



HAL
open science

Détermination in-situ de l'état de santé de batteries lithium-ion pour un véhicule électrique

Elie Riviere

► **To cite this version:**

Elie Riviere. Détermination in-situ de l'état de santé de batteries lithium-ion pour un véhicule électrique. Energie électrique. Université Grenoble Alpes, 2016. Français. NNT : 2016GREAI048 . tel-01555463

HAL Id: tel-01555463

<https://theses.hal.science/tel-01555463v1>

Submitted on 4 Jul 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

**préparée dans le cadre d'une thèse CIFRE entre la
Communauté Université Grenoble Alpes, l'Université
Claude Bernard Lyon 1 et l'entreprise EVE System**

Spécialité : **Mécanique des fluides, Energétique, Procédés**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par :

Elie RIVIERE

Thèse dirigée par **Yann BULTEL** et codirigée par **Pascal VENET**

préparée au sein des **Laboratoires LEPMI et Ampère**

dans l'**École Doctorale Ingénierie - Matériaux, Mécanique,
Environnement, Energétique, Procédés, Production**

Détermination in-situ de l'état de santé de batteries lithium-ion pour un véhicule électrique

Thèse soutenue publiquement le **29 novembre 2016**
devant le jury composé de :

M. Christophe FORGEZ

Professeur des Universités – Université Technologique de Compiègne, Rapporteur

M. Serge PELISSIER

Chargé de Recherche – IFSTTAR, Rapporteur

M. Philippe DESPREZ

Ingénieur de Recherche - SAFT, Examineur

Mme Valérie SAUVANT-MOYNOT

Chargée de Recherche – IFP Energies nouvelles, Examinatrice

M. Jean-Michel VINASSA

Professeur des Universités – Institut National Polytechnique de Bordeaux,
Examineur, Président

M. Yann BULTEL

Professeur des Universités – Université Grenoble Alpes, Directeur de thèse

M. Pascal VENET

Professeur des Universités – Université Lyon 1, Co-directeur de thèse

M. Ali SARI

Maître de Conférences – Université Lyon 1, Encadrant

M. Frédéric MENIERE

EVE System, Responsable industriel, Invité



Remerciements

Je remercie en premier lieu les membres du jury qui ont volontiers accepté d'évaluer ce travail et tout particulièrement les deux rapporteurs Christophe Forgez et Serge Pélissier. M. Pélissier ayant montré, dès nos premières entrevues dans le cadre de l'axe de recherche commun entre le Laboratoire Ampère et l'IFSTTAR, un grand intérêt pour mes travaux, c'est tout naturellement et avec plaisir que j'ai pu lui proposer de les rapporter.

Je tiens ensuite à remercier chaleureusement mes trois encadrants universitaires, Yann Bultel et Pascal Venet pour la codirection et Ali Sari pour l'encadrement supplémentaire. Yann qui a immédiatement répondu à ma demande d'encadrement de thèse au moment du montage de cette CIFRE, ainsi que Pascal et Ali qui m'ont proposé un co-encadrement scientifique peu de temps après, lorsque j'ai cherché un laboratoire capable de m'aider à mener à bien les essais nécessaires pour ces travaux. La patience de Yann pour initier l'électronicien que je suis à l'électrochimie m'a été extrêmement précieuse. La rigueur de Pascal m'a permis, entre autres, de mener à bien les essais de vieillissement et de ne pas avoir de grosse déconvenue expérimentale durant les travaux. Elle a également fortement participé à la qualité scientifique de ce manuscrit. Enfin, la force de proposition (et d'insistance !) d'Ali m'a mené de nombreuses fois à explorer des pistes auxquelles je ne croyais pas et qui se sont finalement avérées prolifiques. Un grand merci à tous les trois pour votre encadrement à la fois libre et attentif qui a permis à cette thèse de se dérouler sans aucun contretemps important et qui a également amplement contribué à mon évolution d'ingénieur vers ingénieur-chercheur.

Je remercie également grandement l'entreprise EVE System pour l'intérêt porté, dès ma recherche de projet de fin d'études, à mon envie de poursuivre par une thèse. L'enchaînement du stage, de la demande de financement CIFRE et de la poursuite en thèse n'aurait pas pu mieux se dérouler ! Merci en particulier à Frédéric Ménière qui a su dans un premier temps m'aider à monter le dossier de demande de CIFRE en m'initiant rapidement et efficacement aux problématiques de vieillissement des batteries dans le domaine du véhicule électrique et dans un second temps me fournir un encadrement industriel des plus efficaces et concrets, contribuant de façon importante à l'orientation des recherches vers des solutions intégrant de fortes contraintes pratiques. Merci Frédéric pour tes efforts de compréhension lorsque je t'exposais les prémices de mes recherches manquant encore de clarté !

Je dois également d'énormes remerciements à toute l'équipe d'EVE System pour sa bonne humeur permanente, ainsi que l'ambiance studieuse et néanmoins décontractée qui règne dans l'entreprise. Merci à Frédéric, Franck, Guillaume, Gilles et Maxime pour votre participation à divers niveaux dans mes travaux, allant de l'aide au développement logiciel ou électronique des plateformes d'essais jusqu'à l'assemblage mécanique de l'interface avec les bancs de puissance du laboratoire Ampère. Vous avez su m'apporter beaucoup d'expérience pratique, absente à la sortie du cycle ingénieur. Merci aussi à Nathalie pour le suivi parfait du dossier avec l'ANRT et ton soutien général.

Il est également important que je remercie mes encadrants universitaires et industriels pour la collaboration efficace qui a eu lieu lors de cette thèse, tenant en permanence compte des besoins et contraintes de chacune des parties.

Merci également à tous mes collègues doctorants ou fraîchement docteurs du laboratoire Ampère. Vous avez su me plonger dans le monde de la recherche universitaire lors de mes passages au laboratoire et me faire une place dans votre équipe malgré mes allées et venues entre l'entreprise et le laboratoire. Je remercie particulièrement Aurélien et Ronan pour l'aide précieuse qu'ils ont su me fournir en début de thèse concernant l'utilisation et les caprices connus du banc de cyclage. Vous m'avez sans doute évité de belles migraines ! Je remercie également Seïma pour son expérience (précieuse !) en tant que doctorante sous la direction de Pascal et son soutien durant les longues et répétitives phases de caractérisation de mes cellules.

Pour finir, mes plus tendres remerciements vont à ma compagne, Mathilde, qui n'a cessé de m'encourager tout au long de ce travail, m'a apporté beaucoup de courage et d'énergie, et m'a toujours pardonné mes soirées en tête-à-tête avec mes chères batteries au laboratoire Ampère. Tu as toujours accueilli avec enthousiasme mes projets les plus fous, y compris le remplacement des autoroutes par des routes nationales et des recharges rapides pour goûter au plaisir de rouler électrique ! Je remercie également tout le reste de ma famille qui a accueilli cette poursuite d'études avec joie.

Titre

Détermination in-situ de l'état de santé de batteries lithium-ion pour un véhicule électrique.

Résumé

Les estimations précises des états de charge (« State of Charge » - SoC) et de santé (« State of Health » - SoH) des batteries au lithium sont un point crucial lors d'une utilisation industrielle de celles-ci. Ces estimations permettent d'améliorer la fiabilité et la robustesse des équipements embarquant ces batteries. Cette thèse CIFRE est consacrée à la recherche d'algorithmes de détermination de l'état de santé de batteries lithium-ion, en particulier de chimies Lithium Fer Phosphate (LFP) et Lithium Manganèse Oxyde (LMO).

Les recherches ont été orientées vers des solutions de détermination du SoH directement embarquables dans les calculateurs des véhicules électriques. Des contraintes fortes de coût et de robustesse constituent ainsi le fil directeur des travaux.

Or, si la littérature actuelle propose différentes solutions de détermination du SoH, celles embarquées ou embarquables sont encore peu étudiées. Cette thèse présente donc une importante revue bibliographique des différentes méthodes d'estimation du SoH existantes, qu'elles soient embarquables ou non. Le fonctionnement détaillé ainsi que les mécanismes de vieillissement d'une batterie lithium-ion sont également explicités.

Une partie majoritaire des travaux est consacrée à l'utilisation de l'analyse incrémentale de la capacité (« Incremental Capacity Analysis » - ICA) en conditions réelles, c'est-à-dire avec les niveaux de courant présents lors d'un profil de mission classique d'un véhicule électrique, avec les mesures disponibles sur un BMS (« Battery Management System ») industriel et avec les contraintes de robustesses associées, notamment une gamme étendue de température de fonctionnement. L'utilisation de l'ICA pour déterminer la capacité résiduelle de la batterie est mise en œuvre de façon totalement innovante et permet d'obtenir une grande robustesse aux variations des conditions d'utilisation de la batterie.

Une seconde méthode est, elle, dédiée à la chimie LMO et exploite le fait que le potentiel aux bornes de la batterie soit représentatif de son état de charge. Un compteur coulométrique partiel est ainsi proposé, intégrant une gestion dynamique des bornes d'intégration en fonction de l'état de la batterie.

A l'issue des travaux, une méthode complète et précise de détermination du SoH est disponible pour chacune des chimies LFP et LMO. La détermination de la capacité résiduelle de ces deux familles de batteries est ainsi possible à 4 % près.

Mots clés

Batterie lithium-ion ; Accumulateur ; Etat de santé ; SoH ; Capacité résiduelle ; Analyse Incrémentale de la Capacité ; ICA ; Compteur coulométrique ; Vieillissement accéléré ; Vieillissement en cyclage ; Vieillissement calendaire ; Véhicule électrique ; Lithium Fer Phosphate ; LFP ; Lithium Manganèse Oxyde ; LMO ; Algorithme embarqué ; Système de gestion de batterie ; BMS.

Intitulés et adresses des laboratoires / Laboratories names and addresses

Laboratoire LEPMI, UMR CNRS 5279
Université Grenoble Alpes
Bâtiment Recherche Phelma Campus
1130, rue de La Piscine
38402 Saint Martin d'Hères Cedex, France
<http://lepmi.grenoble-inp.fr/>

Laboratoire AMPERE, UMR CNRS 5005
Université Claude Bernard Lyon 1, Université de
Lyon
43, boulevard du 11 Novembre 1918
69622 Villeurbanne Cedex, France
<http://www.ampere-lab.fr/>

Intitulé et adresse de l'entreprise / Company name and address

EVE System

Parc de la Ronze
56, chemin des érables
69440 Taluyers, France
<http://www.eve-system.com/>

Title

In-situ lithium-ion battery state of health estimation for electric vehicle.

Abstract

Accurate lithium-ion battery State of Charge (SoC) and State of Health (SoH) estimations are nowadays a crucial point, especially when considering an industrial use. These estimations enable to improve robustness and reliability of hardware using such batteries. This thesis focuses on researching lithium-ion batteries state of health estimators, in particular considering Lithium Iron Phosphate (LFP) and Lithium Manganese Oxide (LMO) chemistries.

Researches have been targeted towards SoH estimators straight embeddable into electric vehicles (EV) computers. Cost and reliability constraints are thus the main guideline for this work.

Although existing literature offers various SoH estimators, those who are embedded or embeddable are still little studied. A complete literature review about SoH estimators, embedded or not, is therefore proposed. Lithium-ion batteries detailed operation and ageing mechanisms are also presented.

The main part of this work is dedicated to Incremental Capacity Analysis (ICA) use with electric vehicle constraints, such as current levels available with a typical EV mission profile or existing measurements on the Battery Management System (BMS). Incremental Capacity Analysis is implemented in an innovative way and leads to a remaining capacity estimator with a high robustness to conditions of use variations, including an extended temperature range.

A second method, dedicated to LMO chemistry, take advantage of the fact that the battery potential is representative of its state of charge. Partial Coulomb counting is thus performed, with a dynamic management of integration limits, depending on the battery state.

Outcomes of this work are two complete and accurate SoH estimators, one for each chemistry, leading to a remaining capacity estimation accurate within 4 %.

Key-words

Lithium-ion battery; State of Health; SoH; Remaining capacity; Incremental Capacity Analysis; ICA; Coulomb counting; Accelerated ageing; Cycling ageing; Calendar ageing; Electric vehicle; Lithium iron phosphate; LFP; Lithium Manganese Oxide; LMO; Embedded algorithm; Battery Management System; BMS.

Table des matières

REMERCIEMENTS	3
RESUMES	5
TABLE DES ABREVIATIONS	13
INTRODUCTION GENERALE	14
CHAPITRE 1 : LES ACCUMULATEURS AU LITHIUM : PRESENTATION, FONCTIONNEMENT ET VIEILLISSEMENT	17
1.1 DESCRIPTION D'UN ACCUMULATEUR.....	18
1.1.1 Constitution d'un accumulateur.....	18
1.1.2 Principe de fonctionnement électrochimique.....	19
1.1.3 Packaging.....	19
1.1.3.1 Cellule cylindrique.....	19
1.1.3.2 Cellule bouton.....	20
1.1.3.3 Cellule prismatique.....	20
1.1.3.4 Cellule sacoche.....	20
1.2 DEFINITIONS ET VOCABULAIRE	20
1.2.1 Caractéristiques d'une cellule	20
1.2.1.1 Capacité.....	20
1.2.1.2 Force électromotrice.....	20
1.2.1.3 Résistance / impédance interne.....	21
1.2.1.4 Tension.....	21
1.2.1.5 Densités massique et volumique d'énergie/de puissance.....	21
1.2.2 Etat d'une cellule.....	22
1.2.2.1 SoH.....	22
1.2.2.2 SoC et DoD.....	22
1.2.3 Divers	22
1.2.3.1 Cellule, module, pack.....	22
1.2.3.2 BMS.....	23
1.2.3.3 Régime.....	24
1.3 LES DIFFERENTES FAMILLES D'ACCUMULATEURS	24
1.3.1 Primaire / secondaire.....	24
1.3.2 Différentes chimies	24
1.3.2.1 Retour d'expérience industriel sur l'évolution des batteries de traction.....	25
1.4 FONCTIONNEMENT D'UNE BATTERIE LITHIUM	26
1.4.1 Différents types de batterie lithium	26
1.4.1.1 Electrode négative.....	26
1.4.1.2 Electrode positive.....	28
1.4.1.3 Electrolyte.....	35
1.4.1.4 Séparateur.....	35

1.4.1.5	Collecteur [9]	36
1.4.2	Fonctionnement en décharge	36
1.4.3	Fonctionnement en charge	37
1.5	MECANISMES DE VIEILLISSEMENT	38
1.5.1	Vieillissement à l'électrode négative	38
1.5.1.1	Formation de films surfaciques	38
1.5.1.2	Changements structurels	40
1.5.1.3	Changements mécaniques	40
1.5.1.4	Synthèse	41
1.5.2	Vieillissement à l'électrode positive	41
1.5.2.1	Formation de films surfaciques	41
1.5.2.2	Changements structurels	42
1.5.2.3	Changements mécaniques	42
1.5.2.4	Synthèse	43
1.6	METHODES D'ESTIMATION DE L'ETAT DE SANTE D'UNE BATTERIE LITHIUM	44
1.6.1	Définition du SoH	44
1.6.2	Méthodes basées sur l'utilisation d'un modèle	45
1.6.2.1	Modélisation électrique d'une cellule	45
1.6.2.2	Mesure directe de la résistance série	47
1.6.2.3	Spectroscopie d'impédance électrochimique	47
1.6.2.4	Estimation dynamique des paramètres d'un modèle équivalent	49
1.6.2.5	Identification des paramètres de l'équation modélisant la courbe de charge	50
1.6.3	Méthodes sans utilisation d'un modèle équivalent	51
1.6.3.1	Compteur coulométrique	51
1.6.3.2	Analyse de la courbe de tension cellule en fonction du SoC	52
1.6.4	Tableau récapitulatif	54
CHAPITRE 2 : PROTOCOLE DE VIEILLISSEMENT ACCELERE : MISE EN ŒUVRE ET RESULTATS		56
2.1	PRESENTATION DU BESOIN	57
2.1.1	Démarche suivie au cours de l'étude	57
2.1.2	Présentation des cellules utilisées	57
2.1.3	Accélération du vieillissement	58
2.1.4	Production attendue à l'issue du vieillissement accéléré	59
2.1.4.1	Cellules dans différents états de santé	59
2.1.4.2	Enregistrements durant le vieillissement accéléré	60
2.1.4.3	Caractérisations périodiques	60
2.2	MISE EN PLACE PRATIQUE DU VIEILLISSEMENT ACCELERE	61
2.2.1	Matériel utilisé	61
2.2.1.1	Bancs de puissance	61
2.2.1.2	Enceintes climatiques	61

2.2.1.3	BMS industriel.....	62
2.2.2	Raccordement électrique des cellules	62
2.2.3	Développement logiciel.....	65
2.2.4	Description des vieillissements effectués	66
2.2.4.1	Vieillissement en cyclage.....	66
2.2.4.2	Vieillissement calendaire.....	69
2.2.5	Protocole de caractérisation complète des cellules	69
2.3	RESULTATS DES VIEILLISSEMENTS ACCELERES.....	70
2.3.1	Vieillissement en cyclage.....	70
2.3.1.1	Cellules LFP1 – Vieillissement à 50 °C.....	70
2.3.1.2	Cellules LFP1 – Vieillissement à 25 °C.....	71
2.3.1.3	Cellules LFP2 – Vieillissement à 50 °C.....	72
2.3.1.4	Cellules LMO1 – Vieillissement à 50 °C.....	74
2.3.2	Vieillissement en calendaire	75
2.3.3	Conclusion sur les vieillissements accélérés	76
CHAPITRE 3 : DEVELOPPEMENT D'UN ESTIMATEUR DE SOH EMBARQUE POUR UN BMS INDUSTRIEL : METHODES BASEES SUR L'EXPLOITATION DIRECTE DE LA TENSION CELLULE DURANT LA CHARGE .		77
3.1	ENJEUX ET PROBLEMATIQUES POUR UN ESTIMATEUR DE SOH EN LIGNE.....	78
3.2	COMPTEUR COULOMETRIQUE PARTIEL	79
3.2.1	Principe et restrictions.....	79
3.2.2	Application brute et observations préliminaires sur les cellules LMO1	81
3.2.3	Evolution de la courbe OCV du LMO en fonction de l'état de santé.....	82
3.2.3.1	Observations	82
3.2.3.2	Explications théoriques de la déformation de la courbe OCV.....	84
3.2.4	Recherche d'un algorithme robuste aux variations de la courbe OCV	86
3.2.4.1	Méthode	86
3.2.4.2	Résultats d'estimation	88
3.2.5	Recherche d'un algorithme fonctionnel sur un pack batterie complet.....	89
3.2.5.1	Problématique.....	89
3.2.5.2	Test d'une méthode adaptée au pack batterie complet	89
3.2.5.3	Résultats et conclusion	90
3.3	ANALYSE DE LA COURBE DE CHARGE	92
3.3.1	Identification de la courbe de charge.....	92
3.3.1.1	Méthode	92
3.3.1.2	Résultats d'estimation : première approche	95
3.3.1.3	Adaptation de l'algorithme aux conditions réelles.....	97
3.3.1.4	Conclusion.....	97
3.3.2	Analyse du coude de fin de charge	98
3.4	CONCLUSION	99

CHAPITRE 4 : DEVELOPPEMENT D'UN ESTIMATEUR DE SOH EMBARQUE POUR UN BMS INDUSTRIEL : METHODES BASEES SUR L'ICA.....	100
4.1 PRINCIPE DETAILLE DE L'ICA.....	101
4.1.1 Construction de l'ICA.....	101
4.1.2 Explications électrochimiques de la forme d'une courbe d'ICA pour une cellule LFP.....	103
4.1.3 Etat de l'art à propos de l'ICA embarquée.....	104
4.2 RECHERCHE D'UN ESTIMATEUR DE SOH BASE SUR L'ICA POUR LES CELLULES LFP2.....	105
4.2.1 Calcul de l'ICA sur des cellules ayant subies des cycles de vieillissement accéléré.....	105
4.2.2 Développement d'un estimateur de capacité à partir des observations faites dans un cas idéal (température, courant et profondeur de décharge fixes).....	106
4.2.2.1 Détection dynamique des bornes d'intégration.....	109
4.2.2.2 Filtre de Butterworth passe bas.....	109
4.2.2.3 Utilisation de l'ICA pour déterminer la capacité résiduelle d'une cellule.....	111
4.2.3 Adaptation de l'estimateur de capacité aux conditions réelles : prise en compte de la profondeur de décharge.....	112
4.2.3.1 Effets de la profondeur de décharge sur l'ICA.....	112
4.2.3.2 Charge avec pause.....	114
4.2.3.3 Comparaison de différents estimateurs de SoH issus des courbes d'ICA.....	116
4.2.4 Adaptation de l'estimateur de capacité aux conditions réelles : prise en compte du régime de charge.....	118
4.2.4.1 Effet du régime de charge sur l'ICA.....	118
4.2.4.2 Modélisation de cet effet.....	120
4.2.4.3 Résultats d'estimation du SoH.....	120
4.2.5 Adaptation de l'estimateur de capacité aux conditions réelles : prise en compte de la température.....	121
4.2.5.1 Effet de la température sur l'ICA.....	121
4.2.5.2 Modélisation de cet effet.....	122
4.2.5.3 Résultats d'estimation du SoH.....	122
4.2.6 Conclusion concernant l'ICA sur les cellules LFP2.....	123
4.3 APPLICATION ET ADAPTATION DE L'ESTIMATEUR DE SOH BASE SUR L'ICA AUX CELLULES LFP1.....	123
4.3.1 Application de l'algorithme des charges avec pauses.....	123
4.3.2 Prise en compte de la température.....	124
4.3.3 Etude d'une loi commune aux cellules LFP1 et LFP2.....	125
4.3.3.1 Observations et résultats à 25 °C.....	126
4.3.3.2 Prise en compte de la température.....	126
4.4 APPLICATION ET ADAPTATION DE L'ESTIMATEUR DE SOH BASE SUR L'ICA AUX CELLULES LMO1.....	127
4.4.1 Bibliographie.....	127
4.4.2 Observation de l'ICA des cellules LMO1.....	127
4.4.3 Utilisation de l'ICA comme estimateur du SoH.....	128
4.4.3.1 Intégration de l'aire sous l'ICA.....	128

4.4.3.2	<i>Recherche d'un nouvel estimateur de capacité basé sur l'ICA.....</i>	<i>129</i>
4.4.3.3	<i>Résultats sur les cycles à 100 % de DoD et à 50 °C.....</i>	<i>130</i>
4.4.3.4	<i>Résultats sur des cycles de charge partiels.....</i>	<i>131</i>
4.4.3.5	<i>Conclusion et comparaison de l'ICA avec la méthode du compteur coulométrique partiel.....</i>	<i>132</i>
4.5	CONCLUSION A PROPOS DE L'ICA.....	132
	CONCLUSION GENERALE.....	133
	BIBLIOGRAPHIE.....	139
	TABLE DES FIGURES.....	145
	TABLE DES TABLEAUX	148

Table des abréviations

Abréviation	Signification	Traduction
BMS	Battery Management System	Système de supervision de batterie
BoL	Beginning of Life	Début de vie
CAN	Controller Area Network	Bus de communication très utilisé dans l'industrie automobile
CC	Constant Current	Courant constant
CTN	Coefficient de Température Négatif	
CV	Constant Voltage	Tension constante
d.d.p.	différence de potentiel	
DoD	Depth of Discharge	Profondeur de décharge
DVA	Differential Voltage Analysis	Analyse différentielle de la tension
EoC	End of Charge	Fin de charge
EoD	End of Discharge	Fin de décharge
EoL	End of Life	Fin de vie
ESH	Electrode Standard à Hydrogène	
ESR	Equivalent Series Resistance	Résistance série équivalente
f.é.m	Force électro-motrice	
ICA	Incremental Capacity Analysis	Analyse incrémentale de la capacité
LAM	Loss of Active Material	Perte de matériau actif
LLI	Loss of Lithium Inventory	Perte de lithium actif
SEI	Solid / Electrolyte Interface	Interface solide / électrolyte
SoC	State of Charge	Etat de charge
SoH	State of Health	Etat de Santé
SVM	Support Vector Machine	Machine à vecteurs de support
VE	Véhicule Electrique	
VEH	Véhicule Electrique Hybride	

Introduction générale

La réduction de la consommation énergétique globale de notre société est au cœur de tous les débats actuels. Elle peut être vue à des fins de limitation des rejets de polluants, comme lors de la dernière conférence sur le climat à Paris en 2015 (COP21) ayant abouti à un accord fixant pour objectif la limitation du réchauffement climatique à 2°C d'ici 2100. Elle peut également être perçue comme le besoin de ne pas venir à bout de nos ressources d'énergie non renouvelables (fossiles essentiellement) et donc d'être capable de consommer moins. Dans ce contexte-là, le véhicule électrique intervient à deux niveaux. Il permet d'exploiter des sources d'énergies renouvelables (ce n'est pas forcément le cas, notamment lorsque l'énergie électrique utilisée est d'origine nucléaire ou issue du charbon, mais il est possible de rouler à partir d'énergie renouvelable, à l'inverse d'une très grande majorité des véhicules à moteur à combustion) et profite par ailleurs d'un rendement énergétique bien meilleur que les moteurs thermiques (de l'ordre de 30 % au mieux pour ces derniers (cycle extra-urbain) contre 75 % au pire pour une chaîne de traction électrique (cycle urbain) [1]). Ainsi, même si l'argument « zéro émission » avancé par les constructeurs automobiles à propos de leurs véhicules électriques peut être controversé, il n'en reste pas moins que l'excellent rendement intrinsèque de ceux-ci ne peut que permettre de réduire significativement l'émission de polluants.

Cette thèse intervient dans un contexte de forte croissance du marché des véhicules électriques : en 2015, les ventes de voitures particulières et utilitaires électriques ont progressé de 64 % en France (par rapport à 2014 [2]) permettant, début 2016, à la proportion de ceux-ci dans la flotte française de passer la barre du 1 % [3]. Tous les grands constructeurs automobiles ont aujourd'hui au moins un véhicule électrique à leurs catalogues, ne serait-ce que pour diminuer l'empreinte écologique moyenne de leurs gammes. Ce décollage des ventes, et donc des volumes de productions, est nécessaire pour permettre une réduction des coûts et ainsi lever un des deux verrous principaux présents lors du choix d'un nouveau véhicule. Le second verrou est lié à l'autonomie encore limitée des véhicules électriques. Ce verrou se lève au fur et à mesure des progrès technologiques (le rapport énergie embarquée par unité de volume et de masse augmente) mais surtout, là encore, au fur et à mesure des réductions du coût de production des batteries, ce qui permet d'augmenter leurs tailles et donc l'autonomie des véhicules.

Pour une technologie de batterie donnée, l'augmentation de la quantité d'énergie embarquée n'est pas la seule solution pour accroître l'autonomie d'un véhicule. Une amélioration de la connaissance précise et fiable de l'état permanent de la batterie peut permettre également de diminuer les marges de sécurité et ainsi d'augmenter la part réellement utilisée de cette batterie. En effet, afin de prévenir toute panne sèche inopinée du véhicule, des marges conséquentes sont utilisées. Par exemple, il va être indiqué au conducteur qu'il reste 5 % de capacité dans sa batterie alors que le suivi réel de celle-ci indique qu'il reste 15 % (chiffres donnés ici à titre purement indicatif). Ces 10 % permettent de pallier les imprécisions de calculs et les erreurs d'estimations. Les travaux présentés ici participent à l'amélioration de la précision de ces estimations. En effet, la capacité restante dans une batterie dépend bien évidemment de son état de charge, mais également de son état de santé. Le vieillissement de cette dernière mène – entre autres – à une diminution de la quantité de charge maximale qu'elle est capable de stocker. La capacité disponible à un instant donné est ainsi un pourcentage (l'état de charge) de sa capacité maximale à cet instant de sa vie (l'état de santé).

L'application des méthodes de détermination de l'état de santé d'une batterie dans un véhicule électrique implique un certain nombre de contraintes fortes qui ont été le fil directeur de ces travaux. La première contrainte est la nécessité d'être capable de déterminer cet état de santé au cours de l'utilisation régulière du véhicule. Cette détermination ne doit pas nécessiter une phase de maintenance pour mettre à jour cet état. Les algorithmes doivent donc se contenter des sollicitations de la batterie offertes par l'utilisation du véhicule. La deuxième contrainte réside dans le fait qu'une grande robustesse de cet état calculé est nécessaire, pour assurer une fiabilité de l'information transmise au conducteur du véhicule quelles que soient les conditions d'utilisation (par exemple la large gamme de température d'utilisation d'un véhicule). En effet, puisque cet indicateur vise entre autres à permettre la réduction des marges de sécurité pour

optimiser le taux d'utilisation de la batterie, il doit être extrêmement fiable. Le coût constitue également une contrainte importante : il ne faut pas que l'estimation de l'état de santé nécessite des ressources matérielles dédiées onéreuses (par exemple des mesures extrêmement précises ou une puissance de calcul importante).

Cette thèse CIFRE a été effectuée en partenariat avec le laboratoire LEPMI pour son expertise électrochimique, le laboratoire Ampère pour son expertise dans les systèmes de stockages d'énergie à forte capacité, ainsi que l'entreprise EVE System, spécialisée dans la conception et l'intégration de systèmes de propulsion pour véhicules hybrides et électriques. L'entreprise intègre notamment des cellules lithium, qui ont été celles retenues pour l'étude. Elle conçoit toute l'électronique nécessaire à la sécurité et au suivi de ces cellules, et développe les briques logicielles nécessaires. Le besoin d'être capable de déterminer l'état de santé des batteries est ainsi crucial pour la compétitivité de l'entreprise. Les véhicules cibles sont très vastes et peuvent être de petits véhicules de loisirs comme des bateaux de transport de passagers ou encore de lourds engins industriels. Les travaux présentés ici ne concernent que les véhicules 100 % électriques, i.e. ceux où la connaissance de la capacité disponible dans la batterie est la plus critique.

Les accumulateurs au lithium, sujet exclusif de ces travaux, sont présentés en détails dans un premier chapitre. Le fonctionnement générique d'un accumulateur ainsi que le positionnement de la technologie lithium par rapport aux autres existantes sont exposés. Toutes les notions nécessaires à la compréhension de la suite de ce manuscrit sont également présentées. Ensuite, les différents types d'accumulateurs au lithium sont décrits et comparés, incluant leurs fonctionnements détaillés. Le choix des technologies Lithium Fer Phosphate et Lithium Manganèse Oxyde pour ces travaux est justifié. Une importante revue bibliographique présente ensuite tous les mécanismes de vieillissement affectant ces accumulateurs au lithium, puis les différentes méthodes déjà existantes pour déterminer leur état de santé. Le positionnement des recherches à mener par rapport aux résultats existants est alors affiné.

Le deuxième chapitre est dédié à l'élaboration du protocole expérimental. Le besoin est détaillé avant de présenter la procédure suivie pour les vieillissements accélérés. Les différents résultats de ces derniers sont ensuite exposés.

Le troisième chapitre présente en détails les enjeux et contraintes d'un estimateur de l'état de santé embarqué dans un véhicule. Vient ensuite une première méthode d'estimation, dédiée aux cellules Lithium Manganèse Oxyde, basée sur un compteur coulométrique partiel avec adaptation dynamique des bornes d'intégration au contexte et à l'état de la batterie. Une autre piste explorée, mais non retenue, concernant un estimateur de l'état de santé des cellules Lithium Fer Phosphate basé sur l'étude de la courbe de charge à la fin de celle-ci est évoquée.

Le quatrième et dernier chapitre est, lui, dédié à la présentation de la méthode principalement développée au cours de cette étude : l'analyse incrémentale de capacité. Cette dernière est dans un premier lieu expliquée dans ses moindres détails avant d'être adaptée aux cellules Lithium Fer Phosphate. De très nombreux essais et améliorations successives sont exposés pour mener à une solution extrêmement robuste. En second lieu, cette méthode est transposée sur les cellules Lithium Manganèse Oxyde.

Chapitre 1

Les accumulateurs au lithium : présentation,
fonctionnement et vieillissement

Ce premier chapitre va présenter le fonctionnement global d'un accumulateur, les différentes technologies de batterie et les différents types de batteries lithium. Une revue des mécanismes de vieillissement est ensuite proposée, avant de terminer par une synthèse des différentes méthodes d'estimation de l'état de santé existantes en vue de présélectionner les pistes à explorer dans la suite des travaux.

1.1 Description d'un accumulateur

On appelle accumulateur électrochimique tout dispositif capable de convertir de l'énergie électrique en énergie chimique, et inversement. L'énergie électrique peut alors être stockée dans sa forme chimique à travers la recharge. Inversement, la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique correspond à la décharge de l'accumulateur.

La constitution générique d'un accumulateur est présentée dans la suite de ce sous-chapitre. Le principe de fonctionnement électrochimique et les différentes formes mécaniques de celui-ci sont également introduits.

1.1.1 Constitution d'un accumulateur

La *Figure 1* ci-dessous représente la constitution générique d'un accumulateur électrochimique, quelle que soit sa technologie.

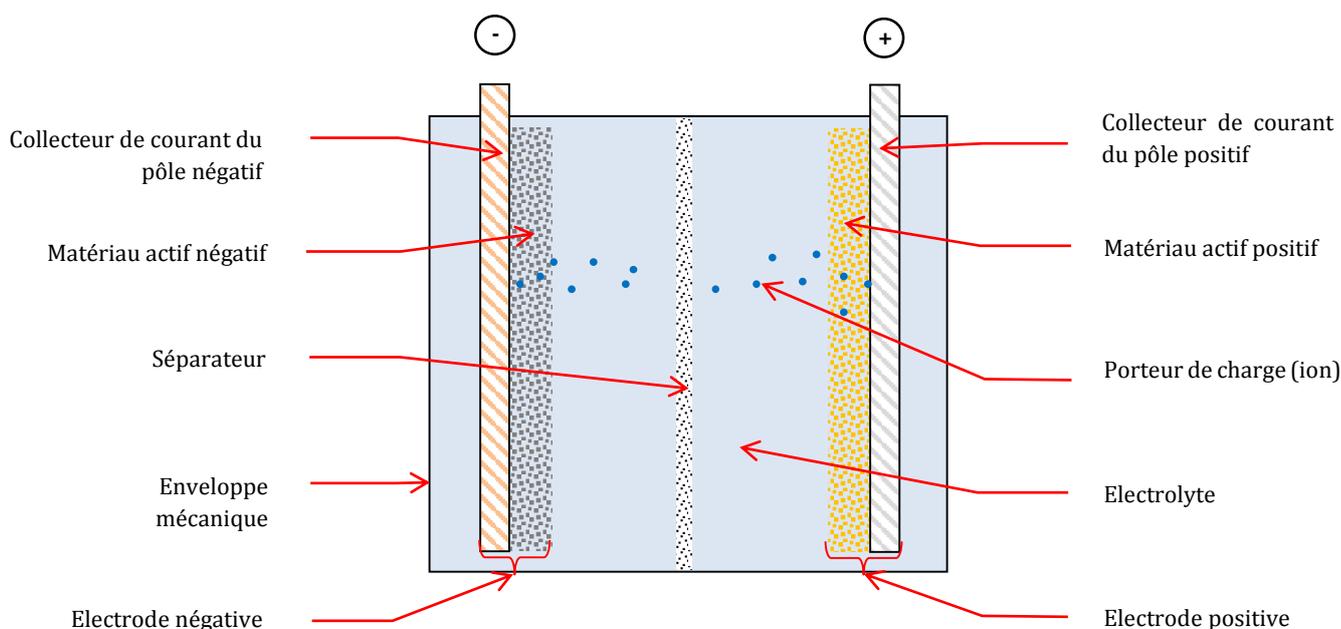


Figure 1 : Constitution d'un accumulateur électrochimique

Un accumulateur est ainsi constitué de deux électrodes contenant chacune un matériau actif et un collecteur de courant permettant le raccordement au circuit électrique externe. Les matériaux actifs sont ceux qui entrent en jeu dans les réactions d'oxydo-réduction à l'origine du fonctionnement de tout accumulateur. Ils diffèrent donc suivant la technologie concernée. Les détails des accumulateurs étudiés pour ce travail sont donnés par la suite.

Les électrodes baignent dans un électrolyte qui permet le transport de charges sous forme ionique, nécessaire au fonctionnement des réactions redox. Le séparateur joue un rôle d'isolation électrique des électrodes. Il doit empêcher un transfert d'électrons (énergie électrique) en interne mais permettre un transfert d'ions (énergie électrochimique).

Cet assemblage de base peut être conditionné de différentes manières définies dans le paragraphe 1.1.3 *Packaging*.

1.1.2 Principe de fonctionnement électrochimique

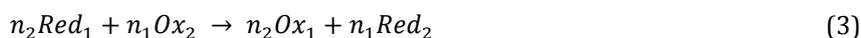
Le fonctionnement d'un accumulateur se compose de deux demi-réactions d'oxydo-réduction. En décharge, une réaction d'oxydation a lieu à l'électrode négative :



Une réaction de réduction a lieu à l'électrode positive :



La réaction complète en décharge est ainsi :



En recharge, les réactions inverses se déroulent aux électrodes. Les réactions détaillées des accumulateurs considérés dans cette étude sont données dans la suite de ce document.

1.1.3 Packaging

Les quatre principaux packagings de cellule habituellement observés sont représentés sur la *Figure 2*.

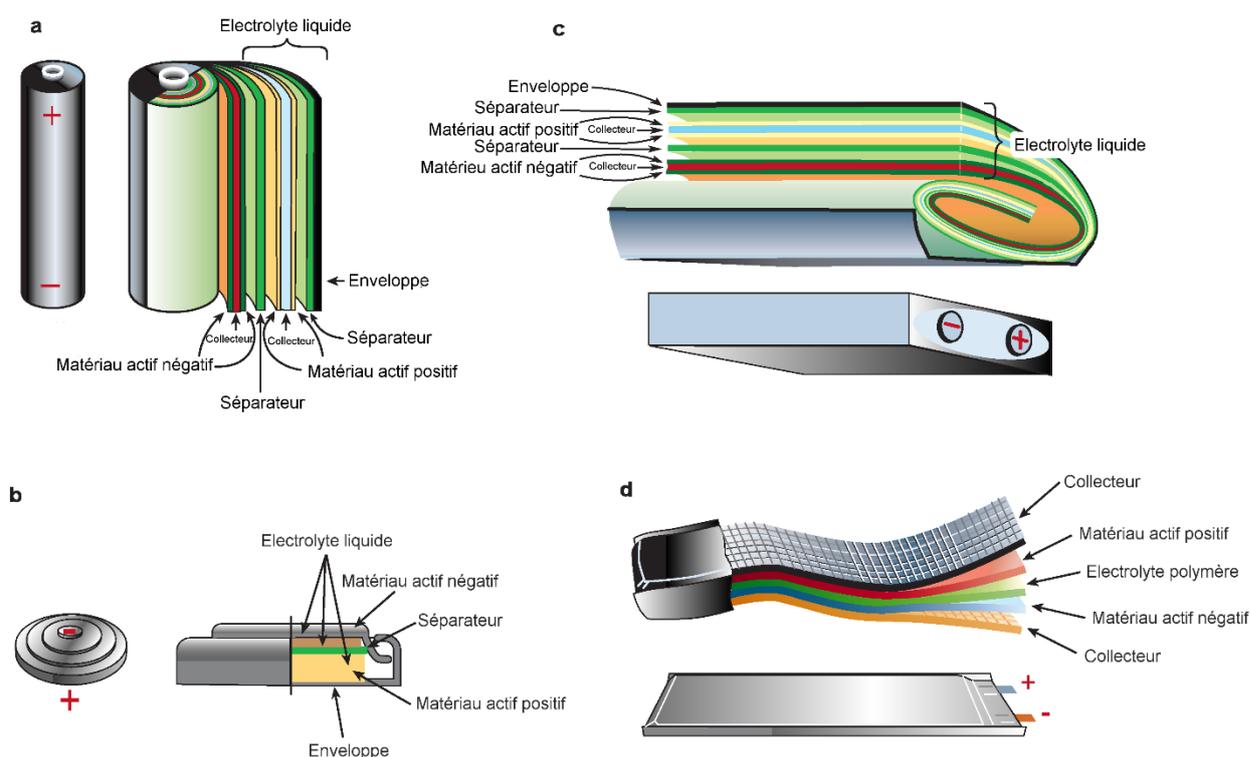


Figure 2 : Les principaux packagings de cellule possibles : (a) cylindrique, (b) bouton, (c) prismatique, (d) sacoché. [4]

1.1.3.1 Cellule cylindrique

La cellule cylindrique est la plus fréquemment utilisée. On peut citer les formats grand public « AA » ou « AAA », ainsi qu'un format fréquemment rencontré (pour les batteries d'ordinateurs portables, certains véhicules électriques...) : le format « 18650 » qui tire son nom de son diamètre de 18 mm et sa hauteur de 65 mm.

Le format cylindrique doit sa popularité à sa fabrication aisée et sa très bonne tenue mécanique. S'il est surtout utilisé pour les petites quantités d'énergie embarquée (appareils portables), son faible prix (grand volume de fabrication) et sa sécurité intrinsèque ont poussé certains fabricants de véhicules (Tesla Motors par exemple) à utiliser des milliers de cellules cylindriques pour former un pack batterie de grande capacité.

L'inconvénient majeur des cellules cylindriques est le fait que leur intégration mécanique implique des espaces vides perdus entre chaque cylindre.

