilisant différents outils de caractérisation [PEL79] [KOS03] [KIM11] [VER10].

A.4.3. Conséquences sur la stœchiométrie

L'étape de formation de la SEI consomme du lithium. Cette consommation de lithium initiale est en compétition avec le mécanisme normal de transfert des ions lithium de l'électrode positive vers l'électrode négative. Une partie des ions lithium "cyclables", c'est à dire migrant d'une électrode à une autre, est donc consommée et n'est plus disponible. Ce mécanisme de perte de lithium cyclable entraîne une modification de la stœchiométrie du système comme schématisé sur la Figure 1-8.

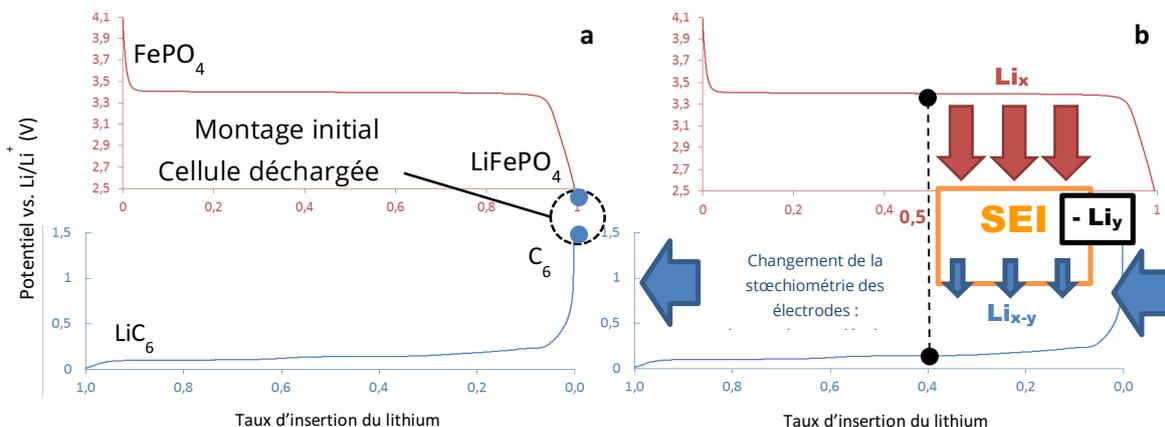


Figure 1-8. Potentiel des électrodes d'un accumulateur Li-ion en fonction de leur capacité lors du montage initial (a) et au milieu de la première charge (b) pendant la formation de la SEI.

Quand les deux électrodes sont assemblées, elles se retrouvent dans l'état représenté par la Figure 1-8a, le matériau de positive utilisé étant complètement lithié, et le matériau graphite complètement délithié. Lors de la première charge, une partie du lithium contenu dans l'électrode positive va migrer vers l'électrode négative puis s'intercaler au sein du graphite alors que l'autre partie va se recombinaisonner au voisinage de l'électrode pour former la SEI. L'électrode négative ne se lithie donc pas autant que l'électrode positive se délithie : un déséquilibre se crée, les courbes se décalent.

La capacité «utile» est celle obtenue après que la SEI se soit formée, telle qu'illustrée par le domaine hachuré de la Figure 1-9.

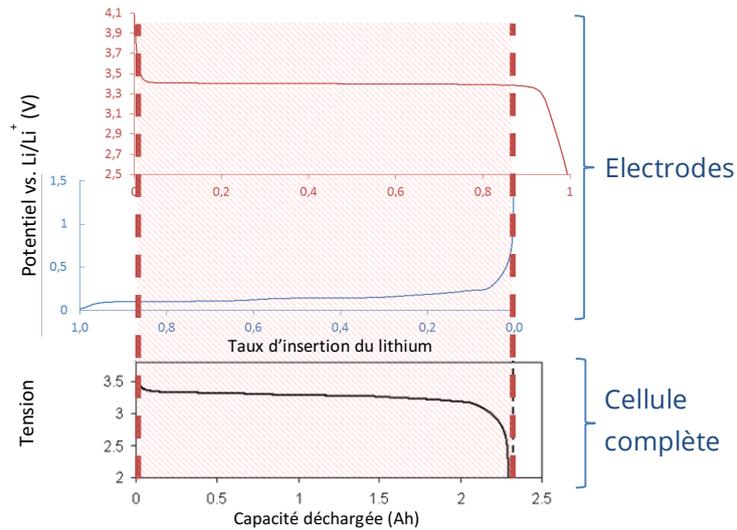


Figure 1-9. Courbes de potentiel des électrodes négative et positive et tension d'un élément complet.

Bien que la SEI se forme durant les premiers cycles de charge, elle est amenée à croître durant toute la durée de vie de la batterie, consommant davantage d'ions lithium et entraînant, entre autre, une perte de capacité de la cellule. Cette évolution de la SEI est détaillée dans la section B, en plus d'autres mécanismes responsables du vieillissement.

B. Les mécanismes de vieillissement des accumulateurs Li-ion

Après avoir vu le fonctionnement des principaux éléments des batteries Li-ion, les différents mécanismes responsables du vieillissement et des pertes de performances de la batterie sont décrits dans cette partie.

Du fait de la diversité de matériaux actifs utilisés en tant qu'électrodes dans les accumulateurs Li-ion, différents mécanismes de vieillissement sont rencontrés, propres à chacune des technologies mais peuvent être classés dans deux catégories : les mécanismes entraînant une perte d'ions lithium cyclables, et les mécanismes provoquant la détérioration des électrodes c'est à dire une perte de matière active. Ces deux modes de dégradation vont se traduire par une augmentation de la résistance de l'élément et/ou par une perte de capacité de stockage.

Pour chaque mécanisme de vieillissement décrit dans cette partie, nous tenterons d'identifier le type de vieillissement (perte de matière ou de lithium cyclable) et le résultat sur la mesure (augmentation de la résistance ou perte de capacité).

B.1. Evolution de la SEI

Bien que le phénomène de formation de la SEI s'opère particulièrement pendant les tout premiers cycles de la batterie, la SEI va connaître au fil de la vie de la batterie, une certaine croissance et une modification de sa structure. A long terme, cette croissance peut entraîner une obturation progressive de la porosité de l'électrode [PRA13] et modifier les propriétés de transport des ions Li^+ .

La croissance de la SEI sur l'électrode négative est le mécanisme de vieillissement prépondérant en début de vie des accumulateurs Li-ion. La croissance de cette couche a pour conséquence une consommation irréversible d'ions lithium ainsi qu'une augmentation de la résistance interne de la cellule du fait de la diminution des cinétiques de transfert des ions Li^+ . Les réactions de réduction de l'électrolyte au voisinage du lithium métallique et du carbone pleinement lithié sont très similaires du fait des potentiels électrochimiques quasi-identiques de ces deux matériaux. Ces réactions consomment du lithium réduit à l'état métallique dans le cas du Li métal et à l'état LiC_6 dans le cas du graphite. Par abus de langage, on rencontre parfois dans la littérature les termes de « corrosion de l'électrode négative de graphite » bien qu'il ne s'agisse pas vraiment de corrosion puisqu'aucune forme métallique n'est en jeu.

La SEI initialement construite lors de l'étape de formation va limiter la réduction du solvant, sans pour autant la stopper. Étant donné que les réactions de réduction sont activées par la température et par les bas potentiels de l'électrode négative, cette couche est amenée à évoluer au cours du temps et tout au long de la vie de la batterie, y compris pendant le stockage, dès lors que la température et/ou l'état de charge de la batterie sont suffisamment élevés. Les mécanismes d'évolution sont complexes. Ils peuvent entraîner une croissance et/ou une modification de la structure et de la densité de la SEI. Plusieurs mécanismes proposés dans la littérature sont présentés ci-dessous.

Lors des tout premiers cycles de la batterie, les carbonates d'éthylène EC et de vinylène VC (un additif favorisant la formation de la SEI par polymérisation radicalaire) vont réagir très rapidement et se réduire en composés organiques. Ce n'est qu'au fur et à mesure du vieillissement ou du stockage, que ces composés métastables vont se transformer en espèces inorganiques plus stables tel que Li_2CO_3 et rendre la couche moins isolante électriquement. Des électrons peuvent passer outre la SEI et réduire de nouveau l'électrolyte pour former une nouvelle couche de passivation [LU08]. Cette épaisseur de couche supplémentaire a pour effet d'augmenter l'impédance de l'électrode négative et consomme davantage d'ions lithium cyclables, qui provoquera une diminution de la capacité globale de la batterie. Ces observations ont été appuyées par plusieurs études [TAS09, LER05, HUA09] qui ont proposé que la SEI subissait des cycles de dissolution puis reconstruction durant le stockage (Figure 1-10).

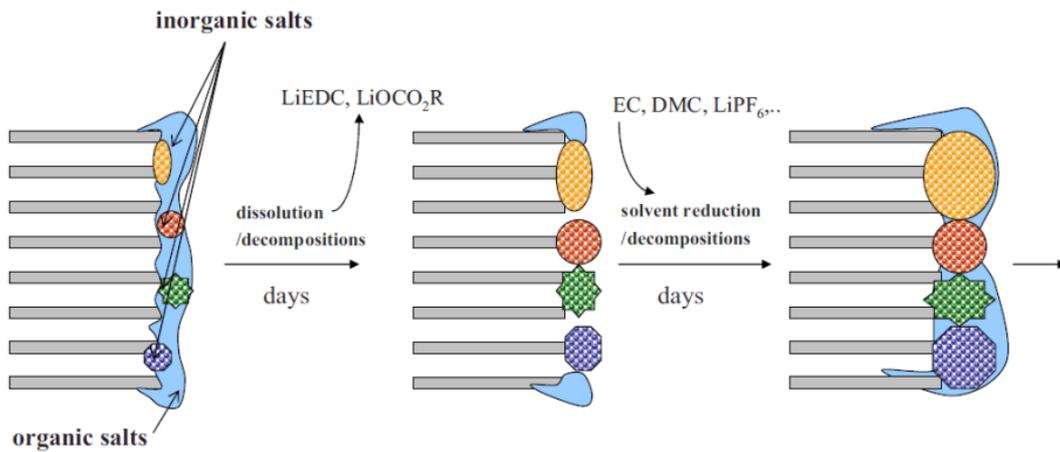


Figure 1-10. Représentation hypothétique d'une SEI dont la composition change par des cycles de dissolution et décomposition des sels et produits de réduction des solvants pendant le stockage entraînant l'augmentation de l'épaisseur de la SEI. [TAS09]

D'autre part, le changement de volume de l'électrode négative causé par l'insertion et l'extraction du lithium dans l'électrode peut entraîner la fracturation de la SEI au fil des cycles de l'accumulateur, amenant aux mêmes conséquences, à savoir la co-intercalation d'ions lithium solvatés, la reconstruction de la couche de passivation et la perte de lithium cyclable [VET05].

Enfin, la SEI peut également être déstabilisée par la présence de cations provenant de l'électrode positive [DEL13]. En effet, les électrodes LFP subissent aussi une dissolution de certaines espèces, en particulier Fe, au cours du temps et qui augmente avec la température [ILT03]. Des recherches [AMI05, LAI12] ont montré que le fer dissous pouvait migrer jusqu'à l'électrode négative pour s'y déposer sous forme métallique et avoir un rôle de catalyseur dans la décomposition de l'électrolyte, ce qui favorise la formation et la croissance de la SEI, et entraîne une forte augmentation de l'impédance de l'électrode. Le mécanisme exact n'est cependant pas encore clairement identifié. De plus, le fer peut provenir de la matière active elle-même mais également d'impuretés, résidus de synthèse du matériau comme Fe_2P .

Dans tous les cas, l'évolution de la SEI entraîne la consommation d'ions lithium cyclables par réduction du solvant. Cette consommation entraîne une modification de la stœchiométrie du système et donc une perte supplémentaire de capacité, comme c'est le cas lors de sa formation initiale, décrite dans la partie A.4 et sur la Figure 1-8. De plus, l'évolution de la couche en terme d'épaisseur, structure et composition entraîne une modification de son impédance avec généralement pour conséquence une augmentation de la résistance de la batterie.

B.2. Lithium Plating

Puisque le lithium s'intercale dans le graphite à un potentiel ($< 200 \text{ mV vs. Li}^+/\text{Li}$) proche de celui auquel le lithium se réduit sous sa forme métallique, des précautions sont à prendre pour éviter le dépôt de lithium métallique, appelé lithium plating [TRA96].

Ce phénomène est particulièrement présent lorsque l'accumulateur fonctionne à faibles températures (du fait de la faible diffusivité du lithium à froid) ou à des régimes de charge importants et dépend des caractéristiques de l'électrolyte. Par exemple, d'après l'étude de Smart *et al.* [SMA11] les électrolytes contenant un pourcentage important de EC et ceux contenant des stabilisateurs de SEI tel que le VC permettent la formation d'une SEI stable et relativement rigide qui peut limiter l'intercalation du lithium dans le graphite à de basses températures et ainsi ouvrir la voie au dépôt de lithium métallique.

Fan *et al.* [FAN06] ont montré que le lithium se dépose d'abord sur la surface du graphite puis croît ensuite au-dessus de la SEI (Figure 1-11).

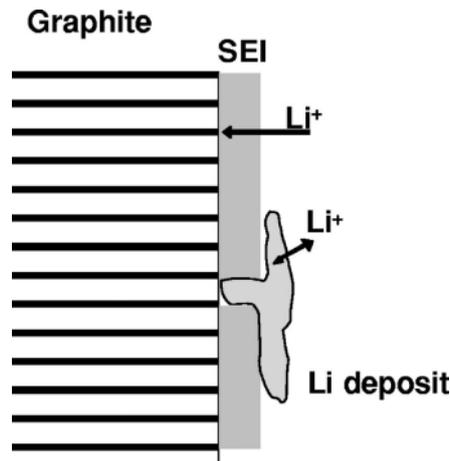


Figure 1-11. Schéma du dépôt de lithium métallique sur l'électrode négative. Le lithium se dépose d'abord sur la surface du graphite puis croît ensuite au-dessus de la SEI. [FAN06]

La présence de lithium métallique au sein de l'accumulateur pose des problèmes similaires à ceux rencontrés lors des premières utilisations de lithium métallique en tant qu'électrode négative. Comme évoqué dans la partie A.3.1, le lithium métallique ayant tendance à croître sous forme de dendrites, un risque de court-circuit est présent si les dendrites atteignent l'électrode positive. Le faible potentiel du lithium métallique provoque une vive réaction avec l'électrolyte qui engendre la formation de SEI supplémentaire et davantage lithium cyclable perdu.

B.3. Dégradation de l'électrode négative

B.3.1. Origines

Le carbonate d'éthylène (EC) réagit facilement avec le lithium. Ainsi, dès la première charge, ses produits de réduction contenant deux groupes Li-carbonate, précipitent rapidement et forment un film de passivation résistant. Le carbonate de propylène est réduit de façon similaire mais, en raison de son groupement méthyle supplémentaire, ses produits de réduction vont former moins rapidement le film qui sera peu cohésif. La co-intercalation de molécules de solvant sera davantage présente du fait de l'absence de SEI stable protégeant le graphite, ce qui entrainera une exfoliation des feuillets de graphène et une fissuration possible des particules de graphite [AUR02].

B.3.2. Exfoliation / Fracturation

Ces fissures sont un phénomène de vieillissement important puisqu'elles vont offrir une nouvelle surface non protégée par la SEI, permettant la réduction supplémentaire de l'électrolyte et donc la consommation d'ions lithium cyclables. Elles peuvent aussi occasionner l'exfoliation partielle de particules de graphite, formant des cavités entre les feuillets. Ces cavités seront le siège privilégié de réduction de l'électrolyte piégé dans celles-ci.

Une étude par analyse Raman [MAR05] a montré que l'insertion et l'extraction répétée du lithium au sein de l'électrode négative provoquent des défauts et un certain désordre dans la structure cristalline du graphite qui se traduit par une diminution de la taille moyenne des cristallites.

Ce phénomène peut entraîner une diminution relative de l'impédance à haute fréquence due à l'augmentation de la surface de graphite active après exfoliation, ce qui implique une légère diminution de la capacité réversible de l'électrode.

B.3.3. Isolation des particules

A terme, cette reconstruction du film de passivation peut isoler complètement les particules de graphite entre elles, ou du collecteur de courant. C'est particulièrement le cas pour le carbonate de propylène (PC) dont sa réduction entraîne la formation d'espèces de type $R(\text{OCO}_2\text{Li})_2$ et de propylène sous forme gazeux dans des

crevasses à la surface des particules de graphite où la pression interne augmente[AUR03]. Ces particules se craquent, exposant une nouvelle surface susceptible de réagir avec les autres espèces de l'électrolyte. Les particules de graphite se retrouvent désactivées puisqu'isolées électriquement par la formation d'un film isolant [VET05].

Cette désactivation des particules du fait de leur déconnection électrique de la masse de l'électrode est un mécanisme notable de perte de capacité de l'électrode négative. La perte de capacité de l'électrode de graphite entraîne une perte de capacité de l'élément complet tel qu'illustrée figure 1-12.

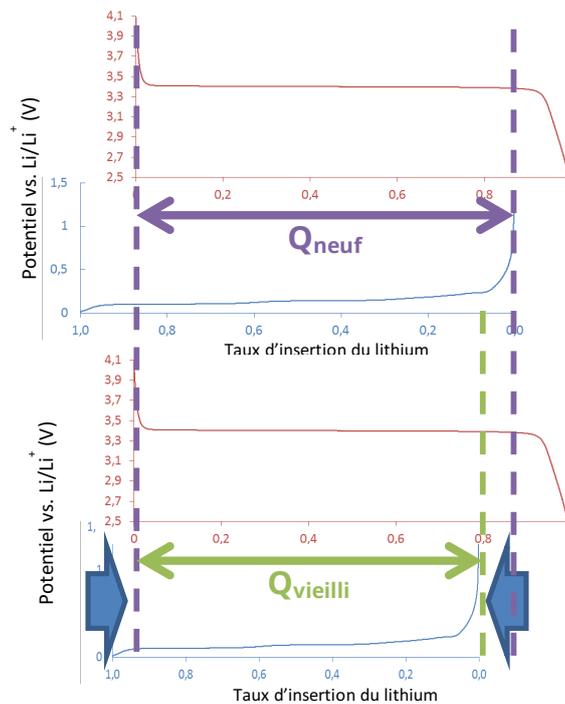


Figure 1-12. Illustration de la perte de capacité d'un accumulateur due à une perte de capacité de l'électrode négative.

Ici, les courbes ne se décalent plus comme c'était le cas pour une perte de lithium cyclable. C'est la capacité entière de l'électrode négative qui diminue, du fait de la perte de matière active, et qui induit la contraction de sa courbe de potentiel.

B.4. Dégradation de l'électrode positive

B.4.1. Stabilité à haut potentiel

Certains ions de la structure des électrodes d'oxydes 2D lamellaires peuvent perdre en stabilité à haut potentiel et entraîner une dissolution partielle de l'électrode. C'est particulièrement le cas lorsque l'on charge la batterie jusqu'à des tensions de l'ordre de 4,5 V, où une dégradation des ions de l'électrode positive apparaît (principalement due à la transformation de Co³⁺ en Co²⁺ qui libère de l'oxygène). Cette dissolution des espèces en surface pourrait être causée par une rupture ou un affaiblissement des liaisons chimiques C-O et C-H de la couche formée en surface des particules (décrite dans la sous-partie suivante) du fait des contraintes appliquées pendant l'extraction d'une plus grande quantité de lithium [CHE12].

Une étude menée par Delacourt *et al.* [DEL13] a proposé un mécanisme pour ce genre de dissolution d'ions portant sur le manganèse, élément présent dans les électrodes positives de type oxydes 2D. Le manganèse qui s'est déposé dans la porosité de la SEI sur l'électrode négative subit plusieurs transformations de phases qui vont causer des changements locaux de morphologie de la couche pendant le cyclage et donc provoquer des fissurations et une augmentation de la porosité du film. Cette nouvelle surface non protégée va

inévitablement être le siège d'une nouvelle décomposition de l'électrolyte, favorisant la croissance de la SEI (cf. Partie B.3).

B.4.2. Formation d'une couche de surface

Lorsque l'électrode positive (olivines ou oxydes 2D) vieillit, que ce soit en calendaire [AUR07] ou en cyclage, une couche se forme à la surface des particules de l'électrode. Cette couche de protection peut être assimilée à celle de l'électrode négative (cf. A.4) puisqu'elle est composée de produits de dégradation des solvants et du sel de lithium composant l'électrolyte [CHE12, MAR09, CUI13].

Aurbach *et al* [AUR07] ont également montré que ces espèces réduites au niveau de l'électrode positive NMC jouaient le rôle de couche de protection et empêchaient la dissolution continue des cations de métal de transition (Ni, Mn et Co), décrite dans la sous-partie précédente.

Concernant les électrodes positives LFP, des mesures impédancemétriques menées par Kim *et al.* [KIM13] ont mis en évidence un accroissement de la résistance interfaciale au cours du cyclage de la batterie. Cette résistance peut être liée à la formation d'un film de LiF (par exemple par la réaction de LiFePO_4 en présence de traces de HF, toujours inévitablement présent dans les solutions contenant le sel LiPF_6) à la surface des particules de l'électrodes qui est peu perméable aux ions lithium [KOL07].

B.4.3. Diminution de la porosité

Lors du cyclage de la batterie, une diminution de la porosité de l'électrode LFP apparaît, due à une agglomération des nanoparticules du matériau [RAM14]. Cette modification de porosité a été observée par Nagpure *et al.* [NAG10] via une augmentation de la diffusivité thermique de l'électrode.

Une baisse de la porosité aura un impact direct sur les performances de la batterie puisqu'il en résultera une augmentation de la résistance de l'électrode.

B.5. Autres composants des électrodes

La recherche sur les mécanismes de vieillissement des accumulateurs Li-ion s'est principalement focalisée sur l'étude des électrodes positive et négative ainsi que sur la dégradation de l'électrolyte. Cependant, d'autres éléments sont susceptibles de vieillir au sein de la cellule et peuvent contribuer directement à la perte de performances.

Dans cette perspective, Nagpure *et al.* [NAG12] se sont intéressés à la dégradation du collecteur de courant de cuivre de l'électrode négative. Il existe une forte concentration d'atome de lithium à la surface du collecteur, en particulier quand la batterie est entièrement chargée. Cependant, le lithium ne devrait pas être en mesure de diffuser dans le cuivre du fait de l'importante énergie d'activation nécessaire. Il semblerait tout de même que le lithium puisse migrer dans la masse du cuivre par des mécanismes d'insertion et extractions électrochimiques, expliquant ainsi la présence de lithium détecté par l'équipe de Nagpure. Ceci aurait pour conséquence d'une part, la perte de lithium cyclable et donc de capacité, et d'autre part, une altération des caractéristiques électriques et thermiques du collecteur de courant du fait de la présence de lithium en son sein, mesurable par une augmentation de son impédance. La contribution de ce phénomène à la perte de capacité par rapport aux autres mécanismes décrits dans les différentes parties de ce rapport n'a cependant pas encore été clairement identifiée.

Des défauts lors de la mise en œuvre ou la présence d'impuretés lors de la synthèse des matières actives peuvent également provoquer une décohésion entre la matière active et le collecteur et amener à une fin de vie prématurée de la cellule.

Enfin, le packaging des batteries n'est pas entièrement imperméable à l'air [JAN04], en particulier au niveau des jointures des cellules prismatiques sous film métalloplastique (ou pouch cell). Ceci peut provoquer la pénétration d'eau ou d'oxygène de l'air au niveau de ces fuites et altérer le bon fonctionnement de la cellule.

B.6. Bilan

Outre le mécanisme prépondérant de perte de lithium cyclable provoqué par la croissance de la SEI, déjà implémenté dans le modèle électrochimique simplifié d'IFPEN pour la chimie C/LFP, de nombreux autres phénomènes de vieillissement physico-chimique et/ou mécaniques peuvent être rencontrés dans les chimies d'olivines et d'oxydes 2D lamellaires. Ces mécanismes seuls ou combinés auront pour conséquence une perte de capacité, et/ou une perte de puissance de la batterie. La perte de capacité peut provenir de deux sous-mécanismes : la perte de capacité d'une électrode, du fait de la perte de matière active, ou la perte de lithium cyclable. La perte de puissance traduit une augmentation de la résistance. A l'état ultime, associé à une perte de contact interne du système, la cellule ne remplit plus son rôle d'accumulateur électrochimique.

Le Tableau 1-1 récapitule les conséquences sur les performances des principaux mécanismes de vieillissement décrits précédemment.

La revue des mécanismes de vieillissement opérant sur les chimies graphite/oxydes 2D lamellaire et graphite/olivine d'accumulateur Li-ion et de leurs interactions conduisant à la formation d'une interphase a été réalisée. Cette étude préliminaire a permis de mettre en évidence les principales conséquences de ces mécanismes qui sont une perte de lithium cyclable, une perte de matière active et une augmentation de la résistance de la cellule. Ces trois phénomènes peuvent être mesurés par différentes techniques de caractérisation effectuées sur la cellule Li-ion et dont les plus fréquemment utilisées sont présentées dans la section suivante.

1.B. Les mécanismes de vieillissement des accumulateurs Li-ion

Tableau 1-1. Récapitulatif des différents mécanismes de vieillissement décrits dans ce rapport et de leurs conséquences sur les performances des accumulateurs Li-ion des familles d'électrodes étudiées dans la thèse.

	Perte de capacité		Perte de puissance
	Perte de capacité de l'électrode	Perte de lithium cyclable	Modification de la résistance
Électrode Négative			
Formation/Evolution de la SEI (cf. A.4 et B.1)		La réaction de formation de la SEI met en jeu des ions lithium	Augmentation de la résistance du fait du caractère isolant de la couche
Lithium Plating (cf. B.2)	Stabilisation de la SEI, bloque la diffusion du lithium diminuant la surface de matière active	Dépôt de lithium métallique	
Exfoliation Graphite (cf. B.3.2B.3.2)		Formation de SEI supplémentaire sur la nouvelle surface mise à nue	Augmentation de la résistance du fait de la reformation de la SEI
Isolation des particules (cf. B.3.3)	Plus de transfert d'électron possible, diminution de la surface de matière active		
Électrode Positive			
Dissolution	La dissolution de certains ions entraîne une diminution de la matière active		Augmentation de la résistance de l'électrode négative par la formation de SEI favorisé par les ions migrés
Couche LiF surface			Augmentation de la résistance du fait de la couche qui limite la diffusion des ions lithium
Diminution porosité			Augmentation de la résistance puisque les pores bouchés ne permettent plus la diffusion du lithium au cœur de la matière
Composants inactifs			
Dégradation du collecteur de courant		Diffusion de Li dans collecteur, ne cycle plus d'une électrode à une autre	Perte de contact qui induit une diminution de la surface de collecte de courant

C. Méthodes d'identification des mécanismes

De façon à pouvoir identifier les mécanismes de vieillissement responsables de la perte de performances des batteries, telles que l'augmentation des résistances ou la perte de capacité, différentes méthodes de caractérisation, couramment utilisées dans la littérature, sont présentées ici.

C.1. Modification des résistances

C.1.1. Mesure d'impédances

La perte de puissance d'une batterie sera liée à une augmentation de ses résistances. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) permet de mesurer la fonction de transfert reliant la réponse en tension d'un système linéaire traversé par un courant alternatif. La technique consiste à solliciter une cellule avec un courant sinusoïdal sur une gamme de fréquences (typiquement de 10 kHz à 10 mHz) et une faible amplitude fixée (généralement de quelques millivolts) comme illustré Figure 1-13. En fonction de la fréquence de sollicitation, l'impédance prend différentes valeurs correspondant à la manifestation de mécanismes physicochimiques de fréquences caractéristiques.

L'utilisation d'un signal de faible amplitude permet de rester dans un état quasi-stationnaire où l'équilibre est peu modifié (on reste très proche de la tension d'équilibre de la cellule lors de la mesure). Considérons une sollicitation sinusoïdale de pulsation $\omega = 2\pi f$ telle que :

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t) \quad \text{Eq. 3}$$

Dans le cas cité ci-dessus, la cellule se comporte comme un système pseudo-linéaire où la réponse à la sollicitation sera un signal sinusoïdal de même fréquence mais déphasé de φ :

$$U(t) = U_0 \cos(\omega t + \varphi) \quad \text{Eq. 4}$$

L'impédance complexe, qui est alors le rapport entre le signal d'entrée et de sortie dans un dipôle s'exprime ainsi :

$$\underline{Z} = \frac{U}{I} = \frac{U_0}{I_0} \times \frac{\exp(j\omega t + j\varphi)}{\exp(j\omega t)} = \frac{U_0}{I_0} \times \exp(j\varphi) = Z_{Re} + jZ_{Im} \quad \text{Eq. 5}$$

En électrochimie, il est fréquent de représenter l'opposé de la partie imaginaire en fonction de la partie réelle de cette impédance dans un repère orthonormé. La Figure 1-13 illustre cette représentation appelée diagramme de Nyquist, dans le cas d'un élément de batterie, où l'on peut facilement identifier trois résistances caractéristiques : R_{hf} , R_{ct} et R_d . La résistance R_{hf} (pour haute fréquence) dont la partie imaginaire est nulle, correspond à la résistance de l'électrolyte et à celle des matériaux conducteurs électroniques (collecteurs, connecteurs). R_{ct} (charge transfert) qui est délimitée par le demi-cercle est lié aux cinétiques de transfert de charge. Enfin, R_d (diffusion) correspond à la résistance aux basses fréquences, alors reliée aux phénomènes dont la constante de temps est plus grande, tels que les phénomènes de diffusion en phase solide et liquide.

En étudiant l'évolution de ces différentes résistances, il est ainsi possible de remonter à l'origine de l'augmentation de l'impédance de la cellule. Kassem *et al.* [KAS12] suggèrent par exemple dans le cas de vieillissement calendaire, d'affecter l'augmentation de R_{hf} à une dégradation de l'électrolyte. L'augmentation de R_{ct} pourrait provenir soit d'une croissance de couche à la surface des particules, telle que la SEI, soit d'une perte de conductivité électronique au sein des électrodes. Enfin, l'évolution de R_d rendrait compte d'une modification des propriétés de transport en phase solide causée par une dégradation structurale.

Cette technique, largement utilisée en électrochimie, a cependant ses limites pour l'aide à la compréhension du vieillissement des accumulateurs. En effet, un accumulateur est en réalité constitué de deux systèmes électrochimiques : les deux électrodes. L'impédance mesurée aux bornes de la batterie est la somme de

l'impédance de chacun des systèmes. Il n'est donc pas possible de dissocier la contribution de chacune des électrodes sans démonter la cellule et effectuer la mesure séparément sur l'électrode négative et positive.

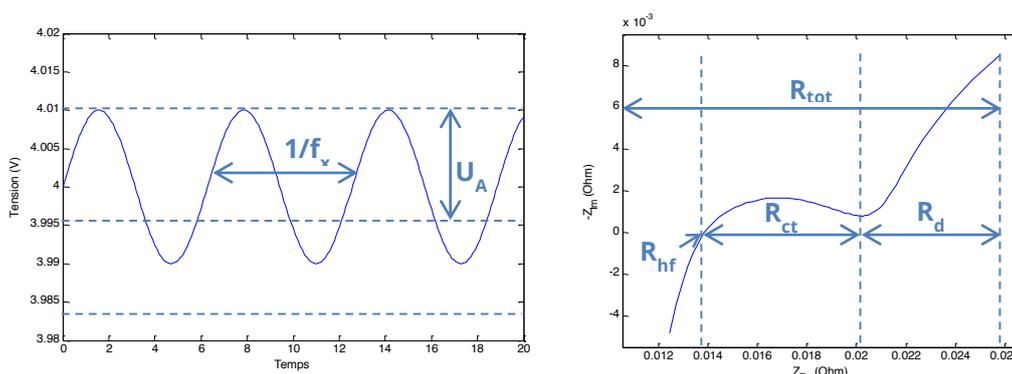


Figure 1-13. Exemple type d'une mesure d'impédances sollicitant la cellule avec un signal sinusoïdal de fréquence f_x sur une amplitude U_A (gauche) et représentation de la mesure sous forme de diagramme de Nyquist (droite).

C.1.2. Pulses de courant

Les tests HPPC (Hybrid Pulse Power Characterization) ont été introduits dans le rapport « FreedomCAR Battery Test Manual for Power-Assist Hybrid Electric Vehicles » édité en octobre 2003 par le Department of Energy of USA (DOE) [FRE03] qui définit une série de tests permettant de caractériser les performances et le comportement à long terme des batteries pour véhicules électriques hybrides (HEV). Ils permettent de tester la cellule sur toute sa plage de fonctionnement en capacité et en tension, en utilisant un profil de test qui comprend à la fois des pulses de décharge et des pulses de régénération à courant constant.

Tout au long des tests, le courant et la tension aux bornes de la batterie sont enregistrés. Les résistances en décharge (R_{dch}) et en charge (R_{reg}) dites « dynamiques » peuvent alors être calculées à partir des équations suivantes, avec les temps caractéristiques indiqués dans la Figure 1-14.

$$R_{dch} = \frac{\Delta U_{dch}}{\Delta I_{dch}} = \frac{U_{t1} - U_{t0}}{-(I_{t1} - I_{t0})} = \frac{U_{t1} - U_{t0}}{I_{t0} - I_{t1}} \quad \text{Eq. 6}$$

$$R_{reg} = \frac{\Delta U_{ch}}{\Delta I_{ch}} = \frac{U_{t3} - U_{t2}}{-(I_{t3} - I_{t2})} = \frac{U_{t3} - U_{t2}}{I_{t2} - I_{t3}}$$

Le courant à t_0 et t_2 est par définition nul. De plus, la tension U_{t0} correspond à la tension de la batterie au repos, en considérant qu'elle soit à l'équilibre à t_0 . On appelle cette tension « tension à vide » ou OCV (Open Circuit Voltage). Les équations peuvent donc être simplifiées en :

$$R_{dch} = \frac{OCV - U_{t1}}{I_{t1}} \quad R_{reg} = \frac{U_{t2} - U_{t3}}{I_{t3}} \quad \text{Eq. 7}$$

La durée du pulse a une influence directe sur la résistance mesurée. En effet, tout comme dans les mesures d'impédances, plus le pulse sera long, et plus les phénomènes dont la constante de temps est grande (par exemple les phénomènes de diffusion) seront théoriquement intégrés dans la mesure de la résistance. Ainsi, une mesure de résistance pour t_1 très proche de t_0 comportera principalement la résistance due à la chute ohmique (R_{hf}) alors que pour t_1 de l'ordre de la seconde, on obtiendra la combinaison de la résistance R_{hf} et R_{ct} , voire R_d pour des temps encore plus longs.

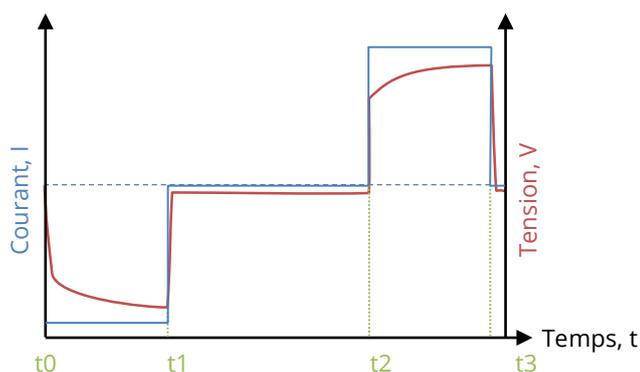


Figure 1-14. Temps caractéristiques des pulses HPPC pour le calcul des résistances.

C.2. Perte de capacité

La technique la plus utilisée pour déterminer la capacité d'une cellule est la chronopotentiométrie à courant constant (CC) qui consiste à mesurer la variation de potentiel en appliquant un courant (négatif pour décharger la cellule, positif pour la charger) jusqu'à atteindre une valeur limite de tension (généralement la limite basse de la cellule pour la décharge et la limite haute en charge). Il est commun de faire suivre cette mesure par une chronoampérométrie (CV), où l'on fixe un potentiel (correspondant à la limite de tension du CC précédent) et mesure la variation d'intensité jusqu'à ce qu'elle atteigne une valeur seuil. Ce protocole (CC-CV) permet un contrôle plus fin de la charge/décharge jusqu'à la pleine charge. La Figure 1-15 illustre ces différentes étapes pour une charge d'un élément Li-ion C/NMC. Il convient ensuite d'intégrer le courant passé durant la charge/décharge afin de se rapporter à une capacité.

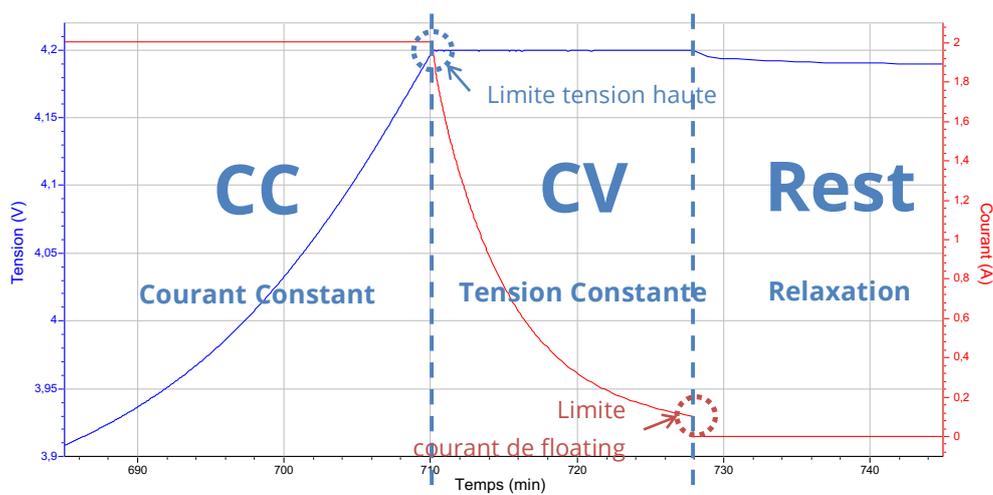


Figure 1-15. Illustration d'une mesure CC-CV (Constant Current-Constant Voltage) sur la fin d'une charge d'une cellule C/NMC.

Dans un souci de compréhension, il est fréquent de parler de régime de charge ou de décharge (C-Rate) noté **C/n** (avec n entier, homogène à une heure), qui correspond à une sollicitation avec un courant égal au n-ième de la capacité nominale de la cellule. Par exemple, une cellule ayant une capacité de 2 Ah qui est chargée à C/10 signifie qu'un courant de $\frac{2 \text{ Ah}}{10 \text{ h}} = 0,2 \text{ A}$ sera appliqué et qu'il faudra par conséquent 10h pour charger entièrement la cellule.

Cependant, comme abordé au début de cette partie, en augmentant le régime de sollicitation, on accroît le courant passant dans la batterie ce qui rend plus importantes les surtensions : on s'écarte de l'OCV. On atteint de ce fait plus rapidement les limites de tension haute/basse, réduisant ainsi la valeur de capacité mesurée sur la charge/décharge. L'utilisation de très faibles régimes permet de se rapprocher d'un système quasi à l'équilibre (donc proche de l'OCV) et donc d'effectuer une mesure de capacité sur toute la plage de fonctionnement de la cellule, au détriment d'un temps de cyclage important.

C.3. Evolution de l'OCV

C.3.1. Reconstruction à partir de C-Rates

Nous avons vu que les C-Rates à faible courant permettaient de minimiser les surtensions et se rapprocher d'un OCV mais nécessitaient un temps de cyclage important.

Afin de réduire la durée des tests, il est également possible de reconstruire un OCV à partir de plusieurs C-Rates plus rapides [DUB11]. En effet, en utilisant la tension mesurée à différents régimes de courant (inférieurs à $C/2$, au-delà, les phénomènes de transfert de charge et de transport de matière deviennent limitant), il est possible de calculer à l'aide d'une régression linéaire la tension à vide (OCV) telle que :

$$U = U_0 + R \times I \quad \text{Eq. 8}$$

où U est la tension mesurée, R les résistances et I le courant à laquelle la mesure est effectuée.

C.3.2. PITT & GITT

Les techniques de PITT et GITT (Potentiostatic et Galvatostatic Intermittent Titration Technique) permettent aussi de mesurer une tension à vide en parcourant la plage de tension de la cellule avec des périodes de relaxation interposées entre chaque pas de tension/courant. Plus le nombre de pas est grand et le temps de relaxation important, plus on se rapproche d'un état quasi-statique (à l'équilibre). Ces techniques peuvent permettre un gain de temps par rapport à des mesures à très faibles courants constants.

Ainsi, le GITT permet de mesurer au plus près la tension à vide grâce au pilotage du courant et où la fin de la relaxation est déclenchée lorsque la variation de courant atteint une valeur limite. Toutefois, la principale utilité de cette technique est l'estimation du coefficient de diffusion du lithium, en émettant l'hypothèse d'une diffusion du lithium dans le matériau d'insertion obéissant à la loi de Fick [PRO02, IDE08].

Le PITT quant à lui, consiste en un escalier de potentiel où la relaxation est généralement moins longue qu'en GITT ce qui rend cette méthode d'analyse plus rapide.

C.3.3. Tension différentielle & Capacité incrémentale

La méthode d'identification de l'origine de la perte de capacité via l'étude de la tension différentielle a été testée avec une série de cellules C/LFP vieilles selon différentes conditions à 75 °C durant un stage IFPEN. Cette température est au-delà des spécifications du constructeur (60 °C max) mais a été calculée afin que les batteries perdent environ 40 % de leur capacité initiale en moins de 3 mois. Ainsi, on espère déclencher des mécanismes de vieillissement différents en fonction des conditions opératoires et dans un laps de temps relativement court (un peu moins de 2 mois) afin de tester la méthode de traitement de la tension différentielle.

Les mesures à l'OCV permettent d'obtenir une bonne valeur de la capacité, comparable à différents stades de vieillissement. Cependant, la capacité mesurée correspond au système global sans indication sur la capacité des électrodes ou la stœchiométrie de la cellule. Des traitements mathématiques de ces courbes d'OCV permettent toutefois de remonter à des informations sur chacune des électrodes, en identifiant les paliers d'insertion du lithium caractéristiques d'une électrode, notamment celle de la négative dans le cas d'une électrode négative de carbone [KAS12, DUB06, DUB09, SAF11]. Il s'agit de la capacité incrémentale et la tension différentielle.

Capacité Incrémentale

Cette représentation est obtenue en traçant la variation de capacité dQ pour un pas de tension dU défini, en fonction de la tension U :

$$\frac{dQ}{dU} = f(U) \quad \text{Eq. 9}$$

Dans le cas d'un élément C/LFP, le tracé de la capacité incrémentale est constitué de trois pics (en charge ainsi qu'en décharge), chacun des pics correspondant à l'intercalation/désintercalation des ions lithium dans l'électrode négative en graphite, convolué avec un large plateau correspondant à la transformation de phase à l'électrode positive. Ainsi, un pic peut être assimilé à un plateau d'insertion du graphite au sein de l'électrode négative (Figure 1-16).

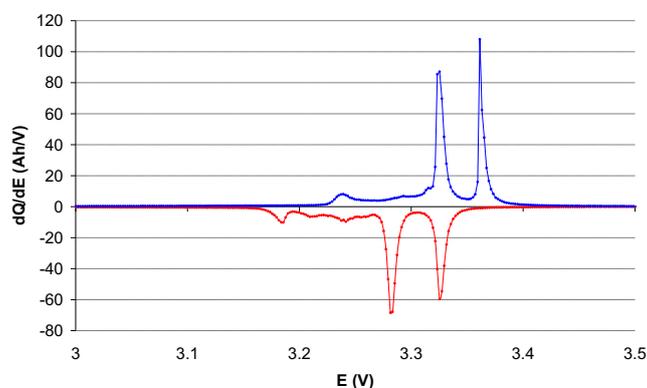


Figure 1-16. Capacité incrémentale d'un élément LFP obtenue à partir d'une mesure de PITT

L'origine des pertes de capacité dans les batteries à base de LiFePO_4 peut alors être déterminée à partir de cette représentation, comme décrit par une étude de Dubarry et Liaw [DUB09] où des essais de cyclage ont été réalisés à différents régimes allant de C/5 à C/2. Il a été montré qu'une perte de lithium cyclable entraîne une diminution non proportionnelle et successive des pics à partir des potentiels les plus élevés, jusqu'à leur disparition, alors qu'une perte de matière active entraîne une diminution proportionnelle de l'intensité des pics. Par ailleurs, un décalage des pics montre une augmentation de la résistance.

Tension Différentielle

L'autre outil d'interprétation des courbes d'OCV permettant de mettre en évidence ces paliers est celle de la tension différentielle où la dérivée du potentiel U par rapport au taux d'insertion du lithium x dans l'électrode négative est tracée en fonction de x :

$$\frac{dU}{dx} = f(x) \quad \text{Eq. 10}$$

Comme décrit dans le Chapitre 1 une électrode positive LFP passe d'un état lithié à un état délithié par transition de phase. Il n'y a donc qu'un seul palier de tension durant l'insertion/l'extraction du lithium dans l'électrode (Figure 1-17a).

Pour l'électrode négative, chaque pic représente une transition entre deux phases Li_xC_6 , ou deux plateaux d'insertion du lithium dans le graphite (Figure 1-17b). On peut alors distinguer 3 zones [KAS12] : Q_A , Q_B , Q_C . Une perte de lithium cyclable devrait se traduire par une diminution de la zone Q_C , puisque délimitée par le dernier stade d'insertion. Autrement dit, la quantité de lithium disponible n'est pas suffisante pour finir de remplir les derniers stades. Une perte de matière active se traduirait par une diminution de toutes les zones simultanément, comme expliqué en fin de partie B.3.

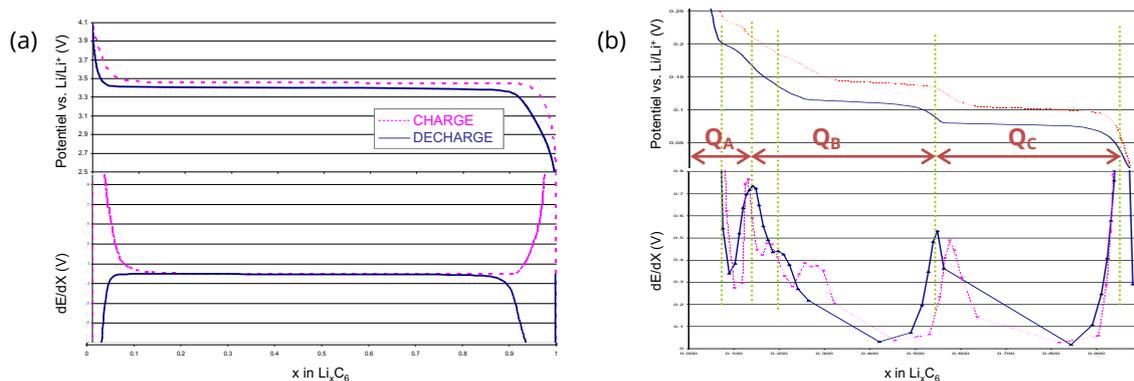


Figure 1-17. Courbe de potentiel de l'électrode positive (a) et l'électrode négative (b) comparée à leur tension différentielle respective.

Le traitement des courbes de tension à vide via ces calculs de dérivées permet de remonter à l'origine de la perte de capacité : une perte de lithium cyclable, ou une perte de matière active. Ces méthodes pourraient donc être utilisées pour identifier les différents mécanismes intervenant dans le vieillissement, en recoupant ces résultats avec la recherche bibliographique de début de thèse qui a permis de relier les différents mécanismes à leurs conséquences sur l'évolution de la capacité de la batterie.

C.4. Sollicitations et vieillissement

Afin d'identifier les différents mécanismes opérant durant la sollicitation de la batterie, il faut être en mesure de la faire vieillir correctement.

Les sollicitations les plus simples consistent en des cycles de charges et décharges à régime et température fixée. Ce mode de vieillissement a été utilisé dans les travaux de Wang et al. [WAN11] où une très large gamme de conditions de vieillissement a été étudiée pour des cellules C/LFP. Les sollicitations consistent en une charge à courant constant (C/2 ou 2C suivant les conditions) jusqu'à la tension limite de charge (3,6 V) puis à un maintien de la tension jusqu'à ce que le courant de charge passe en dessous de 0,1 A. Cette méthode de charge, appelée CCCV pour Constant Current/Constant Voltage, permet de recharger la batterie à la tension désirée en limitant le phénomène de relaxation après la charge (on est en effet plus proche de la tension à vide de la cellule). S'en suit une décharge plus ou moins complètes (d'une profondeur, ou DOD, de 10 % à 90 %) à différentes températures (-30, 0, 15, 25, 45 et 60°C) et à différents régimes (C/2, 2C 6C et 10C).

Les résultats de l'étude montrent par exemple un vieillissement (perte de capacité) s'accroissant avec le temps et la température (Figure 1-18a), alors que le DOD n'a qu'un faible impact (Figure 1-18b).

Ainsi, ce mode de sollicitation permet d'étudier l'influence des conditions de cyclage (température, régime et profondeur de décharge) sur la perte de capacité des cellules.

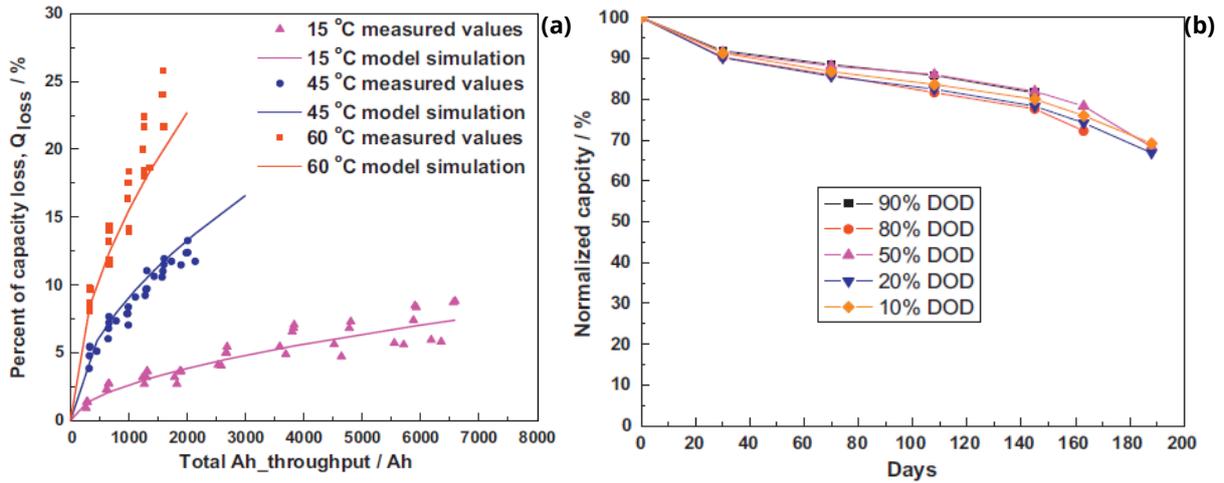


Figure 1-18. Perte de capacité de cellule C/LFP de 2 Ah après (a) des cycles de charge/décharge à différentes températures, profondeur de décharge (DOD) et à un régime de C/2 et (b) des cycles à 60°C, C/2 et différents DOD. [WAN11]

Ecker *et al.* [ECK14], ont complété leur plan d'expérience en introduisant des cyclages sur différentes plages de SOC, et observent ainsi l'influence du cyclage sur un total de 20 zones de différentes amplitudes (Figure 1-19).

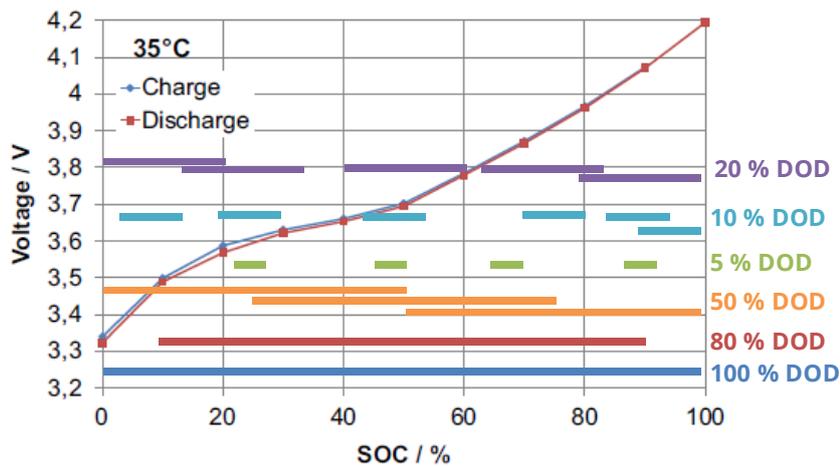


Figure 1-19. Conditions opératoires en cyclage utilisées dans l'étude de Ecker *et al.* [ECK14]

Les résultats de leurs travaux ont montré que la zone de cyclage a un impact particulier sur les pertes de capacité. Outre les sollicitations à haut SOC qui endommagent davantage la cellule, celles cyclées sur des zones correspondant aux transitions de phase d'intercalation du lithium dans le graphite semblent perdre plus de capacité (Figure 1-20). Ceci est expliqué par les contraintes mécaniques liées à l'insertion du lithium dans le graphite qui sont plus importantes au niveau de ces changements de phase [SET12].

1.C. Méthodes d'identification des mécanismes

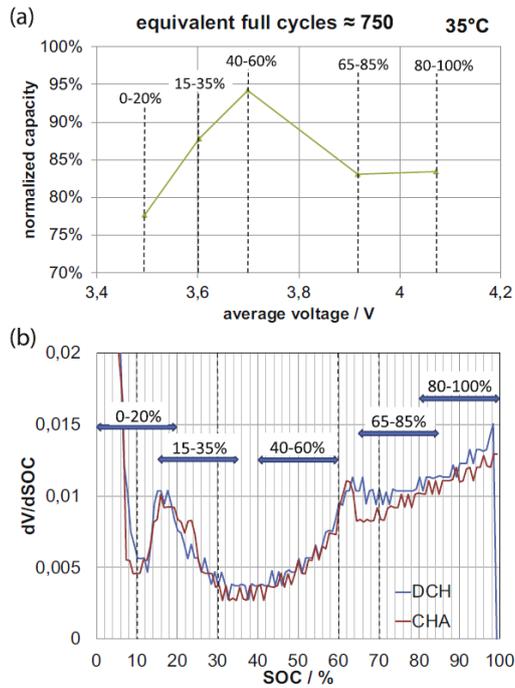


Figure 1-20. (a) Evolution de la capacité après environ 750 cycles à 1C, 35 °C et sur différentes zones de SOC. (b) Tension différentielle en charge (rouge) et décharge (bleu) mettant en évidence les transitions de phase d'insertion du lithium dans le graphite par des pics et les zones de cyclages correspondantes au premier graphique. [ECK14]

Suivant les modes de sollicitation, différents mécanismes de vieillissement peuvent être déclenchés. Bien que certaines méthodes d'identification telle que l'étude de la tension différentielle permet de remonter d'un point de vue qualitatif à l'origine de la perte de capacité, les analyses post-mortem de chacune des électrodes est essentielles pour déterminer quel a été le mode de vieillissement prépondérant.

D. Modèle de vieillissement électrochimique développé à IFPEN

Nous avons vu les différents mécanismes de vieillissement intervenant au sein des batteries Li-ion et les méthodes pour les identifier, dans l'optique de consolider le modèle électrochimique déjà existant en intégrant de nouveaux mécanismes. Nous détaillerons dans cette section, le besoin de modéliser le comportement et le vieillissement d'une batterie Li-ion ainsi que la structure du modèle utilisé pour ces travaux de thèse, ayant été développé lors d'une précédente thèse.

D.1. Définition du besoin de modéliser

Au vue de la diversité des matériaux d'électrodes des systèmes de stockage d'énergie Li-ion et des nombreux mécanismes de vieillissement intervenant au fil du temps, il est primordial pour les constructeurs automobile d'avoir recours à la simulation des performances et du vieillissement de leur batterie afin de satisfaire le cahier des charges du véhicule et, *in fine*, satisfaire le client. L'estimation du vieillissement passe par la prédiction de l'évolution des caractéristiques de la batterie (résistance interne, capacité, ...) via des modèles plus ou moins complexes. Ces modèles doivent permettre de simuler le comportement d'une batterie suivant différentes conditions opératoires, et avec un temps de calcul réduit.

On distingue généralement deux grandes catégories de modèle du comportement d'une batterie Li-ion :

- des modèles à circuit électrique équivalent [DUB07], constitués d'éléments électriques (résistances, condensateurs, en série et en parallèle) qui vise à reproduire la dynamique du comportement d'une batterie. On définit le plus souvent ces éléments à partir des spectres d'impédance électrochimique obtenus expérimentalement.
- des modèles électrochimiques [DOY95, NEW04], fondés sur la mise en équation des différents phénomènes physico-chimiques qui ont lieu à l'échelle micro/mésoscopique dans la batterie.

Dans le cadre de la thèse, nous partirons du modèle électrochimique simplifié déjà développé au sein d'IFPEN [PRA12] qui a fait l'objet d'une précédente thèse. Le modèle simplifié présente de nombreux intérêts par rapport au modèle de référence purement électrochimique. Reposant sur une approche de type Single Particle (SP) [SAN06], des hypothèses de l'Average Model (AM) de Di Domenico et al. [DI 10] ont été reprises en plus d'une discrétisation de l'électrolyte de façon à considérer une distribution de concentration en lithium. L'intérêt majeur est un gain conséquent en termes de temps de calcul tout en gardant une très bonne robustesse dans la simulation des phénomènes physiques, et de leur manifestation à l'échelle macroscopique.

D.2. Phénomènes de transport

Dans cette approche simplifiée, la batterie Li-ion est modélisée comme une superposition des trois milieux poreux solides que représentent l'électrode négative, le séparateur et l'électrode positive (Figure 1-21). La phase liquide électrolytique imbibe les porosités de chacun des trois milieux.

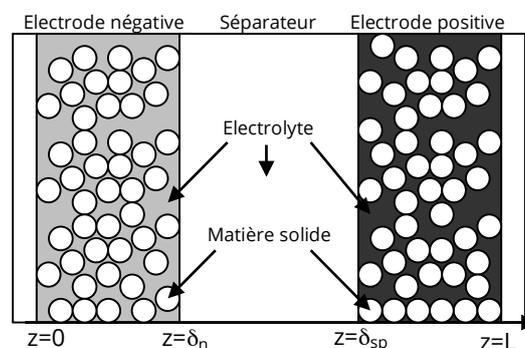


Figure 1-21. Représentation schématique 1D (direction z) d'un modèle de cellule électrochimique. [PRA12]

En outre, chacune des électrodes contient une unique particule de matière active sphérique de rayon constant, dont les propriétés correspondent aux propriétés moyennées de la distribution de particule du cas réel. La variation de volume durant l'insertion et l'extraction du lithium dans la matière active est donc négligée. La diffusion du lithium dans la particule est prise comme unidirectionnelle, selon l'axe radial. Enfin, le système est considéré comme étant à l'équilibre à l'état initial.

Du fait de la présence d'espèce chargée (Li^+ et PF_6^-), les équations traduisant du transport de ces espèces sont couplées à des équations de transport de charge.

La Figure 1-22 illustre ces différents phénomènes de transport durant une charge où les ions lithium sont transportés jusqu'à l'électrode négative où ils s'inséreront.

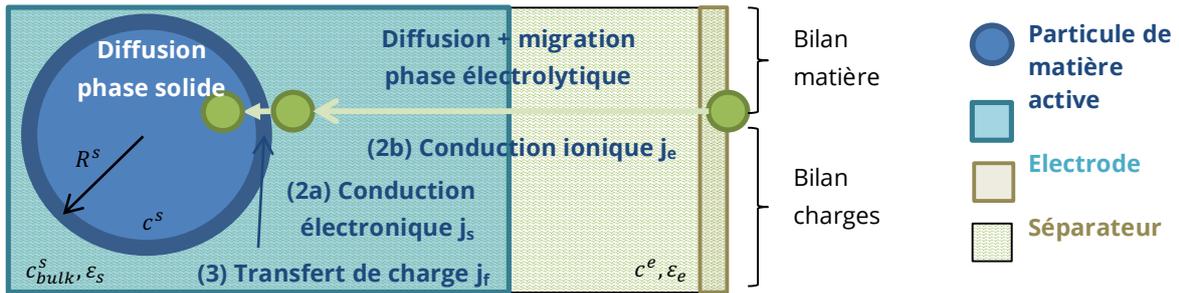


Figure 1-22. Schéma des différents mécanismes de transport intervenant dans une réaction de charge

D.2.1. Transport de matière

Dans la phase électrolytique

Les hypothèses prises dans le modèle concernant le transport dans la phase électrolytique sont :

- L'absence de transport de matière par convection
- Les transports de matière sont unidirectionnels selon l'axe z (Figure 1-21)
- L'électrolyte est électriquement neutre

Dans le cas d'une migration sous un gradient de potentiel électrochimique $\tilde{\mu}_i$, le flux de matière de l'espèce i s'exprimera, sous l'hypothèse d'une vitesse d'écoulement nulle et d'une solution suffisamment diluée de concentration c_i , par :

$$\vec{j}_i = -\frac{c_i D_i}{RT} \overrightarrow{\text{grad}} \tilde{\mu}_i \quad \text{Eq. 11}$$

où D_i est le coefficient de diffusion de l'espèce, R la constante des gaz parfaits et T la température.

Le potentiel électrochimique s'exprime quant à lui en fonction du potentiel chimique μ_i^0 et de la concentration c_i de l'espèce i , et du potentiel électrostatique ϕ_e de la phase électrolytique tel que :

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i^0 + RT \ln(c_i) + z_i F \phi_e \quad \text{Eq. 12}$$

avec z_i le nombre charge de l'espèce et F la constante de Faraday.

Sous l'hypothèse d'un transport unidirectionnel selon l'axe z et l'expression du potentiel électrochimique (Eq. 45), le flux j_i s'écrit :

$$j_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial z} - \frac{c_i D_i z_i F}{RT} \frac{\partial \phi_e}{\partial z} \quad \text{Eq. 13}$$

avec le premier terme traduisant du transport par diffusion et le second du transport par migration.

Dans notre cas, puisque le transport de matière concerne aussi bien les cations (Li^+) que les anions (PF_6^-), nous avons deux flux à calculer. L'hypothèse d'électroneutralité donne par ailleurs $c_{\text{Li}^+} = c_{\text{PF}_6^-} = c_e$ d'où :

$$j_{\text{Li}^+} = -D_{\text{Li}^+} \frac{\partial c_e}{\partial z} - \frac{c_e D_{\text{Li}^+} F}{RT} \frac{\partial \phi_e}{\partial z} \quad \text{Eq. 14}$$

$$j_{\text{PF}_6^-} = -D_{\text{PF}_6^-} \frac{\partial c_e}{\partial z} + \frac{c_e D_{\text{PF}_6^-} F}{RT} \frac{\partial \phi_e}{\partial z}$$

Le flux total, somme de celui des deux espèces de l'électrolyte s'écrit alors :

$$J^e = -(D_{\text{Li}^+} + D_{\text{PF}_6^-}) \frac{\partial c_e}{\partial z} - \frac{c_e (D_{\text{Li}^+} - D_{\text{PF}_6^-}) F}{RT} \frac{\partial \phi_e}{\partial z} \quad \text{Eq. 15}$$

L'application de la seconde loi de Fick permet de dresser un bilan des masses (Eq. 16). La notion de concentration effective est introduite ici par le terme ε^e qui correspond à la porosité de l'électrode (ou fraction volumique de l'électrolyte) remplie par la phase électrolytique.

$$\frac{\partial}{\partial t} \varepsilon^e c_e + \frac{\partial j_{\text{Li}^+}}{\partial z} = \frac{j^f}{F} \quad \text{Eq. 16}$$

Pour les ions Li^+ , un transport au sein de l'électrolyte et à l'interface électrolyte/matière active où le transfert de charge j_f (détaillé plus loin) s'opère :

$$\frac{\partial}{\partial t} \varepsilon^e c_e = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{\text{Li}^+} \frac{\partial c_e}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{c_e D_{\text{Li}^+} F}{RT} \frac{\partial \phi_e}{\partial z} \right) + \frac{j^f}{F} \quad \text{Eq. 17}$$

Pour les ions PF_6^- , il s'agit d'un transport au sein de l'électrolyte, dans le sens inverse (Eq. 18) :

$$\frac{\partial}{\partial t} \varepsilon^e c_e + \frac{\partial j_{\text{PF}_6^-}}{\partial z} = 0$$

soit,

$$\frac{\partial}{\partial t} \varepsilon^e c_e = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{\text{PF}_6^-} \frac{\partial c_e}{\partial z} \right) - \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{c_e D_{\text{PF}_6^-} F}{RT} \frac{\partial \phi_e}{\partial z} \right) \quad \text{Eq. 18}$$

En combinant les deux équations précédentes, et en définissant un coefficient de diffusion D_{eff} du solvant (lithium + sel) on obtient :

$$0 = \frac{\partial}{\partial z} \left((D_{\text{Li}^+} - D_{\text{PF}_6^-}) \frac{\partial c_e}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{c_e (D_{\text{Li}^+} + D_{\text{PF}_6^-}) F}{RT} \frac{\partial \phi_e}{\partial z} \right) + \frac{j^f}{F} \quad \text{Eq. 19}$$

ou en réorganisant :

$$\frac{F}{RT} \frac{\partial}{\partial z} \left(c_e \frac{\partial \phi_e}{\partial z} \right) = - \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{(D_{\text{Li}^+} - D_{\text{PF}_6^-}) \partial c_e}{(D_{\text{Li}^+} + D_{\text{PF}_6^-}) \partial z} \right) - \frac{j^f}{F(D_{\text{Li}^+} + D_{\text{PF}_6^-})} \quad \text{Eq. 20}$$

En remplaçant cette expression dans l'équation de j_{Li^+} on a :

$$\frac{\partial}{\partial t} \varepsilon^e c_e = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{\text{Li}^+} \frac{\partial c_e}{\partial z} \right) + D_{\text{Li}^+} \left(- \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{(D_{\text{Li}^+} - D_{\text{PF}_6^-}) \partial c_e}{(D_{\text{Li}^+} + D_{\text{PF}_6^-}) \partial z} \right) - \frac{j^f}{F(D_{\text{Li}^+} + D_{\text{PF}_6^-})} \right) + \frac{j^f}{F} \quad \text{Eq. 21}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \varepsilon^e c_e = D_{\text{Li}^+} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial c_e}{\partial z} \right) - D_{\text{Li}^+} \frac{(D_{\text{Li}^+} - D_{\text{PF}_6^-})}{(D_{\text{Li}^+} + D_{\text{PF}_6^-})} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial c_e}{\partial z} \right) - D_{\text{Li}^+} \frac{j^f}{F(D_{\text{Li}^+} + D_{\text{PF}_6^-})} + \frac{j^f}{F}$$

$$\varepsilon_e \frac{\partial}{\partial t} c_e = \frac{2D_{Li^+} D_{PF_6^-}}{(D_{Li^+} + D_{PF_6^-})} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial c_e}{\partial z} \right) + \left(1 - \frac{D_{Li^+}}{D_{Li^+} + D_{PF_6^-}} \right) \frac{j^f}{F}$$

Enfin, en introduisant le nombre de transport d'espèce $t_+ = \frac{D_{Li^+}}{D_{Li^+} + D_{PF_6^-}}$ et le coefficient de diffusion de l'électrolyte (lithium + sel) $D_e = \frac{2D_{Li^+} D_{PF_6^-}}{(D_{Li^+} + D_{PF_6^-})}$ on obtient l'Eq. 45 du Tableau 1-2.