1.1.3.2 Cellule bouton

La cellule bouton est la plus compacte. Elle est utilisée pour minimiser la taille des packs batteries et favoriser la mise en série des éléments, par empilement. Le format bouton est essentiellement utilisé pour des batteries non rechargeables, de petite capacité et principalement sur des appareils portables.

1.1.3.3 Cellule prismatique

La cellule prismatique a été développée pour pallier le volume perdu avec les cellules cylindriques. Elle est utilisée sous forme d'éléments à faible capacité (téléphones portables par exemple) comme d'élément à forte capacité (véhicule électrique). Il n'y a pas de format normalisé largement reconnu et utilisé, contrairement aux cellules cylindriques.

Sa tenue mécanique est en dessous de celle de la cellule cylindrique. Avec le vieillissement, des phénomènes de gonflement sur les faces planes peuvent être observés, menant les fabricants à augmenter l'épaisseur de l'enveloppe et donc à diminuer la densité d'énergie.

1.1.3.4 Cellule sacoche

La cellule sacoche est dépourvue d'enveloppe métallique rigide. Celle-ci est remplacée par une enveloppe souple type « paquet de café » (« coffee bag cell ») qui permet un allègement important de la cellule. En contrepartie, cette dernière est plus fragile et sensible à la perforation. Il est donc de la responsabilité de l'utilisateur d'intégrer la cellule dans une protection mécanique, ce qui fait perdre une partie du bénéfice de l'allègement de l'enveloppe. Une autre difficulté concerne le raccordement aux plots (bornes sous forme de lamelles souples) qu'il faut en général pincer.

1.2 Définitions et vocabulaire

Ce paragraphe introduit les différents prérequis nécessaires pour la suite du document.

1.2.1 Caractéristiques d'une cellule

1.2.1.1 Capacité

La capacité d'une cellule désigne la quantité de charge qu'elle est capable de stocker. Pour des raisons de commodité, dans le domaine de la batterie, elle exprimée non pas en Coulomb [C] mais en Ampère-heure [Ah]. Un Ampère-heure correspond à 3600 Coulombs. Dans la suite de cette étude, la « capacité nominale » désigne celle annoncée par le constructeur pour un accumulateur neuf.

1.2.1.2 Force électromotrice

La force électromotrice (f.é.m) d'un accumulateur désigne la tension à ses bornes, à vide. Elle est exprimée en volts [V]. Elle est fonction des couples oxydo-réducteurs mis en jeu et de l'état d'avancement de la réaction électrochimique. La relation de Nernst établit la f.é.m. d'un couple électrochimique en fonction des activités de chaque espèce et d'une constante propre à chacune : le potentiel relatif standard. Cette f.é.m est établie par rapport à une référence (l'Electrode Standard à Hydrogène - ESH). Pour obtenir la f.é.m. d'une cellule, il faut considérer l'équation suivante :

$$f. \dot{e}. m_{cellule} = f. \dot{e}. m_{\text{Electrode positive/ESH}} - f. \dot{e}. m_{\text{Electrode négative/ESH}} \quad (4)$$

Si on considère la demi-réaction à une électrode donnée :



La f.é.m. de cette électrode est donc régie par la loi de Nernst :

$$f. \dot{e}. m_{\text{Electrode/ESH}} = E_{\text{ESH}}^0 + \frac{RT}{n \mathcal{F}} \ln \frac{a_{\text{Red}}^b}{a_{\text{Ox}}^a} \quad (6)$$

Où :

- E_{ESH}^0 désigne le potentiel relatif standard du couple électrochimique considéré ;
- R est la constante des gaz parfaits, égale à 8,3144621 J.mol⁻¹.K⁻¹ ;
- \mathcal{F} est la constante de Faraday, égale à 96 485 C.mol⁻¹ ;
- T est la température en K ;
- a_{Red} et a_{Ox} sont les activités respectives du réducteur et de l'oxydant, évoluant en fonction de l'avancement de la réaction.

Remarque : l'activité peut être assimilée soit à la concentration en espèces pour les solutions diluées, soit à la fraction molaire pour les matériaux d'insertion rencontrés notamment dans le cas des batteries lithium-ion.

1.2.1.3 Résistance / impédance interne

L'impédance interne d'une cellule désigne l'ensemble des contributions ohmiques, capacitatives et inductives des différents composants d'une cellule (résistance des collecteurs, conductivité de l'électrolyte, capacité de double couche, impédance de diffusion...). La partie réelle de l'impédance est appelée résistance interne. Elle est exprimée en ohm [Ω]. Cette résistance est couramment dénommée ESR (« Equivalent Serie Resistance »).

1.2.1.4 Tension

La tension d'un accumulateur désigne la différence de potentiel à ses bornes, à vide ou sous courant. Elle est exprimée en volts [V]. A vide, elle est égale à la f.é.m ; sous courant elle est égale à la f.é.m moins/plus la chute de tension due à l'impédance interne.

Dans le domaine de la batterie, le terme « Open Circuit Voltage » (OCV) est également couramment employé pour définir la tension à vide de l'accumulateur. L'OCV est donc égal à la f.é.m.

1.2.1.5 Densités massique et volumique d'énergie/de puissance

La densité massique d'énergie/de puissance d'un accumulateur est le ratio entre l'énergie/la puissance de la cellule et sa masse. Elle est exprimée en [Wh/kg] / [W/kg]. C'est une donnée très importante pour le choix d'une technologie de batterie, tout spécialement pour les applications embarquées. La densité massique d'énergie est aussi appelée énergie spécifique. La densité massique de puissance est appelée puissance spécifique.

La densité volumique d'énergie/de puissance d'un accumulateur est le ratio entre l'énergie/la puissance de la cellule et son volume. Elle est exprimée en [Wh/l] / [W/l].

1.2.2 Etat d'une cellule

1.2.2.1 SoH

L'état de santé (« State of Health » - SoH) d'une cellule correspond au rapport de sa capacité réelle [Ah] à un état de vieillissement donné par rapport à sa capacité nominale [Ah]. En début de vie, le SoH est donc de 100 %.

$$SoH [\%] = \frac{\text{Capacité maximale dans l'état de vieillissement actuel [Ah]}}{\text{Capacité nominale [Ah]}} * 100 \quad (7)$$

D'autres définitions du SoH sont possibles ; le choix de la présente équation est discuté et expliqué au paragraphe 1.6.1 Définition du SoH.

1.2.2.2 SoC et DoD

L'état de charge (« State of Charge » - SoC) d'une cellule est défini comme le rapport entre la quantité de charge contenue dans l'accumulateur à un instant donné et la quantité de charge maximale qu'il peut contenir. Pour cette étude, le SoC est défini par rapport à l'état de vieillissement en cours de la cellule, c'est-à-dire son SoH.

Ainsi :

$$\begin{aligned} SoC [\%] &= \frac{\text{Capacité chargée à l'instant } t \text{ [Ah]}}{\text{Capacité maximale dans l'état de vieillissement actuel [Ah]}} * 100 \\ &= \frac{\text{Capacité chargée à l'instant } t \text{ [Ah]}}{\text{Capacité nominale [Ah]} * \frac{SoH [\%]}{100}} * 100 \end{aligned} \quad (8)$$

La capacité réellement disponible à un instant donné est donc :

$$\text{Capacité chargée à l'instant } t \text{ [Ah]} = \frac{SoC [\%]}{100} * \frac{SoH [\%]}{100} * \text{Capacité nominale [Ah]} \quad (9)$$

La grandeur complémentaire de l'état de charge est également fréquemment rencontrée, nommée « profondeur de décharge » (« Depth of Discharge » - DoD). Un SoC à 100 % correspond à une DoD à 0 %. Inversement une DoD à 100 % correspond à un SoC à 0 %. La DoD est souvent employée pour qualifier des cycles de décharge. Par exemple, une cellule cyclée avec des cycles à 80 % de DoD est ainsi déchargée de 100 % à 20 % de SoC, puis rechargée de 20 % à 100 % de SoC.

1.2.3 Divers

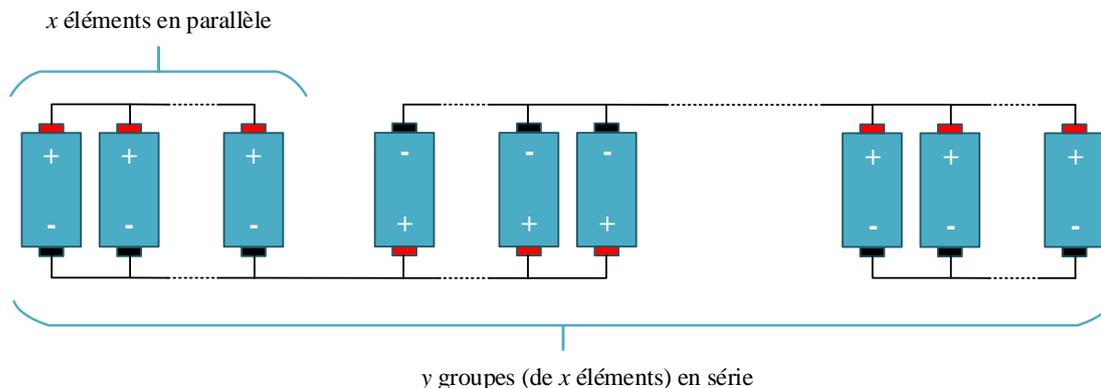
1.2.3.1 Cellule, module, pack

Dans la suite de ce travail, on appellera *cellule* l'élément électrochimique de base, *module* un assemblage de cellules et *pack* un assemblage de modules. Ces assemblages peuvent être en série, en parallèle ou mixés.

On note xPyS un assemblage de x*y cellules, x cellules mises en parallèle et y groupes de ces x cellules mis ensuite en série. Symétriquement, ySxP correspond à y cellules mises en série et x groupes de y cellules mis en parallèle. Ces deux assemblages sont équivalents d'un point de vue tension et capacité, mais la sécurité et le suivi de ces deux solutions sont différents. Dans le premier, une cellule défaillante qui deviendrait un court-circuit viendrait court-circuiter les autres (qui sont en parallèle), alors que dans le second assemblage, la tension d'une branche baisserait mais sans mettre l'autre branche en court-circuit. En contrepartie, y tensions de cellules sont à surveiller pour le premier contre x*y tensions pour le second. Cette notation peut s'appliquer aux modules (dans un pack) comme aux cellules (dans un module). La

remarque à propos du nombre de tensions à mesurer concerne uniquement le cas d'un assemblage de cellules. La Figure 3 ci-dessous illustre ces deux assemblages possibles, un « élément » pouvant donc être soit une cellule soit un module.

xPyS :



ySxP :

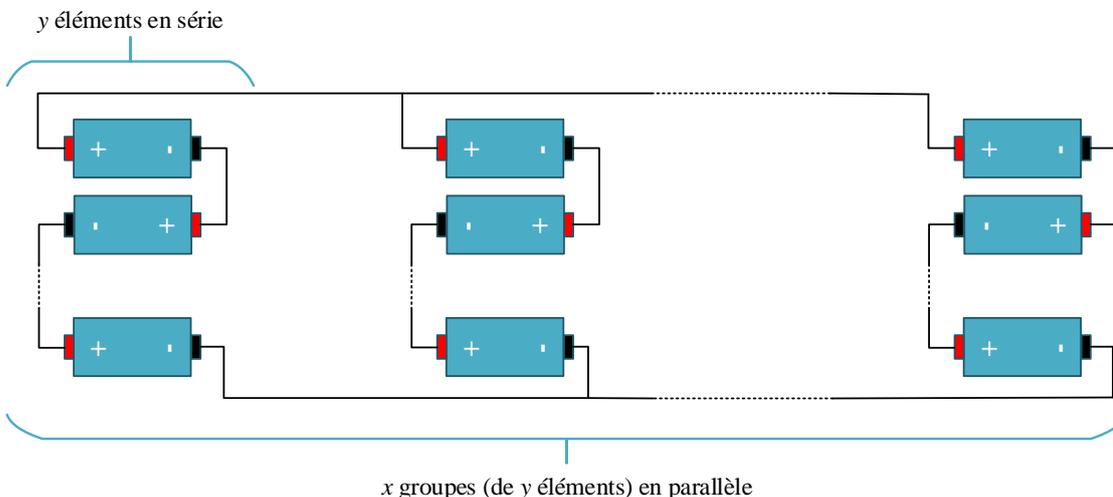


Figure 3 : Les deux types d'assemblages série/parallèle possibles

1.2.3.2 BMS

Le « Battery Management System » (BMS) est le nom donné au système électronique qui supervise la gestion d'un pack batterie. Par exemple, pour l'application automobile, le BMS est le(s) calculateur(s) en charge de mesurer toutes les grandeurs physiques de la batterie et de calculer les différents indicateurs nécessaires au véhicule.

Plus précisément, considérant un véhicule électrique avec un pack batterie lithium, le BMS est en charge (entre autres) de mesurer les tensions et températures de chaque cellule, le courant de sortie du pack et de calculer le SoC, le SoH et le courant instantané admissible. Ces informations sont alors transmises au véhicule. Le BMS a aussi une fonction de sécurité et peut, par exemple, lever des alarmes ou ouvrir le circuit de puissance si l'état des cellules devient critique (sur-chauffe, sur-charge, sur-décharge...).

La complexité d'un BMS est étroitement liée à la chimie des cellules utilisées. Dans le cas de cellules lithium, le BMS se doit de superviser chacune d'entre elles individuellement, ce qui n'est par exemple pas le cas sur des cellules NiMH où une supervision au niveau du module est suffisante.

Le BMS est donc l'organe où les algorithmes issus de cette thèse seront au final implémentés.

1.2.3.3 Régime

Le régime désigne l'« intensité » avec laquelle un accumulateur est chargé ou déchargé, relative à la capacité nominale de cet accumulateur. Il est exprimé en « taux de C ». Ainsi, un accumulateur de 100 Ah déchargé à 100 A subit un régime de -1 C. Pour un courant de charge de 20 A, le régime est de C/5.

Cette notion permet de comparer l'intensité des sollicitations appliquées à des accumulateurs de différentes capacités nominales. Une sollicitation de 50 A sur un accumulateur de 100 Ah, soit un régime de C/2, sera équivalente à une sollicitation de 25 A sur un accumulateur de 50 Ah.

Différentes conventions sont rencontrées quant au signe du courant. Dans cette thèse, la convention suivante a été choisie : le courant est négatif en décharge et positif à la charge.

1.3 Les différentes familles d'accumulateurs

1.3.1 Primaire / secondaire

Un accumulateur est de type primaire s'il n'est pas rechargeable – on parle alors de pile – et secondaire s'il est rechargeable. Le principe de base est le même pour ces deux types d'accumulateurs : une réaction d'oxydo-réduction pour convertir de l'énergie chimique en électrique, et inversement. Néanmoins, comme certaines réactions sont difficilement réversibles, la pile est utilisable uniquement en décharge. C'était par exemple le cas des premières piles à électrode négative en lithium métallique. Le processus de recharge de cet accumulateur étant compliqué à maîtriser et ayant été fiabilisé bien plus tard, les accumulateurs secondaires à électrode négative en lithium métallique ont été commercialisés *a posteriori*.

D'autres technologies utilisent un réactif extérieur au système ce qui rend la réaction difficilement réversible mais permet des performances très intéressantes. On peut citer la pile zinc-air, utilisée par exemple sous forme de pile bouton dans les appareils auditifs. L'air étant pris dans l'environnement, il ne pèse pas dans le poids de la pile et permet ainsi un rapport poids/énergie très intéressant. Pour « démarrer » la pile, il suffit d'enlever une languette permettant à l'air de rentrer à l'intérieur. La *Figure 4* illustre la différence entre une pile bouton « classique » et une pile bouton qui utilise l'air extérieur. Le gain de place pour l'anode est flagrant, d'où une augmentation des performances importante.

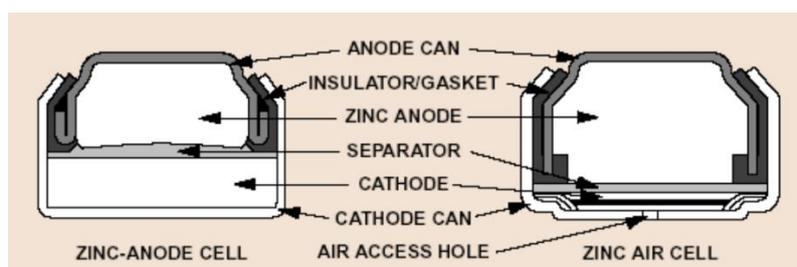


Figure 4 : Coupe schématique de deux piles boutons [5]

1.3.2 Différentes chimies

C'est en 1859 que Gaston Planté invente l'accumulateur au plomb ouvert, qui donna naissance en 1899 à la première voiture électrique à franchir les 100 km/h : la « Jamais Contentée ». Le système de batterie au plomb ouvert a ensuite évolué vers le plomb fermé, permettant un fonctionnement sans entretien.

En 1909, la batterie Nickel Cadmium (NiCd) apparaît, offrant des performances supérieures au plomb, notamment en matière de densité énergétique. Cette chimie a longtemps et largement été utilisée, par exemple dans les appareils portatifs (téléphones portables, appareils photo, modélisme, etc.). Les deux inconvénients majeurs de ces batteries sont un effet mémoire prononcé et la toxicité du cadmium. Dans les années 90, les batteries Nickel Métal Hydrure (NiMH) viennent remplacer le NiCd et remédient aux deux principaux inconvénients de ce dernier.

L'accumulateur au lithium apparaît significativement sur le marché dans les années 2000. Contrairement aux chimies précédentes, où deux couples électrochimiques pour chacune sont mis en jeu, la « famille » des batteries lithium associe deux à deux différents couples électrochimiques, détaillés au paragraphe 1.4.1 *Différents types de batterie lithium*. L'avantage principal de la technologie lithium est une densité massique d'énergie bien supérieure aux autres chimies, permise entre autre par une f.é.m élevée.

Le diagramme de Ragone en Figure 5 présente le positionnement des différentes batteries en termes d'énergie et de puissance spécifiques.

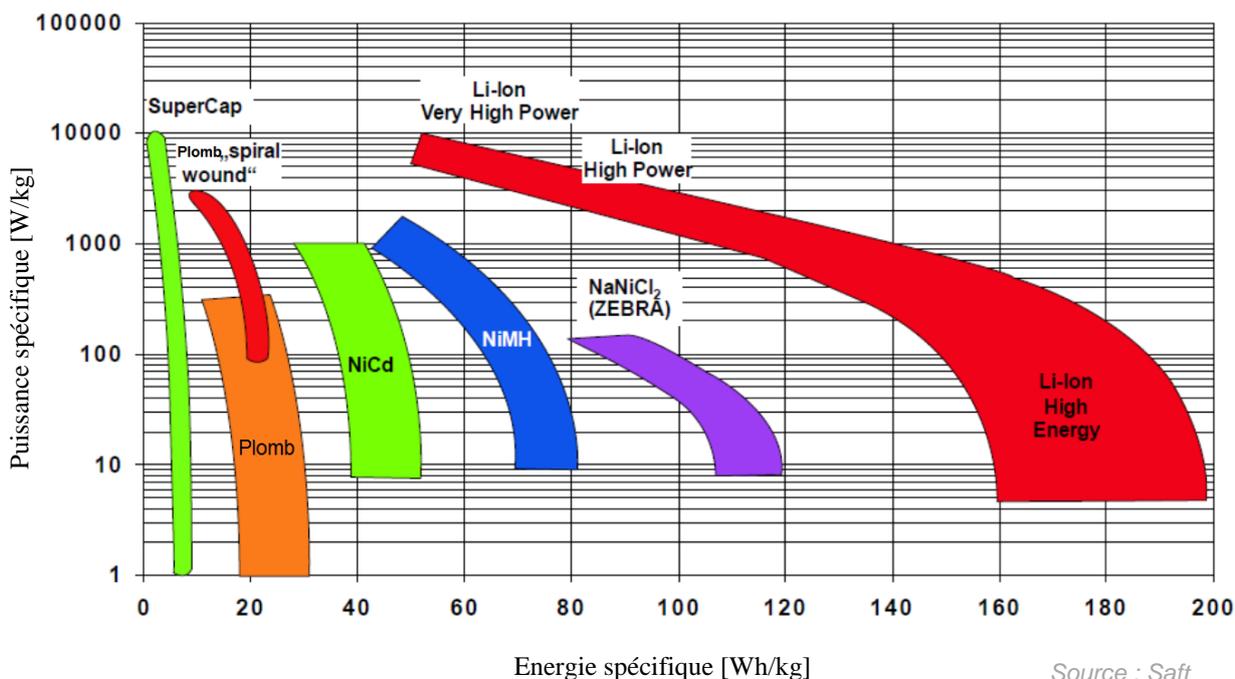


Figure 5 : Diagramme de Ragone des principales chimies de batterie

Il est intéressant de remarquer le gain en puissance et en énergie pour chaque transition d'une chimie à l'autre, concernant le plomb, le NiCd, le NiMH et le lithium. Le passage d'une de ces technologies à la suivante ne se fait jamais au détriment de la puissance spécifique ni de l'énergie spécifique.

Plusieurs types de batteries lithium (« high power » ou « high energy ») sont également représentées avec par contre ici un choix à faire concernant la caractéristique à privilégier : une batterie typée puissance sera moins énergétique et une batterie typée énergie sera moins puissante. Cette distinction est directement liée à la constitution interne de l'accumulateur (épaisseur et surface des électrodes principalement) et s'applique d'ailleurs également aux autres chimies de batterie.

1.3.2.1 Retour d'expérience industriel sur l'évolution des batteries de traction

Ce paragraphe présente le point de vue d'EVE System quant à l'évolution des technologies batteries depuis 15 ans et leurs utilisations dans le monde de l'industrie.

« D'un point de vue industriel, on peut dire que les technologies Alcalines (NiCd ou NiMH) n'ont pas trouvé leur place dans la traction électrique, qui est alors passée directement du plomb au lithium. Le NiCd et le NiMH n'apportent pas assez de service pour le surcoût engendré. Même le calcul du coût total de possession leur est défavorable. Ces technologies ont donc juste permis de répondre à des besoins sur quelques niches. Seul Toyota a opté sur le NiMH pour sa Prius car la batterie est très petite et, au moment de développer son système hybride (1995), le lithium n'était pas encore suffisamment avancé. Concernant le NiCd, technologie pourtant la plus robuste, la législation a peu à peu imposé son bannissement entre les années 2005 et 2010.

Parallèlement, depuis 2000, le prix des solutions lithium n'a fait que baisser, croisant le prix de l'alcalin vers les années 2008/2010. Aujourd'hui, le prix du lithium est deux fois inférieur à celui d'une technologie alcaline. Le lithium permet par ailleurs de faire sauter deux verrous :

- Le verrou de la masse : en multipliant par 3 la densité énergétique par rapport au plomb, le champ d'application de la technologie a été décuplé. Ce qui était possible en plomb est devenu performant en lithium, une partie de ce qui n'était pas possible l'est devenue.
- Le verrou du coût total de possession : en supprimant la maintenance, en offrant une durée de vie de 7 à 12 ans, pour un coût d'acquisition deux fois plus faible que les solutions NiMH, le lithium trouve sa place dans une multitude d'applications industrielles comme l'automobile, les bateaux de travail, les engins travaillant en atmosphère confinée, les engins agricoles et BTP.

Le développement du lithium a poussé le développement des BMS pour en assurer la sécurité et le respect des plages strictes de fonctionnement (tension, courant et températures des cellules). » (Frédéric Menière, EVE System)

Les trois sous-chapitres à venir présentent une synthèse des recherches bibliographiques effectuées en amont du travail de recherche de méthodes de caractérisation de l'état de santé d'une batterie lithium. Un premier résume les composants et principes de fonctionnement d'une batterie lithium, afin de poser les bases nécessaires au deuxième. Celui-ci vise à établir une liste des principaux mécanismes physiques affectant les performances de ces cellules lithium. Le dernier propose un état de l'art des différentes méthodes d'estimation du SoH d'une batterie lithium. Les travaux sont concentrés autour des deux chimies suivantes : Lithium Fer Phosphate (LFP - LiFePO_4) et Lithium Oxyde de Manganèse (LMO - LiMn_2O_4).

1.4 Fonctionnement d'une batterie lithium

1.4.1 Différents types de batterie lithium

Les principales technologies de batterie lithium sont ici résumées. Elles diffèrent l'une de l'autre par les matériaux qui constituent leurs électrodes, mais ont toutes pour point commun l'échange d'ions Li^+ . Seules les technologies viables et industrialisables sont ici considérées, mais beaucoup d'autres existent ou sont en cours d'étude.

1.4.1.1 Electrode négative

Deux principaux types d'électrode négative existent : celles au lithium métallique et celles à base de carbone. L'électrode à oxyde de titane lithié, moins courante mais néanmoins de plus en plus industrialisée, est également intéressante.

1.4.1.1.1 Négative au lithium métallique

Les premières batteries au lithium ont utilisé une électrode négative au lithium métallique. Le lithium est le plus léger des métaux et offre des performances optimales avec un potentiel très bas (-3 V/ESH), permettant une f.é.m maximale et donc une densité d'énergie massique accrue. Néanmoins, son utilisation dans une batterie rechargeable est délicate (c'est d'ailleurs pour cela que les piles au lithium sont longtemps restées non rechargeable) [6]. Un des principaux problèmes est la croissance de dendrites formées sur cette électrode en lithium métallique. Ces dendrites vont jusqu'à perforer le séparateur et mettre la batterie en court-circuit [7].

Cette faible sécurité intrinsèque fait de l'électrode négative au lithium une candidate peu utilisée sur les véhicules électriques. Sa densité massique élevée, par contre, en fait une électrode négative intéressante pour les sources d'énergie à faible poids. Le groupe Bolloré l'utilise tout de même dans ses voitures « Bluecar » pour profiter de ses avantages. Elle est alors associée à un électrolyte polymère solide qui joue le rôle de barrière mécanique aux dendrites [8]. En contrepartie, il est nécessaire de chauffer la batterie (60 °C à 80 °C) pour que l'électrolyte solide ait une conductivité suffisante permettant le fonctionnement de l'accumulateur. Ces batteries sont appelées « Lithium Metal Polymère » (LMP).

Les électrochimistes qui travaillent avec des batteries lithium ont pris pour habitude de définir les potentiels relativement à cette électrode au lithium au lieu d'utiliser l'ESH. Ils sont alors notés « vs Li/Li⁺ ».

1.4.1.1.2 Négative au carbone

L'électrode à base de carbone est beaucoup moins sensible au problème des dendrites. Son potentiel est légèrement plus élevé que le lithium métallique mais reste tout de même très bas (-2.7 V/ESH), ce qui en fait une excellente électrode négative pour batterie lithium [9]. De plus, comme le carbone est utilisé sous sa forme cristalline (le graphite), il présente une forte capacité à accueillir les ions Li⁺ et ce, de façon réversible sans altération de ses propriétés [6]. Le graphite est un matériau d'insertion dans lequel les ions lithium viennent se loger, tout comme ils se logent dans l'électrode positive. L'électrode est constituée de plans de graphène entre lesquels viennent s'intercaler les ions lithium (Figure 6).

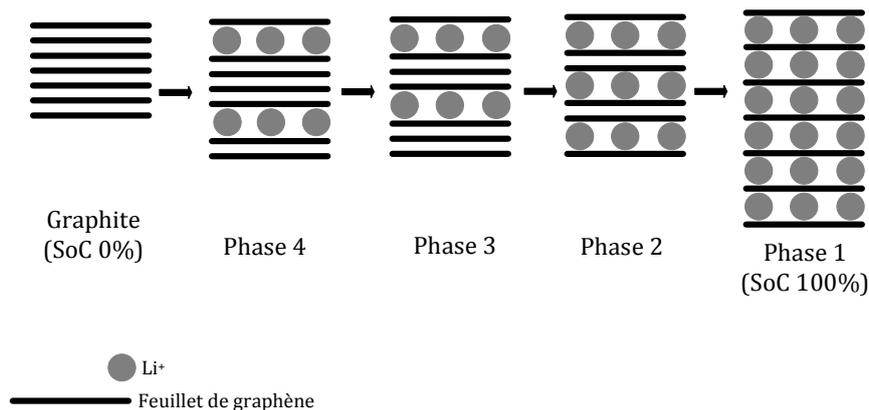


Figure 6 : Intercalation des ions lithiums dans le graphite (d'après [10])

Le passage d'une électrode sans lithium (C pur) à une électrode saturée en lithium (LiC₆) se fait en plusieurs phases traduites par des pentes et des « plateaux » sur la courbe de potentiel de l'électrode négative vs Li/Li⁺, comme le montre la Figure 7.

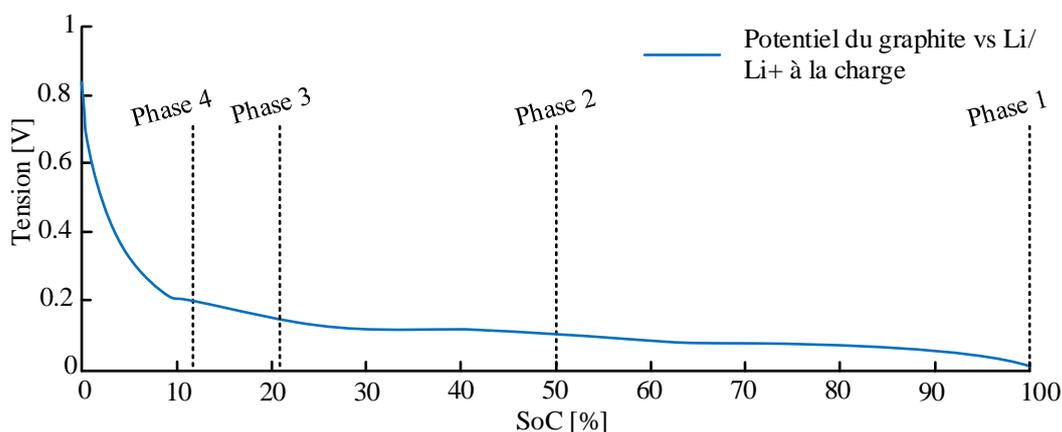


Figure 7 : Courbe de potentiel de l'électrode au graphite vs Li/Li⁺ (d'après [11])

L'étude de ces phases est très riche d'informations et sera longuement détaillée dans la suite de ces travaux. Les batteries qui utilisent cette électrode négative sont dites « lithium-ion » et sont aujourd'hui très largement utilisées.

1.4.1.1.3 Oxyde de titane lithié

Un dernier matériau est utilisé (outre ceux en développement, encore anecdotiques) à l'électrode négative : l'oxyde de titane lithié (LTO). Introduit pour la première fois en 1989 [12], il fait preuve d'une grande stabilité et autorise une recharge très rapide. Néanmoins, son potentiel est très haut (-1.45 V/ESH) ce qui diminue significativement la f.é.m des accumulateurs et donc leurs densités d'énergie massique. Il commence à être rencontré au niveau industriel, pour sa durée de vie importante et sa bonne tolérance à la charge rapide.

1.4.1.2 Electrode positive

De très nombreux matériaux sont susceptibles de pouvoir constituer une électrode positive dans un générateur au lithium. Cependant, beaucoup d'entre eux ne peuvent être utilisables qu'en générateur primaire (batteries non rechargeables), les réactions entrant en jeu lors de la décharge étant très complexes et difficilement réversibles [6].

Les paragraphes qui suivent présentent les principaux matériaux utilisés comme électrode positive. Ce sont tous des matériaux à insertion (matériaux hôtes), c'est-à-dire dans lesquels les ions lithium viennent s'insérer au sein de leur structure sans modification majeure de celle-ci [9]. On retrouve d'ailleurs ici le même principe que pour l'électrode négative en graphite. Ce phénomène d'insertion des ions lithium est commun à tous les accumulateurs lithium-ion.

L'insertion peut se faire de différentes manières suivant les matériaux considérés et mène à des courbes de potentiel variées. Le paragraphe ci-dessous les détaille.

1.4.1.2.1 Différentes structures cristallines

Les trois structures cristallines rencontrées sont les suivantes :

Lamellaire : les ions lithium viennent s'insérer entre des plans, comme sur des « étagères » (*Figure 8*). C'est la structure du Lithium Cobalt Oxyde (LCO, détaillé dans les paragraphes qui suivent) et du graphite utilisé à l'électrode négative.

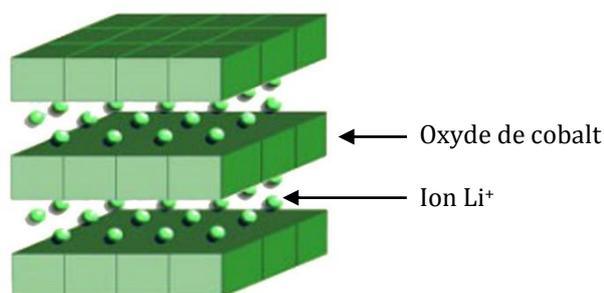


Figure 8 : Structure cristalline lamellaire [13]

Spinelle : les ions lithium viennent s'insérer dans des cavités (*Figure 9*). C'est la structure du Lithium Manganèse Oxyde (LMO).

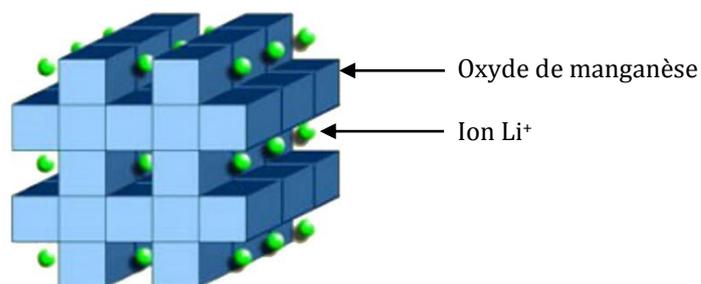
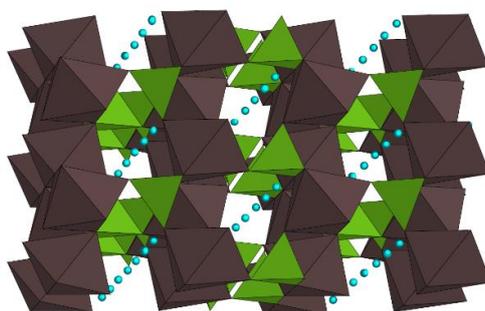


Figure 9 : Structure cristalline de type spinelle [13]

Olivine : C'est la plus complexe des trois. Elle peut être décrite par analogie avec la structure spinelle ci-dessus (elles ont la même formule chimique de base) où l'empilement de sites cubiques faces centrées est remplacé par des sites hexagonaux distordus [14]. Cet empilement délimite des tunnels accueillant les ions lithium (*Figure 10*). Le Lithium Fer Phosphate (LFP) présenté par la suite possède cette structure.

Figure 10 : Structure cristalline de type olivine, exemple du LiFePO_4 (FeO_6 en marron et PO_4 en vert) [14]

Ces différentes structures moléculaires influent directement sur les courbes de potentiel [15], [16]. Meng et al. [15] résument ces différentes courbes en fonction du taux d'insertion du lithium (donc du SoC de la batterie), comme le montre la *Figure 11*.

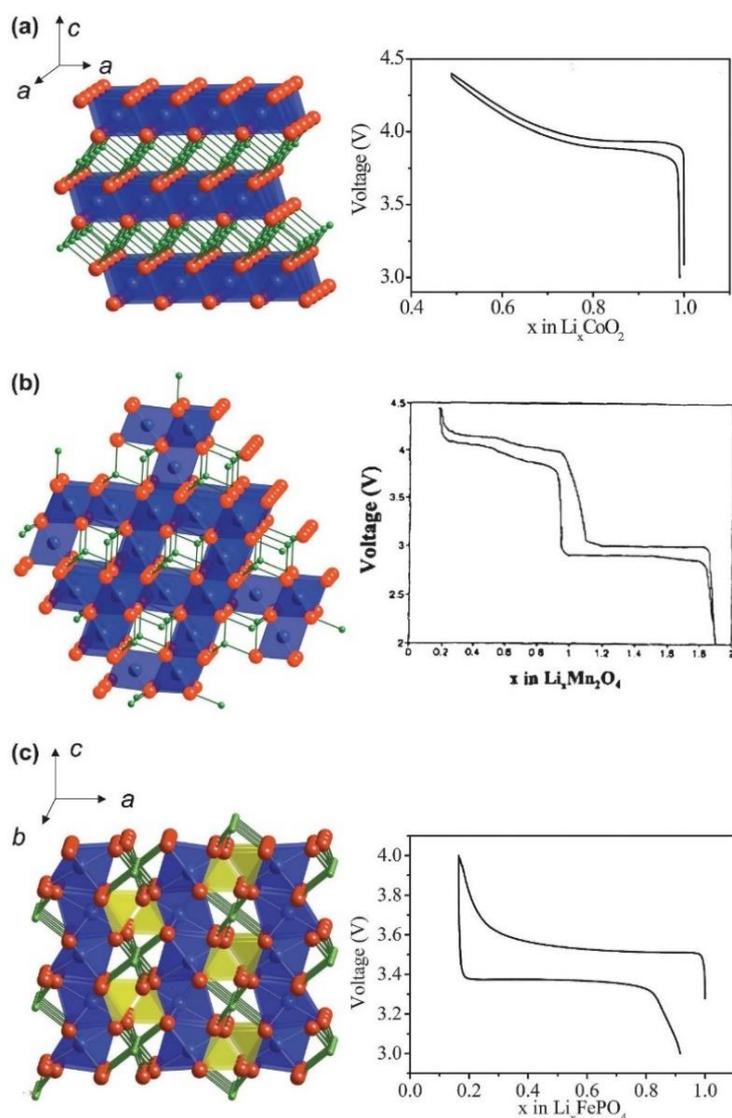


Figure 11 : Les différentes courbes de potentiel suivant la structure cristalline considérée, à la charge et à la décharge. (a) structure lamellaire, (b) structure spinelle, (c) structure olivine [15]

Il est possible de lier l'allure des courbes de potentiel au nombre et à l'emplacement des changements de phases d'un matériau. Ainsi, pour le Lithium Fer Phosphate (LFP) (structure olivine – courbe (c)), on observe un seul « plateau » principal de tension qui correspond au seul changement de phase (i.e. transition pseudo-binaire [17]) et couvre plus de 95 % de la capacité de la batterie. Au contraire, le Lithium Manganèse Oxyde (LMO) (structure spinelle – courbe (b)), rencontre deux changements de phase dans la zone de fonctionnement (taux d'insertion entre 0 et 1) [18]. Ces deux changements de phases se traduisent par deux « plateaux », que l'on retrouve bien sur la courbe (b) ci-dessus.

1.4.1.2.2 Lithium Cobalt Oxyde

Le Lithium Cobalt Oxyde (LCO) est le matériau historique pour l'électrode positive des batteries lithium-ion. Sa structure est lamellaire, comme le graphite à la négative. Il offre une bonne densité d'énergie massique théorique, mais il faut néanmoins veiller à ne pas descendre en dessous de 0.5 le taux d'insertion de lithium dans l'électrode (donc ne pas surcharger l'accumulateur), taux en dessous duquel la structure lamellaire s'effondre (« l'étagère » ne tient plus). Les plans se tassent les uns sur les autres et il devient alors impossible d'insérer de nouveau des ions lithium et donc de décharger l'accumulateur [9]. Le taux

d'insertion désigne la quantité d'ion lithium insérée dans l'électrode, à 0 il n'y a aucun ion, à 1 l'électrode contient le maximum d'ions qu'elle peut accepter.

Le LCO est utilisé essentiellement en électronique portable. Il n'est pas rencontré dans les véhicules à cause de sa stabilité moindre (échauffement sous fort courant et emballage thermique en cas de surcharge).

1.4.1.2.3 Nickel Cobalt Aluminium et Nickel Manganèse Cobalt

Le Nickel Cobalt Aluminium (NCA) et le Nickel Manganèse Cobalt (NMC) sont des évolutions du LCO. Ils utilisent la même structure lamellaire que ce dernier mais remplacent une partie du cobalt par du nickel, ce qui permet de diminuer les coûts et l'impact environnemental [9]. Leur stabilité est augmentée et ils conservent une bonne densité massique d'énergie. Le NCA est la technologie développée et utilisée historiquement par le fabricant de batteries SAFT.

1.4.1.2.4 Lithium Manganèse Oxyde

Le Lithium Manganèse Oxyde (LMO) a une structure cristalline spinelle qui lui confère une courbe de potentiel très pentue (cf. *Figure 11*). Il a par ailleurs une tension élevée. Le LMO est non toxique et moins cher que le LCO, mais souffre d'une durée de vie moindre. Les recherches ont permis d'améliorer ce point notamment en substituant une partie du manganèse par de l'aluminium [9].

Sa bonne stabilité et son coût faible (abondance du manganèse) en font une technologie utilisée dans les applications automobiles.

1.4.1.2.5 Lithium Phosphate de Fer

Le Lithium Phosphate de Fer (LFP) utilise une structure cristalline olivine. Il a donc une courbe de potentiel très plate au centre avec deux coudes aux extrémités (cf. *Figure 11*). Le LFP offre une très bonne stabilité et est ainsi fréquemment rencontré dans l'industrie, malgré sa tension plus faible que ses concurrents et donc une densité massique moindre. Il est par ailleurs non toxique. A l'état pur, le LFP est un mauvais conducteur ionique et électronique. Armand a résolu ce problème en enrobant les grains de LFP dans du carbone pour augmenter sa conductivité [19]. Il a breveté cette technologie [19], ce qui a longtemps été un frein au développement du LFP.