Les conditions limites associée à cette équation sont liées à l'hypothèse où il n'y a pas de migration dans le collecteur de courant, à $z=0$ (électrode négative) et $z=L$ (électrode positive).

Dans la matière active solide

Enfin, une fois le lithium au sein de la matière active, il va migrer jusqu'au cœur de la particule unique. L'hypothèse de particule unique sphérique permet de rapporter les phénomènes de diffusion au sein des électrodes à une dimension radiale r .

Partant de la première loi de Fick, on exprime la densité de courant j^D du lithium liée à sa diffusion dans la matière active, selon le coefficient de diffusion D^s et sa concentration c_s dans la phase solide par :

$$j^D = -D^s \times \overrightarrow{\text{grad}} c_s \quad \text{Eq. 22}$$

La seconde loi de Fick permet d'exprimer le bilan de masse, en prenant compte de la symétrie sphérique, repris par l'Eq. 44 du Tableau 1-2.

Deux conditions aux limites sont définies pour traduire d'une part le flux de diffusion nul au centre de la particule ($r = 0$) et d'autre part, à la surface de la particule ($r = R^s$), la densité de flux de diffusion égale à celui du transfert de charge j^f , défini précédemment.

D.2.2. Transport de charge

Puisque nos espèces migrantes sont porteuses de charge, un bilan des transports de charge doit être entrepris, tant dans la phase électrolytique que dans la phase solide.

Dans la phase électrolytique

Deux ions sont présents dans la phase électrolytique : les cations Li^+ et les anions PF_6^- . La forme locale de la loi d'ohm est alors décomposée en somme d'espèces présentes par :

$$\vec{j} = F \sum_k c_i z_i u_i \vec{E} \quad \text{Eq. 23}$$

où u_i est la mobilité de l'espèce i et \vec{E} le vecteur champ électrique qui s'écrit selon l'axe z et dans le cas d'une réaction électrochimique :

$$E = -\frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial z} \quad \text{Eq. 24}$$

En reprenant l'expression du potentiel électrochimique $\tilde{\mu}_i$ de l'Eq. 12 appliqué sur l'axe z , on a :

$$j^e(z) = -F \sum_i c_i z_i u_i \frac{\partial}{\partial z} (\mu_i^0 + RT \ln(c_i) + z_i F \phi_e) \quad \text{Eq. 25}$$

soit

$$j^e(z) = -FRT \sum_i z_i c_i u_i \frac{\partial \ln(c_i)}{\partial z} - F^2 \sum_i z_i^2 c_i u_i \frac{\partial \phi_e}{\partial z} \quad \text{Eq. 26}$$

En posant $\kappa_e = F^2 \sum_i z_i^2 c_i u_i$ correspondant à la conductivité totale de l'électrolyte, l'équation devient alors :

$$j^e(z) = -F \sum_i c_i z_i u_i RT \frac{\partial \ln(c_i)}{\partial z} - \kappa_e \frac{\partial \phi_e}{\partial z} \quad \text{Eq. 27}$$

La relation de Nerst-Einstein, appliquée à des solutions suffisamment diluées, permet d'introduire le coefficient de diffusion des espèces $D_i = RT u_i$, soit :

$$j^e(z) = -F \sum_i c_i z_i D_i \frac{\partial \ln(c_i)}{\partial z} - \kappa_e \frac{\partial \phi_e}{\partial z} \quad \text{Eq. 28}$$

En développant l'équation pour nos deux espèces Li^+ et PF_6^- et en utilisant l'hypothèse d'électroneutralité de l'électrolyte qui donne $c_{\text{Li}^+} = c_{\text{PF}_6^-} = c_e$, on obtient :

$$j^e(z) = -F c_e (D_{\text{Li}^+} - D_{\text{PF}_6^-}) \frac{\partial \ln(c_e)}{\partial z} - \kappa_e \frac{\partial \phi_e}{\partial z} \quad \text{Eq. 29}$$

La loi de conservation des charges donne :

$$\frac{\partial j^e(z)}{\partial z} - j_f(z) = 0 \quad \text{Eq. 30}$$

d'où en injectant l'Eq. 29, on obtient l'Eq. 47 du Tableau 1-2. Les conditions limites associées à cette équation stipulent que flux de la phase électrolytique est nulle à l'extrémité de l'électrode négative ($z=0$) et positive ($z=L$).

Dans la matière active solide

Dans chacune des électrodes, le courant est porté par la composante ionique j^e des ions Li^+ et la composante électronique j^s des électrons. Dans le séparateur, au contraire, n'intervient qu'une densité de courant ionique du fait de son caractère isolant électrique.

Nous avons vu dans la partie A.2 que les électrodes étaient composées de liant permettant d'assurer la conductivité électronique. Cette conduction est supposée unidirectionnelle, selon l'axe z , et la densité de courant j^s qui en résulte s'exprime à partir de la loi d'Ohm appliquée à une réaction électrochimique dont ϕ_s est le potentiel électrostatique :

$$j^s(z) = -\sigma_{eff} \frac{\partial \phi_s}{\partial z} \quad \text{Eq. 31}$$

où σ_{eff} est la conductivité effective définie par la conductivité de la phase solide σ_s et la fraction volumique d'électrolyte ε^e :

$$\sigma_{eff} = (1 - \varepsilon^e) \sigma_s \quad \text{Eq. 32}$$

La loi de conservation donne une charge électrique constante, exprimée :

$$\frac{\partial j^s(z)}{\partial z} = -j_f(z) \quad \text{Eq. 33}$$

Un bilan des charges en phase solide permet d'obtenir l'Eq. 46 du Tableau 1-2.

Les deux conditions limites de cette équation traduisent le fait que :

- les collecteurs de courant sont des conducteurs purement électroniques. Ainsi, au contact électrode/collecteurs ($z=0$ pour la négative et $z=L$ pour la positive, cf. Figure 1-21), la densité de courant $j^s = I/A$
- il n'y a pas de conduction électronique à l'interface électrode/séparateur ($z=\delta_n$ et $z=\delta_p$) : $j^s = 0$

D.2.3. Cinétique de transfert de charge

Une fois les ions Li^+ migrés jusqu'à la surface de la particule d'électrode, la réaction de transfert de charge s'opère, correspondant à l'insertion et à l'extraction du lithium dans la matière active. Elle est gouvernée par la loi cinétique de Butler-Volmer qui relie la densité de courant j_f aux surtensions η :

$$j^f = a^s i_0 \left(\exp\left(\frac{\alpha_{ox} F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_{red} F}{RT} \eta\right) \right) \quad \text{Eq. 34}$$

où i_0 est la densité de courant d'échange et a^s la surface d'échange active définie, pour le cas d'une particule sphérique, par :

$$a^s = \frac{S_{active}}{V_{sphere}} = \frac{4\pi R^2 \varepsilon^s}{\frac{4}{3}\pi R^3} = \frac{3\varepsilon^s}{R} \quad \text{Eq. 35}$$

avec ε^s la fraction volumique de matière active.

L'hypothèse d'une symétrie du transfert de charge induit une égalité des coefficients α_{ox} et α_{red} tous deux égaux à $\alpha = 1/2$, ce qui donne au final l'Eq. 48 pour chacune des électrodes.

D.3. Tension et état de charge de la batterie

L'une des principales grandeurs de sortie du modèle est la tension de la batterie. Il faut donc être en mesure d'exprimer cette tension en fonction des phénomènes de transport décrits précédemment. L'approche retenue est celle décrite par Di Domenico et al. [DI 10] où la tension est exprimée par la différence des potentiels (ϕ_s) de l'électrode positive ($z = L$) et de l'électrode négative ($z = 0$) exprimés chacun par la somme du potentiel thermodynamique U , du potentiel de l'électrolyte ϕ_e et des surtensions η telle que :

$$V(t) = \phi_s(L) - \phi_s(0) = \left(U_p(\theta_p^b) + \bar{\eta}_p + \phi_e(L) \right) - \left(U_n(\theta_n^b) + \bar{\eta}_n + \phi_e(0) \right) \quad \text{Eq. 36}$$

D.3.1. Potentiels d'électrode

Les potentiels d'électrode ϕ_s correspondent à des équations mathématiques identifiées à partir de courbes de charge et décharge expérimentales. Ils sont donc dépendants de l'état de charge (θ^b) de chacune des électrodes exprimé et en fonction des concentrations en lithium c_b^s au centre de chacune de leur particule :

$$\theta_p^b = \frac{c_{b,p}^s}{c_{max,p}^s} \quad \theta_n^b = \frac{c_{b,n}^s}{c_{max,n}^s} \quad \text{Eq. 37}$$

avec $c_{max,p}^s$ et $c_{max,n}^s$ les concentrations maximales en lithium dans l'électrode positive et l'électrode négative.

D.3.2. Surtensions d'électrode

Pour exprimer les surtensions d'électrode, l'approche de Bergveld et al. [BER02] qui consiste à exprimer les surtensions en une composante cinétique ($\bar{\eta}^k$) et une composante diffusionnelle ($\bar{\eta}^{diff}$) a été adoptée :

$$\bar{\eta}_n = \bar{\eta}_n^k + \bar{\eta}_n^{diff} \quad \bar{\eta}_p = \bar{\eta}_p^k + \bar{\eta}_p^{diff} \quad \text{Eq. 38}$$

Dans un premier temps, la composante cinétique de la surtension, fonction du courant, est exprimée à partir de l'Eq. 48, où les coefficients de transfert de charge sont pris égaux à $\alpha = 0,5$ de façon à considérer l'hypothèse de la symétrie du transfert de charge des deux électrodes. On obtient alors une surtension cinétique décrite par l'Eq. 50 où :

$$\xi_n = \frac{\bar{J}_n^f}{2a_n^s i_n^0} \quad \xi_p = \frac{\bar{J}_p^f}{2a_p^s i_p^0} \quad \text{Eq. 39}$$

En intégrant l'équation des \bar{J}^f sur l'épaisseur δ de chacune des électrodes, avec l'hypothèse d'une densité de courant d'échange i^0 constante on obtient :

$$\xi_n = \frac{R_n^s}{6\varepsilon_n^s i_n^0 A \delta_n} I \quad \xi_p = \frac{R_p^s}{6\varepsilon_p^s i_p^0 A \delta_p} I \quad \text{Eq. 40}$$

Dans un second temps, la surtension liée au transport d'espèces est exprimée dans la partie électrolytique et dans la partie solide. Dans la phase électrolytique, la surtension est obtenue par la différence de potentiel de cette phase à l'extrémité de chaque électrode. En intégrant l'Eq. 30, on exprime le potentiel de l'électrolyte ϕ_e en fonction de z par :

$$\phi_e(z) = \phi_e(0) + (1 - t_+) \frac{2RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{c_e(z)}{c_e(0)} + \frac{I}{2A \delta_p \kappa_p^{eff}} (L - z)^2 - \frac{I}{2A} \left(\frac{\delta_n}{\kappa_n^{eff}} + 2 \frac{\delta_{sep}}{\kappa_{sep}^{eff}} + \frac{\delta_p}{\kappa_p^{eff}} \right) \quad \text{Eq. 41}$$

où κ^{eff} sont les conductivités effectives fonction de la concentration en lithium c_e , des fractions volumiques de l'électrolyte ε^e et de la matière inerte ε^f (tels que les liant et percolant) ainsi que du l'indice de Bruggman *Brugg* :

$$\begin{aligned} \kappa_n^{eff} &= \kappa(\varepsilon_n^e)^{Brugg} = \kappa(1 - \varepsilon_n^f - \varepsilon_n^s)^{Brugg} \quad , \text{pour l'électrode négative} \\ \kappa_{sep}^{eff} &= \kappa(\varepsilon_{sep}^e)^{Brugg} = \kappa(1 - \varepsilon_{sep}^s)^{Brugg} \quad , \text{pour le séparateur} \\ \kappa_p^{eff} &= \kappa(\varepsilon_p^e)^{Brugg} = \kappa(1 - \varepsilon_p^f - \varepsilon_p^s)^{Brugg} \quad , \text{pour l'électrode positive} \end{aligned} \quad \text{Eq. 42}$$

En appliquant à $z = L$, on calcule la différence de potentiel de l'électrolyte entre les deux électrodes $\phi_e(L) - \phi_e(0)$ et on exprime la surtension de transport d'espèce $\bar{\eta}_e^{mt}$ par l'Eq. 52, avec l'hypothèse d'une concentration constante de l'électrolyte suivant l'axe z .

Dans la phase solide, la contribution des phénomènes de migration est négligée, de sorte que seul le phénomène de diffusion créait une surtension, fonction des potentiels de chacune des électrodes tels que définis par l'Eq. 51.

En combinant les différentes équations décrites précédemment, l'Eq. 36 de la tension de la batterie donne l'Eq. 53.

D.3.3. Etat de charge de la batterie

L'état de charge (SOC) de la batterie est quant à lui défini par la concentration en lithium de l'électrode positive ou négative, comme par exemple :

$$SOC = 100 \times \frac{\theta_n^b - \theta_{n,0\%}^b}{\theta_{n,100\%}^b - \theta_{n,0\%}^b} \quad \text{Eq. 43}$$

où $\theta_{n,100\%}^b$ et $\theta_{n,0\%}^b$ correspondent à la concentration normalisée de l'électrode négative lorsqu'elle est respectivement pleinement chargée et déchargée.

Tableau 1-2. Tableau récapitulatif des équations du modèle électrochimique simplifié

		Conditions limites	Eq.
Conservation des espèces Li^+ en phase solide	$\frac{\partial}{\partial t} c^s - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D^s r^2 \frac{\partial}{\partial r} c^s \right) = 0$	$\frac{\partial}{\partial r} c^s \Big _{r=0} = 0$	Eq. 44
Conservation des espèces Li^+ en phase électrolytique	$\frac{\partial}{\partial t} \varepsilon^e c^e - \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{eff}^e \frac{\partial}{\partial z} c^e \right) - (1 - t_+) \frac{j_f}{F} = 0$	$-D^s \frac{\partial}{\partial r} c^s \Big _{r=R^s} = \frac{j_f}{\alpha^s F}$ $\frac{\partial}{\partial z} c^e \Big _{z=0} = \frac{\partial}{\partial z} c^e \Big _{z=L} = 0$	Eq. 45
Conservation des charges en phase solide	$\frac{\partial}{\partial z} \left(\sigma_{eff} \frac{\partial \phi_s}{\partial z} \right) - j_f(z) = 0$	$-\sigma_{eff} \frac{\partial \phi_s}{\partial z} \Big _{z=0} = -\sigma_{eff} \frac{\partial \phi_s}{\partial z} \Big _{z=L} = \frac{I}{A}$ $\frac{\partial \phi_s}{\partial z} \Big _{z=\delta_n} = \frac{\partial \phi_s}{\partial z} \Big _{z=\delta_p} = 0$	Eq. 46
Conservation des charges en phase électrolytique	$\frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa_{eff} \frac{\partial \phi_e}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa_D^{eff} \frac{\partial \ln c^e}{\partial z} \right) + j_f = 0$	$\frac{\partial \phi_e}{\partial z} \Big _{z=0} = \frac{\partial \phi_e}{\partial z} \Big _{z=L} = 0$	Eq. 47
Cinétiques électrochimiques	$j_f^n = \alpha_s^n i_0^n \left(\exp \left(\frac{\alpha \mathfrak{F}}{RT} \bar{\eta}_n^k \right) - \exp \left(-\frac{(1-\alpha) \mathfrak{F}}{RT} \bar{\eta}_n^k \right) \right)$ $j_f^p = \alpha_s^p i_0^p \left(\exp \left(\frac{\alpha \mathfrak{F}}{RT} \bar{\eta}_p^k \right) - \exp \left(-\frac{(1-\alpha) \mathfrak{F}}{RT} \bar{\eta}_p^k \right) \right)$ $i_0^n = k_0^n \cdot c_e^{\alpha_{ox,n}} (c_{n,max}^s - c_n^s)^{\alpha_{ox,n}} c_n^s \alpha_{ox,n}$ $i_0^p = k_0^p \cdot c_e^{\alpha_{ox,p}} (c_{p,max}^s - c_p^s)^{\alpha_{ox,p}} c_p^s \alpha_{ox,p}$		Eq. 48
Surtension d'électrode	$\bar{\eta}_n = \bar{\eta}_n^k + \bar{\eta}_n^{diff}$	$\bar{\eta}_p = \bar{\eta}_p^k + \bar{\eta}_p^{diff}$	Eq. 49
Surtension cinétique	$\bar{\eta}_n^k = \frac{2RT}{F} \ln \left(\xi_n + \sqrt{\xi_n^2 + 1} \right)$	$\bar{\eta}_p^k = \frac{2RT}{F} \ln \left(\xi_p + \sqrt{\xi_p^2 + 1} \right)$	Eq. 50
Surtension de diffusion dans les particules solides	$\bar{\eta}_n^{diff} = U_n(\theta_n^s) - U_n(\theta_n^b)$	$\bar{\eta}_p^{diff} = U_p(\theta_p^s) - U_p(\theta_p^b)$	Eq. 51
Surtension de transport de matière en phase électrolytique	$\bar{\eta}_e^{mt} = \phi_e(L) - \phi_e(0) = (1 - t_+) \frac{2RT}{F} \ln \frac{c^e(L)}{c^e(0)} - \frac{I}{2A} \left(\frac{\delta_n}{\kappa_n^{eff}} + 2 \frac{\delta_{sep}}{\kappa_{sep}^{eff}} + \frac{\delta_p}{\kappa_p^{eff}} \right)$		Eq. 52
Tension de la cellule	$V(t) = U_p \left(\frac{c_p^s}{c_{p,max}^s} \right) - U_n \left(\frac{c_n^s}{c_{n,max}^s} \right) + \frac{2RT}{F} \ln \left(\frac{-\frac{R_p^s}{6\varepsilon_p^s i_p^0 A \delta_p} I + \sqrt{\left(\frac{R_p^s}{6\varepsilon_p^s i_p^0 A \delta_p} I \right)^2 + 1}}{\frac{R_n^s}{6\varepsilon_n^s i_n^0 A \delta_n} I + \sqrt{\left(\frac{R_n^s}{6\varepsilon_n^s i_n^0 A \delta_n} I \right)^2 + 1}} \right) + (1 - t_+) \frac{2RT}{F} \ln \frac{c^e(L)}{c^e(0)} - \frac{I}{2A} \left(\frac{\delta_n}{\kappa_n^{eff}} + 2 \frac{\delta_{sep}}{\kappa_{sep}^{eff}} + \frac{\delta_p}{\kappa_p^{eff}} \right)$		Eq. 53

D.4. Phénomènes thermiques

Le modèle électrochimique (1D) a été couplé à un modèle thermique simplifié à paramètres localisés (0D) (Tableau 1-3) permettant de calculer l'évolution des températures de peau (Eq. 54, Eq. 55, Eq. 56) et de cœur (Eq. 57) lors des différentes phases de fonctionnement du système, selon les travaux de Forgez *et al.* [FOR10]. Ces équations mettent en jeu certains paramètres physiques tels que la masse de la cellule M_{cell} , sa capacité calorifique C_p ou encore ses dimensions (rayon r_{cell} , surface externe A_{cell}).

Le couplage entre modèle électrochimique et modèle thermique s'effectue en appliquant une loi de type Arrhenius aux différents facteurs cinétiques du transport de matière et de la cinétique électrochimique (Eq. 58) qui dépendent de la température.

Tableau 1-3. Equations du bilan d'énergie et du transfert de chaleur

Transfert de chaleur et Bilan d'énergie		Eq.
Bilan d'énergie	$\frac{d}{dt}T = \frac{1}{M_{cell}C_p}(\varphi_{gen} - \varphi_{tra})$	Eq. 54
Flux thermique généré pendant le fonctionnement	$\varphi_{gen} = -\left((V - (U_p - U_n))I + T \frac{d(U_p - U_n)}{dT} I \right)$ $\varphi_{gen} = -\left((V - (U_p - U_n)) + \frac{Td(U_p - U_n)}{dT} \right) \cdot I$	Eq. 55
Flux thermique transféré à l'environnement	$\varphi_{tra} = h_{conv}A_{cell}(T - T_{amb})$	Eq. 56
Calcul de la température de coeur du système	$T_{int} = T_{skin} \left(1 + \frac{h_{conv}A_{cell}}{\lambda_{cell}r_{cell}} \right) - T_{amb} \frac{h_{conv}A_{cell}}{\lambda_{cell}r_{cell}}$	Eq. 57

Couplage entre le modèle électrochimique simplifié (1D) et le modèle thermique à paramètres localisés

Loi d'Arrhenius où Ψ correspond aux différents paramètres de transport de matière et de la cinétique électrochimique	$\Psi = \Psi_{ref} \exp\left(\frac{E_a(\Psi)}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right)$ <p>où R est la constante des gaz parfaits</p>	Eq. 58
---	---	--------

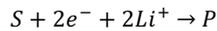
D.5. Vieillissement

Puisque les caractéristiques d'une batterie Li-ion sont amenées à évoluer au cours de son utilisation, le modèle nominal doit être complété d'un modèle de vieillissement, capable de prédire les principaux paramètres internes de la cellule : la résistance et la capacité. On peut distinguer une nouvelle fois deux grandes classes :

- des modèles empiriques ou semi-empiriques [BRO01] qui se basent sur des résultats expérimentaux pour déterminer des lois mathématiques retranscrivant l'évolution des paramètres durant le vieillissement.
- les modèles physiques qui intègrent les mécanismes intervenant aux interfaces ou dans les matériaux d'électrodes. Ces modèles nécessitent de renseigner de nombreux paramètres physicochimiques de la batterie mais sont bien plus prédictifs et permettent de suivre le vieillissement d'un système en fonction des conditions d'usage. Une nouvelle calibration des paramètres permet, a priori, d'étendre le modèle à d'autres technologies de batterie Li-ion.

Le modèle électrochimique simplifié développé à IFPEN rentre dans cette seconde catégorie et intègre, en plus du comportement à l'état neuf présenté précédemment, une partie vieillissement qui prend en compte la perte de performances de la batterie au fil du temps et selon ses sollicitations.

D'après la littérature, la perte de lithium cyclable par la formation et accroissement de la SEI (cf. A.4) est le mécanisme prépondérant dans la première phase de perte de capacité d'une cellule Li-ion. Cette croissance de couche est traduite par un mécanisme de réduction du solvant (S) à la surface des particules de matière active de l'électrode négative simplifié par l'équation de réaction :



Cette réaction est supposée suivre une cinétique de Tafel, ce qui permet d'exprimer la densité de courant d'échange de la réaction i_s par l'Eq. 59 en fonction des caractéristiques de la SEI (épaisseur δ_{sei} et conductivité κ_{sei}), du potentiel de l'électrode négative ϕ_n^s et de la concentration en lithium du solvant à l'interface électrode/électrolyte c_{solv}^* . Dans l'équation, apparaissent également les paramètres cinétiques de la réaction tels que la constante cinétique k_f et le coefficient de transfert de charge β .

Un bilan de charge à l'interface donne une densité de courant totale i_t exprimée par la somme de la densité de courant de la réaction parasite i_s et celle de la réaction d'intercalation $i_{int} = j_n^f/a_n^s$ (Eq. 60)

Le transport des molécules de solvant à l'intérieur de la SEI, illustré sur la Figure 1-23, intervient par diffusion et convection, sous l'hypothèse d'une géométrie plane justifiée par la faible épaisseur de la SEI. L'Eq. 61 exprime la variation de concentration du solvant liée à ce transport en fonction de sa concentration c_{solv} et de son coefficient de diffusion D_{solv} . L'Eq. 62 permet de rendre compte de la croissance de la couche, dont la vitesse est proportionnelle à la densité de courant de la réaction parasite et fonction de la masse molaire M_{sei} et de la masse volumique ρ_{sei} de la SEI.

Les conditions limites associées à ces dernières équations stipulent que la concentration de l'électrolyte est constante et égale à c_{solv}^b à l'extérieur de la SEI et que la réaction de réduction du solvant s'opère à l'interface de la particule où $r = R_n^s$.

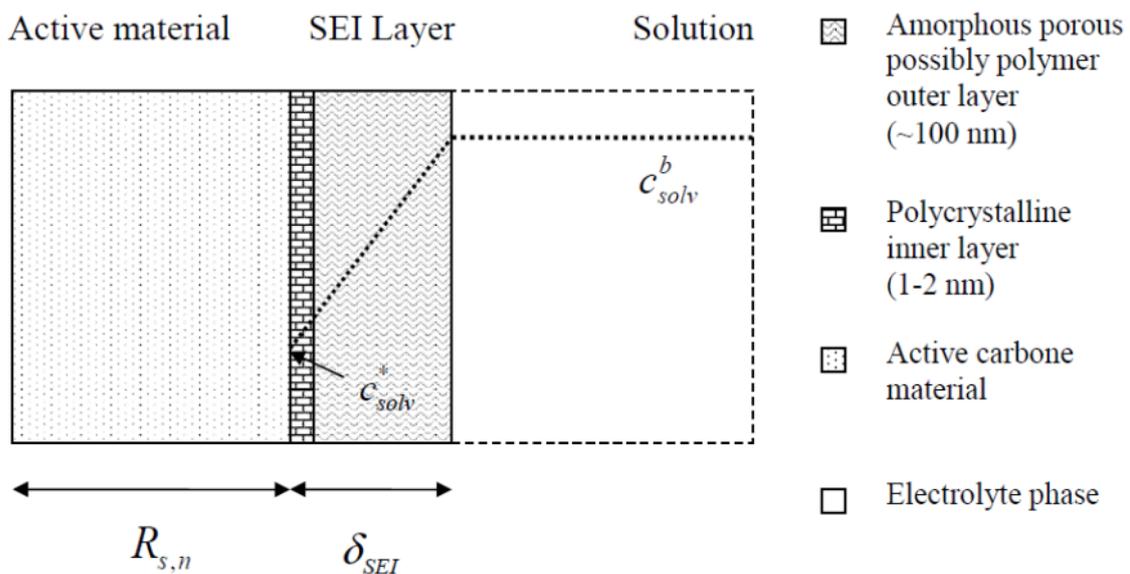


Figure 1-23. Représentation schématique de la croissance de la couche SEI [PRA13].

La croissance continue de la SEI va conduire à l'encrassement progressif de l'électrode jusqu'à une épaisseur critique de SEI où la porosité est entièrement bouchée, et où le système peut être considéré comme ayant atteint sa fin de vie.

Tableau 1-4. Equations pour le modèle de vieillissement.

Mécanisme de croissance de la SEI par diffusion du solvant		Eq.
Cinétique de Tafel pour la réaction de réduction du solvant	$i_s = -Fk_f c_{solv}^* \exp\left(-\frac{\beta F}{RT} \left(\phi_n^s - \frac{\delta_{sei}}{\kappa_{sei}} i_t\right)\right)$	Eq. 59
Bilan des courants de l'électrode négative	$i_t = i_{int} + i_s$	Eq. 60
Bilan de masse du solvant	$\frac{\partial c_{solv}}{\partial t} = D_{solv} \frac{\partial^2 c_{solv}}{\partial r^2} - \frac{d\delta_{SEI}}{dt} \frac{\partial c_{solv}}{\partial r}$	Conditions limites Eq. 61
Taux de croissance de la couche de SEI	$\frac{d\delta_{sei}}{dt} = -\frac{i_s M_{sei}}{2F\rho_{sei}}$	$D_{solv} \frac{\partial c_{solv}}{\partial r} \Big _{R=R_s^n} - \frac{d\delta_{SEI}}{dt} c_{solv}(R_s^n) = -\frac{i_s}{F}$ $c_{solv} \Big _{R_s^n + \delta_{SEI}} = c_{solv}^b$ Eq. 62

Avant d'arriver à ce stade, la SEI va modifier les propriétés de transport de matière au sein de sa porosité, provoquer des surtensions additionnelles et par conséquent induire une augmentation de la résistance interne du système.

L'augmentation de la résistance ohmique due à la couche isolante est traduite par une modification de l'expression du potentiel de l'électrode négative telle que :

$$\phi_n^s = U_n + \bar{\eta}_n + \frac{\delta_{SEI}}{\kappa_{SEI}} i_t \quad \text{Eq. 63}$$

La perte de lithium cyclable occasionnée par la SEI est modélisée en considérant que le lithium de l'électrode négative se recombine pour former la couche, soit une perte de capacité de l'électrode négative telle que :

$$\frac{d}{dt} Q_s = S_n i_s \quad \text{Eq. 64}$$

Enfin, la croissance perpétuelle de la SEI sur l'électrode négative va provoquer un bouchage progressif de sa porosité. La porosité est donc exprimée en fonction de l'épaisseur de la couche soit :

$$\varepsilon_n^e(t) = 1 - \varepsilon_n^f - \varepsilon_n^s \left(1 + \frac{3\delta_{SEI}(t)}{R_n^s}\right) \quad \text{Eq. 65}$$

D.6. Limite du modèle

Du fait des simplifications et hypothèses du modèle, certains phénomènes ou comportements ne sont pas pris en compte. La plus forte hypothèse de particule unique ne prend pas en considération la distribution de taille de grain au sein d'une batterie qui a plusieurs conséquences sur les mécanismes en jeu comme des cinétiques d'intercalation en lithium différentes entre les petites et les plus grosses particules, une hétérogénéité des concentrations en lithium au sein des électrodes ou encore une croissance de SEI non uniforme sur l'électrode.

Malgré tout, le modèle présente de très bons résultats comparés aux données expérimentales. Validées pour la technologie de batterie C/LFP en comportement « nominal » durant des cycles de charge/décharge à différents régimes (Figure 1-24a et 1-24b) ou avec des profils dynamiques tel que l'on peut rencontrer dans de réelles sollicitations au sein d'un véhicule (Figure 1-24c), la tension et la température simulées par le modèle sont très satisfaisants, tant en « statique » qu'en « dynamique ». Les légères oscillations de la tension simulée observables sur la Figure 1-24a illustrent les limites liées à l'approche SP où une unique particule de matière active représente le comportement moyen de l'ensemble des particules réellement présentes dans l'électrode. Ainsi, lors de l'échauffement de la batterie durant une décharge, les surtensions diminuent (et vice-versa) ce qui se traduit par une légère variation de la tension simulée. Dans un cas réel, les hétérogénéités dues à la distribution de particules sont telles que ce comportement local est « lissé » et moins visible que dans le cas d'un modèle ne considérant qu'une unique particule sollicitée.

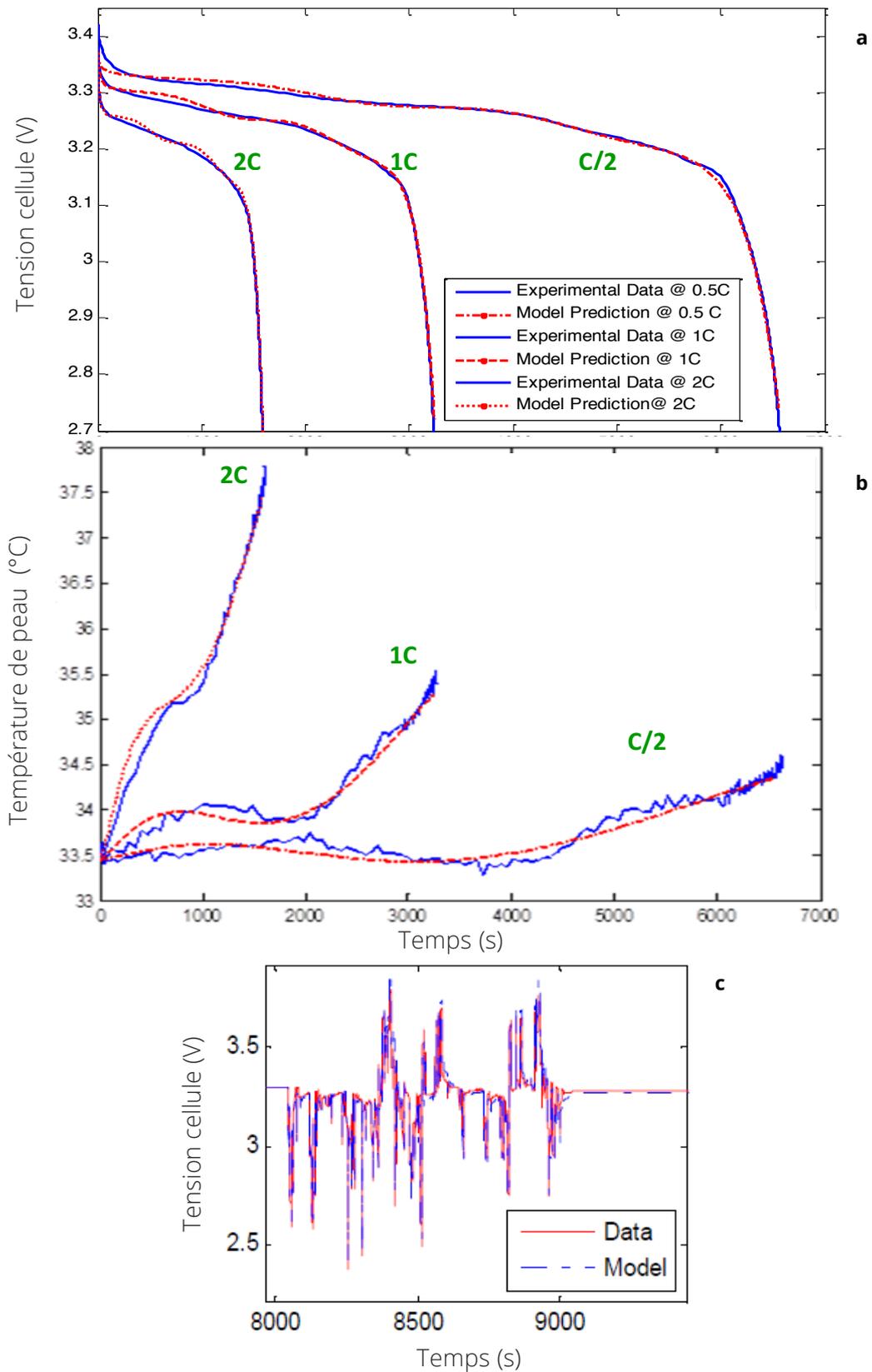


Figure 1-24. Validation du modèle sur charge/décharge à différents régimes (a, b) et en profil dynamique (c).

Une validation en vieillissement a également été menée, montrant de bonnes performances du modèle en vieillissement calendaire (Figure 1-26) et vieillissement en cyclage (Figure 1-26) où un écart de 6% du modèle par rapport aux données expérimentales a été mesuré après 650 jours de vieillissement simulés.

1.D. Modèle de vieillissement électrochimique développé à IFPEN

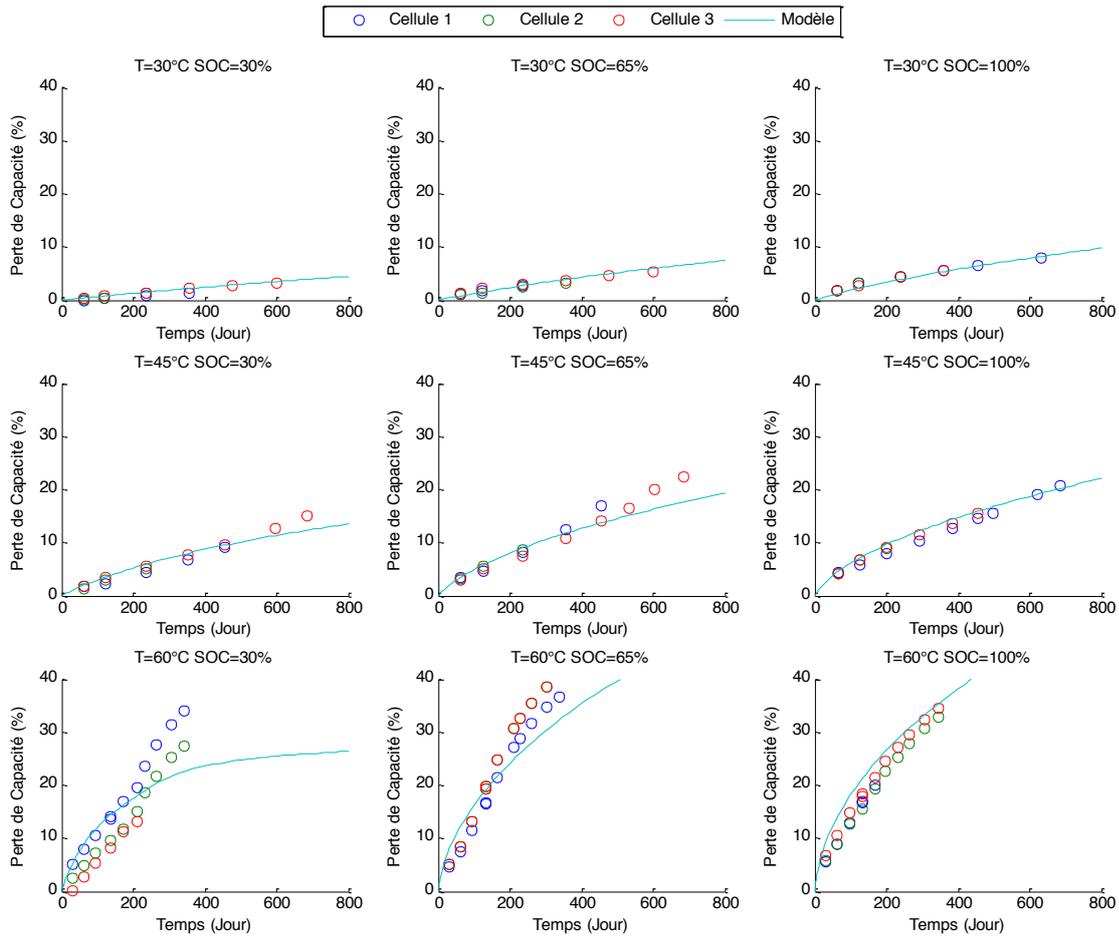


Figure 1-25. Validation du modèle en vieillissement calendaire à différents états de charge et températures.

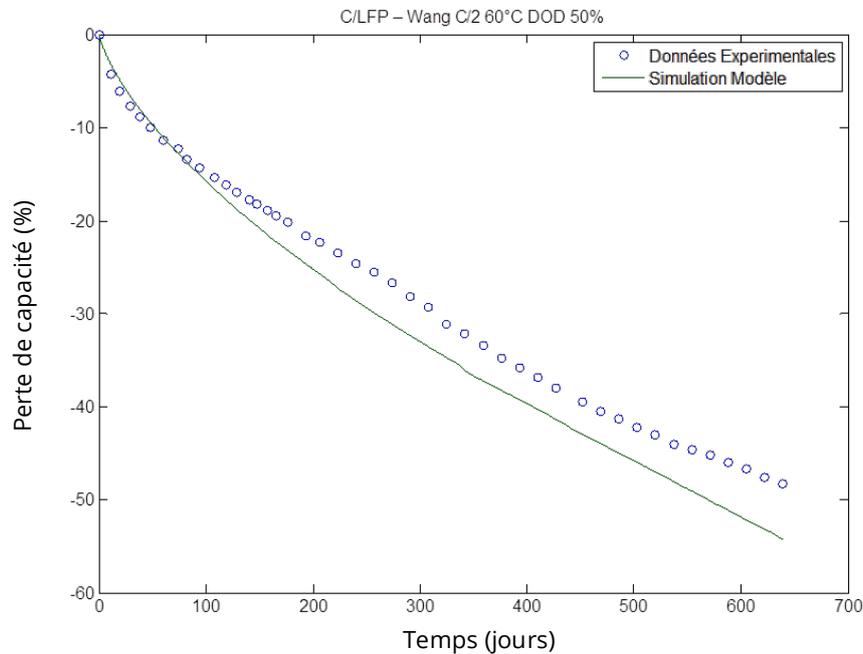


Figure 1-26. Validation du modèle en vieillissement après 650 jours de cyclage à C/2 et 60°C.

Le modèle présenté ici correspond à l'état de l'art IFPEN au lancement de la thèse. Ce modèle a montré certaines limites dans des conditions de vieillissement plus sévères (température et régime de cyclage par exemple). Certaines équations ont donc dû être revues afin d'étendre les possibilités en terme de simulation.

Aussi, les nombreux paramètres du modèle ont, jusqu'à présent, été identifiés sans méthode générique de calibration. De ce fait, pendant l'identification de certains paramètres, les valeurs des autres paramètres ont pu influencer de façon significative la démarche de calibration. Une étude de sensibilité est donc cruciale pour déterminer d'une part quels paramètres ont le plus d'influence sur la sortie du modèle et, d'une autre part, déterminer une stratégie d'identification permettant de limiter l'interaction des paramètres pendant la calibration. Ces différents points seront abordés dans le Chapitre 4 de ce manuscrit.

La confrontation des simulations du modèle aux données de vieillissement en cyclage et en calendrier met en évidence certaines limites du modèle. Un phénomène de fracturation mécanique des particules (identifié dans la recherche bibliographique et non intégré à ce modèle) a été évoqué pour expliciter les écarts observés par rapport aux données expérimentales. Ce phénomène d'origine mécanique semble d'autant plus marqué que le courant traversant le système est important. Comme expliqué dans la section B.3, la casse des grains de matière active génèrerait de nouvelles surfaces vierges en vis-à-vis avec l'électrolyte et sur lesquelles la SEI pourrait se former en consommant des ions lithium entraînant une perte de capacité.

E. Conclusion

La première partie du travail de thèse a consisté en une analyse bibliographique des différents mécanismes de vieillissement de deux technologies de batterie Li-ion en adéquation avec les besoins spécifiques du secteur de l'automobile électrique. Cette étude a permis de dresser la liste des mécanismes prépondérants et leur manifestation sur les caractéristiques et performances d'une batterie.

Différentes méthodes expérimentales couramment utilisées dans la littérature ont également été rapportées, de manière à pouvoir, via le suivi de l'évolution des performances des batteries, remonter aux mécanismes à l'origine du vieillissement.

Enfin, le modèle électrochimique IFPEN a été pris en main, de manière à mieux comprendre les hypothèses et simplifications qui permettent de lui conférer cette rapidité de calcul, ainsi que d'identifier ses limites actuelles.

Annexes du Chapitre 1

E.1. Liste de symboles

A	Aire d'électrode
c	Concentration en espèce Li^+
D	Coefficient de diffusion
E_a	Energie d'activation
k	Constante cinétique électrochimique
M	Masse moléculaire
R	Rayon de particule sphérique
t^+	Nombre de transport des ions Li^+
T	Température
U	Potentiel
x	Ratio d'intercalation en Li dans l'électrode négative
y	Ratio d'intercalation en Li dans l'électrode positive

E.2. Lettres Grec

β	Coefficient de transfert de charge
δ	Epaisseur
ε	Fraction volumique/porosité
κ	Conductivité (phase liquide)
ρ	Densité
σ	Conductivité (phase solide)

E.3. Exposants et indices

e	Phase électrolytique
f	Matière active (filler)
max	Valeur maximale
ref	Valeur de référence
s	Phase solide
solv	Solvant
sei	Solid Electrolyte Interphase

Références du Chapitre 1

- [AMI05] K. Amine, J. Liu, I. Belharouak (2005) *Electrochem. Commun.*, **7**, 669–673
- [ARO98] P. Arora, R. E. White, M. Doyle (1998) *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3647–3667
- [AUR07] D. Aurbach, B. Markovsky, G. Salitra, E. Markevich *et al.* (2007) *J. Power Sources*, **165**, 491–499
- [AUR03] D. Aurbach, F. McLarnon (2003) *J. Power Sources*, **119-121**, 497–503
- [AUR02] D. Aurbach, E. Zinigrad, Y. Cohen, H. Teller (2002) *Solid State Ionics*, **148**, 405–416
- [BER02] H. J. Bergveld, W. S. Kruijt, Notten, P. H. L (2002) *Battery management systems*. Dordrecht, Boston : Kluwer Academic
- [BES95] J. O. Besenhard, M. Winter, J. Yang, W. Biberacher (1995) *J. Power Sources*, **54**, 228–231
- [BRO01] M. Broussely, S. Herreyre, P. Biensan, P. Kasztejna *et al.* (2001) *J. Power Sources*, **97-98**, 13–21
- [CHE12] G. Cherkashinin, K. Nikolowski, H. Ehrenberg, S. Jacke *et al.* (2012) *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 12321–12331
- [CHU00] G.-C. Chung, H.-J. Kim, S.-I. Yu, S.-H. Jun *et al.* (2000) *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 4391–4398
- [CHU93] O. Chusid, E. Ein Ely, D. Aurbach, M. Babai, Y. Carmeli (1993) *J. Power Sources*, **43**, 47–64
- [CUI13] M. Cuisinier, N. Dupré, J. J. Martin, R. Kanno, D. Guyomard (2013) *J. Power Sources*, **224**, 50–58
- [DEL13] C. Delacourt, A. Kwong, X. Liu, R. Qiao *et al.* (2013) *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A1099–A1107
- [DI 10] D. Di Domenico, A. Stefanopoulou, G. Fiengo (2010) *J. Dyn. Sys., Meas., Control (Journal of dynamic systems, measurement, and control)*, **132**, 061302
- [DOY95] M. Doyle, J. Newman (1995) *Electrochim. Acta*, **40**, 2191–2196
- [DUB07] M. Dubarry, B. Y. Liaw (2007) *J. Power Sources*, **174**, 856–860
- [DUB09] M. Dubarry, B. Y. Liaw (2009) *J. Power Sources*, **194**, 541–549
- [DUB06] M. Dubarry, V. Svoboda, R. Hwu, B. Y. Liaw (2006) *Electrochem. Solid St.*, **9**, A454
- [DUB11] M. Dubarry, C. Truchot, M. Cugnet, B. Y. Liaw *et al.* (2011) *J. Power Sources*, **196**, 10328–10335
- [ECK14] M. Ecker, N. Nieto, S. Käbitz, J. Schmalstieg *et al.* (2014) *J. Power Sources*, **248**, 839–851
- [END98] E. Endo, M. Ata, K. Tanaka, K. Sekai (1998) *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3757–3764
- [FAN06] J. Fan, S. Tan (2006) *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A1081–A1092
- [FON90] R. Fong, U. v. Sacken, J. R. Dahn (1990) *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2009–2013
- [FOR10] C. Forgez, D. Vinh Do, G. Friedrich, M. Morcrette, C. Delacourt (2010) *J. Power Sources*, **195**, 2961–2968
- [FRE03] FreedomCAR Program Electrochemical Energy Storage Team (2003) *FreedomCar Battery Test Manual For Power-assist hybrid Electric vehicle*
- [HUA09] C. Huang, K. Huang, S. Liu, Y. Zeng, L. Chen (2009) *Electrochim. Acta*, **54**, 4783–4788
- [IDE08] Y. Idemoto, T. Matsui (2008) *Proceedings of the Symposium on Materials for Advanced Batteries and Fuel Cells. Organised in conjunction with the International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT 2001)*, **179**, 625–635
- [ILT03] N. Iltchev, Y. Chen, S. Okada, J. i. Yamaki (2003) *J. Power Sources*, **119-121**, 749–754
- [IMH98] R. Imhof, P. Novak (1998) *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 1081–1087
- [JAN04] A. N. Jansen, K. Amine, G. L. Henriksen (2004) *Low-cost flexible packaging for high-power Li-ion HEV batteries*, Argonne National Laboratory

- [KAN09] B. Kang, G. Ceder (2009) *Nature*, **458**, 190–193
- [KAS12] M. Kassem, J. Bernard, R. Revel, S. Pélissier *et al.* (2012) *J.Power Sources*, **208**, 296–305
- [KIM13] J. H. Kim, S. C. Woo, M. S. Park, K. J. Kim *et al.* (2013) *J.Power Sources*, **229**, 190–197
- [KIM11] S. P. Kim, A. C. T. Duin, V. B. Shenoy (2011) *J.Power Sources*, **196**, 8590–8597
- [KOL07] M. Koltypin, D. Aurbach, L. Nazar, B. Ellis (2007) *J.Power Sources*, **174**, 1241–1250
- [KOS03] R. Kostecki, F. McLarnon (2003) *J.Power Sources*, **119-121**, 550–554
- [LAI12] Y. Lai, Z. Cao, H. Song, Z. Zhang *et al.* (2012) *J.Electrochem.Soc.*, **159**, A1961–A1966
- [LER05] S. Leroy, F. Blanchard, R. Dedryere, H. Martinez *et al.* (2005) *Surf.Interface Anal.*, **37**, 773–781
- [LU08] M. Lu, H. Cheng, Y. Yang (2008) *Electrochim. Acta*, **53**, 3539–3546
- [MAR05] E. Markervich, G. Salitra, M. D. Levi, D. Aurbach (2005) *J.Power Sources*, **146**, 146–150
- [MAR09] S. K. Martha, H. Sclar, Z. Szmuk Framowitz, D. Kovacheva *et al.* (2009) *J.Power Sources*, **189**, 248–255
- [NAG10] S. C. Nagpure, R. Dinwiddie, S. S. Babu, G. Rizzoni *et al.* (2010) *J.Power Sources*, **195**, 872–876
- [NAG12] S. C. Nagpure, R. Gregory Downing, B. Bhushan, S. S. Babu (2012) *Scripta Mater.*, **67**, 669–672
- [NEW04] J. Newman, K. E. Thomas-Alyea (2004) *Electrochemical Systems* (3rd ed.). Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, Inc
- [OHZ01] T. Ohzuku, Y. Makimura (2001) *Chem.Lett.*, **30**, 642–643
- [PEL79] E. Peled (1979) *J.Electrochem.Soc.*, **126**, 2047–2051
- [PRA12] E. Prada, D. Di Domenico, Y. Creff, J. Bernard *et al.* (2012) *J.Electrochem.Soc.*, **159**, A1508–A1519
- [PRA13] E. Prada, D. Di Domenico, Y. Creff, J. Bernard *et al.* (2013) *J.Electrochem.Soc.*, **160**, A616–A628
- [PRO02] P. P. Prosini, M. Lisi, D. Zane, M. Pasquali (2002) *Solid State Ionics*, **148**, 45–51
- [RAM14] S. Ramdon, B. Bhushan (2014) *J.Power Sources*, **246**, 219–224
- [RED10] T. B. Reddy (2010) *Linden's handbook of batteries*. New York, London : McGraw-Hill Professional; McGraw-Hill [distributor]. 4th ed.
- [SAF11] M. Safari, C. Delacourt (2011) *J.Electrochem.Soc.*, **158**, A1123–A1135
- [SAN06] S. Santhanagopalan, Q. Guo, P. Ramadass, and R. E. White (2006) *J.Power Sources*, 156, 620
- [SCH02] W. A. van Schalkwijk, B. Scrosati (2002) *Advances in Lithium-Ion Batteries*. New York : Kluwer Academic / Plenum Publishers
- [SET12] V. A. Sethuraman, N. van Winkle, D. P. Abraham, A. F. Bower, P. R. Guduru (2012) *J.Power Sources*, **206**, 334–342
- [SMA11] M. C. Smart, B. V. Ratnakumar (2011) *J.Electrochem.Soc.*, **158**, A379–A389
- [TAS09] K. Tasaki, A. Goldberg, J. J. Lian, M. Walker *et al.* (2009) *J.Electrochem.Soc.*, **156**, A1019–A1027
- [TRA96] T. D. Tran, J. H. Feikert, R. W. Pekala, K. Kinoshita (1996) *J.Appl.Electrochem.*, **26**, 1161–1167
- [VER10] P. Verma, P. Maire, P. Novak (2010) *Electrochim. Acta*, **55**, 6332–6341
- [VET05] J. Vetter, P. Novak, M. R. Wagner, C. Veit *et al.* (2005) *J.Power Sources*, **147**, 269–281
- [WAN11] J. Wang, P. Liu, J. Hicks-Garner, E. Sherman *et al.* (2011) *J.Power Sources*, **196**, 3942–3948
- [XU12] B. Xu, D. N. Qian, Z. Y. Wang, Y. S. L. Meng (2012) *Materials Science & Engineering R-Reports*, **73**, 51–65
- [YAN08] J. Yan, B. J. Xia, Y. C. Su, X. Z. Zhou *et al.* (2008) *Electrochim. Acta*, **53**, 7069–7078

[YAN10] J. Yan, J. Zhang, Y. C. Su, X. G. Zhang, B. J. Xia (2010) *Electrochim. Acta*, **55**, 1785–1794

Chapitre 2

Mise en place de la campagne expérimentale

La campagne expérimentale menée pendant la thèse sur des essais d'endurance a deux objectifs :

- Calibrer le modèle de vieillissement sur une technologie de batterie utilisant une électrode positive composée d'oxydes 2D. Pour cela, des tests seront opérés selon différents critères de vieillissement : température, état de charge, différents régimes de charge/décharge ou sans sollicitations de courant (vieillissement calendaire). Le protocole de caractérisation déterminé précédemment permettra alors d'identifier quels mécanismes se manifestent et sous quelles sollicitations.
- Obtenir des données de vieillissement de cellules haute capacité graphite/oxydes 2D et graphite/olivine testées selon des profils routiers sur le long terme, ceci afin de valider le modèle électrochimique de vieillissement pour des applications véhicules.

Seront abordés dans ce chapitre les besoins de caractérisation spécifique à notre modèle et sur lesquels le protocole de checkup a été défini. Il s'en suit une présentation des cellules choisies pour notre étude ainsi que leurs caractérisations physico-chimiques. Enfin, les protocoles expérimentaux des essais de la campagne seront abordés dans la dernière partie.

A. Besoins de caractérisation

Dans ce chapitre, nous évaluerons les informations nécessaires à la calibration du modèle (nominal et de vieillissement) afin de choisir les méthodes de caractérisations appropriées qui seront intégrées au protocole de check-up de la campagne de vieillissement.

A.1. Pour le modèle à l'état initial

Comme expliqué en fin de chapitre précédent, un certain nombre de paramètres physiques de la cellule est nécessaire afin d'initialiser le modèle nominal [PRA12]. Certains paramètres sont disponibles dans la littérature (coefficient de diffusion ou de transfert de charge du lithium, conductivité de l'électrolyte...) mais varient d'une publication à une autre. Un démontage préalable de la cellule est donc essentiel pour mesurer, à l'aide de mesures directes et d'observation au microscope électronique à balayage (MEB) certaines caractéristiques telles que les dimensions et l'épaisseur des électrodes, ou la taille de particules.

Une partie de ces électrodes est également prélevée pour être assemblée en demi-piles bouton et testées séparément pour mesurer leur OCV respectif et déterminer leur stœchiométrie (fraction de lithium) à l'état chargé (100 % SOC) et déchargé (0 % SOC).

Afin de déterminer l'OCV, deux méthodes ont été identifiées dans le Chapitre 1. La première méthode appelée GITT, consiste à solliciter la batterie par des créneaux de courant interposés par des périodes de relaxations. Sur la Figure 2-1a, une batterie C/NCO de 2 Ah a été déchargée par des créneaux de 15 min à 200 mA chacun, suivis d'une relaxation de 4 h ou jusqu'à ce que la tension ne varie plus que de 0,1 mV/h. Sous ce courant correspondant à un régime de décharge de C/10, il faut 10 h pour décharger entièrement la cellule. Etant donné que les sollicitations ne durent que 15 min chacune, il y a eu besoin au total 40 créneaux pour décharger entièrement la batterie. Afin de reconstruire la tension à vide (OCV), on ne garde que les points en fin de chaque période de relaxation. En faisant ce travail pour la décharge et la charge, on obtient les courbes sur la Figure 2-1b qui contient 2 x 40 points.

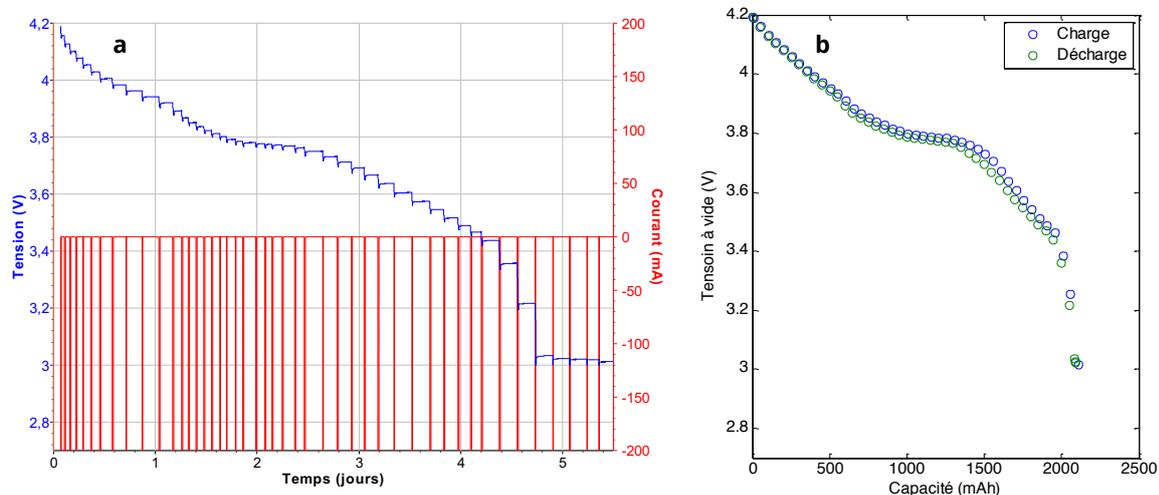


Figure 2-1. (a) GITT et (b) OCV calculé en fonction des valeurs de tension à la fin de chaque relaxation.

Cependant, le ratio entre la définition de l'OCV (80 points) et le temps passé pour la mesure (10 jours) est peu satisfaisant.

La seconde méthode d'obtention d'un « pseudo-OCV » est celle décrite par Dubarry et al. [DUB11] où la polarisation liée à la surtension ohmique est éliminée à partir de cycles à différents C-rates.

Pour appliquer la méthode, des cycles aux régimes C/20, C/5 et C/3 ont été effectués sur un élément C/NCO de 2 Ah (Figure 2-2). Conformément à la théorie, plus le courant de sollicitation est fort, plus les surtensions sont importantes, comme la surtension ohmique qui suit la loi d'Ohm :

$$U_{ohm} = R_{ohm} \times I \quad \text{Eq. 66}$$

Ceci se traduit sur les courbes par une tension résultante plus élevée en charge, et plus faible en décharge.

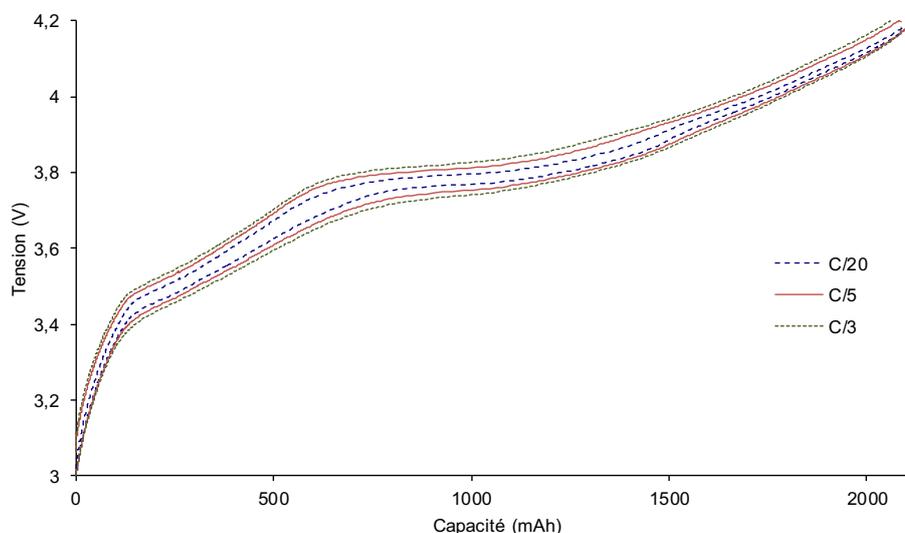


Figure 2-2. Cycles de charge/décharge d'un élément Kokam C/NCO 2 Ah à différents régimes.

Sous l'hypothèse d'une tension résultante de la cellule qui n'est soumise qu'à des surtensions ohmiques du fait de sollicitations à faible régime ($< C/2$), on peut exprimer la tension de la cellule fonction de l'Eq. 66 par :

$$U_{cell} = U_{OCV} + U_{ohm} = U_{OCV} + R_{ohm} \times I \quad \text{Eq. 67}$$

En appliquant une régression linéaire de la forme $U_{cell} = f(I)$ à nos différents régimes de courant, on en déduit une valeur de R_{ohm} et de U_{OCV} en chaque point de cyclage.

La Figure 2-3 présente la comparaison entre les deux courbes d'OCV obtenues avec les deux méthodes. L'écart moyen inférieur à 3 mV est proche de l'incertitude de mesure de 2 mV. La technique de reconstruction à partir de différents C-rates a donc l'avantage d'être plus rapide (un peu plus de deux jours) et d'avoir un nombre de points bien supérieur que dans le cas d'un GITT.

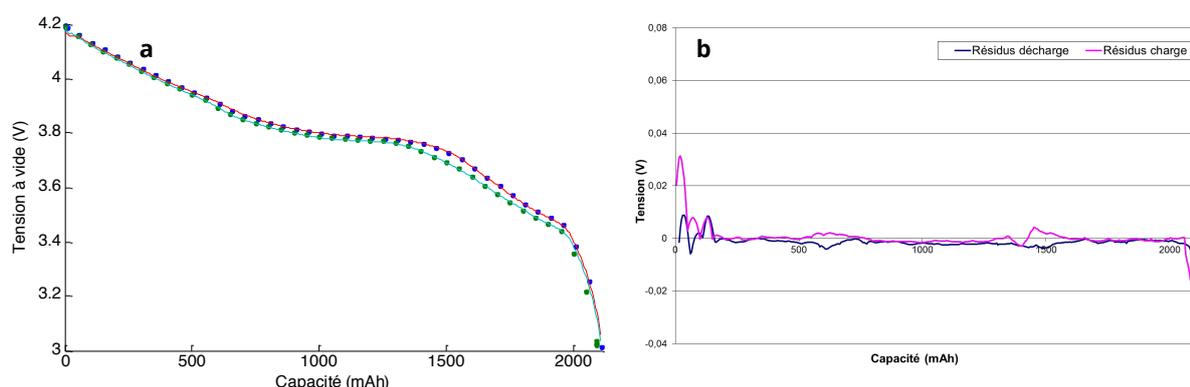


Figure 2-3. (a) Comparaison d'un pseudo-OCV calculé à partir de différents régimes (–) et d'un OCV issu d'une mesure de GITT (●) et (b) différence entre le résultat des deux méthodes en décharge et en charge.

A.2. Pour le modèle au cours du vieillissement

Contrairement au modèle nominal, les paramètres du modèle de vieillissement nécessitent en grande partie d'être estimés puis ajustés à partir de données expérimentales. Ces paramètres concernent en particulier les caractéristiques de la SEI (épaisseur initiale, conductivité ionique, porosité, etc.) et de la réaction de réduction du solvant (constante cinétique, coefficient de diffusion, énergie d'activation) [PRA13].

Les mesures d'impédances peuvent retranscrire l'évolution des caractéristiques de la couche de passivation via l'augmentation de la boucle du spectre d'impédance (R_{ct}) qui est liée, entre autre, à la croissance de SEI (cf. Chapitre 1, partie C.1.a).

Les paramètres cinétiques et l'énergie d'activation du solvant dépendent principalement de la température. Des tests de vieillissement calendaire, où les cellules sont vieilles sans sollicitation de courant, à différentes températures, permettent donc d'ajuster ces paramètres.

De manière générale, des tests en cyclage à différents régimes permettront de mettre en évidence les phénomènes dépendant du courant, tandis que des tests à différentes températures feront ressortir les mécanismes liés à la thermique. De plus, en couplant ces tests à des analyses de tension différentielle, il est possible d'associer à une condition opératoire les mécanismes mis en jeu (cf. Chapitre 1. C. 3) et ainsi être mieux à même d'ajuster certains paramètres du modèle.

Afin de conforter notre choix dans l'élaboration du protocole de check-up, la méthode d'analyse de la tension différentielle a été éprouvée sur différents jeux de données expérimentales. En dérivant par exemple la tension à vide obtenue à l'aide d'un GITT en décharge, dont l'acquisition a pris plus de 5 jours, on obtient un signal avec une définition assez faible, étant donné le nombre de points limité de la mesure (Figure 2-4).

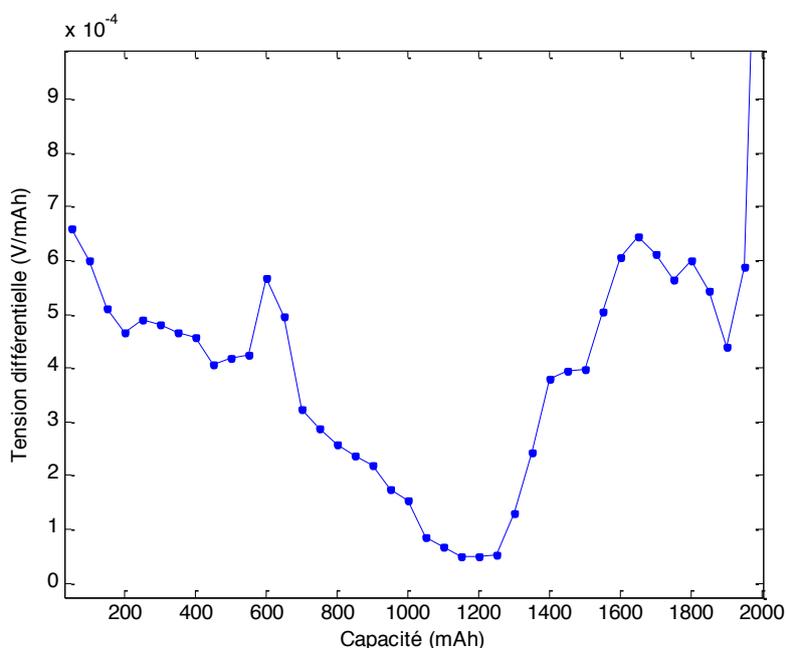


Figure 2-4. Tension différentielle calculée à partir d'une mesure de GITT.

Un cyclage en mode PITT permettrait de gagner considérablement de temps, avec une décharge complète en moins de 20 h. En revanche, le nombre de points d'enregistrement n'est guère plus important, résultant en une tension différentielle avec une définition moyenne, comme en GITT.

Une décharge à courant constant à l'avantage de ne pas comporter de pauses intermittentes. Néanmoins, le calcul de la tension différentielle à partir d'une décharge à faible régime (ici $C/20$) résulte en un signal extrêmement bruité et difficilement exploitable (Figure 2-5a). Ce bruit est dû à l'échantillonnage plus fin de ces décharges, à l'inverse du GITT, où un point est enregistré tous les 10 mV ou toutes les 10 secondes. Afin de parer à ce problème, le nombre de points de l'enregistrement était dans un premier temps réduit, puis les données lissées à partir de fonctions intégrées dans MATLAB. Cependant, cette façon de procéder induisait une perte de données et un décalage constaté au début ou à la fin de la décharge, du fait des algorithmes de lissage.

Un filtre de Kalman a donc été utilisé de façon à obtenir un signal exploitable. Le principe de fonctionnement du filtre est d'estimer la dynamique du signal à partir de mesures bruitées. Ainsi, le filtre conserve le nombre de points des données brutes, et se contente de réduire le bruit de la mesure. Pour parvenir à la courbe de la Figure 2-5b, le filtre a été appliqué sur les points d'enregistrement de la tension et de ceux de la capacité. La dérivée de la tension filtrée par rapport à la capacité filtrée a ensuite été calculée puis re-filtrée une dernière fois.

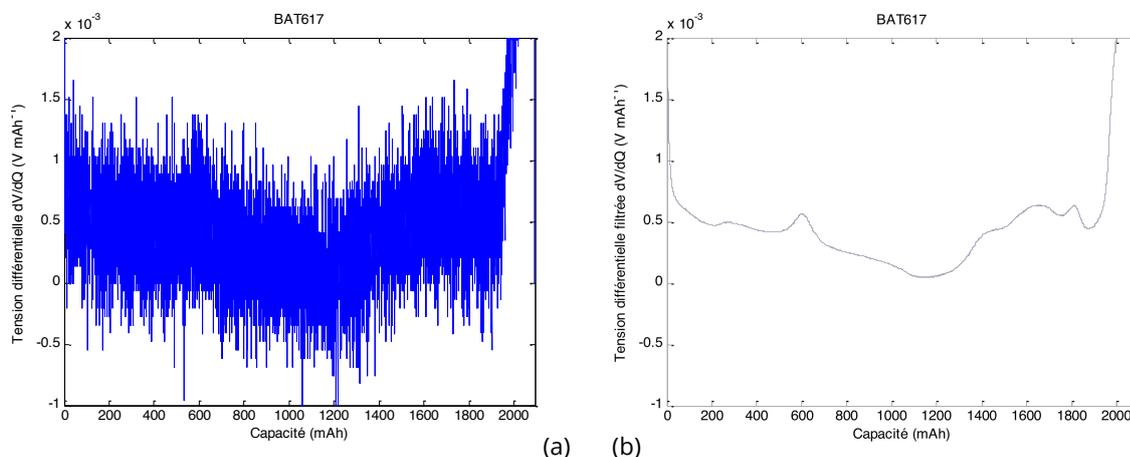


Figure 2-5. (a) Tension différentielle obtenue à partir des résultats bruts et (b) tension différentielle traitée par un filtre de Kalman avec les paramètres $P=Q=10^{-3}$ et $R=10^{-1}$.

La décharge à faible régime permet donc d'avoir d'une part une signature de tension différentielle bien définie et exploitable et, d'autre part, de suivre la capacité d'une cellule avec précision du fait des surtensions limitées par l'utilisation d'un faible courant.

A.3. Protocole de Checkup retenu

Le Tableau 2-1 récapitule les informations que l'on peut extraire des différentes techniques de caractérisation décrites dans la partie C. du Chapitre 1. Le protocole de check-up (Figure 2-6) a donc été déterminé selon la pertinence de chacune de ces méthodes vis-à-vis des paramètres à collecter dans la campagne d'essais. Le checkup complet d'une cellule dure environ 4 jours.

Chaque checkup débute avec une décharge à 1C permettant de décharger la cellule jusqu'à sa tension basse. Des mesures d'impédances sont effectuées à trois SOC (10, 50 et 90 %) en chargeant la batterie consécutivement jusqu'à la tension correspondant à ces états de charge, déterminée sur une courbe d'OCV. Deux cycles de décharge/charge à 1C permettent de s'assurer que la batterie est bien chargée afin d'effectuer par la suite les différents C-Rates à $C/20$, $C/5$, $C/3$ et $C/2$. Chaque phase de charge (resp. décharge) est suivie d'un floating, d'une relaxation de 30 min et d'une charge (resp. décharge) complémentaire à $C/20$, permettant ainsi de charger (resp. décharger) au maximum la batterie. Ces cycles contiennent de nombreuses informations utiles et permettent à la fois de suivre le vieillissement de la cellule et de fournir des données expérimentales utiles à la calibration du modèle de vieillissement. Le suivi des résistances se fait quant à lui grâce aux mesures d'impédances et à une série de pulses d'une seconde en charge et décharge aux mêmes SOC que les impédances et à deux régimes : $C/3$ et $2C$. Dans ce dernier cas, le courant limite de charge de la plupart des cellules n'étant que de 1C, le pulse de recharge ne s'effectue qu'à 1C (au lieu de 2C). Il est donc deux fois plus long que le premier pulse de façon à recharger la batterie d'autant qu'elle a été déchargée.

La grande majorité de nos checkups ont été effectués sur des potentiostats Biologic amplifiés à 5 ou 20 A qui possèdent une bonne précision de mesure ($\pm 0,010$ et $\pm 0,023$ A respectivement pour des courants de 5 A). Cependant, du fait des forts courants mis en jeu lors du cyclage à fort régime de cellules de haute capacité, certaines parties de checkup ont dû être passées sur les bancs de vieillissement Digatron, capable de générer des courants de plus forte intensité.

2.A. Besoins de caractérisation

Tableau 2-1. Récapitulatif des informations données par les différentes techniques de caractérisations décrites dans la partie C. du Chapitre 1.

	Impédance	Pulses	C-Rates	PITT	GITT
Résistances	✓ R_{hf}, R_{ct}, R_d	✓ chute ohmique (R_{hf})	✓ par reconstruction de l'OCV [DUB07]		
Capacité			✓	! définition moyenne de la tension différentielle	
OCV			✓ à faible régime <u>ou</u> par reconstruction de l'OCV ⁵⁰	! mesure longue	! mesure longue

Vieillessement

Modèle

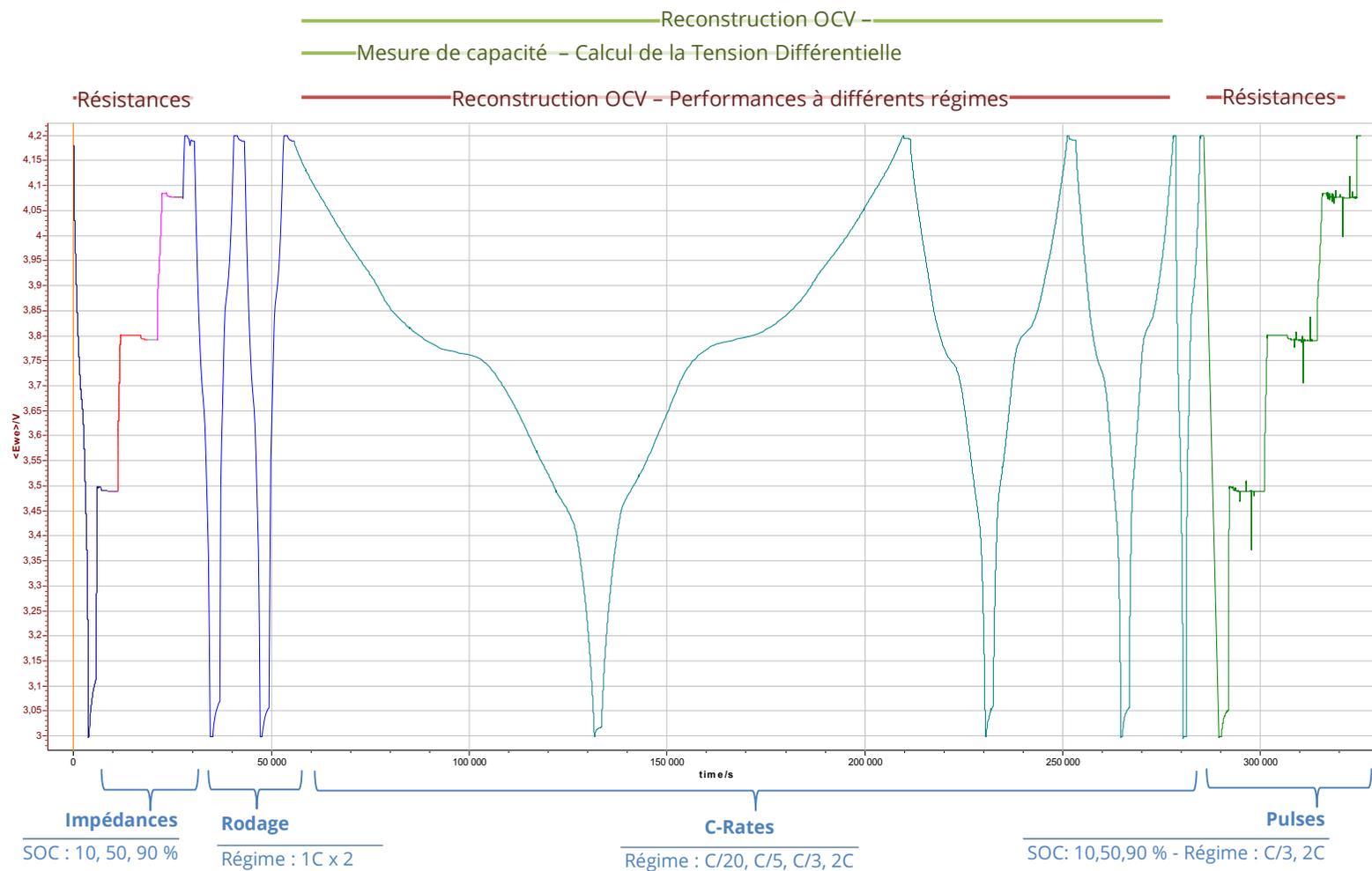


Figure 2-6. Illustration du protocole de check-up retenu pour les essais de vieillissement de la thèse et utilisations faites des différentes techniques pour la caractérisation du vieillissement et la calibration du modèle.

B. Cellules de l'étude

Le choix des technologies de batterie étudiées a été fait dès le début de la thèse, au regard des performances des différentes chimies et de l'adéquation de leur performances avec une application automobile (cf. Chapitre 1) : graphite/olivine et graphite/oxydes 2D. Une réflexion doit cependant être apportée quant au fournisseur de batteries et au typage de ces cellules.

B.1. Fournisseur

De nombreux fournisseurs de batteries Li-ion existent dans le monde et la gamme de cellules proposées est conséquente. Un choix judicieux est à faire selon plusieurs critères : les caractéristiques, le coût, la disponibilité et la fiabilité. Les fournisseurs Kokam (cellules graphite/oxydes 2D) et A123 Systems (cellules graphite/olivine) ont ainsi été sélectionnés pour leurs cellules présentant un bon compromis de ces différents critères de choix. Par ailleurs, ils ont déjà été sollicités dans de précédents projets dans lesquels a participé IFPEN (SIMSTOCK, SIMCAL) ou dans différents travaux de recherches de la littérature cités dans ce manuscrit de thèse.

B.2. Typage

Dans le domaine du véhicule électrique, on rencontre généralement des packs de batteries contenant un assemblage de cellules prismatiques ou « pouch-cell » (Figure 2-7). Les packs batterie des voitures hybrides (HEV) contiennent des cellules de type Haute Puissance, permettant de délivrer des courants importants pendant de courtes durées afin d'assister le moteur thermique du véhicule. Dans le cas d'un véhicule « tout électrique » (ZEV), en revanche, des cellules Haute Energie bénéficiant d'une grande capacité sont privilégiées afin de garantir une autonomie électrique convenable.

Cependant, deux inconvénients majeurs sont rencontrés avec ce type de cellules :

- Le coût unitaire de ces cellules ne permet pas d'avoir un grand nombre de cellules à tester et donc de diversifier les conditions opératoires.
- De très forts courants sont nécessaires pour atteindre des régimes de charge/décharge conséquents. A titre d'exemple, la cellule illustrée ci-dessous ayant une capacité de 20 Ah, il faudrait un courant de 40 A pour la solliciter à 2C, alors que nous disposons principalement de voies de cyclage capables de délivrer 20 A au maximum.



Figure 2-7. (a) Cellules Li-ion prismatiques C/LMO GS Yuasa et (b) cellule Li-ion C/LFP A123 Systems® pouch-cell.

Des cellules de plus petites capacités ont alors été choisies pour les essais de vieillissement et de calibration du modèle, afin d'avoir un nombre suffisant de batteries à tester et donc d'augmenter le nombre de conditions opératoires, sans accroître le coût.

Une mise à l'échelle est donc nécessaire afin d'ajuster les résultats obtenus sur des petites capacités à des cellules typiquement rencontrées dans une application véhicule électrique. Une petite quantité de cellules de haute capacité a par conséquent été commandée dans le but de valider cette mise à l'échelle et bien entendu, valider le modèle de vieillissement.

B.3. Contrôle qualitatif

En tout, quatre types de cellules ont été commandés :

- Cellules graphite/olivine du fournisseur A123 Systems de capacité 20 Ah
- Cellules graphite/oxydes 2D de chez Kokam de capacité 2 Ah, 12 Ah et 40 Ah

Après réception des cellules, des tests ont été effectués afin de caractériser chacune des technologies de batterie reçues.

B.3.1. Cellules A123 Systems 20 Ah

Un lot de batteries C/LFP de 20 Ah constitue les cellules de la famille des olivines. Une cellule (BAT809) a été démontée afin d'en analyser les électrodes négatives et positives respectivement.

Ces cellules sont agencées de la manière illustrée Figure 2-8 : le séparateur est enroulé en accordéon autour des électrodes enduites sur leurs deux faces. La surface totale de l'électrode négative mesurée est de 1,460 m² et celle de la positive de 1,433 m².

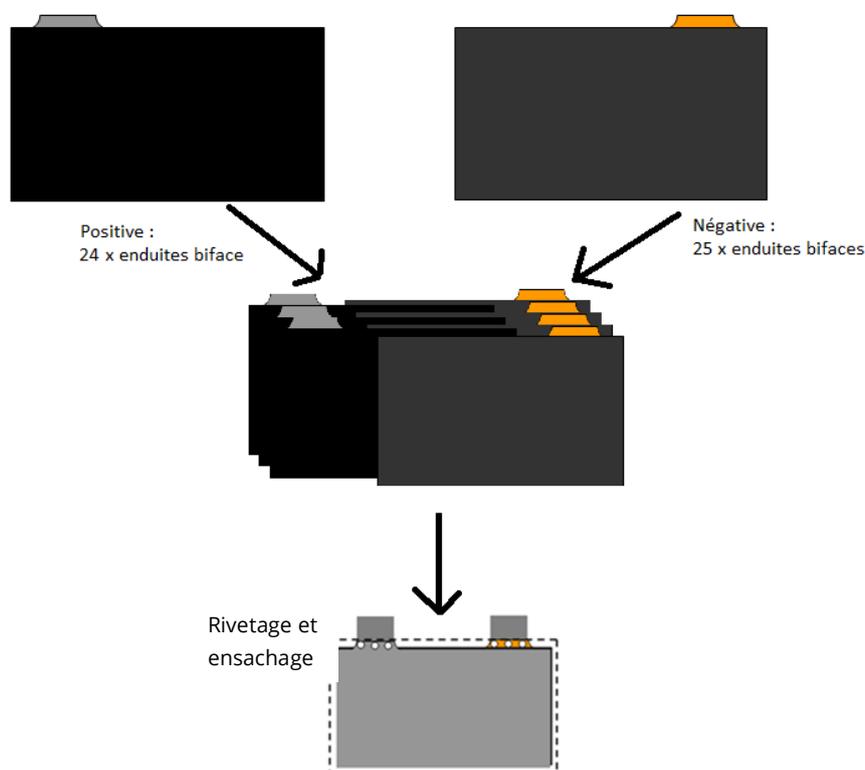


Figure 2-8. Agencement des électrodes des cellules C/LFP 20 Ah

Electrode positive

L'analyse au Microscope Electronique à Balayage (MEB) permet d'observer les échantillons d'électrode sous deux types de vues. La vue indirecte de section polie permet de mesurer les épaisseurs de couches ou les différents empilements de matériaux. Pour cette cellule, nous avons pu déterminer la présence :

- d'un collecteur en Al dont l'épaisseur varie de 20 à 22 μm pour une moyenne de 21 μm .
- d'une couche active dont l'épaisseur varie de 57 à 61 μm pour une moyenne de 59 μm .

La vue directe (Figure 2-9a) donne quant à elle des informations sur les tailles de grains, la structure ou, couplé à un détecteur de rayons X (appelé EDS pour Energy-Dispersive Spectroscopy), sur la composition chimique

de l'échantillon. Ici, nous avons pu constater que la couche active de l'électrode positive était constituée essentiellement:

- d'une phase composée de Fe, P et O, qui se présente sous des formes diverses de petites particules, grains et bâtonnets. Leur taille varie de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs microns.
- de particules de carbone de petite taille (de l'ordre de 50 nm) caractéristiques de noir de carbone
- de fibres riches en carbone et dont la longueur peut atteindre plus de 10 μm environ.

L'analyse en diffraction des rayons X (DRX) ont confirmé la présence des composés FePO_4 , LiFePO_4 et de carbone graphitique.

Electrode négative

L'observation au MEB de l'électrode négative (Figure 2-9b) a mis en lumière la présence :

- d'un collecteur en Cu dont l'épaisseur varie de 17 à 19 μm pour une moyenne de 18 μm .
- d'une couche active dont l'épaisseur varie de 36 à 45 μm pour une moyenne de 41 μm .

La couche active est composée :

- de grains de carbone, aux contours facettés, et dont la taille varie de 1 à 20 μm environ.
- de quelques particules arrondies de carbone de plus petite taille (quelques centaines de nanomètres).
- de fibres riches en C et dont la longueur varie de quelques centaines de nanomètres à plus de 10 μm .

Les analyses DRX ont confirmé la présence de carbone empilé en feuillets graphitiques ainsi que du cuivre.

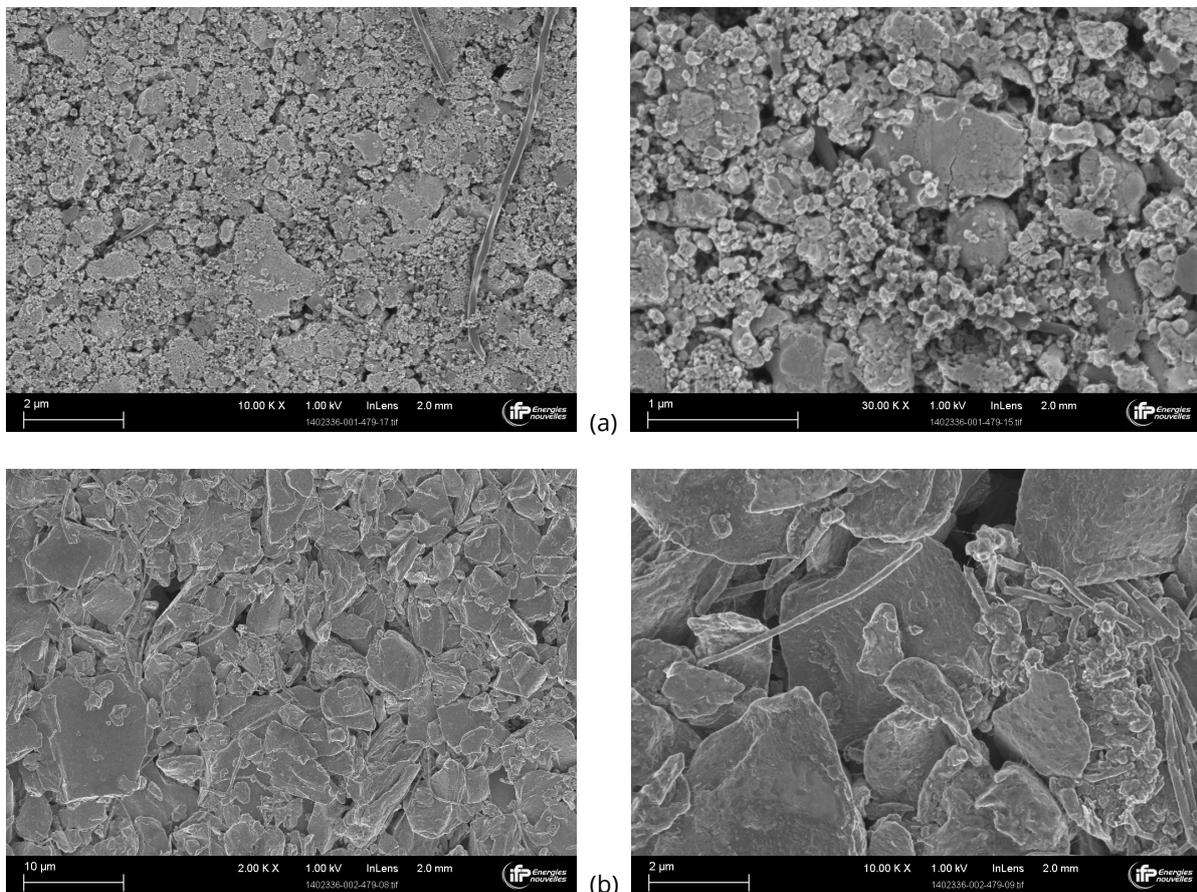


Figure 2-9. Cliché MEB en vue directe de l'électrode positive (a) et négative (b) d'une cellule C/LFP 20 Ah.

B.3.2. Cellules Kokam 2, 12 et 40 Ah

De la même manière que les cellules C/LFP, les cellules Kokam ont été démontées pour en analyser la composition.

L'agencement est similaire aux cellules précédentes avec une différence dans le nombre de face et dans les faces extrêmes qui ne sont enduites que sur une seule face, tel qu'illustré sur la Figure 2-10. Les surfaces totales mesurées sont reportées dans le Tableau 2-3.

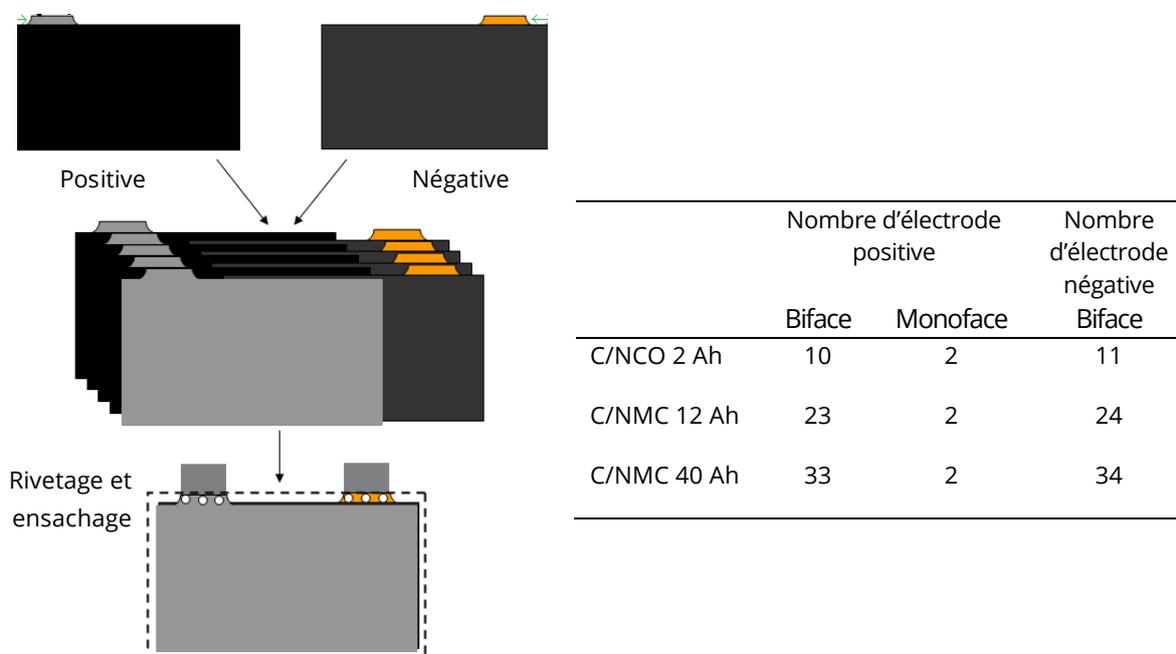


Figure 2-10. Agencement des électrodes des cellules Kokam 2, 12 et 40 Ah

Electrodes positives

Les électrodes positives des cellules Kokam 12 Ah (Figure 2-11b) et 40 Ah (Figure 2-11c) présentent les mêmes morphologies et compositions chimiques, les seules différences observées entre ces deux cellules provenant des épaisseurs de couche active (Tableau 2-3) :

- les grains de matière active sont constitués de cristaux facettés dont la taille varie de quelques centaines de nanomètres à 2 μm environ. Les analyses EDS montrent que cette phase est principalement composée de Mn, Co, Ni et O.
- des grains facettés apparaissant en sombre et sont principalement composés de C.
- des particules sphériques de très petite taille (de l'ordre ou inférieure à 50 nm) et agglomérées, caractéristiques de noir de carbone, sont également visibles.

Les analyses DRX révèlent une structure de type $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3})\text{O}_2$, couramment rencontrée dans la littérature et nommée NMC.

En revanche, la composition de la batterie Kokam 2 Ah (Figure 2-11a) apparait différente des deux autres cellules. La couche active est très aérée et composée uniquement de Ni, Co et O. On retrouve cependant des particules de noir de carbone ainsi que des fils de liant entre ces particules.

L'absence de manganèse a également été confirmée par des analyses de fluorescence X où seuls les éléments Co, Ni, O et F ont été détectés dans les proportions suivantes :

Tableau 2-2. Pourcentage massique des éléments détectés sur l'électrode positive de la Kokam 2 Ah en fluorescence X

Élément	Co	Ni	O	F
Pourcentage massique	36%	24%	32%	8%

Electrodes négatives

Les électrodes négatives sont quant à elles similaires pour les trois cellules Kokam (Tableau 2-3 et Figure 2-11, droite) et composées principalement de plaquettes de carbone enchevêtrées, correspondant à du graphite.

Tableau 2-3. Caractéristiques géométriques des électrodes des batteries Kokam 2, 12 et 40 Ah.

	Kokam 2 Ah (BAT617)	Kokam 12 Ah (BAT616)	Kokam 40 Ah (BAT609)
Electrode positive			
Surface totale mesurée	0,1077 m ²	0,9696 m ²	2,554 m ²
Épaisseur du collecteur en Al	28 µm en moyenne	27 – 36 µm 32 µm en moyenne	31 – 34 µm 32 µm en moyenne
Épaisseur de la couche active	30 – 50 µm 45 µm en moyenne	32 – 37 µm 35 µm en moyenne	41 – 48 µm 44 µm en moyenne
Taille des grains de la couche active	2 – 20 µm	2 - 15 µm Ø _{moyen} de 1,8 µm	2 – 20 µm Ø _{moyen} de 6,2 µm
Electrode négative			
Surface totale mesurée	0,1109 m ²	0,9890 m ²	2,672 m ²
Épaisseur du collecteur en Cu	20 – 30 µm	19 – 24 µm 22 µm en moyenne	19 – 23 21 µm
Épaisseur de la couche active	50 – 75 µm	16 – 48 µm 38 µm en moyenne	27 – 60 µm 47 µm en moyenne
Taille des grains de la couche active	jusqu'à 40 µm	5 - 42 µm environ moyenne ≈ 20 µm	6 – 40 µm environ moyenne ≈ 19 µm

2.B. Cellules de l'étude

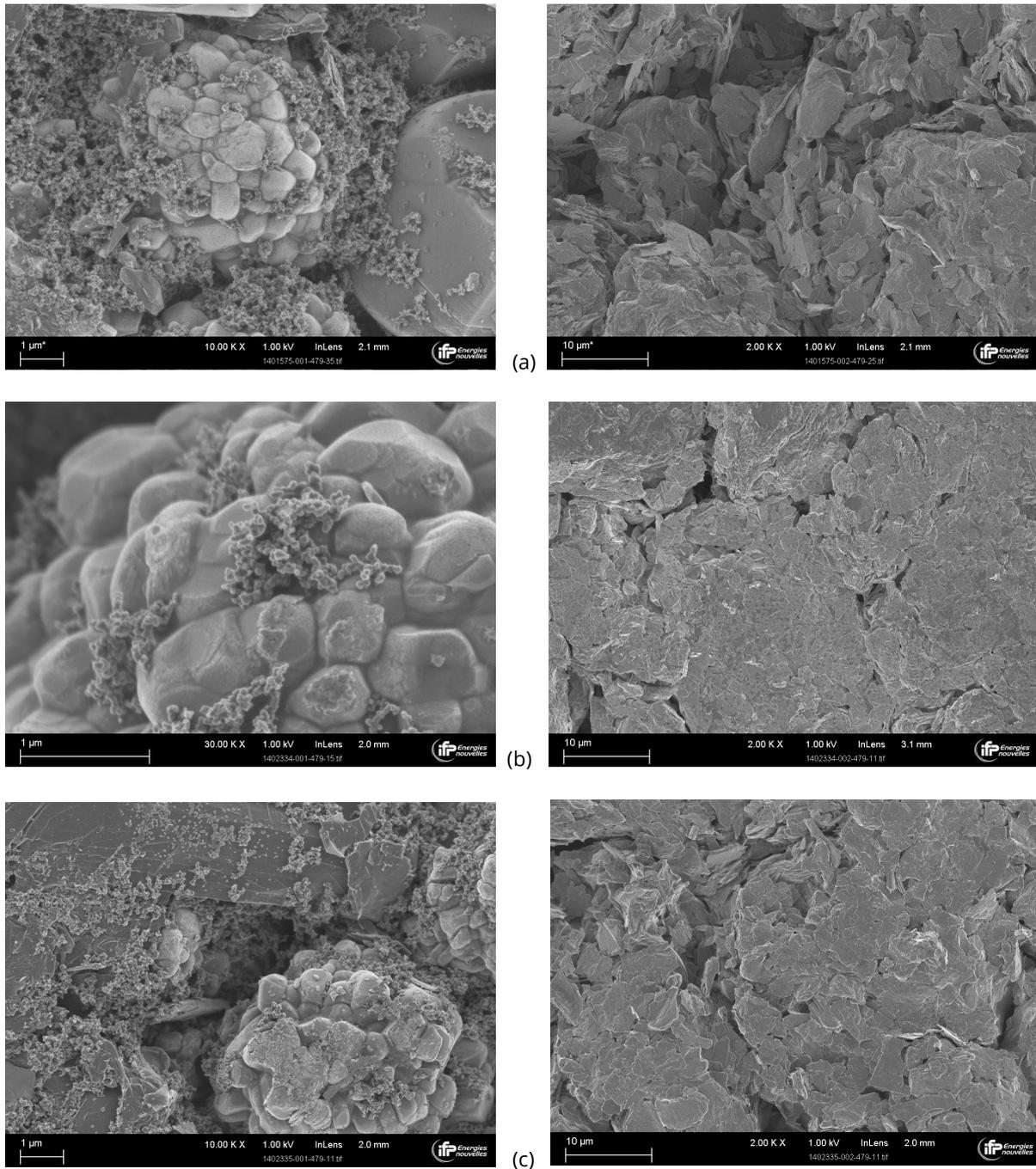


Figure 2-11. Clichés MEB en vue directe des électrodes positives (gauche) et négatives (droite) des cellules Kokam 2 Ah (a), Kokam 12 Ah (b) et Kokam 40 Ah (c).

B.3.3. Bilan

Pour résumer, le lot de cellules C/LFP provenant du fournisseur A123 Systems sont bien conformes à nos attentes en terme de composition chimique.

En ce qui concerne les batteries du fournisseur Kokam, on se retrouve avec deux chimies d'électrode positive différentes, bien qu'appartenant à la même famille des oxydes 2D lamellaires. L'une est composée d'un mélange d'oxydes NMC souvent mentionné dans la littérature, et l'autre d'un mélange d'oxydes de Cobalt et Nickel, que nous désignerons par NCO dans la suite du manuscrit. La plus faible épaisseur de matière active de la Kokam 12 Ah est conforme au typage « Ultra Haute Puissance » de cette cellule par rapport aux deux

2.B. Cellules de l'étude

autres « Haute Puissance ». Le collecteur, presque aussi épais que la matière active, permet de conduire une grande quantité d'électrons et donc de débiter des courants plus importants.

Le Tableau 2-4, ci-dessous dresse l'inventaire des cellules à disposition pour notre campagne expérimentale selon leur chimie d'électrodes.

Tableau 2-4. Inventaire des cellules à disposition selon leur chimie d'électrodes.

Electrode	Kokam 2 Ah	Kokam 12 Ah	Kokam 40 Ah	A123Systems 20 Ah
Négative	C _(graphite)	C _(graphite)	C _(graphite)	C _(graphite)
Positive	NCO	NMC	NMC	LFP

C. Protocoles expérimentaux des essais de calibration

Deux modes de vieillissement sont traités dans cette campagne d'essais: le vieillissement calendaire, où la cellule n'est pas sollicitée en courant, et le vieillissement en cyclage.

C.1. Vieillissement calendaire

Le modèle de vieillissement initial a été calibré, pour le vieillissement calendaire, sur les données du projet SIMCAL [KAS12] de cellules C/LFP 2,3 Ah vieilles selon neuf conditions opératoires différentes : trois températures (30 °C, 45 °C et 60 °C) et trois SOC (30 %, 65 % et 100 %). La campagne du projet SIMCAL contenait également des éléments graphite/oxydes 2D mais de capacité plus importante (12 Ah) que nos cellules (2 Ah). Les résultats de l'étude ont clairement montré un vieillissement accentué par les hautes températures et par les SOC importants.

Les conditions opératoires des essais en calendaire ont été déterminées à partir de ces résultats, permettant ainsi de comparer le vieillissement de nos cellules avec celles du projet. Les cellules ont donc entamé un vieillissement à deux SOC différents (65 % et 100 %) et deux températures (45 °C et 60 °C). Une condition supplémentaire a par ailleurs été introduite : une cellule complètement déchargée (SOC 0 %) qui est vieillie à 60 °C. Ceci dans le but d'ajouter un point de calibration au modèle qui considère jusqu'à présent un vieillissement nul lorsque la batterie est stockée à l'état déchargée. Enfin, un test sur cellule LFP de grande capacité (20 Ah) a été démarré afin de vérifier si le comportement est le même que celui des petites cellules (2,3 Ah) de l'étude SIMCAL. Le Tableau 2-5 récapitule les différentes conditions de vieillissement calendaire. Les checkups sont effectués à intervalle d'environ 1 mois en début de vieillissement, et peuvent être espacés jusqu'à 2 mois selon l'état de vieillissement de la cellule.

Tableau 2-5. Récapitulatif des conditions de vieillissement calendaire.

Batterie	Chimie - Capacité	Température	SOC
BAT815	C/LFP - 20 Ah	60 °C	100 %
BAT640 BAT639	C/NCO - 2 Ah	60 °C	100 %
BAT628	C/NCO - 2 Ah	60 °C	65 %
BAT632	C/NCO - 2 Ah	60 °C	0 %
BAT621	C/NCO - 2 Ah	45 °C	100 %
BAT622	C/NCO - 2 Ah	45 °C	65 %

C.2. Vieillissement en cyclage

L'objectif de la campagne de calibration est d'obtenir des données expérimentales qui serviront à l'identification des paramètres du nouveau mécanisme à implémenter dans le modèle. Le nouveau mécanisme portant sur la fracturation de l'électrode négative, la campagne de calibration a été définie de sorte à provoquer ce mécanisme de fracturation.

Nous avons vu dans la littérature (cf. Chapitre 1, Partie B) que davantage de contraintes mécaniques apparaissent lors des transitions de plateau d'insertion du lithium dans le graphite. En utilisant les techniques d'analyse de la tension différentielle détaillée dans la partie A.2, il a été possible d'identifier les pics correspondant à ces transitions de phase pour une cellule C/NMC de 40 Ah puisque la tension différentielle de l'électrode positive ne comporte pas de pic (Figure 2-12). En comparant la courbe à celle des cellules C/NCO, on remarque de fortes similitudes avec comme différence un pic au niveau du SOC 80 %,

appartenant à l'électrode positive NCO. Nous avons ainsi pu déterminer des plages de SOC où le cyclage devrait favoriser (au niveau des pics) ou non (au niveau des plateaux) la fracturation des grains de matière active de l'électrode négative. Ces zones ont été définies de telle sorte qu'elles ne s'interpénètrent pas lors du déplacement des pics à l'état vieilli.

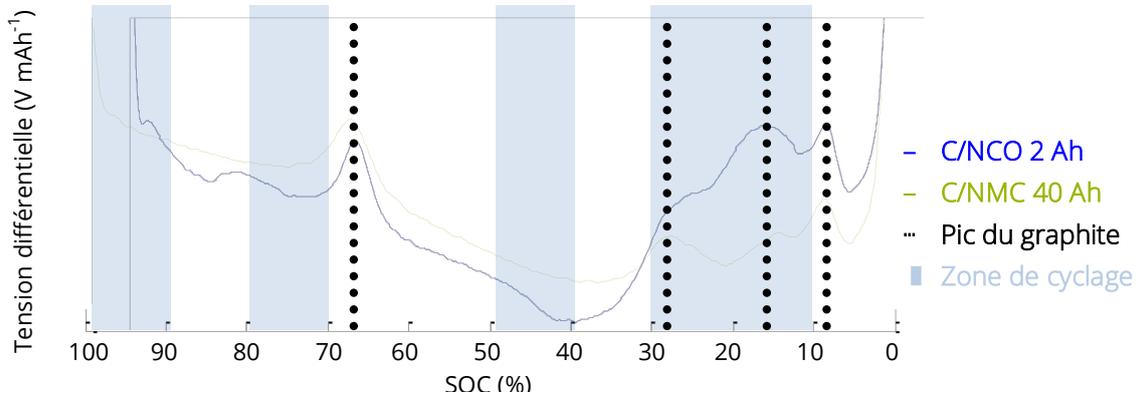


Figure 2-12. Tension différentielle des cellules Kokam C/NCO de 2 Ah et C/NMC de 40 Ah. Les pics correspondant aux transitions de phase de lithiation du graphite sont repérés par les pointillés et les plages de cyclage par les zones bleues.

En plus de faire varier les plages de SOC, deux températures de cyclage ont été définie :

- 45°C qui correspond à la température communément utilisée pour les vieillissements à IFPEN
- 60°C afin de prendre en considération l'augmentation de l'échauffement au cours du vieillissement dû, entre autres, à l'augmentation potentielle des résistances.

Le choix de ces températures a également été motivé par le fait qu'elles étaient déjà utilisées pour la campagne de vieillissement calendaire.

Enfin, de façon à avoir des informations sur l'influence (ou non) du régime de sollicitation sur le vieillissement, deux régimes de charge/décharge ont été étudiées :

- 1C qui correspond à une sollicitation modérée de la cellule, d'après la fiche constructeur
- 4C qui correspond à la limite de sollicitation de la cellule, toujours d'après le constructeur

Le Tableau 2-6 présente le plan d'expérience de la campagne de calibration qui nécessite en tout 8 cellules Kokam C/LCO de 2 Ah.

Tableau 2-6. Plan d'Expérience de la campagne de calibration : plage, température et régime de sollicitation.

	SOC 100 DOD 10 % Plateau	SOC 80 DOD 10% Transition	SOC 50 DOD 10 % Plateau	SOC 30 DOD 20 % Transition
45 ° C	1 C (BAT626)	1 C (BAT636) 4 C (BAT620)	1 C (BAT635) 4 C (BAT624)	1 C (BAT634)
60 ° C		1 C (BAT629)	1 C (BAT630)	

Les mises à SOC se font à 25°C en fin de checkup en déchargeant les cellules jusqu'à la tension correspondante au SOC, déterminée à C/20.

Une fois mise à température de cyclage (45 ou 60 °C), la batterie est ensuite déchargée de 10 % de SOC (20 % pour la BAT634). Du fait des faibles courants de sollicitation (d'environ 2 à 8 A) par rapport à la gamme des amplificateurs utilisés pour le cyclage (calibre 20 ou 100 A), l'incertitude sur la mesure de courant peut être importante (respectivement 0,023 et 0,07 A, soit des erreurs pouvant aller jusqu'à 3,5 % par cycle). Afin de limiter l'accumulation de cette erreur au cours du cyclage qui fausserait la capacité mesurée, un unique cycle de décharge/charge d'environ 200 mAh (400 mAh pour la BAT634) est effectué. Les bornes de tension haute et basse de ce premier cycle sont ensuite reportées dans le protocole de cyclage de manière à ce que le reste des cycles soient pilotés non plus par une différence de capacité mais par des limites en tension. On observe alors généralement une diminution de la plage de SOC cyclée en fonction du nombre de cycle, mais nous avons estimé que cette méthode de mesure garantissait le bon fonctionnement de la batterie dans la plage de SOC voulue.

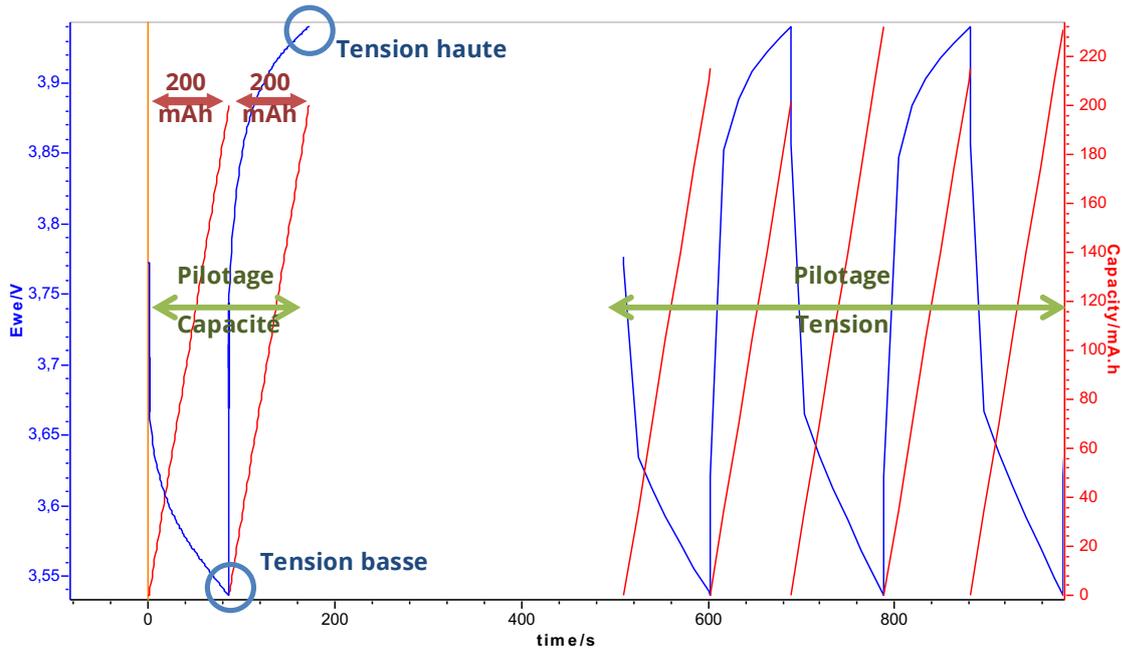


Figure 2-13. Exemple de cyclage avec pilotage en capacité pour le premier cycle et pilotage tension pour le reste du cycle.

C.3. Récapitulatif

Le Tableau 2-7 récapitule les conditions opératoires définies (en vert) pour les différents vieillissements de la campagne de vieillissement ainsi que les informations déjà à disposition via de précédents projets (bleu). Les tests sur grandes capacités ne seront pas menés pour les raisons évoqués au début du chapitre mais seront extrapolés à partir des essais sur les petites capacités, après avoir convenu d'un passage à l'échelle pertinent.

2.C. Protocoles expérimentaux des essais de calibration

Tableau 2-7. Récapitulatif des essais d'identification du vieillissement et de calibration du modèle de la campagne expérimentale de la thèse.

	Oxydes 2D		Olivines	
	Petite Capacité C/NCO 	Grande Capacité C/NMC 	Petite Capacité C/LFP 	Grande Capacité C/LFP 
Calendai	SOC 0 % - 60 °C SOC 65 % - 45, 60 °C SOC 100 % - 45, 60 °C	Base de données SIMCAL [KAS12] sur C/NMC 12 Ah	Base de données SIMCAL [KAS12] sur C/LFP 2,3 Ah	SOC 100 % 60 °C
Cyclage	Température : 45, 60 °C Régime : 1 C, 4 C SOC : 30, 50, 80, 100 % DOD : 10%, 20%	Transposition à partir des petites capacités	Travaux J. Wang [WAN11] sur C/LFP 2,2 Ah	Transposition à partir des petites capacités

D. Campagne expérimentale des essais de validation

Comme expliqué au début de ce chapitre, l'utilisation de cellules de haute capacité, rencontrées généralement dans les batteries de véhicules électriques, est pertinente pour la validation du modèle. Trois cellules haute puissance ont été sélectionnées à cet effet : Kokam (C/NMC) 12 Ah et 40 Ah et A123 Systems (C/LFP) 20 Ah.

De plus, une cellule Kokam (C/NCO) de 2 Ah sera jointe aux tests afin de pouvoir vérifier la mise à l'échelle entre petite capacité et haute capacité, décrite au début de ce chapitre. Des données sur cellules A123 Systems (C/LFP) d'environ 2 Ah ont déjà été collectées dans le cadre de la validation du modèle initiale.

D.1. Profils de validation

Les profils routiers utilisés dans ces essais ont été mis à disposition par la plateforme simulation véhicule d'IFPEN. Il s'agit de profils Arthemis Urbain d'un véhicule plug-in hybride Flexhybrid, capable de rouler en mode hybride (HEV) ou électrique pur (ZEV). L'intérêt de ce type de profil est donc de pouvoir tester séparément des cellules en mode ZEV et en mode HEV. Cependant, ces profils correspondent à des sollicitations d'un pack (ensemble de cellules en série et/ou parallèle) de véhicule électrifié ; il est nécessaire de concevoir un dimensionnement de ce pack pour se ramener à des sollicitations à l'échelle d'une seule cellule.

La Figure 2-14 représente à gauche un profil de base HEV composé de courtes phases de décharge (solllicitation de la batterie) et de recharge (régénération durant les phases de freinage par exemple) afin que la batterie fonctionne autour d'un SOC moyen (60 % ici). La figure de droite représente le profil de base ZEV d'un véhicule 100 % électrique où la batterie se décharge progressivement (de 90 à 80 % de SOC) avec quelques pics de recharge correspondant à la régénération au freinage.

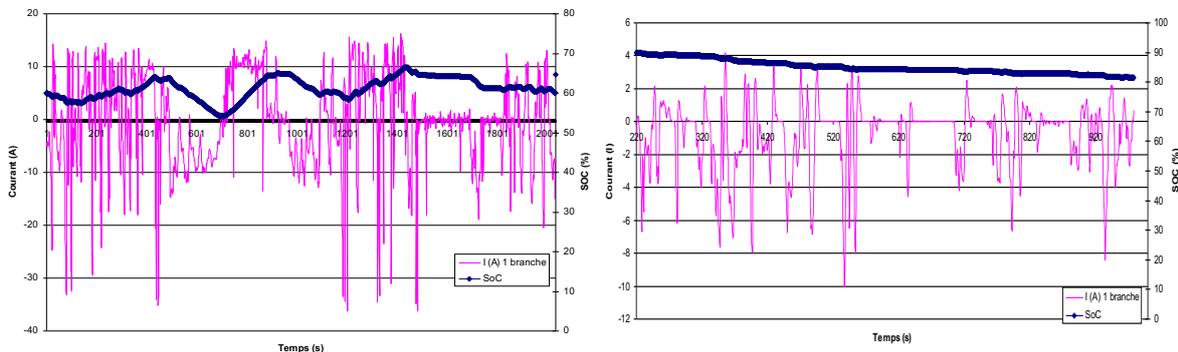


Figure 2-14. Profils de base HEV (gauche) et ZEV (droite) issus de la plateforme simulation véhicule d'IFPEN avec le courant en rose et le SOC en bleu.

D.1.1. Profil ZEV

Afin de dimensionner un pack batterie à partir de nos cellules, le dimensionnement des essais de validation du modèle initial sur cellule C/LFP (Tableau 2-8) a été utilisé comme base de calcul.

2.D. Campagne expérimentale des essais de validation

Tableau 2-8. Caractéristiques du dimensionnement d'un pack batterie en fonctionnement ZEV à partir de cellule C/LFP de 2 Ah établies pour les essais de validation du modèle nominal.

Cellule	Capacité	2	Ah
	Tension nominale	3,3	V
	Nombre en série	70	
Profil unitaire	Nombre en parallèle	10	
	Courant max en charge (régime)	8 (4 C)	A
	Courant max en décharge (régime)	20 (10 C)	A
	Durée	11,5	min
	Variation de SOC	17,5	%
Pack	Tension	230	V
	Capacité	20	Ah
	Energie	4,6	kWh

En fonction des caractéristiques de la cellule (Capacité et Tension nominale), on ajuste le nombre de cellules mises en série et en parallèle pour avoir des courants de sollicitation en adéquation avec les régimes maximum que peut subir la cellule d'après le constructeur. Le profil de base étant un profil puissance du pack, on obtient ces courants maximaux en calculant le profil courant parcourant une cellule de la façon suivante :

$$\text{Profil}_{\text{courant, cellule}} = \frac{\text{Profil}_{\text{puissance}}}{U_{\text{cellule}} \times \text{Nombre cellules série} \times \text{Nombre cellules parallèle}} \quad \text{Eq. 68}$$

Les performances du pack sont quant à elles calculées selon ces relations :

$$\begin{aligned} \text{Tension}_{\text{pack}} &= \text{Tension}_{\text{cellule}} \times \text{Nombre cellules série} \\ \text{Capacité}_{\text{pack}} &= \text{Capacité}_{\text{cellule}} \times \text{Nombre cellules parallèle} \\ \text{Energie}_{\text{pack}} &= \text{Tension}_{\text{pack}} \times \text{Capacité}_{\text{pack}} \end{aligned} \quad \text{Eq. 69}$$

La pack ainsi dimensionné correspondrait à celui de voitures plug-in hybrides PHEV telle que la Golf GTE (8,8 kWh) ou la Toyota Prius (4,4 kWh) qui seraient sollicitées en mode 100 % électrique, ou bien celui de la Renault Twizy 100 % électrique (6,1 kWh - 60 V).

Les profils de nos cellules ont été dimensionnés à partir des paramètres du Tableau 2-8 en adaptant le nombre de cellules en série et en parallèle pour garder des caractéristiques similaires d'un pack, de cette façon :

- LFP 20 Ah : le nombre de cellules en parallèle a logiquement été divisé par 10 pour garder la même capacité de pack qu'avec les cellules de 2 Ah.
- NCO 2 Ah : les performances de cette cellule en terme de courant sont moindres que celle de la cellule A123 Systems de 2 Ah (courant maximal en charge d'environ 30 A pour la NMC 2 Ah, bloquant pour le HEV décrit dans la section suivante). Le pack a donc été dimensionné de façon à avoir des courants divisés par deux.
- NMC 40 Ah : de la même manière qu'avec la haute capacité LFP, le nombre de cellules en parallèle a été divisé par 20 pour garder les mêmes caractéristiques de pack.

Les caractéristiques de ces dimensionnements sont détaillées dans le Tableau 2-9.

Il est à noter que du fait de la variation de SOC moins importante sur NMC que sur LFP (décharge de 8 % au lieu de 15 % sur LFP), chaque profil unitaire sera déroulé deux fois de suite sur les cellules NMC.

2.D. Campagne expérimentale des essais de validation

Tableau 2-9. Caractéristiques des packs batterie dimensionnés pour les profils ZEV de la campagne d'essais.

			C/LFP	C/NCO	C/NMC
Cellule	Capacité	Ah	20	2	40
	Tension nominale	V	3,3	3,7	3,7
	Nombre en série		70	54	54
	Nombre en parallèle		1	1	20
Profil unitaire	Courant max en charge (régime)	A	70 (3,5 C)	4 (2 C)	80 (2 C)
	Courant max en décharge (régime)	A	170 (8,5 C)	10 (5 C)	200 (5 C)
	Variation de SOC	%	15	8	8
Pack	Tension	V	230	200	200
	Capacité	Ah	20	40	40
	Energie	kWh	4,6	8	8

D.1.2. Profil HEV

Le même travail a été effectué avec le profil HEV avec quelques différences dans le dimensionnement des cellules du fait du caractère plus sollicitant (courants plus importants) de ce profil. Les différents profils ont été dimensionnés à partir de celui de la LFP 2 Ah (Tableau 2-10), déjà testée pour la validation du modèle initial, de la manière suivante :

- LFP 20 Ah : en ajustant le nombre de cellules pour garder les mêmes caractéristiques du pack, les courants mis en jeu auraient été multipliés par 10 (soit 700 A en décharge), devenant bien trop importants pour être cyclés sur notre matériel à disposition. Cet obstacle peut être expliqué par le fait que des cellules de trop grosse capacité soient plutôt adaptées pour un usage électrique (ZEV) du fait de leur grande autonomie, plutôt que pour de l'hybridation. Cette configuration n'a donc pas été retenue.
- NCO 2 Ah : le même choix de dimensionnement que pour le profil ZEV a été pris pour cette cellule afin de diviser par deux les courants de sollicitation.
- NMC 12 Ah : pour la même raison que la cellule LFP 20 Ah, nous avons décidé de remplacer la cellule NMC de 40 Ah par cette cellule de plus faible capacité, mieux adaptée à une utilisation hybride. Le nombre de cellules en parallèle a été divisé par 6, pour garder le même pack.

Tableau 2-10. Caractéristiques des packs batterie dimensionnés pour les profils HEV de la campagne d'essais

			C/LFP (déjà testée sur le modèle initial)	C/NCO	C/NMC
Cellule	Capacité	Ah	2	2	12
	Tension nominale	V	3,3	3,8	3,8
	Nombre en série		60	70	70
	Nombre en parallèle		4	6	1
Profil unitaire	Courant max en charge (régime)	A	30 (13 C)	15 (7,5 C)	90 (7,5 C)
	Courant max en décharge (régime)	A	70 (30 C)	34 (17 C)	200 (17 C)
Pack	Tension	V	200	266	266
	Capacité	Ah	8	12	12
	Energie	kWh	1,6	3,2	3,2

D.2. Conditions opératoires

Le travail de dimensionnement de pack batterie a été un travail conséquent puisqu'il a fallu choisir parmi plusieurs scénarios de dimensionnements possibles celui qui permettait de comparer les cellules entre elles tout en restant dans les caractéristiques techniques de l'ensemble des éléments (particulièrement en terme de courant maximal admissible) et dans les capacités des équipements à disposition.

Le choix de définir chacun des profils en gardant des régimes de sollicitations identiques entre cellules a finalement été pris, après plusieurs tentatives. Chaque cellule bénéficie ainsi d'un profil HEV et ZEV unique, qu'il a fallu programmer différemment selon le matériel de cyclage utilisé.

Une partie du matériel à disposition se trouve au sein d'IFPEN (Figure 2-15) et comporte des voies potentiostatiques (Biologic) couplées à des amplificateurs permettant de délivrer des courants allant de 5 à 100 A, ainsi que des bancs de cyclage (Digatron) capables de délivrer jusqu'à 200 A.



Figure 2-15. Potentiostats reliés aux amplificateurs, et deux enceintes thermiques (gauche). Enceinte thermique et armoire électrique des bancs de puissance (droite).

Une autre partie des tests se fait au Laboratoire d'Electromécanique de Compiègne de l'UTC qui dispose de voies Biologic avec amplificateur jusqu'à 20 A et 3 voies de puissance de 100 A chacune.

Le Tableau 2-11 illustre la répartition des différents tests de validation en fonction du matériel à disposition et des profils à passer pour chacune des cellules.

Tableau 2-11. Répartition des essais de validation. Les valeurs de courant correspondent aux courants maximum respectivement en charge et en décharge.

	Oxydes 2D			Olivines	
	C/NCO 2 Ah	C/NMC 12	C/NMC 40 Ah	C/LFP 2,3 Ah	C/LFP 20 Ah
HEV	15 A / 34 A Digatron 100 A (à l'UTC)	90 A / 200 A Digatron 2x100 A (à l'UTC)		Déjà testée	
ZEV	4 A / 10 A Voies Biologic 20 A		80 A / 200 A Banc Digatron 200 A	Déjà testée	70 A / 170 A Banc Digatron 200 A

Les mises à l'échelle des résultats obtenus via des essais sur petite capacité vers les cellules de haute capacité est un point particulièrement délicat. En effet, les cellules graphite/oxydes 2D ne sont pas composées exactement des mêmes matériaux (NCO vs. NMC).

Du côté des batteries C/LFP, c'est la géométrie des cellules qui pose problème. Les cellules de 2 Ah ne sont pas prismatiques mais cylindriques. Les phénomènes thermiques au sein de ces deux batteries sont donc relativement différents et difficilement comparables.

D.3. Protocole de vieillissement

Un même protocole expérimental a été utilisé pour cycler l'ensemble des cellules.

Dans un mode hybride pur, la batterie n'est sollicitée que lorsque le moteur électrique accompagne le moteur thermique durant les phases d'appel de puissance puis rechargée durant les phases régénératives. La batterie se trouve donc systématiquement autour d'un SOC moyen. Le cycle HEV illustré en haut de la Figure 2-16 se compose du profil de base (15 min) comprenant des phases de décharge et recharge, suivi d'une période de relaxation d'une heure et quart, pouvant ainsi être répété 16 fois par jour.

Dans le cas de sollicitations en mode 100 % électrique, la batterie est déchargée continuellement tant que le moteur électrique tourne, et est rechargée ponctuellement durant les phases de freinage. En partant d'un état complètement chargée, la batterie se décharge donc progressivement. Le profil ZEV, en bas de la figure, est lui aussi composé du profil de base (11 min) et d'un OCV 1h15 répétés 4 fois pour atteindre une profondeur de décharge de 70 % (de SOC 90 à 20 %). Puisqu'à l'issue de ce « macro-cycle », la batterie est presque entièrement déchargée, une phase de recharge à courant constant permet de remettre la batterie à un état de charge de 90 %. Le macro-cycle est ainsi répété 4 fois par jour.

A intervalle régulier (tous les mois au début du vieillissement puis de façon plus espacée par la suite), le vieillissement est arrêté pour que les cellules soient caractérisées suivant le check-up décrit dans la partie A.3.

2.D. Campagne expérimentale des essais de validation

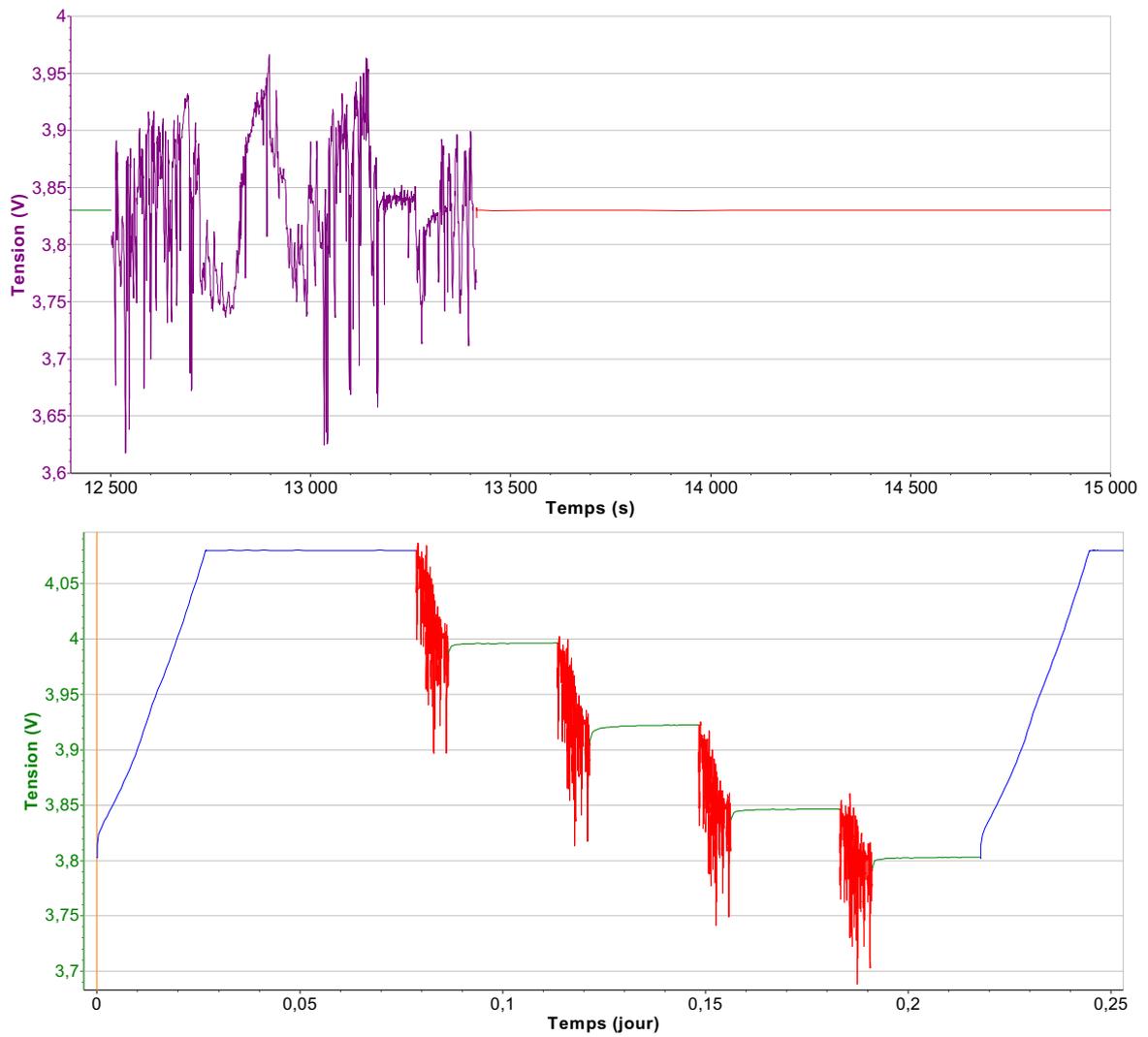


Figure 2-16. Trace de la tension d'un macro-cycle HEV (en haut) et ZEV (en bas)

E. Conclusion

En identifiant les besoins en termes de caractérisation de nos cellules pour obtenir à la fois des données utiles à la calibration du modèle porté à la chimie C/NCO et à sa validation sur des usages routiers, un protocole de checkup a été défini. Le protocole complet durant seulement 4 jours, on limite son influence sur les performances des batteries, comparée à celle occasionnée par les phases de vieillissement.

Le protocole de vieillissement des cellules C/NCO de 2 Ah consiste en des sollicitations sous deux températures (45 et 60 °C), deux régimes (1C et 4C) et quatre plages de cyclage (SOC 10 – 30 %, 40 – 50 %, 70 – 80 % et 90 – 100 %). Ces plages correspondent à des zones particulières dont une partie est située au niveau de transition de phase de lithiation du graphite et une autre partie au niveau de phase définie. Ces conditions, inspirée de la littérature [ECK14, SET12] devraient favoriser dans certains cas les contraintes mécaniques induites lors de l'insertion/extraction du lithium dans la matière active négative.

La campagne de validation repose sur des sollicitations représentatives de différents usages routiers (HEV et ZEV) de cellules de haute capacité de technologie C/NMC et C/LFP, dont les caractéristiques se rapprochent des cellules constituant les packs batteries de véhicules hybrides ou électriques. Des cellules C/NCO de 2 Ah font également partie du plan d'expérience pour être comparées aux autres chimies. Les profils HEV et ZEV sont issus d'un simulateur véhicule d'architecture plug-in hybride. La définition d'un pack batterie virtuel a permis de ramener ces profils puissances en des profils de courant à l'échelle d'une cellule. Le dimensionnement du pack a consisté à trouver des sollicitations au plus proche des performances maximales des batteries, tout en restant comparables entre les différentes technologies.

Une fois le travail de définition des protocoles de vieillissement et de calibration effectué, la campagne expérimentale a pu être démarrée. Les résultats obtenus après plus d'un an de vieillissement sont exposés dans le chapitre suivant.

Références du Chapitre 2

- [DUB07] M. Dubarry, V. Svoboda, R. Hwu, B. Y. Liaw (2007) *J.Power Sources*, **165**, 566–572
- [DUB11] M. Dubarry, C. Truchot, M. Cugnet, B. Y. Liaw *et al.* (2011) *J.Power Sources*, **196**, 10328–10335
- [ECK14] M. Ecker, N. Nieto, S. Käbitz, J. Schmalstieg *et al.* (2014) *J.Power Sources*, **248**, 839–851
- [KAS12] M. Kassem, J. Bernard, R. Revel, S. Péliissier *et al.* (2012) *J.Power Sources*, **208**, 296–305
- [PRA12] E. Prada, D. Di Domenico, Y. Creff, J. Bernard *et al.* (2012) *J.Electrochem.Soc.*, **159**, A1508–A1519
- [PRA13] E. Prada, D. Di Domenico, Y. Creff, J. Bernard *et al.* (2013) *J.Electrochem.Soc.*, **160**, A616–A628
- [SET12] V. A. Sethuraman, N. van Winkle, D. P. Abraham, A. F. Bower, P. R. Guduru (2012) *J.Power Sources*, **206**, 334–342
- [WAN11] J. Wang, P. Liu, J. Hicks-Garner, E. Sherman *et al.* (2011) *J.Power Sources*, **196**, 3942–3948

2.0. Références du Chapitre 2

Chapitre 3

Résultats des campagnes de vieillissement

Dans ce chapitre sont décrits les résultats des campagnes expérimentales présentées dans le chapitre précédent.