1.4.1.2.6 Tableau comparatif résumé

Le *Tableau 1* ci-dessous résume les points forts et faibles de chacun de ces matériaux [20]. Les cinq critères retenus sont ceux qui sont majoritairement utilisés lors du choix d'une technologie batterie dans une application industrielle, c'est-à-dire :

- l'énergie et la puissance spécifiques, critères importants en fonction de l'application souhaitée (exemple : véhicules hybride ou électrique pur) ;
- la durée de vie qui doit aussi être considérée dans le dimensionnement du pack ;
- la sécurité et le prix qui sont bien sûr toujours des critères à optimiser. Notons que certaines applications peuvent être encore plus exigeantes que d'autres sur le point de vue de la sécurité, quitte à sacrifier les performances ou le prix.

	Avantages	Inconvénients	Synthèse
Lithium Cobalt Oxyde (LCO) <chem>LiCoO2</chem>	<ul style="list-style-type: none"> - Grande énergie spécifique 	<ul style="list-style-type: none"> - Puissance spécifique limitée - Durée de vie faible - Stabilité moindre - Toxicité du cobalt 	<p>Diagramme à cinq axes comparant les performances de LCO. Les axes sont : Énergie spécifique (très élevée), Puissance spécifique (élevée), Sécurité (moyenne), Prix (faible) et Durée de vie (faible).</p>
Lithium Manganèse Oxyde (LMO) <chem>LiMn2O4</chem>	<ul style="list-style-type: none"> - Faible résistance interne - Bonne stabilité thermique du manganèse - Bonne énergie spécifique - Pas de matériau toxique - Manganèse abondant sur terre 	<ul style="list-style-type: none"> - Durée de vie modérée 	<p>Diagramme à cinq axes comparant les performances de LMO. Les axes sont : Énergie spécifique (bonne), Puissance spécifique (bonne), Sécurité (très élevée), Prix (moyenne) et Durée de vie (modérée).</p>
Lithium Phosphate de Fer (LFP) <chem>LiFePO4</chem>	<ul style="list-style-type: none"> - Faible résistance interne - Bonne sécurité - Grande durée de vie - Peu cher 	<ul style="list-style-type: none"> - Tension faible (donc énergie spécifique moindre) - Performances liées à la température (notamment la puissance) 	<p>Diagramme à cinq axes comparant les performances de LFP. Les axes sont : Énergie spécifique (moyenne), Puissance spécifique (moyenne), Sécurité (très élevée), Prix (très basse) et Durée de vie (très élevée).</p>
Nickel Manganèse Cobalt (NMC) <chem>LiNiMnCoO2</chem>	<ul style="list-style-type: none"> - Bonne énergie spécifique - Bonne puissance spécifique - Combinaison des avantages du Manganèse (puissance spécifique) et du Nickel (énergie spécifique) 	<ul style="list-style-type: none"> - Présence de cobalt (prix majoré et stabilité moindre) - Présence de Nickel (prix) 	<p>Diagramme à cinq axes comparant les performances de NMC. Les axes sont : Énergie spécifique (bonne), Puissance spécifique (bonne), Sécurité (moyenne), Prix (élevée) et Durée de vie (moyenne).</p>

<p>Nickel Cobalt Aluminium (NCA) <chem>LiNiCoAlO2</chem></p>	<ul style="list-style-type: none"> - Très bonne énergie et puissance spécifiques - Bonne durée de vie 	<ul style="list-style-type: none"> - Sécurité moindre - Cher 	
--	---	--	--

Tableau 1 : Synthèse des différents matériaux cathodiques existants

1.4.1.2.7 Densités d'énergie pratiques

Le graphique en Figure 12 donne un exemple de valeurs de densité massique d'énergie pratique. Pour les batteries lithium, une électrode négative au carbone est considérée (i.e. batteries lithium-ion). Attention, les valeurs pratiques de densité d'énergie massique sont très dépendantes du type de cellule (prismatique, cylindrique ou sacoché), de la taille des éléments et du fabricant. Les valeurs sont ici entendues pour des cellules seules et non pas pour un pack batterie complet.

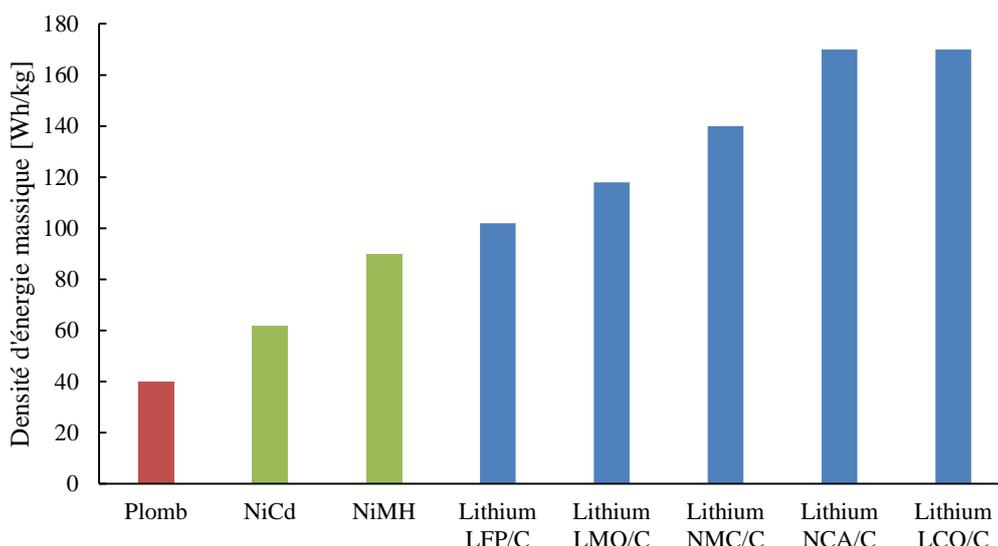


Figure 12 : Exemple de valeurs pratiques de densité massique d'énergie (d'après [13], sauf LFP (fiche technique des cellules utilisées pour ces travaux) et NCA (site web SAFT))

1.4.1.2.8 Choix des chimies pour cette étude

Les chimies retenues pour ce travail - et donc pour une utilisation industrielle par la suite - sont le Lithium Fer Phosphate, incontournable de par sa grande stabilité et son prix modéré, ainsi que le Lithium Manganèse Oxyde qui offre un excellent compromis performances / prix. Le Nickel Manganèse Cobalt est également un bon compromis, utilisé actuellement lui aussi dans l'industrie automobile, mais écarté de cette étude à cause sa stabilité légèrement inférieure au LMO. Le NMC présente également une plus forte dépendance à la température. En effet, la capacité disponible diminue significativement à basse température, ce qui n'est pas le cas sur les cellules LMO. Ce phénomène a notamment été vérifié par comparaison d'une cellule LMO 50 Ah [21] et d'une cellule NMC 40 Ah [22].

La tension à vide aux bornes de la cellule est très différente suivant que l'on considère une cellule LMO ou LFP. La courbe de potentiel du LFP est quasiment plate, alors que celle du LMO présente une pente plus importante (Figure 13 et Figure 14).

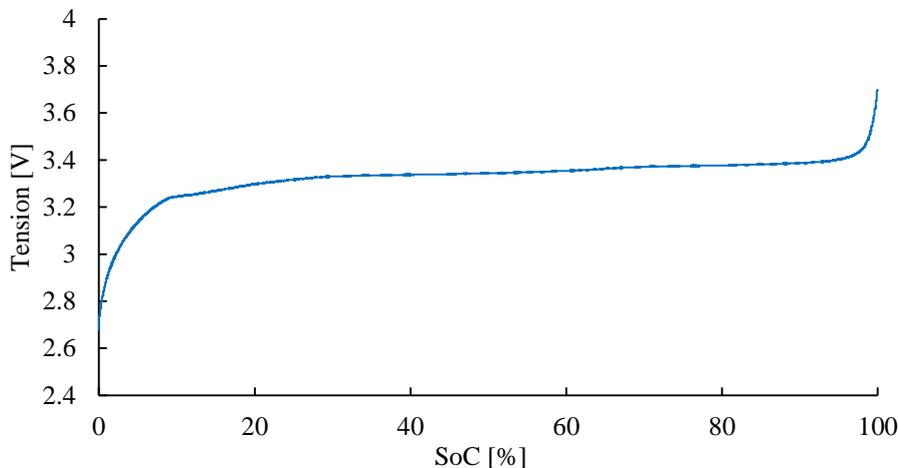


Figure 13 : Courbe de charge $OCV = f(SoC)$ pour une cellule LFP-C (mesure sur une cellule de cette étude)

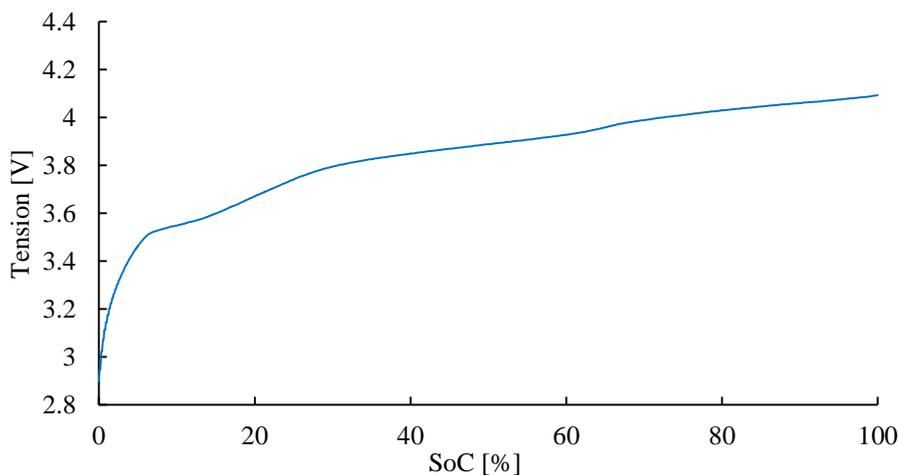


Figure 14 : Courbe de charge $OCV = f(SoC)$ pour une cellule LMO-C (mesure sur une cellule de cette étude)

Cette différence de pente s'explique par la différence de structure cristalline entre les deux chimies (voir 1.4.1.2.1 Différentes structures cristallines). Il est intéressant de noter que l'on retrouve dans ces courbes les contributions de l'électrode positive (LMO ou LFP) et celles de l'électrode négative (graphite, cf. Figure 7). En effet, la tension aux bornes d'une cellule est la différence de potentiel entre ces bornes (cf. 1.2.1.2 Force électromotrice).

La principale différence entre ces deux chimies - qui sera un des fils conducteurs de cette étude - est le fait qu'il est possible pour le LMO de connaître le SoC de la cellule à partir d'une mesure précise de la tension à vide, alors que c'est quasiment impossible sur le LFP, la courbe étant presque plate entre 10 % et 90 % de SoC. Il n'est alors possible de connaître le SoC à partir d'une mesure de tension qu'aux extrémités inférieures et supérieures de la courbe.

1.4.1.3 Electrolyte

L'électrolyte est également un des éléments clé de la batterie. Différents types d'électrolytes existent et sont détaillés ci-dessous. Néanmoins, ils doivent tous avoir les caractéristiques suivantes [6], [23] :

- être un bon conducteur ionique ;
- être thermiquement et électrochimiquement stable aux potentiels de chaque électrode ;
- s'il réagit avec les autres éléments de la cellule (les électrodes), la réaction doit être contrôlée et avantageuse pour la cellule. L'électrolyte ne doit pas, par exemple, entraîner une corrosion excessive des électrodes ou mener à une dégradation des paramètres des électrodes. Dans certains cas, l'électrolyte apporte même une amélioration en protégeant les électrodes d'une corrosion excessive (phénomène détaillé par la suite).

Trois grandes catégories d'électrolytes existent [6] et sont détaillées ci-après.

1.4.1.3.1 Les électrolytes liquides

Ce sont les électrolytes les plus courants. Il s'agit de solvants organiques dans lesquels des sels de lithium sont dissous. L'électrolyte le plus utilisé sur les batteries lithium-ion met en œuvre le sel de lithium LiPF_6 dissout dans un électrolyte organique (carbonate d'éthylène et de diméthyle). En pratique, un ion lithium ne va pas directement d'une électrode à l'autre, mais est transféré d'une molécule de solvant à la suivante et atteint, de proche en proche, l'autre électrode [9]. La présence de liquide dans la batterie diminue la sécurité intrinsèque, d'où les deux autres types d'électrolytes suivants.

1.4.1.3.2 Les électrolytes solides

Pour cet électrolyte, les sels de lithium sont incorporés à un matériau polymère et, après différentes étapes de fabrication, un film est obtenu. Ce film peut également servir de séparateur. Les électrolytes solides présentent une faible conductivité à température ambiante et nécessitent souvent d'être chauffés (60 °C à 80 °C) pour que la batterie fonctionne.

Les premiers électrolytes solides ont été développés pour les cellules à électrode négative en lithium métallique, afin de freiner mécaniquement la croissance des dendrites. Ils sont aujourd'hui également utilisés sur les cellules lithium-ion. Une difficulté existe cependant à l'interface graphite / électrolyte solide. En effet, le contact est moins bon qu'avec un électrolyte liquide qui s'infiltre dans les pores du graphite. La résistance série de la batterie est alors supérieure.

1.4.1.3.3 Les électrolytes gels [24]

Les électrolytes gels sont obtenus par dissolution d'une membrane solide dans un solvant. Par rapport aux électrolytes solides, ils offrent un meilleur contact avec les électrodes et une conductivité suffisante à température ambiante. Ils ont l'avantage sur les électrolytes liquides de permettre la réalisation de cellules dans un emballage souple (cellules sacoches), mais la résistance série des batteries ainsi obtenues reste supérieure à celle de batteries avec électrolyte liquide.

1.4.1.4 Séparateur

Le séparateur est un élément important de la batterie. Il s'agit du film solide séparant mécaniquement l'électrode négative de la positive. Il doit donc avoir les propriétés suivantes [23], [25] :

- une bonne résistance mécanique afin d'éviter tout contact électrique entre l'électrode positive et négative ;
- une faible conductivité électronique ;
- une bonne mouillabilité qui permet au séparateur de s'imbiber d'électrolyte et ainsi d'obtenir une bonne conductivité ionique ;

- une neutralité chimique vis-à-vis des autres éléments de la batterie, i.e. il ne doit pas réagir avec les différents composants chimiques de celle-ci.

Certains séparateurs jouent un rôle actif dans la sécurité de la cellule en devenant imperméables aux ions à partir d'une certaine température, ce qui bloque la réaction chimique en cas d'emballement thermique. Ces séparateurs sont appelés « *shutdown separator* » [26] et il faut noter que ce phénomène est irréversible.

1.4.1.5 Collecteur [9]

Le collecteur est chargé de transférer les électrons du matériau actif de l'électrode au circuit extérieur. L'aluminium est un bon candidat pour cela, très léger et bon conducteur. En revanche, il réagit avec les ions lithium en dessous de 0.7 V vs Li⁺/Li. Le cuivre, très bon conducteur aussi, est intéressant mais s'oxyde au-dessus de 3.2 V vs Li⁺/Li.

Le graphite a un potentiel de 0.3 V vs Li⁺/Li et la plupart des matériaux d'électrode positifs présentés précédemment ont, en fin de charge, une tension supérieure à 3.2 V vs Li⁺/Li. D'où le choix rencontré fréquemment : un collecteur en aluminium pour l'électrode positive et en cuivre pour la négative.

Les principes chimiques des deux types de batteries étudiées (LFP et LMO) sont détaillés dans le prochain paragraphe.

1.4.2 Fonctionnement en décharge

La Figure 15 ci-dessous résume le fonctionnement d'une cellule lithium-ion en décharge.

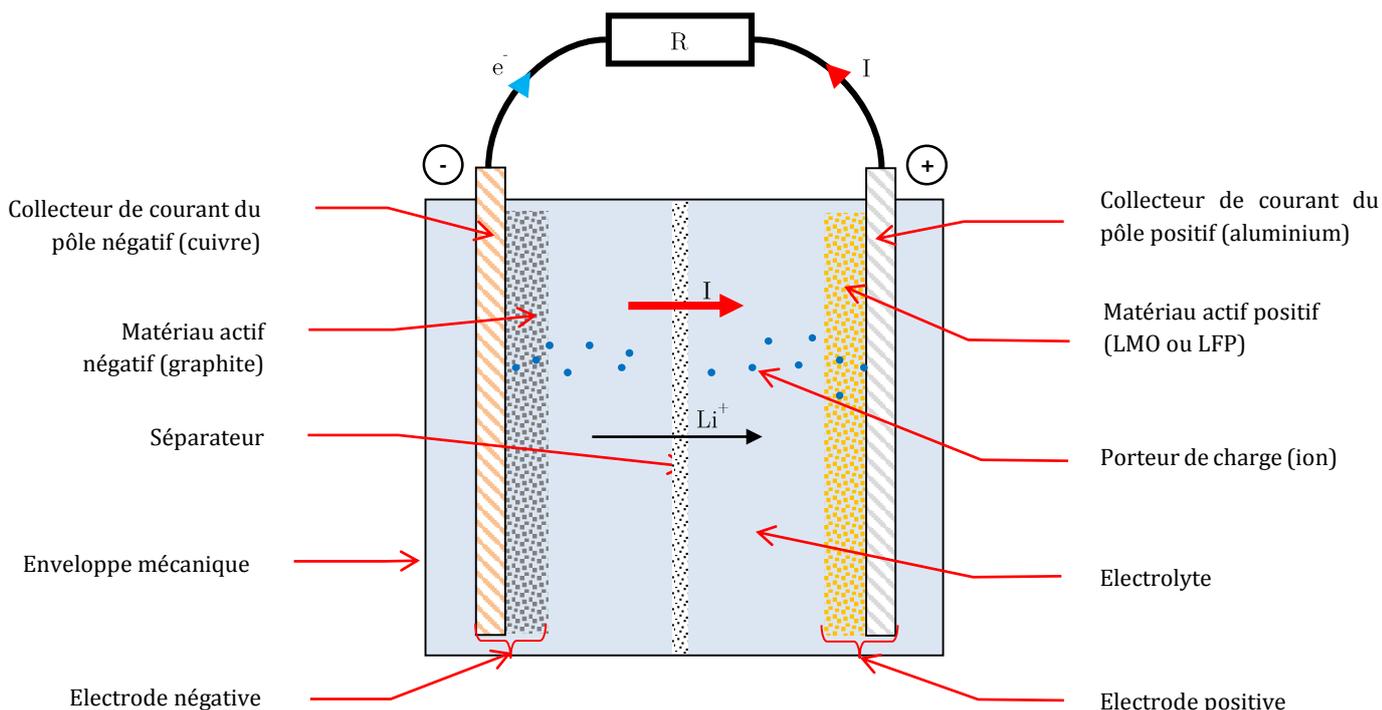
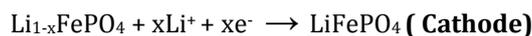


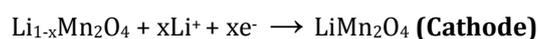
Figure 15 : Principe de fonctionnement d'une cellule lithium-ion en décharge

A la décharge, les électrons migrent de l'électrode négative vers la positive, ce qui crée un courant du pôle plus vers le pôle moins. L'électrode négative cède des électrons, il y a donc oxydation. L'électrode positive accepte des électrons, il y a donc réduction. Ainsi, en décharge, l'électrode positive constitue la cathode et l'électrode négative constitue l'anode.

Les réactions chimiques pour le **LFP** sont les suivantes :



Les réactions chimiques pour le **LMO** sont les suivantes :



1.4.3 Fonctionnement en charge

La Figure 16 ci-dessous résume le fonctionnement d'une cellule lithium-ion en charge.

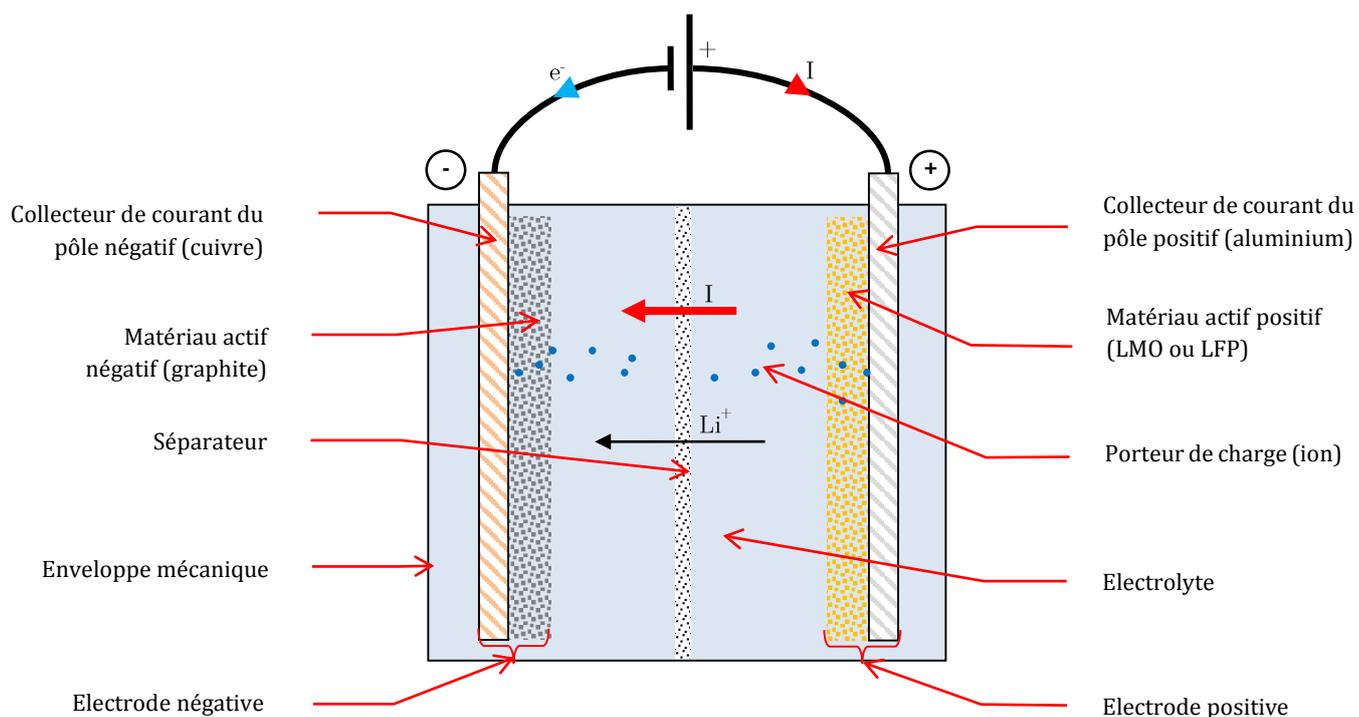
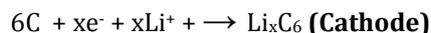


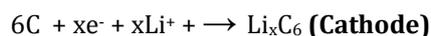
Figure 16 : Principe de fonctionnement d'une cellule lithium-ion à la charge

A la charge, les électrons migrent de l'électrode positive vers la négative. L'électrode positive cède des électrons, il y a donc oxydation. L'électrode négative accepte des électrons, il y a donc réduction. Ainsi, en charge, l'électrode positive constitue l'anode et l'électrode négative constitue la cathode.

Les réactions chimiques pour le **LFP** sont les suivantes :



Les réactions chimiques pour le **LMO** sont les suivantes :



1.5 Mécanismes de vieillissement

Afin de pouvoir comprendre et estimer la pertinence des différentes méthodes de caractérisation de l'état de santé d'une batterie, il est préalablement nécessaire de s'intéresser aux mécanismes qui font qu'une batterie vieillit. Les mécanismes de vieillissement sont essentiellement actifs à l'électrode négative. Ils sont cependant également présents à la positive, mais avec des effets moindres. La présente synthèse ne concerne que les batteries lithium-ion, i.e. avec une électrode négative en graphite et non en lithium métallique.

Quel que soit le mécanisme en jeu, les effets se traduisent toujours par une perte de capacité et/ou une augmentation de la résistance interne de la batterie.

1.5.1 Vieillissement à l'électrode négative

1.5.1.1 Formation de films surfaciques

1.5.1.1.1 Formation d'une couche de passivation (SEI)

La réaction parasite prépondérante dans une batterie lithium est sans doute la formation d'une couche de passivation sur les électrodes, couramment nommée « Solid Electrolyte Interface » (SEI) [27], [11], [28]. En effet, lorsque la batterie est chargée - donc le potentiel de l'électrode négative est au plus bas -, une réduction de l'électrolyte se produit à l'interface électrode négative/électrolyte. Cette réaction a lieu essentiellement lors des premiers cycles de la batterie. Il se forme alors une première couche de SEI qui protège ensuite l'électrode d'autres réactions avec l'électrolyte. Ce phénomène peut être comparé à un morceau de fer qui rouille lorsqu'il est neuf, avant d'atteindre un état quasi-stationnaire où il ne réagit plus avec l'oxygène ambiant. La formation de cette couche de passivation consomme des ions lithium contenus dans l'électrolyte et est ainsi source de perte de lithium actif. Il en résulte par conséquent une diminution de la capacité de la batterie. D'autre part, même si la SEI est perméable aux ions lithium, elle constitue tout de même une barrière et agit sur l'impédance interne de la cellule.

L'impact de la SEI ne s'arrête pas à la formation d'une couche durant des premiers cycles de la batterie. En effet, cette première couche peut être partiellement dissoute lors de changements de température ou lors de décharges profondes qui peuvent entraîner un changement de volume de l'électrode (l'insertion et la désinsertion des ions lithium dans le graphite agissent sur son volume). Ce stress mécanique sur la première couche de SEI provoque son craquellement. L'électrode de graphite se retrouve donc partiellement de

nouveau en contact direct avec l'électrolyte conduisant à une nouvelle consommation irréversible d'ions lithium.

La composition précise de cette couche a été source de nombreux travaux de recherche et plusieurs théories existent. Elle dépend par ailleurs des conditions d'utilisation de l'accumulateur et du type d'électrolyte. Il y a cependant toujours du lithium présent dans la SEI, et donc consommation de ce dernier [29]. Un des critères d'élaboration d'un bon électrolyte est sa capacité à mener à une SEI de bonne qualité, i.e. stable dans le temps et qui passive bien l'électrode tout en restant perméable aux ions lithium.

1.5.1.1.2 « Lithium plating » et dendrites

Durant le processus de charge, les ions Li^+ sont extraits de l'électrode positive et migrent vers l'électrode négative de graphite pour s'y insérer. Lors de l'arrivée de l'ion Li^+ à la surface de l'électrode de graphite, il doit réagir avec un électron pour devenir Li (transfert de charge) et par la suite s'insérer dans l'électrode de graphite (diffusion). Ces deux phénomènes sont caractérisés par une résistance de transfert de charge et une résistance de diffusion. L'étape de transfert de charge est cependant bien plus rapide que le phénomène de diffusion [30]. La Figure 17 ci-dessous illustre ces phénomènes lors d'une charge optimale.

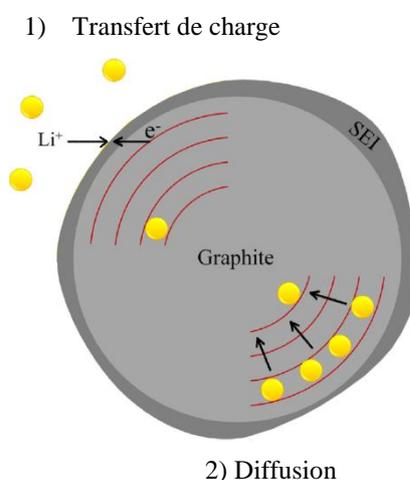


Figure 17 : Transfert de charge et diffusion du lithium dans le graphite lors de la charge (d'après [31])

Lorsque la charge est effectuée à faible température ou à fort courant, la formation d'un dépôt de lithium dit « lithium plating » est observée. En effet, au lieu de s'insérer dans le graphite, les ions lithium s'accumulent sous forme d'un dépôt de lithium métallique à la surface de l'électrode. Les deux conditions se comprennent facilement. Sous fort courant, l'arrivée des ions Li^+ est beaucoup trop rapide par rapport au phénomène de diffusion, il y a donc une accumulation à la surface de l'électrode. Sous faible température, la cinétique des réactions chimiques est ralentie et le même phénomène d'accumulation se produit donc.

Le dépôt de lithium métallique peut se faire soit sous forme d'une couche plus ou moins uniforme, soit sous forme de dendrites. Si les dendrites sont plutôt observées dans le cas d'une électrode négative en lithium métallique, elles peuvent être tout de même présentes sur les batteries lithium-ion, dans les cas les plus critiques [32], [33]. Le principal danger est la perforation du séparateur par une dendrite, menant au court-circuit interne de la cellule [7]. La Figure 18 illustre la croissance d'une dendrite.



Figure 18 : Croissance d'une dendrite de lithium [7]

Dans tous les cas, le « lithium plating » mène à une perte de capacité (puisque les ions lithium se transforment de manière irréversible en lithium métallique) et une augmentation de l'impédance de la cellule. Si l'on considère un cycle de charge où le « lithium plating » a lieu, il y a également une diminution du rendement coulombien de la cellule. En effet, tous les électrons injectés lors de la charge ne seront pas récupérés à la décharge [30].

1.5.1.2 Changements structurels

1.5.1.2.1 Corrosion du collecteur de courant

La corrosion du collecteur de courant métallique par l'électrolyte peut avoir lieu lors de décharges profondes ou de stockage prolongé à faible SoC (donc fort potentiel à la négative). Cette corrosion entraîne un mauvais contact mécanique et électrique entre le graphite et le collecteur en cuivre, menant à une augmentation de l'impédance de la batterie. Le contact matériau actif/collecteur étant alors non homogène, la densité de courant le devient aussi, ce qui peut favoriser le « lithium plating » [27].

1.5.1.2.2 Dissolution du liant

Le liant utilisé pour tenir mécaniquement les particules de graphite entre elles peut, à fort SoC, réagir avec le lithium [34], [35]. Il en résulte une perte de lithium actif, donc de capacité de la batterie, ainsi qu'une fragilisation mécanique de l'électrode [27]. Cette fragilisation entraîne également une augmentation de l'impédance de l'électrode, le cheminement des ions dans l'électrode étant alors plus difficile. A l'extrême, certaines particules de l'électrode peuvent se retrouver isolées et devenir ainsi inutilisables (perte de percolation électrique).

1.5.1.3 Changements mécaniques

1.5.1.3.1 Craquellement de l'électrode

Les cycles d'insertion/ désinsertion des ions lithium dans l'électrode de graphite produisent un stress mécanique de celle-ci. En effet, le volume de l'électrode varie jusqu'à 10 % suivant l'état de charge [27]. Ces changements de volume finissent par fragmenter le graphite de l'électrode, ce qui entraîne plusieurs conséquences :

- un craquellement de la couche de SEI, et donc la reformation de SEI dans les craquelures ;
- l'insertion d'électrolyte (solvant) dans l'électrode. En fonctionnement normal, l'ion lithium arrive à l'électrode en étant solvate dans l'électrolyte. L'ion se dé-solvate en traversant la SEI avant d'aller s'intercaler entre les plans de graphène. Quand la SEI est craquelée, l'ion peut arriver solvate directement sur les plans de graphène et s'intercaler entre ceux-ci avec ses molécules d'électrolyte, ce qui endommage la structure du graphite ;
- le craquellement même de l'électrode diminue ses performances et sa capacité d'accueil des ions lithium [36]. Ses performances sont réduites car les « grains » de matière active ne sont plus reliés par le liant dans lequel ils baignent. Il y a perte de percolation et certains grains se retrouvent ainsi isolés. Ils deviennent alors inutilisés, d'où une perte de matière active.

1.5.1.4 Synthèse

Le Tableau 2 ci-dessous résume les phénomènes décrits, ainsi que leurs effets et causes.

	Effets chimiques	Effets électriques	Facteurs favorisants
SEI (formation et reformation)	<ul style="list-style-type: none"> - Consommation de lithium - Recouvrement de l'électrode 	<ul style="list-style-type: none"> - Diminution de la capacité - Augmentation de l'impédance 	<ul style="list-style-type: none"> - Fort SoC (bas potentiel à l'électrode) - Forte température
« Lithium plating »	<ul style="list-style-type: none"> - Consommation de lithium 	<ul style="list-style-type: none"> - Diminution de la capacité - Augmentation de l'impédance - Diminution du rendement coulombien 	<ul style="list-style-type: none"> - Fort courant de charge - Basse température
Croissance de dendrites	<ul style="list-style-type: none"> - Consommation de lithium - Perforation du séparateur 	<ul style="list-style-type: none"> - Diminution de la capacité - Court-circuit de la cellule 	<ul style="list-style-type: none"> - Fort courant de charge
Corrosion du collecteur	<ul style="list-style-type: none"> - Changement de l'état de surface du collecteur - Dé-uniformisation de la densité de courant dans la cellule (favorise le « lithium plating ») 	<ul style="list-style-type: none"> - Augmentation de l'impédance 	<ul style="list-style-type: none"> - Faible SoC (fort potentiel à l'électrode)
Dissolution du liant	<ul style="list-style-type: none"> - Fragilisation de l'électrode - Réaction du lithium avec le liant 	<ul style="list-style-type: none"> - Augmentation de l'impédance - Perte de capacité 	<ul style="list-style-type: none"> - Fort SoC (bas potentiel à l'électrode)
Craquellement de l'électrode	<ul style="list-style-type: none"> - Désintégration du graphite constituant l'électrode - Croissance de la SEI 	<ul style="list-style-type: none"> - Perte de capacité 	<ul style="list-style-type: none"> - Grande profondeur de décharge

Tableau 2 : Synthèse des différents mécanismes de vieillissement à l'électrode négative (graphite)

1.5.2 Vieillissement à l'électrode positive

Les mécanismes de vieillissement à l'électrode positive sont complexes et surtout dépendants du matériau utilisé. Les principaux mécanismes sont résumés ci-dessous.

1.5.2.1 Formation de films surfaciques

1.5.2.1.1 Formation d'une couche de passivation

Comme à l'électrode négative, un film de passivation se forme à la positive. Ce phénomène est minoritaire par rapport à la formation de la SEI sur l'électrode de graphite et dépendant de la chimie de l'électrode positive [11]. Une étude a été menée par Malmgren et al. pour comparer ces deux films [37] et il en ressort que la couche à l'électrode positive n'est pas issue d'une réduction de l'électrolyte (donc n'entraîne pas de perte de lithium actif), mais résulte probablement d'une polymérisation des solvants de l'électrolyte. De plus, des particules de la SEI de l'électrode négative dissoutes dans l'électrolyte (par exemple suite au phénomène de craquellement de la SEI) ont été retrouvées dans la couche de passivation de l'électrode positive. En résumé, il en ressort que l'existence d'un film de passivation à l'électrode positive est indéniable, mais qu'elle ne semble pas découler de la consommation irréversible d'ions lithium. Les effets

indésirables sont ainsi une augmentation de l'impédance de l'électrode positive, mais aucune perte de capacité liée à ce film.

1.5.2.2 Changements structurels

1.5.2.2.1 Corrosion du collecteur de courant

La corrosion d'un collecteur en aluminium par l'électrolyte LiPF_6 a été observée par Zhang et al. [38]. Les effets sont identiques à ceux observés à l'électrode négative, i.e. une augmentation de l'impédance de l'électrode.

1.5.2.2.2 Dissolution du liant

Les mêmes phénomènes qu'à l'électrode négative se passent à la positive, menant à une dissolution du liant emprisonnant le matériau actif de l'électrode positive et donc à une dégradation des performances de l'électrode [39].

1.5.2.2.3 Désordonnement structurel

A faible SoC, certains auteurs ont observé un changement de la structure des molécules du matériau actif. Cela peut mener à une perte de matériau actif fonctionnel, et donc à une diminution de capacité. On peut notamment citer l'effet Jahn-Teller pour les électrodes au manganèse [39]. Les pertes liées au désordonnement structurel restent cependant limitées.

1.5.2.2.4 Dissolution du Manganèse (LMO seulement)

La dissolution du Manganèse dans l'électrolyte est un phénomène important à température et SoC élevés. Non seulement elle entraîne une perte de matériau actif de l'électrode positive, donc de capacité, mais les ions Mn^{2+} ainsi créés lors de la dissolution migrent à l'électrode négative et agissent comme catalyseurs dans la réaction de création de la SEI sur cette électrode [23], [39], [40].

1.5.2.2.5 Dissolution du Fer (LFP seulement)

Les mêmes phénomènes de dissolution que pour le manganèse ont été reportés pour le Fer. Les ions Fe^{2+} migrent également à l'électrode négative et catalysent la formation de la couche de passivation [41].

1.5.2.3 Changements mécaniques

1.5.2.3.1 Craquellement de l'électrode

Tout comme pour une électrode négative en graphite, les mêmes mécanismes de variation de volume lors de l'insertion/désinsertion des ions lithium dans le matériau actif positif sont observés [23]. Pahdi et al. ont même quantifié le phénomène et montré que la dilatation volumique entre l'état chargé et déchargé était de l'ordre de 7 % [42].

1.5.2.4 Synthèse

Le Tableau 3 ci-dessous résume les phénomènes précédents, leurs effets et causes.

	Effets chimiques	Effets électriques	Facteurs favorisants
Couche de passivation	- Recouvrement de l'électrode	- Augmentation de l'impédance	- Forte température
Corrosion du collecteur	- Changement de l'état de surface du collecteur	- Augmentation de l'impédance	- Fort SoC (fort potentiel à l'électrode)
Dissolution du liant	- Fragilisation de l'électrode	- Augmentation de l'impédance - Perte de capacité	- Faible SoC (faible potentiel à l'électrode)
Craquellement de l'électrode	- Dégradation du matériau actif positif	- Perte de capacité	- Grande profondeur de décharge
Désordonnement structurel	- Changement structurel des molécules du matériau actif	- Perte de capacité (minime)	- Faible SoC (faible potentiel à l'électrode)
Dissolution du matériau actif positif	- Dissolution du fer ou du manganèse et formation d'ion Fe^{2+} ou Mn^{2+}	- Perte de capacité (effet direct) - Augmentation de l'impédance (car catalyse la formation de la couche de passivation)	- Fort SoC (fort potentiel à l'électrode) - Grande température

Tableau 3 : Synthèse des différents mécanismes de vieillissement à l'électrode positive (LMO ou LFP)

Jens Groot [11] propose un schéma (Figure 19) récapitulatif des différents phénomènes de vieillissement pour les deux électrodes.

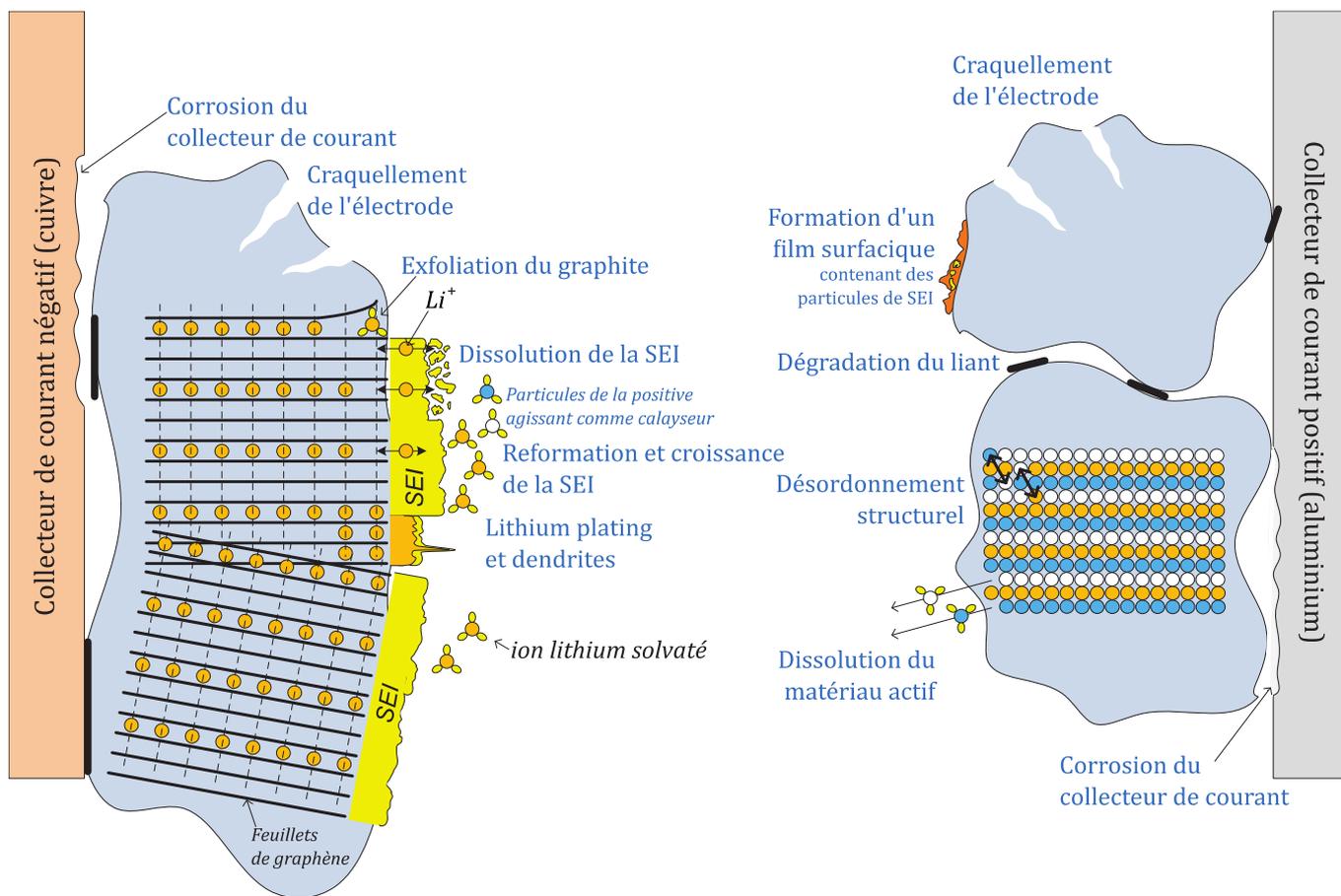


Figure 19 : Schéma récapitulatif des différents mécanismes de vieillissement rencontrés aux deux électrodes (librement traduit et adapté de [11])

La complexité de tous ces mécanismes réunis fait qu'il est extrêmement difficile de prévoir l'état de santé dans lequel une batterie se trouve simplement en observant les sollicitations auxquelles elle est soumise. Quoi qu'il en soit, les résultantes sont toujours les mêmes : une augmentation de l'impédance (donc une diminution de la puissance disponible) et/ou une perte de capacité. Le sous-chapitre à venir propose un état de l'art des différentes méthodes disponibles pour estimer l'état de santé de la batterie en boucle fermée, c'est-à-dire en observant son comportement et non pas uniquement à partir de la liste des sollicitations qu'elle a subies.

1.6 Méthodes d'estimation de l'état de santé d'une batterie lithium

1.6.1 Définition du SoH

Un indicateur d'état de santé doit être capable de quantifier les performances de la batterie en fonction de son vieillissement. Les deux indicateurs les plus courants sont :

- **La puissance disponible.** Le SoH est alors l'image du courant instantané maximum que peut délivrer la batterie. Cet indicateur est alors principalement basé sur l'impédance interne de la cellule ;
- **La capacité disponible.** Le SoH est alors l'image de la capacité de la batterie, prenant en général pour référence la capacité nominale en début de vie.

Le choix de l'indicateur est directement lié à l'utilisation faite de la batterie. Dans le domaine du véhicule électrique, il faut retenir que :

- pour les véhicules hybrides (VEH), la batterie doit fournir de forts courants (batterie dimensionnée avec une faible capacité mais capable de lisser les appels de puissance du véhicule). L'indicateur privilégié est un SoH en puissance ;
- pour les véhicules électriques (VE), l'autonomie (*in fine* la distance qu'il est possible de parcourir) est directement attachée à l'énergie disponible dans la batterie. L'indicateur privilégié est un SoH en capacité.

Néanmoins, il peut être pertinent de suivre les deux indicateurs. Par exemple, si la disponibilité en puissance n'est souvent pas le facteur limitant pour la batterie d'un véhicule électrique, il est tout de même intéressant de la surveiller. En effet, une dégradation de la batterie qui conduit à une augmentation anormale de l'impédance interne avec une capacité restante correcte est envisageable. Il est alors important de savoir que les performances de la batterie sont dégradées car, dans le pire des cas, la capacité de la batterie ne peut être accessible qu'à très faible régime. La disponibilité en puissance devient alors limitante, même sur un VE.

Les paragraphes qui suivent présentent les différentes méthodes existantes aujourd'hui dans la littérature pour estimer le SoH en puissance ou en capacité d'une batterie lithium. Le besoin industriel d'EVE System étant de pouvoir obtenir une valeur de SoH durant le fonctionnement normal de la batterie d'un véhicule électrique, les recherches bibliographiques sont axées sur des méthodes non destructives, embarquées ou possiblement embarquables.

Ces méthodes ont été regroupées en deux familles : celles utilisant un modèle électrique équivalent de la cellule et celles se basant sur des observations directes d'autres paramètres non liés au modèle électrique équivalent.

Cette dernière partie du chapitre vise à fournir un état de l'art des différentes méthodes possibles. Toutes les méthodes présentées ici ne seront pas retenues pour la suite de l'étude. Par ailleurs, celles retenues ne sont présentées ici que succinctement puisqu'elles seront détaillées dans les chapitres 3 et 4.

1.6.2 Méthodes basées sur l'utilisation d'un modèle

Ce paragraphe présente quelques modélisations électriques fréquemment rencontrées, ainsi que les méthodes s'appuyant dessus. Les modèles physico-chimiques [43], [44], très complexes à renseigner et non appropriés pour une implémentation dans un microcontrôleur, ne sont pas traités dans ce travail.

1.6.2.1 Modélisation électrique d'une cellule

De nombreux modèles électriques équivalents sont proposés dans la littérature [44]. La plupart sont constitués d'une source de tension en série avec différents dipôles.

1.6.2.1.1 Modèle avec une simple résistance

Le modèle le plus simple (*Figure 20*) est constitué d'une source de tension représentant la tension OCV de la batterie et d'une impédance série représentant les différentes pertes. La tension OCV varie suivant le SoC, voire la température de la batterie.

Si ce modèle ne convient pas pour représenter le comportement dynamique d'une batterie, il suffit par exemple pour dimensionner un pack batterie (en estimant sa tension sous courant stable) ou modéliser le comportement statique d'une cellule.

Dans sa version la plus simple, R_0 est fixe, mais si l'on ajoute la dépendance de R_0 au SoC et à la température, ce modèle gagne en précision.

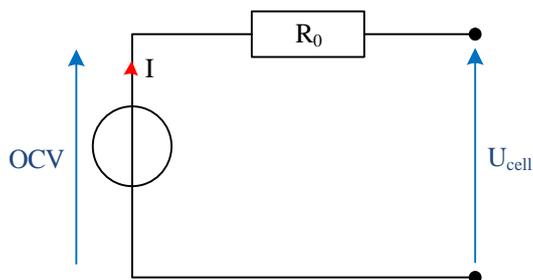
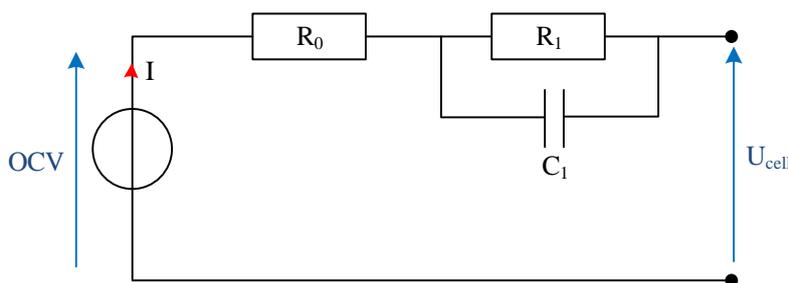


Figure 20 : Modèle équivalent simple résistance

1.6.2.1.2 Modèle avec un circuit RC série

La Figure 21 propose un modèle dynamique de la cellule. Bien que très simple, il est néanmoins très utilisé.

Figure 21 : Modèle équivalent $R + R//C$

La résistance R_0 représente les pertes dues aux résistances ohmiques des électrodes, de l'électrolyte et des collecteurs. Elle évolue principalement avec l'état de charge, la température et le vieillissement de la batterie (par exemple, une croissance de la SEI la fera augmenter) [23].

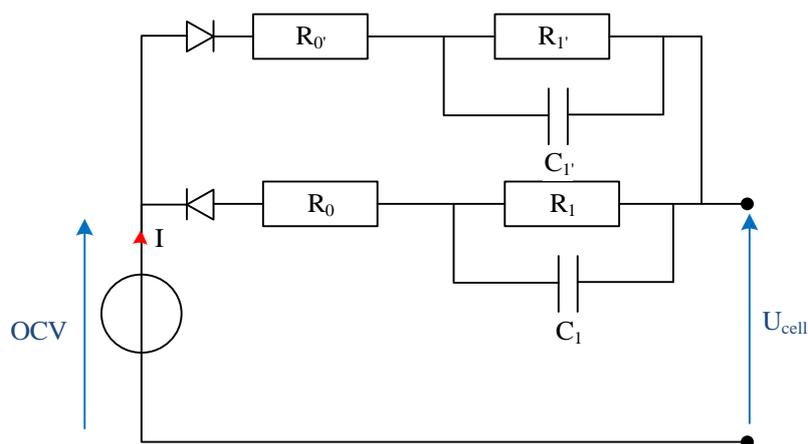
Le dipôle $R_1//C_1$ représente le comportement dynamique de la batterie. C_1 est souvent associée à la capacité double couche créée par l'interface électrolyte/électrode. R_1 peut être vue comme une représentation de la résistance induite par les cinétiques des réactions électrochimiques aux électrodes.

Différentes évolutions de ce modèle sont possibles via le remplacement de C_1 par un CPE (« Constant Phase Element ») qui modélise mieux le comportement des électrodes volumiques qu'une simple capacité, l'ajout d'étages $R_x//C_x$ ou bien encore l'ajout d'une impédance série [23]. Il ressort cependant de la littérature qu'un bon nombre de méthodes basées sur une modélisation électrique se contentent du modèle ici présenté, et obtiennent des résultats tout à fait honorables en ce qui concerne la modélisation dynamique de la tension aux bornes de l'accumulateur [45], [46], [47], [48], [49], [50].

A noter cependant que les éléments utilisés sont bien souvent variables et fonction de l'état de charge, de la température et du courant. On peut, par exemple, faire l'hypothèse des dépendances suivantes :

- $R_0 = f(\text{SoC}, T^\circ, \text{signe}(I))$
- $R_1 = f(\text{SoC}, \text{signe}(I))$
- $C_1 = f(\text{SoC})$

Enfin, le signe du courant peut être représenté par deux éléments sur des branches distinctes sur le circuit électrique équivalent de la cellule (comme représenté sur la Figure 22) [46].

Figure 22 : Modèle équivalent $R + R//C$ avec éléments indépendants du sens du courant

Ainsi, un modèle apparemment simple avec peu de composants, mais dépendants du courant, du SoC ou de la température, ne sera pas forcément moins fiable qu'un modèle avec plus de composants, mais à valeurs fixes.

Les différents modèles équivalents les plus courants étant maintenant introduits, les quatre paragraphes à venir présentent les différentes manières possibles d'estimer le SoH d'une cellule en se basant sur ceux-ci.

1.6.2.2 Mesure directe de la résistance série

La méthode certainement la plus simple pour avoir un estimateur de l'état de santé de la cellule en se basant sur le modèle équivalent de la Figure 21 consiste à mesurer directement la résistance série de la cellule en appliquant des échelons de courant [51]. La résistance est alors calculée par la formule suivante :

$$R = \frac{\Delta U}{\Delta I} \quad (14)$$

ΔI correspond à l'amplitude de l'échelon de courant appliqué. Il peut être positif ou négatif. ΔU correspond à la variation de tension observée au moment de l'application de l'échelon. Si ΔU est mesurée immédiatement après l'application de l'échelon de courant, C_1 est équivalent à un court-circuit. R calculée correspond alors à R_0 (en considérant le modèle de la Figure 21). Si, au contraire, ΔU est mesurée après stabilisation de la tension (en régime établi), C_1 est équivalent à un circuit ouvert. R calculée correspond alors à $R_0 + R_1$.

Si certains auteurs ont pu observer une relation directe entre la résistance mesurée via cette technique et le nombre de cycles de la cellule [51], cette méthode ne permet pas une estimation du SoH en capacité. Elle pourra en revanche être très utile pour faire un contrôle à moindre coût de la résistance interne et fournir une information supplémentaire, en plus d'une méthode plus complète concentrée sur une estimation de la capacité.

1.6.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique est la méthode de référence pour caractériser de façon complète et non destructive l'impédance complexe d'une batterie lithium [52]. Il s'agit d'injecter un courant sinusoïdal dans la batterie et de mesurer la réponse en tension (ou inversement, injecter une tension et mesurer le courant). Cette mesure est faite à différentes fréquences (la plage peut être de l'ordre de quelques dizaines de μHz à quelques MHz). On obtient alors un ensemble de valeurs du couple

module/phase de l'impédance à différentes fréquences. Cela permet de tracer un graphique de Nyquist (paramétré par la fréquence) et reliant l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance à sa partie réelle. La Figure 23 ci-dessous est un exemple typique du spectre d'une cellule, la mesure étant faite ici de 10 kHz à 10 mHz.

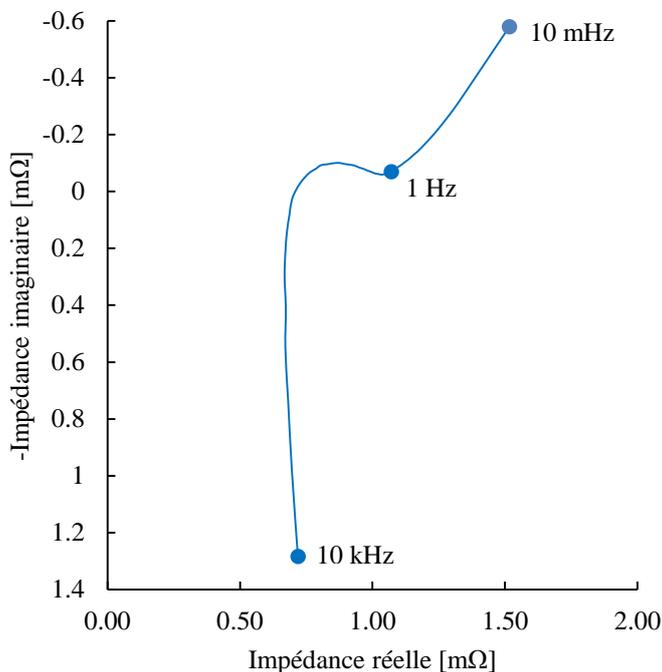


Figure 23 : Exemple d'un diagramme de Nyquist obtenu par spectroscopie d'impédance électrochimique (sur une cellule LFP de cette étude)

La mesure est généralement faite par injection d'une sinusoïde à valeur moyenne nulle, afin de ne pas changer l'état de la batterie durant la manipulation.

Il est alors possible à partir de cette courbe d'identifier tous les éléments d'un modèle électrique équivalent, même très complet (Figure 24) [23], [53] :

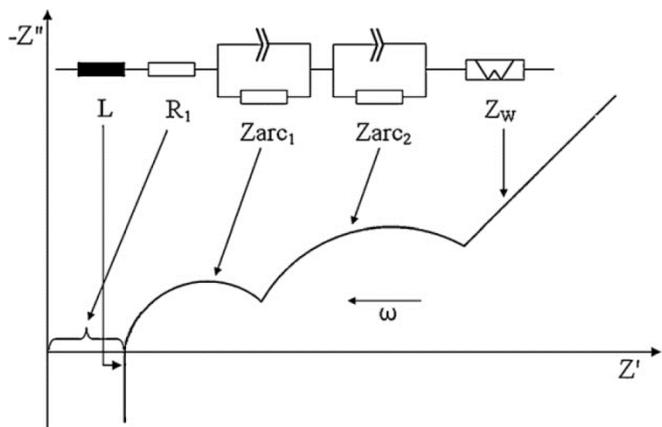


Figure 24 : Exemple de correspondances entre un diagramme de Nyquist obtenu par spectroscopie d'impédance électrochimique et les éléments d'un circuit équivalent [53]

On peut également lier l'état de la batterie (SoC, SoH) à certains paramètres du diagramme obtenu. Comme le montre la Figure 25, la pente de la droite basse fréquence dépend de l'état de charge de la batterie [38].

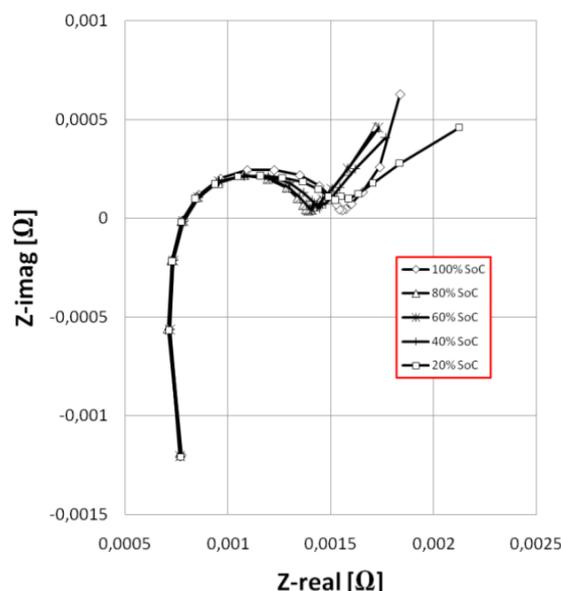


Figure 25 : Evolution du diagramme de Nyquist en fonction du SoC [54]

Le SoH peut être déduit soit en le liant directement à certains paramètres du modèle équivalent, soit en utilisant les données acquises via la mesure d'impédance comme données d'entrée d'autres algorithmes [55].

La difficulté dans l'exploitation des résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique réside dans le fait que la courbe obtenue dépend d'énormément de paramètres (température, SoC, etc.). Il faut donc veiller à comparer des courbes obtenues dans des conditions de test similaires. La mesure est par ailleurs extrêmement sensible aux conditions expérimentales (connectique, câblage utilisé...).

La spectroscopie d'impédance électrochimique reste cependant une technique exclusivement applicable en laboratoire. Son principe même la rend difficilement applicable en embarqué. Il faut une source de courant ou de tension sinusoïdale à fréquence variable pour chaque cellule, et être capable de mesurer précisément un déphasage. De plus, la sensibilité des résultats aux conditions de mesure la rend très délicate à mettre en œuvre.

Certains auteurs ont essayé de se contenter d'une mesure à une seule fréquence, ce qui limite grandement la complexité des composants à embarquer. Néanmoins, ce principe a été abandonné de par la dépendance des résultats à la fréquence choisie et la difficulté de donner un sens physique à une mesure faite à une seule fréquence [52]. Socher et al. [56] utilisent en embarqué la commutation du circuit d'équilibrage résistif pour créer un courant carré sortant de la cellule. La fréquence est limitée par la réactivité de ce circuit et doit rester suffisamment rapide pour que l'utilisation d'un signal carré à la place d'un sinus puisse être possible. Ils parviennent néanmoins à estimer l'impédance de la cellule. Une mesure d'un SoH en capacité nécessiterait un signal plus lent, impossible à remplacer par un signal carré (l'approximation d'une sinusoïde par un signal carré étant valable à haute fréquence uniquement), et donc beaucoup plus complexe à générer.

1.6.2.4 Estimation dynamique des paramètres d'un modèle équivalent

Cette partie regroupe toutes les méthodes qui consistent à suivre l'évolution des paramètres d'un modèle équivalent pour déterminer le SoH. La Figure 26 résume le principe de ces méthodes. Un modèle équivalent est alimenté par le courant mesuré et calcule la tension de la cellule. En parallèle, la tension réelle de celle-ci est mesurée et comparée à la sortie du modèle. Le modèle est alors adapté pour que les tensions mesurée et estimée soit le plus proche possible l'une de l'autre.

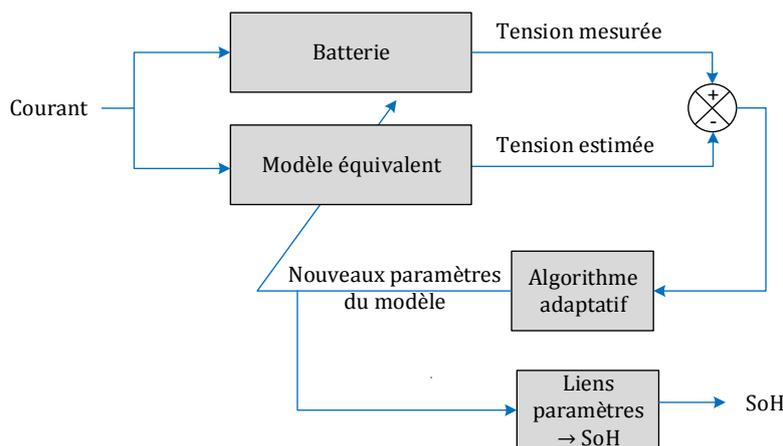


Figure 26 : Principe de fonctionnement des méthodes à modèle adaptatif

L'intérêt de ces méthodes est d'avoir accès à l'évolution de n'importe quel paramètre du modèle équivalent (valeurs de R_0 , R_L , ...) à partir des seules mesures du courant et de la tension. Elles offrent donc de nombreuses façons d'estimer le SoH, suivant le modèle choisi et le(s) lien(s) choisi(s) entre paramètres et SoH.

On peut citer comme algorithme adaptatif :

- les filtres de Kalman [45], [57] qui sont largement utilisés, également pour des estimations du SoC. Ils présentent l'avantage d'être implémentables sous forme de calcul matriciel discret. Ils sont de plus compatibles avec les systèmes non linéaires (on parle alors de filtres de Kalman étendus) ;
- les algorithmes génétiques [49] qui peuvent poser des problèmes de temps de convergence ;
- les observateurs en mode glissant [44], réputés pour leur robustesse aux erreurs de modèles, mais difficiles à implémenter sur des systèmes non linéaires ;
- les réseaux de neurones [58], qui sont cependant complexes à implémenter et nécessitent une longue phase d'apprentissage.

Certains auteurs suggèrent même de mêler plusieurs méthodes [58].

1.6.2.5 Identification des paramètres de l'équation modélisant la courbe de charge

Une méthode originale a été proposée récemment par Guo et al. [50]. Cette méthode est basée sur le suivi de l'évolution de la courbe de charge au cours de la vie de la batterie. Elle est donc tout à fait implémentable sur une utilisation VE classique, à condition d'avoir un cycle de charge identique tout au long de la vie de la batterie. La courbe de charge (i.e. la tension de la cellule) est modélisée par l'équation suivante :

$$U'(t') = U(k(t' + \Delta t)) + a \cdot e^{-b \cdot k(t' + \Delta t)} - c \cdot e^{-d \cdot t'} \quad (15)$$

Dans ce modèle, $U'(t')$ désigne la tension au cycle i ; $U(t)$ la tension au cycle 1 (début de vie de la cellule). k , Δt , a , b , c , d , e sont des paramètres d'ajustement mathématiques pour faire coller la courbe estimée à un cycle donné à la courbe mesurée. La tension au cycle i ($U'(t')$) est ainsi exprimée d'après la somme de la tension au cycle 1 ($U(t)$), décalée de $k(t' + \Delta t)$ et de termes indépendants de cette tension. Le calcul détaillé menant à l'obtention de cette équation, ainsi que les hypothèses considérées (la non influence du courant par exemple) sont présentés en détails dans le chapitre 3 qui contient toute une partie dédiée à l'application et l'exploitation de cette méthode. Cette dernière demande l'enregistrement d'un cycle de charge en début de vie (pour avoir la courbe $U(t)$) et l'identification en ligne de sept variables (k , Δt , a , b , c , d , e). Cette identification est faite par la méthode bien connue des moindres carrés, qui consiste à minimiser le carré de l'erreur entre une courbe mathématique et une courbe mesurée.

La variable k est intéressante pour l'estimation du SoH, en effet :

$$k = \frac{C_u}{C_u'} \quad (16)$$

Avec C_u la capacité en début de vie et C_u' la capacité au cycle i . Le SoH (en capacité) est donc directement obtenu par $SoH = 1/k$.

Guo et al. présentent des résultats intéressants avec une erreur d'estimation du SoH inférieure à 3 %. Néanmoins, il faudrait tester cette méthode avec des cycles de charge partant d'un SoC différent d'un cycle à l'autre (ce qui correspond à l'utilisation classique d'un VE) et vérifier que l'identification des paramètres (au moins de k) fonctionne correctement sur une courbe de charge tronquée. Enfin, les travaux ont été menés sur des cellules NMC et LCO. Il faudrait voir comment se comporte cette méthode sur des courbes de charge plus plates (LFP).

1.6.3 Méthodes sans utilisation d'un modèle équivalent

1.6.3.1 Compteur coulométrique

Les deux méthodes qui suivent constituent une mesure directe de la capacité de la batterie. Elles nécessitent une mesure du courant précise.

1.6.3.1.1 Sur un cycle complet

Cette méthode est la mesure de référence de la capacité d'une batterie. Elle consiste à mesurer les ampères-heures sortis d'une batterie entre l'état complètement chargé et l'état complètement déchargé. Pour qu'elle soit reproductible avec précision, les paramètres suivants doivent être invariants d'une mesure à l'autre :

- la température ;
- le courant de décharge ;
- les seuils de tension utilisés pour déclarer une cellule pleine puis vide.

En revanche, cette méthode ne peut pas être utilisée pour déterminer le SoH au cours de l'utilisation normale d'un véhicule électrique car elle nécessite d'aller jusqu'à la décharge complète de la batterie, ce qui n'est jamais le cas dans le cycle d'utilisation classique d'un VE. De plus, il est préférable d'avoir un cycle de décharge uniforme et sans arrêt, ce qui ne correspond pas non plus à l'utilisation d'un VE. Elle est cependant très utile pour avoir un SoH de référence pour juger de l'efficacité et de la précision des autres méthodes d'estimation du SoH. Afin de mesurer la capacité réelle de la batterie et de ne pas être limité par la puissance de celle-ci, le régime de décharge utilisé doit être faible.

Le SoH est au final calculé comme suit :

$$SoH [\%] = \frac{Ah \text{ déchargés entre le seuil de fin de charge et le seuil de fin de décharge}}{\text{Capacité nominale de la batterie}} * 100 \quad (17)$$

1.6.3.1.2 Sur une portion de cycle

Une façon d'adapter la méthode précédente pour tenir compte des contraintes d'une application au VE consiste à utiliser des seuils de tension atteints durant le cycle de fonctionnement normal du véhicule [59]. Cette méthode ne fonctionne que si la tension est représentative de façon précise de la charge de la cellule. Dans cette étude, il n'est donc possible de l'appliquer qu'à la chimie LMO, la courbe $OCV = f(SoC)$ du LFP étant plate de 10 % à 90 % de SoC (cf. Figure 13). En outre, il est important de faire les mesures de tension à l'OCV pour ne pas mesurer la chute de tension induite par l'impédance de la cellule, laquelle évolue au cours de sa vie.

Afin de pouvoir faire la mesure dans des conditions répétables d'un cycle à l'autre, le cycle de charge est utilisé. Avec x le seuil de tension bas et y le seuil de tension haut, le SoH est alors défini comme cela :

$$SoH [\%] = \frac{Ah \text{ chargés entre } x \text{ Volts et } y \text{ Volts au cycle } i}{Ah \text{ chargés entre } x \text{ Volts et } y \text{ Volts au cycle } 1} * 100 \quad (18)$$

Cela nécessite de faire une pause dans le cycle de charge pour mesurer les valeurs de tension x et y hors courant. Un autre point remarquable de cette méthode concerne le dénominateur de l'équation : il faut une référence en début de vie de la batterie. Enfin, notons qu'il est pertinent de choisir les seuils x et y les plus écartés possibles (tout en restant dans la gamme de tension utilisée par le VE) afin de faire un calcul de SoH le plus précis possible.

1.6.3.2 Analyse de la courbe de tension cellule en fonction du SoC

1.6.3.2.1 Incrémental Capacity Analysis (ICA)

L'analyse incrémentale de la capacité (« Incremental Capacity Analysis » - ICA) est un outil visant à utiliser les variations de tension lors de la charge ou la décharge pour suivre l'état interne de la cellule. Elle consiste à tracer la courbe :

$$ICA(U_{cell}) [Ah/V] = \frac{dQ(U_{cell}) [Ah]}{dU_{cell} [V]} \quad (19)$$

Q étant la capacité en ampères-heures et U_{cell} la tension de la cellule en volts. Cette méthode est particulièrement adaptée pour des accumulateurs de chimie LFP. En effet, la courbe de potentiel de l'électrode négative au graphite laisse apparaître des pentes et « plateaux » riches d'informations (cf. 1.4.1.1.2 *Négative au carbone*). En revanche, la courbe de potentiel de l'électrode positive au LFP est très plate entre 10 % et 90 % de SoC (cf. 1.4.1.2.5 *Lithium Phosphate de Fer*). De ce fait, l'étude des pentes et « plateaux » de la courbe de tension de la cellule est l'image du comportement de l'électrode négative.

Les principes de base de l'ICA sont ici présentés succinctement, le chapitre 4 étant, lui, entièrement dédié à cette méthode. La *Figure 27* présente une ICA d'une cellule LFP de cette étude.

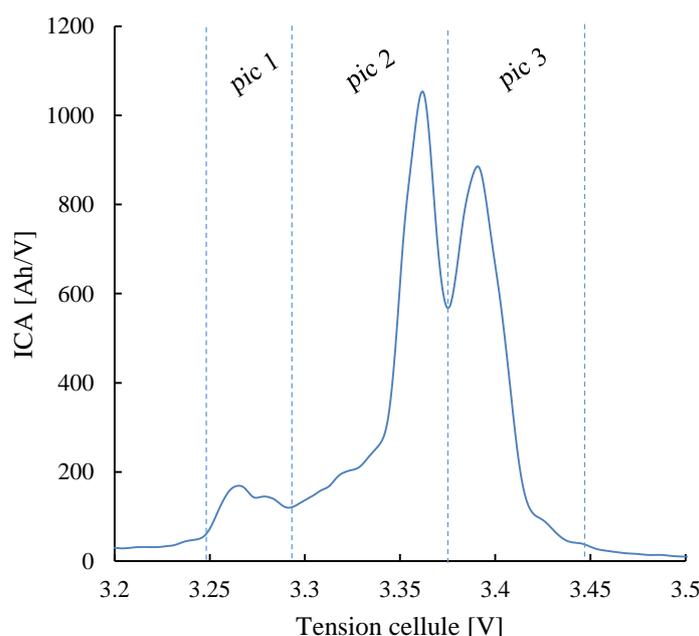


Figure 27 : Exemple d'ICA pour une cellule LFP (charge à C/3)

Les pics de l'ICA correspondent aux « plateaux » de la courbe de tension de la cellule (le détail de la démarche menant à cette conclusion est disponible en chapitre 4). Il est possible de tirer deux informations majeures du suivi de l'évolution de cette courbe :

- en charge, un décalage vers la droite de tous les pics (donc vers des tensions plus hautes) indique une augmentation de la résistance interne (la tension en charge augmente pour un même courant) ;
- une diminution de l'aire des pics indique une perte de capacité. En effet, une diminution du pic, donc de la dérivée de la capacité en ampères-heures par rapport à la tension, signifie que pour un delta de tension donné, moins d'ampères-heures sont entrés dans la batterie. Autrement dit, un delta de tension fixe correspond à un plus petit delta de capacité. Cette réduction peut être observée via une diminution d'amplitude du pic [17] ou via une diminution de l'air sous le pic [36].

Afin d'avoir des données comparables, il est nécessaire de faire les mesures à un courant identique. En effet, l'intensité des pics varie aussi en fonction du courant [41]. Plus le courant est faible, plus les pics sont bien définis. Un régime de C/25 conduit à un bon compromis en termes de précision et de temps de mesure, mais un régime entre C/3 et C/4 est aussi acceptable et est représentatif d'une application au VE [23].

Enfin, cette méthode est bien adaptée au fonctionnement d'un VE avec batterie de chimie LFP, un pic important étant visible à 50 % de SoC, ce qui correspond à un point de fonctionnement fréquemment atteint dans un cycle classique. Relativement peu d'auteurs, néanmoins, utilisent cette méthode sur des applications embarquées. Une revue à ce sujet sera présentée dans le chapitre 4, dédié à l'ICA.

1.6.3.2.2 Analyse différentielle de la tension (DVA)

Alors que l'ICA met en avant les « plateaux » de la courbe de tension de la cellule, l'analyse différentielle de la tension (« Differential Voltage Analysis » - DVA) met en avant les pentes de cette même courbe. La DVA consiste à tracer la courbe :

$$DVA(SoC)[V] = \frac{dU_{cell}(SoC)[V]}{dSoC [\%]} \quad (20)$$

La Figure 28 propose un exemple de DVA extrait de la littérature.

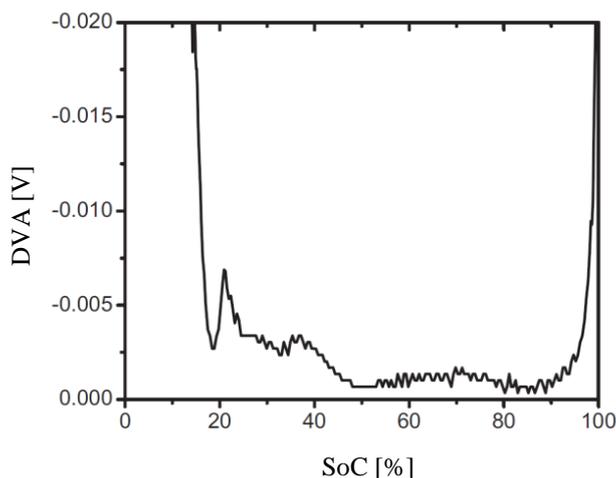


Figure 28 : Exemple d'une courbe de DVA (charge à C/20) [31]

Les pics porteurs d'informations sont situés aux extrémités et donc difficilement atteignables lors d'un profil de mission de VE classique. Comme évoqué dans le paragraphe présentant l'ICA, la tension aux bornes d'une cellule LFP est l'image du comportement de l'électrode négative au graphite. La tension de cette électrode est fonction de sa phase, elle-même fonction du SoC de l'électrode (cf. 1.4.1.1.2 *Négative au carbone*). Pour la DVA, le SoC étant en abscisse, un rapprochement de deux pics correspond à une réduction du nombre d'ampères-heures stockés ou déstockés entre deux phases du graphite. Cela veut dire qu'il faut

moins d'ampères-heures pour faire passer la concentration de lithium dans le graphite d'un niveau correspondant à la phase inférieure vers un niveau correspondant à la phase supérieure. Ceci est possible par une diminution de la quantité de graphite capable d'accueillir des ions lithium [36]. Au final, un rapprochement de deux pics signifie une perte de graphite actif. Cependant, cette information n'est pas capitale, le graphite étant en excès dans une batterie lithium-ion commerciale [36]. Une perte d'un réactif en excès n'entraîne donc, tant qu'il reste en excès, pas de perte de capacité.

Par ailleurs, la courbe DVA nécessite un cycle complet afin de pouvoir calculer le SoC, nécessaire à sa représentation (axe des abscisses). L'ICA est sur ce point plus appropriée pour une application type VE puisqu'elle utilise la tension en abscisse et uniquement la variation de capacité en ordonnée et non pas la capacité absolue. Il n'y a donc pas besoin de cycles complets pour réaliser une mesure d'ICA.

1.6.4 Tableau récapitulatif

Le

Tableau 4 suivant regroupe les différentes méthodes d'estimation du SoH préalablement présentées et synthétise leurs points forts et faibles. Il précise également leurs faisabilités pour chacune des deux chimies étudiées.

Cette synthèse permet de choisir les méthodes à utiliser. Elles doivent être implémentables *in situ* dans un BMS embarqué et donc répondre à des contraintes fortes de fiabilité et de ressources nécessaires (à la fois en termes de puissance de calcul et de mesures). En effet, le BMS doit rester compétitif.

	Avantages	Inconvénients	Définition du SoH	Chimies compatibles
Mesure directe de la résistance série	- Simple et utile en complément d'une autre méthode	- N'est pas liée à la capacité de la batterie	Puissance	LFP, LMO
Spectroscopie d'impédance	- Caractérisation complète de la cellule	- Nécessite des équipements lourds de laboratoire - Sensible aux conditions de mesure	Puissance et capacité	LFP, LMO
Estimation en ligne des paramètres d'un modèle	- Mesures courant/tension/température seulement - Adaptatif suivant le modèle et l'algorithme d'identification choisi	- Complexe à mettre au point - Nécessite parfois une puissance de calcul importante	Puissance et capacité (selon modèle)	LFP, LMO
Modélisation de la courbe de charge	- Mesures courant/tension seulement - Phase d'apprentissage simple : une seule courbe de charge	- Fonctionnement sur une courbe de charge partielle à vérifier - Algorithme d'identification lourd	Capacité	LMO, à tester sur LFP
Compteur coulométrique sur	- Simple et précis si portions suffisamment grandes	Courbe de charge pentue nécessaire (LMO)	Capacité	LMO

une portion de cycle	- Cycles partiels suffisants	- Mesures OCV stables et précises nécessaires		
Analyse incrémentale de la capacité	- Mesures courant/tension/température seulement - Cycles partiels suffisants	- Mesures précises nécessaires - Courant de charge modéré et fixe nécessaire	Capacité	LFP
Analyse différentielle de la tension	- Mesures courant/tension/température seulement	- Cycles complets nécessaires - Mesures précises nécessaires - Courant de charge modéré et fixe nécessaire	Capacité	LFP

Tableau 4 : Synthèse de l'analyse des différentes méthodes d'estimation du SoH

Cette phase de revue bibliographique permet de sélectionner les méthodes suivantes pour la suite des travaux de thèse :

- l'ICA pour les cellules LFP. C'est la méthode la plus prometteuse pour cette chimie avec une courbe de charge très plate et, de plus, nécessitant peu de mesures et de puissance de calcul ;
- le compteur coulométrique partiel pour les cellules LMO, qui semble robuste et également compatible avec les contraintes imposées par les ressources matérielles disponibles ;
- la modélisation de la courbe de charge peut s'avérer intéressante, notamment sur les cellules LFP où la possibilité de tirer des informations de l'évolution du coude en fin de charge suivant le vieillissement sera évaluée.

Le chapitre 4 est dédié à l'ICA qui a été la méthode exploitée la plus profondément durant ce travail. Le chapitre 3 regroupe les autres méthodes.

Le chapitre 2, lui, présente en détails le protocole expérimental et les résultats du vieillissement accéléré effectué sur les cellules utilisées pour développer les algorithmes d'estimation du SoH.

Chapitre 2

Protocole de vieillissement accéléré : mise en œuvre et résultats

Ce travail de thèse vise à développer des méthodes d'estimation de l'état de santé de batteries lithium-ion. Afin d'avoir matière à appliquer les estimateurs développés, il est nécessaire d'avoir un lot de batteries à différents états de vieillissement. Ce chapitre va présenter en détails les besoins, les méthodes et les résultats de la première grande phase de ces travaux.

2.1 Présentation du besoin

2.1.1 Démarche suivie au cours de l'étude

La production de cellules vieilles à différents stades étant la condition préliminaire au développement de tout algorithme d'estimation de l'état de santé, elle a été la priorité dès le début de la thèse. Son cheminement peut être résumé comme suit :

1. produire des cellules vieilles à différents états de santé via un protocole de vieillissement accéléré ;
2. utiliser les mesures effectuées en ligne et, ponctuellement, hors ligne durant le vieillissement accéléré, pour développer des algorithmes d'estimation du SoH ;
3. à l'issue du vieillissement accéléré, utiliser les cellules vieilles pour refaire de nouvelles mesures afin de tester et d'affiner les algorithmes développés.

En pratique, la phase de vieillissement accéléré étant très chronophage, les étapes 1. et 2. ont été conduites simultanément. En début de thèse, la priorité a été de définir précisément le protocole de vieillissement accéléré et de débiter dès que possible cette phase.

2.1.2 Présentation des cellules utilisées

Trois types de cellules sont étudiés dans cette thèse. Leur choix a été grandement guidé par les besoins industriels d'EVE System. Deux chimies ont été retenues : le Lithium Fer Phosphate (LFP) pour sa sécurité intrinsèque et son coût moindre, ainsi que le Lithium Manganèse Oxyde (LMO) pour son fonctionnement possible sur une grande plage de température et donc son adéquation avec l'application automobile. Les détails de ces deux chimies ont été présentés dans le premier chapitre. EVE System intègre des cellules de grosse capacité dans ses packs batterie, d'où le choix de cellules allant de 50 Ah à 72 Ah pour cette étude.

L'entreprise travaille actuellement sur l'intégration de cellules LFP prismatiques. La cellule choisie par l'industriel a été évidemment retenue pour les travaux de thèse. Elle est nommée dans la suite de ce document « **LFP1** ». Ses caractéristiques principales sont présentées dans le *Tableau 5*.

Capacité [Ah]	72
Tension nominale [V]	3.2
Masse [kg]	1.9
Densité massique d'énergie [Wh/kg]	121
Matériau électrode positive	LFP
Matériau électrode négative	C

Tableau 5 : Caractéristiques principales de la cellule LFP1



Sa bonne densité massique d'énergie ainsi que son prix compétitif sont les deux raisons de son choix.

Afin d'avoir un point de comparaison, à chimie identique, des performances en vieillissement de la cellule LFP1, l'étude inclut également un second type de cellule fer phosphate, moins performant et légèrement plus ancien, nommé « **LFP2** » dans la suite du document. Le constructeur est différent.

La densité massique d'énergie de la cellule LFP2 est nettement moins bonne que pour la cellule LFP1. Le *Tableau 6* présente les caractéristiques de cette cellule.