Une première partie rapporte les résultats de la campagne de calibration dont l'objectif était de faire vieillir des batteries de technologies C/NCO selon des conditions opératoires particulières de manière à provoquer un autre mécanisme de vieillissement que celui de croissance de SEI entraînant une perte de lithium cyclable. Le développement d'un outil non destructif d'identification des mécanismes à l'origine de la dégradation de la cellule est détaillé dans cette partie. Les prédictions de l'outil ont par ailleurs été confrontées à des analyses post-mortem où les électrodes de certaines cellules ont été testées séparément.

Une seconde partie traite des résultats de la campagne de validation qui consistait à faire vieillir différentes chimies de batteries Li-ion de plus grande capacité, généralement utilisées dans les packs de voitures électriques et hybrides, selon des profils représentatifs d'usages routiers. Les résultats de cette campagne constituent une base de données utiles à la validation du modèle électrochimique.

A. Campagne de calibration

A.1. Résultats bruts

A.1.1. Vieillessement calendaire

Comme décrit dans le chapitre précédent, plusieurs cellules ont été stockées à différentes températures et états de charge. Ces conditions ont été prises similaires à l'étude SIMCAL où des cellules Kokam 12 Ah avaient également été testées de façon à comparer nos résultats sur Kokam 2 Ah avec ces cellules de plus grande capacité.

La Figure 3-1 illustre les pertes de capacité de ces différentes cellules. La BAT639 vieillie à SOC 100 % et 60 °C est celle qui a vieilli le plus rapidement, avec une perte de capacité de 30 % en seulement 150 jours. Cette cellule a par ailleurs présenté un gonflement notable lors des derniers checkups ainsi qu'un déchirement de l'emballage métalloplastique (Figure 3-2). Lors de la mise à température ambiante, la cellule a dégonflée.

De façon à vérifier que ce comportement ne provenait pas d'un défaut de fabrication, une seconde cellule (BAT640) a été vieillie dans les mêmes conditions et a également présenté une forte accélération de sa dégradation à partir d'environ 7 % de perte de capacité.

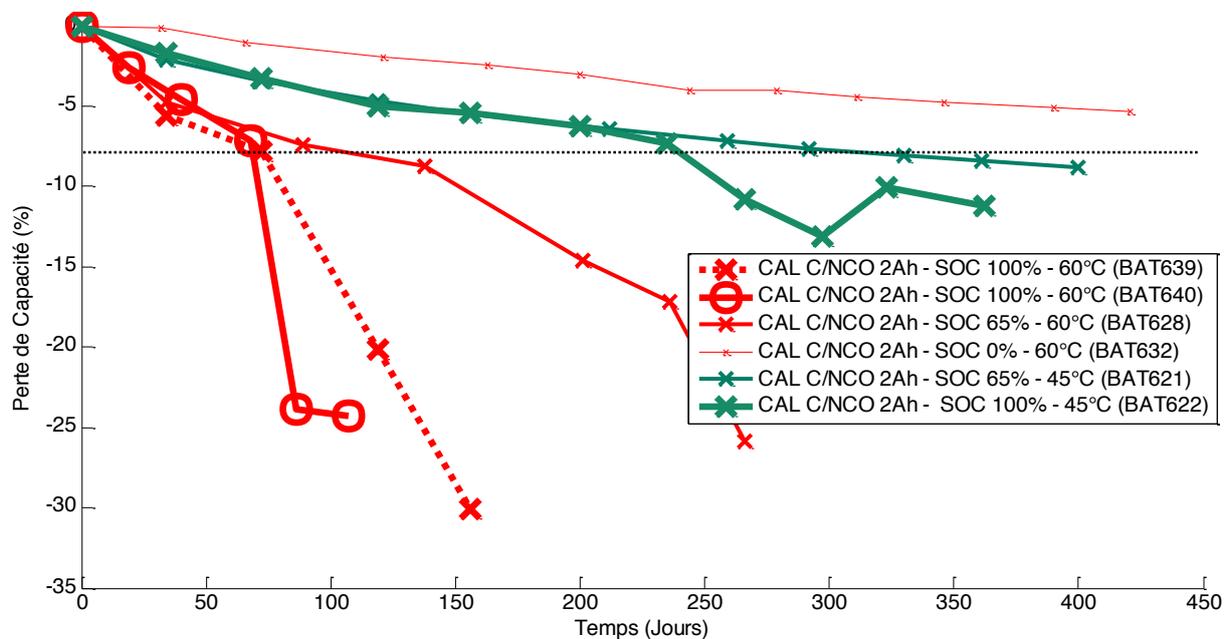


Figure 3-1. Perte de capacité des cellules vieillies en calendaire à différentes températures et états de charge.



Figure 3-2. Clichés de la BAT639 stockée à SOC 100 % et 60 °C ayant subi un gonflement et une fissuration de son emballage.

De manière générale, une accentuation de la perte de capacité est observée une fois le seuil des 7 % de perte franchi. On remarque sur la figure que les batteries stockées à 60 °C vieillissent plus rapidement que celles vieillies à 45 °C. De plus, plus la cellule est stockée à haut SOC, plus elle perd de capacité. Toutefois, l'effet de la température (entre 45 °C et 60 °C) est nettement plus important que l'effet du SOC, notamment sur la première partie de la perte de capacité (< 7 %). Ce résultat est différent de celui observé sur les batteries Kokam 12 Ah du projet SIMCAL. Sur la Figure 3-3, on n'observe pas de rupture de pente aussi marquée que pour les cellules Kokam 2 Ah. Alors que les pertes de capacité sont relativement proches pour les cellules vieillies à SOC 100 % aussi bien à 45 °C qu'à 60 °C, elles le sont beaucoup moins aux SOC 65 %. Au bout de 360 jours de vieillissement à SOC 65 % et 45 °C, 8,4 % de capacité sont perdus pour la cellule 2 Ah alors qu'une perte de 2,4 % est mesurée pour la cellule 12 Ah. Cet écart pourrait s'expliquer par la façon dont la mise à SOC est effectuée. Dans le cadre du projet SIMCAL [DEL13, KAS12], la cellule était chargée à SOC 100 % puis déchargée de la capacité souhaitée (ex : décharge de 735 mAh pour atteindre 65 % d'une batterie de 2100 mAh). Dans notre étude, la mise à SOC se fait différemment puis que la cellule est chargée jusqu'à la tension correspondant au SOC désiré, mesurée sur un OCV à l'état neuf.

La BAT632 vieillie à un SOC 0 % a perdu un peu plus de 5 % de sa capacité initiale au bout de 350 jours à 60 °C. Il est à noter que malgré une décharge jusqu'à la limite en tension basse de 3 V, la tension après relaxation se trouvait aux alentours de 3,1 V soit une cellule chargée de 15 mAh (mesurée à C/20) qui ne correspond donc pas à un état entièrement déchargé. Ce résultat a permis d'ajouter un point de calibration au modèle électrochimique qui, jusqu'à présent, considérait un vieillissement nul à SOC nul.

3.A. Campagne de calibration

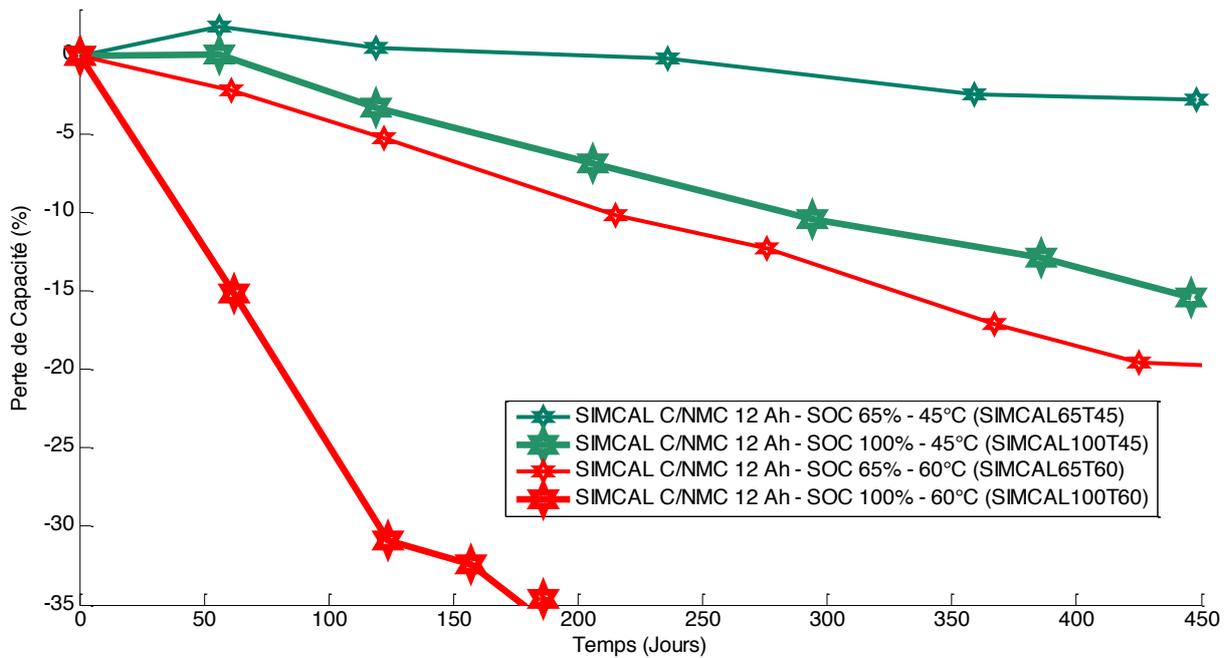


Figure 3-3. Perte de capacité des cellules Kokam 12 Ah du projet SIMCAL.

En plus de l'évolution de la capacité, le suivi des résistances des cellules est un indicateur de vieillissement. Une forte augmentation de la résistance R_{hf} a été mesurée pour l'ensemble des cellules, quel que soit le SOC ou la température de vieillissement (Figure 3-4). A 60 °C, peu de différences sont observées entre les SOC 65 % et 100 % contrairement au SOC 0 % qui subit la plus faible augmentation (+114 % en 421 jours). A 45 °C, la différence est très importante entre les deux états de charge avec, étonnamment, une augmentation de résistance plus importante à SOC 65 %. En traçant cette augmentation de résistance en fonction de la capacité perdue, on obtient des droites dont les pentes sont similaires pour des pertes inférieures à 10 %, exceptée pour la cellule vieillie à SOC 65 % et 45 °C (BAT621). Cette différence peut s'expliquer par une résistance mesurée plus élevée dès le premier checkup ($R_{hf}^0 = 11 \text{ m}\Omega$) par rapport aux autres cellules ($R_{hf}^0 \approx 6 \text{ m}\Omega$). Multiplier les essais permettrait de vérifier la reproductibilité des résultats et minimiser les incertitudes de mesures liées aux différences de caractéristiques des cellules. Le caractère linéaire des courbes révèle en outre un même mécanisme de perte de capacité qui induit une augmentation de résistance, et ce même pour les cellules ayant présenté une rupture de pente dans leur perte de capacité.

3.A. Campagne de calibration

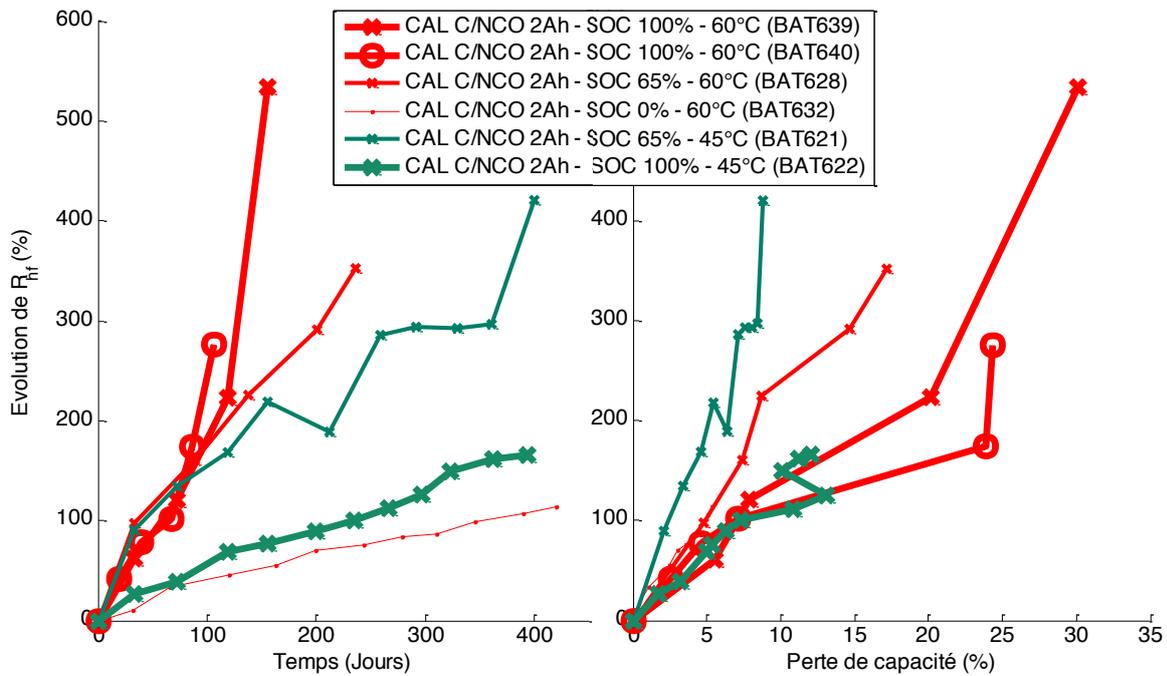


Figure 3-4. Evolution de la résistance R_{hf} des cellules vieillies en calendaire à différents SOC et températures.

A partir de ces essais de vieillissement calendaire, on peut conclure que les cellules vieillies à température et à SOC plus élevés perdent davantage de capacité. Le stockage à haute température a par ailleurs un effet plus néfaste que le stockage à haut SOC. Une accélération de la dégradation des cellules a été observée à partir d'environ 7 % de perte de capacité. Cette perte de capacité induit une augmentation de la résistance interne de la batterie qui peut être due à un accroissement de l'épaisseur de la couche isolante de SEI.

A.1.2. Modélisation du vieillissement calendaire

Un modèle empirique a été utilisé de façon à simuler le vieillissement calendaire en prenant en compte le SOC et la température de vieillissement. L'objectif étant de déterminer si les différentes conditions de vieillissement ont bien provoqué des pertes de capacité répondant à la même loi.

Dans un premier temps, les pertes de capacité calendaire ont été exprimées sous la forme suivante, similaire aux travaux de Wang et al. [WAN11] :

$$Q_{loss}^{cal} = B(SOC) \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \cdot t^z \quad \text{Eq. 70}$$

avec B dépendant du SOC : $B = B_1 + B_2 * SOC + B_3 * SOC^2$

Les paramètres B , Ea et z ont été identifiés à partir des résultats de la campagne de vieillissement calendaire et leurs valeurs ont été reportées dans le Tableau 3-1.

Tableau 3-1. Paramètres identifiés du modèle de vieillissement calendaire empirique.

B1	B2	B3	Ea	z
16 033,4	1 364,94	3,04013	65 767,1	0,9074

La dérivée de l'Eq. 70 a ensuite été implémentée sous MATLAB Simulink de manière à simuler une perte de capacité calendaire en fonction du SOC, de la température et de la durée souhaités :

$$\frac{dQ_{loss}^{cal}}{dt} = z \cdot B(SOC) \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \left(\frac{Q}{B \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right)}\right)^{1-\frac{1}{z}} \quad \text{Eq. 71}$$

Des simulations ont alors été effectuées de façon à comparer le modèle aux résultats expérimentaux (Figure 3-5).

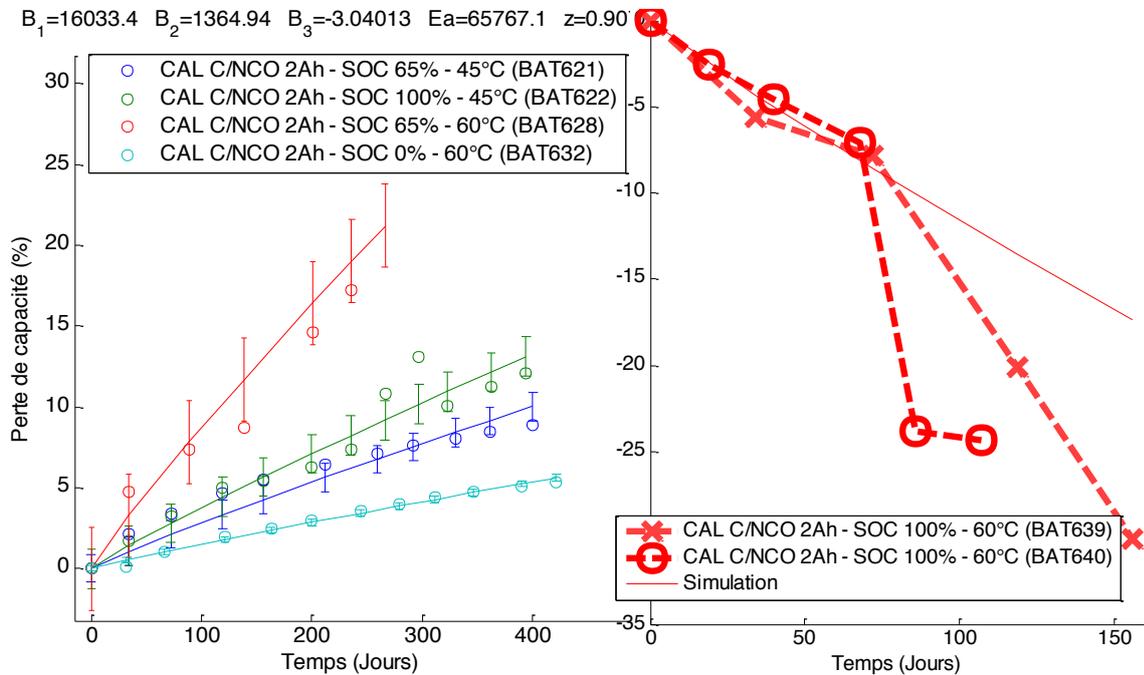


Figure 3-5. Identification des paramètres du modèle empirique calendaire et comparaison entre modèle (-) et données expérimentales (o).

Les pertes de capacité sont bien simulées par cette loi de vieillissement pour l'ensemble des cellules. En revanche, la rupture de pente dans la perte de capacité des BAT639 et BAT640 est mal reproduite par le modèle empirique. Il permet donc uniquement de reproduire la perte de capacité occasionnée durant la première phase du vieillissement calendaire de ces cellules C/NCO.

A.1.3. Vieillissement en cyclage

L'objectif de la campagne de vieillissement en cyclage est d'étudier l'influence de trois facteurs sur le vieillissement de nos cellules : la plage de SOC, la température et le régime de sollicitation.

Influence de la plage de sollicitation

Quatre cellules C/NCO de 2 Ah ont été cyclées à 45 °C et 1C sur différentes plages de SOC (Tableau 3-2), de façon à étudier l'influence du cyclage au niveau de transitions ou de plateaux de potentiel du graphite. En effet, d'après la littérature [SET10, SET12, ECK14], la matière active négative subit davantage de contraintes mécaniques lorsque des changements de phase d'insertion du lithium dans le graphite ont lieu. Ces contraintes provoquent alors, au fil du vieillissement, une fatigue mécanique qui endommagerait l'électrode négative.

3.A. Campagne de calibration

Tableau 3-2. Rappel des conditions opératoires pour l'étude de l'influence de la plage de sollicitation à 45 °C et 1C.

	Plage de SOC	Sollicitation de l'électrode négative (et symbole associé)
BAT626	100 – 90 %	Plateau (o)
BAT636	80 – 70 %	Transition (Δ)
BAT635	50 – 40 %	Plateau (o)
BAT634	30 – 10 %	Transition (Δ)

La Figure 3-6a illustre les mesures de pertes de capacité de ces cellules. Mise à part la BAT626 cyclée sur le plateau à SOC 100 – 90 %, les autres cellules ont subi une perte de capacité d'environ 6% en un peu moins de 200 jours. On constate que plus le SOC de cyclage est élevé, plus la batterie perd de capacité. Ce résultat ayant déjà été observé pour les vieillissements calendaires, discutés dans la sous-partie A.1.1, il est probable que ce phénomène soit uniquement lié à l'effet calendaire et non au cyclage. Il est d'ailleurs difficile de dire, à partir de ces courbes, si le cyclage au niveau d'une transition de phase de lithiation du graphite a un impact particulier sur le vieillissement.

De façon à voir plus précisément l'influence du cyclage, la perte de capacité liée à la composante calendaire a été soustraite aux résultats. Puisque les vieillissements calendaires ne s'effectuaient pas aux mêmes SOC que ceux des cellules cyclées ici, le modèle empirique décrit précédemment a été utilisé afin de simuler un vieillissement calendaire au SOC moyen correspondant aux conditions opératoires de cyclage.

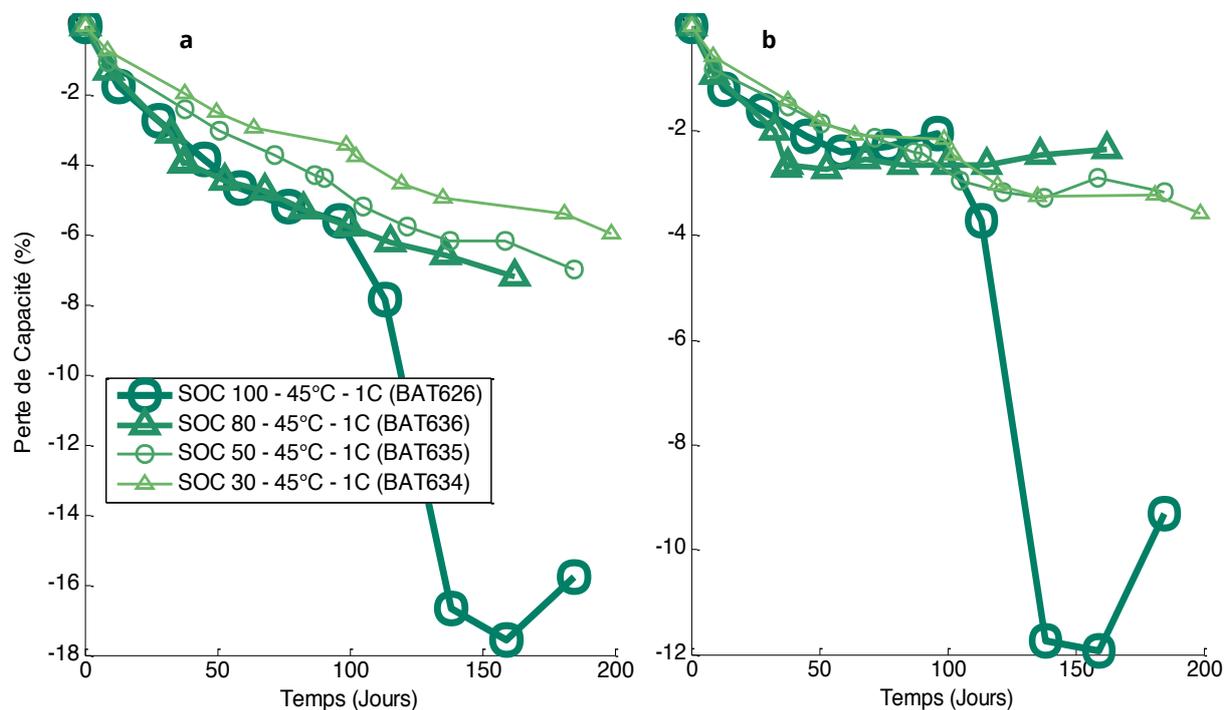


Figure 3-6. Perte de capacité des cellules cyclées sur différentes plages de SOC à 45 °C et 1C avec (a) et sans (b) perte de capacité calendaire.

La Figure 3-7 illustre le processus de soustraction de la contribution calendaire. Le modèle a permis dans un premier temps d'identifier une loi de vieillissement calendaire à partir de données expérimentales en calendaire (cf. A.1.b). On peut voir par exemple que la courbe de la simulation de vieillissement calendaire à SOC 95 %, correspondant au SOC moyen lors du cyclage de la BAT626, est proche de la courbe expérimentale de vieillissement calendaire de la BAT622 à SOC 100 %. Cette perte de capacité calendaire simulée est ensuite

soustraite à la perte de capacité de la BAT626. La courbe résultante peut ainsi être assimilée à une perte de capacité liée uniquement au cyclage de la batterie.

Ce traitement ayant été fait pour chacune des cellules de l'étude (Figure 3-6b), on obtient davantage d'informations sur le vieillissement de nos cellules. On remarque par exemple une perte de capacité pour l'ensemble des cellules, confirmant qu'en plus de l'effet du stockage (calendaire), il y a bien un effet du cyclage sur le vieillissement des cellules. Les cellules vieilles à bas SOC (BAT634 et BAT635) ont une perte de capacité similaire alors que celles cyclées à haut SOC ont des comportements bien distincts. La perte de capacité de la BAT636 vieillie sur une transition de phase de lithiation du graphite semble se stabiliser. Ceci peut être interprété par le fait que le cyclage n'a plus d'influence sur le vieillissement de la batterie et que la diminution continue de la capacité observée sur la Figure 3-6a n'est liée qu'au vieillissement calendaire. En ce qui concerne la BAT626 vieillie sur un plateau de potentiel du graphite, on observe une diminution de la perte de capacité liée au cyclage à partir de 50 jours suivi d'une importante perte de capacité à partir de 100 jours. Ce comportement est très similaire aux cellules vieilles en calendaire à SOC 100 % et 60 °C, qui ont-elles aussi subi une perte de capacité importante à partir d'environ 7 % de capacité. L'échauffement durant le cyclage étant inférieur à 1 °C, la BAT626 n'était pas sujette à des températures aussi importantes que 60 °C. Il est alors difficile de conclure sur le mécanisme ayant déclenché cette perte brutale de capacité.

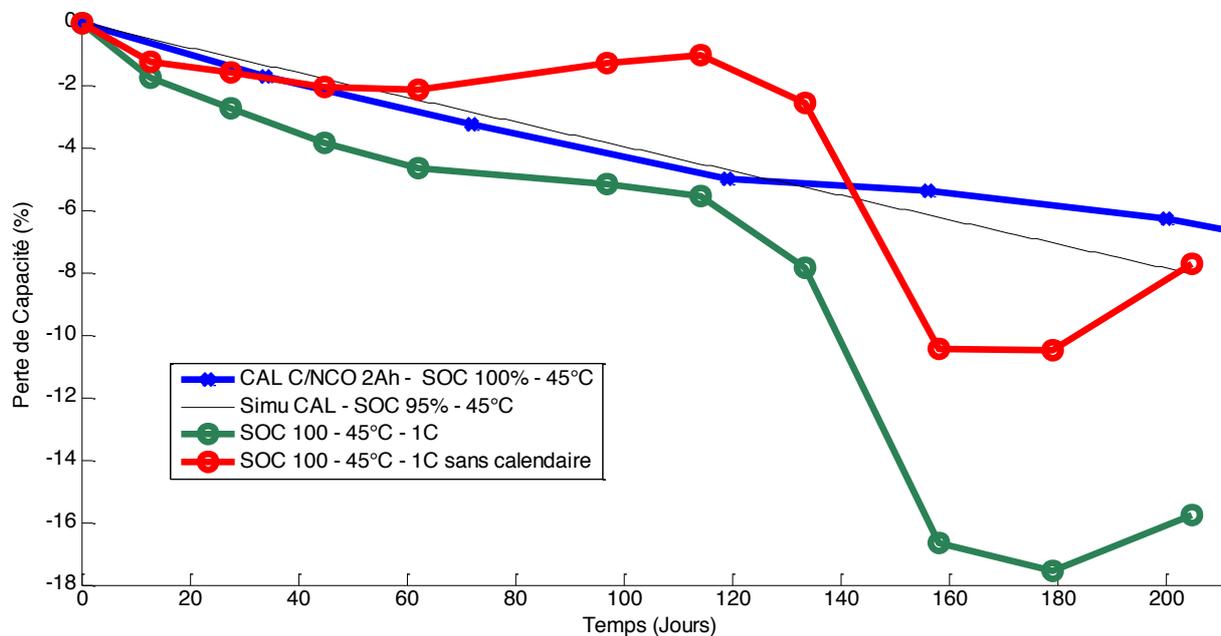


Figure 3-7. Perte de capacité d'une cellule vieillie en calendaire, d'une simulation à un SOC intermédiaire et d'une cellule cyclée avec et sans contribution calendaire. □

En observant l'évolution des résistances suivant les différentes conditions de sollicitation (Figure 3-8), on remarque que les cellules cyclées sur les plateaux d'insertion du graphite (SOC 100 % et SOC 50 %) ont une augmentation de R_{hf} plus importante que les autres (SOC 80 % et SOC 30 %). Cette observation pourrait être liée à la croissance de la SEI dans ces différentes conditions de cyclage. Comme rappelé au début de ce chapitre, les transitions de phase d'insertion du lithium dans le graphite induiraient davantage de contraintes mécaniques au sein de l'électrode négative. En cyclant au niveau de ces transitions, tel que pour les BAT636 et BAT634, on favorise ces contraintes mécaniques ainsi que l'expansion de volume de la matière active. La croissance de la SEI sur ces grains de matières en expansion sera alors moins dense et moins isolante. On s'attend donc à une plus faible augmentation de la résistance R_{hf} , contrairement aux cellules cyclées sur les plateaux du graphite (BAT626 et BAT635) qui subiront moins de contraintes.

3.A. Campagne de calibration

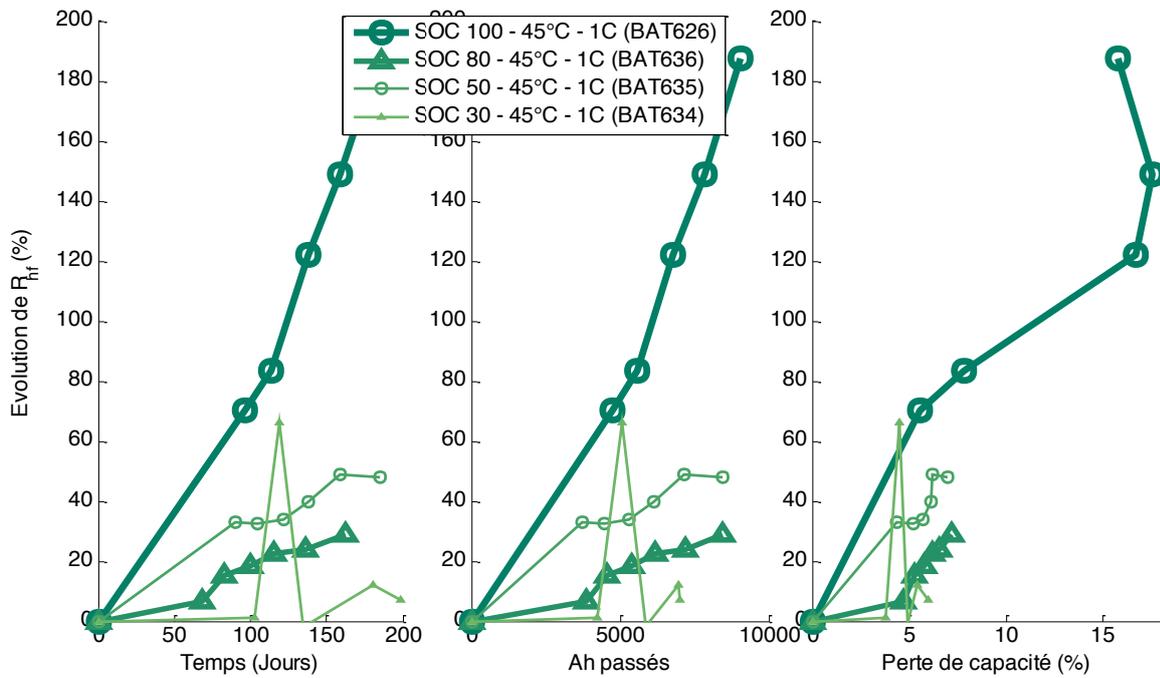


Figure 3-8. Evolution de R_{hf} pour les cellules cyclées sur différentes plages de SOC à 45 °C et 1C sans les mesures des checkups n°1 à 5. La forme de la courbe de la BAT626 est liée à l'augmentation de la capacité mesurée au dernier checkup.

Le plan d'expérience ayant été élaboré à partir des travaux publiés par Ecker et al. [ECK14], nos résultats ont été comparés aux leurs (Figure 3-9).

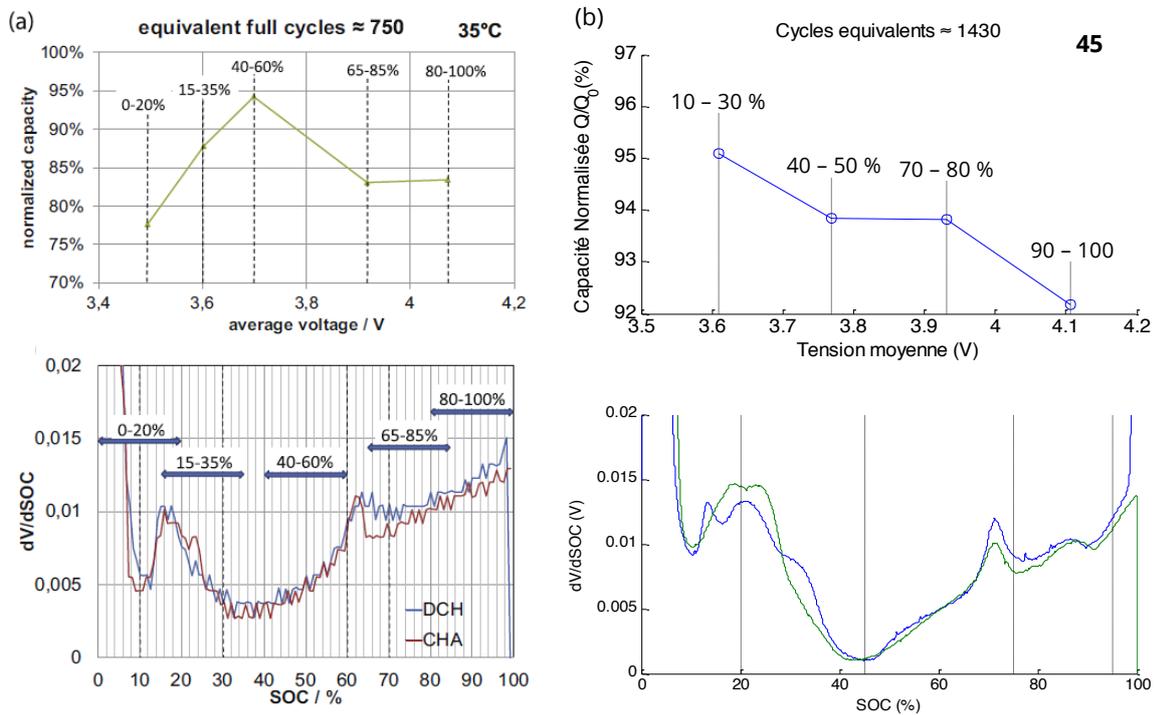


Figure 3-9. Comparaison de la perte de capacité des cellules de l'étude d'Ecker et al. [ECK14] cyclées à 1C - 35 °C (a) et de nos cellules vieilles à 1C - 45 °C (b) sur différentes plages de SOC. Les tensions différentielles sont celles de cellules à l'état neuf mesurées à C/4 - 35 °C pour l'article et C/20 - 25 °C pour notre étude. Les pourcentages sur la figure (b) correspondent au SOC moyen des plages de cyclage.

Un premier constat est la faible perte de capacité de nos cellules par rapport à celles de l'article, malgré un nombre de cycle équivalent presque deux fois plus important. La comparaison n'est pas si évidente puisque les cellules ne sont pas vieilles à la même température (35 °C vs. 45 °C) et ne proviennent pas du même

fournisseur (Sanyo vs. Kokam) ce qui ne garantit pas une même chimie de cellule. Ces différences peuvent donc expliquer l'écart entre les pertes de capacité des deux études.

En revanche, dans notre cas, il n'y a pas de perte de capacité plus importante pour les cellules cyclées sur les pics de transition. Seul l'effet de SOC semble être préjudiciable à la capacité des cellules, avec une perte de capacité similaire pour les SOC 80 – 70 % et SOC 50 – 40 %.

L'interprétation de la perte de capacité ne permet pas de tirer des conclusions sur l'influence du cyclage sur des transitions ou sur des plateaux de potentiel du graphite. Seul un effet de SOC lié au vieillissement calendaire induit de plus grosses pertes de capacité. D'autre part, les cellules cyclées sur des plateaux de potentiel ont subi une augmentation de résistance plus importante, probablement liée à une croissance plus dense de la SEI, du fait de grains de matière active négative moins contraints mécaniquement.

Influence de la température de cyclage

Deux cellules (BAT629 et BAT630) ont été sollicitées à température plus élevée (60 °C) de façon à étudier leur perte de performance par rapport aux cyclages à plus faible température (45 °C).

Sur la Figure 3-10 illustrant les pertes de capacité de ces cellules, on constate que les batteries cyclées à 60 °C perdent davantage de capacité. Cette tendance est similaire à celui observé sur le vieillissement calendaire (Figure 3-1). En revanche, on n'observe pas de rupture de pente autour de 7 % de perte de capacité, comme en calendaire à 60 °C. Le cyclage semble donc limiter cette dégradation subite de la batterie.

Il serait également intéressant de retrancher la perte de capacité calendaire aux cellules cyclées à 60 °C tel qu'entrepris dans la partie précédente. Il serait ainsi possible d'observer l'influence de la température sur le cyclage uniquement. Malheureusement, l'équation du modèle de vieillissement calendaire (cf. sous-partie A.1.2) ne permet pas de modéliser la rupture de pente. Il n'est donc pas possible de conclure sur l'influence de la température sur le cyclage à partir de ces mesures de perte de capacité.

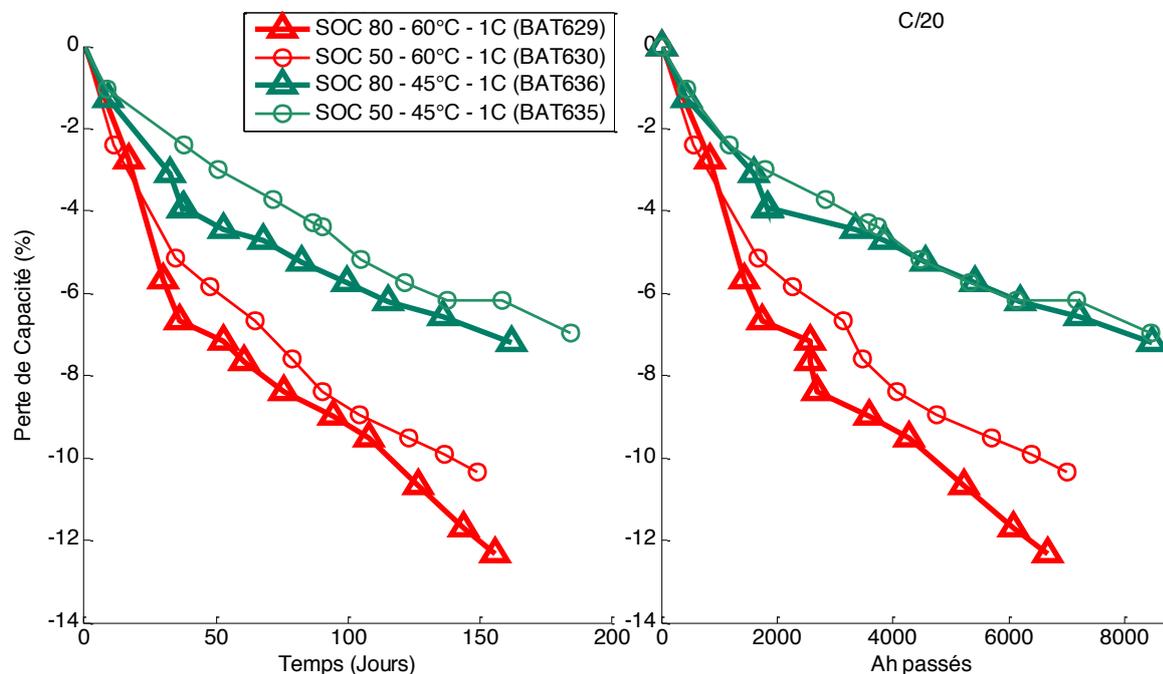


Figure 3-10. Perte de capacité des cellules vieillies sur différentes plages de SOC, à 45 et 60 °C.

Sur l'évolution de la résistance R_{hf} des cellules, on constate que les batteries cyclées à 60 °C ont subi une augmentation plus importante (Figure 3-11). En traçant cette augmentation en fonction de la perte de capacité de la cellule, on obtient des droites dont les pentes sont très similaires. L'évolution de la résistance est alors proportionnelle à la perte de capacité et dans les mêmes proportions pour les deux températures. Cela nous

révèle donc que la température ne déclenche pas d'autre mécanisme, mais accélère seulement les vitesses de dégradation.

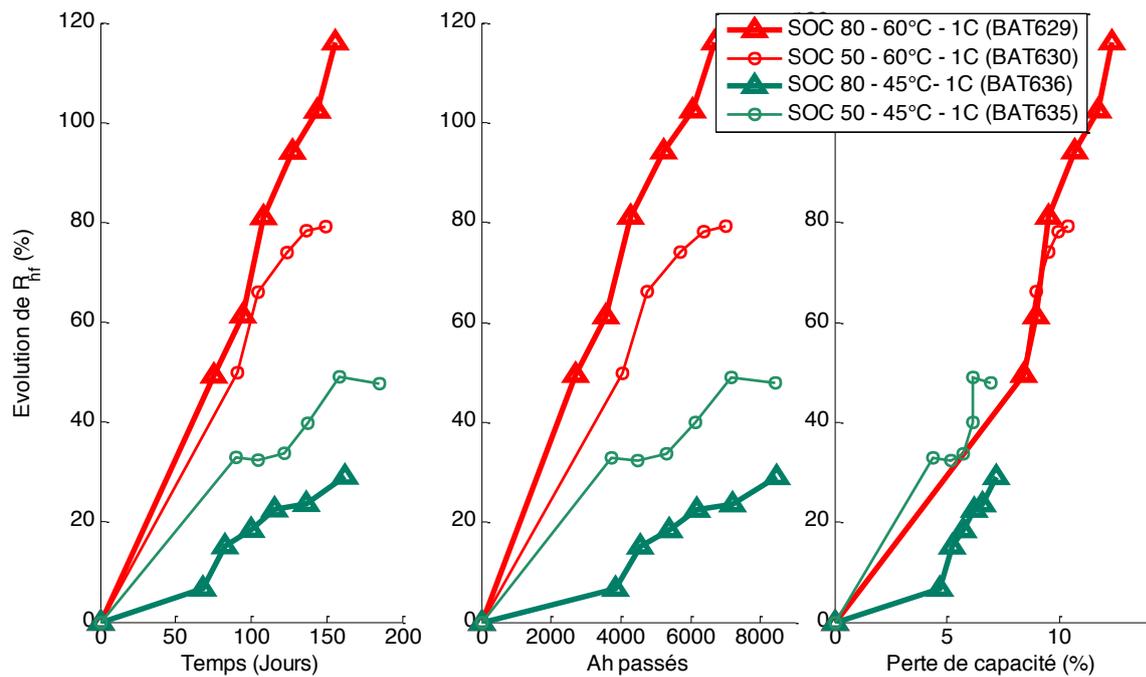


Figure 3-11. Evolution de R_{nf} pour les cellules cyclées sur différentes plages de SOC, à 45 et à 60 °C sans les mesures des checkups n°1 à 5.

Les cellules vieillies à haute température perdent plus rapidement de capacité. En revanche, cette observation provient très probablement de l'effet calendaire. Nous avons effectivement constaté que le cyclage à haute température n'avait pas d'effet néfaste sur l'augmentation de la résistance des batteries.

Influence du régime de cyclage

De façon à étudier l'influence du régime de cyclage sur les pertes de performances, deux cellules ont été testées à 4C, 45 °C et sur deux plages de SOC (BAT620 et BAT624) et comparées aux cellules vieillies dans les mêmes conditions à 1C. Puisque qu'une cellule vieillie à 4C cyclera quatre fois plus rapidement qu'une cellule à 1C, il n'est pas pertinent de comparer leur perte de capacité en fonction du temps. La Figure 3-12 illustre les pertes de capacités en fonction des Ah passés. On compare donc leur perte de performance pour un même niveau de sollicitation, et on constate que les cellules cyclées à 4C perdent légèrement moins de capacité que celles cyclées à 1C. En soustrayant la perte de capacité calendaire simulée par le modèle (cf. sous-partie A.1.2, on se ramène à un effet du cyclage pur sur la perte de capacité de la cellule. On peut alors observer des pertes de capacité très proches pour l'ensemble des cellules, qui ne permettent pas de distinguer un effet du régime de cyclage sur le vieillissement de ces cellules.

3.A. Campagne de calibration

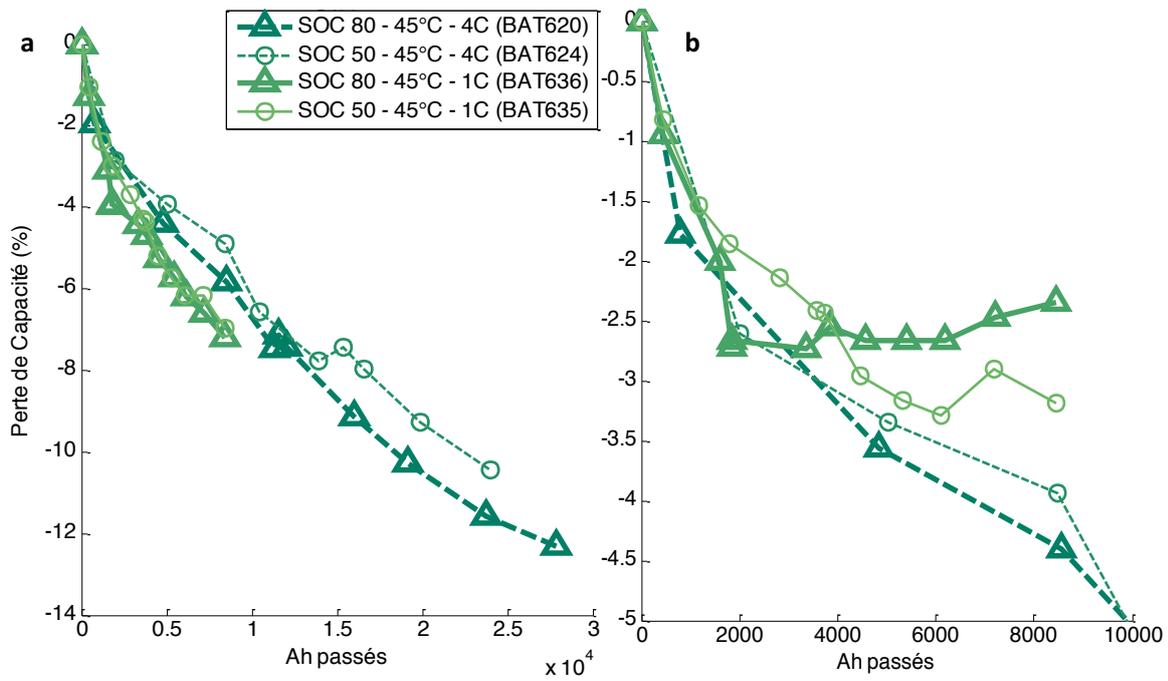


Figure 3-12. Perte de capacité brut (a) et sans la contribution calendaire (b) des cellules vieillies sur différentes plages de SOC à 4C et à 1C.

Le suivi de la résistance interne des cellules, Figure 3-13, dévoile une augmentation de résistance plus faible pour les cellules cyclées à 4C. La BAT620 cyclée au niveau d'une transition de phase d'insertion du lithium dans le graphite a d'autre part une résistance interne plus faible. L'hypothèse d'une SEI moins dense, exposée au début de cette partie, est donc confortée à haut régime également. Les courbes d'évolution de résistance en fonction de la perte de capacité, quoique peu linéaires, n'ont pas les mêmes pentes

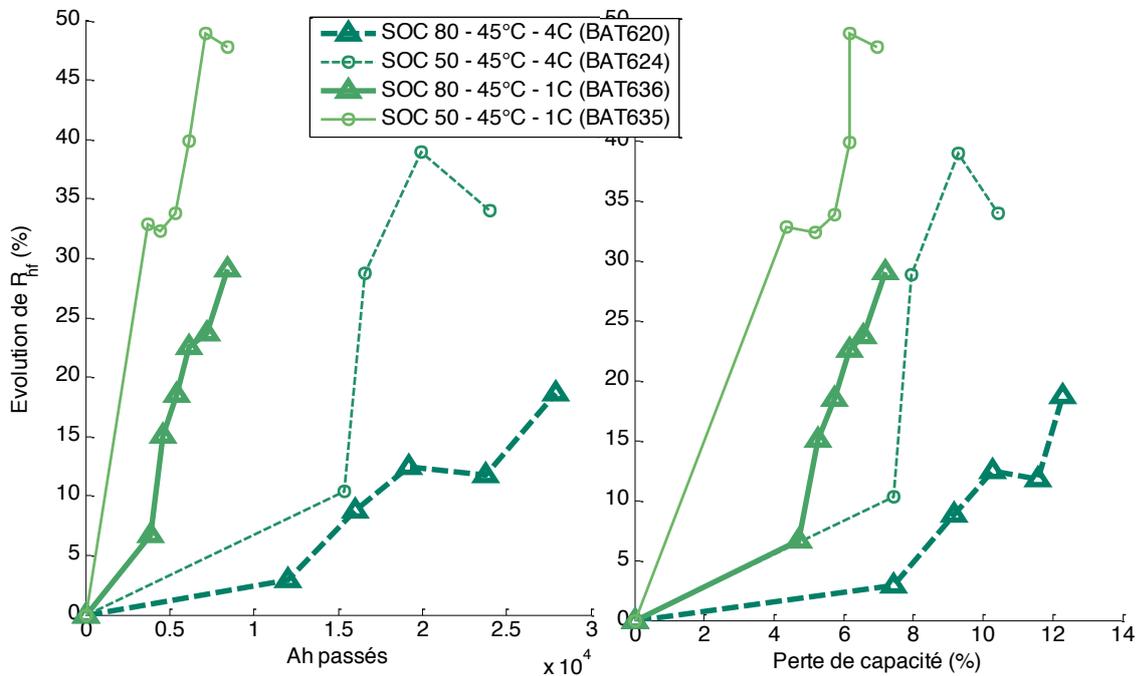


Figure 3-13. Evolution de la résistance des cellules vieillies sur différentes plages de SOC à 4C et 1C, à partir du checkup n°6.

L'utilisation de forts régimes de sollicitation semble donc réduire l'augmentation de la résistance des cellules, alors que peu d'effet a été décelé sur la perte de capacité. La cellule cyclée sur un plateau de potentiel du graphite a une résistance plus importante, probablement liée à une SEI plus dense et donc plus isolante.

Au vu des résultats exposés dans cette partie, le suivi de l'évolution des capacités et résistances ont permis d'observer une augmentation de résistance plus faible pour les cellules cyclées au niveau des transitions de phase d'insertion du graphite, aussi bien à faible qu'à fort régime. Ce résultat peut être justifié par des contraintes mécaniques plus importantes au niveau de ces zones de cyclage, qui empêchent une croissance dense de la SEI qui est donc moins isolante. En revanche, aucune influence de la température de cyclage sur l'augmentation de la résistance n'a été observée. L'unique conséquence du vieillissement à haute température sur les pertes de capacité semble être liée à l'effet calendaire.

L'analyse de la tension différentielle et les mesures post-mortem des cellules décrite dans les parties suivantes, a en revanche permis d'obtenir davantage d'information sur la façon dont ont vieilli les cellules suivant les différentes conditions.

A.2. Etude de la tension différentielle

Comme détaillé dans le Chapitre 2, la tension différentielle permet d'identifier l'origine de la perte de capacité d'une cellule de façon non destructive par l'analyse de l'évolution de la position des pics au cours du vieillissement.

Afin d'interpréter plus justement le décalage des différents pics de la tension différentielle, un outil d'analyse a été développé. Le principe de fonctionnement consiste à reconstruire une tension de cellule à partir de pseudo-OCV (mesurés à C/20) de demi-piles d'électrode négative et positive, obtenus après démontage d'une cellule complète. Ainsi, en modifiant la stœchiométrie des deux électrodes, la courbe de tension reconstruite ne présente pas les mêmes incidences [DUB12]. Ces différentes incidences se traduisent donc par des positions de pics variant selon les stœchiométries des électrodes.

Dans ce chapitre, la cellule neuve BAT617 de chimie C/NCO et de capacité 2 Ah sera utilisée pour illustrer le développement de l'outil. Après mesure de sa tension différentielle, cette cellule a été démontée et ses électrodes remontées en demi-piles. Les surfaces des électrodes, leur tension différentielle et les valeurs des capacités résiduelles à l'état déchargé ont été mesurées.

Trois curseurs permettent de régler la stœchiométrie des électrodes et contrôlent la perte de lithium cyclable LLI (Loss of Lithium Inventory), la perte de matière active (Loss of Active Material) sur l'électrode positive LAM_{pos} et celle sur l'électrode négative LAM_{neg} . Afin de superposer les deux courbes, l'axe de l'électrode négative est pris comme référence. Ces curseurs permettent d'ajuster à la main la position relative des courbes et donc de jouer sur la forme de la tension différentielle reconstruite.

Initialement, l'électrode positive contient tout le lithium et l'électrode négative en est dépourvu. De façon à reproduire cette stœchiométrie, l'électrode positive est décalée d'un certain offset de façon à ce que son état de charge pleinement lithiée (à 3 V) soit aligné avec celui de l'électrode négative entièrement délithiée (à 1,5 V), comme illustré sur la Figure 3-14a :

$$OFS_{ini} = \Delta Q = Q_{neg}^0 - Q_{pos}^0 \quad \text{Eq. 72}$$

Ensuite, du fait de la formation initiale de la SEI lorsque la batterie est chargée pour la première fois par le constructeur, une partie du lithium cyclable disparaît et un offset supplémentaire décale la position de la positive par rapport à la négative et fixe la position des courbes à l'état neuf, sans vieillissement (Figure 3-14b) :

$$OFS^0 = OFS_{ini} + LLI_{SEI} \quad \text{Eq. 73}$$

3.A. Campagne de calibration

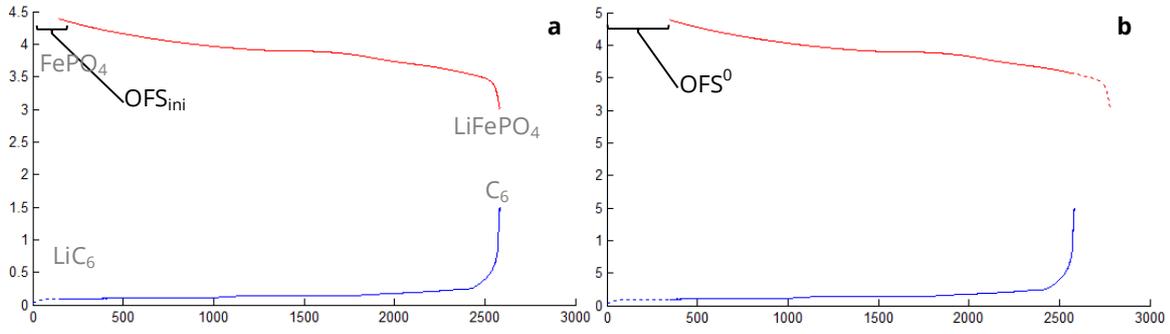


Figure 3-14. Alignement des courbes des électrodes positive et négative (a) lors de la première mise en contact des électrodes et (b) après formation de la SEI initiale.

En simulant le vieillissement, une perte de lithium cyclable viendra accentuer le décalage de la positive par rapport à la négative, tel que pour la perte initiale liée à la formation de la SEI.

La conséquence d'une perte de matière active de l'électrode négative (dQ_n) va quant à elle dépendre du taux de lithiation moyen de l'électrode ($Q_{neg,moy}^{cyc}$) au moment de sa perte. En effet, la perte de matière lithiée ou partiellement lithiée induira une perte parallèle de lithium cyclable qui était contenu dans la matière. Il faut donc prendre en compte cet aspect dans le mécanisme de perte de matière active. Dans un premier temps, on réduit la capacité de l'électrode d'autant que l'on a perdu de matière active (Figure 3-15b) :

$$Q_{neg} = Q_{neg}^0 \times (1 - dQ_n) \quad \text{Eq. 74}$$

On décale ensuite la position de l'électrode positive d'un facteur k_{neg} de façon à reproduire la contraction de la courbe négative autour du point de cyclage moyen (Figure 3-15c) :

$$k_{neg} = dQ_n \times Q_{neg,moy}^{cyc} \quad \text{Eq. 75}$$

De façon similaire, une perte de capacité sur l'électrode positive dQ_p sera traduite par une réduction de sa capacité nominale ainsi que par le décalage d'un facteur k_{pos} dépendant du taux de lithiation moyen de l'électrode négative durant le cyclage additionné à l'offset entre la positive et la négative :

$$\begin{aligned} Q_{pos} &= Q_{pos}^0 \times (1 - dQ_p) \\ k_{pos} &= dQ_p \times (Q_{neg,moy}^{cyc} - OFS) \end{aligned} \quad \text{Eq. 76}$$

L'offset est alors recalculé en fonction de ces différentes pertes de manière à réajuster la stœchiométrie des électrodes :

$$OFS = OFS^0 + k_{pos} - k_{neg} \quad \text{Eq. 77}$$

3.A. Campagne de calibration

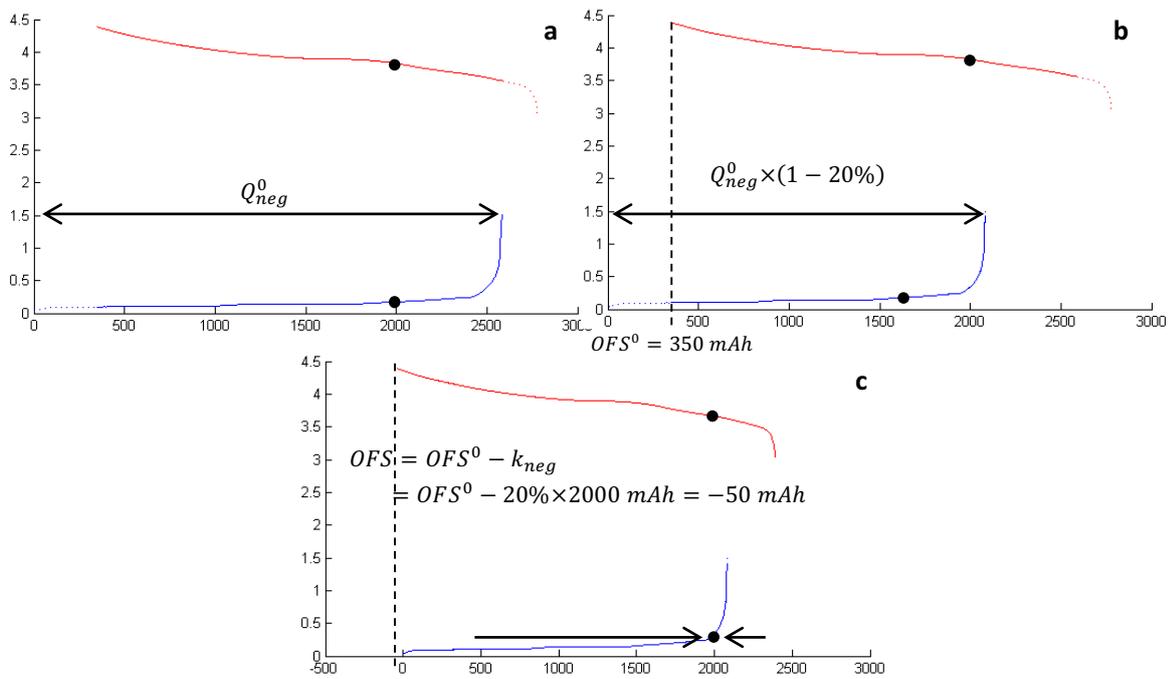


Figure 3-15. Illustration d'une simulation de perte de capacité de 20 % pour une électrode négative chargée de 2000 mAh. A partir de l'état (a), l'électrode négative est réduite de 20 % (b) puis l'offset est ajusté de façon à garder la stœchiométrie initiale de l'électrode négative chargée à 2000 mAh (c).

Une fois les courbes correctement alignées, l'outil a été programmé de façon à rechercher les potentiels de chacune des électrodes en fonction des bornes de tension (différences de potentiels) spécifiées. La tension de la cellule est alors reconstruite à partir des potentiels d'électrode sur la plage de tension demandée. La courbe obtenue est donc telle que l'on pourrait la mesurer expérimentalement et donne la capacité mesurable de la cellule (Figure 3-16).

En calculant la tension différentielle de cette tension cellule reconstruite et en ajoutant une perte de lithium cyclable correspondant à la formation initiale de la SEI, on remarque que la courbe coïncide très bien avec celle de la mesure expérimentale. On peut alors facilement attribuer les différents pics à ceux des tensions différentielles des deux électrodes. On distingue facilement le pic P $\textcircled{1}$ de l'électrode positive entre 200 et 400 mAh sur la tension différentielle de la cellule complète puisqu'il n'est pas convolué avec un pic de l'électrode négative. Il en est de même pour le pic N $\textcircled{1}$ de l'électrode négative. Les autres pics sont en revanche bien plus proches les uns des autres et on peut voir que le pic N $\textcircled{3}$ et P $\textcircled{2}$ sont confondus. Du fait de la pente importante de la tension différentielle de l'électrode positive, le pic N $\textcircled{2}$ est moins visible. Le pic N $\textcircled{4}$ reste quant à lui facilement identifiable sur la cellule complète. Ainsi, afin de suivre l'évolution de l'électrode négative, N $\textcircled{1}$ et N $\textcircled{4}$ semblent être de bons indicateurs de vieillissement.

3.A. Campagne de calibration

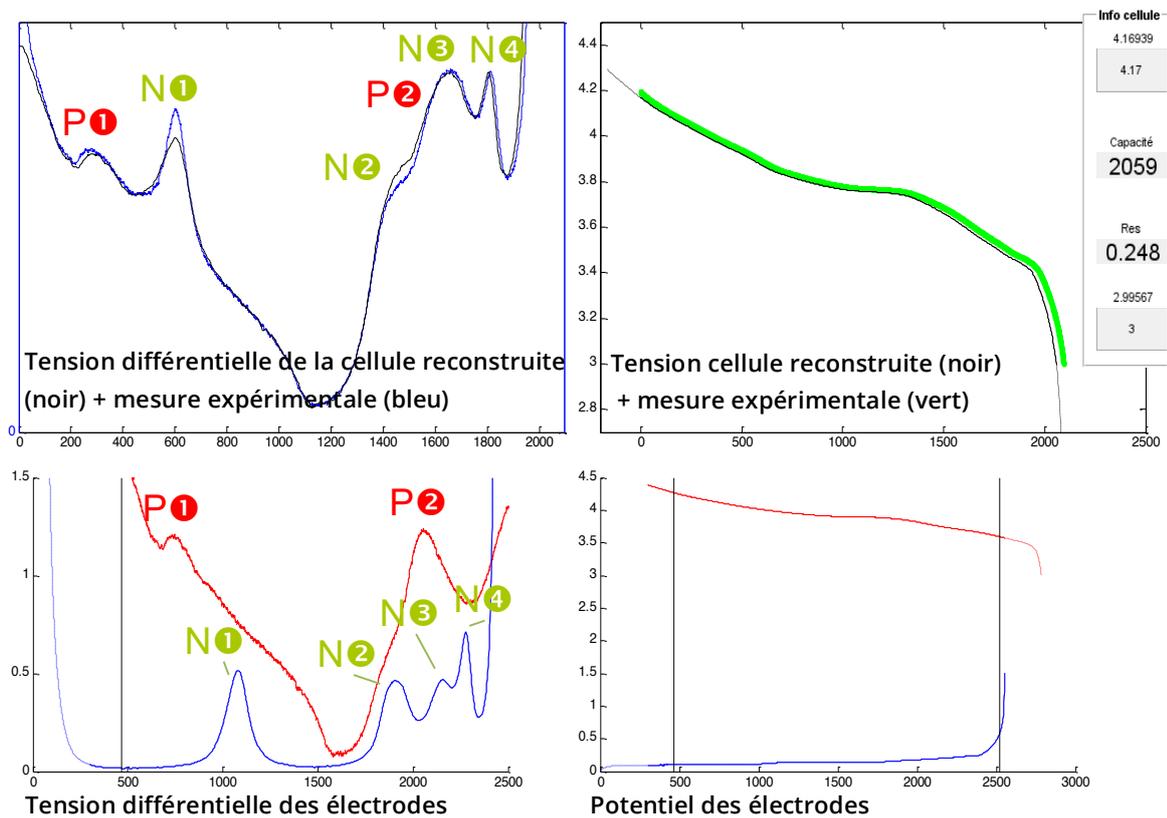


Figure 3-16. Capture d'écran de l'interface d'analyse.

L'outil maintenant en place, il peut permettre de prédire l'évolution des tensions différentielles des cellules en fonction du type de vieillissement : perte de lithium cyclable, perte de matière active de l'électrode négative et/ou positive et pour tous les états de charge.

La Figure 3-17 illustre le résultat de pertes de lithium cyclable successives sur la tension différentielle. On peut observer un déplacement vers la gauche de l'ensemble des pics de l'électrode négative (Figure 3-17a). Ce déplacement est lié à la perte de capacité globale de la cellule. En traçant cette fois la tension différentielle en fonction de la capacité normalisée, on supprime l'effet de contraction des courbes du fait de la diminution de la capacité (Figure 3-17b). On remarque par exemple que la position du pic **N1** reste globalement fixe. En revanche, son amplitude augmente jusqu'à 200 mAh de perte de lithium cyclable puis diminue au-delà. Le pic **N3** semble quant à lui disparaître alors qu'il se convolue en réalité à la pente du pic **P2**. **N2** devient de plus en plus visible puisqu'il s'éloigne de **P2**. Enfin, **N1** se décale progressivement vers la gauche jusqu'à disparaître dans l'inflexion de l'extrémité de la courbe. D'après l'outil d'analyse et pour la batterie étudiée (Kokam C/NCO 2 Ah), la disparition du pic intervient à partir d'environ 650 mAh de LLI. A ce stade, on n'atteint plus le dernier plateau du graphite.

3.A. Campagne de calibration

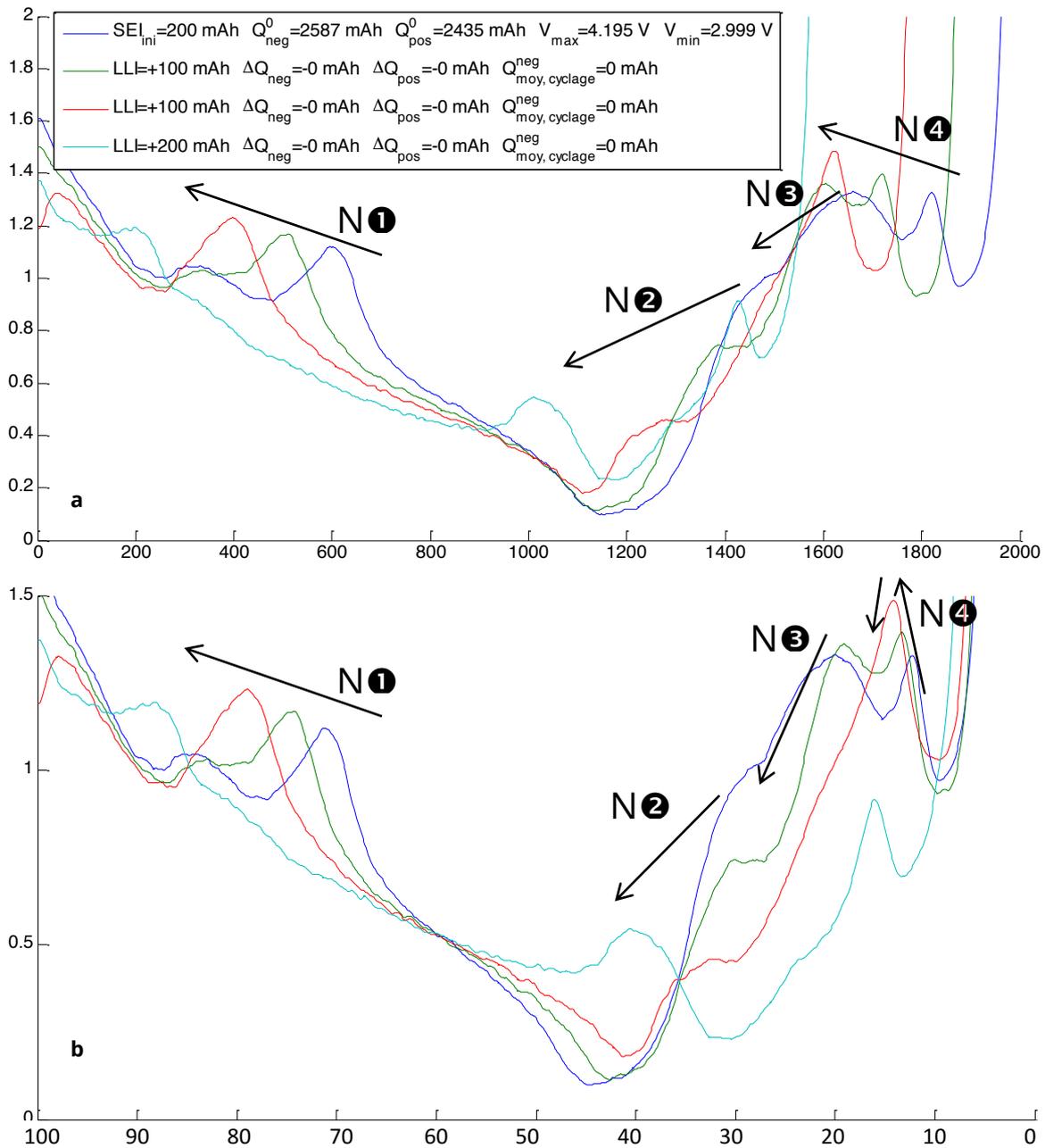


Figure 3-17. Simulation de la tension différentielle après une perte de lithium cyclable, en fonction de la capacité (a) et de l'état de charge (b).

En simulant cette fois ci une perte de matière active de l'électrode négative, deux cas de figure ont été traités.

Le premier simule une perte de capacité de l'électrode négative lorsque la cellule est chargée à 100 %. Dans ce cas, l'électrode négative est quasiment lithiée (cf. Figure 3-16 où la barre verticale la plus à gauche correspond au SOC 100 % à 4,2 V et où l'électrode négative est délithiée d'un peu moins de 500 mAh sur 2500 mAh environ). Une grande quantité de lithium est intercalée dans les grains de matière et une perte de matière active devrait donc induire beaucoup de perte de lithium cyclable. L'impact de cette perte de capacité sur la tension différentielle résulte en une diminution de l'amplitude des pics N $\textcircled{2}$ et N $\textcircled{3}$ du fait du passage du pic P $\textcircled{2}$ lié au décalage de l'électrode négative par rapport à l'électrode positive. La position et amplitude du pic N $\textcircled{1}$ restent inchangées et l'amplitude de N $\textcircled{4}$ augmente légèrement, là encore à cause de la convolution avec P $\textcircled{2}$ qui se déplace vers la droite. On remarque également que P $\textcircled{1}$ se déplace lui aussi légèrement vers la droite.

A SOC 30 % (Figure 3-18b) cette fois ci, la perte de matière active induit peu de perte de lithium cyclable puisque l'électrode négative est peu lithiée. Les conséquences sur la tension différentielle sont bien différentes que dans le premier cas de figure puisque qu'un déplacement de l'ensemble des pics vers la droite est observable, dont le plus visible est celui de N❶. Les amplitudes varient peu, sauf celle de N❶. Ce comportement s'explique par la contraction de la courbe de l'électrode négative vers la droite, autour du point correspondant au SOC 30 %. N❶, étant situé à l'opposé, va subir le plus de déplacement, alors que dans le premier cas, les pics de droite se déplaçaient davantage.

Le même exercice a été suivi pour simuler une perte de capacité de l'électrode positive.

A l'inverse de l'électrode négative, lorsque la cellule est chargée (SOC 100 %) l'électrode positive est peu lithiée. Une perte de matière active à cet état de charge induira peu de perte de lithium cyclable. La Figure 3-18a illustre le résultat de cette perte de capacité sur la tension différentielle. La courbe de l'électrode positive se contractant vers la gauche, P❶ se déplace légèrement et P❷ de façon plus importante vers la gauche. Le passage de P❷ par les pics du graphite provoque une augmentation de l'amplitude de N❷ et une diminution de celle de N❸ qui était initialement convolué à P❷. En outre, à partir de 200 mAh de LAM_{pos} , l'électrode positive se trouve limitante en fin de décharge (cf. encadré de la Figure 3-18c).

Chargée à SOC 30 %, la tension différentielle de la cellule ayant subi une perte de matière active de son électrode positive présente un déplacement vers la gauche et une augmentation de l'amplitude des pics N❶ et P❶. Les pics P❷ et N❸ se déplacent aussi légèrement vers la gauche alors que N❹ reste fixe.

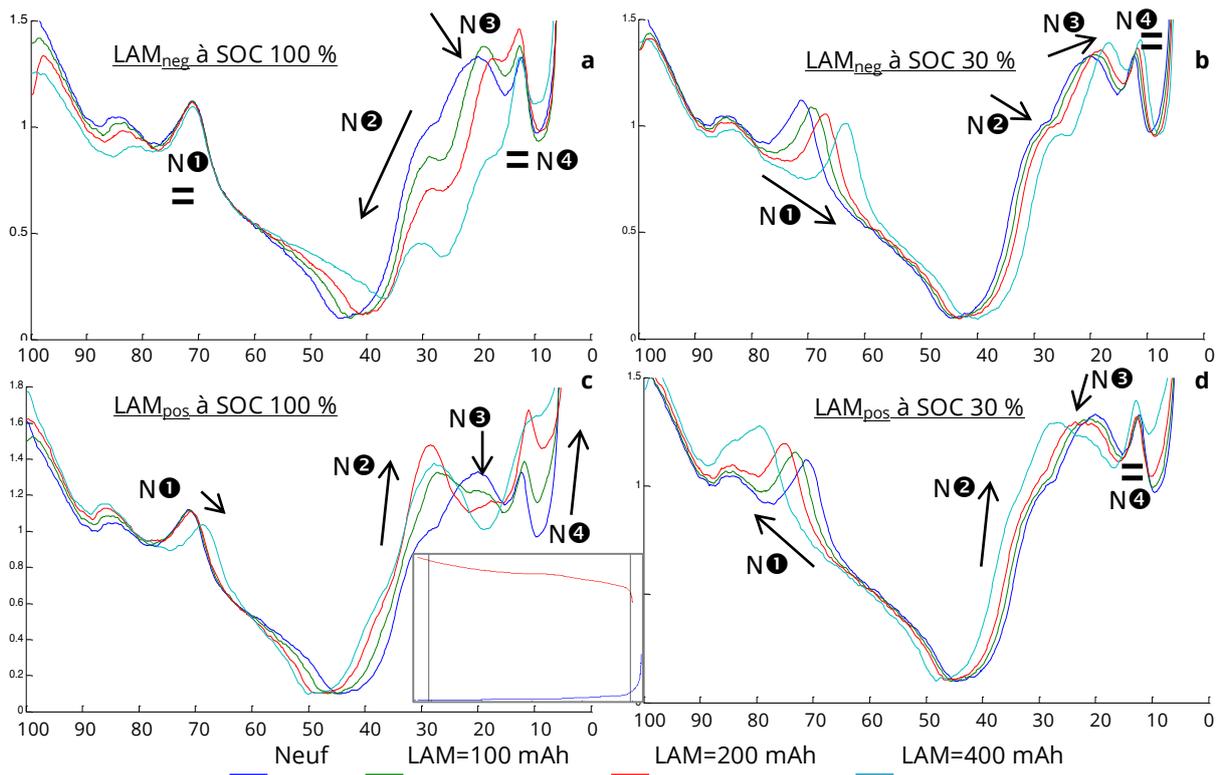


Figure 3-18. Simulation d'une perte de capacité de l'électrode négative (a, b) et d'une perte de capacité de l'électrode positive (c, d) en fonction de l'état de charge de la batterie (SOC) lors de ces pertes de matière active.

Il est à noter que dans certains cas, en particulier quand la perte de matière active n'induit que peu de perte de lithium cyclable, la perte de capacité de l'électrode n'est pas forcément corrélée à la perte de capacité de la cellule que l'on aurait pu mesurer durant un checkup. Il n'est alors pas toujours possible d'identifier une perte de matière active par un simple suivi de la perte de capacité de la cellule mesurée durant un checkup. La stœchiométrie de la cellule, autrement dit la position relative des courbes de potentiel des électrodes l'une par rapport à l'autre, influence en effet la mesure de capacité.

L'analyse de la tension différentielle assistée par cet outil d'analyse permet alors de mieux identifier une perte de capacité d'électrode durant le vieillissement d'une cellule. Pour ce faire, trois curseurs permettent d'introduire une perte de lithium cyclable et une perte de matière active négative ou positive. En ajustant à la main ces différents curseurs, on modifie la forme de la courbe de la tension différentielle du fait du changement de la stœchiométrie de la cellule. L'exploitation de la tension différentielle mesurée durant les différents checkups de nos cellules en jouant sur les différentes pertes de capacité via cet outil permet de mieux identifier et corréliser le déplacement des pics avec le vieillissement des électrodes, sans avoir à démonter nos cellules. L'ajustement de la trace de la tension différentielle se faisant manuellement pour chacun des checkups, le traitement prend un certain temps avec le risque de rencontrer plusieurs solutions menant à une même courbe de tension différentielle. Une voie d'amélioration serait donc d'automatiser cet ajustement de perte de capacité par des algorithmes d'optimisation.

A.2.1. Analyse des batteries vieilles en calendrier

Les cellules vieilles en calendrier sont un bon point de départ pour l'analyse de la tension différentielle. Elles ne devraient présenter qu'un seul type de mécanisme de vieillissement puisqu'elles ne sont pas sollicitées en courant.

Cellules vieilles à 60 °C

Vieille à SOC 100 % et 60 °C, la BAT639 fait partie des cellules ayant subi le plus de dégradation (cf. A.1.1). Sa tension différentielle (Figure 3-19) montre que sur les premiers checkups, la position de N^② et N^④ reste constante alors que celle de N^① se décale vers la gauche. L'amplitude de N^② augmente quant à elle fortement. Sur la courbe du dernier checkup, la plupart des pics n'est plus visible.

En simulant cette évolution de tension différentielle avec l'outil décrit ci-dessus, nous avons pu fournir une interprétation de cette évolution jusqu'à checkup n°3, en ajustant checkup par checkup la quantité de matière active et/ou de lithium cyclable perdue pour faire correspondre la position des pics simulés à celle des courbes expérimentales. La Figure 3-19 illustre la comparaison entre simulations et courbes expérimentales des checkups de la BAT639. On peut voir que la position des pics est bien respectée jusqu'au checkup n°3.

A partir de la simulation, on constate également que l'étalement de N^② est en fait dû au passage du pic P^②, provoqué par la contraction de l'électrode positive vers la gauche.

Les différentes combinaisons de LLI et LAM sont reportés dans le Tableau 3-3. On peut constater qu'à partir du checkup n°3, la combinaison choisie ne permet plus de faire correspondre la capacité cellule simulée (Q_{simu}) à la capacité mesurée expérimentalement ($Q_{\text{expé}}$).

3.A. Campagne de calibration

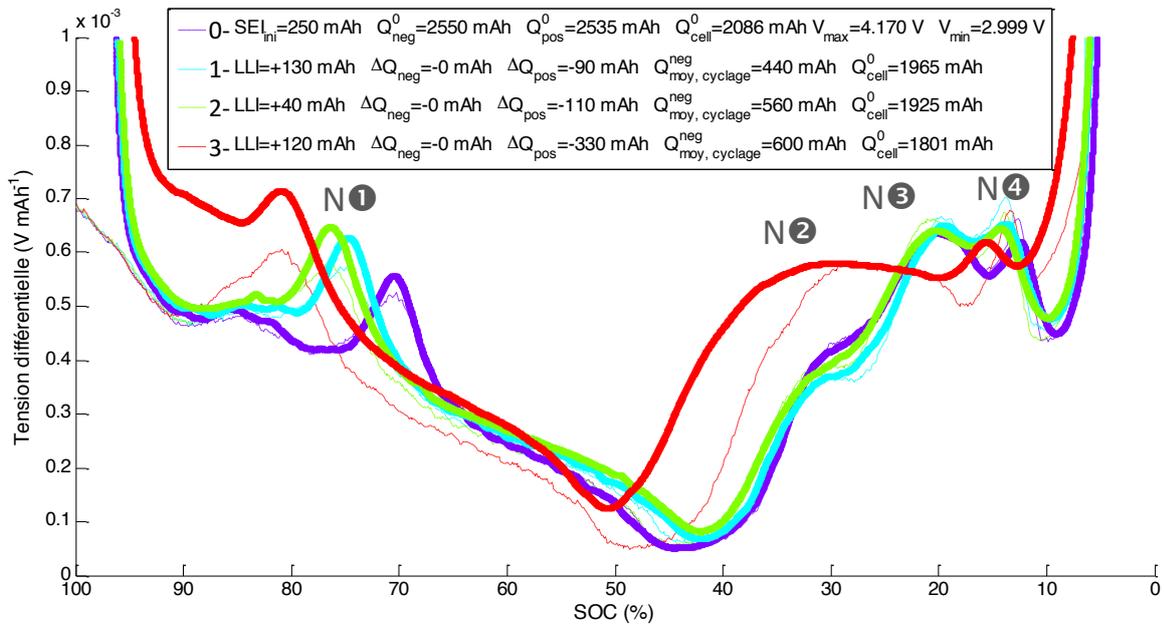


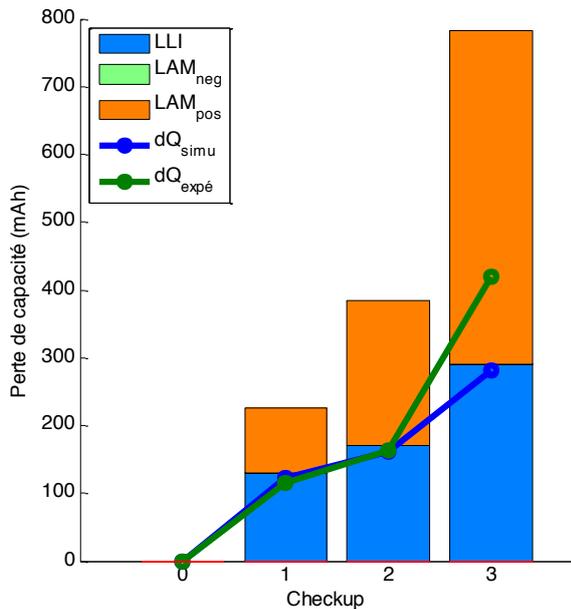
Figure 3-19. Comparaison entre la tension différentielle simulée (- -) et celle mesurée (-) lors des premiers checkups de la BAT639 vieillie en calendrier à SOC 100 % et 60 °C.

Il est très probable que cette perte de capacité mesurée plus élevée soit apparente et causée par la forte augmentation de la résistance de la cellule (+ 200 %, cf. Figure 3-4). Les surtensions plus élevées font que la limite de tension basse est atteinte plus rapidement. La décharge dure moins longtemps et la capacité enregistrée est moindre. Ceci peut également expliquer la différence d'intensité des pics simulés par rapport à celle des données expérimentales. Puisque l'intensité des pics correspond au rapport entre la tension et la capacité, le fait que la capacité simulée soit moins importante et que la présence de surtensions ne soit pas prise en compte, rend l'intensité des pics (ie. Le rapport dV/dQ) plus faible. L'augmentation de la résistance liée aux surtensions au sein de la batterie pourra alors être intégrée à l'outil pour prendre en compte ce phénomène de diminution de la capacité apparente et d'intensité des pics.

On parvient à reproduire la trace de la tension différentielle jusqu'au checkup n°3, par des combinaisons de LAM et LLI dont les valeurs cumulées à partir du checkup n° 1 sont présentés dans le Tableau 3-3. On remarque que la capacité de la cellule reconstruite diffère de la valeur mesurée pour le dernier checkup. A cet état de vieillissement, la cellule aurait perdu 493 mAh de capacité d'électrode positive soit environ 19 % de sa capacité d'électrode initiale, ce qui n'était pas attendu, et 290 mAh de lithium cyclable. La perte de capacité globale de la cellule étant d'un peu plus de 20 % à ce checkup.

3.A. Campagne de calibration

Tableau 3-3. Analyse des pertes de capacité occasionnées pendant le vieillissement de la BAT639 vieillie en calendaire à 60 °C et SOC 100 %. Les LLI et LAM sont cumulées à partir du Checkup n°1.



CK n°	LLI (mAh)	LAM _{neg} (mAh)	LAM _{pos} (mAh)	Q _{simu} (mAh)	Q _{expé} (mAh)
0	250	0	0	2086	2083
1	130	0	90	1965	1967
2	170	0	200	1925	1919
3	290	0	493	1809	1664
4	-	-	-	-	1457

Du fait de la perte de capacité importante et de l'impossibilité à simuler l'évolution de la tension différentielle au-delà du checkup n°3, cette cellule a été l'une des premières à être démontée de façon à effectuer des mesures et en particulier celle de la tension différentielle sur chacune de ces électrodes (cf. 2.a.3).

Les mêmes résultats ont été observés avec la BAT640 vieillie dans les mêmes conditions que la BAT639.

Vieillie à 60 °C et à 65 % SOC, la tension différentielle de la BAT628 (Figure 3-20) présente également un important décalage de N¹ mais un pic N² bien moins visible que la cellule vieillie à SOC 100 %. Nous avons vu dans l'exploitation des résultats de la cellule précédente que le changement de forme de N² était lié au passage du pic P² causé par une perte de matière active positive. L'électrode positive de la BAT628 devrait donc avoir perdu moins de capacité.

L'outil d'analyse confirme cette hypothèse avec une perte de lithium cyclable de 185 mAh et 390 mAh de capacité d'électrode positive perdue soit 15 % de sa capacité initiale (Tableau 3-4). Une particularité observée sur le graphique connexe est que la perte de capacité globale de la cellule représentée par les deux courbes ne correspond plus à la perte de lithium cyclable, tel que c'était le cas avec la cellule vieillie à SOC 100 %. Ceci s'explique par le fait que l'on perde ici de la matière active négative partiellement lithiée, du fait du stockage à SOC 65%. Ainsi, la perte de matière active positive entraîne une perte de lithium cyclable, en plus de celle ajustée avec le curseur LLI qui est quant à elle lié à la croissance de la SEI.

3.A. Campagne de calibration

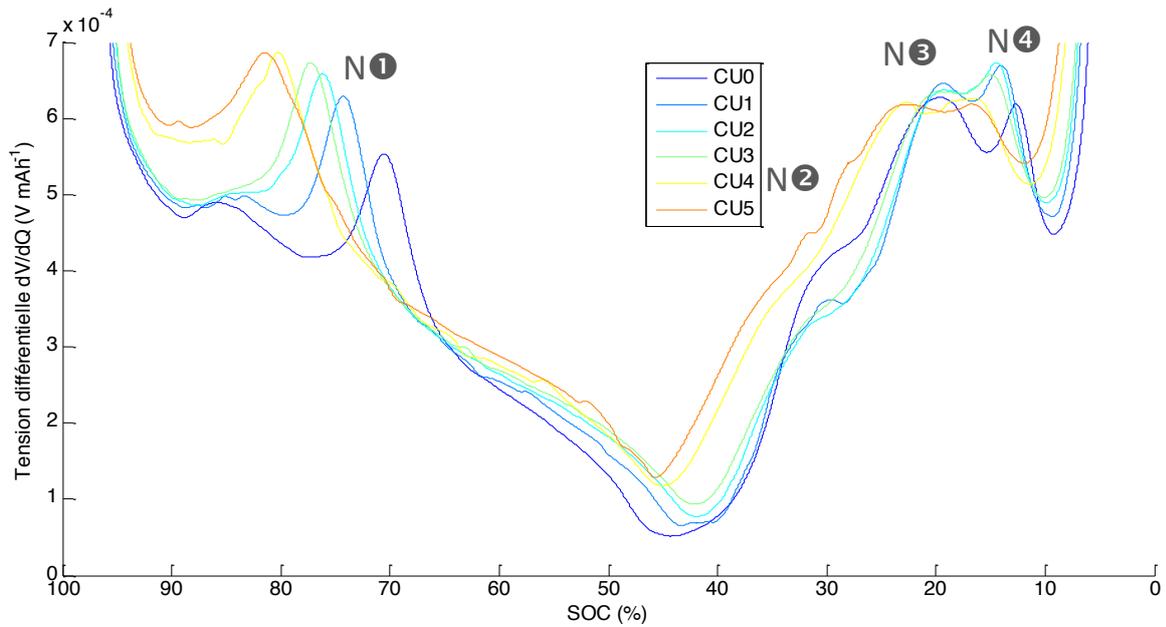
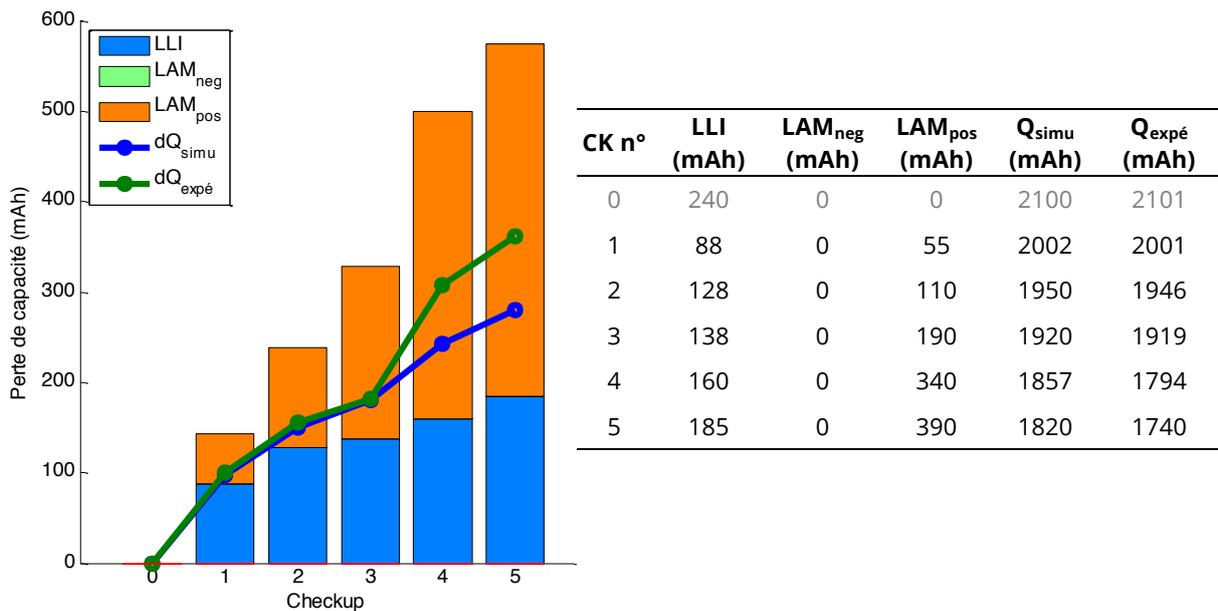


Figure 3-20. Tension différentielle mesurée de la BAT628 vieillie en calendrier à SOC 65 % et 60 °C.

Tableau 3-4. Analyse des pertes de capacité occasionnées pendant le vieillissement de la BAT628 vieillie en calendrier à 60 °C et SOC 65 %. Les LLI et LAM sont cumulées à partir du Checkup n°1.



La BAT632 est la troisième batterie vieillie à 60 °C. Son stockage à SOC 0 % n'induit que peu de modification sur sa tension différentielle, avec un léger décalage de N \bullet . La simulation de l'évolution de sa tension différentielle montre une perte de lithium cyclable de 30 mAh et une perte de matière active positive de 95 mAh (env. 3 %). Ici aussi, la matière active positive perdue étant majoritairement lithiée, une perte de lithium cyclable supplémentaire vient s'ajouter à celle ajustée avec le curseur LLI, qui concerne uniquement la perte de lithium cyclable occasionnée par la croissance de la SEI.

3.A. Campagne de calibration

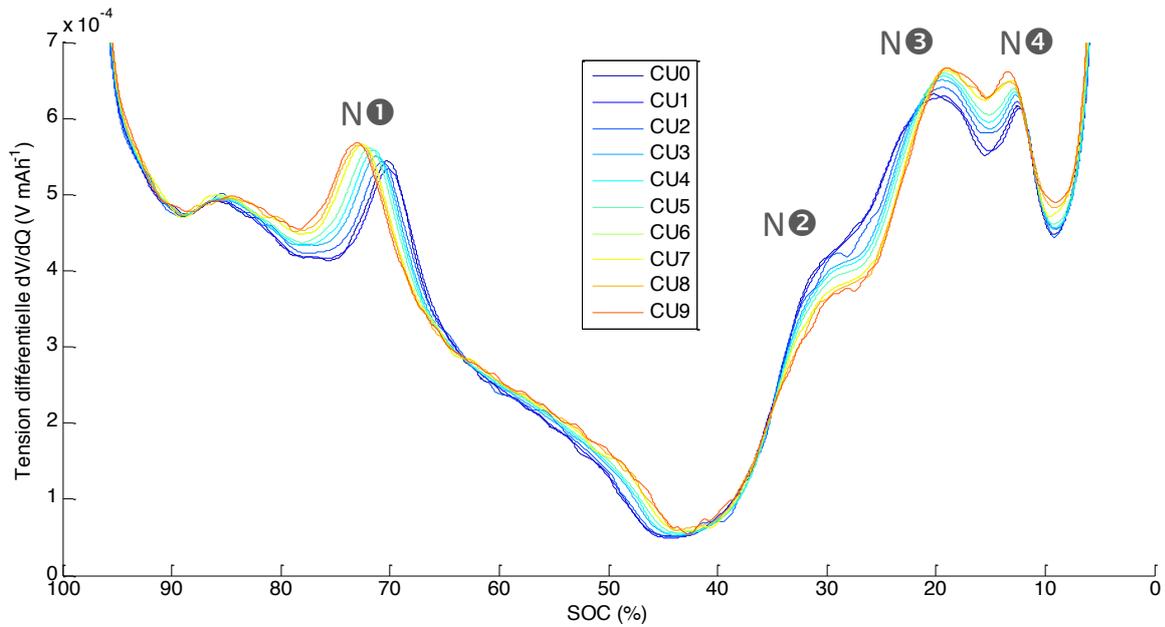
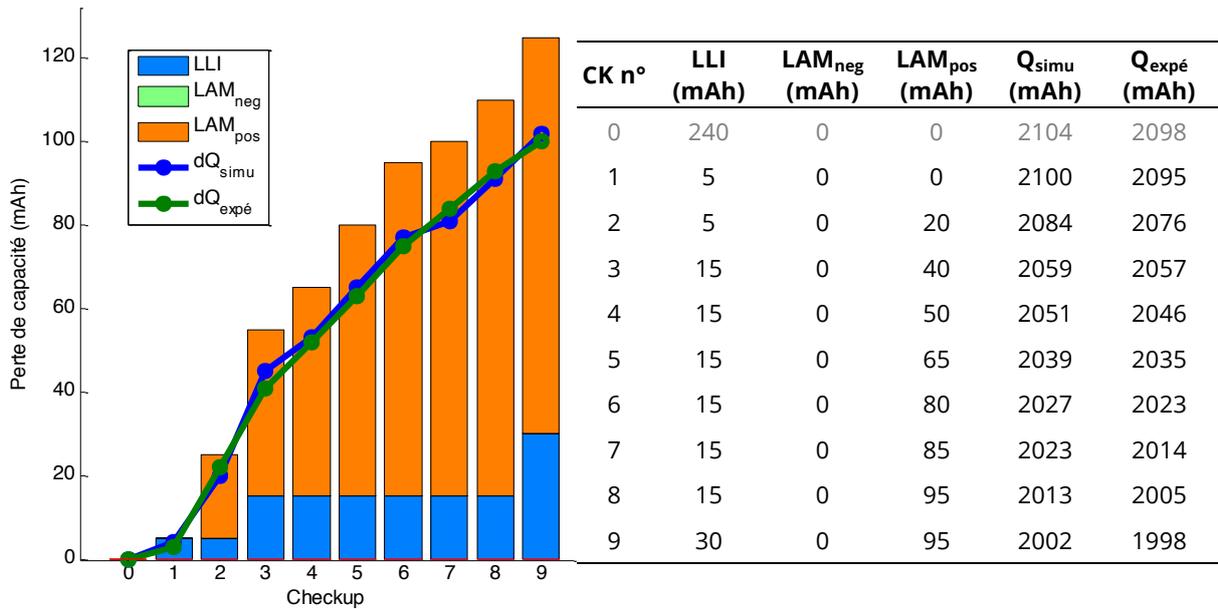


Tableau 3-5. Analyse des pertes de capacité occasionnées pendant le vieillissement de la BAT632 vieillie en calendrier à 60 °C et SOC 0 %.



Le vieillissement à haut SOC provoque indéniablement une perte de capacité plus importante. On constate cependant que cette perte de capacité mesurée est majoritairement liée à la LLI. Afin de savoir si le SOC a également un effet sur la LAM_{pos}, les trois cellules vieillies à 60 °C ont été comparées à une perte de capacité globale autour de 5 %.

On peut voir sur le Tableau 3-6 que les cellules vieillies à SOC 100 % et SOC 0 % ont subi une LAM similaire et plus importante que celle vieillie à SOC 65 %. Les états de charge extrêmes pourraient donc provoquer davantage de perte de matière active positive. Cependant, du fait des incertitudes liées à la reconstruction de la tension différentielle et aux faibles écarts constatés, d'autres données sont nécessaires pour venir compléter ce résultat.

3.A. Campagne de calibration

Tableau 3-6. Comparaison des pertes de capacité d'électrode positive (LAM_{pos}) pour les trois cellules vieilles à 60 °C et à différents SOC pour une même perte de capacité globale.

60 °C	Capacité globale (mAh)	LAM_{pos} (mAh)
SOC 100 % (BAT639)	1967 (-5,5 %)	90
SOC 65 % (BAT628)	2001 (-4,8 %)	55
SOC 0 % (BAT632)	1998 (-4,8 %)	95

Cellules vieilles à 45 °C

La Figure 3-21 illustre la tension différentielle d'une cellule stockée à SOC 100 % et 45 °C (BAT622). On y observe un décalage vers la gauche et diminution de l'intensité du pic N1. L'amplitude de N2 augmente fortement, de façon similaire aux observations sur les batteries vieilles à 60 °C. Ce comportement peut être reproduit à partir de l'outil d'analyse en y intégrant une perte d'environ 15 % de la capacité initiale de l'électrode positive (Tableau 3-7).

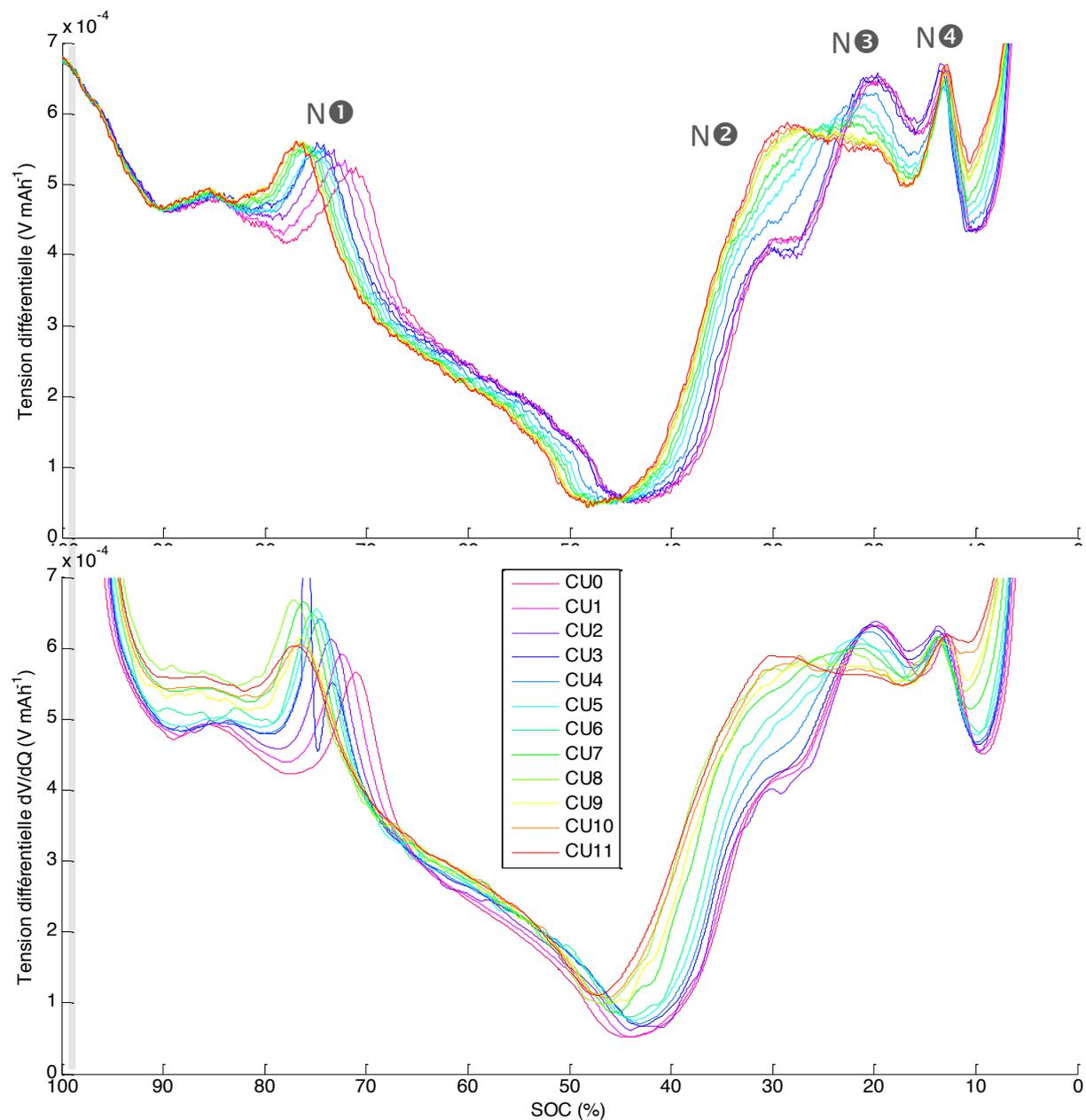
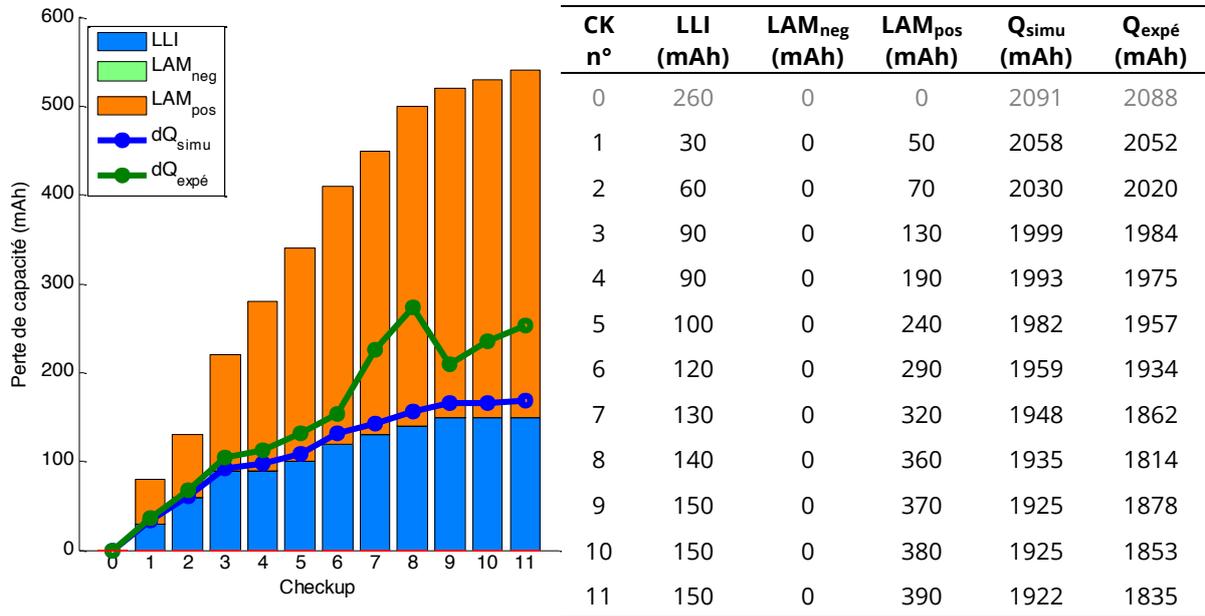


Figure 3-21. Tension différentielle mesurée (bas) et simulée (haut) de la BAT622 vieillie en calendaire à SOC 100 % et 45 °C.

3.A. Campagne de calibration

Ici encore, on constate que l'intensité des pics et la capacité simulée ne correspondent pas toujours à celles des données expérimentales, pour la raison exposée précédemment.

Tableau 3-7. Analyse des pertes de capacité occasionnées pendant le vieillissement de la BAT622 vieillie en calendaire à 45 °C et SOC 100 %.



La BAT621 est vieillie à 45 °C et SOC moins élevé, sa tension différentielle ne présente pas de décalage du pic N $\textcircled{3}$ tel qu'observé avec les cellules précédentes (Figure 3-22). N $\textcircled{1}$ se déplace au fil des checkups vers la gauche, N $\textcircled{2}$ diminue en intensité alors que N $\textcircled{4}$ augmente.

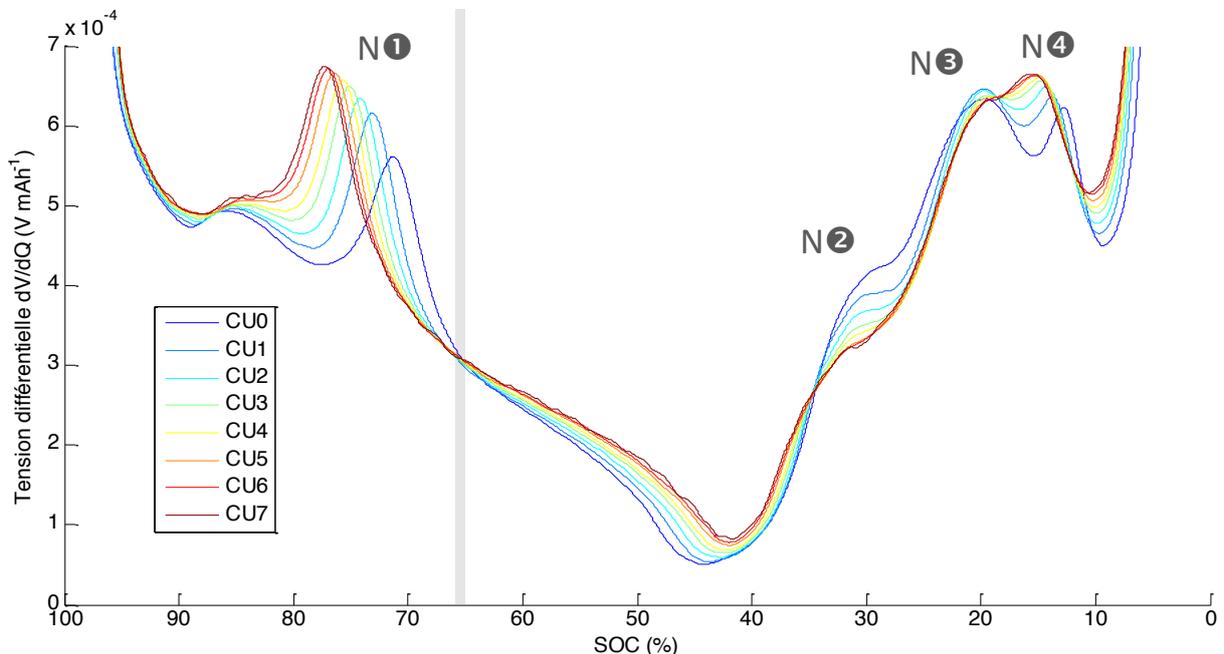


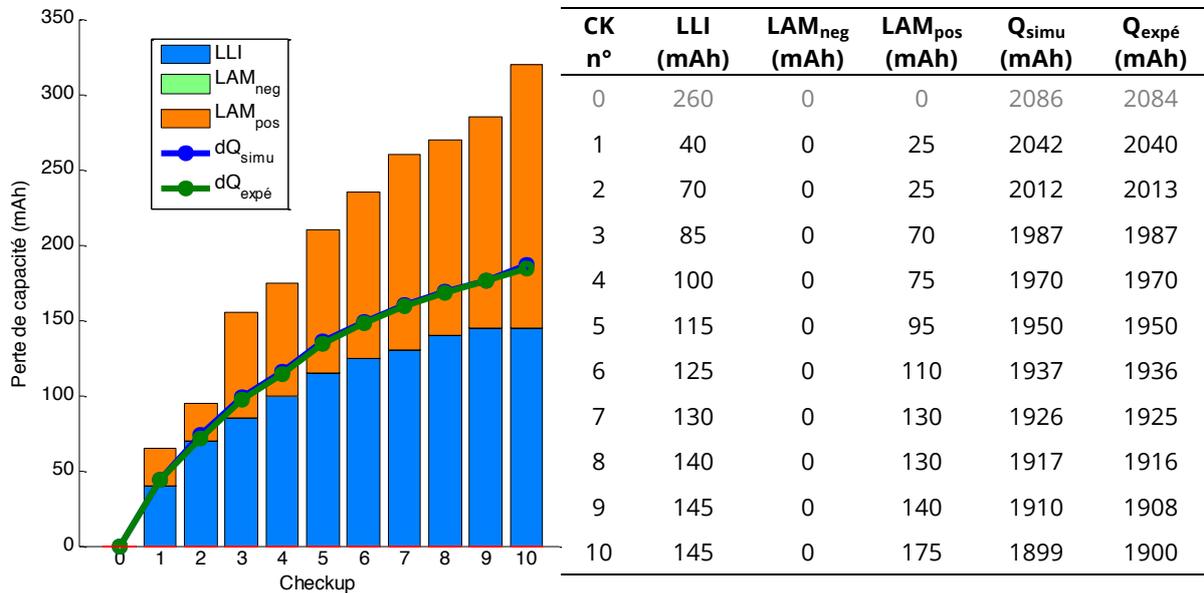
Figure 3-22. Tension différentielle de la BAT621 vieillie en calendaire à SOC 65 % et 45 °C.

La simulation de ces déplacements suggère une perte de capacité liée à une perte de lithium cyclable conjointement à une perte de matière active positive modérée de 7 % (Tableau 3-8). Sur la figure adjacente, on remarque que la perte de capacité d'électrode positive est globalement moins importante que la perte de lithium cyclable, contrairement aux cellules précédentes.

3.A. Campagne de calibration

Pour un même état de vieillissement (env. 7 % de perte de capacité cellule), la LAM_{pos} à SOC 65 % est plus faible qu'à SOC 100 % avec respectivement 110 et 290 mAh perdus. Le stockage à SOC élevé aurait donc un effet néfaste sur la perte de capacité de l'électrode positive.

Tableau 3-8. Analyse des pertes de capacité occasionnées pendant le vieillissement de la BAT621 vieillie en calendaire à 45 °C et SOC 65 %.



En comparant les cellules vieilles à 60 °C et 45 °C pour une même perte de capacité cellule (env. 7 %), on observe une LAM_{pos} égale à 110 mAh pour les deux cellules à SOC 65 %. A SOC 100 %, la batterie vieillie à 60 °C a perdu 200 mAh alors que la perte est de 290 mAh à 45 °C. L'effet de la température sur la perte de matière active positive est ici moins évident et davantage de données sont nécessaires.

Cette première exploitation de la tension différentielle des cellules vieilles en calendaire à 45 et 60 °C et à différents états de charge a permis d'identifier un mécanisme de vieillissement inattendu pour un vieillissement calendaire. Alors qu'une unique perte de lithium cyclable avait été observée auparavant pour ce type de vieillissement (cf. étude SIMCAL [GRO13]), on remarque ici qu'un autre mécanisme provoque la perte de matière active de l'électrode positive. Ce mécanisme étant par ailleurs favorisé par les états de charge extrêmes (SOC 0 % et SOC 100 %). A noter cependant qu'aucune chimie de type C/NCO n'avait été étudiée dans SIMCAL.

Puisque ces observations se basent sur des estimations de tension différentielle, certaines cellules de l'étude ont été démontées de façon à tester leurs électrodes séparément et à mesurer d'éventuelles pertes de capacité.

Etude post-mortem

Suite au démontage et assemblage des électrodes en demi-piles, il a été possible de déterminer la perte de capacité de chacune des électrodes, par rapport aux électrodes d'une cellule C/NCO 2 Ah de référence démontée à l'état neuf (BAT617).

Les mesures de capacité à faible régime ont montré des résultats très proches de ceux estimés par l'outil d'analyse (Tableau 3-9). La BAT639 vieillie à SOC 100 % et 60 °C a par exemple perdue environ 19 % de sa capacité d'électrode positive. Pour rappel, la simulation avait donné une perte de 19 % jusqu'au checkup 3. La capacité de l'électrode négative n'a pas varié durant le vieillissement.

Pour la BAT622 vieillie à SOC 100 % et 45 °C, la perte de capacité mesurée sur l'électrode positive est d'environ 12 % contre 16 % estimés avant démontage. L'électrode négative n'a pas perdu de capacité. La capacité mesurée sur les demi-piles est d'ailleurs légèrement supérieure à celles de la batterie de référence.

3.A. Campagne de calibration

Les différences de résultats peuvent provenir du fait que l'on compare systématiquement les résultats des cellules vieilles à ceux d'une cellule de référence démontée à l'état neuf. En ne connaissant pas la capacité initiale des électrodes des cellules vieilles, une erreur est effectuée lorsqu'on calcule les pertes de capacité des électrodes. Par ailleurs, du fait du prélèvement d'un petit échantillon d'électrode pour l'assemblage en demi-piles (pastille d'environ 1 cm²), ces mesures correspondent à un comportement local de l'électrode alors que les tests aux différents checkups consistent en une réponse globale de la cellule.

Tableau 3-9. Résultats des mesures de capacité des électrodes après démontage des cellules (post-mortem).

Cellule	LAM _{neg}	LAM _{pos}	Capacité résiduelle
BAT639 (SOC 100 % - 60 °C)	0 %	19 ± 1 %	0,34 ± 0,3 mAh cm ⁻²
BAT622 (SOC 100 % - 45 °C)	-1 %	12 ± 1 %	0,30 ± 0,3 mAh cm ⁻²

Les analyses post-mortem de deux cellules vieilles chacune à SOC 100 % et respectivement 60 et 45 °C ont pu confirmer les prédictions de LAM_{pos} faites à partir de l'exploitation de la tension différentielle des différents checkups. De plus, il semblerait que les batteries stockées à des états de charge extrêmes perdent plus de capacité d'électrode positive. La même démarche a été suivie pour l'estimation de l'origine de la perte de capacité des cellules de l'étude cyclées sur différentes plages de sollicitation et à différents régimes et températures de vieillissement.

A.2.2. Analyse de l'influence de la plage de sollicitation

Quatre cellules ont été vieilles à température et régime constant sur différentes plages de SOC, correspondant soit à une transition de stade d'insertion du lithium dans le graphite, soit sur un plateau.

Cyclage sur des transitions de stade d'insertion du lithium dans le graphite

La tension différentielle de la BAT634 est illustrée Figure 3-23. La zone de cyclage est matérialisée par le rectangle bleu correspondant à la plage de SOC 30 – 10 %. Dans ce domaine de cyclage, on passe par plusieurs transitions de stade d'insertion du lithium dans le graphite (repérés par les pics N②, N③ et N④). Dans ces conditions, le fait de passer par ces transitions de phase devrait induire davantage de contraintes mécaniques au sein de l'électrode négative [SET10, SET12, ECK14].

Durant le vieillissement, on remarque un unique décalage du pic N① vers la gauche et une augmentation de l'intensité de l'ensemble des pics de l'électrode négative excepté celle de N②.

L'outil d'analyse permet de reproduire ce comportement en ajustant 55 mAh de LLI et en diminuant la capacité de l'électrode positive de 105 mAh et celle de la négative de 50 mAh soit respectivement 4 et 2 % de leur capacité initiale. Le détail de l'évolution des capacités à chaque checkup est reporté dans le Tableau 3-10.

3.A. Campagne de calibration

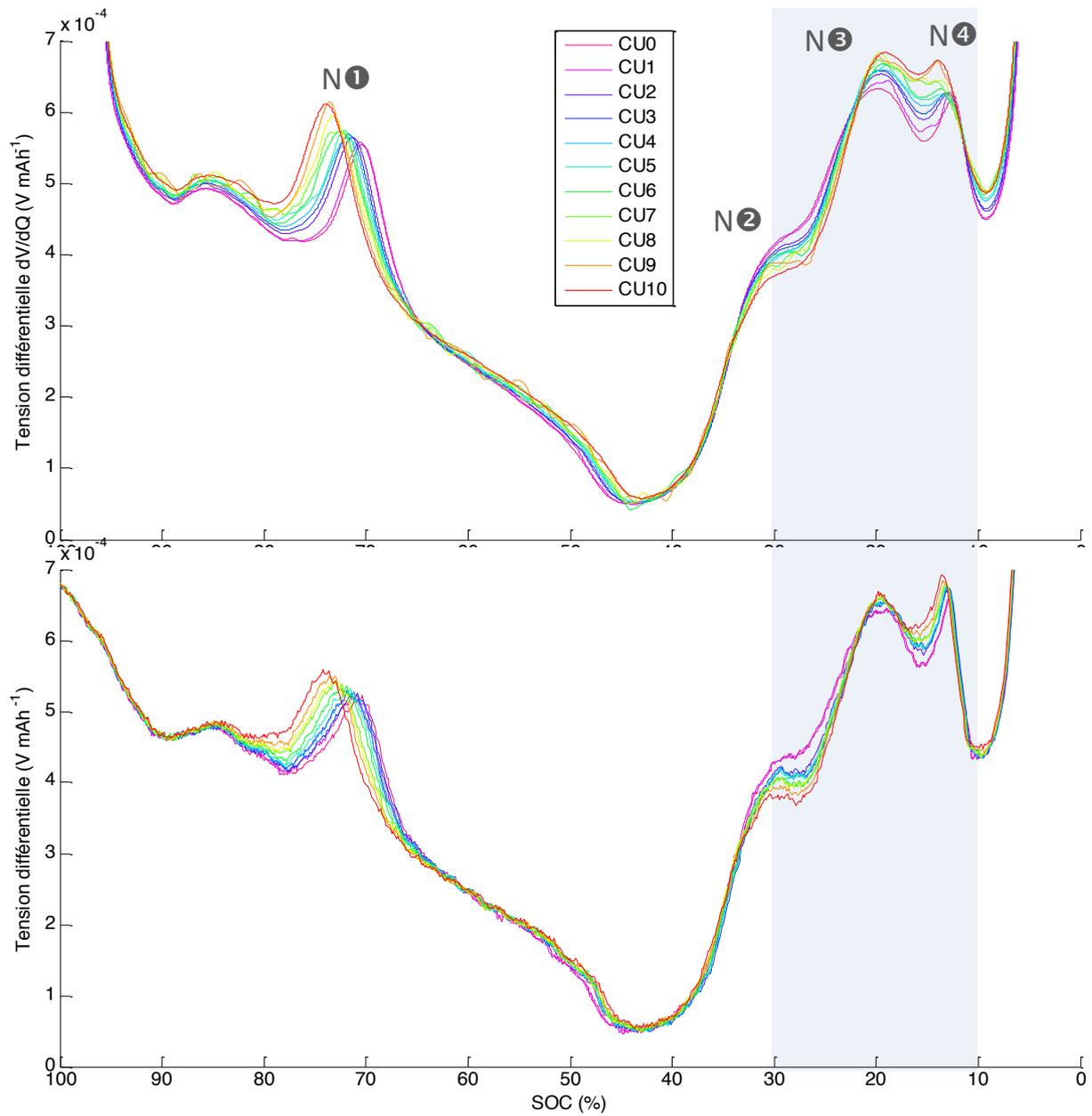
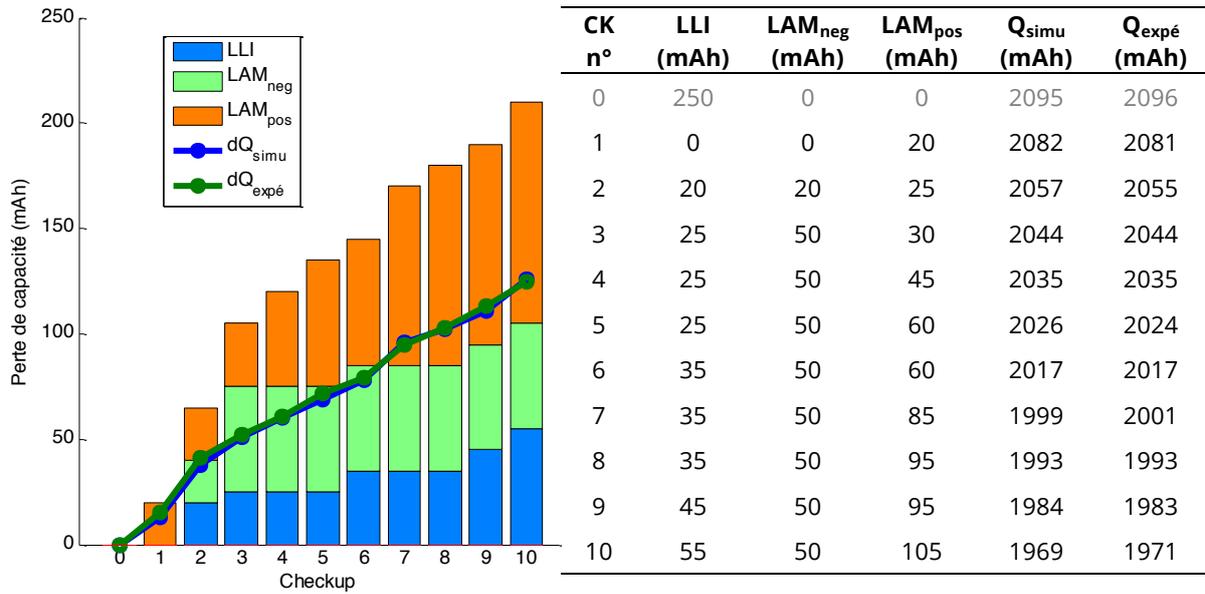


Figure 3-23. Tension différentielle mesurée (haut) et simulée (bas) de la BAT634 vieillie en cyclage à 45 °C – 1C, sur la plage de SOC 10 – 30 %.

La légère LAM_{neg} prédite pourrait traduire d'un mécanisme de perte de matière active de l'électrode négative sous ces conditions de cyclage au niveau d'une transition de phase du graphite. Alors qu'une perte plus importante de matière active négative était attendue, la batterie a été démontée et analysée post-mortem (cf. 3) pour confirmer ces résultats.

3.A. Campagne de calibration

Tableau 3-10. Analyse des pertes de capacité occasionnées pendant le vieillissement de la BAT634 vieillie en cyclage à 45 °C et sur la plage de SOC 10 – 30 %.



La BAT636 cyclée sur le pic N $\textcircled{1}$ du graphite (SOC 80 – 70 %) présente des résultats similaires avec un décalage plus prononcé de N $\textcircled{1}$ qui semble commencer à convoluer avec P $\textcircled{1}$ et avec un écrêtement des pics N $\textcircled{3}$ et N $\textcircled{4}$ (Figure 3-24).

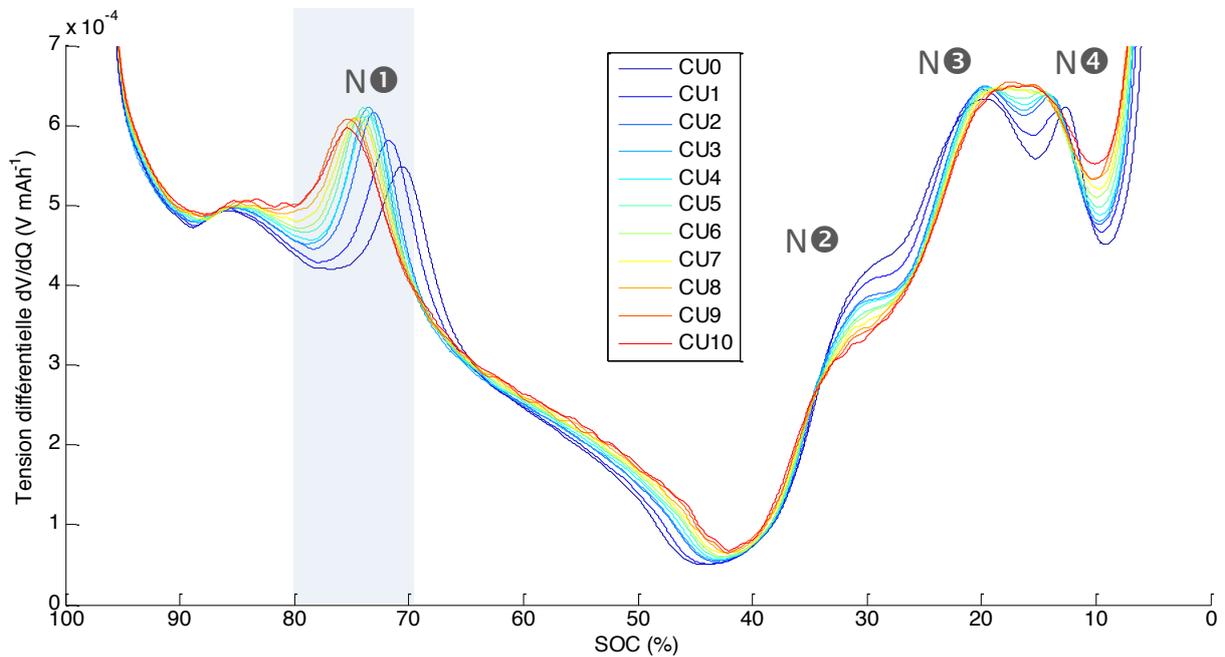
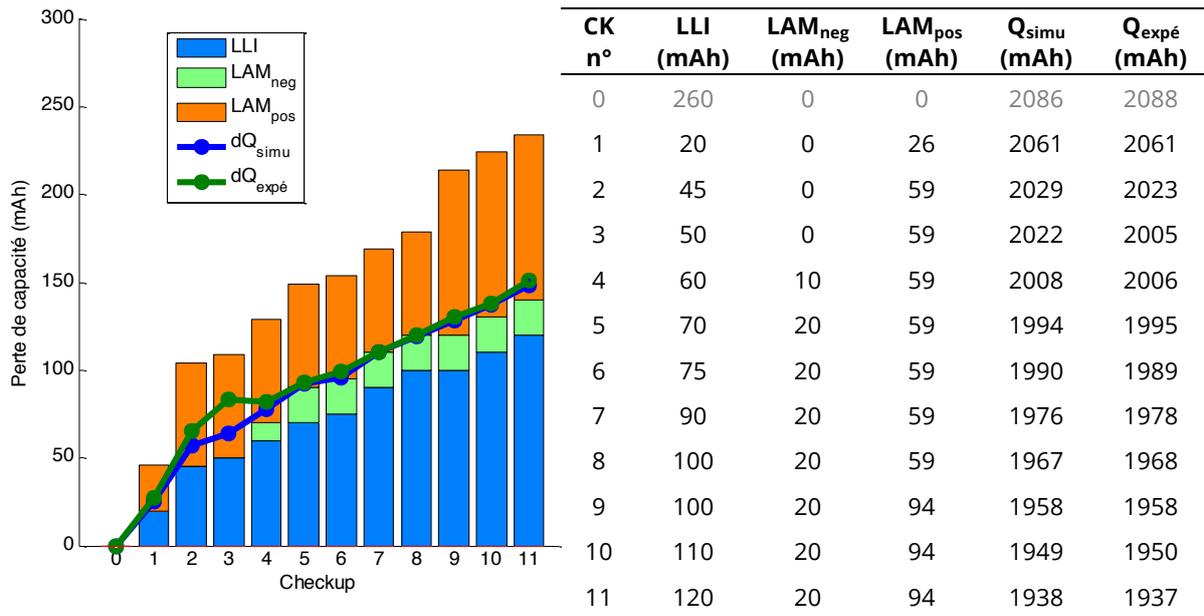


Figure 3-24. Tension différentielle de la BAT636 vieillie à SOC 80 % - 45 °C - 1C

La simulation (cf. Tableau 3-11) permet de reproduire le déplacement des pics avec 120 mAh de LLI, 35 mAh de perte de capacité d'électrode négative seulement (1 %) et 118 mAh de perte d'électrode positive (4 %). L'écrêtement des pics N $\textcircled{3}$ et N $\textcircled{4}$ n'est pas reproductible par l'outil. Il pourrait être lié, comme évoqué précédemment, à un vieillissement de l'électrode inhomogène conduisant à une réponse lissée. En revanche, la perte de capacité d'électrode négative liée au cyclage sur ces zones supposées induire des contraintes mécaniques importantes, se révèle être bien plus faible qu'attendu.

3.A. Campagne de calibration

Tableau 3-11. Analyse des pertes de capacité occasionnées pendant le vieillissement de la BAT636 vieillie en cyclage à 45 °C et sur la plage de SOC 70 – 80 %.



Cyclage sur des plateaux de potentiel du graphite

En comparant les résultats obtenus précédemment à ceux de cellules cyclées sur des plateaux où il n'y a pas de transition de phase, peu de différences sont notables.

Les courbes de dV/dQ de la BAT635 illustrées sur la Figure 3-25 diffèrent des cellules précédentes uniquement au niveau du pic N1 dont l'intensité reste constante.