Capacité [Ah]	60
Tension nominale [V]	3.2
Masse [kg]	2.3
Densité massique d'énergie [Wh/kg]	83
Matériau électrode positive	LFP
Matériau électrode négative	C

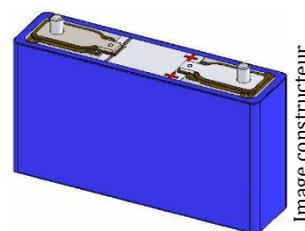
Tableau 6 : Caractéristiques principales de la cellule LFP2



Enfin, la chimie LMO a également été étudiée à travers une cellule prismatique largement diffusée dans l'automobile. EVE System est membre d'un consortium européen qui vise à concevoir un pack batterie intégralement en plastique afin de réduire son poids, son nombre de pièces et donc son temps d'assemblage. La cellule à oxyde de manganèse définie par le consortium est celle retenue pour les travaux de la thèse. Elle est nommée « **LMO1** » et présentée dans le *Tableau 7*.

Capacité [Ah]	50
Tension nominale [V]	3.75
Masse [kg]	1.75
Densité massique d'énergie [Wh/kg]	114
Matériau électrode positive	LMO
Matériau électrode négative	C

Tableau 7 : Caractéristiques principales de la cellule LMO1



Le choix de cette cellule est intéressant pour la chimie LMO, différente du LFP notamment au niveau de sa courbe OCV (cf. *Figure 13* et *Figure 14*). Comme précédemment annoncé (cf. 1.6.4 *Tableau récapitulatif*), cette différence importante permet d'envisager des méthodes d'estimation du SoH différentes.

2.1.3 Accélération du vieillissement

Afin d'estimer le temps nécessaire au vieillissement accéléré et les ressources matérielles à monopoliser, un calcul théorique a été effectué. La phase de vieillissement accéléré doit permettre de vieillir les cellules jusqu'à obtenir une perte de capacité de 30 %, i.e. un SoH de 70 %. Cette valeur, relativement courante dans les applications automobiles et industrielles, est appelée « End Of Life » (EoL).

Les données fournies par les constructeurs des trois cellules considérées permettent d'estimer le nombre de cycles de charge/décharge avant l'atteinte du critère d'EoL à 3000 cycles pour les cellules LFP et 2000 cycles pour les cellules LMO, à 25 °C. Ces données sont à considérer comme approximatives et sujettes à être enjolivées par les constructeurs. Le nombre de cycles avant d'atteindre le critère d'EoL est de plus variable suivant les profils de charge et de décharge utilisés, la profondeur de décharge appliquée et la température. Néanmoins ces données permettent d'avoir une base d'estimation du temps nécessaire et de planifier les essais.

Il a été démontré au chapitre 1 que les phénomènes de vieillissement des batteries sont en partie dus à des réactions chimiques parasites [60], [61]. Partant de ce constat, il est alors possible d'accélérer le vieillissement des batteries en augmentant la température. Cette accélération est alors quantifiable par la loi d'Arrhenius [60], [62], et l'on peut définir un facteur d'accélération comme suit :

$$\text{Facteur d'accélération} = \frac{t_1}{t_2} = \exp\left(\frac{E_a}{k}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right) \quad (21)$$

Où :

- E_a est l'énergie d'activation, exprimée en électronvolts ;
- k est la constante de Boltzmann ($k = 8,62 \cdot 10^{-5}$ eV/K) ;
- t_1 est le temps nécessaire pour atteindre, à la température T_1 en Kelvin, le même vieillissement qu'en t_2 à la température T_2 .

L'énergie d'activation pour les batteries peut être estimée à plusieurs dixièmes d'électronvolts (0.4 à 0.7 eV par exemple). La littérature fait état d'un tel ordre de grandeur et d'une telle variation, notamment à propos de supercondensateurs [61], [63]. En se basant sur cette loi, on démontre par exemple qu'avec une énergie d'activation de 0.4 eV, une augmentation de température de 25 °C à 50 °C permet de réduire par 3.3 le temps nécessaire au même vieillissement. Dit autrement, 2000 cycles à 25 °C produisent le même vieillissement que 606 cycles à 50 °C. N'ayant aucune donnée constructeur à propos de l'énergie d'activation effective des cellules étudiées, cette valeur d'énergie d'activation de 0.4 eV est retenue pour la suite. Notons qu'elle ne sert qu'à estimer la durée des essais et n'a guère de criticité puisque qu'un suivi permanent de la perte de capacité est effectué.

2.1.4 Production attendue à l'issue du vieillissement accéléré

La phase de vieillissement accéléré étant très longue et néanmoins nécessaire et préliminaire au travail de développement des algorithmes d'estimation du SoH, elle a été lancée en début de thèse. A ce moment-là, les algorithmes qui seraient développés n'étaient bien sûr pas connus précisément. Il a donc fallu prévoir d'enregistrer un maximum d'informations au cours du vieillissement, pour ne pas regretter une mesure manquante lors de la suite des travaux.

2.1.4.1 Cellules dans différents états de santé

Afin d'avoir des cellules pour tester les algorithmes développés, il est nécessaire de conserver des échantillons à différents SoH, et non pas uniquement d'avoir les mesures au cours du vieillissement accéléré puis de n'avoir que des cellules vieilles au maximum à la fin du processus. Le principe est donc de retirer petit à petit certaines cellules du processus de vieillissement accéléré.

Le but de cette phase de vieillissement accéléré est ainsi de produire un maximum de cellules dans des états différents. Pour chacun des trois types de cellules étudiés, des vieillissements en cyclage avec un profil représentatif d'un usage type VE ainsi que des vieillissements calendaires sont effectués. Le vieillissement calendaire représente également une part importante du vieillissement réel d'un véhicule qui passe une partie importante de sa vie stationné.

Le critère de fin de vie ayant été défini à 70 % de SoH et le nombre de cellules vieilles pour chaque série étant fixé à quatre, la répartition des échantillons vieillis (c'est-à-dire retirés successivement des essais de vieillissement accéléré) est résumée dans le *Tableau 8*.

		Type LFP1	Type LFP2	Type LMO1
Vieillissement en cyclage	50 °C	1 cellule à SoH=100 %	1 cellule à SoH=100 %	1 cellule à SoH=100 %
		1 cellule à SoH=90 %	1 cellule à SoH=90 %	1 cellule à SoH=90 %
		1 cellule à SoH=80 %	1 cellule à SoH=80 %	1 cellule à SoH=80 %
		1 cellule à SoH=70 %	1 cellule à SoH=70 %	1 cellule à SoH=70 %
	25 °C	1 cellule à SoH=100 %		
		1 cellule à SoH=95 % 1 cellule à SoH=90 %	-	-
Vieillissement en calendrier à 50 °C		1 cellule à SoH=100 % 1 cellule à SoH=90 % 1 cellule à SoH=80 %	1 cellule à SoH=100 % 1 cellule à SoH=90 % 1 cellule à SoH=80 %	1 cellule à SoH=100 % 1 cellule à SoH=90 % 1 cellule à SoH=80 %

Tableau 8 : Répartition des échantillons vieillis (prévisions au début des travaux)

Le choix de quatre cellules seulement par série est dicté par le fait qu'il s'agisse de cellules de forte capacité, nécessitant un banc de cyclage de forte puissance. Au vu du matériel et du temps disponibles, il n'est pas possible de vieillir plus d'échantillons. Le détail de ces contraintes et de la procédure de vieillissement est disponible au paragraphe 2.2 *Mise en place pratique du vieillissement accéléré*.

Le choix d'un vieillissement à 25 °C, i.e. non accéléré, sur les cellules de type LFP1 est un souhait d'EVE System afin d'avoir une idée plus précise de la durée de vie de ces cellules dans des conditions réelles. Il ne se substitue pas au vieillissement accéléré car il est évidemment très long, ce qui explique l'absence d'échantillons avec une perte de capacité aussi importante que pour le vieillissement à 50 °C. De même, la perte de capacité en calendrier est plus lente qu'en cyclage à iso température, donc les échantillons disponibles sont moins vieillis.

2.1.4.2 Enregistrements durant le vieillissement accéléré

Afin de ne pas se limiter aux mesures qui pourront être faites sur les échantillons vieillis disponibles et afin de pouvoir commencer le développement des algorithmes d'estimation du SoH en parallèle du vieillissement accéléré, il est intéressant d'enregistrer un maximum d'informations durant les essais. Les mesures de tension, température et courant de chaque cellule en vieillissement par cyclage, pour chaque cycle, avec une récurrence d'une seconde sont donc disponibles. Concrètement, cela prend la forme d'un fichier de mesures par cellule et par cycle de charge/décharge. Ces mesures sont très utiles, par exemple, pour suivre en ligne la perte de capacité des cellules.

Les vieillissements calendaires ne sont eux pas sujets à une instrumentation permanente des cellules et donc à des enregistrements permanents.

2.1.4.3 Caractérisations périodiques

Des caractérisations complètes hors ligne des cellules sont faites, à chaque perte de 10 % de SoH. En pratique, les mesures en ligne permettent d'avoir une idée du SoH en cours et de planifier ces caractérisations complètes. Il est à noter que le choix d'un pas de 10 % correspond également à l'écart entre deux échantillons à produire (voir *Tableau 8 : Répartition des échantillons vieillis*) et donc que des étapes de caractérisation sont aussi des étapes de changement des cellules sur les bancs de cyclage. La procédure détaillée est décrite en 2.2.5 *Protocole de caractérisation complète des cellules*. L'intérêt de ces caractérisations complètes est de fournir un état détaillé de toutes les cellules, tous les 10 % de SoH. Ainsi, pour une cellule vieillie jusqu'à un SoH de 70 %, les images complètes de son état aux SoH de 100 %, 90 % et 80 % sont également disponibles. Cela permet de compenser en partie le fait qu'un seul échantillon par SoH soit disponible (pour un vieillissement donné) en fournissant plusieurs images de différentes cellules pour un même vieillissement.

Par exemple, considérant le vieillissement en cyclage à 50 °C des cellules LFP1, on aura à la fin du vieillissement accéléré:

- 1 seule cellule à 100 % de SoH ;
- 1 seule cellule à 90 % de SoH ;
- 1 seule cellule à 80 % de SoH ;
- 1 seule cellule à 70 % de SoH ;

Mais également :

- 4 images des états détaillés de 4 cellules différentes à 100 % de SoH ;
- 3 images des états détaillés de 3 cellules différentes à 90 % de SoH ;
- 2 images des états détaillés de 2 cellules différentes à 80 % de SoH ;
- 1 seule image de l'état détaillé d'une cellule à 70 % de SoH.

Le protocole de ces caractérisations est exposé au paragraphe 2.2.5 *Protocole de caractérisation complète des cellules*.

2.2 Mise en place pratique du vieillissement accéléré

Ce sous-chapitre va présenter en détails le matériel utilisé pour le vieillissement accéléré ainsi que les différents protocoles de vieillissement et de caractérisation.

2.2.1 Matériel utilisé

Le vieillissement accéléré de cellules est assez simple : il suffit de les cycler (charger/décharger) à une température élevée pour accélérer le vieillissement (cas du vieillissement en cyclage) ou simplement de les stocker à une température élevée (cas du vieillissement calendaire). Les trois organes nécessaires sont donc un banc de cyclage, une enceinte climatique et éventuellement un organe de mesure en plus du banc de cyclage.

2.2.1.1 Bancs de puissance

Le choix du banc de cyclage a été dicté par les ressources disponibles aux laboratoires Ampère et LEPMI. La grande capacité des cellules (72 Ah au maximum) et la nécessité d'être capable de reproduire des cycles représentatifs d'un véhicule électrique imposaient l'utilisation d'un courant d'au moins 200 A. Le laboratoire Ampère possède un banc de cyclage de marque Arbin de 2 voies 200 A – 10 V qui a été retenu pour les vieillissements accélérés. Ce banc est de plus équipé d'un module additionnel de redondance qui peut surveiller les tensions et les températures individuelles des cellules, point intéressant en vue des cyclage 24 h/24 h nécessaires.

Un banc propriétaire EVE System capable de faire des cycles de charge/décharge sur une cellule a également été utilisé pour faire des mesures additionnelles post-vieillessement.

2.2.1.2 Enceintes climatiques

Une enceinte Vötsch 190 L a été utilisée durant les phases de vieillissement accéléré en cyclage et en calendaire.

Une seconde enceinte Espec a également été utilisée pour faire des mesures additionnelles post-vieillessement sur les cellules.

2.2.1.3 BMS industriel

Le besoin de l'entreprise est de développer des algorithmes d'estimation de l'état de santé des batteries totalement embarquables dans un BMS industriel. Il a donc été choisi dès le début de la thèse d'utiliser des BMS EVE System comme moyen d'acquisition et de suivi des vieillissements accélérés. Le BMS est en charge de mesurer la tension, le courant et la température pour chaque cellule en cours de vieillissement.

La précision des mesures de tension est de 1 mV, celle des mesures de courant est de 0.1 A et la température est précise au degré près. Ces précisions sont certes inférieures à celles du banc Arbin, mais beaucoup plus réalistes en vue d'une intégration future des algorithmes sur une cible embarquée.

Le BMS utilisé a été conçu pour se monter directement sur un module de 12 cellules (*Figure 29*). Une adaptation est nécessaire afin de pouvoir mesurer uniquement les cellules en cours de vieillissement dans l'enceinte, et une déportation des mesures est également requise puisque les cellules pour lesquelles le BMS a été conçu ne sont pas celles étudiées dans cette thèse (donc les côtes mécaniques ne permettent pas un montage direct sur les cellules). Une déportation des mesures de température est aussi nécessaire. La sonde utilisée est une CTN (thermistance à Coefficient de Température Négatif) intégrée à une cosse, à fixer sur le plot de la cellule.

Dans un souci de facilité d'implémentation, un BMS est utilisé par voie du banc de puissance.

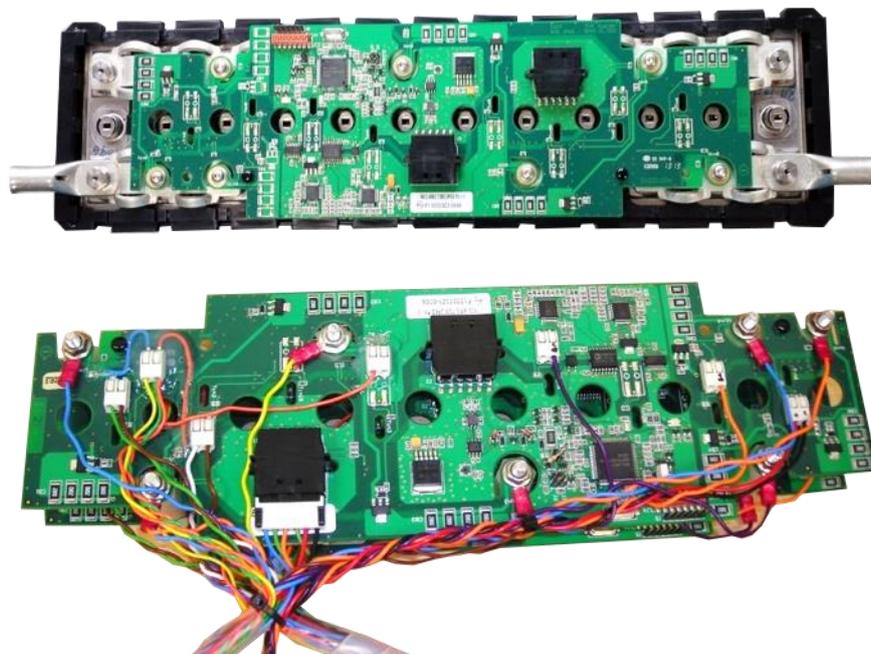


Figure 29 : BMS EVE System sur un module (haut) et adapté avec déportation des mesures (bas)

2.2.2 Raccordement électrique des cellules

Afin de maximiser le nombre d'échantillons vieillis avec les ressources matérielles disponibles, deux cellules sont raccordées en série sur chaque voie de puissance du banc Arbin. Les voies étant limitées à 10 V et la tension maximale par cellule étant, pour la cellule LMO qui est la plus contraignante, de 4.1 V en fin de charge, cela est possible. Néanmoins, l'utilisation d'un BMS à la place des mesures du banc Arbin est nécessaire pour permettre cela. En effet, le banc ne peut mesurer que la somme des tensions des deux cellules en série ; il ne connaît pas ni la tension, ni ne peut assurer la sécurité des cellules individuelles. Le BMS assure également l'équilibrage des deux cellules en série lorsque c'est nécessaire, via ses circuits d'équilibrage résistifs intégrés.

Pour éviter de dé-câbler les cellules lors des phases de caractérisation périodiques et ainsi limiter les variations parasites des résistances de connexion, une architecture a été mise en place pour permettre :

- d'aiguiller la puissance du banc Arbin dans les deux cellules en série ou dans une seule ;
- de brancher un spectromètre d'impédance en ayant au préalable isolé les cellules de tout autre appareil ;
- de connecter à la fois les mesures du BMS, la puissance du BMS (les circuits d'équilibrage sont sur la carte électronique, qui est déportée. Il est nécessaire de séparer ce circuit de celui de mesure pour ne pas observer de chute de tension dans les câbles lors de l'activation de l'équilibrage), les mesures du boîtier de redondance et la mesure du banc Arbin.

La Figure 30 présente le schéma de câblage de deux cellules sur une voie du banc Arbin.

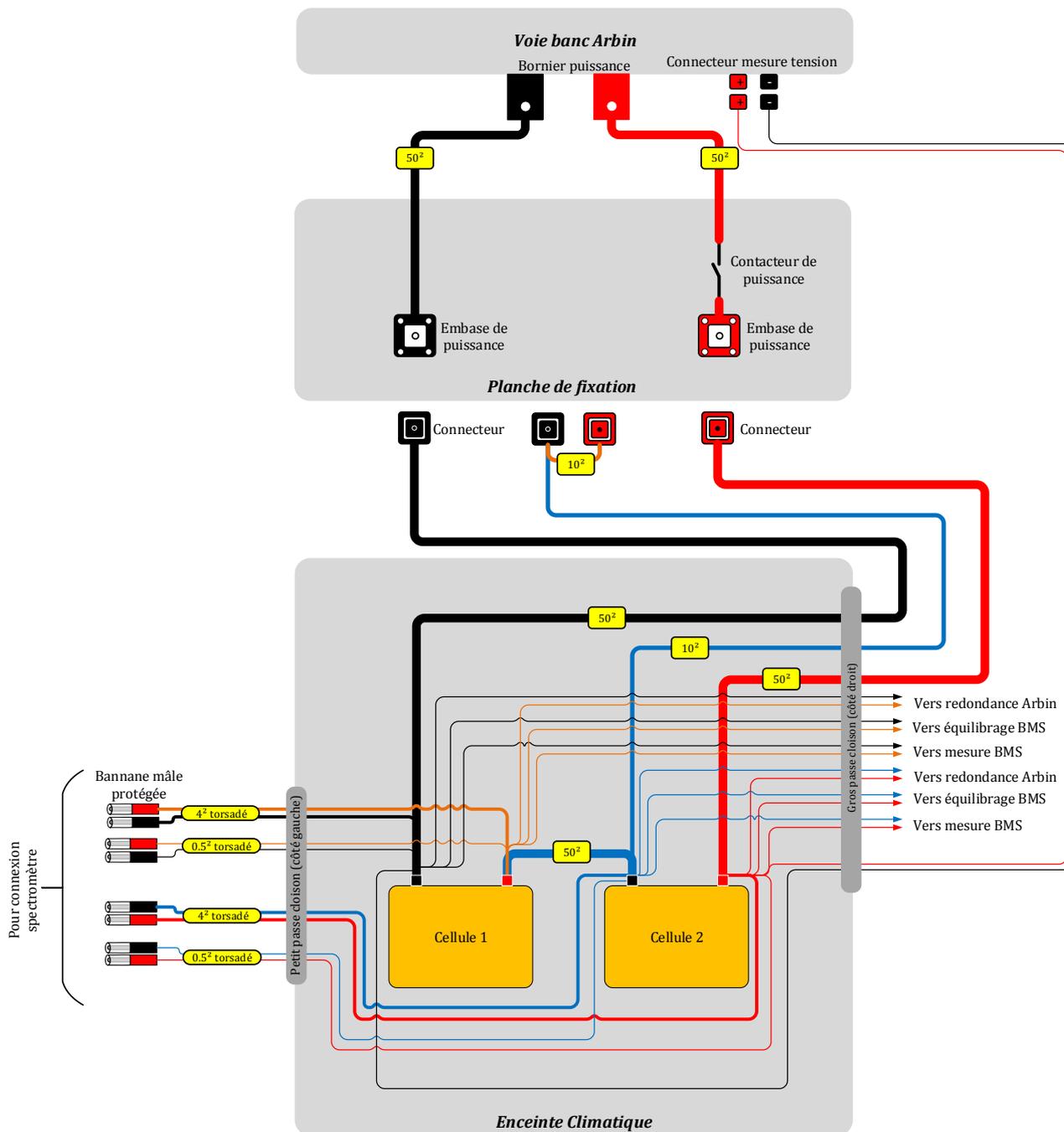


Figure 30 : Plan de câblage de deux cellules en série sur une voie de puissance du banc Arbin

Un nombre important de cosses part de chaque plot cellule ; elles sont organisées pour respecter ces règles :

- plus la puissance est forte, plus la cosse considérée est près du plot de la cellule ;
- plus la mesure est sensible, plus elle est proche du plot de la cellule ;
- les cosses liées au circuit de puissance sont prioritaires sur celles du circuit de mesure.

Cela donne l'empilement représenté *Figure 31*, chaque case représentant une cosse, le plot cellule étant considéré en bas.

Mesure Arbin	CTN	Redondance Arbin	CTN
Redondance Arbin	Redondance Arbin	BMS	Mesure Arbin
BMS	BMS	Mesure spectro.	Redondance Arbin
Mesure spectro.	Mesure spectro.	Puissance spectro.	BMS
Puissance spectro.	Puissance spectro.	Puissance 10 mm ²	Mesure spectro.
Puissance 50 mm ²	Puissance 50 mm ²	Puissance 50 mm ²	Puissance spectro.
Cell 1 (-)	Cell 1 (+)	Cell 2 (-)	Cell 2 (+)

Figure 31 : Empilement de cosses pour deux cellules sur une voie Arbin

La puissance 50 mm² est utilisée pour cycler les deux cellules en série (cycles de vieillissement). La puissance 10 mm² est utilisée pour n'injecter du courant que dans une seule des deux cellules, nécessaire pour les caractérisations périodiques. Le courant utilisé étant bien inférieur à celui des cycles de vieillissement, cela explique la section moindre. La redondance Arbin désigne le module additionnel de redondance évoqué en 2.2.1.1 *Bancs de puissance*, qui mesure les tensions de chaque cellule. La mesure Arbin est la mesure principale d'une voie du banc, ne mesurant donc que la somme des deux cellules. La CTN est la sonde de mesure de température du BMS, intégrée dans une cosse (cf. 2.2.1.3 *BMS industriel*). La température de la cellule considérée est donc celle du plot positif. Enfin, les différences entre les deux cellules viennent du fait qu'elles sont en série et ont donc une place différente dans la chaîne (cf. *Figure 30*).

La *Figure 32* ci-dessous montre l'installation finale de quatre cellules dans l'enceinte climatique.

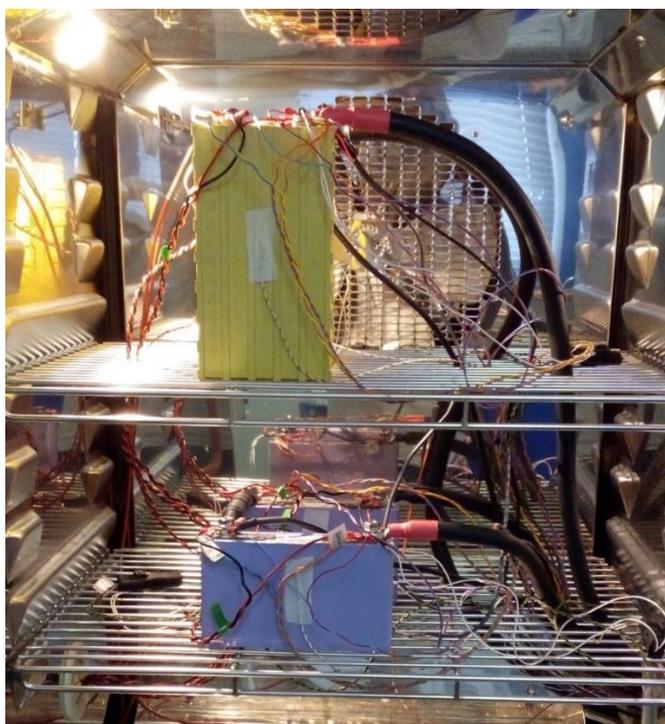


Figure 32 : Quatre cellules connectées au banc de puissance et instrumentées

2.2.3 Développement logiciel

Le dernier point nécessaire à la conduite du vieillissement accéléré est un logiciel synchronisant le BMS, le banc Arbin et l'enceinte climatique. Il a été développé sur la base d'un logiciel existant dialoguant avec le BMS EVE System via bus CAN. Il assure les fonctions suivantes :

- enchaînement des cycles de charge/décharge ;
- génération des fichiers d'acquisition à partir des mesures du BMS ;
- pilotage du banc Arbin en lui demandant soit une décharge suivant un profil véhicule électrique, soit une charge suivant une consigne calculée par le BMS à partir des tensions individuelles des cellules ;
- pilotage de l'enceinte climatique pour contrôler les rampes de montée et de descente en température lors des passages des phases de vieillissement aux phases de caractérisation.

Le dialogue avec le BMS en bus CAN et le pilotage de l'enceinte climatique en liaison série n'ont pas posé de problème. En revanche, le contrôle du banc Arbin par un logiciel autre que celui du constructeur a été très problématique. Il est cependant nécessaire et imposé par la mise en série de deux cellules sur une seule voie du banc. Ce dernier ne peut donc pas calculer la consigne de charge, n'ayant pas les tensions individuelles des cellules. Ce pilotage a nécessité un important travail de rétro-ingénierie du logiciel Arbin pour pouvoir arriver au but souhaité.

La *Figure 33* ci-dessous est une capture d'écran du logiciel développé. A gauche, on distingue deux carrés bleus (« Module #1 » et « Module #2 ») qui sont les deux BMS utilisés sur chacune des voies du banc de cyclage. Chaque BMS gère donc le vieillissement de deux cellules en série. A droite, il s'agit de la fenêtre détaillée de pilotage d'un BMS. On distingue entre autres, en gris clair les étapes de cyclage (1) à 6) , le nombre de cycles effectués, les paramètres des cycles ainsi que quelques boutons de commande.

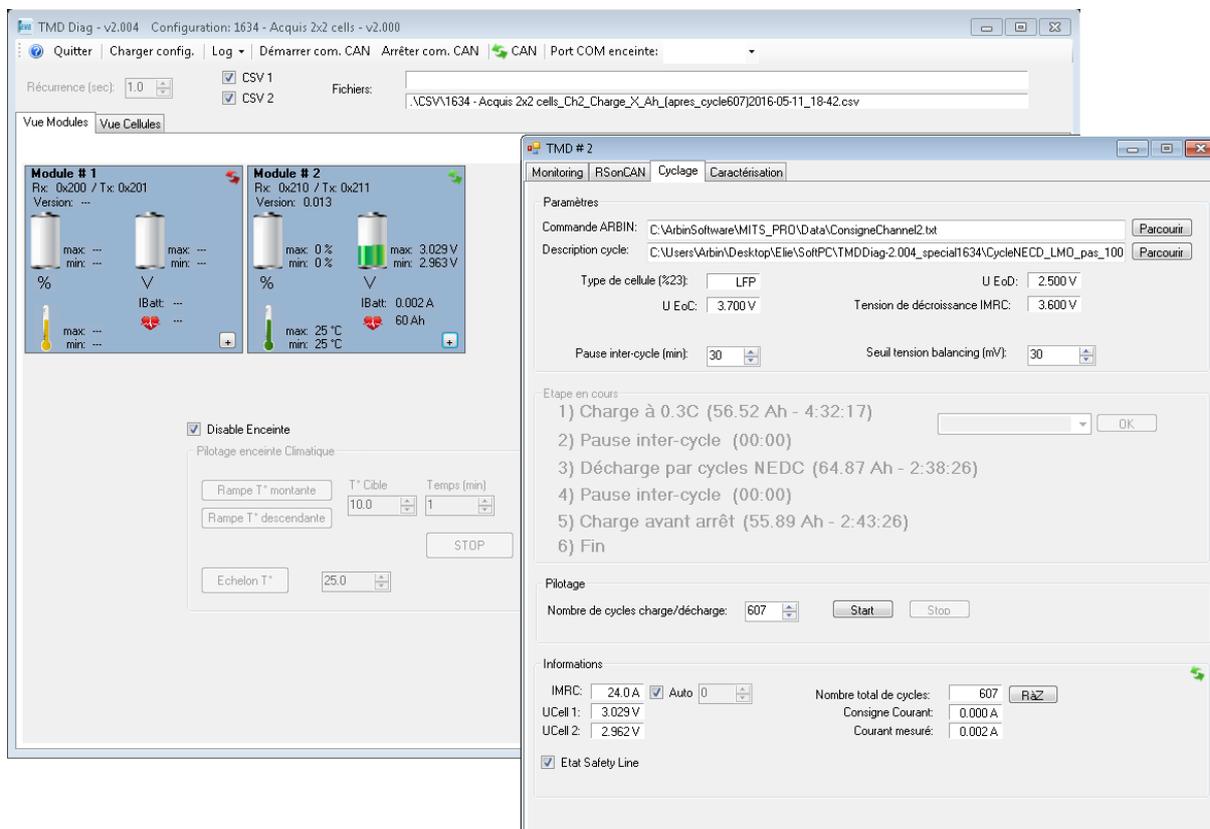


Figure 33 : Capture d'écran du logiciel développé pour synchroniser les différents organes

2.2.4 Description des vieillissements effectués

Deux types de vieillissement sont conduits : un vieillissement en cyclage et un vieillissement en calendrier. Un véhicule électrique combine ces deux vieillissements avec un rapport de ceux-ci qui varie suivant le profil de mission du véhicule. Une voiture particulière, par exemple, passe beaucoup de temps stationnée, alors qu'un utilitaire ou un engin industriel peut vieillir beaucoup plus en cyclage qu'en calendrier.

Pour les vieillissements accélérés, une température constante de 50 °C est choisie. Il faut une température la plus élevée possible pour diminuer le temps des vieillissements tout en respectant les recommandations du constructeur. Les cellules étant cyclées 24 h/24 h, il faut assurer une sécurité maximale de l'installation, tout particulièrement face au risque d'emballement thermique d'un élément. De plus, l'effet souhaité est une accélération des phénomènes de vieillissement ayant lieu à température ambiante et non pas l'apparition de nouveaux phénomènes présents seulement à haute température.

2.2.4.1 Vieillissement en cyclage

Les vieillissements en cyclage consistent à enchaîner les cycles de charge/décharge sur les cellules considérées. La décharge est effectuée en utilisant un profil représentatif d'un véhicule électrique léger. Le profil « New European Driving Cycle » (NEDC) a été choisi pour cela, car il est largement utilisé dans la littérature et par les constructeurs, notamment pour spécifier l'autonomie normalisée de leurs véhicules. Plusieurs cycles NEDC sont enchaînés jusqu'à atteindre le critère de fin de décharge de la cellule. La Figure 34 ci-dessous présente le cycle NEDC normalisé en vitesse et sa transcription en courant pour un véhicule électrique citadin.

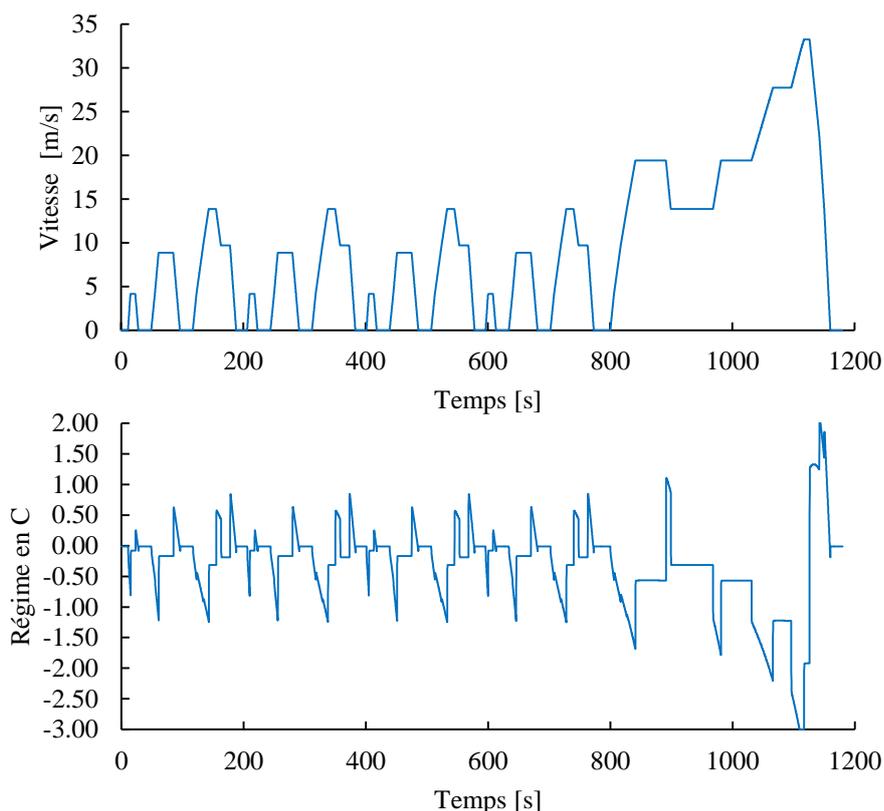


Figure 34 : Le cycle NEDC représenté en vitesse et en courant induit sur un véhicule citadin

Pour chacun des trois types de cellule vieillis dans ce travail, l'amplitude du cycle a été adaptée pour atteindre un maximum de -3 C en décharge et +2 C en charge (récupération d'énergie au freinage), valeurs courantes sur un véhicule électrique. La recharge est effectuée avec un régime constant de C/3 jusqu'à ce qu'une des deux cellules en série atteigne une tension donnée qui est fonction de la chimie, puis avec un régime réduit proportionnellement à la tension de la cellule la plus élevée. La fin de charge est prononcée

quand les deux cellules atteignent leurs tensions de fin de charge (« End of Charge » - EoC), ce qui peut nécessiter l'intervention du circuit d'équilibrage. Ce profil de charge se rapproche d'une charge classique CC/CV, profil applicable sur une cellule seule mais qu'il est impossible de mettre en œuvre sur des cellules en série. Un régime de C/3 est représentatif des diverses applications les plus courantes chez EVE System. Il correspond par ailleurs à une charge accélérée d'un véhicule électrique. Entre chaque charge et décharge, une pause de 30 minutes est faite.

Les cycles de décharge s'étendent sur une profondeur de décharge de 100 %. Cette valeur n'est certes pas la plus représentative d'un profil de mission d'un véhicule électrique classique, mais permet d'accélérer le vieillissement. Le *Tableau 9* résume les critères de fin de charge (EoC) et de fin de décharge (EoD) pour les trois cellules considérées ici.

	Type LFP1	Type LFP2	Type LMO1
Chimie	LFP	LFP	LMO
Seuil EoD [V]	2.5	2.5	2.75
Seuil EoC [V]	3.7	3.7	4.1

Tableau 9 : Seuils de fin de charge et de décharge pour chaque cellule

La *Figure 35* présente un exemple d'un cycle complet, incluant la charge à C/3, l'enchaînement des cycles NEDC à la décharge et les pauses.

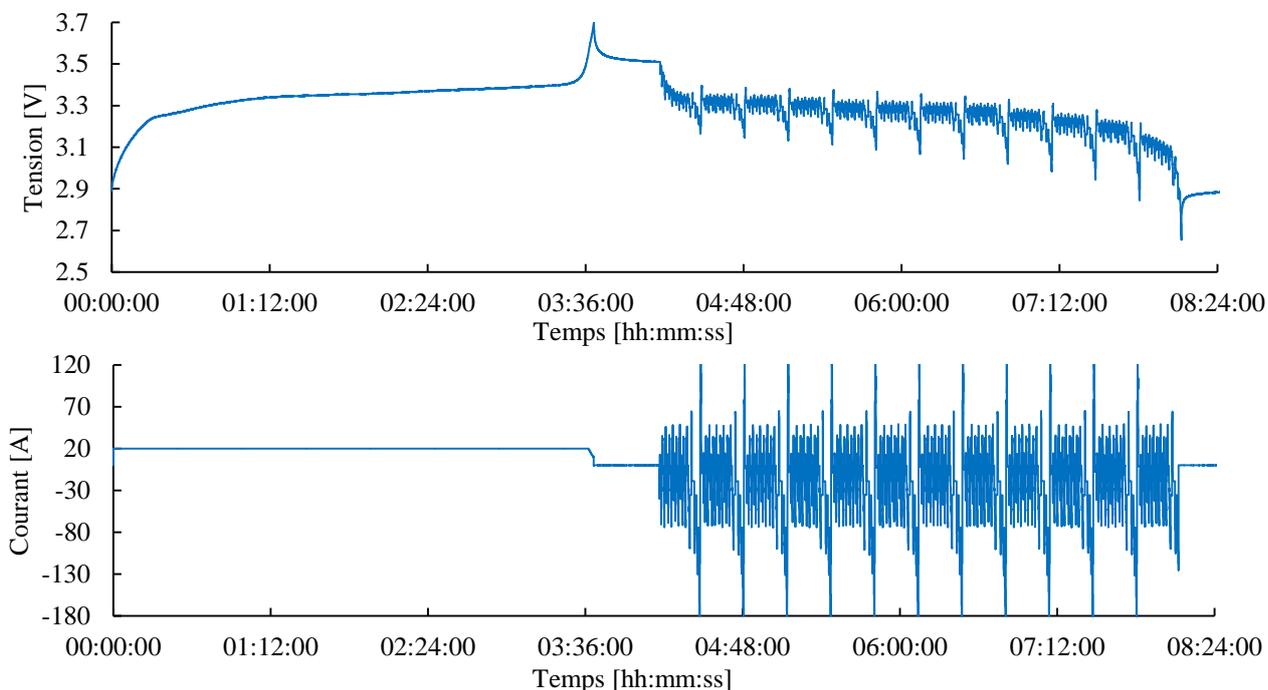


Figure 35 : Profil en tension et en courant d'un cycle charge/pause/décharge/pause pour une cellule LFP2

L'organigramme représenté sur la *Figure 36* expose le déroulement temporel des différents vieillissements nécessaires (cf. 2.1.4 *Production attendue à l'issue du vieillissement accéléré*) et l'occupation des deux voies du banc de puissance ARBIN. Notons qu'il n'y a pas de synchronisation temporelle entre les deux voies.

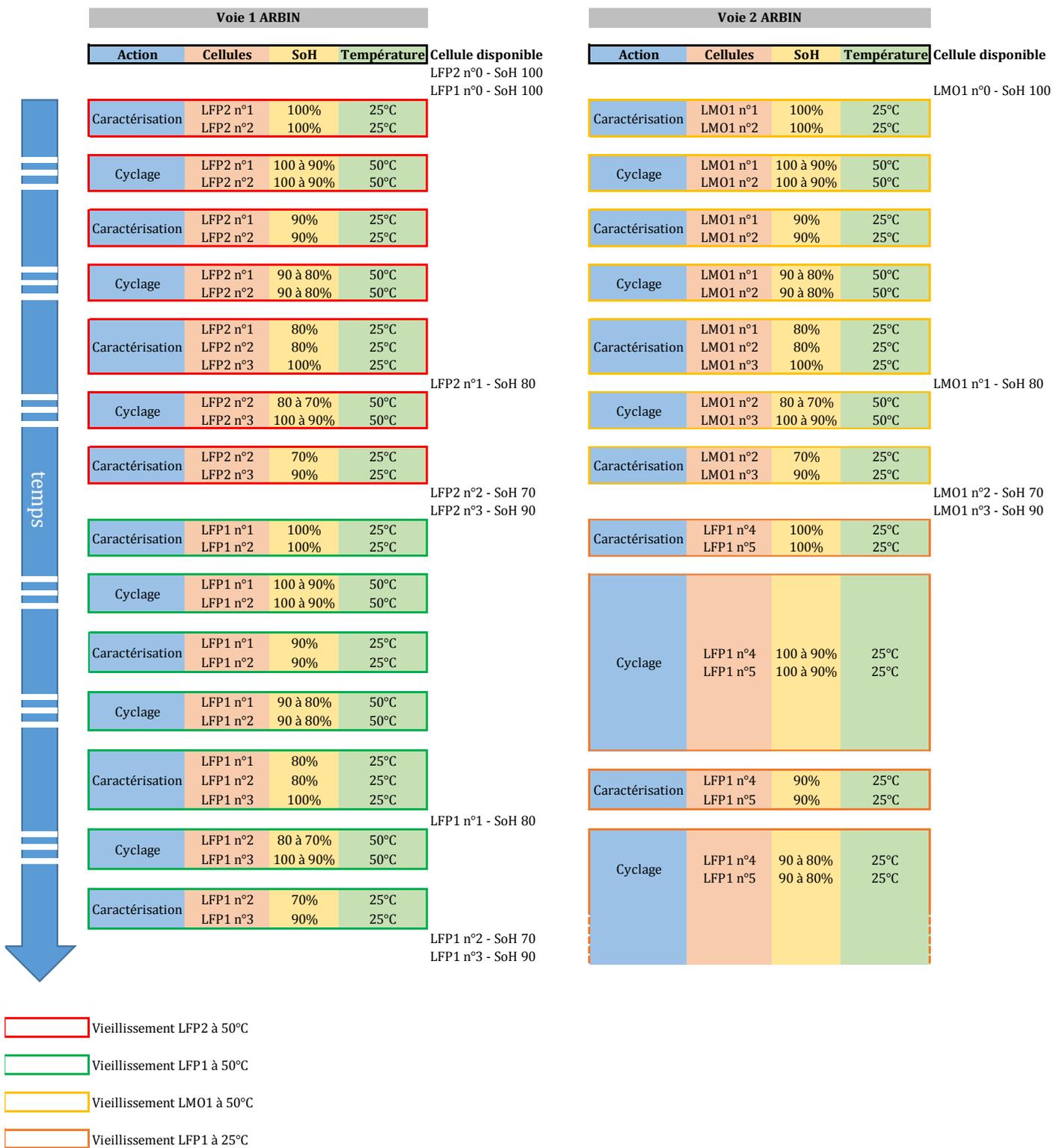


Figure 36 : Enchaînement des vieillissements en cyclage et optimisation de l'utilisation des voies du banc de cyclage

Deux points sont remarquables dans cette organisation. Tout d'abord, il y a toujours deux cellules en série sur le banc (pour maximiser le taux d'utilisation de ce dernier), ce qui explique que la cellule avec un SoH de 80 % soit produite avant la cellule avec un SoH de 90 % qui, elle, est produite lors de la dernière phase de vieillissement, en série avec la cellule avec un SoH de 70 %. Ensuite, cette dernière phase vieillit donc deux cellules avec 20 % d'écart de capacité, en série. Cela implique que la profondeur de décharge de la

cellule la plus forte soit limitée par la cellule la plus faible. Autrement dit, la cellule la plus forte vieillit un peu moins vite. Cette organisation est la seule qui permette d'obtenir trois cellules à des SoH différents avec toujours deux cellules en série sur le banc.