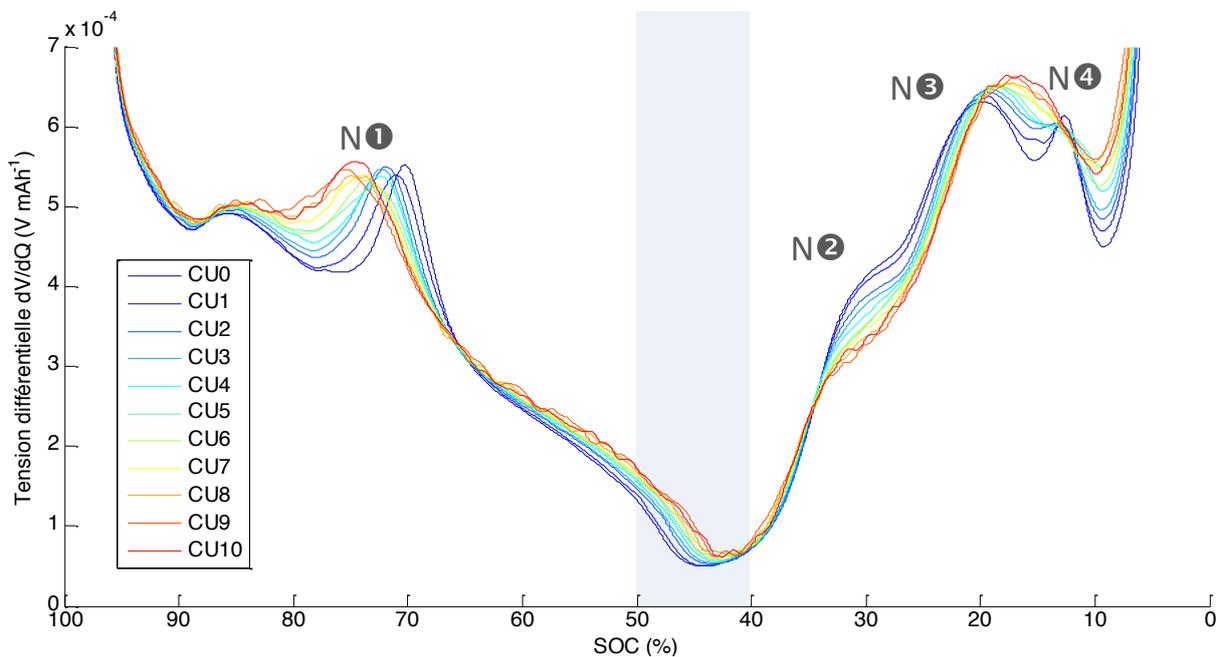
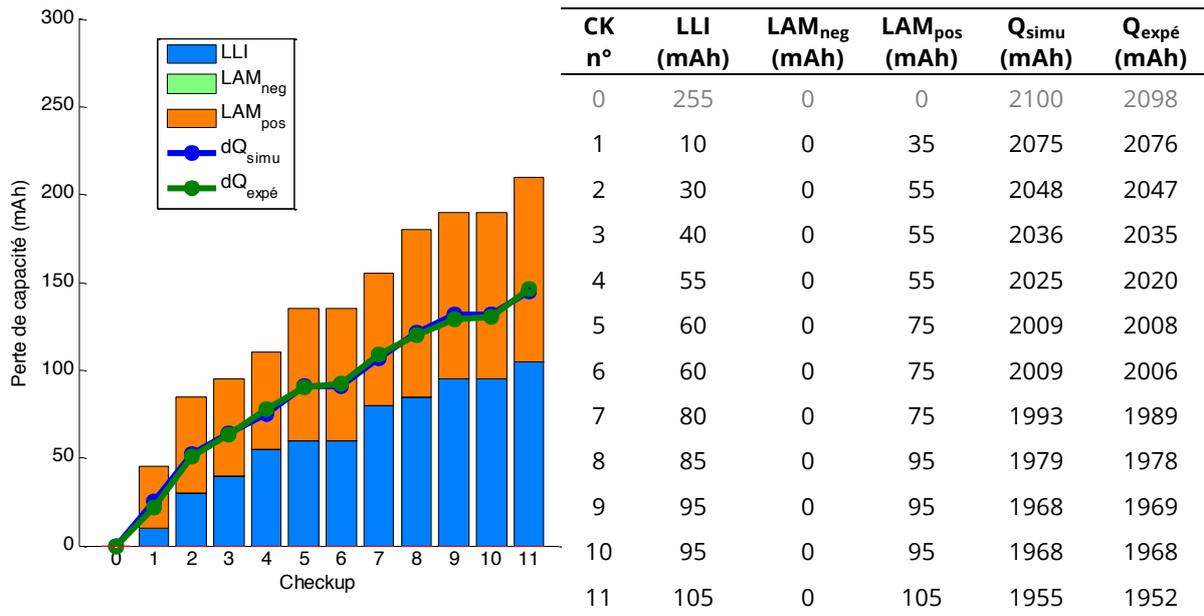


Figure 3-25. Tension différentielle de la BAT635 vieillie à SOC 50 % - 45 °C - 1C

La simulation de l'évolution de ces courbes donne une perte de lithium cyclable de 105 mAh, d'une perte capacité d'électrode positive d'environ 4 %, et d'aucune perte d'électrode négative (cf. Tableau 3-12). Des difficultés ont par ailleurs été rencontrées dans ce cas pour reproduire la forme des courbes, étant donné l'effet d'effacement des pics (en particulier N2, N3 et N4) comme rencontré pour les cellules vieillies à fort courant (étudiées dans la partie c.).

3.A. Campagne de calibration

Tableau 3-12. Analyse des pertes de capacité occasionnées pendant le vieillissement de la BAT635 vieillie en cyclage à 45 °C et sur la plage de SOC 40 – 50 %.



Sur le plateau du SOC 100 – 90 %, l'étalement des pics est davantage marqué avec une convolution de P① et N① sur la partie gauche et des pics N③ et N④ sur la partie droite des courbes (Figure 3-26). On remarque également une diminution de l'intensité de N① jusqu'au checkup n°3 suivi d'une augmentation sur les checkups suivants. Enfin, la tension différentielle des deux derniers checkups est très différente des premiers checkups avec la disparition de tous les pics. Cette observation non reproductible par la simulation, ressemble à celles des batteries vieilles à fort courant, détaillées ci-après. Une analyse post-mortem permettra de confirmer ou non le vieillissement inhomogène de l'électrode négative (qui n'induit pas forcément de la perte de matière active) et l'outil pourra être modifié de façon à prendre en compte ce phénomène d'usure.

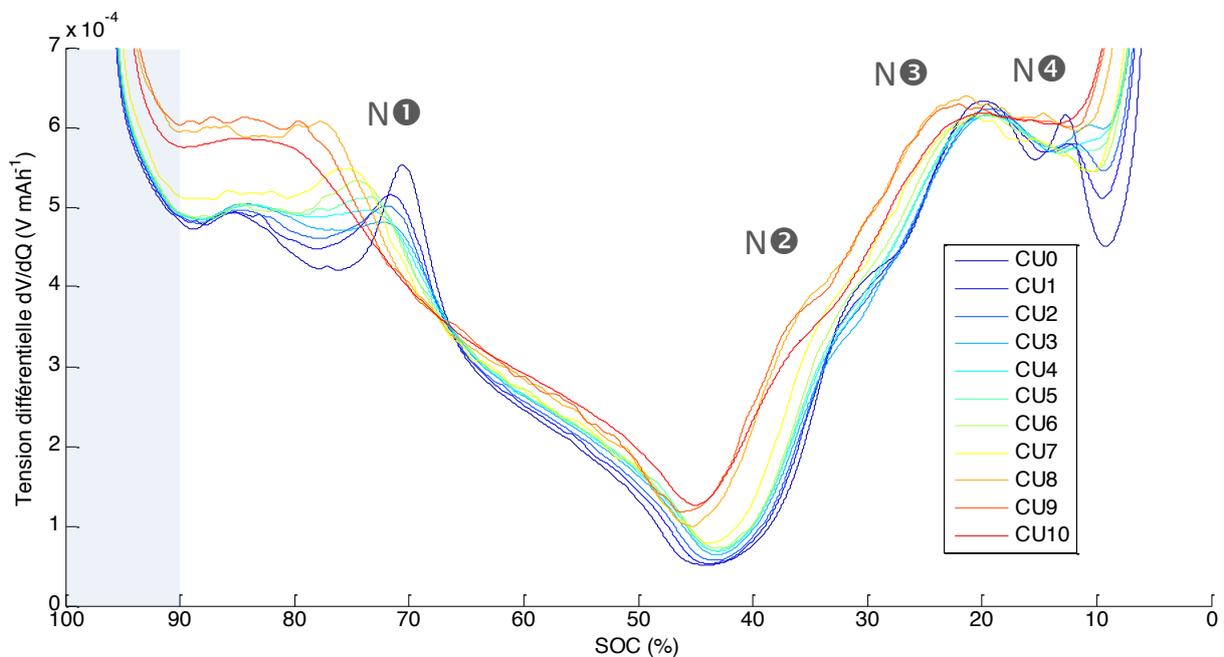


Figure 3-26. Tension différentielle de la BAT626 vieillie à SOC 100 % - 45 °C - 1C

Dès le premier checkup, aucune combinaison avec l'outil ne permet de reproduire la perte de capacité de la cellule. Le phénomène de capacité réduite apparente est ici encore justifié par l'augmentation de 80 % de la résistance interne de la batterie dès le premier checkup. Sous ces conditions de vieillissement, il n'a pas été

possible de trouver une combinaison satisfaisante de LLI et LAM permettant de reproduire l'évolution des courbes de tension différentielle de cette cellule.

Etude post-mortem

Grâce aux simulations, de légères pertes de capacité d'électrode négative ont pu être prédites pour les cellules cyclées au niveau des transitions de plateau du graphite. De façon à confirmer les résultats de l'analyse de la BAT634 cyclée sur la plage de SOC 10 – 30 % à 45 °C et 1 C a été démontée pour être analysée.

Les résultats (Tableau 3-13) montrent une capacité d'électrode négative légèrement supérieure à celle de la batterie de référence. Aucune perte de matière active n'a donc été subie par l'électrode négative. L'électrode positive a quant à elle perdue environ 5 % de matière active, alors qu'une perte de 4 % avait été prédite ante-mortem.

Tableau 3-13. Résultats des mesures de capacité des électrodes après démontage des cellules (post-mortem).

Cellule	LAM _{neg}	LAM _{pos}	Capacité résiduelle
BAT634	-2 ± 1 %	5 ± 1 %	0,32 ± 0,03 mAh cm ⁻²

L'analyse post-mortem d'une cellule cyclée a permis de confirmer les prédictions de LAM_{pos} faites à partir de l'outil. Toutefois, aucune LAM_{neg} n'a été mesurée sur cette cellule, expliquant ainsi les faibles LAM_{neg} prédites par l'outil pour les cellules cyclées au niveau des transitions de phase de lithiation du graphite.

A.2.3. Analyse des batteries vieillies à fort courant

Les cellules vieillies à 4C présentent une évolution de leur tension différentielle bien caractéristique. On peut en effet observer sur les tensions différentielles (Figure 3-27) que l'ensemble des pics du graphite disparaissent rapidement. Le décalage du pic N₂ vers la gauche est également plus visible.

En se focalisant majoritairement sur le déplacement de N₂, sachant que la diminution de l'amplitude des pics ne pourra être reproduite par l'outil, on parvient à une combinaison de LAM négative et positive (respectivement 4 et 2 %) et majoritairement de la perte de lithium cyclable à hauteur de 200 mAh pour la BAT620 cyclée entre les SOC 70 et 80 % (Tableau 3-14).

3.A. Campagne de calibration

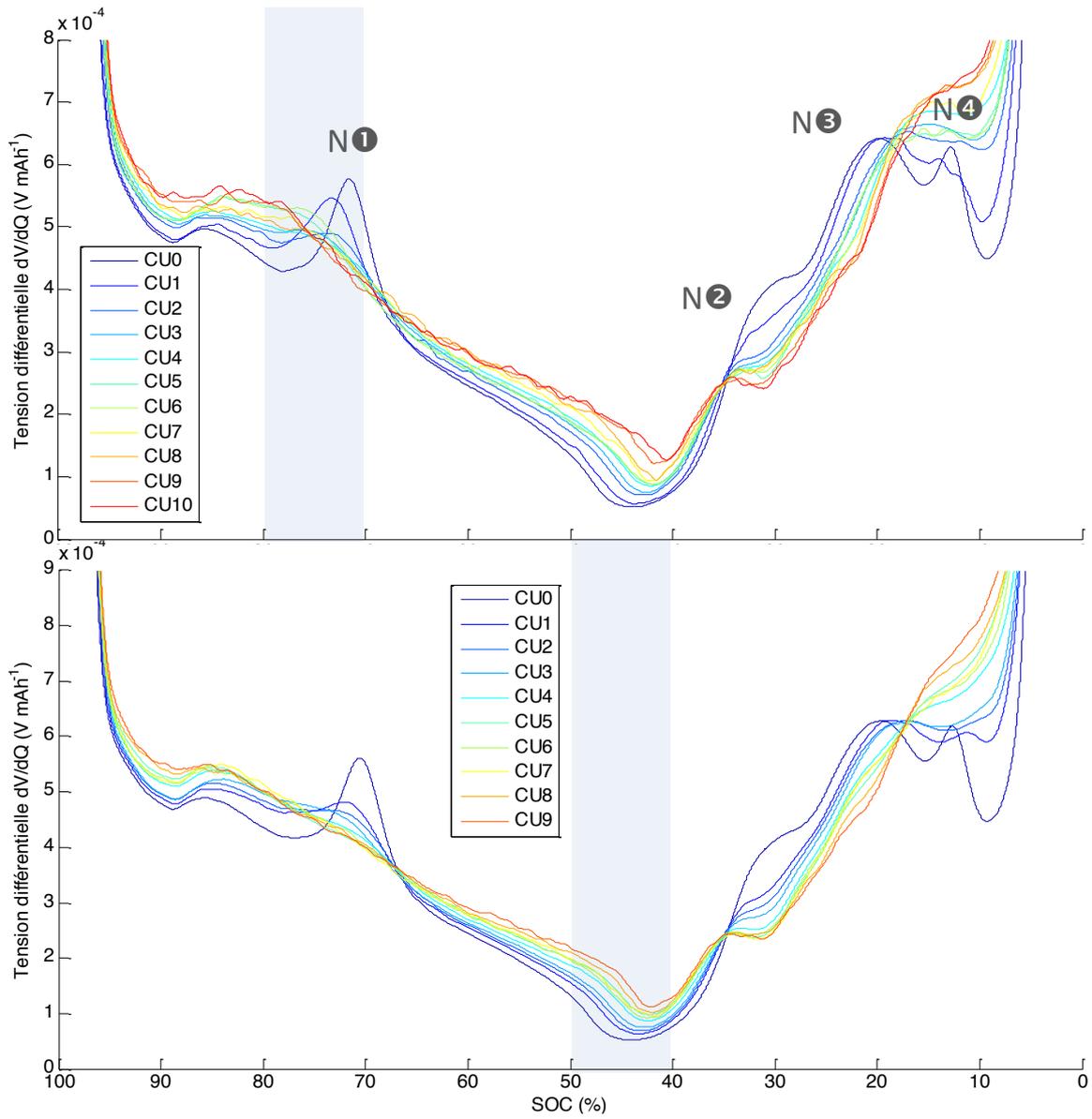
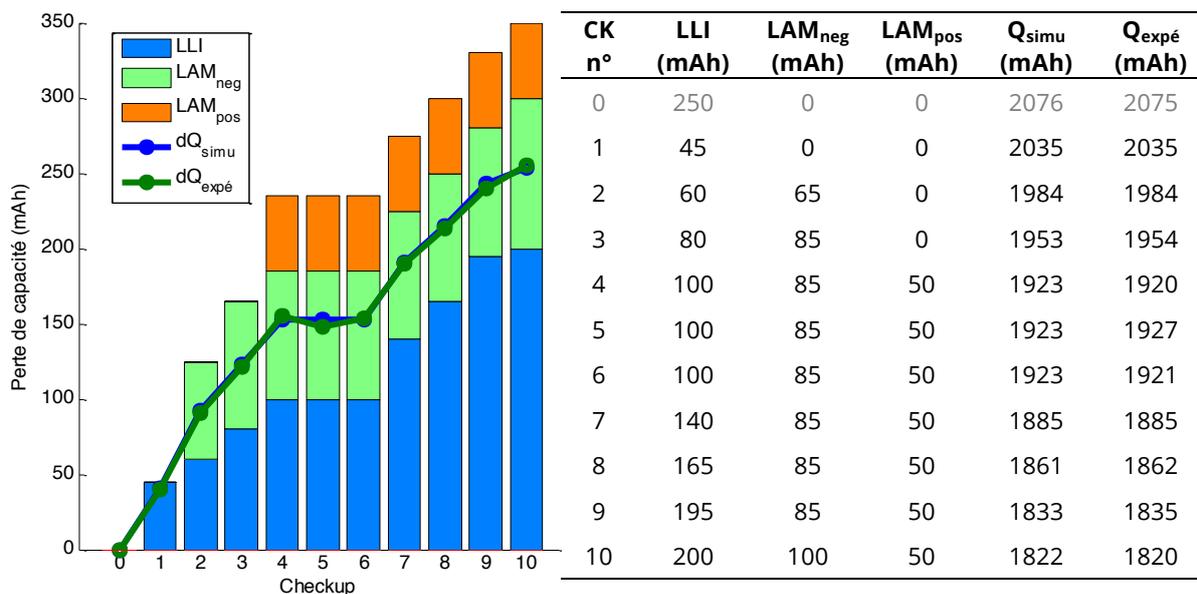


Figure 3-27. Tension différentielle des BAT620 (en haut) et BAT624 (en bas) vieilles à 45 °C, 4C et respectivement SOC 80 % et SOC 50 %.

Comparé à la BAT636 vieillie dans les mêmes conditions mais à des courants plus faibles, davantage de lithium cyclable (resp. 200 mAh pour la BAT620 et 120 mAh pour la BAT636) et de matière active négative (resp. 100 et 20 mAh) ont été perdus pour une même perte de capacité globale d'environ 7 %.

3.A. Campagne de calibration

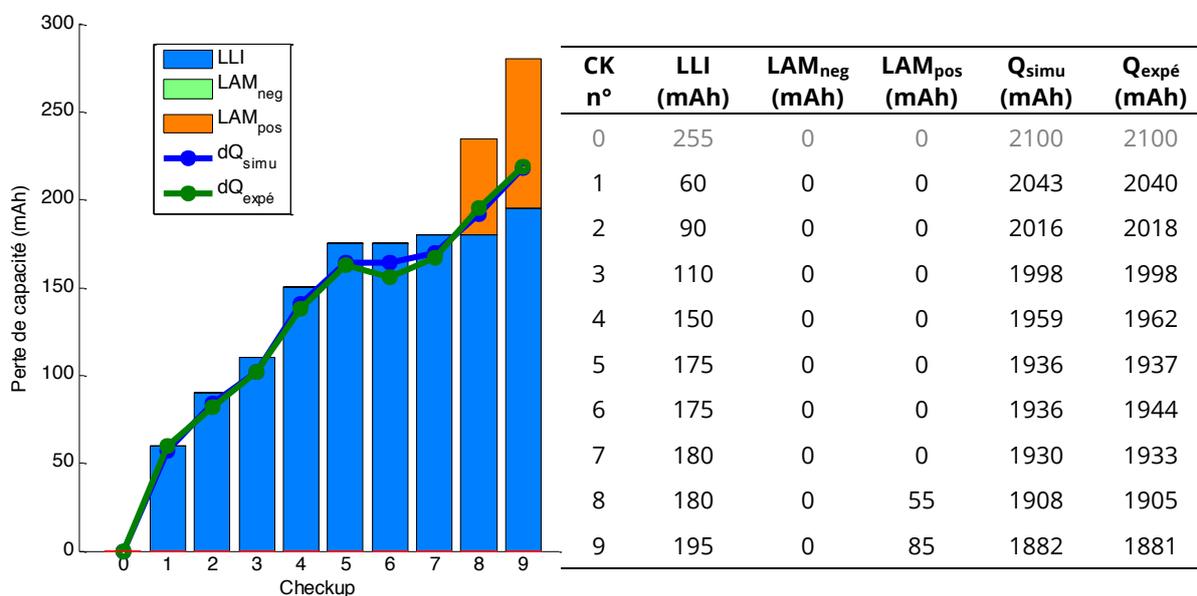
Tableau 3-14. Analyse des pertes de capacité occasionnées pendant le vieillissement de la BAT620 vieillie en cyclage 4C, 45 °C et sur la plage de SOC 70 – 80 %.



L'analyse de la BAT624 cyclée à 4C, 45°C et sur la plage de SOC 40 – 50 % aboutissent à une LAM positive d'environ 3 % et majoritairement d'une LLI de 195 mAh (Tableau 3-15).

Pour une perte de capacité globale d'environ 7 %, la BAT624 a perdu davantage d'ions lithium cyclable que la BAT635 (resp. 175 et 105 mAh)

Tableau 3-15. Analyse des pertes de capacité occasionnées pendant le vieillissement de la BAT624 vieillie en cyclage 4C, 45 °C et sur la plage de SOC 40 – 50 %.



Les cellules sollicitées avec de forts courants présentent un aplatissement des pics très rapide. L'hypothèse la plus probable à cette observation serait la destruction des grains de matière de l'électrode négative du fait de l'intercalation du graphite à haut régime. Le graphite de l'électrode négative est sollicité de façon inhomogène ce qui a tendance à diminuer l'intensité des pics et d'augmenter leur largeur.

Cette insertion rapide provoque également une accumulation de lithium à la surface de l'électrode, du fait de la cinétique de diffusion devenant limitante et provoquant une perte de lithium cyclable plus importante. Cette perte de lithium cyclable pourrait alors être due à un phénomène de lithium plating [LEG14]. Une analyse post-mortem, non réalisée dans le temps imparti, de ces deux cellules vieillies à courants élevés et de la composition de la surface de leur électrode négative permettra d'apporter plus d'éléments de réponse.

Comparé à la BAT635 vieillie dans les mêmes conditions mais à courants plus faibles, on constate LAM positive quasiment identique alors que davantage LLI a été perdue. Cette importante perte de lithium cyclable, similaire à celle de la cellule précédente, confirme l'hypothèse d'une accumulation de lithium en surface de l'électrode, diminuant ainsi la quantité de lithium cyclable.

A.2.4. Analyse des batteries vieillies à haute température

L'influence de la température de cyclage est étudiée dans cette partie où deux cellules ont été sollicitées à 60 °C, 1C et sur deux plages de SOC différentes, l'une sur une transition et l'autre sur un plateau d'insertion du lithium dans le graphite.

Les tensions différentielles de ces deux batteries (Figure 3-28) présentent peu de différences, hormis une diminution plus marquée de l'intensité du pic N₂ et une augmentation de celle de N₄ pour la BAT630.

3.A. Campagne de calibration

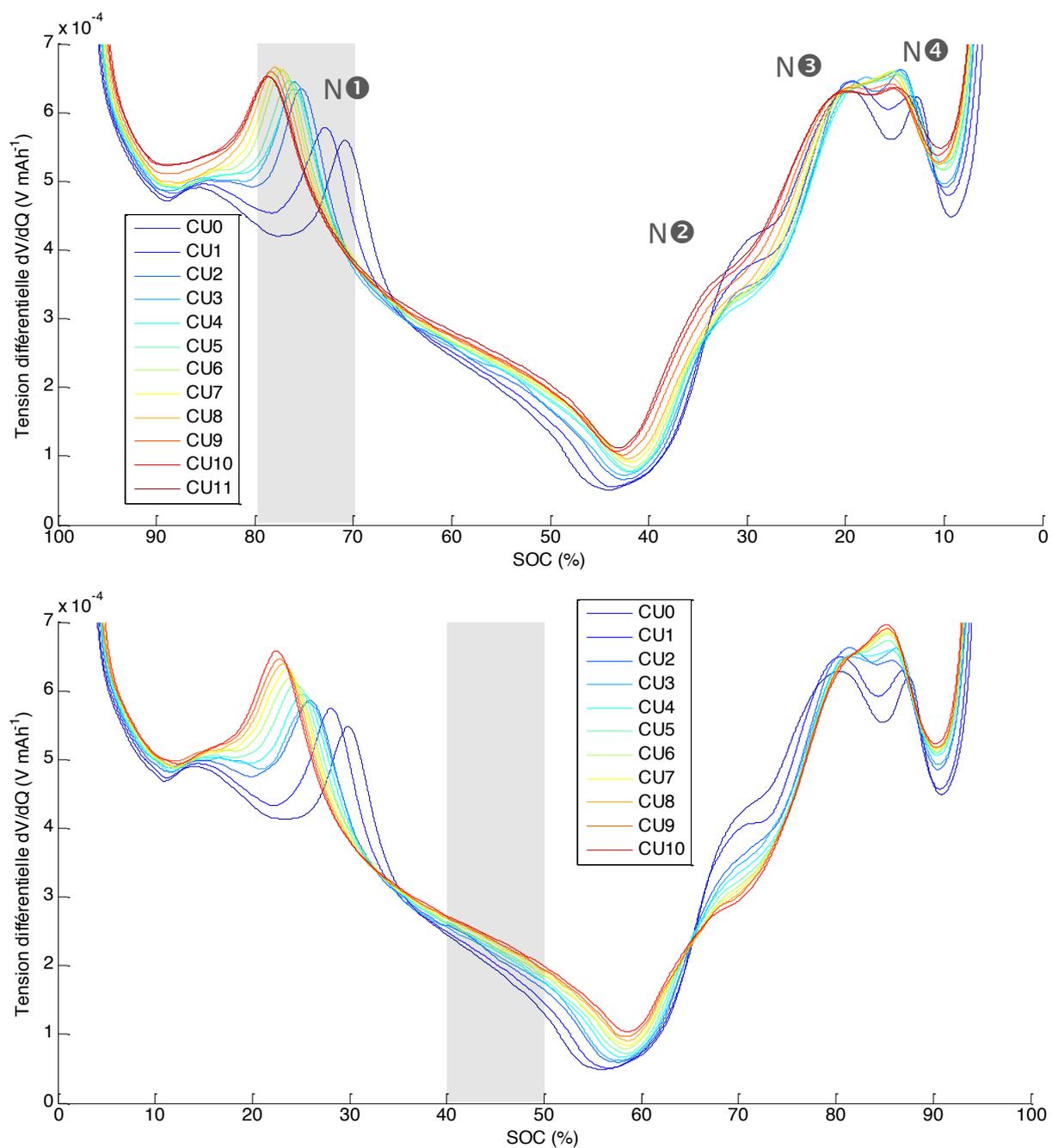
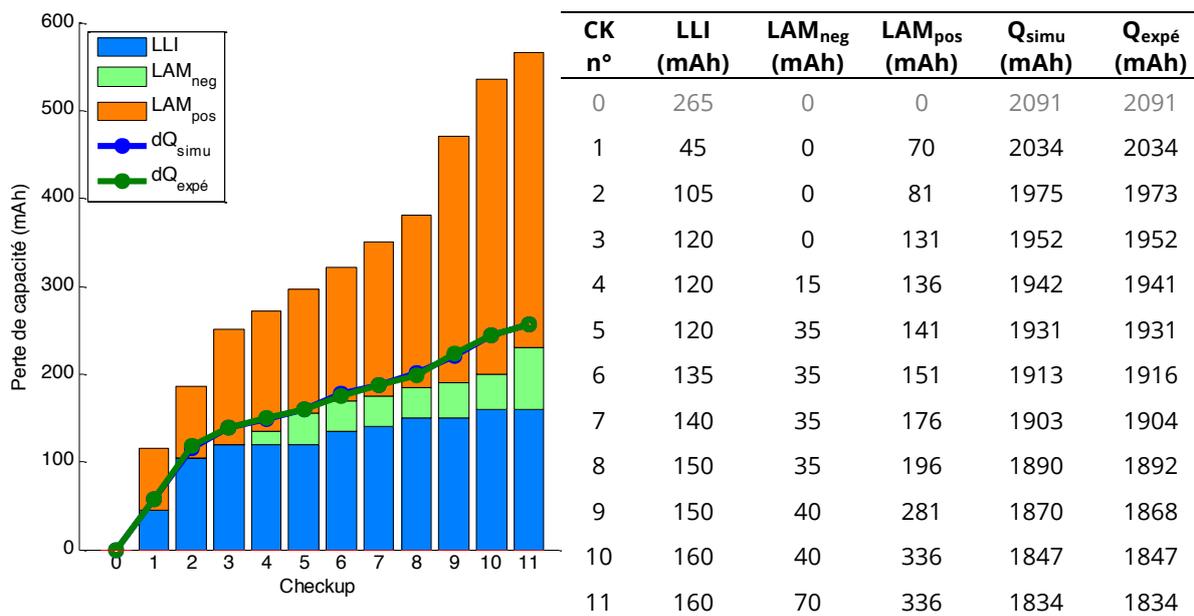


Figure 3-28. Tension différentielle des BAT629 et BAT630 cyclées à 60 °C et 1C respectivement sur un pic et sur un plateau du graphite.

La simulation de l'évolution des courbes de la BAT629 révèle une LLI de 160 mAh, une LAM_{neg} de 3 % et LAM_{pos} de 13 % pour une perte totale de capacité d'environ 12 %.

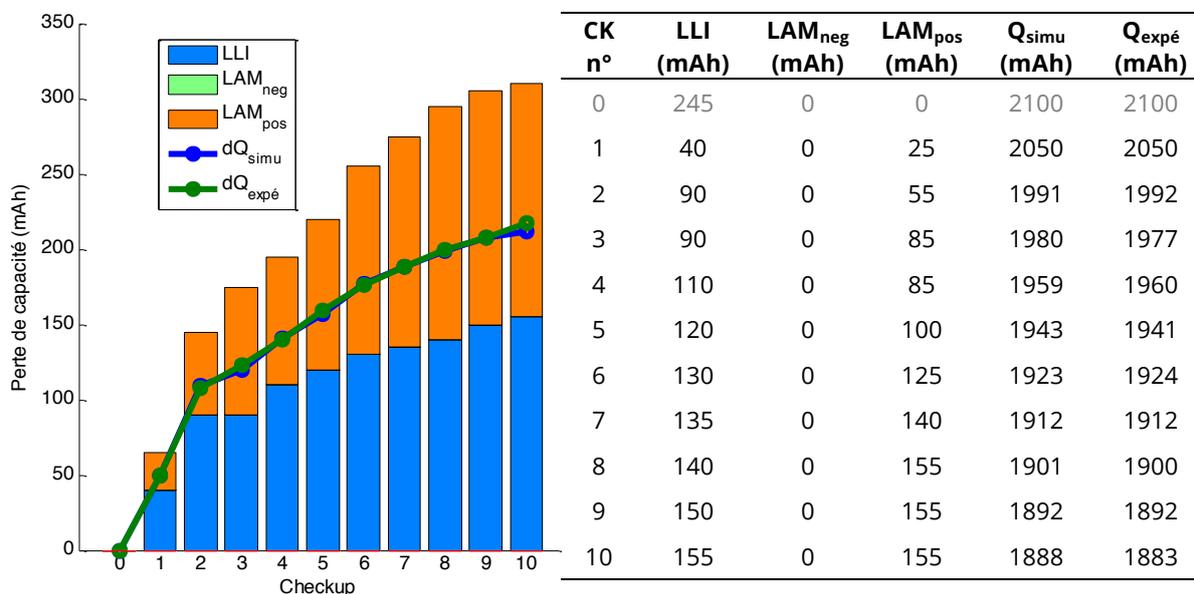
3.A. Campagne de calibration

Tableau 3-16. Analyse des pertes de capacité occasionnées pendant le vieillissement de la BAT629 vieillie en cyclage 1C, 60 °C et sur la plage de SOC 70 – 80 %.



Pour la batterie vieillie sur un plateau du graphite (BAT630), on observe une LLI de 155 mAh et un LAM_{pos} de 6 %, pour une perte totale de 10 % de capacité de la cellule. Cette LAM_{pos} est deux fois plus faible que celle estimée pour la BAT629 vieillie à SOC plus élevé.

Tableau 3-17. Analyse des pertes de capacité occasionnées pendant le vieillissement de la BAT630 vieillie en cyclage 1C, 60 °C et sur la plage de SOC 40 – 50 %.



Conformément aux observations pour les batteries vieillies en calendaire, la haute température provoque davantage de perte de matière active positive. L'électrode positive de la cellule vieillie sur la plage de SOC 70 – 80 % s'est davantage dégradée que celle de la cellule vieillie sur une plage de SOC moyenne, entre 40 et 50 % de SOC. Le cyclage à un SOC élevé semble donc provoquer davantage de perte de capacité positive, pour une perte globale de cellule identique.

A.3. Synthèse

Alors que l'on attendait d'importantes pertes de capacité d'électrode négative pour les cellules cyclées au niveau de transitions de phase de lithiation du graphite, les analyses n'ont donné que des LAM_{neg} inférieure à 4 %. L'analyse post-mortem de la BAT634 cyclée sur l'une de ces plages, a confirmé qu'aucune perte de capacité d'électrode négative n'a été subie. En revanche, les estimations ont étonnamment révélé une perte de capacité d'électrode positive, et ce dans toutes les conditions de vieillissement. Les analyses post-mortem de certaines cellules ont également confirmé quantitativement cette LAM_{pos} . L'outil permet donc de prédire avec succès l'origine de la perte de capacité à partir des tensions différentielles aux différents checkups.

Des particularités ont été observées dans certaines conditions sur les tensions différentielles. A fort régime de sollicitation, par exemple, les pics s'estompent rapidement. L'hypothèse la plus probable serait que le graphite de l'électrode négative est sollicité de façon inhomogène ce qui a tendance à diminuer l'intensité des pics et d'augmenter leur largeur. Une analyse électrochimique de la composition de ces électrodes négatives vieilles permettrait d'identifier un potentiel changement local de la structure du graphite ou au sein du volume de la batterie. Comparés aux cyclages à plus faible régime, les cellules vieilles à 4C perdent davantage de lithium cyclable mais moins de matière active positive (Tableau 3-18). Cette LLI plus élevée pourrait être expliquée par des sollicitations importantes des grains de matière active sur lesquelles croît la SEI à ces forts régimes. Ces sollicitations entraîneraient alors la fissuration de la matière active, ou même de la SEI, qui mettrait à nu des surfaces en contact direct avec l'électrolyte et où une nouvelle SEI se formerait, consommant davantage de lithium cyclable.

Tableau 3-18. Comparaison des pertes de lithium cyclable (LLI) et de capacité d'électrode positive (LAM_{pos}) des cellules vieilles à 45 °C et sous deux différents régimes: 1C et 4C, pour une même perte de capacité cellule.

		Capacité cellule (mAh)	LLI (mAh)	LAM_{pos} (mAh)
SOC 70 – 80 %	4C (BAT620)	1927 (-7,1 %)	200	50
	1C (BAT636)	1937 (-7,2 %)	120	94
SOC 40 – 50 %	4C (BAT624)	1944 (-7,4 %)	175	0
	1C (BAT635)	1952 (-7,0 %)	105	105

Lors du cyclage à haute température, la perte de capacité d'électrode positive des cellules cyclées sur la plage de SOC 70 – 80 % a été plus importante à 60 °C (Tableau 3-19). Sur la plage de SOC 40 – 50 %, les LAM_{pos} sont identiques. La température n'aurait donc pas d'influence sur la perte de capacité positive mais a pour effet d'accélérer la perte de capacité de la cellule, provoqué par la croissance de la SEI. Comparées aux cellules vieilles en calendaires à 60 °C, les cellules cyclées n'ont pas subi de gonflement important durant leur vieillissement. Le cyclage a donc eu un effet bénéfique sur le mécanisme ayant entraîné ce gonflement, probablement dû au fait que la matière est en permanence sollicitée par l'intercalation du lithium, limitant ainsi la croissance de couche isolante à la surface des grains de matière.

3.A. Campagne de calibration

Tableau 3-19. Comparaison des pertes de lithium cyclable (LLI) et de capacité d'électrode positive (LAM_{pos}) des cellules vieilles à 1 C et sous deux températures différentes : 60 °C et 45 °C, pour une même perte de capacité cellule.

		Capacité cellule (mAh)	LLI (mAh)	LAM_{pos} (mAh)
SOC 70 – 80 %	60 °C (BAT629)	1931 (-7,6 %)	120	141
	45 °C (BAT636)	1937 (-7,2 %)	120	94
SOC 40 – 50 %	60 °C (BAT630)	1941 (-7,4 %)	120	100
	45 °C (BAT635)	1952 (-7,0 %)	105	105

Enfin, les cellules cyclées sur la plage de SOC 10 – 30 % et SOC 70 – 80 % ont perdu davantage de capacité d'électrode positive que la cellule vieillie sur la plage de SOC 40 – 50 % (Tableau 3-20). Cette observation ne semble cependant pas être liée au fait que l'on cycle sur des zones de transition de phase. En effet, la même observation avait été faite en vieillissement calendaire, où les cellules vieilles à des états de charge extrêmes (SOC 0 et 100 %) avaient subi davantage de LAM_{pos} . Il s'agit donc probablement ici aussi d'un effet de SOC.

Tableau 3-20. Comparaison des pertes de lithium cyclable (LLI) et de capacité d'électrode positive (LAM_{pos}) des cellules vieilles à 1 C, 45 °C et sur différentes plages de cyclage, pour une même perte de capacité cellule.

45 °C – 1 C	Capacité cellule (mAh)	LLI (mAh)	LAM_{pos} (mAh)
SOC 70 – 80 % (BAT636)	1971 (-6,0 %)	55	105
SOC 40 – 50 % (BAT635)	1968 (-5,7 %)	90	59
SOC 10 – 30 % (BAT634)	1969 (-6,1 %)	95	95

B. Campagne de validation

Tel que décrit dans le Chapitre 2, un certain nombre de données expérimentales de vieillissement longue durée est nécessaire pour valider les simulations du modèle électrochimique modifié dans le cadre de la thèse. Ainsi, deux types de vieillissement ont été étudiés de façon à reproduire les sollicitations d'une batterie intégrée à un véhicule hybride (cycles HEV) et d'une autre intégrée dans un véhicule 100 % électrique (cycles ZEV).

B.1. Kokam C/NCO 2 Ah

Deux cellules Kokam C/NCO de 2 Ah ont été cyclées selon des profils routiers ZEV et HEV dans le but d'étudier leur comportement face à des sollicitations similaires à celle d'une application automobile.

B.1.1. ZEV

La BAT638 a été vieillie selon un profil de cyclage type ZEV (similaire à des sollicitations d'un mode 100 % électrique) à 45 °C et pendant un peu moins de 500 jours. La Figure 3-29 montre l'évolution de sa capacité et de sa résistance aux différentes phases de checkup, comparée à celle de cellule vieillie en calendrier à la même température, pour vérifier l'effet de cyclage. La perte de capacité de la cellule cyclée est supérieure à celle de la BAT621 stockée à SOC 65 % et 45 °C. La BAT622 stockée à SOC 100 % à une perte de capacité légèrement plus élevée que notre cellule cyclée. Etant donné qu'à la fin de chaque macro-cycle, la BAT638 est rechargée à 90 %, elle se trouve à un SOC moins élevée que la BAT622. Les résultats montrent donc que le cyclage a bien un effet supplémentaire par rapport au vieillissement calendaire.

En termes d'augmentation de résistance, celle de la batterie cyclée en ZEV est moins importante que celles des autres cellules vieillies en calendrier. Le cyclage semble donc avoir un effet bénéfique sur la résistance de la batterie. On pourrait penser par exemple à l'expansion de volume de la matière active d'électrode négative due à l'insertion/extraction du lithium qui empêche la croissance de la SEI de manière dense. La couche étant moins isolante, la résistance interne de la batterie est moins élevée.

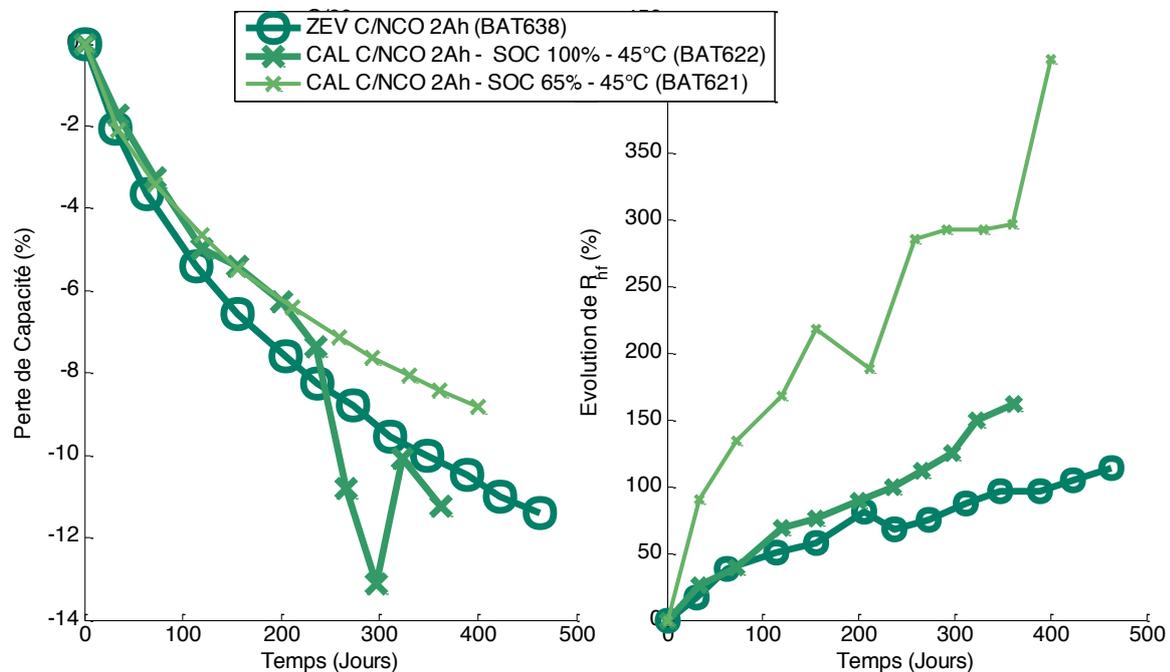


Figure 3-29. Evolution de la capacité et résistance de la BAT638 vieillie en ZEV à 45 °C comparée aux cellules vieillies en calendrier à la même température.

Le traitement de la tension différentielle de cette batterie a également été mené dans le but de situer ce vieillissement ZEV par rapport aux vieillissements en régime continu de la campagne de calibration. Sur la

Figure 3-30, on peut voir un déplacement important vers la gauche et une augmentation de l'amplitude de N①. N② semble se déplacer légèrement vers la gauche et N③ convolue avec N④.

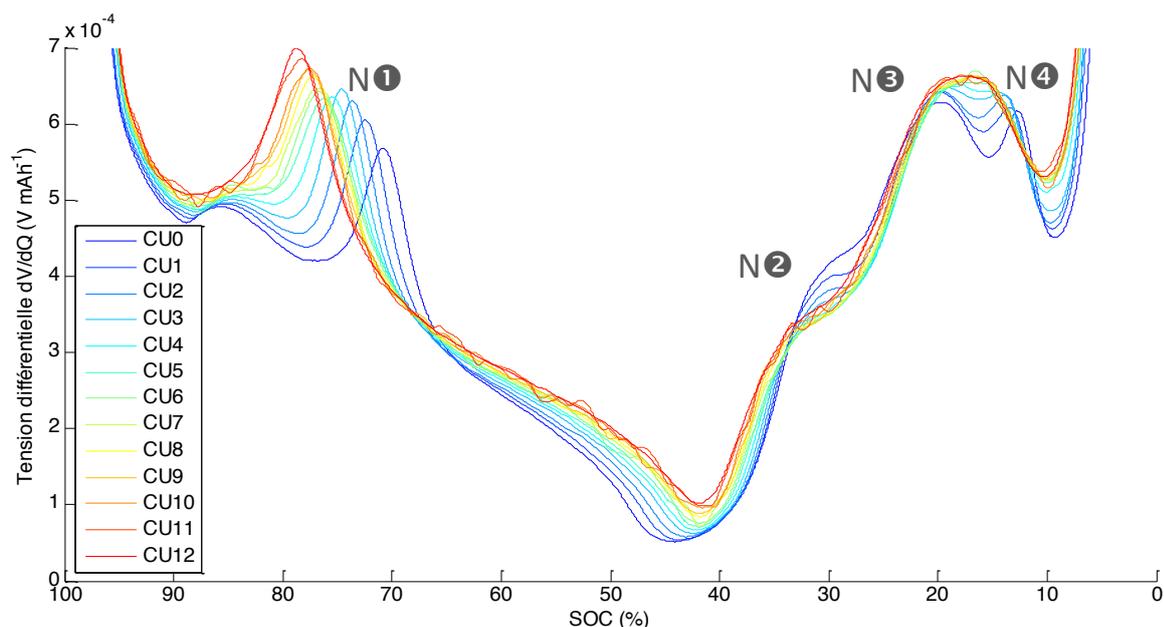


Figure 3-30. Tension différentielle de la BAT638 vieillie suivant un cyclage ZEV à 45 °C.

Alors que les pulses du profil ZEV peuvent dépasser 4C en décharge, la tension différentielle est ici bien différente des cellules cyclées à 45 °C et 4C dont les pics s'estompaient très rapidement. La tension différentielle se rapprocherait plutôt de celle de la BAT636 vieillie à 45 °C, 1C et SOC 80 %. On peut alors en déduire que le cyclage à courant constant est plus néfaste qu'un profil dynamique constitué de pulses, tel que ZEV.

L'analyse de l'évolution de la tension différentielle à l'aide de l'outil présenté dans la partie 2 donne en effet des pertes de lithium cyclable de 165 mAh, de capacité d'électrode positive de 7 % et une perte sur la négative de 1 %. En revanche, ces résultats sont plus délicats à interpréter puisqu'on ne connaît pas réellement le taux de lithiation de la matière active perdue. Elle peut donc induire plus ou moins de LLI et plusieurs combinaisons LLI/LAM peuvent mener à une même courbe de tension différentielle. Dans cette analyse, le taux de lithiation correspondant à la moyenne de la plage de SOC a été choisi. Quoi qu'il en soit, la batterie vieillie selon le profil ZEV à 45 °C perd également de la matière active positive.

B.1.2. HEV

La BAT627 a été cyclée selon un profil HEV (similaire à des sollicitations d'un mode full hybride), à 45 °C. Les résultats sont semblables à ceux de la cellule cyclée en ZEV avec une perte de capacité de 9 % après 300 jours de cyclage. En revanche, puisque les profils de sollicitation ne sont pas les mêmes, les deux cellules n'ont pas « vu » la même quantité de courant à un temps donné. La Figure 3-31 illustre donc les pertes de capacité et augmentations de résistance ramenées au nombre d'Ampère-heure passé. On peut voir que son vieillissement est moins important que pour cyclage ZEV, tant en capacité qu'en résistance. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'on balaye ici une plage de SOC bien plus réduite qu'en ZEV, qui plus est à un SOC moyen, loin des extrêmes.

3.B. Campagne de validation

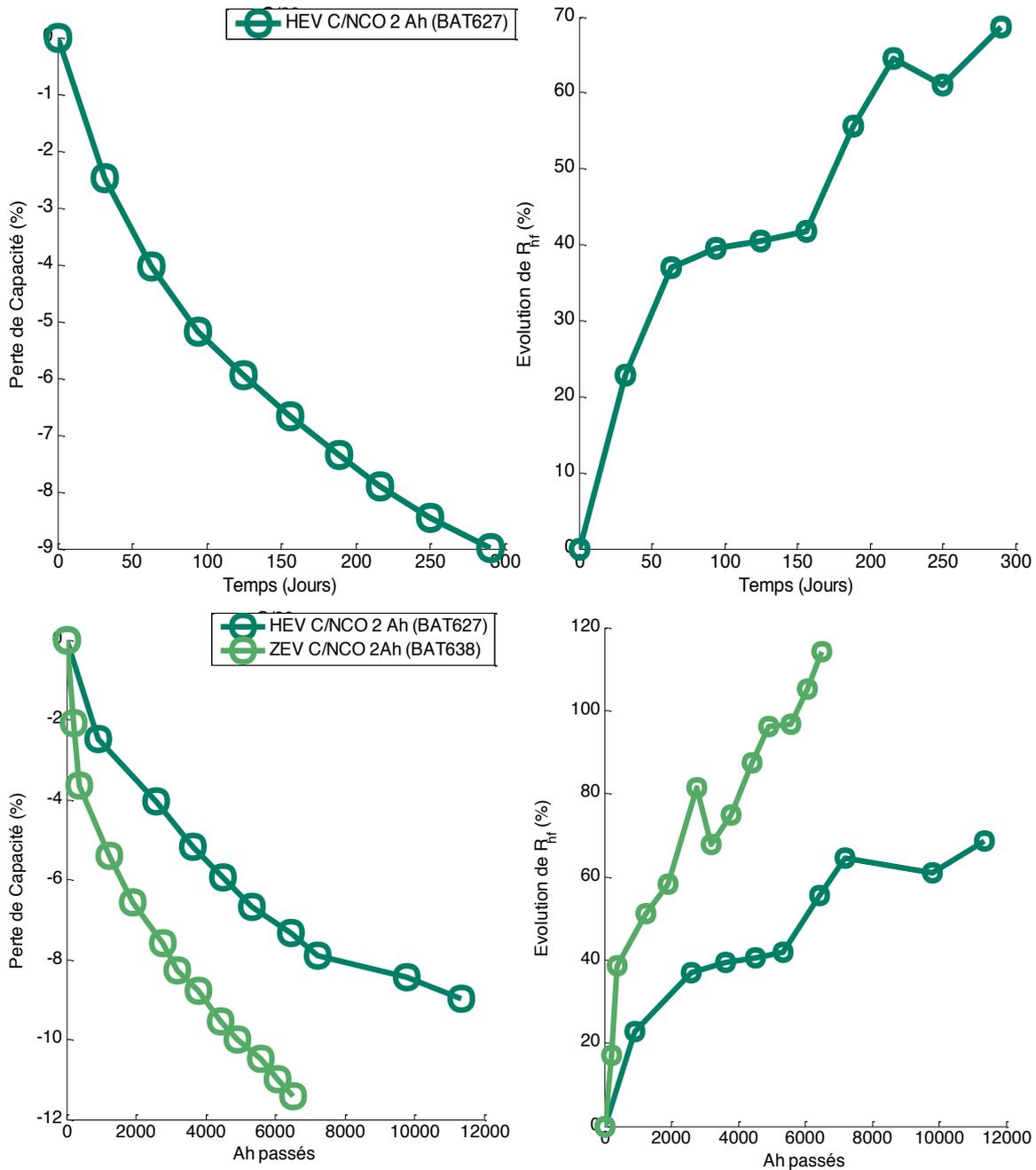


Figure 3-31. Evolution de la capacité et de la résistance de la cellule C/NCO vieillie en cyclage HEV (BAT627).

L'analyse de sa tension différentielle (Figure 3-32) montre un comportement similaire à celui de la BAT635 vieillie à 45 °C, 1C et SOC 50 %. Puisque le profil HEV consiste en un cyclage autour de 60 %, la similitude des résultats est conforme aux attentes. En revanche, le courant de sollicitation est bien supérieur à 1C, dont les pulses peuvent atteindre jusqu'à 7C. De façon analogue au vieillissement ZEV, le profil HEV constitué de pulses, à un impact plus faible sur le vieillissement que des régimes à courants constant de 4C.

3.B. Campagne de validation

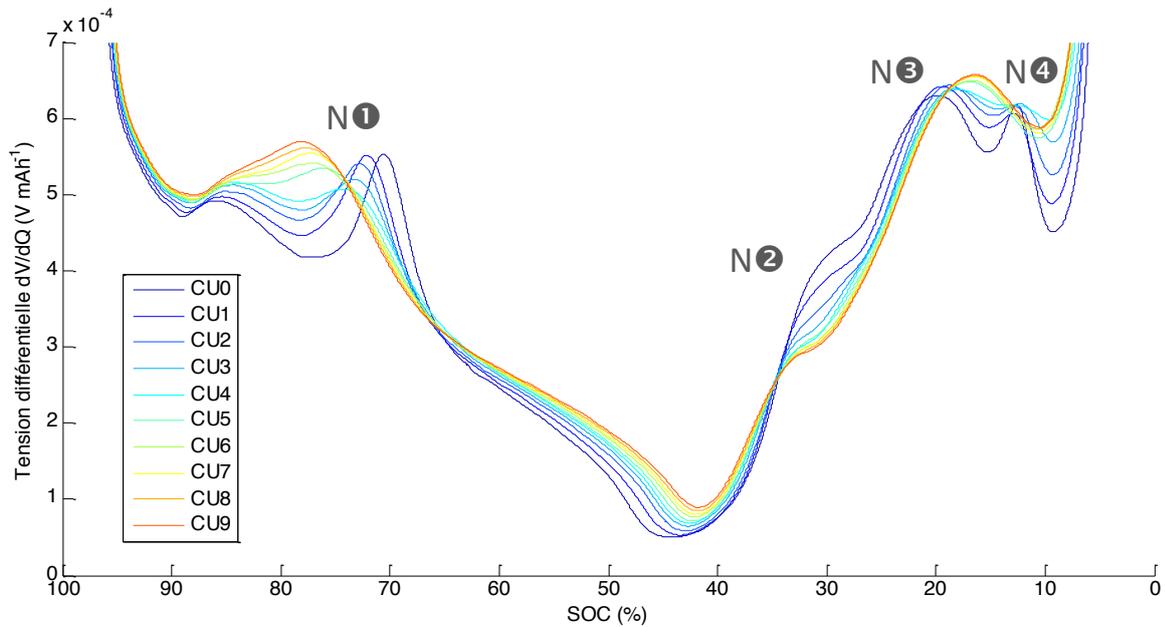


Figure 3-32. Tension différentielle de la cellule C/NCO 2 Ah vieillie en cyclage HEV (BAT627).

L'estimation avec l'outil donne également des résultats attendus avec une LAM_{pos} de seulement 4 %, une LAM_{neg} inférieure à 1 % et 160 mAh de LLI.

Les vieillissements des batteries C/NCO cyclées selon des profils routiers sont similaires à ceux de la campagne de calibration. La BAT638 vieillie en ZEV à une tension différentielle similaire à la BAT636 vieillie sur la plage de SOC 70 – 80 % à 1C. La BAT627 cyclée en HEV autour d'un SOC 60 % présente quant à elle des résultats similaires à la BAT635 sollicitée sur la plage de SOC 40 – 50 %, à 1C. On constate donc que, malgré les importants courants mis en jeu dans les profils routiers composés de pulses, leur impact sur le vieillissement est moindre que des sollicitations à courant constant de 4C de la campagne de calibration.

B.2. Kokam C/NMC 12 et 40 Ah

Dans cette partie sont présentés les résultats du vieillissement de cellule de haute capacité et de technologie C/NMC, différente de celle des cellules de la campagne de calibration.

B.2.1. ZEV

La BAT611 de 40 Ah a été sollicitée selon un profil de vieillissement ZEV. Son importante capacité la rend idéale pour ce type de sollicitation, où une bonne autonomie du système de stockage est recherchée.

En presque 400 jours, la batterie a perdu 15 % de sa capacité initiale et a vu sa résistance augmenter de près de 200 % (Figure 3-33). Le vieillissement a donc été plus marqué pour cette batterie de plus haute capacité, comparé à celui de la cellule C/NCO de 2 Ah.

3.B. Campagne de validation

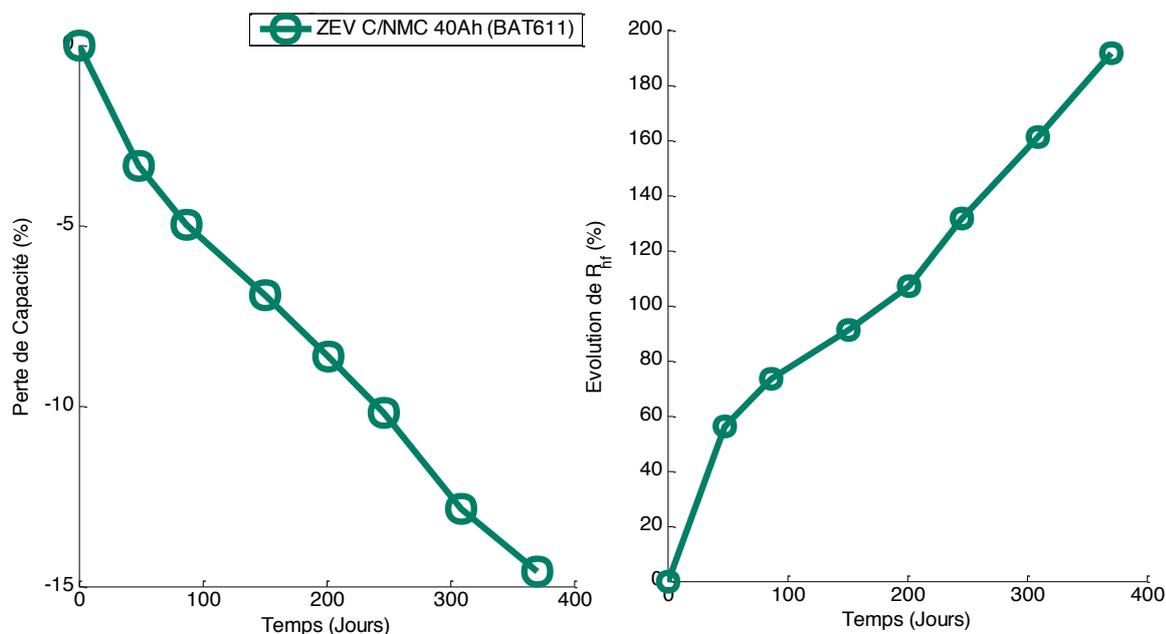


Figure 3-33. Evolution de la capacité et résistance de la BAT611 de 40 Ah cyclée selon un profil ZEV à 45 °C.

Du fait de sa composition différente des cellules Kokam C/NCO 2 Ah, sa tension différentielle est elle aussi différente de celles traitées jusqu'à présent. La tension différentielle de l'électrode positive (Figure 3-34a) ne comporte en effet aucun pic apparent, contrairement à celle des cellules C/NCO (Figure 3-34b). De plus, le creux au niveau de la position des pics N2 à N4 du graphite a tendance à diminuer leur intensité, telle qu'observée sur la tension différentielle de la cellule (Figure 3-35).

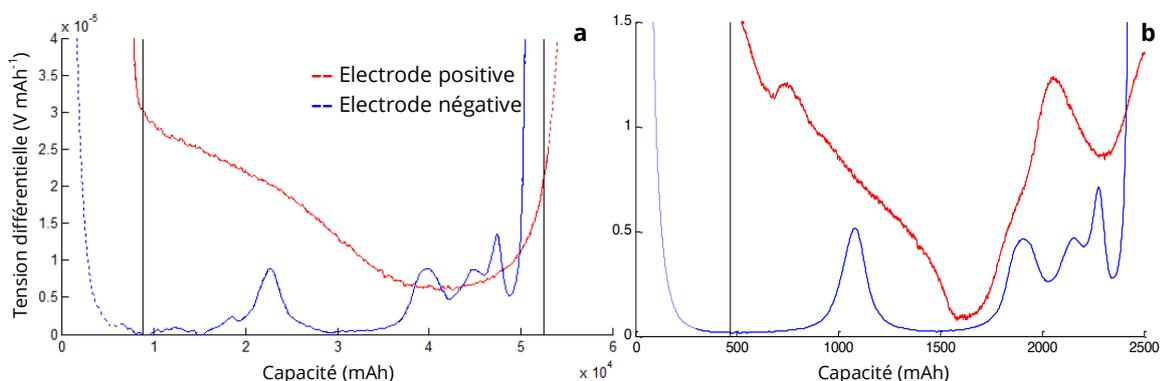


Figure 3-34. Comparaison des tensions différentielles des électrodes d'une batterie C/NMC (a) et d'une batterie C/NCO (b).

Globalement, l'ensemble des pics se déplacent vers la gauche avec N1 qui se déplace le plus. En reproduisant ce déplacement de pics avec l'outil d'analyse, on obtient une unique perte de lithium cyclable (LLI) de 6 300 mAh (sur les 43 000 mAh de capacité cellule) pour une perte de capacité de 14,6 %.

3.B. Campagne de validation

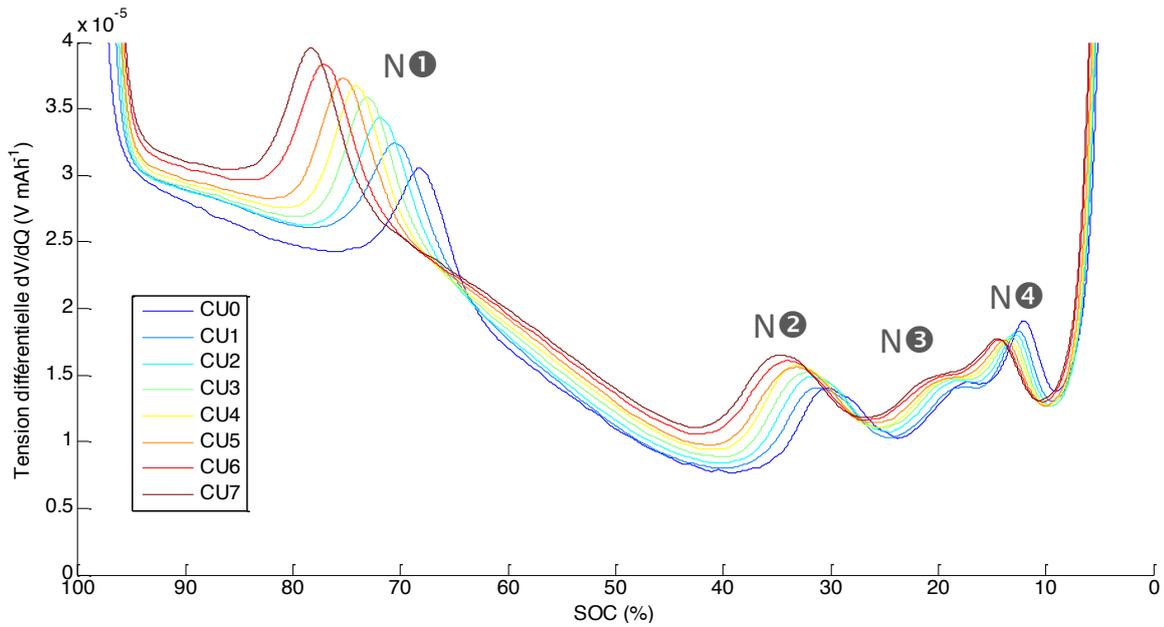


Figure 3-35. Tension différentielle de la BAT611 vieillie en ZEV à 45 °C.

B.2.2. HEV

La BAT612 de 12 Ah, constituée également d'une électrode positive de chimie NMC, est de typage Ultra Haute Puissance. Son utilisation est donc plutôt destinée à des sollicitations à forts courants, telles que celles d'un mode hybride (HEV).

La Figure 3-36 illustre les pertes de performances de cette batterie. Certaines mesures, en particulier pour la résistance R_{hf} , sont incorrectes et dues au même problème de desserrage des connectiques durant le cyclage, rencontré également dans la campagne de calibration. Outre ces erreurs de mesures, on constate une perte de capacité de 9,5 % et une augmentation de résistance de 165 % en 300 jours de cyclage. Cette importante augmentation de résistance a provoqué, sur la dernière série d'essais, une interruption prématurée des cycles. En effet, les surtensions provoquaient le dépassement des limites de tension haute et basse (resp. 4,2 et 3 V), raccourcissant ainsi la durée des macro-cycles HEV. Comparée aux cellules C/NMC de 12 Ah vieilles en calendrier à SOC 100 % et 65 % de l'étude SIMCAL [KAS12], la BAT612 cyclée selon le profil HEV perd davantage de capacité. Ceci confirme l'effet du cyclage sur la perte de capacité qui n'est pas juste dû au vieillissement calendaire.

3.B. Campagne de validation

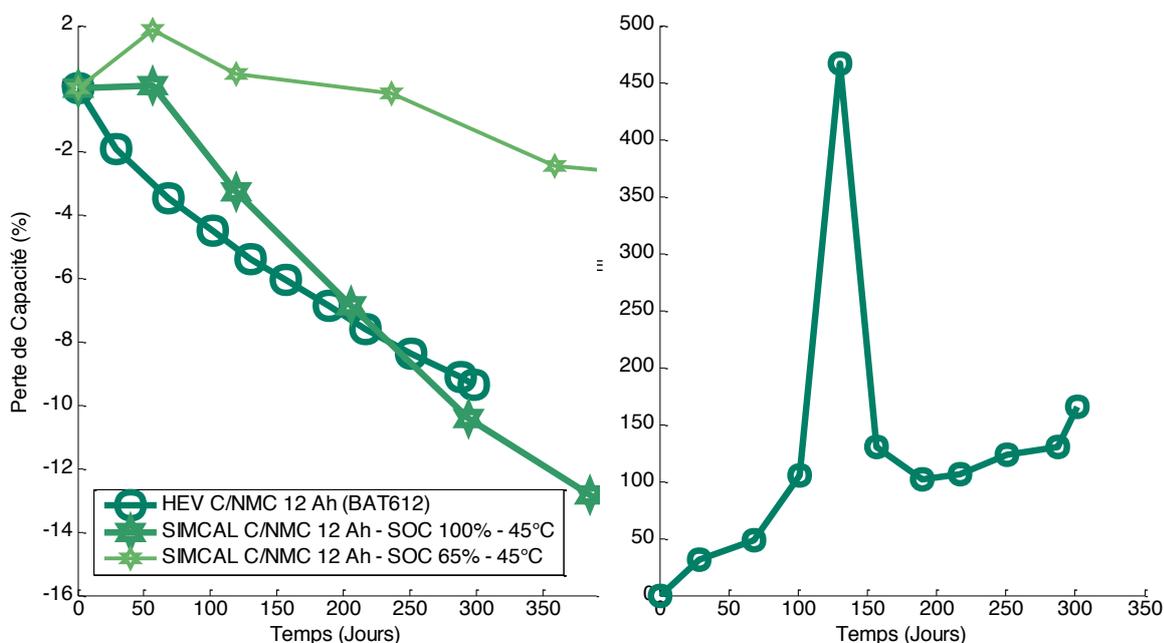


Figure 3-36. Evolution de la capacité et résistance de la BAT612 de 12 Ah cyclée selon un profil HEV à 45 °C.

La tension différentielle mesurée aux différents checkups est représentée sur la Figure 3-37. On remarque d'emblée qu'elle ressemble beaucoup à celle de la BAT611 de 40 Ah, confirmant le fait qu'elles soient toute deux de la même chimie C/NMC. L'ensemble des pics se déplacent vers la gauche. La simulation de ce déplacement révèle une unique perte de lithium cyclable (LLI) de 1340 mAh pour une cellule ayant perdu presque 10 % de sa capacité initiale.