Une phase de cyclage est un enchaînement ininterrompu de charge/décharge. À chaque charge (ou décharge), la capacité résiduelle de la batterie est mesurée et permet de planifier les phases de caractérisation tous les 10 % de SoH. Néanmoins, cette capacité mesurée en ligne ne permet qu'une indication approximative de l'état de la cellule, la décharge n'étant pas à courant constant. La capacité exacte est mesurée lors des caractérisations (détaillées en 2.2.5 *Protocole de caractérisation complète des cellules*). Ces phases de caractérisation sont bien plus rapides que les phases de vieillissement.

Le vieillissement à 25 °C des cellules LFP1 n'a pas entraîné une perte de capacité aussi importante que le vieillissement à 50 °C, étant donné qu'il est bien sûr moins contraignant, donc plus lent. Le dilatement temporel représenté sur l'organigramme de la *Figure 36* est purement arbitraire.

2.2.4.2 Vieillissement calendaire

Le vieillissement calendaire est conduit en parallèle du vieillissement en cyclage, dans la même enceinte climatique. Il consiste simplement à entreposer des cellules chargées à 100 %, sans mesure et sans maintien actif de la tension. Le choix du SoC à 100 % a pour but de favoriser le vieillissement, une majorité des phénomènes de vieillissement ayant lieu à des potentiels élevés (cf. chapitre 1). Un SoC faible favorise lui aussi quelques phénomènes, mais il serait hasardeux de stocker des cellules fortement déchargées, au risque que l'autodécharge ne les emmène à des potentiels auxquels la recharge ne serait plus possible. La cellule serait alors perdue. Un suivi hebdomadaire de la tension des cellules entreposées est effectué, pour détecter une décharge critique de la cellule.

Tout comme pour le vieillissement en cyclage, des phases de caractérisation complète sont faites périodiquement, incluant une mesure de capacité avec une recharge à 100 % au préalable pour compenser l'autodécharge. Le protocole de caractérisation est le même, en revanche, l'état de santé approximatif de la cellule n'est pas connu avant de déclencher une caractérisation, à la différence du vieillissement en cyclage où le suivi permanent des cellules donne une idée de la capacité résiduelle et aide à planifier les caractérisations.

Le but du vieillissement calendaire est le même que celui du vieillissement en cyclage : produire différents échantillons à différents SoH. Ainsi, quand lors d'une caractérisation un SoH souhaité est constaté, la cellule est retirée de l'enceinte et stockée à basse température (18°C) afin de ralentir les phénomènes de vieillissement.

2.2.5 Protocole de caractérisation complète des cellules

Il est rappelé que le but premier du protocole de caractérisation des cellules est d'extraire un maximum d'informations du processus de vieillissement accéléré pour ne pas regretter une mesure lors des phases de développement des algorithmes. Ce protocole a été établi avec une grande attention en début de thèse afin d'éviter qu'une lacune de celui-ci ne mette en péril une phase de vieillissement extrêmement longue.

Les principales étapes d'une caractérisation complète de deux cellules en série sur une voie du banc sont :

- une redescente lente de la température de l'enceinte vers la température ambiante de 25 °C ;
- un repos de 48 h ;
- une mesure précise de la capacité résiduelle de chacune des deux cellules, via un cycle complet de charge/décharge à C/3, sur chaque cellule (et non pas sur la chaîne série des deux cellules). Elle permet une mesure précise du SoH réel des cellules vieilles ;
- une mesure du spectre d'impédance de chaque cellule, de 10mHz à 100kHz, sur les cellules déchargées ;

- une recharge à 50 % des deux cellules ;
- une mesure du spectre d'impédance de chaque cellule, de 10 mHz à 100 kHz, sur les cellules à un SoC de 50 % ;
- une recharge à 100 % des deux cellules ;
- une mesure du spectre d'impédance de chaque cellule, de 10 mHz à 100 kHz, sur les cellules pleinement chargées ;
- une décharge à 2C des deux cellules ;
- une recharge complète à C/3 avant la reprise des vieillissements.

L'intégralité de ce protocole est ainsi répétée à chaque phase de caractérisation périodique.

2.3 Résultats des vieillissements accélérés

Ce sous-chapitre résume les résultats obtenus à l'issue des différentes campagnes de vieillissement accéléré, pour les trois types de cellules vieilles.

2.3.1 Vieillissement en cyclage

2.3.1.1 Cellules LFP1 – Vieillissement à 50 °C

Quatre cellules LFP1 ont été vieilles à 50 °C. Il a fallu 620 cycles pour atteindre une perte de capacité de 30 %, i.e. le critère de fin de vie choisi. Cette phase a duré six mois.

En considérant le facteur d'accélération estimé à partir de la loi d'Arrhenius (2.1.3 Accélération du vieillissement), 620 cycles à 50 °C sont représentatifs de $620 * 3.3 = 2046$ cycles à 25 °C, avec une énergie d'activation considérée à 0.4 eV. Pour un véhicule électrique de taille moyenne qui ferait environ 100 km avec une charge, cela représenterait 204 600 km. Cette estimation est donnée à titre purement indicatif car le vieillissement calendaire est également important pour un véhicule électrique. De plus, une DoD de 100 % n'est pas représentative d'un profil de mission classique.

Le *Tableau 10* ci-dessous résume l'état des quatre cellules LFP1 en fin de vieillissement :

	Nombre de cycles	SoH	Augmentation ESR
Cellule LFP1 n°0	0	100 %	+0 %
Cellule LFP1 n°1	362	84 %	+185 %
Cellule LFP1 n°2	620	73 %	Indisponible (problème de mesure)
Cellule LFP1 n°3	258	93 %	+77 %

Tableau 10 : Résultats du vieillissement sur les cellules de type LFP1 vieilles à 50 °C

L'écart entre les SoH mesurés et les points cibles (SoH de 100 %, 90 %, 80 % et 70 %) vient du fait qu'une phase de caractérisation est déclenchée d'après la capacité mesurée en ligne avec les cycles NEDC. La capacité réelle mesurée à courant constant est donc légèrement plus importante, mais également plus précise. Cet écart n'est absolument pas pénalisant dans le protocole, le but étant simplement d'obtenir des cellules à quatre SoH différents.

L'augmentation de la résistance série équivalente (ESR) est calculée d'après les mesures par spectroscopie d'impédance. L'ESR considérée est le point (haute fréquence) où la partie imaginaire du spectre est nulle, donc l'impédance est purement résistive. Cette valeur inclut également la dégradation de la connectique au cours du temps, les cellules n'ayant pas été dé-câblées durant tout le processus de vieillissement. Les connexions sont resserrées avant chaque mesure, mais pas nettoyées. Ce procédé se rapproche de ce qui

pourrait se passer dans un véhicule électrique, au resserrage près (mais l'empilement de beaucoup de cosses ici favorise le jeu mécanique qu'il n'y aurait pas dans un montage industriel).

Il est aussi intéressant d'analyser la courbe de la mesure en ligne de la capacité durant le vieillissement (cf. *Figure 37*).

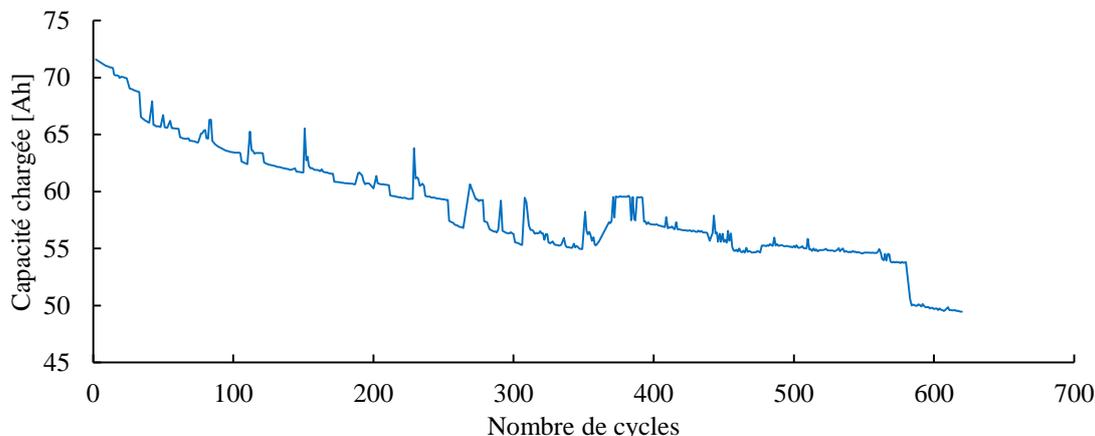


Figure 37 : Évolution en ligne de la capacité chargée durant le vieillissement en cyclage, pour les cellules LFP1 à 50 °C

Plusieurs points sont remarquables. Tout d'abord, la mesure de la capacité est fortement dispersée, du fait de la variabilité du courant observé en fin de décharge (i.e. quand la tension limite est atteinte), compte tenu du profil NEDC. En effet, la fin de décharge peut être atteinte pendant un fort courant, un faible courant ou un courant nul (cf. *Figure 35*). Il arrive que, pour une décharge donnée, la tension de fin de décharge soit atteinte au cours du cycle NEDC n°*i*, juste avant l'appel de courant final (cf. *Figure 34*), et qu'à la décharge suivante, cette tension soit atteinte lors de l'appel de courant final du cycle NEDC n°*i-1* (la décharge complète est alors un enchaînement de *i* ou de *i-1* cycles NEDC). La variation de capacité mesurée peut alors aller jusqu'à la capacité déchargée durant un cycle NEDC (considérant que le courant moyen du profil utilisé est de $C/3$ et que le cycle dure 20 minutes, la capacité durant un cycle NEDC est d' $1/9$ de la capacité nominale soit $72 \text{ Ah}/9 = 8 \text{ Ah}$). C'est exactement ce qu'il s'est passé par exemple au cycle 580. La capacité tracée ici est la capacité chargée, mais au rendement coulombien près, elle est l'image de la capacité déchargée.

Ensuite, cette courbe (*Figure 37*) représente la capacité chargée dans la chaîne de deux cellules en série. Elle est donc l'image de la capacité de la cellule limitante seulement (i.e. celle qui atteint son seuil d'EoD la première). La capacité de la cellule non limitante est inconnue, d'où l'importance de réaliser des caractérisations complètes avec des décharges à courant constant, individuelles pour chaque cellule. Le gain de capacité au cycle 362 correspond au remplacement de la cellule LFP1 n°1 par la cellule LFP1 n°3 dans la chaîne de deux cellules (cf. *Figure 36*). La cellule limitante change donc et passe de LFP1 n°1 à LFP1 n°2 (LFP1 n°3 est neuve, donc présente un large excès de capacité).

2.3.1.2 Cellules LFP1 – Vieillissement à 25 °C

Comme le montre la *Figure 38* qui présente l'évolution de la capacité mesurée en ligne pour ces cellules, le vieillissement à 25 °C est beaucoup plus lent que celui à 50 °C. De plus, comme il a été effectué en dernier, seules deux cellules à 95 % et 90 % de SoH sont disponibles. Le vieillissement a duré 8 mois, soit 607 cycles (cf. *Tableau 11*).

	Nombre de cycles	SoH	Augmentation ESR
Cellule LFP1 n°4	607	89 %	+61 %
Cellule LFP1 n°5	607	94 %	+38 %

Tableau 11 : Résultats du vieillissement sur les cellules de type LFP1 vieilles à 25 °C

L'augmentation de l'ESR pour une perte de capacité semblable est plus rapide à 50 °C qu'à 25 °C. Certains phénomènes de vieillissement agissant de façon prépondérante sur l'augmentation de l'ESR sont certainement accélérés par cette augmentation de température, de façon plus importante que les dégradations menant à une perte de capacité. Certains mécanismes de vieillissement conduisant à ces deux dégradations étant différents (cf. 1.5 Mécanismes de vieillissement), il n'est pas inconcevable que, pour une même augmentation de température, ils soient accélérés d'un facteur également différent.

En se basant sur la cellule LFP1 n°5 qui est à 94 % de SoH en 607 cycles à 25 °C et la cellule LFP1 n°3 qui est à 93 % de SoH en 258 cycles à 50 °C, le facteur d'accélération recalculé est de 2.35, ce qui correspond à une énergie d'activation de 0.29 eV (en utilisant les mesures de capacité effectuées durant les cycles de caractérisation). C'est significativement moins que le facteur estimé précédemment à 3.3. Néanmoins, ce dernier avait été calculé avec une énergie d'activation de 0.4 eV, estimée d'après la littérature.

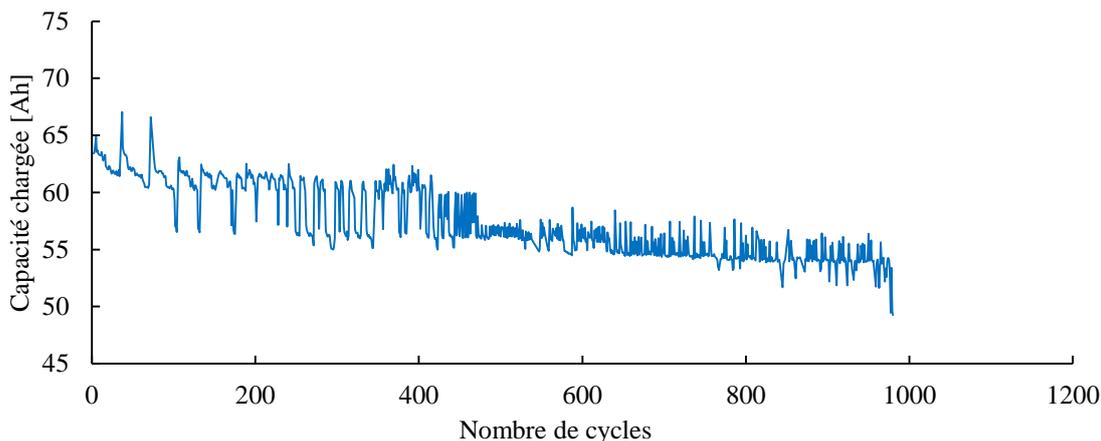


Figure 38 : Évolution en ligne de la capacité chargée durant le vieillissement en cyclage, pour les cellules LFP1 à 25 °C

A iso échelle par rapport à la courbe à 50 °C (Figure 37), la pente est bien sûr plus douce. Deux points sont notables.

Tout d'abord, la cellule ne délivre pas sa capacité nominale en début de vie (« Begin of Life » - BoL), contrairement à la mesure à 50 °C. En effet, comme cette cellule n'est pas très performante en « puissance », il est logique que sa capacité ne soit pas disponible par une décharge avec des pics à -3 C. A plus haute température, comme la résistance série diminue, la cellule devient donc meilleure en « puissance ».

Ensuite, cette même ESR plus grande entraîne une mesure en ligne de la capacité avec une dispersion encore plus importante qu'à 50 °C.

2.3.1.3 Cellules LFP2 – Vieillissement à 50 °C

Le vieillissement des cellules LFP2 ne s'est fait qu'à 50 °C. Comme pour les cellules LFP1, quatre échantillons ont été produits par vieillissement en cyclage, jusqu'à atteindre un SoH de 70 % au bout de 700 cycles et un peu plus de neuf mois. Les cellules obtenues ont les caractéristiques suivantes résumées dans le Tableau 12.

	Nombre de cycles	SoH	Augmentation ESR
Cellule LFP2 n°0	0	100 %	+0 %
Cellule LFP2 n°1	425	81 %	+60 %
Cellule LFP2 n°2	700	72 %	+54 %
Cellule LFP2 n°3	275	89 %	+24 %

Tableau 12 : Résultats du vieillissement sur les cellules de type LFP2 vieillies à 50 °C

Il est intéressant de remarquer que, à perte de capacité et à température équivalentes, l'augmentation de l'ESR est bien moindre que pour les cellules LFP1. De plus, les mesures d'ESR effectuées ici par spectroscopie d'impédance ne permettent pas de distinguer une variation significative entre 70 % et 80 % de SoH. Attention cependant à cette conclusion, puisqu'il s'agit de deux cellules différentes. Néanmoins, en considérant uniquement la cellule LFP2 n°2 vieillit à 72 %, il n'y avait quasiment pas de variation de l'ESR entre la mesure faite lors d'une caractérisation à 80 % de SoH et la mesure finale à 72 % de SoH.

De manière plus générale, le type de cellules LFP2 présente de meilleures performances en « puissance » que les cellules LFP1 (variation d'ESR plus faible, différence entre capacité mesurée en ligne et capacité hors ligne à C/3 plus faible également). Ceci est bien visible sur la courbe de perte de capacité en ligne, représentée sur la *Figure 39*.

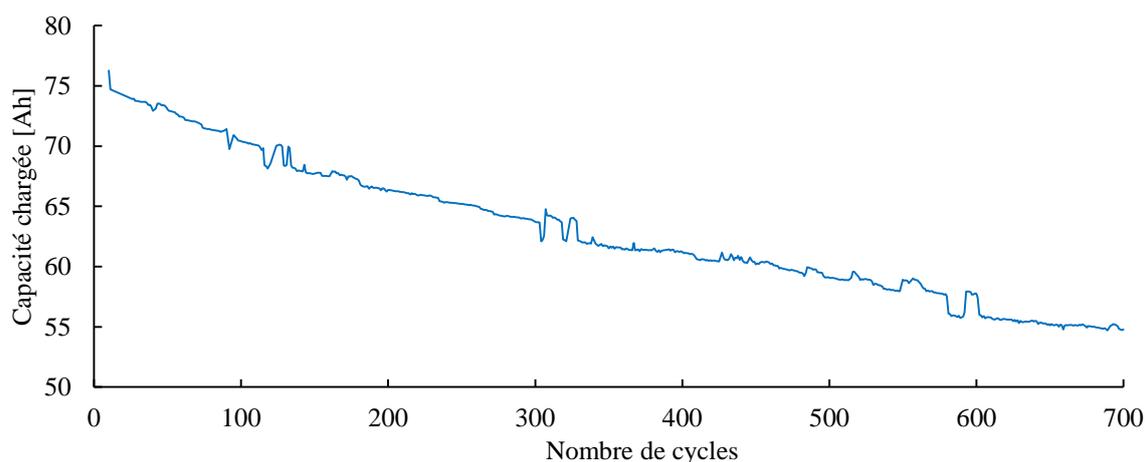


Figure 39 : Évolution en ligne de la capacité chargée durant le vieillissement en cyclage, pour les cellules LFP2 à 50 °C

En effet, la capacité déchargée via des cycles NEDC est plus régulière et sa dispersion est ainsi plus contenue, en raison d'un ESR plus faible, que celle pour la cellule LFP1.

Par ailleurs, il est important de noter que cette cellule a une capacité pratique de 75 Ah en début de vie pour une capacité nominale constructeur de 60 Ah. Ainsi, un régime de C/3 calculé d'après la capacité nominale (soit 20 A) correspond à un régime réellement appliqué plus faible de C/3.75. Ce point explique d'ailleurs pourquoi 700 cycles sur les cellules LFP2 ont duré neuf mois alors que 620 cycles ont été faits¹ en six mois sur les cellules LFP1. Un cycle de charge/décharge sur les cellules LFP2 est plus long que sur les cellules LFP1, vu qu'il est à régime réel plus faible.

Toutes les cellules LFP2 du lot utilisé dans cette thèse ont une capacité neuve supérieure à celle annoncée par le constructeur. Lors de la commande des cellules auprès du fournisseur, il avait été demandé des cellules « fraîchement » produites (afin d'éviter qu'elles aient déjà vieilli en calendrier) en précisant qu'elles allaient servir pour une étude de performances. Il est donc possible que le fournisseur ait volontairement sélectionné les meilleures cellules d'un lot de production. Ce n'est en aucun cas un problème pour les travaux de cette thèse, le SoH étant calculé par rapport à la capacité maximale en début de vie et

non par rapport à la capacité théorique. Le régime de cyclage effectif est cependant un peu plus faible, ce qui ralentit le vieillissement.

2.3.1.4 Cellules LMO1 – Vieillissement à 50 °C

La dernière série de vieillissements accélérés concerne les cellules de chimie LMO. Également quatre cellules ont été vieilles en 970 cycles, durant 12 mois. Le *Tableau 13* regroupe l'évolution des performances durant le vieillissement des cellules.

	Nombre de cycles	SoH	Augmentation ESR
Cellule LMO1 n°0	0	100 %	+0 %
Cellule LMO1 n°1	568	83 %	+3 %
Cellule LMO1 n°2	970	72 %	+16 %
Cellule LMO1 n°3	402	74 %	+13 %

Tableau 13 : Résultats du vieillissement sur les cellules de type LMO1 vieilles à 50 °C

Les principaux points remarquables de ces résultats sont les suivants. Tout d'abord, le vieillissement a été beaucoup plus long que pour les cellules LFP. Cela peut s'expliquer par le choix des cellules LMO haut de gamme, tandis que les cellules LFP considérées sont relativement bas de gamme. Les cellules LMO sont annoncées meilleures en « puissance » que les cellules LFP. Étant donné que la même amplitude de cycle NEDC est appliquée aux deux types (-3 C/+2 C), il est logique que les cellules LFP vieillissent plus vite. Néanmoins, à qualité équivalente, la chimie LMO vieillit intrinsèquement plus vite que la chimie LFP (cf. le bilan fait en 1.4.1 *Différents types de batterie lithium*).

Ensuite, l'augmentation de l'ESR est bien moindre que sur les cellules LFP, pour les mêmes raisons que celles évoquées précédemment.

Enfin, la cellule LMO1 n°3 avait pour but d'atteindre un SoH de 90 %. Elle a été cyclée en série avec la cellule LMO1 n°2. La fin du cyclage a été déclenchée lorsque la capacité déchargée en ligne de cette cellule LMO1 n°2 a atteint les 70 % de SoH. Pour une raison totalement inexplicée, la cellule LMO1 n°3 a vieilli, pour un même nombre de cycles, beaucoup plus rapidement que les deux autres cellules LMO. Il n'y a donc pas de cellule LMO à SoH de 90 % à l'issue de cette phase de vieillissement. Ce manque sera partiellement compensé par la production de cellules vieilles avec le vieillissement calendaire. La courbe de perte de capacité mesurée en ligne est visible sur la *Figure 40*.

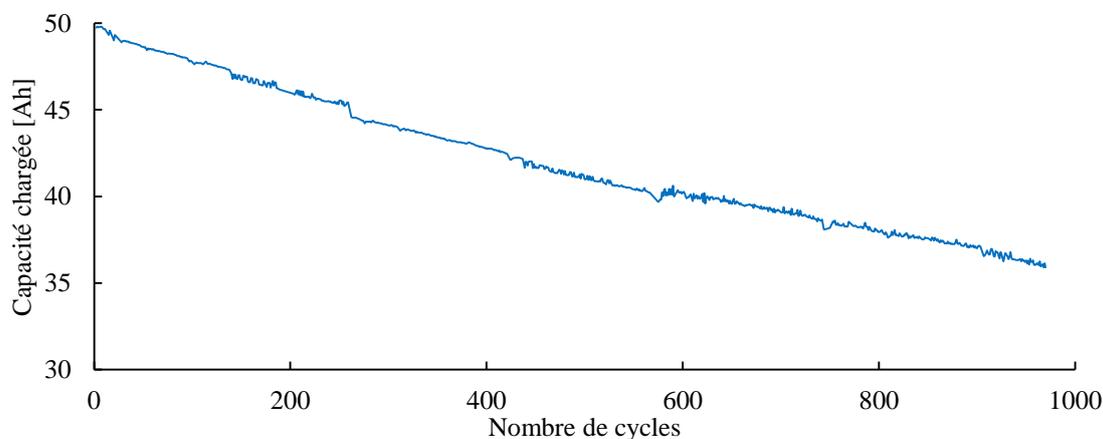


Figure 40 : Évolution en ligne de la capacité chargée durant le vieillissement en cyclage, pour les cellules LMO1 à 50 °C

Cette courbe est clairement la plus lisse des courbes de mesure de capacité en ligne, toujours grâce aux bonnes performances en « puissance » de la cellule considérée (ESR faible). De plus, la connectique de celle-ci est plus performante que pour les cellules LFP (plots des cellules plus gros et donc surfaces de contact cellule / cosse plus importantes).

2.3.2 Vieillissement en calendaire

Le vieillissement calendaire a été conduit en parallèle du vieillissement en cyclage. Les cellules ont été entreposées durant 15 mois à 50 °C pour les plus vieilles. Les résultats en termes de perte de capacité et d'augmentation d'ESR sont résumés sur les chronogrammes présentés en *Figure 41*, *Figure 42* et *Figure 43* pour chacun des trois types de cellule. Par manque de temps, les mesures d'ESR au spectromètre d'impédance ne sont faites que pour deux points.

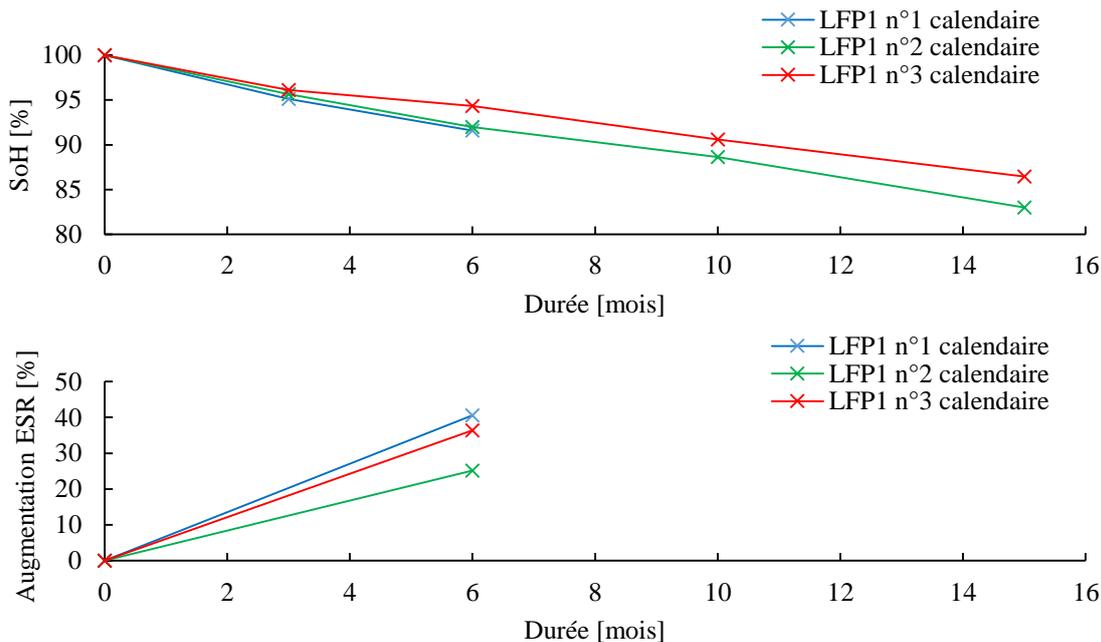


Figure 41 : Perte de capacité et augmentation d'ESR par vieillissement calendaire pour les cellules LFP1

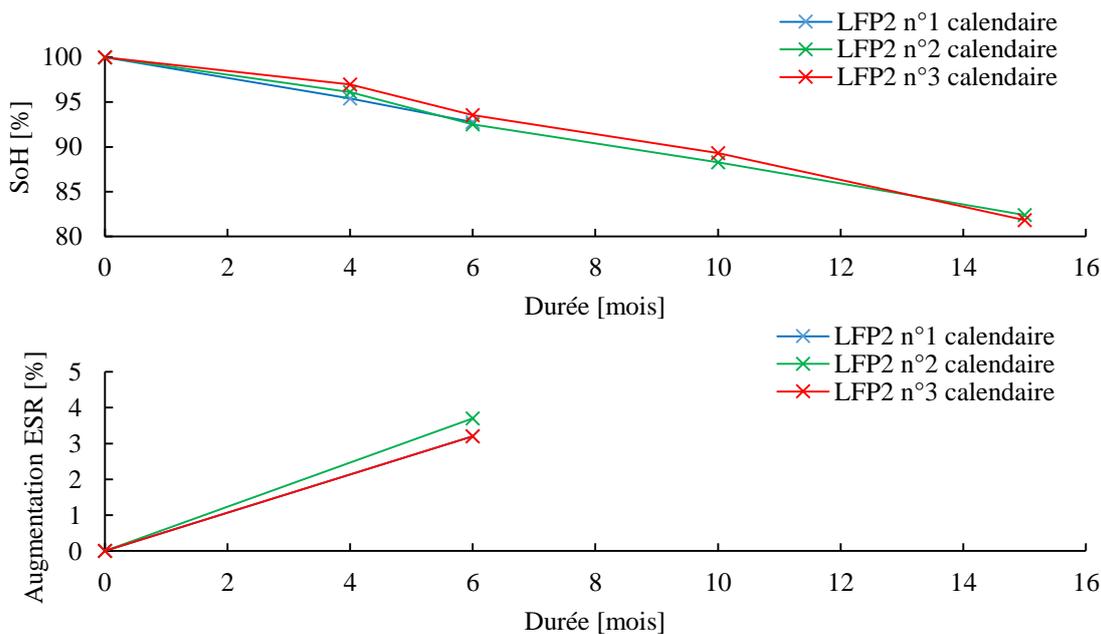


Figure 42 : Perte de capacité et augmentation d'ESR par vieillissement calendaire pour les cellules LFP2

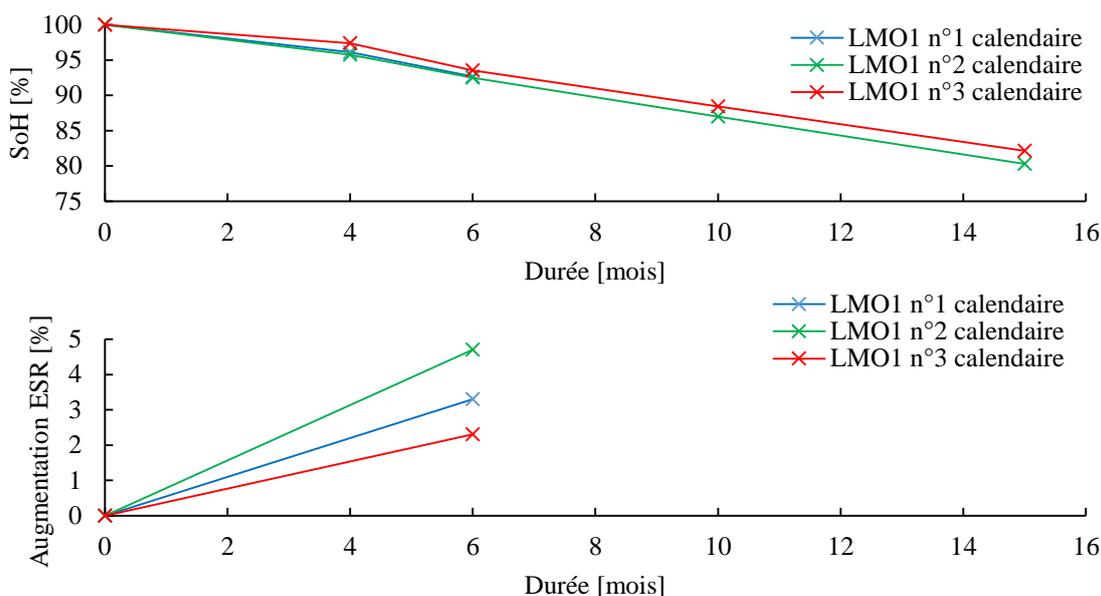


Figure 43 : Perte de capacité et augmentation d'ESR par vieillissement calendaire pour les cellules LMO1

Différentes observations sont possibles d'après ces résultats. Tout d'abord, les trois types de cellule perdent de la capacité environ à la même vitesse, contrairement à ce qu'il se passe avec le vieillissement en cyclage où la cellule LMO est nettement plus durable. Ensuite, la perte de capacité est plus faible en calendaire pur qu'en cyclage (à durée équivalente).

De même, l'augmentation de l'ESR est beaucoup plus lente, et surtout, à perte de capacité égale, beaucoup plus faible qu'en cyclage. Cette observation est intéressante : elle valide l'intérêt de distinguer un SoH en puissance d'un SoH en capacité, et de ne pas utiliser des indicateurs basés sur l'estimation de l'ESR pour estimer le SoH en capacité de la cellule. De nombreuses publications ([56], [57], [64], [65]) proposent de telles méthodes, qui ne sont donc pas systématiquement valables pour estimer la capacité.

Enfin, comme pour un vieillissement en cyclage, la cellule LFP1 voit son ESR augmenter de façon beaucoup plus importante que les deux autres cellules. L'écart est encore plus important puisque l'ESR des cellules LFP1 augmente jusqu'à 10 fois plus que pour les autres cellules en vieillissement calendaire, alors qu'en vieillissement en cyclage, le rapport était autour de 3.

2.3.3 Conclusion sur les vieillissements accélérés

De nombreuses cellules, avec différentes capacités résiduelles et vieilles de différentes manières, sont disponibles à l'issue de ces vieillissements pour développer les algorithmes d'estimation du SoH.

Le sujet de ce travail de thèse n'est pas de développer des modèles de vieillissement en fonction des stimuli appliqués à la cellule. L'analyse des résultats de ces vieillissements accélérés reste donc succincte et très axée sur la perte de capacité. Les chapitres suivants vont, eux, présenter un caractère beaucoup plus innovant et exploratoire afin de déterminer quelles sont les méthodes d'estimation en ligne de la capacité les plus prometteuses pour une utilisation industrielle embarquée dans un pack batterie.

Le chapitre 3 présente les recherches d'estimateurs du SoH à partir des cellules vieilles obtenues à l'issue de cette procédure de vieillissement accéléré. Il regroupe toutes les méthodes développées à l'exception de l'ICA qui est traitée dans le chapitre 4 qui lui est dédié.

Chapitre 3

Développement d'un estimateur de SoH embarqué pour un BMS industriel : méthodes basées sur l'exploitation directe de la tension cellule durant la charge

Ce troisième chapitre va présenter les enjeux et problématiques pour un algorithme d'estimation d'état de santé embarqué dans un BMS industriel. Cela est valable également pour l'algorithme basé sur l'ICA, qui sera présenté au chapitre 4.

A la suite de cette présentation commune, la méthode du compteur coulométrique partiel, déjà introduite en 1.6.3.1 *Compteur coulométrique*, est développée en détails, retravaillée et adaptée pour être appliquée aux cellules LMO. Les résultats obtenus sur les cellules LMO1 vieilles sont présentés.

Une dernière partie regroupe deux méthodes basées sur l'analyse mathématique des courbes de tension durant la charge (principe similaire à la méthode présentée en 1.6.2.5 *Identification des paramètres de l'équation modélisant la courbe de charge*).

3.1 Enjeux et problématiques pour un estimateur de SoH en ligne

Le principal enjeu et besoin industriel est un estimateur de la capacité réelle de la batterie à un instant donné du cycle de vie du véhicule. Cette information est directement utilisée pour calculer l'état de charge de façon précise et pouvoir fournir au véhicule de quoi estimer au plus juste la distance qu'il peut encore parcourir. Une mauvaise estimation du SoH peut donc mener à une panne sèche imprévue. Un des critères principaux auquel la solution retenue devra répondre est ainsi une grande robustesse. Les algorithmes développés devront fournir une estimation fiable quel que soit l'environnement du véhicule (température, puissance disponible pour la charge, type de profil de mission...).

Le SoH d'un pack batterie est fixé par le SoH de la cellule la plus faible. Il faut donc suivre l'état de santé de chaque cellule individuellement. Ainsi, l'instrumentation nécessaire à cette estimation doit être la plus simple possible afin de ne pas augmenter déraisonnablement le coût du BMS. Tous les algorithmes étudiés dans cette thèse n'utilisent d'ailleurs que les mesures de tension, courant et températures, qui sont déjà présentes sur les BMS n'effectuant pas d'estimation de SoH. Aucun dispositif de stimulation active de la cellule n'est utilisé (injection de courant par exemple). Les algorithmes doivent donc se contenter d'utiliser les stimuli présents naturellement dans le cycle d'un véhicule électrique, i.e. la décharge à courant non constant et non maîtrisé lors du roulage et la charge à courant maîtrisé. Toutes les méthodes retenues pour ce travail utilisent la phase de charge comme base d'analyse. Cette phase étant bien mieux contrôlée que la décharge, elle permet d'avoir une robustesse accrue et une précision meilleure. Il s'agira donc de tirer un maximum d'informations des mesures de courant, tension et température durant les phases de charge des cellules. Ces mesures sont disponibles individuellement pour chaque cellule, avec les précisions indiquées au paragraphe 2.2.1.3 *BMS industriel*.

La puissance de calcul disponible peut être un frein à l'implémentation embarquée des algorithmes trop complexes. Elle est souvent mise en avant dans la littérature [66], [67], [68]. La nécessité de calculer le SoH pour chaque cellule d'un pack batterie (i.e. jusqu'à plusieurs milliers dans les cas extrêmes) explique en partie l'importance de cette contrainte.

Toutefois, l'architecture des packs batterie d'EVE System offre un certain confort en termes de puissance de calcul. Contrairement à certains BMS où un calculateur central mesure et gère toutes les cellules du pack, chaque module a ici une carte électronique de mesure et de gestion dédiée. Ces BMS communiquent ensuite leurs mesures et résultats de calcul à un gestionnaire central. Cette architecture en étoile offre ainsi une grande robustesse. La puissance de calcul est de plus relativement confortable, puisqu'il y a un microcontrôleur dédié par module, en charge des mesures de tension, courant et température ainsi que des calculs tels que le SoC ou le SoH. Les contraintes liées à l'implémentation embarquée, telles qu'une convergence en un nombre fixe d'itérations ou une empreinte mémoire fixe, restent néanmoins inchangées.

3.2 Compteur coulométrique partiel

La méthode développée et présentée ici est dérivée de celle introduite en 1.6.3.1 *Compteur coulométrique*.

3.2.1 Principe et restrictions

La méthode la plus naturelle pour connaître la capacité d'une cellule est simplement de mesurer la quantité de charge nécessaire à une charge ou une décharge complète, entre les seuils de tensions de fin de décharge et de fin de charge. Cette solution mène à la mesure de la capacité de référence de la cellule. Néanmoins, elle nécessite des cycles complets avec une profondeur de décharge de 100 %.

Le principe de la méthode du compteur coulométrique partiel est d'adapter cette mesure à une profondeur de décharge inférieure à 100 %, typiquement entre 50 et 70 % (i.e. un SoC minimal entre 30 % et 50 %), ce qui correspond à une utilisation classique d'un VE. Pour pouvoir faire une telle mesure, il est nécessaire que la tension aux bornes de la cellule soit l'image de son état de charge. Ainsi, cette méthode ne pourra pas fonctionner pour des cellules LFP compte-tenu de leur courbe de potentiel trop plate, et sa précision sur des cellules LMO est directement conditionnée par la qualité de la mesure de tension. La quantité de charge n'est plus comptée entre les seuils de fin de décharge (EoD) et de fin de charge (EoC), mais entre deux autres seuils de tensions. Ils sont choisis pour être fréquemment atteints avec un profil de mission classique d'un VE. Les mesures de tension doivent être faites à l'OCV pour ne pas dépendre du courant de charge et de l'impédance interne qui vieillit elle aussi. Pour permettre cela, l'estimation du SoH est effectuée sur un cycle de charge durant lequel des pauses sont volontairement déclenchées afin de permettre deux mesures de l'OCV. La quantité de charge chargée entre ces deux pauses est calculée via un compteur coulométrique. Deux méthodes peuvent ensuite mener au SoH de la cellule. La première méthode consiste à calculer le rapport de la quantité de charge entre deux tensions x et y mesurées à l'OCV au cycle i et de la quantité de charge mesurée au cycle 1 entre ces deux mêmes tensions:

$$SoH [\%] = \frac{Ah \text{ chargés entre } x \text{ Volts et } y \text{ Volts au cycle } i}{Ah \text{ chargés entre } x \text{ Volts et } y \text{ Volts au cycle } 1} * 100 \quad (22)$$

Cette méthode présente l'inconvénient de devoir connaître la quantité de charge entre x et y en début de vie de la batterie, pour une multitude de valeurs de x et de y . Les pauses pendant la charge sont déclenchées à des tensions fixes, donc les valeurs précises des tensions OCV après relaxation (x et y) peuvent varier au cours de la vie de la batterie, la chute de tension due à la relaxation évoluant avec le vieillissement de la cellule.

La seconde méthode consiste à s'appuyer sur la connaissance de la courbe OCV en fonction du SoC. La démarche est alors la suivante :

1. calculer le delta SoC entre les tensions x et y avec la courbe OCV, x et y étant mesurées au cycle i où l'on cherche à calculer le SoH ;
2. le delta SoC entre ces tensions étant connu (nommé d , en %), et la quantité de charge effectivement chargée ayant été mesurée, il est possible de calculer le SoH. Si z Ah ont été chargés entre x et y volts, soit durant d % de SoC, la capacité à l'état de vieillissement considéré est alors :

$$Capacité \text{ à l'état de vieillissement } [Ah] = \frac{z [Ah]}{d [\%]} * 100 \quad (23)$$

Et le SoH en % peut alors être exprimé ainsi :

$$SoH [\%] = \frac{z [Ah]}{d [\%] * capacité \text{ nominale } [Ah]} * 100 * 100 \quad (24)$$

Cela revient à dire « z Ah correspondent à d % de SoC, donc 100 % de SoC correspond à la capacité à l'état de vieillissement (en Ah) ». L'avantage de cette méthode est qu'il suffit de connaître la courbe OCV en début de vie plutôt qu'une grande matrice qui donnerait le nombre d'ampères-heures chargés entre chaque tensions x et y en début de vie.

En réalité, ces deux méthodes sont équivalentes et sont simplement deux façons de résoudre le même calcul. Notons que la matrice nécessaire à la première méthode peut être construite à partir de la courbe OCV en BoL. La courbe OCV est, à ce stade de l'étude, supposée constante quel que soit le SoH si elle est représentée en fonction du SoC en % et non pas de la capacité absolue en Ah.

La Figure 44 ci-dessous représente le courant et la tension d'une charge avec pauses nécessaire à une mesure du SoH via cette méthode. L'utilisation de la courbe OCV pour remonter au delta SoC est aussi illustrée. Il est ainsi évident qu'il faut fixer les tensions x et y suffisamment éloignées l'une de l'autre de façon à maximiser d et ainsi à augmenter la précision de la mesure. En effet, une petite erreur d'intégration de courant aura moins d'impact sur l'estimation finale si d est grand que si d est petit, puisque cette erreur est amplifiée par le calcul de proportionnalité décrit par l'équation 24. Si d petit, alors, par exemple, 0.1 Ah d'erreur sur z aura plus d'impact sur le SoH que ce même 0.1 Ah d'erreur si d est grand.

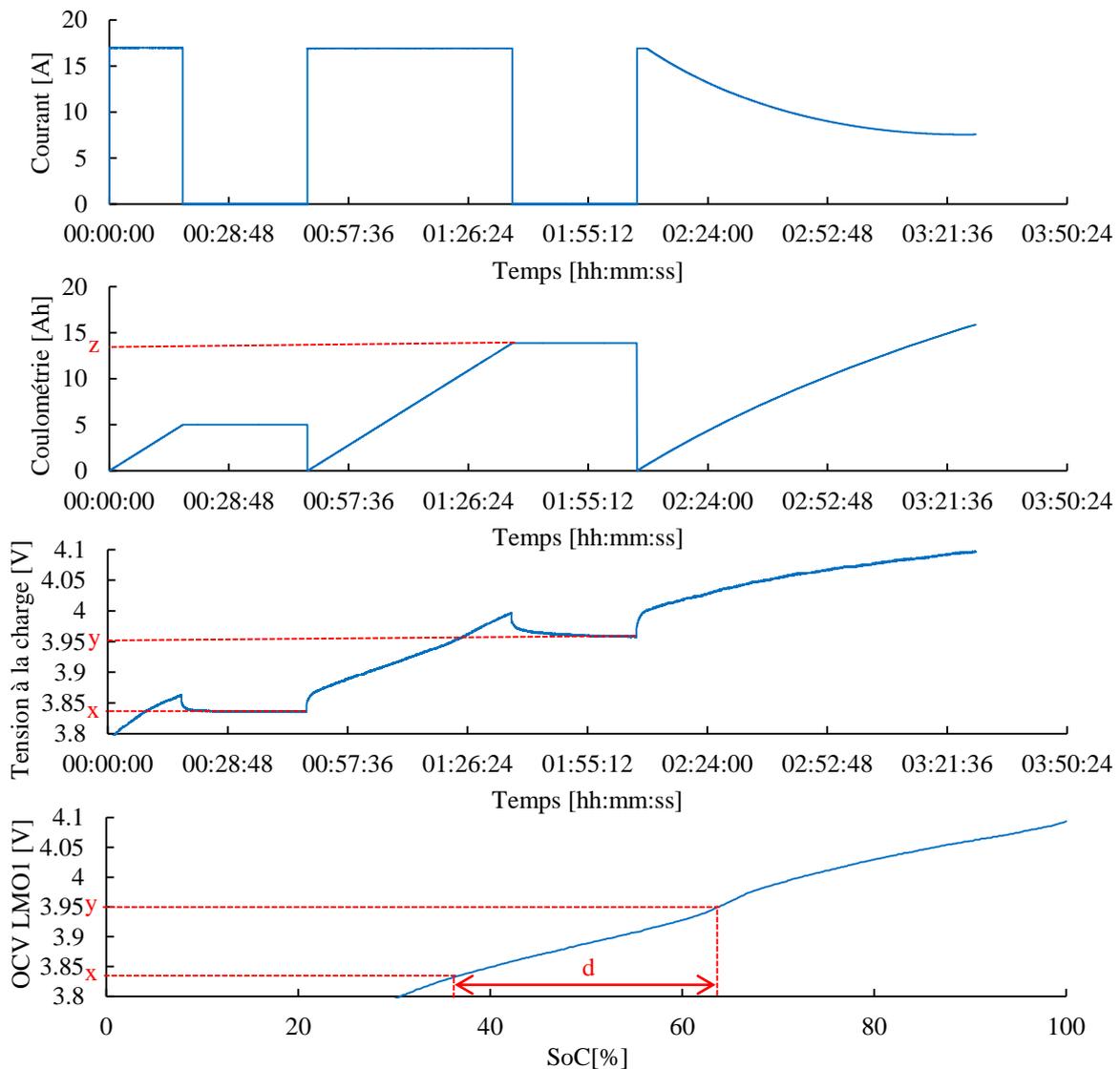


Figure 44 : Illustration de la méthode du compteur coulométrique partiel sur une cellule LMO1

Le et al. [59] proposent une méthode semblable à celle-ci, basée sur l'utilisation de la courbe de charge avec une profondeur de décharge différente de 100 %. Ils ne mesurent néanmoins pas réellement l'OCV avec des pauses comme dans la méthode proposée ici et le calcul du SoH est effectué différemment (identification d'un polynôme au lieu d'utiliser le delta SoC à partir de la courbe OCV). Une identification en ligne nécessite une puissance de calcul non négligeable et, surtout, la mesure de l'OCV réelle après relaxation ici proposée (*Figure 44*) est plus robuste qu'une estimation de l'OCV à partir d'un modèle.

3.2.2 Application brute et observations préliminaires sur les cellules LMO1

Les premières applications de l'algorithme exposé dans le paragraphe précédent ont été très décevantes. Deux tests ont été réalisés, un sur une cellule LMO1 neuve et un sur une cellule avec un SoH de 90 %. Les deux tensions OCV mesurées (x et y) sont proches de 3.850 V et 3.950 V. Sur la cellule neuve, l'erreur d'estimation du SoH est d'environ 6 %. Cette erreur devient supérieure à 40 % pour une cellule à 90 % de SoH, autrement dit, ce résultat est totalement inexploitable, la perte de capacité maximale admise dans ces travaux étant de 30 %. Afin d'expliquer ces mauvais résultats, une comparaison des courbes de tension lors de la charge des deux cellules a été faite sur la *Figure 45*.

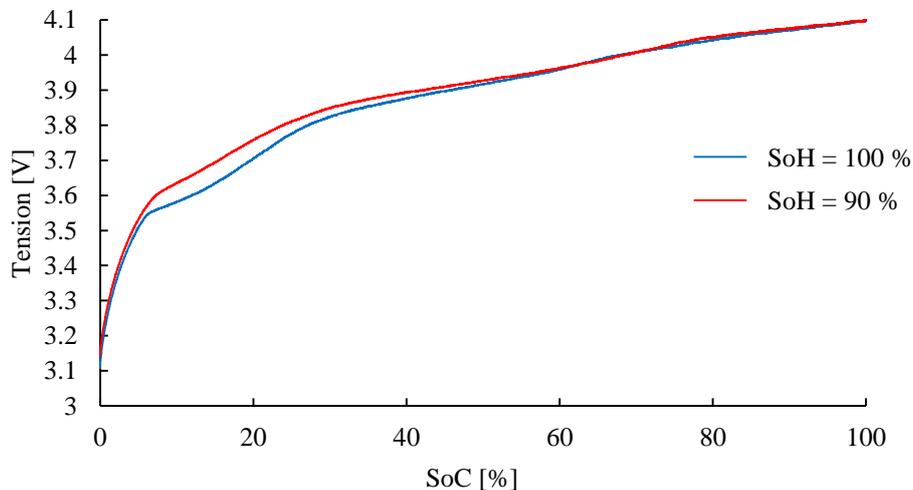


Figure 45 : Courbes de tension lors d'une charge à C/3 pour des cellules LMO1

Il en ressort deux points. Tout d'abord, la plage de tension choisie entre 3.850 V et 3.950 V est beaucoup trop petite et représente à peine 25 % d'excursion de SoC.

Ensuite, lorsque l'on trace les courbes de charge en fonction du SoC calculé à partir du SoH respectif de chacune des deux cellules, les courbes diffèrent. Ces mesures sont faites sous courant (C/3 en l'occurrence). Les courbes obtenues sont donc fonction de l'impédance série des cellules. Les différences pourraient donc être attribuées à la variation de cette impédance série, mais celle-ci mènerait plutôt à un décalage vertical de toute la courbe (éventuellement légèrement variable suivant le SoC, si l'on admet que l'impédance peut varier en fonction du SoC). Or, ici, les courbes semblent déformées et non pas uniquement décalées.

Pour que la méthode fonctionne, il est nécessaire que la courbe OCV en fonction du SoC ne varie pas avec le vieillissement de la batterie, i.e. que le nombre de pourcents de SoC entre deux tensions données soit constant. D'après les courbes sous courant (*Figure 45*), ce ne doit pas être le cas. Afin d'affiner l'identification de ce problème (entre autre en se basant sur des courbes OCV), le paragraphe suivant présente le protocole et les résultats d'une longue phase de mesures expérimentales destinées à connaître de façon précise l'évolution de la courbe OCV en fonction de l'état de charge au cours du vieillissement des cellules.

3.2.3 Evolution de la courbe OCV du LMO en fonction de l'état de santé

Les observations précédentes ont montré la nécessité de connaître précisément le comportement de la courbe OCV de la cellule pour pouvoir adapter la méthode et obtenir un SoH précis. La variation de la courbe OCV suivant le SoH de la cellule n'étant pas communiquée par le constructeur, qui fournit seulement la courbe OCV pour une cellule neuve, une procédure de mesure de cette courbe OCV à différents états de santé a été établie.

La courbe OCV est ainsi mesurée à travers une charge, puis une décharge à C/20. La tension cellule est tracée en fonction du SoC, SoC calculé par coulométrie par rapport à la capacité totale chargée au cycle considéré. Pour chaque courbe OCV à mesurer, deux décharges et deux charges à C/20 sont faites. La courbe retenue est la moyenne de ces quatre mesures. Il est intéressant de noter que, pour une même mesure (une charge à C/20 répétée deux fois par exemple), sur une même cellule, les acquisitions sont très proches. Cela permet de valider la répétabilité et la qualité de la mesure.

Considérer l'OCV comme étant la moyenne d'une charge et d'une décharge à très faible régime est une approximation, mais également le seul moyen de faire une mesure OCV en pratique sur une cellule.

3.2.3.1 Observations

La Figure 46 représente le résultat des mesures d'OCV pour les quatre cellules LMO1 à quatre états de santé différents. Pour chaque SoH, deux mesures OCV sont tracées, issues chacune de la moyenne entre une charge et une décharge à C/20.

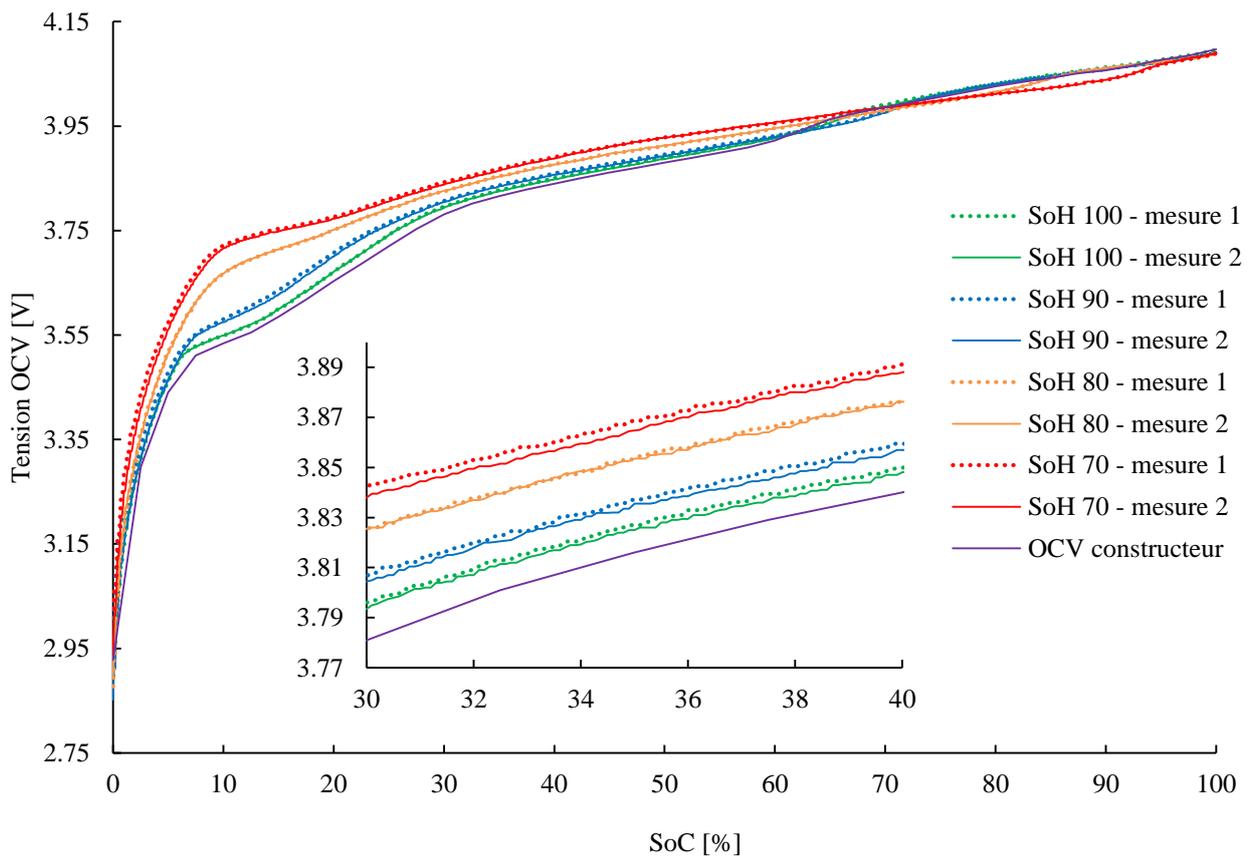


Figure 46 : Courbes OCV à différents SoH pour les cellules LMO1 (sous un courant de C/20)

Les deux mesures sont à chaque fois extrêmement proches. La courbe de l'OCV constructeur est tout à fait cohérente et correspond à une cellule « encore plus neuve » que la cellule « SoH 100 » utilisée (courbes

vertes). En effet, il est aisé de constater que la courbe la plus basse correspond à la cellule la plus neuve et la courbe constructeur est en dessous de toutes les autres.

Outre cette répétabilité des mesures et l'adéquation avec la courbe constructeur, l'information la plus importante sur ce graphique est la validation de l'hypothèse de dépendance importante de la courbe $OCV=f(SoC)$ au SoH. Il est clair qu'une application directe de l'algorithme décrit au paragraphe 3.2.2 *Application brute et observations préliminaires sur les cellules LMO1*, supposant une tension OCV en fonction du SoC invariante avec l'état de santé de la batterie, ne peut donc pas fonctionner. En effet, pour une même tension OCV, le SoC peut varier jusqu'à plusieurs dizaines de pourcents suivant le SoH. En revanche, un choix judicieux des seuils de tensions pourrait déjà fournir de meilleurs résultats. Si le seuil y était pris à 4.1 V (i.e. en fin de charge) et le seuil x vers 3.99 V, les différences de SoC pour une même tension à ces deux valeurs étant bien plus réduites lorsque le SoH varie, le résultat final ne pourrait être que meilleur. De plus, le fait de prendre $y = 4.1$ V évite une pause supplémentaire, la fin de charge étant fixée à 4.1 V. Par construction, la cellule étant à SoC 100 % en fin de charge, ce point sera toujours invariant quel que soit le SoH. Le choix de la position de x est plus délicat. La Figure 47 ci-dessous propose un zoom sur les courbes OCV en fonction du SoH autour du point de concentration observé sur la figure précédente.

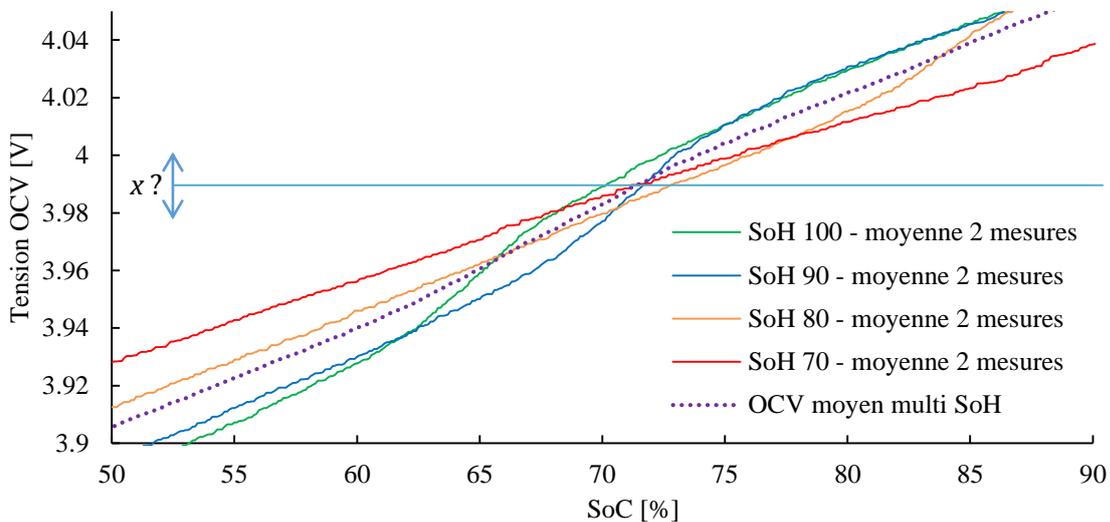


Figure 47 : Courbes OCV à différents SoH pour les cellules LMO1 – Zoom autour du point de concentration

Il faut donc choisir x tel que le SoC à cette tension soit le plus invariant possible au cours de la vie de la batterie. Visuellement sur la figure ci-dessus, le point le plus adapté se situe entre 3.98 V et 4.00 V. Le fait que les courbes se croisent aux alentours de 3.99 V sera par ailleurs expliqué au paragraphe 3.2.3.2 *Explications théoriques de la déformation de la courbe OCV*.

Afin de déterminer la valeur idéale de x , la courbe OCV moyenne est introduite et l'erreur d'estimation du SoH en utilisant cette moyenne au lieu des courbes exactes est calculée pour différentes valeurs de x , en utilisant la méthode proposée au paragraphe 3.2.1 *Principe et restrictions*. En pratique, pour chaque tension x , la capacité chargée z entre x et y volts est calculée à partir des courbes OCV réelles pour les quatre SoH disponibles (on simule la valeur de z que l'on mesurerait réellement sur une cellule en remontant aux SoC à x et y volts via les courbes OCV de chaque SoH) et le delta SoC chargé d est calculé à partir de la courbe OCV moyenne (comme on pourrait le faire si la courbe OCV moyenne était utilisée comme courbe OCV de référence dans l'algorithme). Pour chaque valeur de x , l'erreur d'estimation du SoH maximale entre les quatre cellules simulées (quatre SoH) est calculée. Cela donne une courbe de l'erreur maximale suivant la valeur de x , représentée sur la Figure 48.

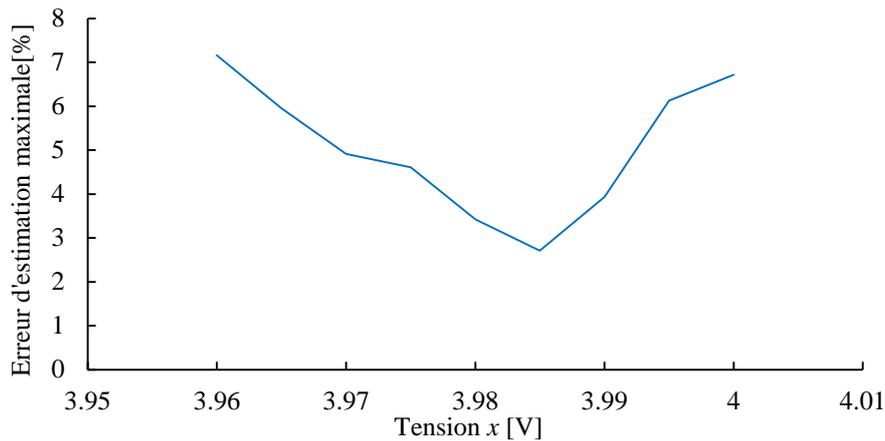


Figure 48 : Évolution de l'erreur théorique d'estimation du SoH due à l'utilisation d'une courbe OCV moyenne en fonction de la tension x considérée

Ainsi, la valeur idéale pour x est aux alentours de 3.985 V. L'utilisation de ce seuil et les moyens de l'atteindre sont détaillés dans les points 3.2.4 *Recherche d'un algorithme robuste aux variations de la courbe OCV* et 3.2.5 *Recherche d'un algorithme fonctionnel sur un pack batterie complet*. De même, l'utilisation de la courbe OCV moyenne est discutée dans ces paragraphes. Il est intéressant de souligner que ce point à 3.985 V correspond à environ 70 % de SoC, i.e. que l'état de charge avant mise en charge nécessaire pour permettre de calculer le SoH est de 70 % ou moins. Ce cas est très souvent atteint dans un cycle d'utilisation d'un VE, le choix de cette valeur n'est donc pas une contrainte forte.

Le paragraphe suivant explique de façon théorique la déformation ici observée de la courbe OCV en fonction du SoH.

3.2.3.2 Explications théoriques de la déformation de la courbe OCV

Afin de comprendre la déformation de la courbe OCV suivant le SoH, il est nécessaire de remonter à l'origine de cette courbe. La tension OCV d'une cellule est la différence de potentiel entre les deux électrodes (cf. 1.2.1.2 *Force électromotrice*). Dans le cas de la cellule LMO1 ici considérée, la tension à ses bornes est donc la différence de potentiel entre l'électrode au LMO et celle au graphite.

Différentes simulations ont été faites pour expliquer ces déformations suivant le SoH. Les courbes de potentiel des deux électrodes ont été prises dans la littérature, car il est impossible de les obtenir en pratique sur une cellule fermée du commerce sans la détruire (il faudrait insérer une électrode de référence). La courbe OCV mesurée sur une cellule neuve se retrouve facilement. La *Figure 49* illustre ce principe.

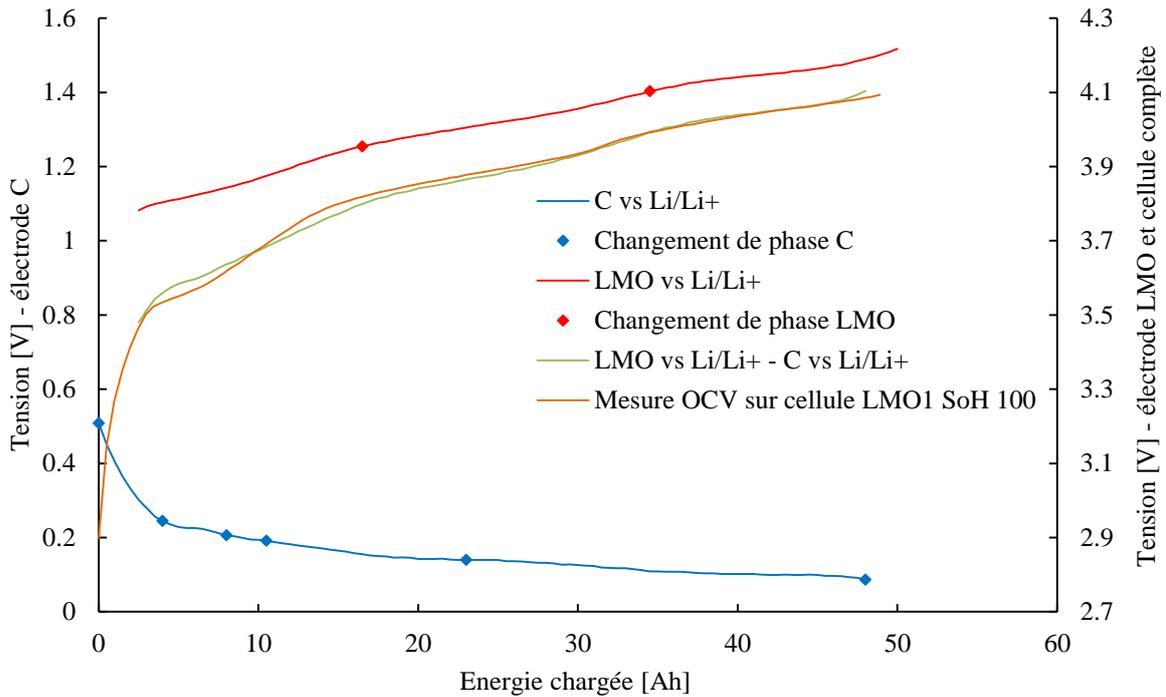


Figure 49 : Reconstruction de la courbe OCV d'une cellule avec un SoH de 100 % à partir des courbes de potentiel vs Li/Li+ des électrodes

La courbe de potentiel du graphite (C) est extraite des travaux de Groot [11] et celle du LMO de ceux de Han et al. [67]. L'allure globale de la courbe OCV mesurée est tout à fait retrouvée, mais de légères différences subsistent, notamment à bas SoC. Cela est dû au fait que chaque électrode LMO est différente car chaque constructeur a sa propre formulation et peut éventuellement ajouter des additifs (par exemple, un peu de nickel dans l'électrode LMO).

Il est également intéressant de remarquer que cette analyse permet d'identifier quelle électrode est à la source de chaque saut de potentiel sur la courbe OCV de la cellule. Ainsi, le croisement des courbes OCV multi SoH aux alentours de 3.99 V constaté sur la *Figure 47* est très clairement provoqué par le changement de phase du LMO, le graphite n'ayant pas de saut de potentiel dans cette zone. La valeur de 3.99 V pour la tension cellule est d'ailleurs explicable avec la littérature : le LMO change de phase à 4.1 V vs Li/Li+ ([69], [18]), et, pour une cellule neuve, l'électrode LMO atteint cette tension alors que le graphite est à 0.11 V. La d.d.p. entre ces deux électrodes est alors bien de 3.99 V.

Le vieillissement de la cellule peut entraîner une perte de lithium actif (« Loss of Lithium Inventory » - LLI) et une perte de matériel actif des électrodes (« Loss of Active Material » - LAM). Groot démontre qu'une perte de lithium actif provoque un décalage des courbes des électrodes l'une par rapport à l'autre et qu'une perte de matière active engendre une compression des courbes de potentiel des électrodes [11]. Partant de ce constat, il est possible de retrouver la courbe OCV mesurée sur une cellule LMO1 à 90 % de SoH, comme le montre la *Figure 50*.

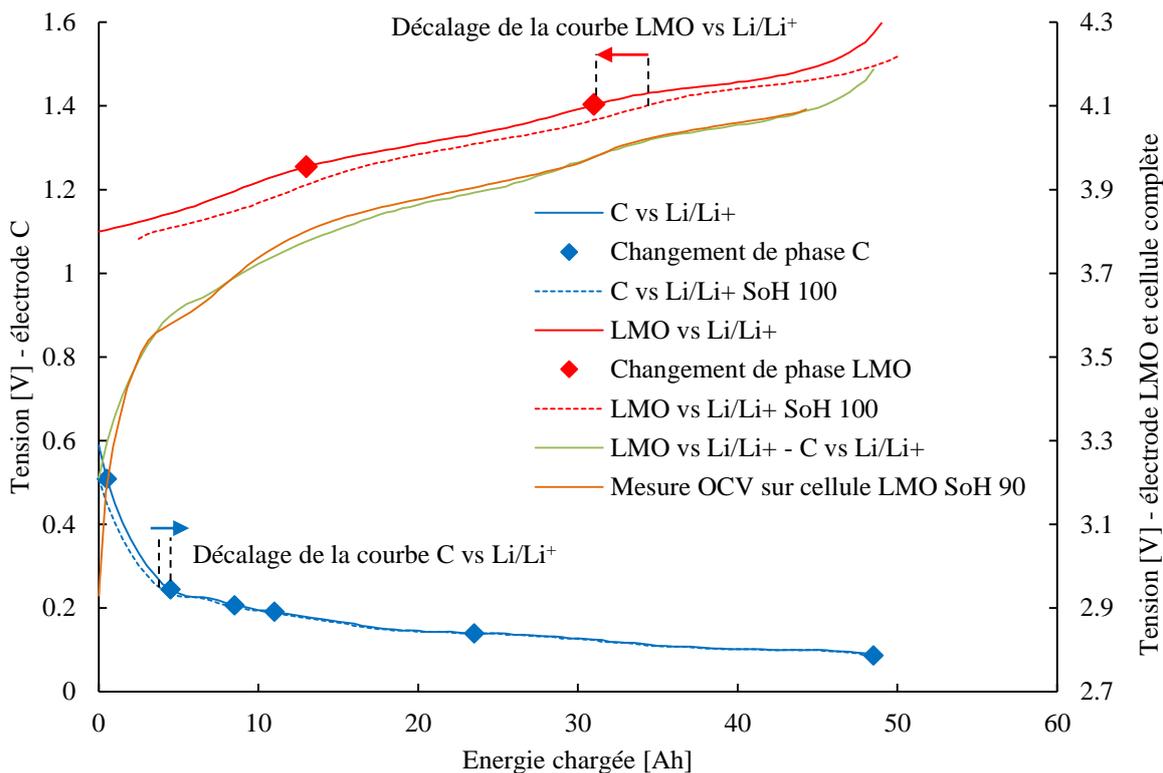


Figure 50 : Reconstruction de la courbe OCV d'une cellule avec un SoH de 90 % à partir des courbes de potentiel des électrodes vs Li/Li+

Ici, seule une perte de lithium actif a été simulée, donc un décalage des électrodes l'une par rapport à l'autre. En revanche, pour une cellule LMO1 à 80 % de SoH, il devient impossible de retrouver la courbe OCV mesurée par un simple décalage des électrodes. Une compression de celles-ci devient nécessaire.

Cette étude du décalage des courbes de potentiel en fonction du vieillissement permet d'expliquer la déformation des courbes OCV de la cellule suivant le SoH mais ne permet pas de justifier l'existence d'une tension à laquelle le SoC est à peu près constant suivant le SoH (cf. Figure 48). La tension optimale de 3.985 V reste une donnée purement expérimentale qui n'est certainement valable que pour cette batterie de ce constructeur. Il n'y a pas de tension unique à laquelle toutes les courbes se croisent, mais une tension optimale à laquelle l'erreur est minimisée. Cette approximation nécessaire va tout de même permettre d'obtenir des résultats satisfaisants, présentés dans les paragraphes suivants.

Il est donc normal que la méthode exposée en 3.2.1 *Principe et restrictions* qui se base sur une courbe OCV constante au cours de la vie de la batterie ne puisse pas fournir de résultats précis. Les deux paragraphes suivant vont présenter l'adaptation de cette méthode pour la rendre robuste à ces variations de la courbe OCV.

3.2.4 Recherche d'un algorithme robuste aux variations de la courbe OCV

3.2.4.1 Méthode

Partant des observations précédentes, la mise au point d'un algorithme d'estimation du SoH basé sur deux mesures OCV durant la charge est maintenant possible. Il est désormais acquis qu'il faut être robuste aux variations de la courbe OCV durant le cycle de vie de la batterie.

La première décision a été celle d'utiliser la courbe OCV moyenne et non pas les courbes OCV connues tous les 10 % de SoH. En effet, l'utilisation de ces courbes nécessite de connaître le SoH... pour estimer le SoH. Cela n'est pas impossible : une courbe OCV peut être sélectionnée soit à partir du dernier SoH calculé, soit

par double itération (estimation d'un SoH moyen avec une courbe moyenne, puis affinage avec la courbe OCV la plus proche du SoH moyen estimé). Ces deux pistes ont été explorées sans grand succès. Le principal problème lié à l'utilisation des courbes OCV dédiées est l'effet de seuil qui apparaît lorsque l'on passe d'une itération où une courbe OCV est utilisée à une itération où une autre courbe OCV l'est. L'estimation du SoH subit alors un saut important lors de cette transition. Le calcul du nouveau SoH peut d'ailleurs mener à sélectionner, la fois suivante, de nouveau la courbe OCV précédente.

Afin d'éviter ces effets de seuils, l'utilisation d'une courbe OCV unique, moyenne des quatre autres, est retenue. Cette approximation est d'autant plus justifiée que le choix des tensions x et y est fait tel que le SoC à ces tensions soit le plus invariant possible suivant le SoH. Comme expliqué au paragraphe 3.2.3.1 *Observations* et avec la *Figure 48*, x est ainsi pris à 3.985 V et y à 4.1 V. Il n'y a pas de difficulté pour atteindre 4.1 V, étant donné qu'il s'agit du critère de fin de charge. En revanche, atteindre une tension de 3.985 V précisément après relaxation s'avère plus délicat.

La première idée testée consiste à déclencher la pause durant la charge lorsque la tension sous courant atteint $x + \delta_{fixe}$, avec δ_{fixe} correspondant à la chute de tension observée à l'arrêt du courant. Dit autrement, cela revient à considérer une valeur fixe pour l'impédance série de la cellule et à contre-balancer la chute de tension à ses bornes. Cette façon de faire a rapidement été écartée, l'impédance série ne pouvant pas être considérée constante en fonction du SoH et de la température de la cellule. En l'appliquant directement, cette méthode ne permettait pas d'atteindre la tension OCV voulue de 3.98 V quelle que soit la cellule considérée.

Une évolution a ainsi été apportée : l'impédance série de la cellule est préalablement estimée en effectuant une première pause pour mesurer l'écart de tension $\delta_{dynamique}$ lors de la coupure du courant. La charge reprend alors jusqu'à atteindre 3.985 V + $\delta_{dynamique}$. Une nouvelle pause est alors faite, permettant d'atteindre une tension de 3.985 V à l'issue de la relaxation. Pour que cela fonctionne, il faut bien sûr déclencher les deux pauses sous le même courant, donc dans la phase de charge à courant constant du profil de charge. Cette mesure systématique du $\delta_{dynamique}$ permet d'être au plus proche de l'état de la cellule et des conditions ambiantes, et fournit ainsi une méthode robuste au vieillissement de la cellule et aux variations de température. Il est également pertinent de faire la première coupure de courant relativement proche de 3.985 V, l'impédance série pouvant sensiblement varier suivant l'état de charge de la cellule.

Considérant la contrainte qu'impose une pause durant le processus de charge du véhicule, la précision de la mesure de tension disponible et le besoin, il a été déterminé qu'une relaxation de 10 minutes fournissait une mesure de tension suffisamment proche de la valeur de l'OCV et répétable pour les besoins de l'étude. La *Figure 51* ci-dessous résume le profil de courant appliqué et la résultante sur la mesure de tension obtenue.

Il est d'ailleurs bien visible qu'une pose de 10 minutes mène à une tension relativement stable. Par ailleurs, cette méthode permet d'obtenir une mesure de x très proche de la tension de 3.985 V souhaitée. Le léger écart vient du fait que l'impédance série n'est jamais constante d'un SoC à l'autre. Il est à noter que la première pause nécessite une cellule dans un état de charge inférieur à 60 % pour pouvoir calculer le SoH. Ce seuil est toujours acceptable pour un VE.

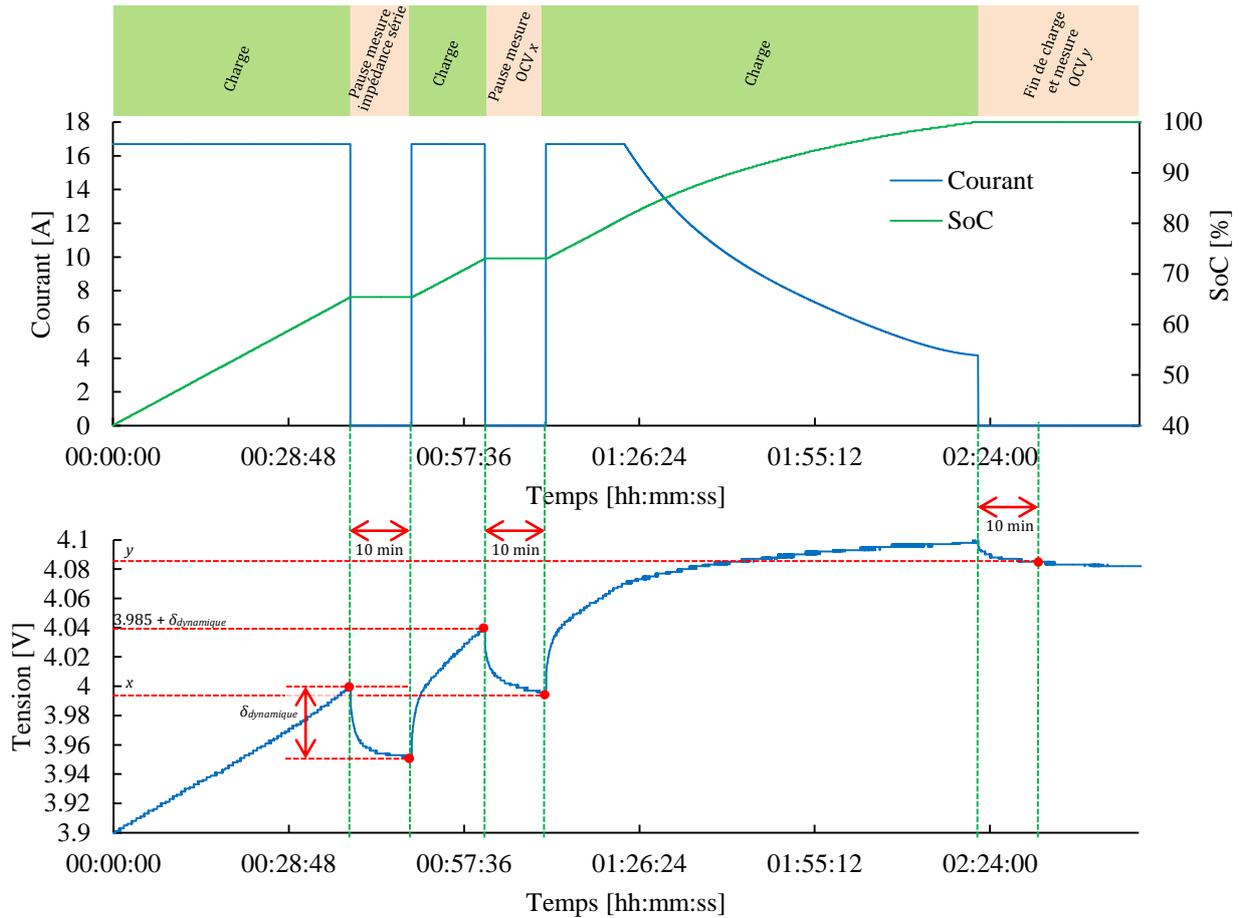


Figure 51 : Profil courant / tension obtenu avec l'algorithme de compteur coulométrique partiel avec estimation de l'impédance série

3.2.4.2 Résultats d'estimation

La méthode précédemment développée est appliquée à trois cellules vieilles aux SoH variant de 80 % à 100 %. Pour chaque cellule, trois à quatre mesures sont faites et l'erreur d'estimation est calculée par rapport à la capacité de référence. La Figure 52 résume les résultats obtenus.