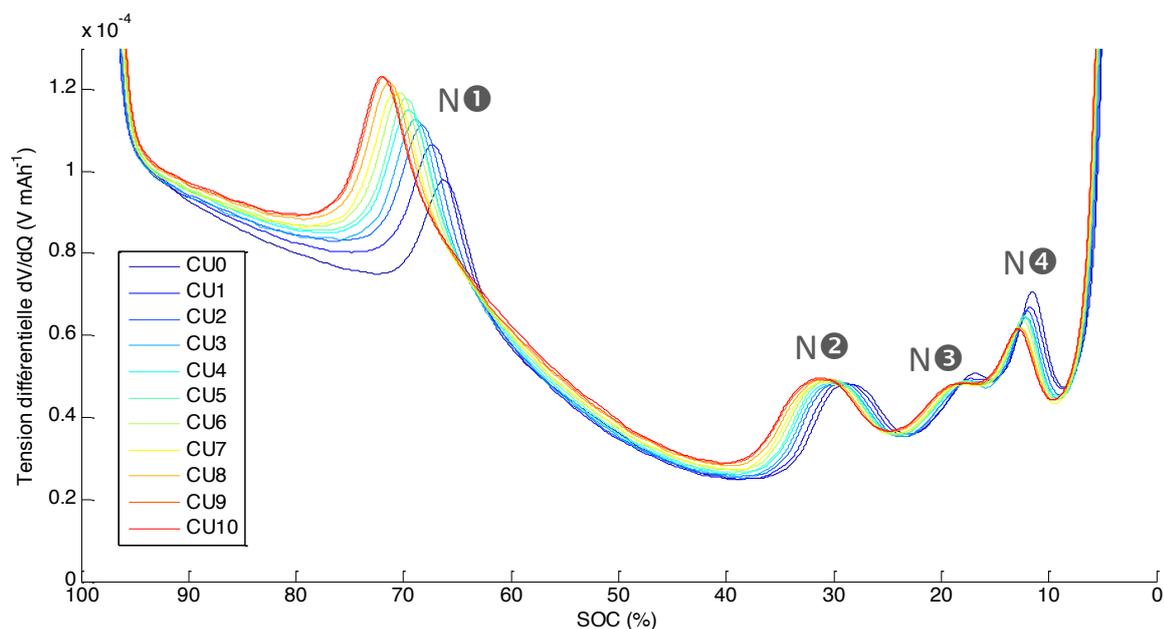


Figure 3-37. Tension différentielle de la BAT612 vieillie en HEV à 45 °C.

Aucune perte de capacité positive n'est observée sur les batteries C/NMC sollicitées suivant des profils ZEV et HEV. D'après les résultats d'interprétation de la tension différentielle, la perte de capacité des cellules est liée uniquement à une perte de lithium cyclable, provoquée par la croissance de la SEI.

B.3. A123 Systems C/LFP 20 Ah

Le modèle C/LFP n'a jusqu'à présent été validé que sur des données expérimentales de petites cellules d'environ 2 Ah. L'étude du vieillissement d'une batterie C/LFP de grande capacité, que l'on peut retrouver dans des packs batteries de véhicule électrique, permet d'apporter un point de validation supplémentaire pour notre modèle électrochimique.

B.3.1. ZEV

Du fait des typages Haute et Très Haute Puissance des cellules Kokam C/NMC et C/NCO de la thèse, il n'a pas été possible de garder le même degré de sollicitation pour ces cellules et pour la cellule C/LFP qui n'est pas conçue pour fonctionner à très haut régime (cf. Chapitre 2). Ainsi, la cellule C/LFP 20 Ah n'a pu être sollicitée qu'en vieillissement ZEV.

La première cellule C/LFP de 20 Ah a connu une importante dégradation de ses performances en moins de 200 jours de cyclage entre les SOC 70 - 10 % (Figure 3-38). Sa capacité a en effet chuté de plus de 70 % et sa résistance a augmenté de plus de 300 %.

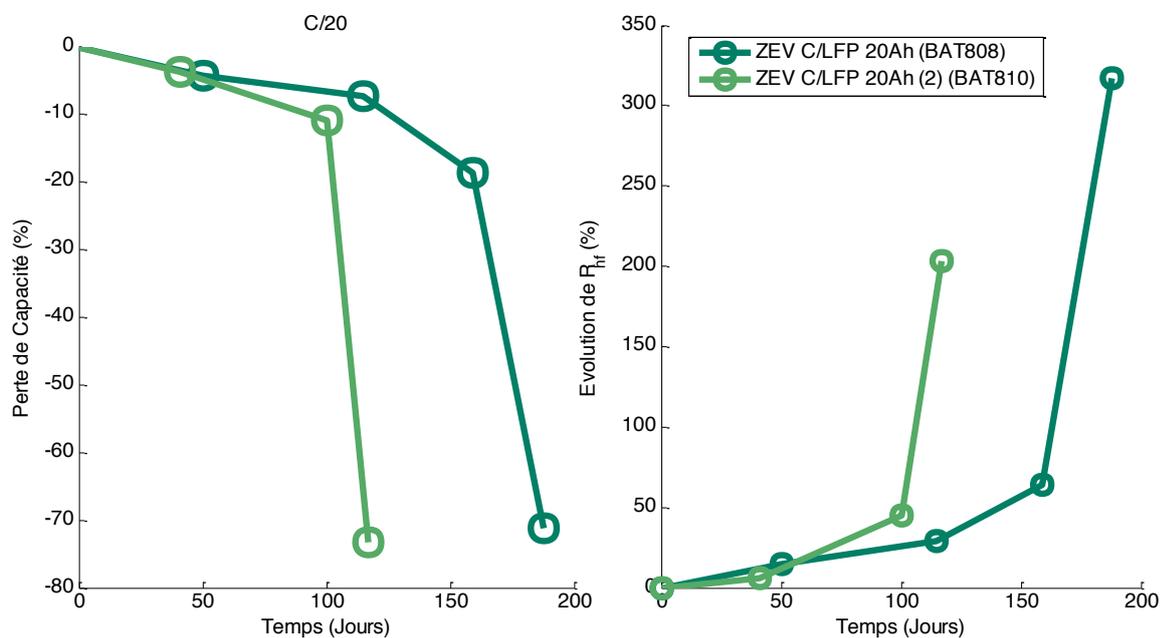


Figure 3-38. Evolution de la capacité et résistance de la cellule C/LFP 20 Ah (BAT808) cyclée selon un profil ZEV à 45 °C.

Afin de vérifier le comportement de cette cellule, une seconde batterie C/LFP 20 Ah (BAT810) a été testée. Le protocole a légèrement été modifié de façon à solliciter la batterie sur une plage de tension correspondant plus précisément à un SOC 90 - 20 % (Figure 3-39). En effet, du fait de la perte de capacité importante de la BAT808, la tension limite basse de 3V avait été rapidement atteinte provoquant l'arrêt du cyclage en cours. Malgré cela, la BAT810 sollicitée de la même façon que la BAT808 a subi une perte encore plus rapide (Figure 3-38).

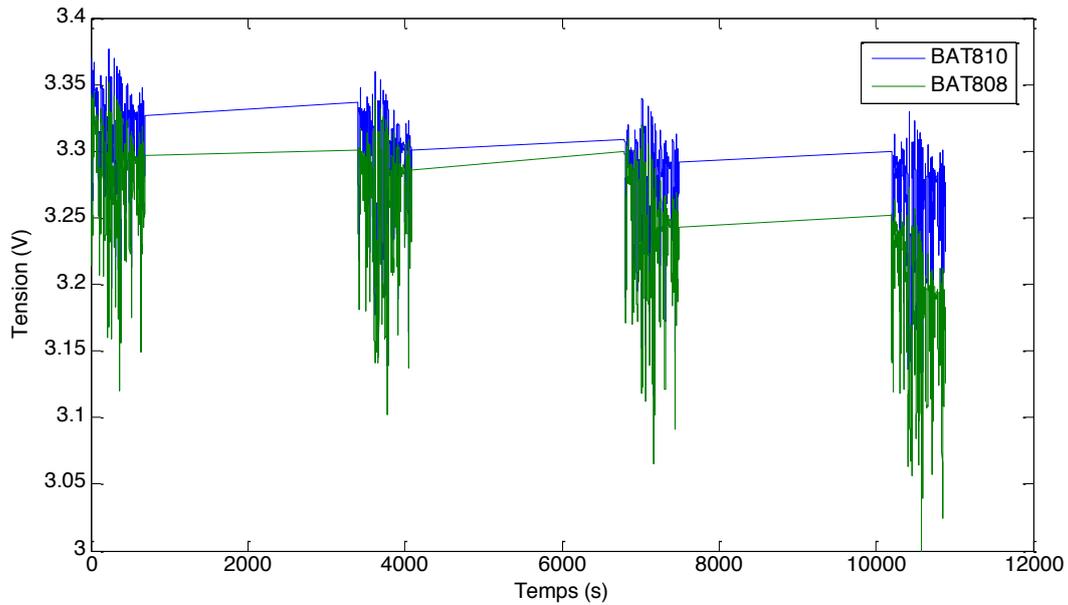


Figure 3-39. Trace tension des deux batteries C/LFP 20 Ah durant un macro-cycle ZEV.

La tension différentielle de la BAT808 est tracée sur la Figure 3-40. Du fait de l'importante perte de capacité mesurée au dernier checkup, la tension différentielle dV/dQ a par conséquent une plus grande amplitude. En outre, la position de l'ensemble des pics reste fixe sur les premiers checkups. A partir du checkup n°3, le pic N❶ se déplace vers la droite. Puisque la tension différentielle de l'électrode positive (de chimie LFP) ne présente aucun pic, le déplacement observé ne peut correspondre qu'à une contraction de l'électrode négative causée par une perte de capacité d'électrode. La tension différentielle du checkup n°4 est particulière. Il semblerait en effet que N❶ se déplace dans le sens inverse. Cependant, l'écart entre ce qui serait N❷ au SOC 50 % et N❸ à 10 % de SOC est anormalement important. Le pic de gauche devrait donc provenir d'un artéfact lors du traitement de la tension différentielle brute par le filtre de Kalman (cf. Chapitre 2).

La simulation de ces déplacements confirme ce comportement, avec une perte de capacité d'électrode négative de plus de 70 % et une LLI de 900 mAh, pour une cellule ayant perdu 78 % de sa capacité initiale. Du fait de l'absence de pic sur la tension différentielle de l'électrode LFP, on ne peut en revanche pas détecter de faibles pertes de capacité d'électrode positive.

3.B. Campagne de validation

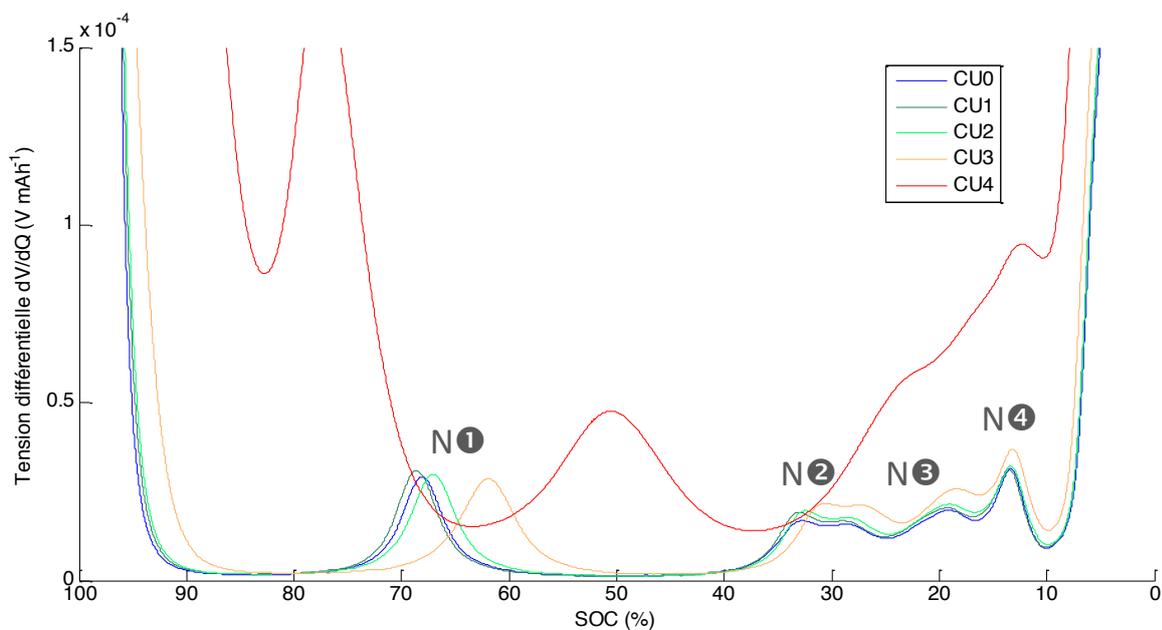


Figure 3-40. Tension différentielle de la BAT808 de technologie C/LFP vieillie en ZEV à 45 °C.

B.3.2. Calendaire

Afin de vérifier le comportement des cellules C/LFP ayant présenté une importante dégradation de leur performance lors du cyclage ZEV, une troisième cellule a été vieillie en calendrier à SOC 100 % et 60 °C.

Les résultats ont montré rapidement une chute de la capacité, une augmentation de résistance (Figure 3-41) et un gonflement important de la cellule (Figure 3-42, gauche) à partir de 4 mois seulement.

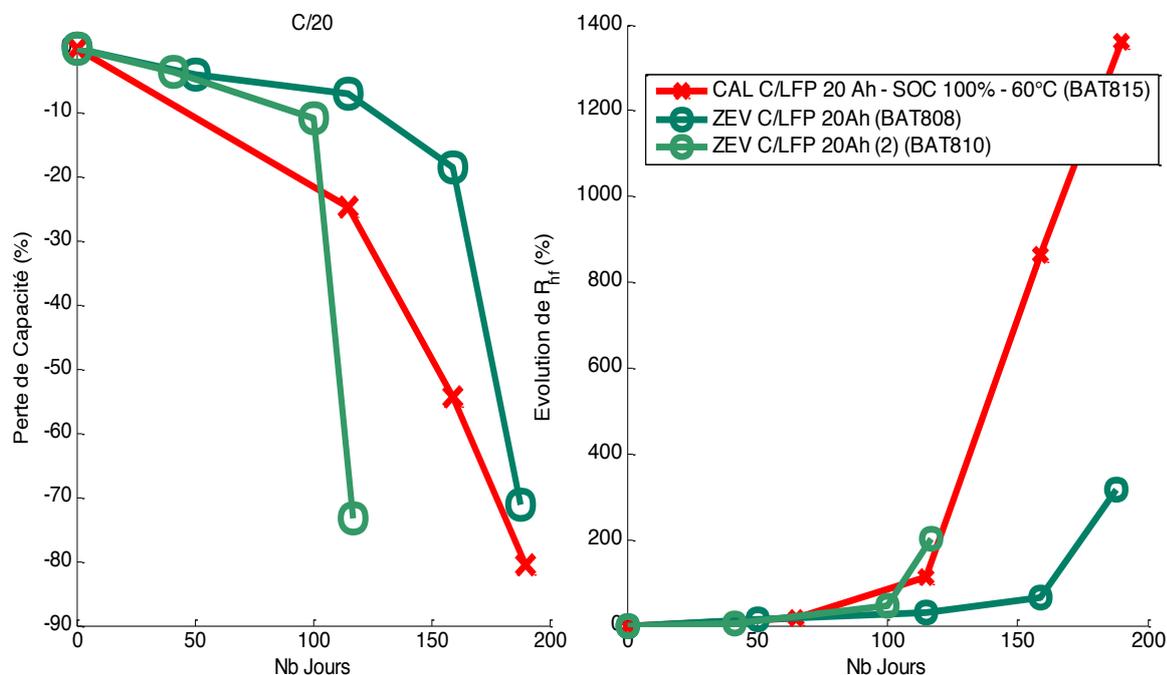


Figure 3-41. Evolution de la capacité et de la résistance des cellules C/LFP vieillie en calendrier et en cyclage ZEV. La mesure de capacité de la BAT815 au checkup n°1 est manquante suite à un problème d'enregistrement.

Un dépôt blanchâtre sur l'électrode négative, et sur la face du séparateur en vis-à-vis a été observé au démontage de la BAT815. La forme du dépôt laisse à penser à un dépôt de sel, qui serait lié à l'évaporation

de l'électrolyte. L'électrolyte dégradé expliquerait l'augmentation importante de la résistance de la batterie, alors le dégagement gazeux résultant de cette évaporation justifierait le gonflement observé.



Figure 3-42. Photo de la cellule ayant considérablement gonflée (gauche) et de l'électrode négative en vis à vis du séparateur présentant tous deux des motifs causés par la présence de résidus solides.

Le déplacement des pics de la tension différentielle (Figure 3-43) est difficilement reproductible par l'outil d'analyse, du fait de l'importante augmentation de la résistance de la cellule. L'outil nous oriente cependant vers une importante perte de capacité d'électrode négative. De plus, le déplacement de N1 traduit d'une perte de lithium cyclable, non observée pour la cellule vieillie en ZEV.

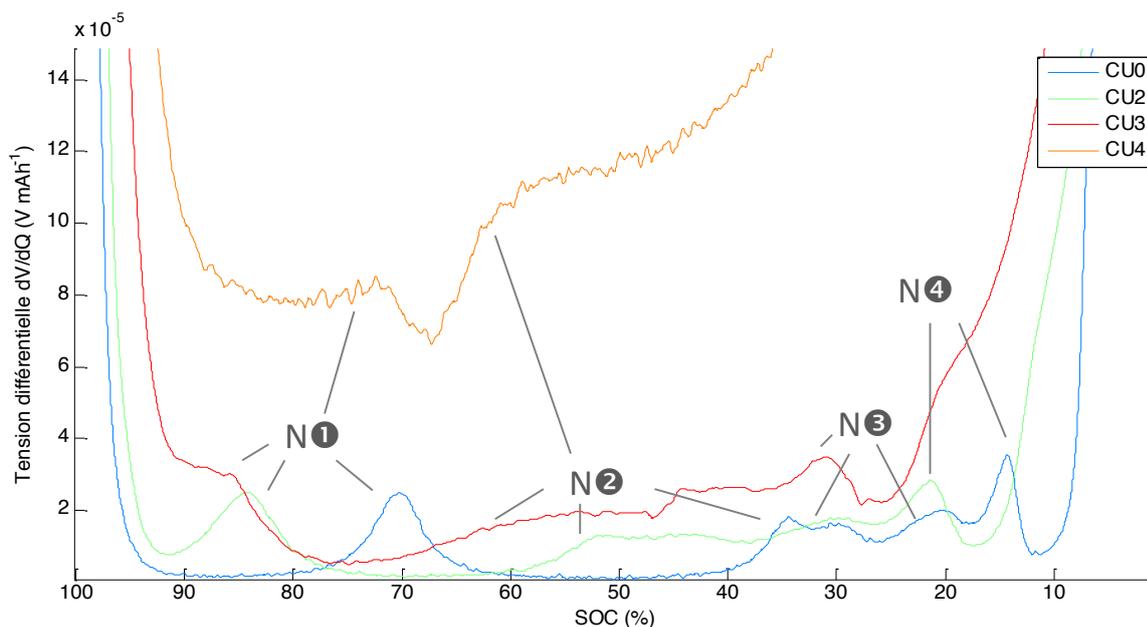


Figure 3-43. Tension différentielle de la BAT815 de technologie C/LFP vieillie en calendrier à SOC 100 % et 60 °C.

L'analyse post-mortem des électrodes de la BAT815 a confirmé une perte de capacité d'électrode négative de 72 % par rapport à sa capacité initiale. Aucune perte de capacité positive n'a par ailleurs été détectée. En revanche, cette perte de capacité d'électrode négative ne provient pas forcément d'une perte de matière active. Il est probable que la capacité mesurée sur la demi-pile négative ait été impactée par le dépôt observé à la surface de l'électrode. Les éventuelles surtensions induites par le dépôt pourraient en effet réduire la plage de mesure.

3.B. Campagne de validation

D'après les résultats de la campagne de vieillissement des batteries de technologie C/LFP, un mécanisme de perte de capacité d'électrode négative a été observé sur les cellules vieilles en calendaire et selon un profil ZEV. Le gonflement de la BAT815 vieillie en calendaire pourrait être dû à la décomposition de l'électrolyte, expliquant la forte augmentation de résistance de la cellule. Le démontage de la cellule a révélé un dépôt sur la surface de l'électrode négative qui pourrait induire une perte de capacité d'électrode négative apparente, du fait des importantes surtensions lors de la mesure. Les batteries vieilles en ZEV n'ont pas subi de déformation visible, mais on a également perdu de la capacité d'électrode négative. Une analyse chimique de la composition et de la structure des électrodes vieilles permettrait d'obtenir plus d'informations sur la raison de cette perte de capacité.

C. Conclusion

La campagne expérimentale de la thèse a permis d'obtenir un grand nombre de résultats quant au vieillissement de différentes chimies de batterie Li-ion.

D'après les travaux préliminaires reportés dans le Chapitre 2, la tension différentielle faisait partie des techniques de caractérisation clé pour le suivi du vieillissement. Le développement d'un outil d'analyse, basé sur ces mesures de tension différentielle a rendu possible l'identification du mécanisme à l'origine de la perte de capacité des cellules étudiées. Les prédictions de l'outil ont pu être vérifiées avec succès pour certaines batteries ayant été démontées et analysées post-mortem.

La campagne de calibration consistait en l'étude de batterie C/NCO de petite capacité sous plusieurs conditions opératoires de températures, régimes et plage de cyclage, de façon à récolter des données utiles à la calibration du modèle physique et de son nouveau mécanisme de vieillissement. Alors qu'un mécanisme de perte de matière active de l'électrode négative était dans un premier temps attendu, d'après les recherches bibliographiques du Chapitre 1, les cellules C/NCO ont subi une perte de capacité à l'électrode positive. Cette perte de capacité peut être due soit à une dissolution de la matière active positive dans l'électrolyte [LIN15], soit à un changement structural qui induit une diminution de la quantité maximale de lithium admissible au sein dans l'électrode. Les sollicitations à des SOC extrêmes (proches de 0 et 100 % de SOC) augmentent par ailleurs cette dégradation contrairement au cyclage à haute température qui accélère l'augmentation de la perte de lithium cyclable, occasionnée par la croissance de la SEI et responsable de la diminution de la capacité de la cellule. Les forts courants de sollicitation dégradent quant à eux la trace de la tension différentielle de l'électrode négative, provoqué probablement par un vieillissement inhomogène de l'électrode négative, qui ne provoque pas pour autant de perte de capacité d'électrode. Enfin, le cyclage semble avoir un effet bénéfique sur le vieillissement, en particulier concernant l'augmentation de la résistance. Ce phénomène peut s'expliquer par la dynamique induite au système qui favorise la sollicitation de la matière active par le transport et l'insertion/extraction du lithium et limite ainsi la croissance d'une SEI trop isolante.

Dans l'optique d'acquérir des données de vieillissement représentatif de différents usages routiers, trois différentes chimies de batterie ont été sollicitées selon des profils ZEV (100 % électrique) et HEV (hybride pur). Des résultats similaires à ceux de la campagne de calibration ont été observés pour les cellules de chimie C/NCO ayant subi également une perte de capacité de l'électrode positive. Ce phénomène n'a en revanche pas été rencontré pour les cellules C/NMC qui n'ont présenté qu'une perte de lithium cyclable. Ce mécanisme est donc propre à la technologie C/NCO dont l'électrode positive est dépourvue de manganèse. On peut alors supposer que le manganèse a un effet de stabilisation de l'électrode, limitant ainsi sa dégradation avec le vieillissement. Un autre mécanisme de vieillissement a été observé pour les cellules C/LFP qui ont vu leur capacité d'électrode négative se dégrader aussi bien en cyclage qu'en calendaire. Cette perte de capacité n'est cependant pas forcément liée à une perte de matière active. En effet, un dépôt a été observé sur l'électrode négative après démontage d'une cellule vieillie en calendaire à 60 °C. Ce dépôt peut alors introduire des surtensions provoquant une réduction de la plage sur laquelle est mesurée la capacité de l'électrode. Il est probable que le dépôt soit lié à la dégradation de l'électrolyte, entraînant un dégagement gazeux qui justifierait l'important gonflement de la cellule. Enfin, les mêmes mécanismes sont déclenchés dans le cas de sollicitations ZEV et HEV pour une même chimie de batterie. Ces profils de courant pulsé de grande intensité ont néanmoins un effet bénéfique sur le vieillissement des cellules, comparés à des sollicitations à courants constants de plus faible intensité.

L'observation de ces trois types de mécanisme de vieillissement, grâce en outre à l'utilisation d'un outil d'identification non destructif, confirme le fait que les mécanismes sont très spécifiques à la technologie des batteries. Grâce à cette campagne, un nouveau mécanisme de dégradation de l'électrode positive pourra être

3.C. Conclusion

intégré au modèle, de façon à reproduire fidèlement le vieillissement de batterie de technologie similaire à C/NCO. Une analyse plus approfondie des cellules C/LFP permettra de déterminer l'origine de la perte de capacité observée sur l'électrode négative. On pourra alors envisager d'intégrer également ce mécanisme au modèle. Des pistes d'équations physiques traduisant de ces mécanismes sont proposées dans le chapitre suivant.

Références du Chapitre 3

- [DEL13] A. Delaille, S. Grolleau, F. Duclaud, J. Bernard *et al.* (2013) *ECS Meeting Abstracts*, **MA2013-02**, 1191
- [DUB12] M. Dubarry, C. Truchot, B. Y. Liaw (2012) *J.Power Sources*, **219**, 204–216
- [ECK14] M. Ecker, N. Nieto, S. Käbitz, J. Schmalstieg *et al.* (2014) *J.Power Sources*, **248**, 839–851
- [GRO13] S. Grolleau, B. Molina-Concha, A. Delaille, R. Revel *et al.* (2013) *ECS Transactions*, **45**, 73–81
- [KAS12] M. Kassem, J. Bernard, R. Revel, S. Pélissier *et al.* (2012) *J.Power Sources*, **208**, 296–305
- [LEG14] N. Legrand, B. Knosp, P. Desprez, F. Lapique, S. Raël (2014) *J.Power Sources*, **245**, 208–216
- [LIN15] C. Lin, A. Tang, H. Mu, W. Wang, C. Wang (2015) *Journal of Chemistry*, **2015**, 1–11
- [SET10] V. A. Sethuraman, L. J. Hardwick, V. Srinivasan, R. Kostecki (2010) *J.Power Sources*, **195**, 3655–3660
- [SET12] V. A. Sethuraman, N. van Winkle, D. P. Abraham, A. F. Bower, P. R. Guduru (2012) *J.Power Sources*, **206**, 334–342
- [WAN11] J. Wang, P. Liu, J. Hicks-Garner, E. Sherman *et al.* (2011) *J.Power Sources*, **196**, 3942–3948

Chapitre 4

Généralisation du modèle électrochimique simplifié

Comme développé dans le Chapitre 1, le modèle de batterie Li-ion exploité durant la thèse est basé sur le modèle électrochimique simplifié calibré et validé pour la technologie de batterie graphite/LiFePO₄ et prenant en compte le mécanisme de vieillissement de croissance de SEI entraînant une perte de lithium cyclable. L'un des objectifs de la thèse est d'étendre ce modèle à la chimie des oxydes 2D lamellaire et de le compléter d'un second mécanisme de vieillissement non considéré dans le modèle actuel. La campagne expérimentale décrite dans le Chapitre 2 et dont les résultats ont été traités dans le Chapitre 3 a permis de recueillir une base de données expérimentale suffisante pour la calibration du modèle généralisé à la chimie C/NCO et pour la validation du modèle selon des usages routiers pour différentes chimies de batterie Li-ion.

Ce chapitre décrit dans un premier temps une analyse de sensibilité des paramètres du modèle calibré sur la chimie C/LFP permettant de déterminer les paramètres qui ont le plus d'influence sur les sorties du modèle et qui nécessitent d'être identifiés le plus précisément possible. A l'issue de cette analyse et en tenant compte des conditions dans lesquelles les paramètres sont les plus sensibles, une stratégie de calibration est définie de façon à limiter l'influence de la majorité des paramètres pendant que l'on identifie la valeur de certains autres paramètres. Ainsi, le fruit de ce travail constitue une méthodologie fiable pour la calibration générique du modèle électrochimique pour différentes technologies de batteries.

Une seconde partie détaille les modifications apportées au modèle physique IFPEN de façon à compléter certaines hypothèses initialement prises ainsi que le portage du modèle de comportement à la chimie des oxydes 2D.

Enfin, une dernière partie est consacrée à la généralisation du modèle de vieillissement où de nouveaux mécanismes à intégrer sont proposées sur la base des résultats de la campagne de vieillissement du Chapitre 3.

A. Analyse de sensibilité

A.1. Principe et intérêts

Le principe d'une analyse de sensibilité des paramètres d'un modèle repose sur l'étude de l'influence de la variation de la valeur d'un paramètre sur la sortie du modèle. Ainsi, la valeur d'un paramètre considéré comme sensible aura un fort impact sur le résultat de la simulation. En analysant l'ensemble des paramètres du modèle, il est alors possible de :

- Savoir si la valeur d'un paramètre est critique dans le cas où le paramètre est sensible ou, au contraire, réduire l'effort mis sur la mesure ou l'identification de la valeur du paramètre si son influence sur le modèle est globalement faible.
- Déterminer les conditions opératoires qui rendent un paramètre sensible afin d'identifier plus efficacement sa valeur mais également récupérer des informations sur les conditions favorisant le phénomène ou mécanisme décrit par le paramètre.
- Etablir une stratégie de calibration, basé sur le résultat de l'analyse de tous les paramètres, dans le but de limiter l'influence des paramètres pendant que l'on identifie d'autres paramètres.

A.2. Etude préliminaire

Une étape préliminaire à l'analyse de sensibilité a consisté en la détermination de la plage de variation sur laquelle chaque valeur de paramètres sera étudiée.

Cette étape est cruciale puisque les résultats de l'analyse dépendront dans de la plage de variation considérée. Ainsi, une étude bibliographique a permis d'identifier les différentes valeurs de paramètres rencontrées dans la littérature pour des modèles similaires au nôtre (Tableau 4-1).

Tableau 4-1. Paramètres physiques du modèle pour une batterie LFP 2.3 Ah C/LiFePO₄

Paramètre	Symbole	Unité	Electrode positive		Séparateur	Electrode négative		
			Modèle	Littérature		Modèle	Littérature	
<i>Caractéristiques de la cellule</i>								
Epaisseur	δ	m	$8 \times 10^{-5} (m)$	7×10^{-5} [SAF11] 9.5×10^{-5} [MAR13]	$2.5 \times 10^{-5} (m)$	$3.4 \times 10^{-5} (m)$	3.4×10^{-5} [SAF11] 5×10^{-5} [MAR13] 3.8×10^{-5} [DES12]	
Rayon de particule	R^s	m	$5.0 \times 10^{-8} (m)$	3.65×10^{-8} [SAF11]		$5 \times 10^{-6} (m)$	3.5×10^{-6} [SAF11]	
Fraction volumique de matière active	ε^s	-	$0.374^{(a)}$	$0.428-0.435$ [SAF11] 0.35 [MAR13]	$0.550^{(m)}$	$0.580^{(a)}$	$0.55-0.56$ [SAF11] 0.35 [MAR13] 0.65 [DES12]	
Fraction volumique d'électrolyte	ε^e	-	$0.426^{(a)}$	0.52 [MAR13]	$0.450^{(m)}$	$0.360^{(a)}$	0.52 [MAR13]	
Fraction volumique de matière inerte (dont liant et percolant)	ε^f	-	$0.200^{(a)}$			$0.060^{(a)}$		
Surface	A	m ²	$1.8 \times 10^{-1} (m)$	1.9×10^{-1} [MAR13]		$1.8 \times 10^{-1} (m)$	1.9×10^{-1} [MAR13]	

4.A. Analyse de sensibilité

Paramètre	Symbole	Unité	Electrode positive		Séparateur	Electrode négative	
			Modèle	Littérature		Modèle	Littérature
<i>Concentration en lithium des phases solides et électrolytiques</i>							
Concentration maximale en lithium de la phase solide	c_{max}^s	mol m^{-3}	22 806 ^(l)	22 800 [SAW13]		30 555 ^(l)	26 390 [SAW13, LIU14] 30 900 [FAN10]
Stœchiométrie à SOC 0 %	$y_{0\%}, x_{0\%}$	-	0.74 ^(m)	0.74 ^[MAR13]		0.0132 ^(m)	0.026 ^[MAR13]
Stœchiométrie à SOC 100 %	$y_{100\%}, x_{100\%}$	-	0.035 ^(m)			0.811 ^(a)	
Nombre de transfert	t^+	-	0.36 ^(l)	0.22 ^[SAW13] 0.39 ^[MAR13]	0.36 ^(l)	0.36 ^(l)	0.22 ^[SAW13] 0.39 ^[MAR13]
Concentration moyenne en lithium de la phase électrolytique	c_e	mol m^{-3}	1 200 ^(a)	2 000 ^[SAW13]	1 200 ^(a)	1 200 ^(a)	2 000 ^[SAW13, LIU14] 1 200 ^[FAN10]
Coefficient de Bruggman	Brugg	-	1.5 ^(l)		1.5 ^(l)	1.5 ^(l)	
<i>Cinétiques et transports</i>							
Constante cinétique de réaction	k	-	1.46 x 10 ⁻¹⁰ (a)			1.75 x 10 ⁻¹¹ (a)	
Energie d'activation du transfert de charge	$E_{a^{ct}}$	J mol^{-1}	15 000 ^(a)			15 000 ^(a)	30 000 ^[FAN10, LIU14]
Coefficient de diffusion du lithium en phase solide	D^s	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	5.9 x 10 ⁻¹⁸ (l)	8 x 10 ⁻¹⁴ [SAW13]		3.0 x 10 ⁻¹⁴	3.9 x 10 ⁻¹⁴ [SAW13, LIU14] 2.55 x 10 ⁻¹⁰ [FAN10]
Energie d'activation de la diffusion du lithium en phase solide	$E_{a_s^{diff}}$	J mol^{-1}	30 600 ^(a)			30 000 ^(a)	50 000 [FAN10] 4 000 ^[LIU14]
Coefficient de diffusion de Li ⁺ en phase électrolytique	D_e	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	1.2 x 10 ⁻¹⁰ (a)		1.2 x 10 ⁻¹⁰ (a)	1.2 x 10 ⁻¹⁰ (a)	1.5 x 10 ⁻⁶ [FAN10] 7.5 x 10 ⁻¹¹ [LIU14]
Energie d'activation de la diffusion de Li ⁺ en phase électrolytique	$E_{a_e^{diff}}$	J mol^{-1}	25 039 ^(a)		25 039 ^(a)	25 039 ^(a)	10 000 ^[FAN10, LIU14]

4.A. Analyse de sensibilité

Paramètre	Symbole	Unité	Electrode positive		Séparateur	Electrode négative	
			Modèle	Littérature		Modèle	Littérature
Conductivité ionique de la phase électrolytique	κ_{ref}	S m ⁻¹	0.78 ^(l)		0.78 ^(l)	0.78 ^(l)	
Conductivité électronique initiale de la phase solide	σ^0	S m ⁻¹	0.5 ^(l)			100 ^(l)	100 ^[SAW13]
Energie d'activation de la conductivité de l'électrolyte	Ea_e^{cond}	J mol ⁻¹	10 578 ^(a)		10 578 ^(a)	10 578 ^(a)	20 000 ^[FAN10, LIU14]

Paramètre	Symbole	Unité	Valeur
-----------	---------	-------	--------

Caractéristiques de la SEI

			Actual	Benchmark
Epaisseur initiale	δ_{sei}	m	5 × 10 ⁻⁹ ^(a)	1.62 × 10 ⁻¹⁰ ^[LIU14] 3.80 × 10 ⁻⁵ ^[DES12]
Masse molaire	M_{sei}	kg mol ⁻¹	0.162 ^(l)	0.100 ^[NIN04] 0.07889 ^[DES12]
Masse volumique	ρ_{sei}	kg m ⁻³	1 690 ^(l)	2 100 ^[NIN04] 2 110 ^[DES12]
Conductivité ionique	κ_{sei}	S m ⁻¹	17 × 10 ⁻⁵ ^(a)	5.00 × 10 ⁻⁶ ^[LIU14, NIN04, AWA13]
Porosité	ϵ_{sei}		0.01 ^(a)	0.05 ^[LIU14]

Cinétiques et transports au sein de la SEI

Potentiel de réaction de réduction du solvant	U_{sei}	V / Li	0.5 ^(a)	0.4 ^[AWA13]
Coefficient de transfert de charge	β	-	0.5 ^(l)	
Constante cinétique de la réaction de réduction du solvant	k_{sei}	m s ⁻¹	6.85 × 10 ⁻¹¹ ^(a)	
Energie d'activation de la réaction de réduction du solvant	Ea_{sei}^k	J mol ⁻¹	114 443 ^(a)	200 000 ^[LIU14] 39 497 ^[DES12]
Coefficient de diffusion du solvant	D_{sei}	m ² s ⁻¹	2.20 × 10 ⁻¹⁹ ^(a)	1 × 10 ⁻¹³ ^[LIU14]
Energie d'activation de la diffusion du solvant	Ea_{sei}^{diff}	J mol ⁻¹	75 915 ^(a)	
Concentration du solvant en dehors de la SEI	c_b^{solv}	mol m ⁻³	6 620 ^(m)	
Température de référence	T_{ref}	K	298 ^(l)	

(a) ajusté (m) mesuré (l) littérature

Un intervalle de variation pour chacun des paramètres a été défini (Tableau 4-2) à partir des valeurs recueillies dans la littérature et en ne gardant que les paramètres ayant un sens physique à notre modèle.

A.3. Etude en décharge

A.3.1. Analyse de sensibilité au « temps court »

La méthodologie de l'analyse de sensibilité a été inspirée des travaux de Zhang *et al.* [ZHA13, ZHA14]. Elle consiste en une série de simulations à différentes températures et régimes de décharge où la valeur de chaque paramètre est modifiée pour en analyser l'impact sur la sortie du modèle.

Dans le cas de notre modèle, ce sont 41 paramètres physiques (listés Tableau 4-2) qui sont analysés sous quatre températures (10 °C, 25 °C, 45 °C et 60 °C) et cinq régimes de décharge (C/4, C/2, 1C, 2C, 4C). Dix valeurs de paramètres équidistantes prises sur la plage de variation définie au préalable sont utilisées pour les simulations aux différentes conditions de températures et de régime de décharge. Au total, 200 simulations sont effectuées pour chacun des paramètres.

Les paramètres qui ne sont pas pris en compte concernent soit des constantes (T_{ref} , β , $Brugg$) dont la valeur reste fixe, soit des paramètres servant au calcul des OCV ($y_{0\%,100\%}$ et $x_{0\%,100\%}$) du modèle qui sont calculés à partir de données expérimentales.

La dernière version du modèle implémentée dans le logiciel LMS AMESim est utilisée pour effectuer les simulations. La tension de cellule (U_{app}) et la température de peau (T_{sk}) simulées par le modèle sont les grandeurs traitées en sortie par le logiciel MATLAB. Environ 3,5 secondes sont nécessaires pour simuler une décharge à 1C sur un PC avec un processeur INTEL Core i5-4200U (2,3 GHz) et 8 Go de RAM.

La Figure 4-1 illustre la tension et la température de peau des 10 simulations correspondant aux 10 valeurs de paramètres pour l'aire de l'électrode négative (A_{neg}) et l'énergie d'activation de l'équation de transfert de charge à l'électrode négative ($Ea_{ct,neg}$) à 2C et 10 °C. Les résultats montrent une influence différente des paramètres sur la tension et la température de peau de la cellule. En effet, ces deux grandeurs varient fortement en fin de décharge pour le paramètre A_{neg} , alors que la tension varie davantage en début de décharge et la température de peau sur l'ensemble de la plage de DOD pour le paramètre $Ea_{ct,neg}$.

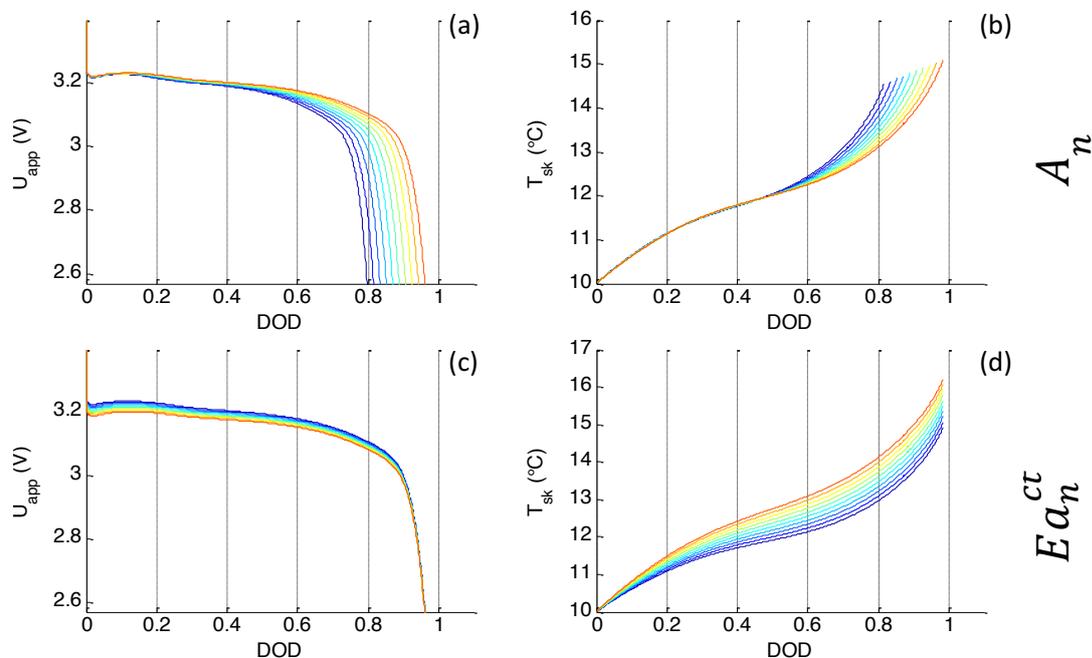


Figure 4-1. Tension (a, c) et température de peau (b, d) de la cellule simulés à 2C et 10 °C en faisant varier la valeur des paramètres « aire de l'électrode négative A_n » et « énergie d'activation du transfert de charge de l'électrode négative Ea_n^{ct} ».

Afin de traiter l'ensemble des 800 courbes des 41 paramètres du modèle, la méthode décrite par Zhang *et al.* [ZHA14] a été suivie.

4.A. Analyse de sensibilité

Afin de quantifier le caractère sensible d'un paramètre, l'écart-type SU de la tension simulée (U_{app}) suivant les différentes valeurs de paramètre a été calculé en chaque point de DOD, à une température T et un régime de décharge C donné tel que :

$$SU(DOD, C, T) = \text{std}_p \left(U_{app}(DOD, P, C, T) \right) \quad \text{Eq. 78}$$

La Figure 4-2 montre les dix courbes de tension correspondant aux dix valeurs équidistantes du paramètre « aire de l'électrode négative A_{neg} » à 10 °C et C/4 et l'écart-type calculé suivant l'Eq. 78. Le fait que le DOD n'atteigne pas la valeur maximale de 1 vient du fait que le calcul se fait sur l'ensemble des dix courbes et dépend donc de la première courbe qui atteint le point de fin de décharge (EOD_1).

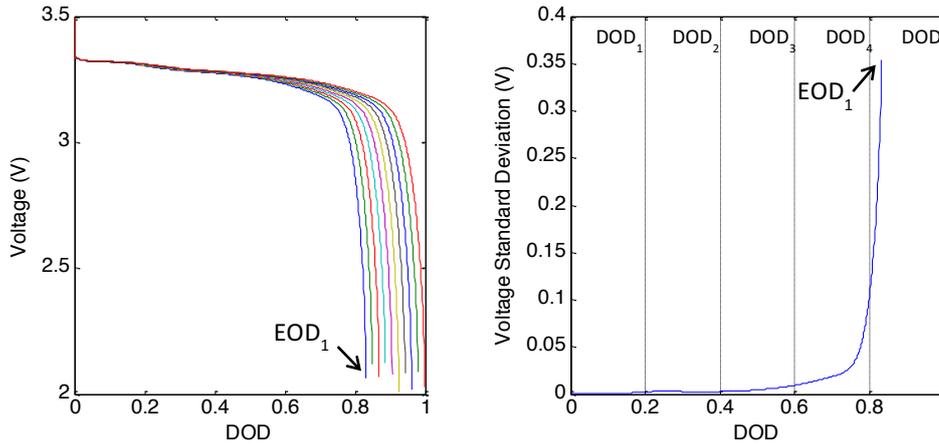


Figure 4-2. Ecart-type des dix courbes de décharge correspondant aux dix valeurs de paramètres A_{neg} à 10 °C et C/4.

Afin de réduire davantage le nombre de données à traiter, la matrice SU est divisée en un maximum de 5 zones de 20 % de DOD (zones DOD_n délimitées sur la Figure 4-2) en considérant la valeur moyenne des écarts types sur chaque zone :

$$\begin{cases} SMU(DOD_1, C, T) = \text{mean}_{0 < DOD < 0,2} [SU(DOD, C, T)] \\ SMU(DOD_2, C, T) = \text{mean}_{0,2 < DOD < 0,4} [SU(DOD, C, T)] \\ SMU(DOD_3, C, T) = \text{mean}_{0,4 < DOD < 0,6} [SU(DOD, C, T)] \\ SMU(DOD_4, C, T) = \text{mean}_{0,6 < DOD < 0,8} [SU(DOD, C, T)] \\ SMU(DOD_5, C, T) = \text{mean}_{0,8 < DOD < EOD_1} [SU(DOD, C, T)] \end{cases} \quad \text{Eq. 79}$$

Si EOD_1 est atteint avant la zone 5 ($EOD_1 < 0,8$), par exemple s'il intervient en zone 4 alors l'écart-type de la zone 5 est pris égal à celui de la zone 4 :

$$SMU(DOD_5, C, T) = SMU(DOD_4, C, T) = \text{mean}_{0,6 < DOD < EOD_1} [SU(DOD, C, T)] \quad \text{Eq. 80}$$

Ainsi, on se retrouve avec une matrice de sensibilité 3D où une valeur d'écart-type est donnée pour chacune des 4 températures, 5 régimes de décharge et 5 zones de DOD soit une matrice à 100 éléments.

La matrice de sensibilité SMU du paramètre A_n est représentée sur la Figure 4-3. On peut voir que le point le plus sensible, autrement dit celui dont l'écart-type est le plus grand (0,18 V), est atteint à faible température (10 °C), fort régime de courant (4C) et à la fin de la décharge (DOD 80 – 100 %).

4.A. Analyse de sensibilité

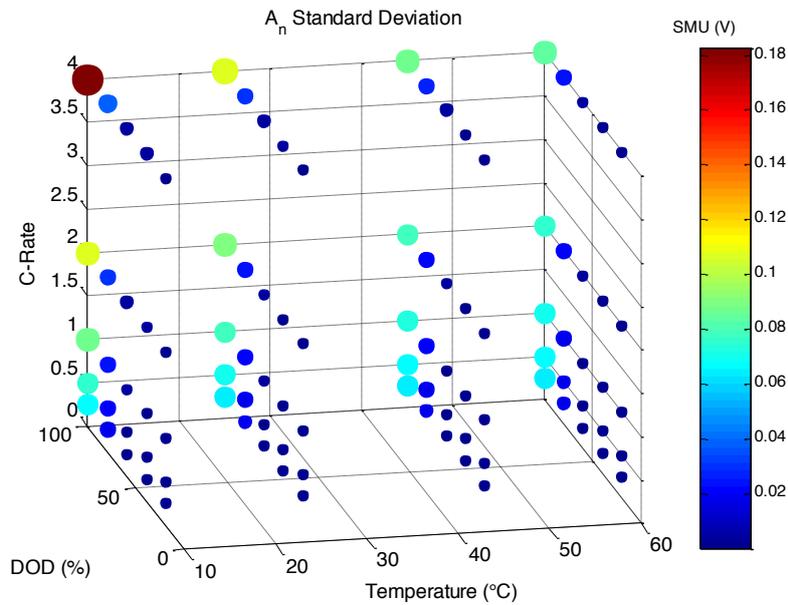


Figure 4-3. Matrice de sensibilité SMU pour le paramètre A_{neg}

La même procédure a été suivie pour la température de peau T_{sk} résultant en une matrice de sensibilité SMT exprimée en °C.

De façon à exprimer la sensibilité d'un paramètre par rapport à une autre, un critère de tri a été déterminé, basé sur la valeur moyenne des matrices SMU et SMT, respectivement SMU_{avg} et SMT_{avg} . Cependant, puisqu'un paramètre pourrait s'avérer sensible sur une unique condition, la valeur maximum des matrices SMU_{max} et SMT_{max} a été également considérée, de façon à ne pas discriminer ce genre de paramètre. Enfin, les critères ont été choisis en adéquation avec les incertitudes de mesure de nos appareils.

En effet, prenons le cas d'un paramètre considéré comme sensible pour une variation de tension (écart-type) en deçà de l'incertitude de nos appareils de mesure de tension. L'écart de tension entre deux valeurs de paramètre ne serait pas perceptible, rendant ainsi inefficace la calibration du paramètre.

Les incertitudes de nos appareils s'élèvent à 2 mV pour les mesures de tension et 0,6 °C pour les relevés de températures. Les critères de tri illustré sur la Figure 4-4 ont donc été suivis.

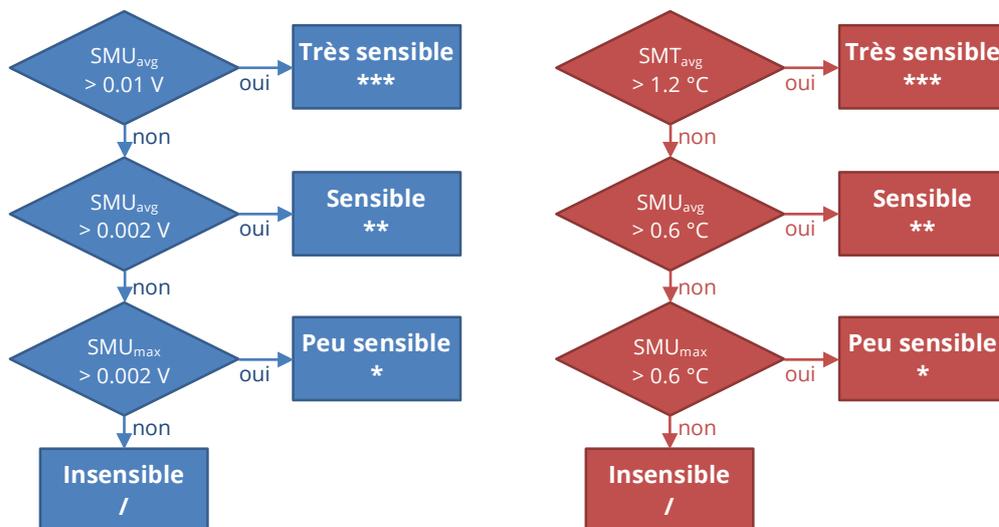


Figure 4-4. Organigramme des critères de tri de la sensibilité des paramètres.

4.A. Analyse de sensibilité

Les résultats de la détermination de la sensibilité des paramètres sont reportés dans les colonnes Sens.U_{app} et Sens.T_{sk} du Tableau 4-2, triés par ordre décroissant de sensibilité.

Du fait de l'incertitude de nos mesures de température et du critère de tri résultant, la plupart des paramètres ressortent insensibles par rapport à la température. Sans améliorer cette incertitude, il est inutile de poursuivre l'analyse de sensibilité sur cette grandeur.

Tableau 4-2. Résultats de l'analyse de sensibilité en décharge

Paramètre	Plage de variation	SMU _{avg} (mV)	SMU _{max} (mV)	Sens.U _{app}	SMT _{avg} (°C)	SMT _{max} (°C)	Sens.T _s _k	Identifié
<i>Caractéristiques de la cellule</i>								
R_n^s	$2 \times 10^{-6} - 10^{-5}$	20,6	128,6	***	0,341	1,42	*	
δ_n	$3 \times 10^{-5} - 4,8 \times 10^{-5}$	21,4	127,9	***	0,293	0,79	*	
R_p^s	$2 \times 10^{-8} - 4 \times 10^{-7}$	20,2	66,3	***	0,439	1,88	*	
ε_n^f	0.5 - 0.6	19,0	132,6	***	0,082	0,21	/	✓
A_n	0.15 - 0.18	22,4	182,7	***	0,103	0,25	/	
A_p	0.14 - 0.18	2,7	14,6	**	0,022	0,14	/	
ε_n^e	0.3 - 0.4	0,6	2,0	*	0,015	0,09	/	✓
δ_p	$1,8 \times 10^{-4} - 2,0 \times 10^{-4}$	0,8	2,8	*	0,020	0,12	/	
ε_p^e	0.3 - 0.4	1,6	7,3	*	0,040	0,31	/	✓
ε_{sep}^e	0.3 - 0.7	1,1	4,1	*	0,027	0,18	/	
ε_p^f	0.4 - 0.5	0,1	1,0	/	0,001	0,01	/	
δ_{sep}	$2 \times 10^{-5} - 3 \times 10^{-5}$	0,4	1,6	/	0,010	0,07	/	
<i>Concentrations en lithium des phases solides et liquides</i>								
$c_{max,n}^s$	26000 - 31500	20,9	146,0	***	0,09	0,21	/	
$c_{max,p}^s$	17000 - 30000	8,7	46,8	**	0,07	0,36	/	
c_e	800 - 1200	2,6	6,9	**	0,06	0,31	/	✓
t^+	0.2 - 0.4	1,3	5,9	*	0,03	0,26	/	
<i>Cinétiques et transports</i>								
D_e	$10^{-11} - 10^{-9}$	33,8	255,3	***	0,86	8,48	**	✓
k_n	$10^{-12} - 10^{-10}$	43,6	64,3	***	0,94	2,89	**	✓
k_p	$10^{-13} - 10^{-11}$	14,4	40,7	***	0,37	1,56	*	✓
κ_{ref}	0.4 - 2	5,1	18,9	**	0,13	0,81	*	✓
Ea_n^{ct}	10000 - 50000	5,9	21,5	**	0,13	0,86	*	✓
D_p^s	$5 \times 10^{-19} - 10^{-17}$	4,6	28,1	**	0,14	0,83	*	✓
σ_p^0	0.1 - 5	4,2	15,6	**	0,11	0,67	*	✓
Ea_e^{cond}	10000 - 50000	2,8	18,1	**	0,07	0,51	/	✓
D_n^s	$5 \times 10^{-15} - 10^{-13}$	7,8	180,4	**	0,02	0,29	/	✓
Ea_{sep}^{diff}	10000 - 50000	1,1	5,6	*	0,03	0,20	/	✓
Ea_n^{diff}	10000 - 50000	1,4	24,8	*	0,00	0,04	/	✓
Ea_p^{diff}	10000 - 50000	0,4	5,3	*	0,01	0,08	/	✓
σ_n^0	10 - 100	0,0	0,1	/	0,00	0,00	/	
Ea_p^{ct}	10000 - 50000	0,0	0,1	/	0,00	0,00	/	

4.A. Analyse de sensibilité

Paramètre	Plage de variation	SMU _{avg} (mV)	SMU _{max} (mV)	Sens.U _{app}	SMT _{avg} (°C)	SMT _{max} (°C)	Sens.T _s _k	Identifié
<i>Kinetic and transport properties within the SEI Layer</i>								
κ_{sei}	$2 \times 10^{-6} - 2 \times 10^{-4}$	2,2	7,4	**	0,06	0,32	/	✓
U_{sei}	0.3 – 0.6	0,2	2,4	*	0,00	0,01	/	
k_{sei}	$10^{-27} - 10^{-24}$	0,4	4,6	*	0,00	0,02	/	
$E a_{sei}^k$	39000 – 200000	0,3	4,5	*	0,00	0,03	/	
δ_{sei}	$10^{-9} - 10^{-7}$	0,5	1,6	/	0,01	0,07	/	
ε_{sei}^f	0.01 – 0.05	0,0	0,2	/	0,00	0,00	/	
D_{sei}	$10^{-20} - 10^{-13}$	0,0	0,9	/	0,00	0,00	/	
$E a_{sei}^{diff}$	50000 – 80000	0,0	0,2	/	0,00	0,00	/	
M_{sei}	0.07 – 0.2	0,0	0,1	/	0,00	0,00	/	
ρ_{sei}	1500 – 2200	0,0	0,1	/	0,00	0,00	/	
c_b^{solv}	4500 – 7000	0,0	0,3	/	0,00	0,00	/	

La Figure 4-5 illustre le résultat du classement des paramètres selon leur sensibilité et les propriétés qu'ils expriment. Les paramètres exprimant les propriétés de l'électrode négative (marqués d'un indice n) sont tous très sensibles. La sensibilité des paramètres de l'électrode positive (indice p) est légèrement moindre, ce qui peut être expliqué par l'OCV de l'électrode LiFePO₄ qui présente un large plateau. Ainsi, la variation du potentiel induite par la valeur d'un paramètre est moins perceptible sur la tension (différence de potentiel) par rapport à une variation de l'OCV de l'électrode négative présentant plusieurs plateaux.

Concernant les paramètres impliqués dans les équations de vieillissement, on remarque qu'ils sont peu ou pas sensibles. Ce résultat était attendu puisque la simulation consiste en une unique décharge. Pendant cette décharge les mécanismes de vieillissement n'ont pas le temps de se manifester puisqu'il s'agit de phénomènes intervenant au long terme. Afin d'être en mesure d'étudier la sensibilité de ces paramètres, il faut effectuer une nouvelle analyse de sensibilité basée sur des temps plus longs. Exception faite du paramètre κ_{sei} qui s'avère être sensible du fait de son implication dans l'expression des surtensions qui modifie la tension cellule simulée par le modèle.

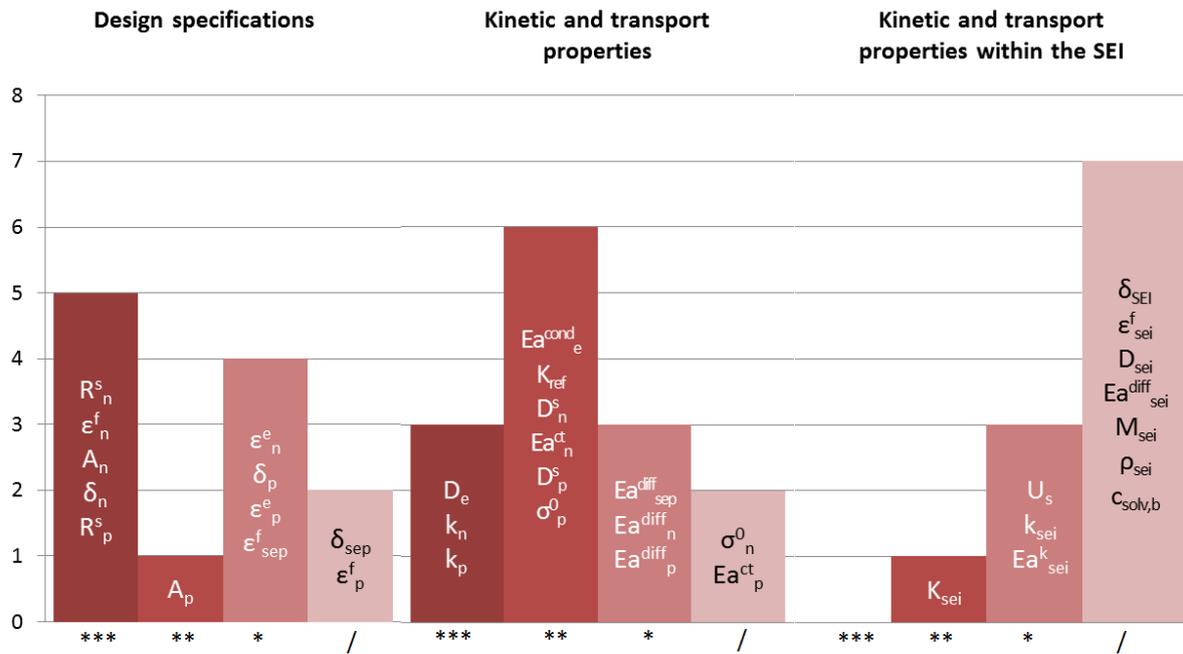


Figure 4-5. Sensibilité sur U_{app} des différents paramètres regroupés selon leurs propriétés.

A.3.2. Identification des paramètres

L'un des objectifs de l'analyse de sensibilité est de définir une méthodologie fiable permettant d'identifier la valeur des paramètres à partir d'un nombre limité de tests expérimentaux et en minimisant l'influence des paramètres entre eux pendant l'étape de calibration.

A ce stade, seuls les paramètres sensibles à identifier sont gardés et les paramètres habituellement mesurés ou insensibles sont ignorés. Ce sont donc 27 paramètres relativement sensibles, marqués dans la colonne « Identifié » du Tableau 4-2.

En utilisant la matrice SMU, il est possible de définir les conditions dans lesquelles un paramètre est le plus sensible définies comme « Best Conditions for Identification (BCI) ». Ainsi, dans des conditions similaires aux BCI, la variation d'un paramètre aura une forte influence sur la tension simulée par le modèle alors que dans des conditions opposées, la valeur d'un paramètre n'aura que peu d'importance sur la sortie du modèle.

De façon à quantifier la similarité d'un jeu de conditions par rapport aux BCI, les matrices SMU ont d'abord été normalisées de façon à ce que chaque élément ait une sensibilité comprise entre 0 et 1. Ensuite, pour chaque tranche de la matrice 3D, la plus grande sensibilité a été reportée dans un vecteur appelé BCI characteristic. Ce travail résulte en un vecteur à 14 éléments, correspondant aux 4 tranches des 4 températures, à celles des 5 régimes de décharge et à celles des 5 zones de DOD.

La Figure 4-6 illustre la BCI characteristic du paramètre « rayon de particule de l'électrode négative R_n^s » où les BCI peuvent être retrouvées par le point le plus haut de chaque graphique : fin de décharge, faible température ambiante et fort régime de décharge. Il est alors possible de dire si une condition donnée est proche des BCI ou non.

4.A. Analyse de sensibilité

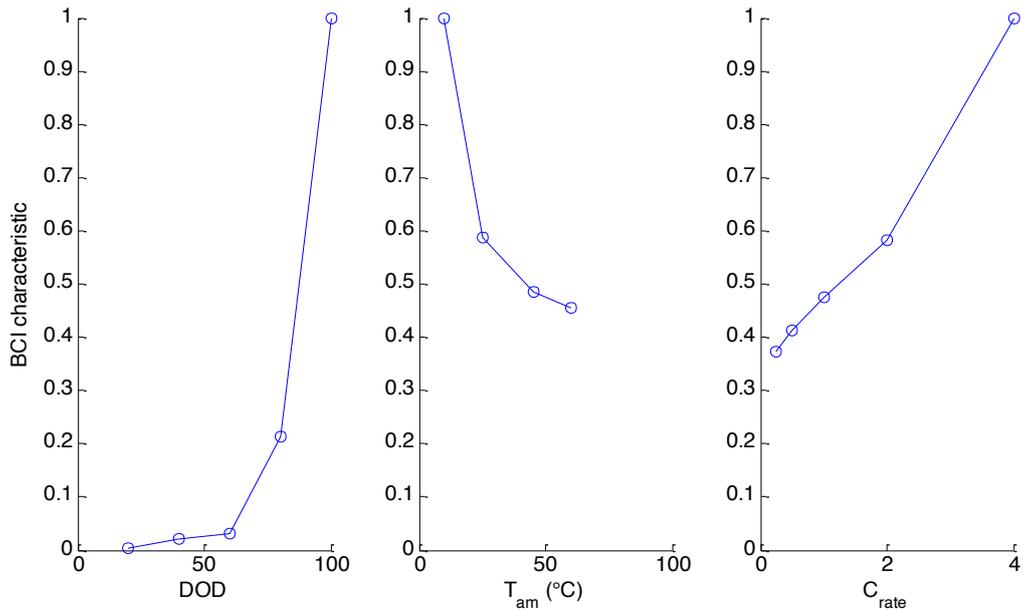


Figure 4-6. BCI characteristic pour le paramètre A_n permettant de quantifier la proximité d'une condition par rapport aux BCI (point le plus haut).

Idéalement, chaque paramètre devrait être identifié dans des conditions proches de ses BCI. Seulement, afin de réduire le temps passé à calibrer le modèle, les paramètres partageant des BCI similaires ont été regroupés en clusters de manière à être identifiés ensemble, en un minimum d'étapes de calibration.

L'algorithme « Fuzzy C-means » est utilisé pour regrouper les paramètres similaires selon leur BCI characteristic. Les résultats de ce clustering sont reportés dans la Figure 4-7 et dans le Tableau 4-3. On remarque que les deux paramètres D_e et Ea_{neg}^{ct} n'ont pas d'affinité évidente avec l'un des trois clusters puisqu'aucune des trois valeurs ne dépasse 0,5. Ces paramètres doivent donc être classés de façon visuelle dans l'un des clusters.

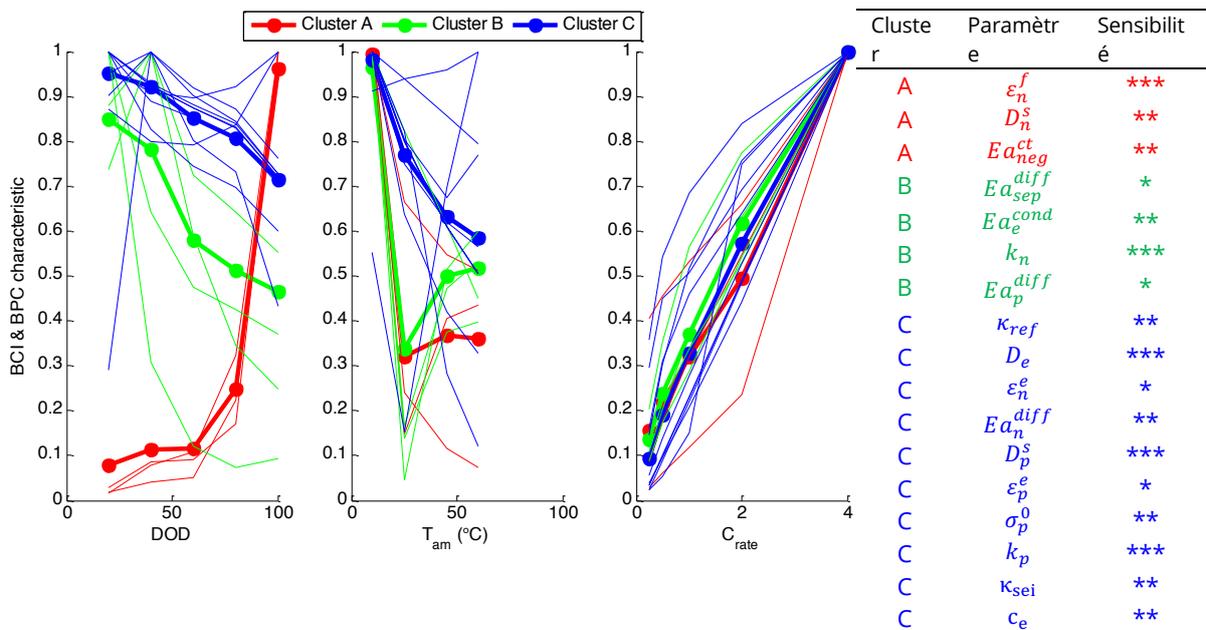


Figure 4-7. Clustering des paramètres sensibles selon leur « BCI characteristics »

Tableau 4-3. Affinité des paramètres aux différents clusters.

Cluster	Ea_{sep}^{diff}	Ea_e^{cond}	κ_{ref}	D_e	ε_n^f	D_n^s	ε_n^e	Ea_{neg}^{ct}	Ea_n^{diff}
A	0,05	0,08	0,01	0,18	0,77	0,82	0,01	0,15	0,95
B	0,74	0,79	0,06	0,40	0,14	0,11	0,04	0,42	0,03
C	0,21	0,13	0,93	0,42	0,10	0,07	0,96	0,42	0,02

Cluster	k_n	D_p^s	ε_p^e	Ea_p^{diff}	σ_p^0	k_p	κ_{sei}	c_e
A	0,12	0,09	0,05	0,26	0,01	0,06	0,02	0,02
B	0,29	0,54	0,24	0,54	0,06	0,25	0,10	0,09
C	0,60	0,37	0,71	0,20	0,92	0,69	0,88	0,89

Un jeu de conditions défini comme « Best Practicable Conditions (BPC) » est déterminé de façon à représenter les conditions dans lesquelles la majorité des paramètres sont proches de leur BCI. La BPC correspondant à nos paramètres serait alors : début de décharge, basse température et fort régime de décharge.

La stratégie d'identification (Figure 4-8) est basée sur le fait que dans des conditions éloignées de la BPC, l'ensemble des paramètres est rendu insensible. Les paramètres « très sensibles » sont alors ceux qui auront le plus d'influence sur la sortie du modèle. Ils pourront alors être identifiés dans ces conditions, pendant que la valeur des autres paramètres n'aura aucun impact sur la sortie du modèle. Dans un second temps, en se plaçant dans des conditions plus proches de la BPC, les paramètres « sensibles » pourront à leur tour être identifiés alors que les paramètres « très sensibles » seront à leur valeur récemment identifiées et que les paramètres « peu sensibles » n'auront toujours pas d'influence significative sur la sortie du modèle. Enfin, dans les « Best Practicable Conditions », les paramètres « peu sensibles » seront identifiés. De cette manière, on minimise l'interférence de la valeur des paramètres du modèle pendant que l'on identifie certains autres paramètres.

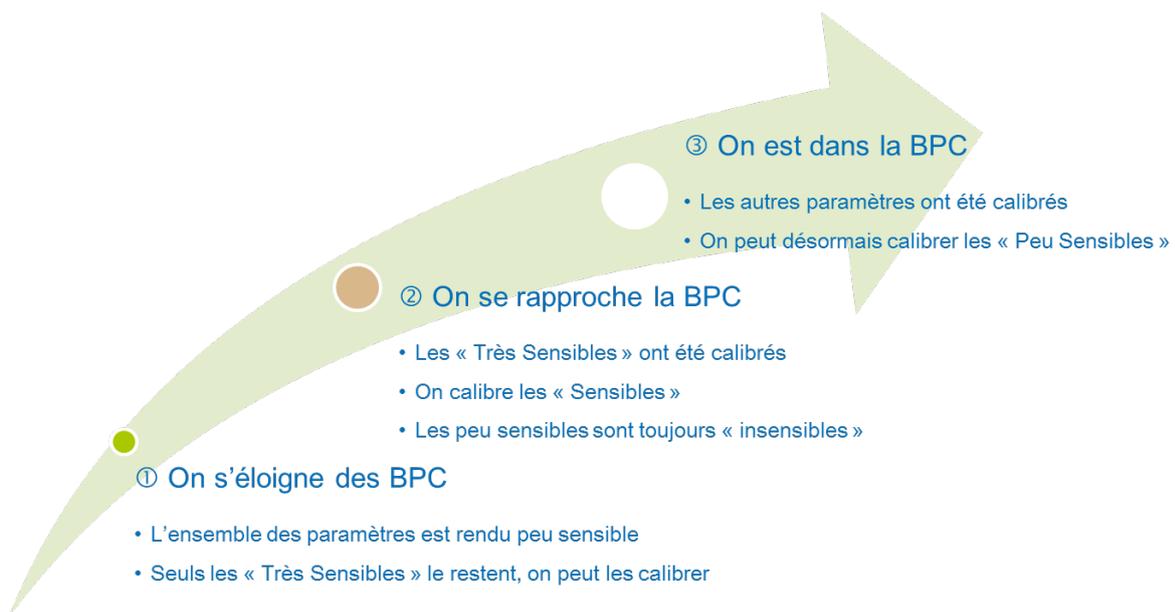


Figure 4-8. Schématisation de la stratégie d'identification basée sur les résultats de l'analyse de sensibilité.

La stratégie retenue est déroulée en 4 étapes. Lors de la première étape, les paramètres les plus sensibles ε_n^f , D_e , k_n , k_p et D_p^s sont calibrés sur la zone de DOD comprise entre 60 et 80 % d'une décharge expérimentale à C/4 et 45 °C. Dans ces conditions, l'ensemble des paramètres est dans des conditions opposées à la BPC et ont par conséquent peu d'influence sur le modèle, à l'exception des paramètres les plus sensibles qui le restent relativement. L'étape 2 consiste en l'identification des paramètres « sensibles » Ea_e^{cond} , κ_{ref} , Ea_n^{diff} , σ_p^0 , κ_{sei} , c_e dans des conditions plus proches de la BPC, à 10 °C, 2C et sur la zone de DOD 20 – 40 %. L'avant dernière étape est l'identification des paramètres les moins sensibles Ea_{sep}^{diff} , Ea_p^{diff} , ε_n^e , ε_p^e dans les BPC, c'est

4.A. Analyse de sensibilité

à dire sur la plage de DOD 0 – 20 %, à 10 °C et 4C. Puisque le cluster A présente un maximum de sensibilité en fin de décharge, contrairement aux autres paramètres, une 4^e étape permet d'identifier les deux paramètres restants D_n^s , Ea_n^{diff} et Ea_n^{ct} sur la plage de DOD 80 – 100 % et toujours à 10 °C et 4C, une fois que tous les autres paramètres ont été correctement calibrés.

La Figure 4-9 illustre le résultat de simulations de décharge à différents régimes et températures, avant et après calibration selon la stratégie détaillée ci-dessus. Alors que les décharges simulées par le modèle à faible et plus haute température étaient loin des données expérimentales, on constate que sa re-calibration permet d'obtenir de meilleurs résultats aussi bien à faible qu'à fort régime de décharge. Ce travail consiste en un premier essai et l'algorithme de minimisation doit encore être perfectionné.

En connaissant la sensibilité des paramètres-clé du modèle ainsi que les domaines dans lesquels ils sont les plus sensibles, une stratégie de calibration a été définie et a permis d'améliorer de façon très satisfaisante les simulations issues du modèle et d'étendre sa plage de validation à des températures plus extrêmes telles que 10 ou 40 °C.

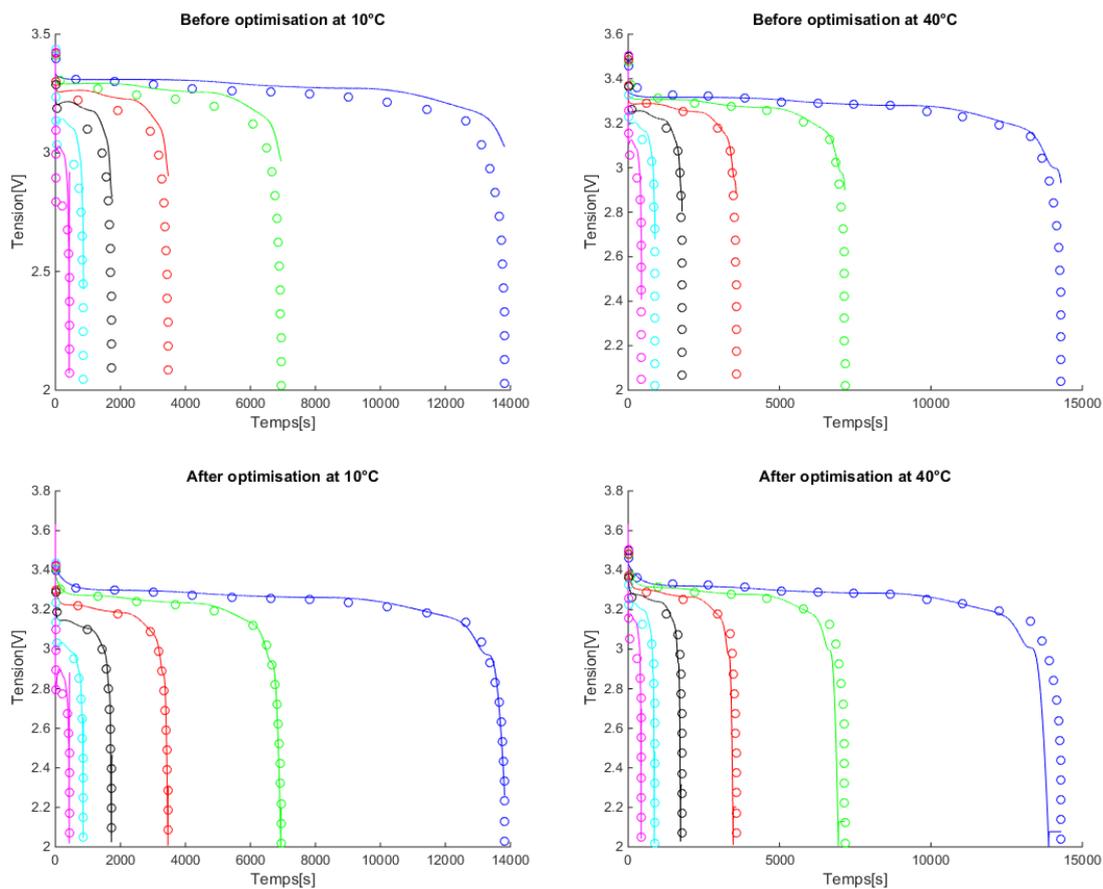


Figure 4-9. Simulations de décharge à différents régimes et températures, avant et après calibration selon la stratégie issue de l'analyse de sensibilité.

A.4. Etude en charge

De façon à déterminer l'influence du type de sollicitation sur les résultats de l'analyse de sensibilité, la même étude a été menée sur un profil de simulation en charge.

Les résultats (Figure 4-10) ont montré une faible variation des résultats par rapport à l'étude en décharge. L'étude en décharge présentée dans la partie précédente permet donc de décrire la sensibilité des paramètres du modèle de façon satisfaisante.

4.A. Analyse de sensibilité

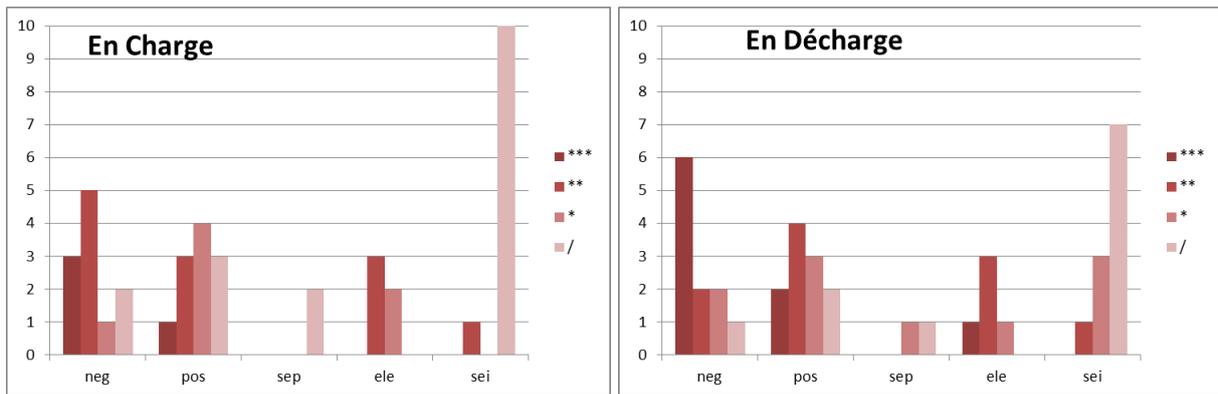


Figure 4-10. Nombre de paramètres classés selon leur sensibilité et des composants de la batterie qu'ils décrivent, sur un profil de charge (à gauche) et de décharge (à droite).

A.5. Etude en vieillissement

A.5.1. Analyse de sensibilité au « temps long »

De manière à étudier la sensibilité des paramètres impliqués dans les équations de vieillissement, les phénomènes décrits doivent avoir un minimum d'influence sur la sortie du modèle. Ainsi, une simple décharge n'est pas suffisante pour observer cette influence, tel que ça été le cas pour l'analyse de sensibilité décrite précédemment. Le modèle ne prenant en compte que le mécanisme de croissance de SEI qui provoque une perte de lithium cyclable, les conséquences de ce mécanisme portent principalement sur la capacité de la batterie. C'est donc l'écart type de la perte de capacité qui sera étudiée de manière à quantifier l'influence de la variation de chacun des paramètres de vieillissement sur la sortie du modèle.

Le profil de simulation de l'analyse de sensibilité « au temps long » comporte donc une phase de vieillissement calendaire permettant d'atteindre un état de vieillissement suffisant, suivi d'une décharge à C/4 où est mesurée la capacité de la cellule vieillie (Figure 4-11).

Cette phase de vieillissement calendaire est effectuée à différentes températures (30, 45, 60 °C) et états de charge (SOC 30, 65, 100 %) similaires aux conditions du projet SIMCAL [KAS12]. La durée du vieillissement est quant à elle déterminée par un compromis entre un vieillissement maximum et une convergence du modèle. En effet, le modèle a été calibré initialement avec les données SIMCAL où le critère de fin de vie était fixé à environ 20 % de perte de capacité. Le modèle en l'état ne parvenant pas toujours à simuler des vieillissements plus importants, nous devons nous cantonner à une perte de capacité de cet ordre de grandeur pour les conditions les plus sévères, qui est atteinte au bout de 80 jours. De plus, la plage de variation du paramètre k_{sei} a dû être réduite de façon à éviter les divergences du modèle, qui ne parvenait plus à simuler la perte de capacité de la batterie. La valeur du paramètre k_{sei} variera donc de 10^{-27} à 5.10^{-25} .

4.A. Analyse de sensibilité

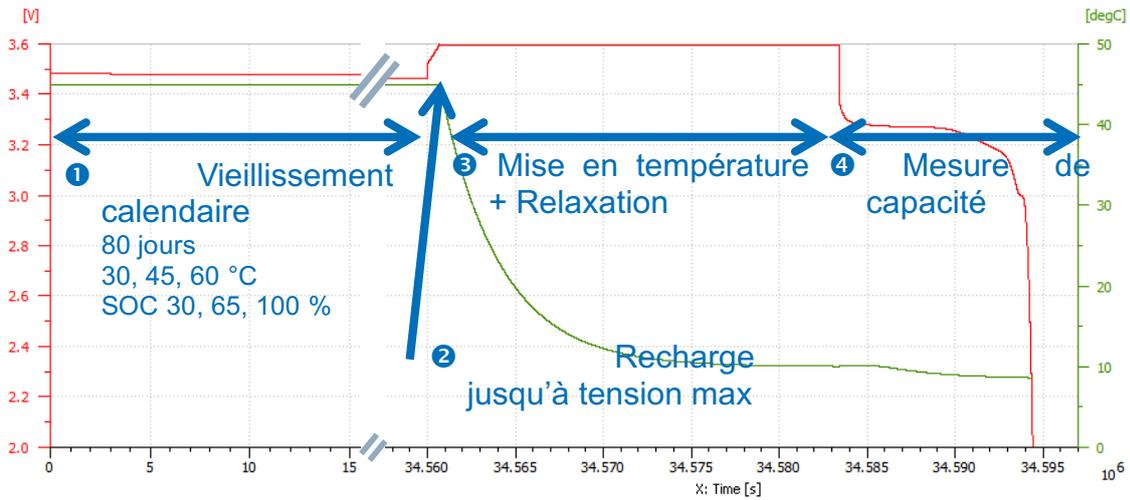


Figure 4-11. Profil de simulation de l'analyse de sensibilité en vieillissement.

Le choix d'un vieillissement calendaire pour l'analyse de nos paramètres de vieillissement est justifié par le fait qu'il n'induit qu'un unique type de perte de capacité qui est la perte de lithium cyclable par croissance de la SEI.

La Figure 4-12 illustre l'écart-type de la capacité (SQ) selon les différentes conditions de vieillissement en température (T) et SOC (S) et calculé sur les 10 valeurs de capacité correspondant aux 10 valeurs de paramètre (P) tel que :

$$SQ(S, T) = \text{std}_P(Q(P, S, T)) \quad \text{Eq. 81}$$

On peut voir que dans plus de la moitié des cas, l'écart est plus important pour la condition de vieillissement à SOC 100 % et 60 °C. Pour les paramètres portant sur la cinétique de la réaction de croissance de la SEI (k_{sei} et Ea_{sei}^k), la sensibilité la plus grande est rencontrée à 60 °C et SOC 30 %.

On peut également constater que certains paramètres ne présentent pas de dépendance en SOC : le « potentiel de réaction de la formation de SEI U_{sei} » et la « concentration en lithium de l'électrolyte c_b^{solv} ». Ces paramètres n'ont en effet pas d'impact sur les cinétiques de vieillissement puisque U_{sei} fixe le potentiel auquel le solvant se réduit et c_b^{solv} la concentration du solvant loin de la SEI.

4.A. Analyse de sensibilité

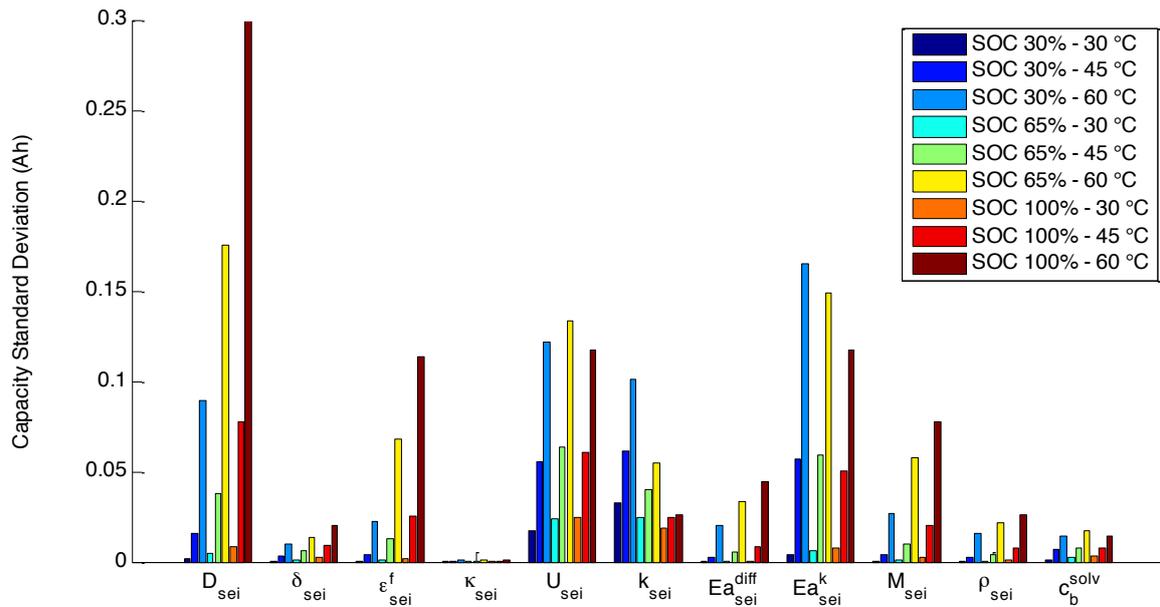
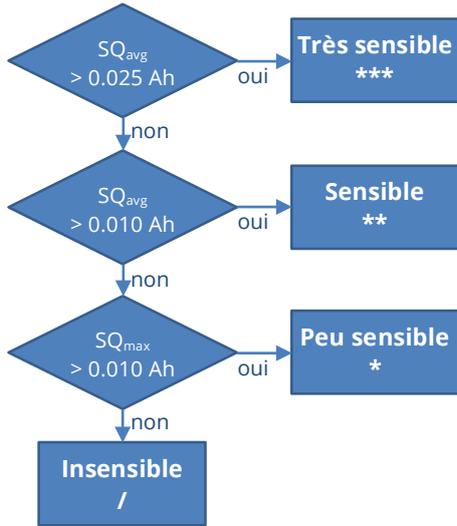


Figure 4-12. Ecart-type de la capacité selon les différentes conditions de vieillissement pour les paramètres concernant la SEI.

De façon analogue à l'analyse de sensibilité au temps court, un critère de sensibilité sur la capacité a été défini en prenant en compte l'incertitude de mesure du courant de nos appareils. Il est en effet rappelé que tenter d'identifier la valeur d'un paramètre dont la variation sur la capacité simulée est en deçà de l'incertitude de la capacité mesurée ne donnera pas de résultat satisfaisant.

La capacité correspond à la quantité d'ampère passé en une heure. En faisant l'hypothèse d'une incertitude négligeable sur la mesure temporelle, l'incertitude sur la capacité est ramenée à l'incertitude de la mesure de courant, dont la moyenne est de 0,010 A et la valeur maximum de 0,025 A sur les boosters Biologic 5 A, communément utilisés pour nos mesures. Les résultats du tri des paramètres selon leur sensibilité sont illustrés Figure 4-13.



Paramètre	Plage de variation	SQ _{avg} (Ah)	SQ _{max} (Ah)	Sens. Q
D_{sei}	$10^{-20} - 10^{-13}$	0,080	0,305	***
δ_{sei}	$10^{-9} - 10^{-7}$	0,007	0,020	*
ε_{sei}^f	0.01 - 0.05	0,028	0,114	***
κ_{sei}	$2 \times 10^{-6} - 2 \times 10^{-4}$	0,001	0,001	/
U_{sei}	0.3 - 0.6	0,069	0,133	***
k_{sei}	$10^{-27} - 5 \times 10^{-25} *$	0,043	0,102	***
Ea_{sei}^{diff}	50000 - 80000	0,013	0,045	**
Ea_{sei}^k	39000 - 200000	0,069	0,165	***
M_{sei}	0.07 - 0.2	0,022	0,078	**
ρ_{sei}	1500 - 2200	0,009	0,026	*
c_b^{solv}	4500 - 7000	0,008	0,017	*

* plage de variation réduite par rapport à l'étude « temps court »

Figure 4-13. Détermination de la sensibilité des paramètres de vieillissement.

Conformément à ce qui avait pu être observé sur la Figure 4-12 de manière qualitative, « la conductivité de la SEI κ_{sei} » n'a pas d'influence significative sur la capacité mesurée par la simulation. « L'épaisseur initiale de la SEI δ_{sei} » ainsi que la « concentration moyenne en lithium de l'électrolyte c_b^{solv} » n'ont pas non plus d'influence puisqu'il s'agit de paramètre servant à l'initialisation des calculs et dont la valeur est par la suite mise à jour par les équations du modèle. Leur insensibilité étant confirmée, ce type de paramètre n'aura pas besoin d'être analysé dans le futur. Les paramètres représentant les propriétés de la SEI telles que sa « masse molaire M_{sei} » ou sa « masse volumique ρ_{sei} » ont quant à eux une sensibilité modérée. En revanche, les paramètres impliqués dans les cinétiques de réaction telles que « la constante de réaction k_{sei} », son « énergie d'activation associée Ea_{sei}^k », le « potentiel de réaction U_{sei} » et le « coefficient de diffusion du lithium dans la SEI D_{sei} » sont très sensibles et ont une grande influence sur la capacité simulée. La « porosité de la SEI ε_{sei}^f » semble également être un paramètre critique et nécessite d'être identifié soigneusement.

A.5.2. Identification des paramètres

L'étape de calibration des paramètres suit la même méthodologie que pour l'analyse au « temps court » (cf. A.3.2.) Le paramètre insensible κ_{sei} est retiré de l'étude à l'instar du paramètre « peu sensible » δ_{sei} qui sera calculé à partir de la mesure de la capacité résiduelle.

La particularité de l'analyse au « temps long » réside dans la détermination des BCI qui s'effectue ici en fonction de la température et du SOC de vieillissement. Les résultats présentés sur la Figure 4-14 montrent que les paramètres sont tous plus sensibles à haute température et que la plupart d'entre eux sont plus sensibles à haut SOC, cela étant dû au fait que le vieillissement est plus prononcé à ces conditions. Deux paramètres sont en revanche plus sensibles à bas SOC : la constante cinétique de la réaction de formation de la SEI k_{sei} et son énergie d'activation associée Ea_{sei}^k . Ce comportement est conforme au comportement des équations dont ils dépendent :

$$i_s = -Fk_f c_{solv}^* \exp\left(-\frac{\beta F}{RT} \left(\phi_n^s - \frac{\delta_{sei}}{\kappa_{sei}} i_t\right)\right) \quad \text{Eq. 82}$$

où

$$k_f \propto k_{sei} \times \exp(Ea_{sei}^k) \quad \text{Eq. 83}$$

A bas SOC l'électrode négative contient peu de lithium ce qui implique un potentiel ϕ_n^s plus élevé. Ainsi, l'exponentielle tend vers zéro ce qui minimise l'influence de la variable k_f qui dépend de nos deux paramètres.

4.A. Analyse de sensibilité

Enfin, les deux paramètres U_{sei} et c_b^{solv} semblent davantage sensibles à SOC moyen. Cependant, l'écart respectif de $0,78 \cdot 10^{-2}$ Ah et $0,16 \cdot 10^{-2}$ Ah entre les BCI characteristics des différents SOC ne permet pas de conclure sur un SOC plus sensible, étant bien en dessous de l'incertitude de mesure de la capacité de l'ordre de 10^{-2} Ah.

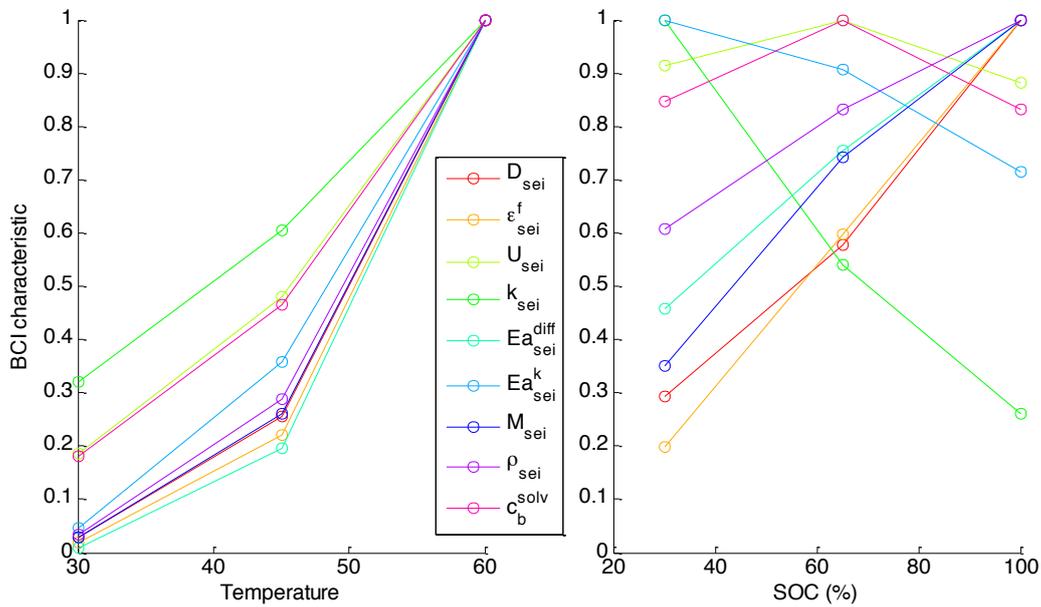


Figure 4-14. BCI des paramètres de vieillissement.

La stratégie de calibration adoptée, dont la démarche est similaire à celle au « temps court » consiste donc en une première étape où les paramètres k_{sei} et Ea_{sei}^k sont identifiés sur des données de vieillissement calendaire à 30 °C et SOC 30 %. Dans ces conditions, l'ensemble des sensibilités des paramètres sont minimisées, excepté pour ces deux paramètres « très sensibles » qui sont à leur SOC optimal. Dans un second temps, les paramètres D_{sei} , ϵ_{sei}^f , U_{sei} , sont identifiés sur des données de vieillissement calendaire à 30 °C et SOC 65 %. Puisqu'il s'agit encore de paramètres « très sensibles », la même température que la première étape est gardée, bien qu'il ne s'agisse pas de la condition optimale, ceci dans le but de minimiser le nombre d'essais expérimentaux. Pour calibrer les paramètres « sensibles » Ea_{sei}^{diff} et M_{sei} , des tests de pertes de capacité après un vieillissement à 45 °C et SOC 65 % seront utilisés. Enfin, les paramètres « peu sensibles » ρ_{sei} et c_b^{solv} sont identifiés dans les conditions où ils sont les plus sensibles : 60 °C et SOC 65 %.

B. Portage du modèle aux batteries à oxydes 2D lamellaires

B.1. Modifications apportées au modèle

Le modèle initialement développé à IFPEN a été modifié afin d'améliorer les performances en vieillissement et prendre en compte certaines propriétés négligées par de précédentes hypothèses.

B.1.1. Prise en compte des concentrations dans l'expression de la densité de courant faradique

Désormais, l'expression des densités de courant dépendent de la concentration des phases solides et liquides. En effet, lorsque la densité de courant faradique (j_f) liée à la cinétique d'insertion du lithium dans la matière active était exprimée par (cf. Chapitre 1) :

$$j_f = a^s i_0 \left(\exp\left(\frac{\alpha_{ox} F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_{red} F}{RT} \eta\right) \right) \quad \text{Eq. 84}$$

La densité de courant d'échange i_0 était considéré comme homogène sur l'axe z résultant en une densité de courant moyenne sur l'électrode. Avec la nouvelle hypothèse, i_0 dépend de la concentration en lithium de la phase électrolytique $c_e(z)$. Ainsi, lorsque la concentration en lithium est nulle, le courant faradique l'est aussi et aucune réaction ne se produit.

B.1.2. Conductivité électronique dans la phase solide et dans la phase électrolytique

Afin de simplifier l'intégration des équations fonction de la conductivité électronique de la phase électrolytique, son expression n'est plus dépendante de la concentration en lithium de l'électrolyte et reste homogène.

En revanche, la conductivité de la phase solide a été recalculée de façon à considérer une conductivité moyenne sur l'ensemble de l'électrode, modifiant ainsi l'expression de la « surtension due à la conductivité électronique dans le solide η^s » pour un courant I telle que :

$$\eta_p^s = -\frac{I \delta_p}{3A \sigma_p^{eff}} \quad \eta_n^s = \frac{I \delta_n}{3A \sigma_n^{eff}} \quad \text{Eq. 85}$$

avec δ l'épaisseur, σ la conductivité et A l'aire des électrodes.

B.1.3. Concentration à la surface SEI/matière active

Un nouveau schéma de discrétisation de la « concentration en lithium dans la SEI c_{solv} » a été envisagé de façon à améliorer l'intégration des équations par le modèle et éviter les cas de divergences. Ce nouveau schéma a induit un calcul de la concentration à l'interface SEI/matière active (Eq. 86) à partir de laquelle sont calculées les autres valeurs de concentration dans le maillage (Eq. 87).

$$\frac{\partial c_{solv}}{\partial t}(1) = \frac{1}{\Delta r} \left(\frac{D_{solv}}{\Delta r} (c_{solv}(2) - c_{solv}(1)) - \frac{d\delta_{SEI}}{dt} c_{solv}(1) + \frac{i_s}{\mathcal{F}} \right) \quad \text{Eq. 86}$$

$$\frac{\partial c_{solv}}{\partial t}(N) = -D_{solv} \left(\frac{c_{solv}^{bulk} - c_{solv}(N)}{\frac{\Delta r^2}{2}} - \frac{c_{solv}(N) - c_{solv}(N-1)}{\Delta r^2} \right) - \frac{d\delta_{SEI}}{dt} \frac{c_{solv}^b - c_{solv}(N-1)}{\Delta r} \quad \text{Eq. 87}$$

avec D_{solv} le coefficient de diffusion du solvant dans la SEI, δ_{sei} l'épaisseur de la SEI, i_s la densité de courant de la réaction parasite et Δr le pas de discrétisation.

B.2. Paramètres pour la chimie des oxydes 2D

Des batteries neuves graphite/oxydes 2D ont été démontées puis analysées afin de mesurer certains paramètres de ces batteries tels que les dimensions des électrodes, les tailles de particules, la porosité. Une partie de ces analyses peut être retrouvée dans le Chapitre 2, Partie B.

Cependant, comme expliqué au début de ce chapitre, tous les paramètres ne peuvent être mesurés et certains doivent être soit identifiés à partir d'essais expérimentaux, soit récupérés de la littérature. Des études telles que celles de Awarke *et al.* [AWA13] ou Vazquez-Arenas *et al.* [VAZ14] rapportent le développement d'un modèle électrochimique similaire à celui développé à IFPEN. En reprenant ces paramètres, le modèle a pu être utilisé pour simuler le comportement de cellules C/NMC. On constate sur la Figure 4-15 (à gauche) un comportement simulé très proche des données expérimentales, aussi bien en cyclage à courant constant qu'en sollicitations dynamiques.

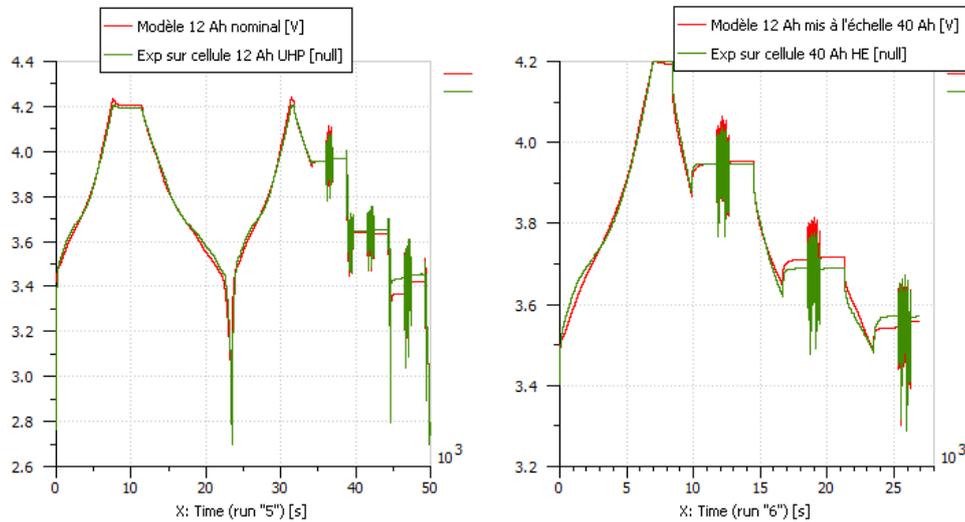


Figure 4-15. Modèle calibré pour la chimie C/NMC à partir des données expérimentales et de données issues de la littérature pour une cellule de 12 Ah (à gauche) et d'une simple mise à l'échelle des paramètres pour la simulation d'une batterie de 40 Ah (à droite).

Ces études ont en revanche porté sur des cellules à oxydes 2D de technologie C/NMC. Puisque la campagne expérimentale du Chapitre 3 a révélé que les cellules testées étaient d'une autre chimie (C/NCO), la plupart des paramètres issus de ces études ne permettent pas d'obtenir de bons résultats, une fois renseignés dans le modèle C/NCO. La Figure 4-16 rend compte d'une simulation de type ZEV du modèle pour la chimie C/NCO vis-à-vis de données expérimentales. Pour y parvenir, certains paramètres physiques ont été renseignés à partir des analyses ante-mortem du Chapitre 2 alors que les autres paramètres non mesurables ont été pris de la littérature.

Dans le temps imparti pour ces travaux de thèse, la calibration des paramètres manquant pour la chimie C/NCO n'a pu être entreprise. Toutefois, une récente étude [ECK15] portant sur la modélisation de cellule Kokam à oxydes 2D, a mis en évidence l'absence de manganèse dans le matériau d'électrode positive de la cellule. Cette découverte inattendue, dont nous avons également été confrontés, a révélé que la batterie était également de chimie C/NCO. Ainsi, de nombreux paramètres pourront être récupérés de cette étude, afin d'améliorer les performances du modèle pour la chimie C/NCO.

4.B. Portage du modèle aux batteries à oxydes 2D lamellaires

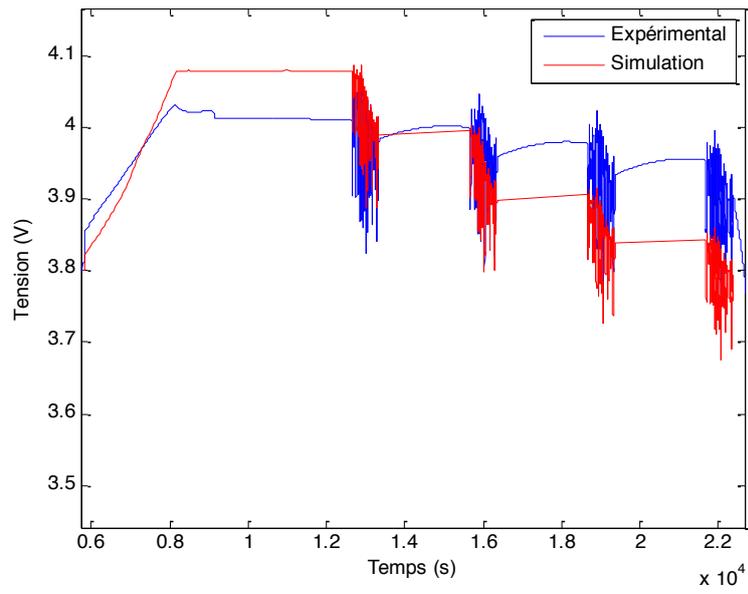


Figure 4-16. Simulation d'une sollicitation de type ZEV par le modèle transposé à la technologie C/NCO, à partir des valeurs de paramètres mesurés dans le Chapitre 2 et d'autres valeurs issues de la littérature.

C. Généralisation du modèle de vieillissement

Dans l'optique d'améliorer le modèle électrochimique et de le généraliser à plusieurs technologies de batterie Li-ion, de nouveaux mécanismes de vieillissement sont à prendre en compte.

L'étude bibliographique du Chapitre 1 a mis en évidence plusieurs publications portant sur la dégradation de l'électrode négative, pouvant entraîner une accélération de la croissance de la SEI, du fait des contraintes mécaniques induites par l'insertion et l'extraction répétée du lithium dans le graphite. Un mécanisme de fatigue mécanique couplé à une croissance de SEI est alors proposé sur la base de la littérature.

L'interprétation des résultats de la campagne expérimentale du Chapitre 3 ayant toutefois révélé une dégradation de l'électrode positive des cellules C/NCO testées, des pistes de mécanismes sont également proposés dans cette partie.

C.1. Mécanisme de perte capacité d'électrode négative

Dans le Chapitre 1 étaient rapportés les nombreux mécanismes de dégradation des batteries Li-ion tels que la perte irréversible de lithium due à la formation de la SEI et la fracture ou isolation des particules de matière active. Parmi ces mécanismes, la réduction du solvant par le lithium qui provoque la croissance de la SEI est la principale cause de perte de lithium cyclable recensée dans la littérature [WIN98, AUR00, VET05, MAR05, YAN08]. La plupart des modèles de vieillissement des batteries lithium ion intègrent notamment ce mécanisme pour traduire le vieillissement calendaire des batteries [SPO03, SAF10b, SAF10a, ZHA07, ZHA08a, ZHA08b, RAM07, BRO05, NIN06]. En ce qui concerne la fracture mécanique de la matière active, elle peut être causée par les contraintes induites par la diffusion du lithium résultant par une variation du volume de la matière des électrodes durant le cyclage de la batterie. Plusieurs articles de la littérature mettent en avant l'étude de ces contraintes mécaniques [MUK14, CHR06, SET12] alors que peu décrivent la modélisation de ces phénomènes.

Deshpande et al. déclarent être les premiers à proposer un modèle de vieillissement couplant dégradation chimique (croissance de SEI) et fatigue mécanique (fissuration de matière active) [DES12]. La conséquence macroscopique de la fissuration de la matière active avancée dans le papier est la croissance de SEI sur la surface mise à nu par les fissures entraînant une nouvelle perte de lithium cyclable (Figure 4-17).

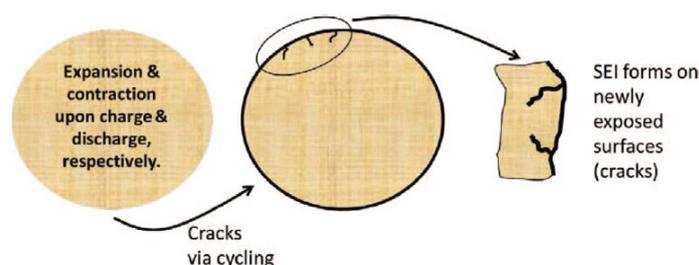


Figure 4-17. Illustration schématique de la perte de lithium cyclable causé par la formation d'une nouvelle SEI sur la surface mise à nu par les fissures en contact avec l'électrolyte. [DES12]

La perte de capacité de la batterie dQ est donc exprimée, en plus du lithium cyclable perdu par la croissance de la SEI sur la surface initiale, par la formation puis croissance de SEI supplémentaire sur la surface mise à nue par la fissuration de la matière active au fil des cycles N :

$$\frac{dQ}{dN} = \frac{dQ}{dN} \Big|_{\text{Croissance de la SEI sur la surface initiale}} + \frac{dQ}{dN} \Big|_{\text{Formation de SEI sur la surface mise à nue}} + \frac{dQ}{dtN} \Big|_{\text{Croissance de la nouvelle SEI sur la surface fissurée}}$$

Une contrainte tangentielle maximale est définie sous les hypothèses de cycles longs, dont la durée est supérieure au temps caractéristique de diffusion du lithium dans l'électrode négative ainsi que d'une composante radiale puisque seules les fissures en surface ne sont considérées. La contrainte tangentielle maximale sur une particule de rayon R soumise au courant I_{cell} est ainsi exprimée :

$$\sigma_{max}^{\theta} = -\frac{1}{45} \frac{E\Omega}{(1-\nu)FD} \frac{R^2 I_{cell}}{\varepsilon_n^s V} \quad \text{Eq. 88}$$

où E , ν et ε_n^s sont respectivement le module d'Young, le coefficient de Poisson, et la porosité de la matière active, Ω la fraction volumique molaire de la phase liquide, F la constante de Faraday, V le volume l'électrode négative et D le coefficient de diffusion dans la particule.

Afin de modéliser les fissures, la loi de Paris est utilisée où l'augmentation de la surface de fissuration a en fonction du nombre de cycle N est exprimée par l'équation :

$$\frac{da}{dN} = k(\sigma_{max}^{\theta} b \sqrt{\pi a})^m \quad \text{Eq. 89}$$

avec k , b et m constantes.

C.2. Mécanismes de perte de capacité d'électrode positive

D'après les résultats de la campagne expérimentale du Chapitre 3, une dégradation de l'électrode positive a été subie par les cellules C/NCO, et ce dans toutes les conditions de vieillissement. Dans l'optique de généraliser le modèle physique à cette technologie, ce mécanisme doit alors être intégré au modèle de façon à ce qu'il puisse prédire convenablement le vieillissement de ces cellules. On peut en effet constater sur la Figure 4-18 que le modèle ne parvient pas à simuler la perte de capacité de la BAT639 qui a perdu une importante quantité de capacité d'électrode positive. En revanche, la simulation est plus proche du vieillissement de la BAT628 qui a subi une plus faible dégradation de son électrode positive.

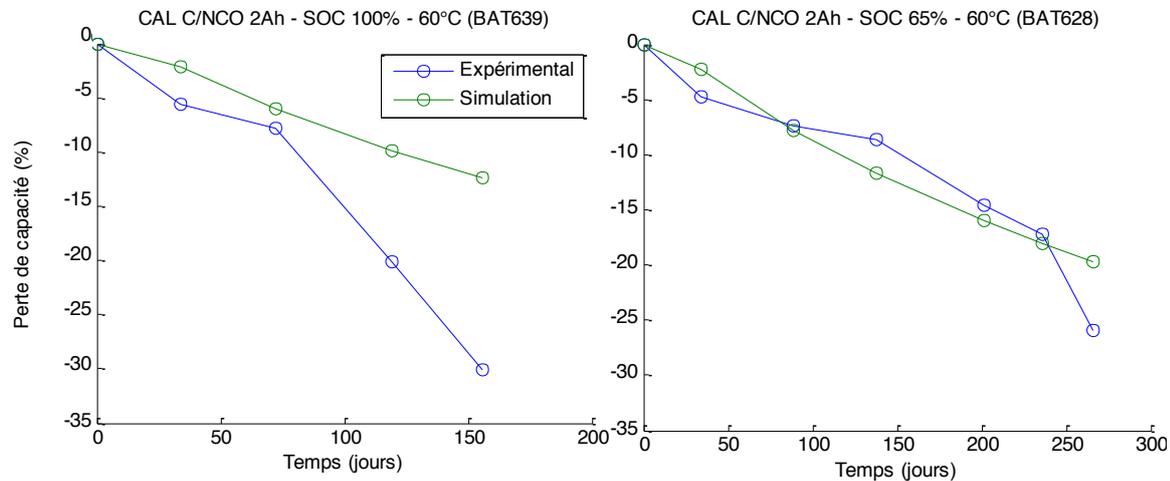


Figure 4-18. Simulation du vieillissement de cellule C/NCO avec le modèle électrochimique à SOC 100 % - 60 °C (a) et SOC 65 % - 60 °C.

Deux hypothèses sont suggérées pour expliquer l'origine de cette dégradation.

La première serait une décomposition de la matière active qui serait dissolue dans l'électrolyte. Ce phénomène a déjà été reporté dans le Chapitre 1 pour des cellules à oxydes 2D de chimie C/NMC dans lesquelles le manganèse dissous dans l'électrolyte migrerait jusqu'à l'électrode négative et aurait un rôle de catalyseur dans la croissance de la SEI [DEL13]. En revanche, les cellules testées dans la campagne étant de technologie C/NCO, elles sont dépourvues de manganèse. Bien que l'étude bibliographique du premier chapitre n'ait pas couvert spécifiquement cette technologie, il semblerait que plusieurs études aient montré une faible stabilité des électrodes LiCoO_2 , dont sont majoritairement composées les cellules C/NCO de la

4.C. Généralisation du modèle de vieillissement

thèse (de composition $\text{Co}_6\text{Ni}_{0.4}$), d'après les analyses ante-mortem du Chapitre 2. Cette perte de matière active pourrait alors se modéliser par une diminution de la « fraction volumique de matière active positive ε_p^s ». La matière ainsi « perdue » sera compensée par une augmentation de la « fraction volumique de la matière inerte ε_p^s ». Une loi de type Arrhenius dépendante du SOC et calibrée sur les essais de la campagne expérimentale permettrait de traduire cette évolution de ε_p^s .

Une deuxième hypothèse serait la modification de la structure du matériau d'électrode positive. Dans ce cas de figure, c'est la capacité (à proprement parlé) du matériau à contenir le lithium qui diminuerait avec le vieillissement. Le paramètre à faire varier serait alors la « concentration maximale en lithium de la phase solide de l'électrode positive $c_{p,max}^s$ ». Ici également, cette diminution pourrait être fonction d'une loi d'Arrhenius dépendante du SOC.

D. Conclusion

Ce chapitre a rendu compte de différents points clé de la thèse, portant sur la généralisation du modèle électrochimique à plusieurs chimies de batterie Li-ion.

La mise au point d'une méthodologie d'analyse de sensibilité de modèle physique a été abordée dans une première partie. L'objectif de cette analyse étant d'étudier l'influence de l'ensemble des 41 paramètres physiques du modèle, sur trois grandeurs de sortie simulées : la tension aux bornes, la température à la surface ainsi que la capacité de la batterie. L'analyse s'est alors décomposée en deux temps.

Une première analyse consistait en des simulations de décharges à quatre températures et cinq régimes de courant où, pour chacune des conditions, la valeur d'un paramètre variait selon dix valeurs prises sur une plage de variation définie au préalable. Les écarts de tension et de température externe de la batterie simulée par le modèle ont alors été traités de façon à donner au paramètre un critère de sensibilité allant de « très sensible » à « insensible ». Il s'est avéré que la plupart des paramètres impliqués dans l'expression du vieillissement sont ressortis insensibles de cette première analyse. Ceci s'explique par le caractère « statique » des simulations qui reproduisaient des décharges n'excédant pas plus de 4 h d'utilisation de la batterie. Ce court laps de temps n'était pas suffisant pour que les phénomènes de vieillissement aient une influence notable sur la sortie du modèle.

Ainsi, une deuxième série de simulations a été entreprise en ne considérant que ces paramètres de vieillissement. Le profil de sollicitation comportait cette fois-ci une phase de vieillissement calendaire de 80 jours à quatre différentes températures et états de charge, suivi d'une décharge à C/4 où était mesurée la capacité de la batterie ainsi vieillie. L'analyse de la perte de capacité suivant la valeur de chacun des paramètres a permis de quantifier l'influence de la variation de la valeur des paramètres sur la sortie du modèle. La même méthode que la première analyse a été suivie pour classer les paramètres selon leur critère de sensibilité.

Ces analyses ont ainsi permis de connaître les paramètres ayant une grande influence sur la sortie du modèle et qui nécessitent d'être mesurés ou identifiés avec attention. A l'inverse, les efforts mis à l'obtention des paramètres insensibles ou peu sensibles pourront être vus à la baisse, gagnant ainsi du temps lors du portage du modèle à d'autre chimie.

Par ailleurs, pour répondre à la problématique d'identification des paramètres qui ne peuvent pas être mesurés, une stratégie de calibration étape-par-étape a été définie à partir de ces analyses de sensibilité. En effet, un paramètre est plus justement identifié dans des conditions où il est le plus sensible. En utilisant ce principe, la stratégie est de se mettre dans des conditions où l'ensemble des paramètres à identifier sont peu sensibles. Ainsi, seuls les paramètres « très sensibles » ont encore relativement d'influence sur la sortie du modèle pour être correctement identifiés alors que la valeur des autres paramètres n'a pas d'influence sur le modèle. En se rapprochant des conditions où l'ensemble des paramètres sont sensibles, on peut de façon similaire identifier les paramètres « sensibles » pendant que les paramètres « peu sensibles » n'ont toujours que peu d'influence sur la sortie du modèle. Enfin, les paramètres restants pourront être identifiés dans les conditions où ils sont les plus sensibles alors que les autres paramètres précédents auront été correctement calibrés. Cette stratégie de calibration, généralisable à n'importe quel modèle physique, à l'avantage de réduire le nombre d'essais expérimentaux pour l'identification des paramètres tout en limitant l'influence des paramètres sur la sortie du modèle pendant que d'autres sont calibrés.

La fin de ce chapitre est consacrée à la généralisation du modèle électrochimique IFPEN à la technologie de batterie à oxydes 2D. Quelques équations du modèle ont dans un premier temps été modifiées de façon à améliorer les performances du modèle en vieillissement. Les paramètres mesurés lors de l'analyse antemortem rapportée dans le Chapitre 2 ont ensuite été renseignés dans le modèle électrochimique. Les paramètres non mesurables ont quant à eux été récupérés de la littérature. Le comportement nominal du

modèle sur cette technologie a ainsi pu être vérifié. En revanche, les résultats de la campagne expérimentale du Chapitre 3 ont mis en évidence un mécanisme de dégradation de l'électrode positive qui n'est pas pris en compte dans le modèle actuel. Deux mécanismes de dégradation d'électrode positive ont par conséquent été proposés, conjointement au mécanisme de dégradation d'électrode négative initialement envisagé. Les résultats des analyses post-mortem approfondies permettront par la suite de décider quel mécanisme sera intégré au modèle électrochimique de vieillissement.

Références du Chapitre 4

- [AUR00] D. Aurbach (2000) *J.Power Sources*, **89**, 206–218
- [AWA13] A. Awarke, S. Pischinger, J. Ogrzewalla (2013) *J.Electrochem.Soc.*, **160**, A172–A181
- [BRO05] M. Broussely, P. Biensan, F. Bonhomme, P. Blanchard *et al.* (2005) *J.Power Sources*, **146**, 90–96
- [CHR06] J. Christensen, J. Newman (2006) *J.Solid State Electrochem.*, **10**, 293–319
- [DEL13] C. Delacourt, A. Kwong, X. Liu, R. Qiao *et al.* (2013) *J.Electrochem.Soc.*, **160**, A1099–A1107
- [DES12] R. Deshpande, M. Verbrugge, Y. T. Cheng, J. Wang, P. Liu (2012) *J.Electrochem.Soc.*, **159**, A1730–A1738
- [ECK15] M. Ecker, Tran, T. K. D., P. Dechent, S. Kabitz *et al.* (2015) *J.Electrochem.Soc.*, **162**, A1836
- [FAN10] W. Fang, O. J. Kwon, C. Y. Wang (2010) *Int.J.Energy Res.*, **34**, 107–115
- [KAS12] M. Kassem, J. Bernard, R. Revel, S. Pélissier *et al.* (2012) *J.Power Sources*, **208**, 296–305
- [LIU14] L. Liu, J. Park, X. Lin, A. M. Sastry, W. Lu (2014) *J.Power Sources*, **268**, 482–490
- [MAR13] J. Marcicki, M. Canova, A. T. Conlisk, G. Rizzoni (2013) *J.Power Sources*, **237**, 310–324
- [MAR05] E. Markervich, G. Salitra, M. D. Levi, D. Aurbach (2005) *J.Power Sources*, **146**, 146–150
- [MUK14] A. Mukhopadhyay, B. W. Sheldon (2014) *Progress in Materials Science*, **63**, 58–116
- [NIN06] G. Ning, R. E. White, B. N. Popov (2006) *Electrochim. Acta*, **51**, 2012–2022
- [NIN04] Ning G., Popov B. N. (2004) *J.Electrochem.Soc.*, **151**, A1584–A1591
- [RAM07] Ramasamy R. P., Lee J. W., Popov B. N. (2007) *J.Power Sources*, **166**, 266–272
- [SAF11] M. Safari, C. Delacourt (2011) *J.Electrochem.Soc.*, **158**, A562–A571
- [SAF10a] M. Safari, M. Morcrette, A. Teyssot, C. Delacourt (2010) *J.Electrochem.Soc.*, **157**, A892–A898
- [SAF10b] M. Safari, M. Morcrette, A. Teyssot, C. Delacourt (2010) *J.Electrochem.Soc.*, **157**, A713–A720
- [SAW13] L. H. Saw, Y. Ye, A. A. O. Tay (2013) *Energ. Convers. Manage.*, **75**, 162–174
- [SET12] V. A. Sethuraman, N. van Winkle, D. P. Abraham, A. F. Bower, P. R. Guduru (2012) *J.Power Sources*, **206**, 334–342
- [SPO03] Spotnitz R. (2003) *J.Power Sources*, **113**, 72–80
- [VAZ14] J. Vazquez-Arenas, L. E. Gimenez, M. Fowler, T. Han, S. k. Chen (2014) *Energ. Convers. Manage.*, **87**, 472–482
- [VET05] J. Vetter, P. Novak, M. R. Wagner, C. Veit *et al.* (2005) *J.Power Sources*, **147**, 269–281
- [WIN98] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, P. Novák (1998) *Adv.Mater.*, **10**, 725–763
- [YAN08] J. Yan, B. J. Xia, Y. C. Su, X. Z. Zhou *et al.* (2008) *Electrochim. Acta*, **53**, 7069–7078
- [ZHA14] L. Zhang, C. Lyu, G. Hinds, L. Wang *et al.* (2014) *J.Electrochem.Soc.*, **161**, A762–A776
- [ZHA13] L. Zhang, C. Lyu, L. Wang, W. Luo, K. Ma (2013) *Chem. Eng. Trans.*, **33**, 943–948
- [ZHA07] Q. Zhang, R. E. White (2007) *J.Power Sources*, **173**, 990–997
- [ZHA08a] Q. Zhang, R. E. White (2008) *J.Power Sources*, **179**, 785–792
- [ZHA08b] Q. Zhang, R. E. White (2008) *J.Power Sources*, **179**, 793–798

Conclusion générale et perspectives

Cette thèse intitulée « Vieillessement des batteries Li-ion de traction : des mécanismes vers le vieillissement accéléré » a été menée à IFP Energies nouvelles en collaboration avec le Laboratoire d'Electromécanique de l'Université de Technologie de Compiègne, d'Octobre 2012 à Octobre 2015. L'objectif principal était d'améliorer la compréhension des mécanismes de vieillissement au sein des batteries Li-ion afin de mieux identifier leurs spécificités suivant les différents usages et technologies et de proposer, in fine, des modèles et outils de simulation pour rationaliser les campagnes expérimentales.

Un travail de recherche bibliographique relaté dans le premier chapitre s'est focalisé sur l'étude des mécanismes de vieillissement reportés dans la littérature. Les principaux mécanismes, dont la croissance de la SEI et la perte de matière active des électrodes, ont été identifiés. Leurs conséquences sur les performances de la batterie telles que la perte de capacité ou l'augmentation de la résistance ont permis de cibler des méthodes de caractérisation utiles au suivi du vieillissement pour la campagne expérimentale. Entre autres, une analyse originale de la tension différentielle d'une cellule a été proposée pour identifier pendant le vieillissement des mécanismes à l'origine de la perte de capacité.

La mise en place de cette campagne d'essais a fait l'objet du second chapitre. Les travaux visaient à caractériser une technologie de batterie Li-ion composée d'une électrode positive à oxydes 2D pour la modéliser. Le choix des cellules à oxydes 2D, dont les caractéristiques sont en adéquation avec une application véhicule, a été réfléchi en considérant les contraintes matérielles des équipements de test disponibles. Un premier plan d'expérience concernait l'étude de cellules de petite capacité (2 Ah) permettant de multiplier les essais et fournir suffisamment de données expérimentales. Ces données ont servi à calibrer le modèle électrochimique précédemment développé à IFPEN, et à le transposer à la nouvelle chimie à oxydes 2D. Des conditions de cyclage particulières ont été utilisées afin de favoriser d'autres mécanismes que la perte de lithium cyclable due à la croissance de la SEI. Le second plan d'expérience mettait en jeu des cellules de grande capacité de technologies C/(NiMnCo)O₂ (NMC) de 12 et 40 Ah et C/LiFePO₄ (LFP) de 20 Ah, de façon à valider le modèle physique de comportement électrothermique de batteries typiquement utilisées dans les packs batterie des véhicules électriques. Deux profils de puissance, respectivement représentatifs d'une sollicitation routière en mode hybride pure et d'une autre 100 % électrique, ont été définis à partir d'un simulateur véhicule d'architecture plug-in hybride. Un travail de dimensionnement d'un pack batterie virtuel a été entrepris de façon à transformer ces profils de puissance en des profils de courant à l'échelle d'une cellule. L'objectif était de solliciter les batteries considérées au maximum de leurs performances et de manière comparable. Ces sollicitations représentatives de différents usages routiers ont permis de collecter des données utiles à la validation du modèle physique.

L'exploitation des résultats de ces campagnes expérimentales a été relatée dans le troisième chapitre. L'analyse physico-chimique des cellules à oxydes 2D de 2 Ah approvisionnées a révélé une composition différente de celle des batteries de haute capacité. Bien que composées d'une électrode positive à oxydes 2D, elles sont dépourvues de manganèse, et correspondent en réalité à la technologie C/(NiCo)O₂ (NCO). Le suivi des pertes de capacité et de l'évolution de la résistance des cellules a fait l'objet d'un premier niveau de traitement, permettant de discerner les grandes tendances du vieillissement. Les cellules vieilles en calendrier à haute température et à haut état de charge ont subi le plus de dégradations, avec en particulier un gonflement important des cellules vieilles à 60 °C. Ce phénomène, également observé sur des cellules C/LFP de 20 Ah (perte de capacité > 20 %) semble être provoqué par un dégagement gazeux, probablement lié à la décomposition du solvant. L'analyse des résultats a été étayée par le traitement de la tension différentielle, qui a permis d'identifier les pertes de capacité de chacune des électrodes responsables de la perte de capacité globale de la cellule, jusqu'à présent mesurables après démontage destructif. Il en est ressorti que les cellules C/NCO testées perdaient une quantité importante de capacité d'électrode positive. Ces résultats ont été confirmés par un démontage post-mortem de certaines cellules. L'outil d'analyse de

tension différentielle développé a donc permis d'identifier avec succès la dégradation de l'électrode positive, sans avoir eu besoin de démonter chacune des cellules pour en analyser les électrodes. D'après l'étude bibliographique des mécanismes de vieillissement du Chapitre 1, cette perte de capacité d'électrode positive peut provenir d'une dissolution de la matière active positive. En revanche, l'étude bibliographique des batteries à oxydes 2D s'est focalisée sur la chimie C/NMC et non C/NCO. Il est donc possible que cette perte de matière active positive puisse provenir d'un autre mécanisme tel qu'un changement de phase. A ce stade de vieillissement, en revanche, aucune perte de matière active de l'électrode négative pour la chimie C/NCO n'a été détectée. Un tel mécanisme ne permettrait donc pas d'améliorer les prédictions du modèle pour cette technologie de batteries Li-ion et n'a par conséquent pas été intégré au modèle. Néanmoins, des pistes pour intégrer un tel mécanisme au modèle sont proposées sur la base de la littérature.

Toujours dans l'optique d'améliorer le modèle électrochimique de vieillissement, une routine visant à analyser sa sensibilité a été développée et détaillée dans le Chapitre 4. L'objectif de cette analyse était de mieux comprendre l'influence de chacun des paramètres du modèle. En effet, puisqu'il s'agit d'un modèle électrochimique, une quarantaine de paramètres physiques doivent être renseignés. Connaître la sensibilité de chacun permet de jauger la précision nécessaire lors de la détermination du paramètre. Une méthodologie d'analyse de sensibilité a donc été mise au point, mettant en jeu plus de 8 000 simulations de décharge à différentes températures et régimes de courant, de façon à étudier l'influence de la variation de chacun des 41 paramètres physiques sur la sortie du modèle. Le traitement des résultats de cette analyse a permis d'identifier les paramètres critiques, dont la plupart sont liés à l'électrode négative, ayant une forte influence sur le modèle et qui nécessitent d'être calibrés avec attention. Il est également ressorti une faible sensibilité de l'ensemble des paramètres impliqués dans les phénomènes de vieillissement, due au fait que l'étude se basait sur de courtes décharges durant lesquelles l'expression du vieillissement était trop faible. Un nouveau profil d'analyse de sensibilité a par conséquent été défini, comportant une phase de vieillissement calendaire à différentes températures et états de charge, de manière à faire vieillir la cellule simulée et étudier la sensibilité des paramètres de vieillissement. Les résultats concluants ont permis de classer suivant quatre critères, de « très sensible » à « insensible », l'ensemble des paramètres physiques étudiés. Tous les paramètres ne sont pas mesurables et dépendent soit de valeurs provenant de la littérature, soit de valeurs identifiées par des algorithmes d'optimisation, basés sur des données expérimentales. Puisque de nombreux paramètres doivent être optimisés en même temps, le risque de solution correspondant à des minimums locaux est important. Pour pallier ce problème, une stratégie de calibration en plusieurs étapes a été définie reposant sur la sensibilité de chacun des paramètres. L'objectif étant de rendre insensible la majorité des paramètres, de façon à ce qu'ils n'aient pas ou peu d'influence sur la sortie du modèle, pendant que d'autres sont identifiés. Au final, une nouvelle calibration des paramètres nominaux du modèle en suivant cette stratégie a donné de meilleurs résultats en termes de simulation par comparaison à l'expérience. Ce travail a par ailleurs fait l'objet d'un article soumis dans une revue scientifique et de deux communications à des congrès internationaux.

Au final, bien que les travaux de cette thèse n'aient pas conduit à l'ajout d'un nouveau mécanisme de vieillissement au modèle électrochimique développé à IFPEN, ils ont permis d'une part de généraliser le modèle physique de comportement à la technologie C/NCO, d'autre part de mettre en place une méthodologie de calibration basée sur la sensibilité des paramètres, et enfin, de développer et valider un outil performant d'étude non destructive des mécanismes de vieillissement des cellules. Ainsi, la campagne d'essais sur la chimie à oxydes 2D, bien que différente de la technologie initialement prévue, a mis en évidence un mécanisme de perte de capacité de l'électrode positive, que l'outil d'identification avait détecté par l'analyse des données de check-up.

Cette méthodologie de calibration, et cet outil d'analyse pourront être largement exploités dans les futurs travaux de modélisation d'IFPEN en particulier. Une première perspective serait d'appliquer cette méthodologie à la calibration des paramètres de vieillissement du modèle C/LFP, qui ont jusqu'à présent été identifiés sans méthode générique. La stratégie d'identification pourrait également être compilée en un outil permettant de faciliter son application à n'importe quel modèle physique.

L'outil de traitement de la tension différentielle, très prometteur, pourra également être amélioré en prenant notamment en compte l'effet de l'augmentation de la résistance durant le vieillissement qui induit une capacité apparente plus faible du fait des importantes surtensions. Il serait également envisageable d'automatiser les recherches de combinaisons de perte de matière active et perte de lithium cyclable par des algorithmes d'optimisation.

La poursuite du démontage des cellules et leur analyse post-mortem permettra d'apprendre davantage sur le mécanisme de perte de matière active positive à intégrer au modèle. Deux pistes de mécanismes sont à considérer. L'une repose sur la dissolution de l'électrode positive qui résulterait en une fraction volumique de matière active (ε_p^s) qui diminuerait. L'autre option serait un changement de phases du matériau, qui induirait une diminution de la concentration maximale en lithium de l'électrode positive ($c_{max,p}^s$). Ces phénomènes peuvent être a priori intégrés au modèle par une loi dépendante du SOC et de la température (de type Arrhenius) et calibrée sur les essais expérimentaux de la thèse.

La spécification de protocoles de vieillissement accéléré peut d'ores et déjà être envisagée sur la base du modèle physique généralisé et calibré selon la méthode de calibration générique proposée dans cette thèse. Les ajouts à venir de nouveaux mécanismes de vieillissement propres à chaque chimie complèteront cette démarche.