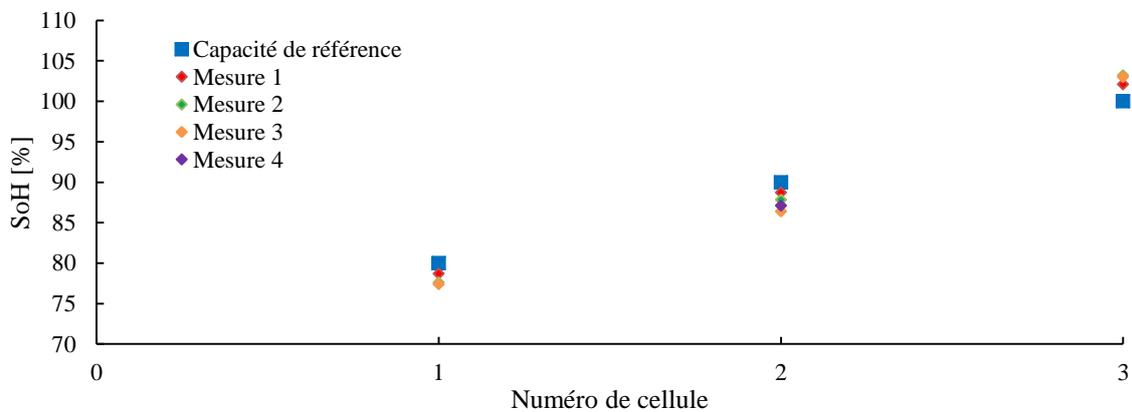


Figure 52 : Résultats d'estimation du SoH avec le compteur coulométrique partiel avec estimation de l'impédance série, pour les cellules LMO1 chargées à C/3 - 25 °C

Ainsi, cette méthode permet d'estimer le SoH d'une cellule avec une erreur maximale de 3.6 %. D'autre part, la mesure est bien répétable avec un delta de calcul de 2.3 % d'une mesure à l'autre, sur une même cellule. Il faut tout de même noter que la cellule vieillie à 70 % de SoH, indisponible lors de ces mesures, est exclue de ces résultats.

3.2.5 Recherche d'un algorithme fonctionnel sur un pack batterie complet

3.2.5.1 Problématique

La méthode précédente est fonctionnelle et mène à une précision d'estimation du SoH satisfaisante. Néanmoins, il est désormais acquis qu'elle fonctionne à condition que la mesure OCV du premier point (i.e. x) soit déclenchée au moment opportun afin que la valeur mesurée se rapproche de celle optimale de 3.985 V (cf. *Figure 48*). L'estimation de l'impédance série de la cellule avant chaque mesure du SoH permet d'atteindre au plus juste la valeur voulue après relaxation. En revanche, la méthode détaillée au paragraphe 3.2.4 *Recherche d'un algorithme robuste aux variations de la courbe OCV* et plus spécifiquement avec la *Figure 51* ne fonctionne que pour une cellule isolée, puisque la tension de déclenchement de la pause pour mesurer x après 10 minutes de relaxation dépend du $\delta_{dynamique}$ mesuré sur cette cellule.

Dans le cas d'un pack batterie de plusieurs dizaines de cellules en série, il est évident qu'une coupure du courant de charge va affecter toutes les cellules. Il n'est ainsi pas possible de programmer la tension de déclenchement de la pause durant la charge individuellement pour chaque cellule, en fonction de son impédance série propre.

La méthode ici testée propose une autre façon d'atteindre une tension OCV de 3.985 V sur toutes les cellules en série d'un pack. De plus, elle permet d'atteindre cette tension de façon encore plus précise qu'avec la méthode avec estimation de l'impédance série.

3.2.5.2 Test d'une méthode adaptée au pack batterie complet

Pour amener toutes les cellules d'un pack à une même tension, il faut nécessairement passer par une phase d'équilibrage des cellules. L'idée de la méthode testée est d'utiliser la même routine que celle servant à équilibrer les cellules en fin de charge, mais avec une consigne à 3.985 V au lieu des 4.1 V de fin de charge. Cette routine gère l'équilibrage des cellules via des circuits d'équilibrage résistifs et la diminution progressive du courant de charge à l'approche de la consigne de tension. Ainsi, la tension OCV mesurée après relaxation est très proche de celle avant coupure du courant, puisque le courant juste avant la coupure était faible, du fait de la décroissance progressive de ce dernier. Cette phase d'équilibrage n'est en aucun cas une perte de temps puisqu'elle doit de toute façon avoir lieu en fin de charge. Toute l'énergie équilibrée à 3.985 V n'aura pas besoin de l'être à 4.1 V. La *Figure 53* montre le profil courant/tension de la méthode décrite.

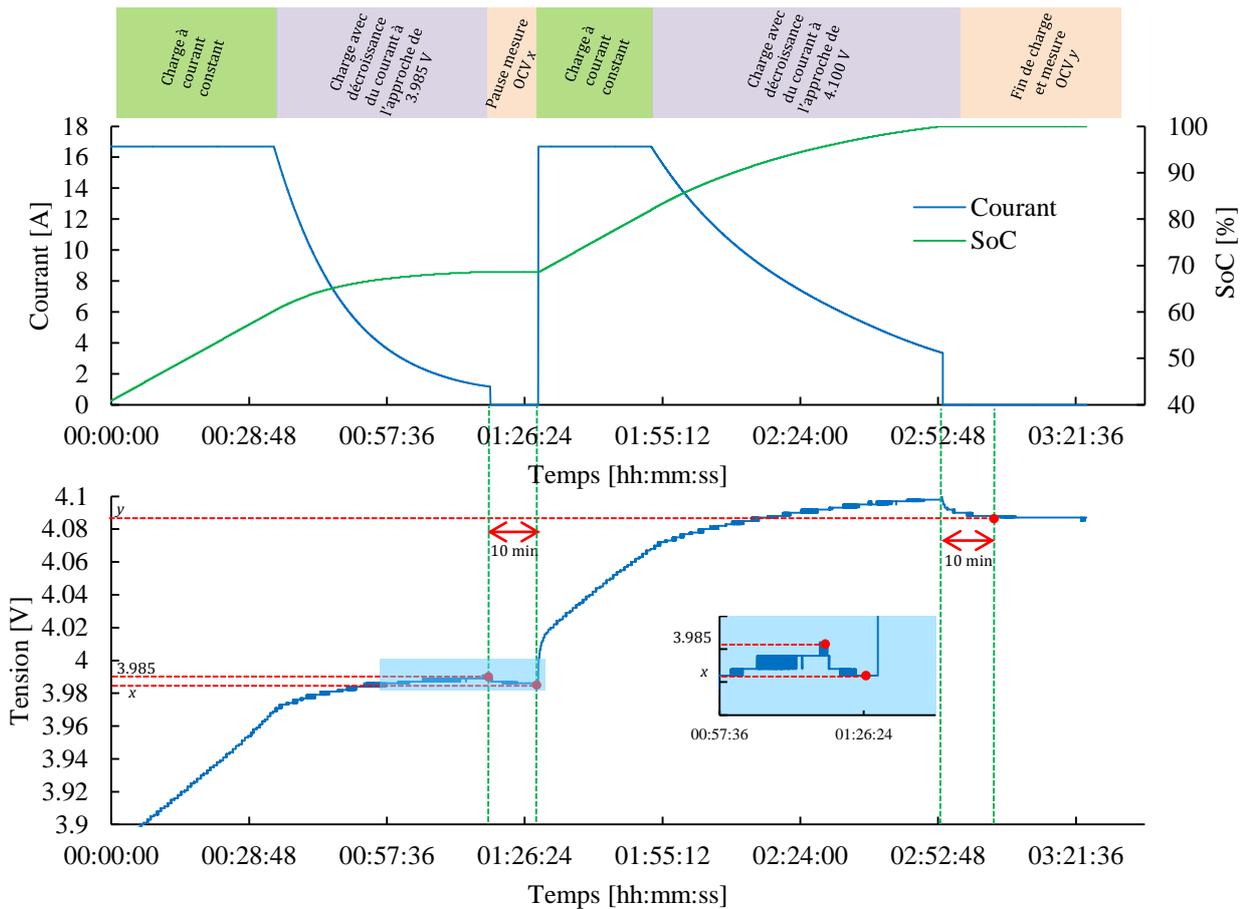


Figure 53 : Profil courant / tension obtenu avec l'algorithme de compteur coulométrique partiel avec approche de x par décroissance de courant

Par rapport au profil présenté sur la *Figure 51*, la pause pour la mesure de l'impédance série est donc remplacée par une phase de décroissance du courant de charge. Cela entraîne une grande différence dans la chute de tension qui a lieu lors de la coupure de courant. Avec la méthode précédente, le courant passait de 17 A à 0 A entraînant un $\delta_{dynamique}$ supérieur à 50 mV après 10 minutes. Avec la méthode présentée ici, le courant passe de 1 A à 0 A et la chute de tension est inférieure à 5 mV après 10 minutes. Il est donc possible de positionner toutes les cellules en série d'un rack à une tension OCV de 3.985 V.

3.2.5.3 Résultats et conclusion

Tout comme pour la méthode avec estimation de l'impédance série, celle-ci est appliquée aux trois mêmes cellules vieilles aux SoH variant de 80 % à 100 %. Pour chaque cellule, trois à quatre mesures sont faites et l'erreur d'estimation est calculée par rapport à la capacité de référence. La *Figure 54* résume les résultats obtenus.

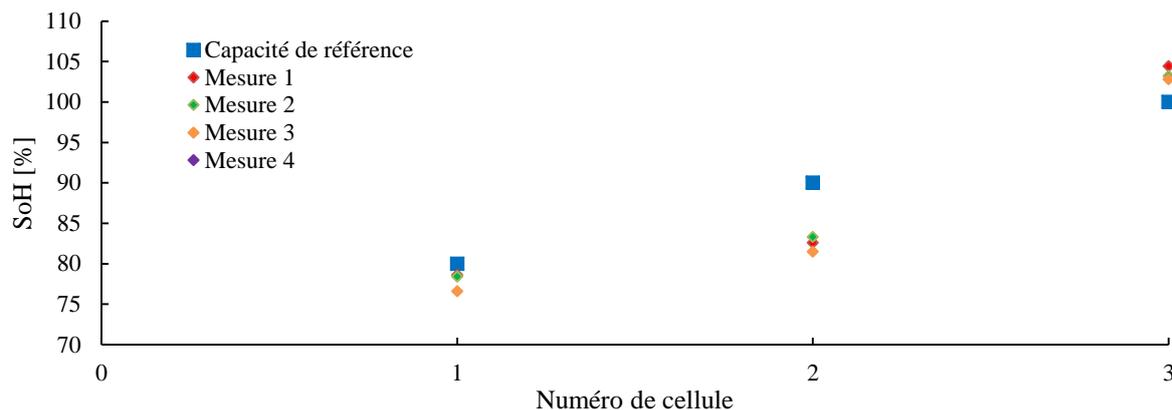


Figure 54 : Résultats d'estimation du SoH avec le compteur coulométrique partiel avec approche de x par décroissance de courant, pour les cellules LMO1 chargées à C/3 - 25 °C

Cette méthode fournit ainsi des résultats moins bons que celle avec estimation de l'impédance série, notamment sur la cellule 2, pour laquelle l'erreur dépasse les 8 %. Des adaptations de la charge avec décroissance de courant ont été testées (notamment l'ajout d'une pause avant la décroissance, pour se rapprocher de la méthode avec estimation de l'impédance série), sans réelle amélioration. Il semble que l'équilibrage et la charge à courant faible viennent influencer le comportement de la cellule et que le calcul du SoH par règle de proportionnalité sur une charge partielle devienne moins précis.

Il faut donc trouver un moyen d'appliquer la méthode avec estimation de l'impédance série, qui fournit de très bons résultats, sur un pack de plusieurs cellules en série. Deux solutions sont envisageables, mais non testées dans le cadre de ces travaux, ne disposant pas d'un pack complet de cellules vieilles.

La première méthode utilise le fait que le calcul de l'impédance série puisse se faire sur une seule cellule. Le même profil de courant est donc appliqué à tout le pack. En considérant que la température est uniforme et que le SoH des cellules est à peu près semblable, cela devrait pouvoir mener à une tension OCV x autour de 3.985 V pour toutes les cellules. Autrement dit, cela revient à considérer que le $\delta_{dynamique}$ mesuré sur une cellule est valable pour toutes les cellules du pack au cycle de charge considéré. La valeur effective de x est mesurée pour chacune des cellules et le calcul du SoH est fait en utilisant la valeur réelle mesurée individuellement.

La seconde méthode utilise le fait que le SoH d'un pack de cellules en série soit celui de la cellule la plus faible du pack. Il est donc possible de ne calculer que le SoH de cette cellule pour connaître celui du pack. La difficulté sera d'identifier la cellule la plus faible avant de connaître le SoH. La procédure ci-dessous peut permettre d'identifier l'élément faible d'un pack, de façon relative, sans calcul préalable absolu de son SoH :

- partir d'un pack chargé et équilibré à 100 % de SoC, toutes les cellules étant chargées à la tension de fin de charge ;
- décharger partiellement le pack (par exemple avec un roulage du véhicule) ;
- lors de la mise en charge après cette décharge partielle, les cellules ayant été équilibrées pleines, il est alors possible d'identifier celle ayant la tension OCV la plus faible comme celle ayant la capacité la plus faible (puisque à capacité déchargée identique, elle a subi une chute de tension plus grande) ;
- une fois cette cellule identifiée, l'algorithme avec estimation de l'impédance série sur une seule cellule, présenté en 3.2.4 Recherche d'un algorithme robuste aux variations de la courbe OCV, peut alors être appliqué sur celle-ci. Le résultat obtenu correspond alors au SoH du pack.

Une méthode d'estimation du SoH pour le LMO est ainsi disponible et très prometteuse. Elle exploite le fait que la courbe OCV de cette chimie soit suffisamment pentue pour pouvoir établir un lien entre l'état de charge de la cellule à sa tension. La suite logique du travail présenté ici sera de l'implémenter sur un pack complet et de suivre son comportement en conditions réelles.

Le chapitre 4 présentera une application de l'ICA (développée initialement pour les cellules LFP) aux cellules LMO et fournira ainsi une seconde méthode à mettre en concurrence avec celle-ci lors des essais en conditions réelles.

L'utilisation de la courbe OCV comme image du SoC n'est pas possible sur les cellules LFP, la tension étant quasiment constante entre 10 % et 90 % de SoC. Les méthodes suivantes vont donc essayer de s'appuyer sur le coude entre 90 % et 100 % de SoC pour trouver un moyen d'estimer le SoH des cellules LFP.

3.3 Analyse de la courbe de charge

Pour les cellules LFP, deux méthodes exploitant le coude visible en fin de charge sur la courbe de tension de la cellule ($U_{cell} = f(\text{SoC})$) sont ici proposées.

3.3.1 Identification de la courbe de charge

3.3.1.1 Méthode

3.3.1.1.1 Théorie et démonstration

Cette méthode, déjà introduite au paragraphe 1.6.2.5 *Identification des paramètres de l'équation modélisant la courbe de charge*, est basée sur une publication originale de Guo et al. [50]. Le principe est d'identifier la tension de la cellule durant la charge à une fonction mathématique et de suivre l'évolution des paramètres de cette fonction au cours de la durée de vie de la batterie. La fonction mathématique proposée par Guo et al. est intéressante dans le sens où l'un de ses paramètres est directement le SoH en capacité. Cette fonction mathématique est construite à partir du modèle équivalent d'une cellule constituée des éléments $R_0 + R_1 // C_1$, présenté sur la *Figure 21*. La méthode se base sur l'évolution possible des valeurs de R_0 , R_1 et C_1 au cours de la vie de la batterie, en plus de la perte de capacité. En revanche, ils sont considérés constants en fonction du SoC. De même, la courbe $OCV = f(\text{SoC})$ est considérée constante en fonction du SoH même si, comme cela a été démontré sur les cellules LMO au paragraphe 3.2.3.2 *Explications théoriques de la déformation de la courbe OCV*, ce n'est pas exacte si l'on s'intéresse précisément à la valeur du SoC à une tension donnée. Cette approximation n'a cependant pas été un problème pour cette méthode.

La tension U_{cell} aux bornes de la cellule avec le modèle $R_0 + R_1 // C_1$ peut s'écrire comme cela [50] :

$$\begin{aligned} U_{cell}(\text{SoC}, t) &= OCV(\text{SoC}) - U_1 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} + I \cdot R_1 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) + I \cdot R_0 \\ &= OCV(\text{SoC}) - (U_1 + I \cdot R_1) \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} + I \cdot (R_0 + R_1) \end{aligned} \quad (25)$$

Où :

- U_1 est la tension à $t = 0$ aux bornes de la capacité C_1 ;
- τ est la constante de temps du dipôle $R_1 // C_1$, i.e. $\tau = R_1 \cdot C_1$;
- I est le courant de charge considéré constant pour cette méthode, car effectuée durant la phase CC de la charge.

En posant :

- C_u la capacité utile de la cellule (qui va naturellement diminuer au cours de la vie de la cellule) ;
- C_r la capacité rechargée lors de la charge considérée ;
- C_s la capacité résiduelle dans la cellule avant la mise en charge ;

On obtient :

$$\text{SoC}(t) = \frac{C_r(t) + C_s}{C_u} = \frac{I \cdot t + C_s}{C_u} \quad (26)$$

En posant également :

- C_u', C_r', C_s' les capacités pour une cellule vieillie ;
- $U_{cell}'(t)$ la tension d'une cellule vieillie ;
- U_1', R_0', R_1' et τ' les paramètres associés au modèle de la cellule vieillie ;
- t' tel que le SoC d'une cellule vieillie à l'instant t' soit égal à celui d'une cellule neuve à l'instant t ;

Il est alors possible d'écrire :

$$U_{Cell}'(SoC, t') - U_{Cell}(SoC, t) = OCV(SoC) - (U_1' + I.R_1').e^{-\frac{t'}{\tau'}} + I.(R_0' + R_1') - OCV(SoC) + (U_1 + I.R_1).e^{-\frac{t}{\tau}} - I.(R_0 + R_1)$$

$$U_{Cell}'(t') = U_{Cell}(t) + (U_1 + I.R_1).e^{-\frac{t}{\tau}} - (U_1' + I.R_1').e^{-\frac{t'}{\tau'}} + I.(R_0' + R_1' - R_0 - R_1) \quad (27)$$

Remarquons que l'équation est à présent indépendante du SoC.

Or, d'après la définition de t' :

$$SoC(t) = \frac{I.t + C_s}{C_u} = \frac{I.t' + C_s'}{C_u'} \quad (28)$$

Donc :

$$t = \frac{C_u}{C_u'} \left(t' + \frac{C_s'}{I} \right) - \frac{C_s}{I} \quad (29)$$

Et si l'on pose :

- $k = \frac{C_u}{C_u'}$
- $\Delta t = \frac{C_s'}{I}$

La courbe $U_{Cell}(t)$ étant obtenue sur une profondeur de décharge de 100 %, $C_s = 0$.

L'équation (29) devient alors :

$$t = k(t' + \Delta t) \quad (30)$$

Ce qui permet de substituer t dans l'équation (27) :

$$U_{Cell}'(t') = U_{Cell}(k(t' + \Delta t)) + (U_1 + I.R_1).e^{-\frac{k(t'+\Delta t)}{\tau}} - (U_1' + I.R_1').e^{-\frac{t'}{\tau'}} + I.(R_0' + R_1' - R_0 - R_1) \quad (31)$$

En posant :

$$a = U_1 + I.R_1$$

$$b = \frac{1}{\tau}$$

$$c = U_1' + I.R_1'$$

$$f = \frac{1}{\tau'}$$

$$e = I.(R_0' + R_1' - R_0 - R_1) \text{ (rappel : } I \text{ considéré constant car phase CC de la charge)}$$

On obtient alors l'équation finale suivante :

$$U_{Cell}'(t') = U_{Cell}(k(t' + \Delta t)) + a.e^{-b.k(t'+\Delta t)} - c.e^{-f.t'} + e \quad (32)$$

La méthode consiste à mesurer la courbe $U_{Cell}(t)$ d'une cellule neuve, comme référence, puis, à chaque cycle de charge, à identifier $a, b, c, \Delta t, e, f$ et k pour que l'équation (32) représente la courbe de charge au cycle considéré. Comme $k = C_u/C_u'$, son identification donne directement le SoH ($SoH = k^{-1}$).

3.3.1.1.2 Application

La première étape pour appliquer cette méthode en pratique est de déterminer l'équation de la courbe de charge d'une cellule neuve. Pour faciliter la comparaison des différentes courbes de charge au cours de la vie de la cellule, les abscisses sont normalisées entre 0 et 1, 1 étant le temps de charge de la cellule neuve de référence.

Trouver une équation mathématique d'une courbe de charge complète d'une cellule LFP-C n'est pas simple. La principale difficulté est le coude raide sur la courbe aux alentours de 10 % de SoC (cf. *Figure 13*). Une équation de la forme Redlich-Kister peut modéliser les deux coudes aux extrémités, mais représente difficilement l'angle vif des 10 % de SoC, et est de plus complexe à identifier. Néanmoins, l'application véhicule électrique ne travaille quasiment jamais entre 0 et 10 % de SoC. Il a donc été choisi d'identifier une courbe partielle (temps normalisé entre 0.4 et 1) et seules des recharges partielles seront ainsi nécessaires pour faire fonctionner la méthode. En supprimant le coude problématique, les identifications obtenues sont bien plus précises et la forme de l'équation plus simple. La *Figure 55* représente la courbe à modéliser ainsi que la solution trouvée.

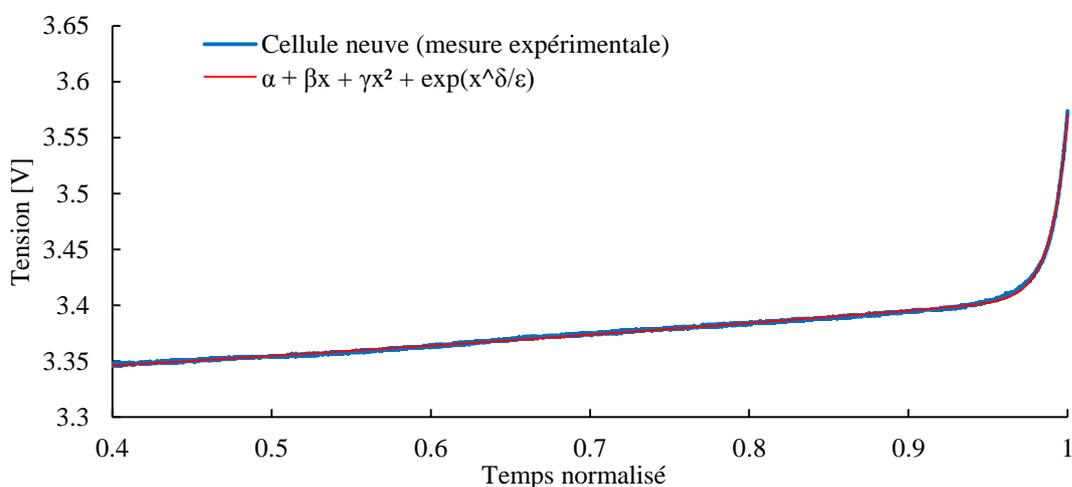


Figure 55 : Modélisation de la courbe de charge partielle d'une cellule LFP2 neuve (coefficient de corrélation = 0.999) – charge à C/3 – 50 °C

La forme de l'équation a été choisie de façon à représenter au mieux cette portion de courbe tout en conservant une équation simple.

Une fois l'équation de U_{Cell} disponible, il est alors possible d'identifier les coefficients de la courbe U_{Cell} pour chaque cycle de charge enregistré durant la procédure de vieillissement accéléré. L'identification est faite avec l'algorithme des moindres carrés. L'évolution des paramètres de l'équation (32) est alors observée. La *Figure 56* la résume.

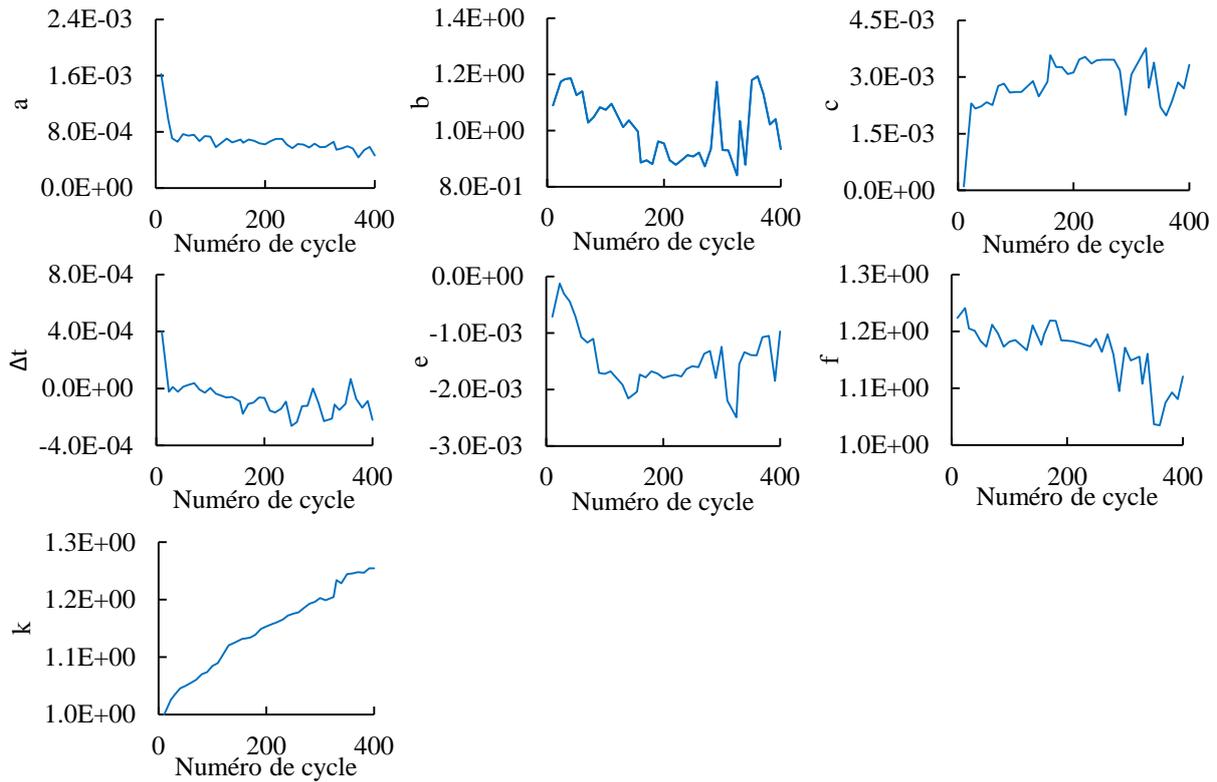


Figure 56 : Évolution des paramètres de l'équation suivant le vieillissement de la cellule

Parmi tous les paramètres identifiés, seul k varie de façon significative et déterministe à la fois. Le paragraphe suivant va présenter les résultats obtenus en s'appuyant sur l'évolution de k . Les autres paramètres sont toujours libres et identifiés, mais leurs valeurs ne sont pas considérées.

3.3.1.2 Résultats d'estimation : première approche

De par sa définition ($k = \frac{C_u}{C_u'}$), le paramètre k identifié est mathématiquement l'inverse du SoH, tel que défini au paragraphe 1.2.2.1 SoH. Il est alors possible de comparer l'inverse de k avec la capacité de référence de la cellule, comme le montre la Figure 57.

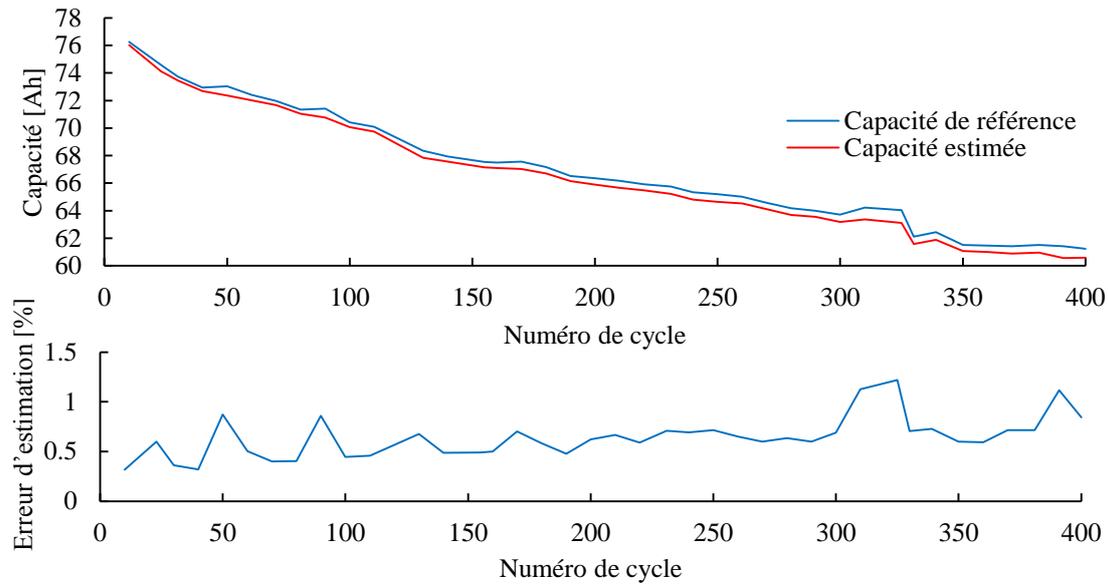


Figure 57 : Résultats d'estimation du SoH avec l'identification de la courbe de charge pour une cellule LFP2. Identification sur cycles complets tronqués.

Les résultats d'estimation sont donc très encourageants, avec une erreur inférieure à 1.5 %. De plus, cette méthode est intéressante car elle nécessite uniquement une courbe de charge en début de vie pour être calibrée. Il n'est pas nécessaire de disposer de cellules vieillies pour établir une loi.

Une autre façon de valider la pertinence du suivi de k est d'étudier son influence sur la courbe de tension de la cellule et de comparer par rapport à l'évolution de la courbe de charge mesurée tout au long du vieillissement. La Figure 58 (a) montre l'influence de l'évolution de k dans l'équation (32), tous les autres paramètres étant invariants. La Figure 58 (b) représente l'évolution du profil de charge mesuré sur les cycles réels correspondants aux mêmes valeurs de k .

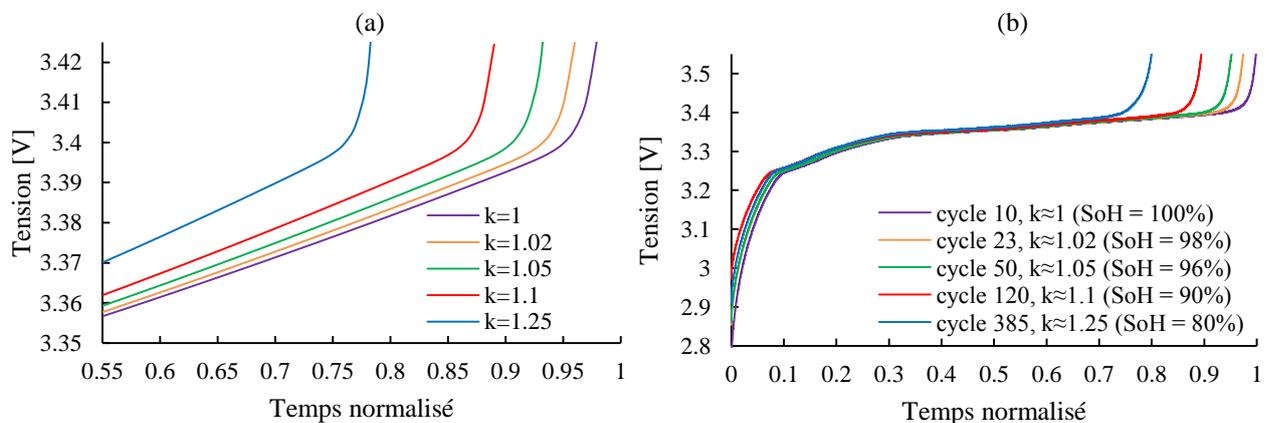


Figure 58 : Influence de l'évolution de k sur la courbe de tension - courbes mathématiques (a) et déformation observée en pratique sur les mesures durant le vieillissement (b) - charge à C/3 - 50 °C

Ainsi, l'augmentation de k correspond bien à une charge plus rapide, donc à une capacité plus faible. De plus, la pente avant le coude de fin de charge est également modifiée par k . Néanmoins, l'influence majeure de k reste la diminution du temps de charge.

Les acquisitions utilisées pour développer cet estimateur et arriver à la précision de 1.5 % sont issues des enregistrements effectués durant le vieillissement accéléré. Afin d'obtenir des enregistrements de charges partielles, représentatifs de l'utilisation d'un VE (en plus d'être nécessaires pour pouvoir modéliser la charge initiale de la façon présentée sur la Figure 55), les enregistrements effectués sur une charge complète ont été tronqués pour ne conserver que la partie entre 0.55 et 1 sur les abscisses. L'identification de k a

alors lieu sur des courbes du type de celles représentées sur la *Figure 58 (a)*. Le problème est que ces charges rendues artificiellement partielles par troncature ne sont pas représentatives de vraies charges partielles : sur la *Figure 58 (a)*, les abscisses commencent toutes à 0.55 et la fin de charge est atteinte à une valeur variable suivant le SoH, mais toujours inférieure à 1 (1 étant le temps de charge maximal pour une cellule neuve). En réalité, sur des charges partielles de véhicules électriques, l'enregistrement va commencer à un temps égal à zéro et se terminer à une valeur qui, une fois normalisée, va être inférieure à un. Le problème est que l'état initial de la cellule (i.e. le SoC) lors de sa mise en charge n'est pas connu et dépend de la profondeur de décharge. Le décalage d'une courbe par rapport à l'autre suivant l'axe des abscisses (i.e. le temps de charge) n'est plus fonction uniquement du SoH de la cellule mais également de son état initial de charge avant la recharge (sur la *Figure 58*, le SoC est égal à zéro quel que soit la cellule puisque des cycles avec une profondeur de décharge (DoD) de 100 % sont considérés). Il faut donc trouver un moyen de rendre ces cycles artificiellement tronqués représentatifs de vraies charges partielles.

3.3.1.3 Adaptation de l'algorithme aux conditions réelles

Pour résoudre le problème soulevé en fin du précédent paragraphe, des cycles de charge partielle ont été artificiellement simulés en considérant des profondeurs de décharges variables. Ces simulations sont alors représentatives des enregistrements qui pourraient être faits sur un véhicule électrique en conditions réelles.

La conséquence de cela est le fait que l'algorithme d'identification des paramètres ne peut plus utiliser le décalage de la fin de charge comme donnée d'entrée. Il ne reste plus que la variation de raideur du coude ou la variation de la pente avant le coude à exploiter. Il a été observé, via la *Figure 58 (a)*, qu'une variation de k entraînait une telle variation de pente. Il est cependant bien visible sur cette même figure que le décalage de la fin de charge était un effet bien plus prononcé que la variation de la pente.

Dans ces conditions, l'algorithme d'identification fournit des résultats moins bons. Les courbes identifiées sont plus éloignées des courbes cibles et surtout de moins en moins fidèles au fur et à mesure du vieillissement. Ceci est tout à fait compréhensible, l'effet principal de la variation de k ayant été supprimé. Autrement dit, la variation de la pente avant le coude, induite par une variation de k , n'est pas suffisamment prononcée pour fournir un estimateur de SoH précis.

Une possibilité est de recalibrer les courbes les unes par rapport aux autres en utilisant la tension OCV lors de la mise en charge, afin que le décalage de la fin de charge redevienne un indicateur de l'état de santé de la batterie (et aide donc l'algorithme à identifier k). Cette technique améliore les résultats précédents, mais la tension du LFP étant relativement invariante en fonction de l'état de charge, la méthode reste encore bien trop imprécise. L'erreur d'estimation du SoH est en constante augmentation en fonction du vieillissement et dépasse rapidement les 10 %.

3.3.1.4 Conclusion

La publication de Guo et al. [50] est intéressante, notamment parce qu'ils démontrent mathématiquement que le paramètre k est l'image du SoH en capacité. Cette méthode a été mise en œuvre avec succès sur ces cycles de charge complets (tronqués, mais où la charge complète est nécessaire), pour lesquels la durée de charge est un indicateur significatif de l'état de santé.

En revanche, en conditions représentatives de la réalité imposée par une application de type VE, l'identification mathématique de la courbe de charge ne se montre pas suffisante comme estimateur du SoH, essentiellement à cause du caractère plat de la tension des cellules LFP entre 10 % et 90 % de SoC. En outre, la puissance de calcul élevée nécessaire à l'identification en ligne de sept paramètres (cf. *Figure 56*) ne favorise pas le choix de cette méthode.

Guo et al. appliquent ce principe sur des cycles complets et sur une chimie présentant une courbe de potentiel beaucoup plus pentue que le LFP, ce qui explique leurs bons résultats (tout comme le fait que la méthode fonctionne ici sur des cycles complets).

Il a été choisi de ne pas tester cette méthode sur la chimie LMO qui pourrait résoudre le problème de la tension trop plate du LFP, mais pour laquelle une méthode fiable et nécessitant peu de puissance de calcul a déjà été présentée en 3.2 *Compteur coulométrique partiel*.

Enfin, il est intéressant de souligner que, même si le modèle équivalent et les hypothèses présentées ici semblent suffisants pour modéliser correctement les courbes de charge (d'après les résultats sur les cycles complets), l'indépendance des éléments du modèle équivalent au SoC et surtout l'invariabilité de la courbe OCV suivant le SoH sont deux hypothèses que l'on sait approximatives (cf. 3.2.3 *Evolution de la courbe OCV du LMO en fonction de l'état de santé* notamment).

La prochaine méthode présentée tente de tirer des informations de l'analyse directe du coude de fin de charge des cellules LFP, puisque des DoD restreintes suffisent à son étude.

3.3.2 Analyse du coude de fin de charge

La *Figure 59* est un détail de la *Figure 58 (b)* qui présentait l'allure générale des courbes de charge en fonction du vieillissement.

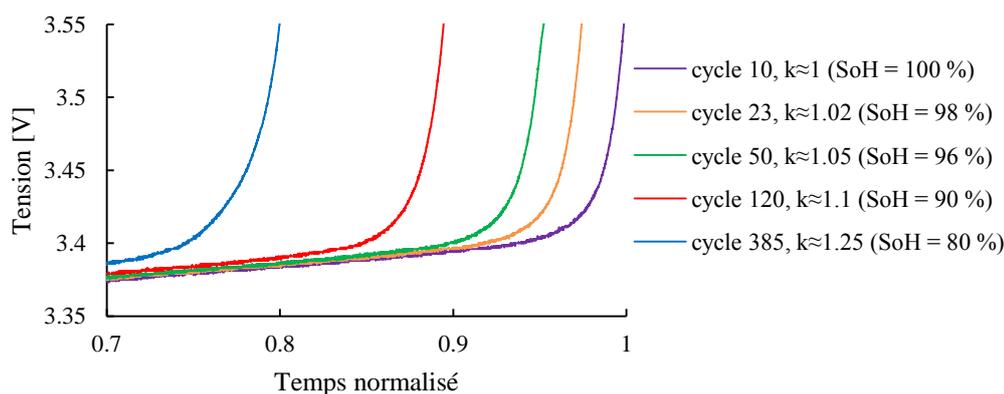


Figure 59 : Coude de fin de charge sur les cycles de vieillissement accéléré, cellule LFP2 - charge à C/3 - 50 °C

Outre le décalage des courbes sur l'axe des abscisses et la variation de la pente avant le coude, qui ont tous les deux été explorés sans succès par la méthode précédente, il reste la variation de raideur du coude à analyser. Pour cela, la dérivée de ce coude a été étudiée. L'analyse de la dérivée de la tension par rapport au temps ou à la capacité est également connue sous le nom de « Differential Voltage Analysis » (DVA) (cf. 1.6.3.2.2 *Analyse différentielle de la tension (DVA)*). De plus, la *Figure 59* est fonction du temps, mais la charge étant à courant constant jusqu'à 3.6 V, les courbes en fonction de l'état de charge sont de la même forme.

Différentes pistes ont été explorées, notamment la dérivée autour de 3.4 V, tension à laquelle la cellule est dans son coude de fin de charge. Cet indicateur ne montre pas de variation significative en fonction du SoH. La dérivée à 3.5 V est plus riche d'informations, comme le montre la *Figure 60*.

En revanche, la tension de 3.5 V correspond plus à la pente de la partie verticale de la courbe de charge qu'au coude en lui-même.

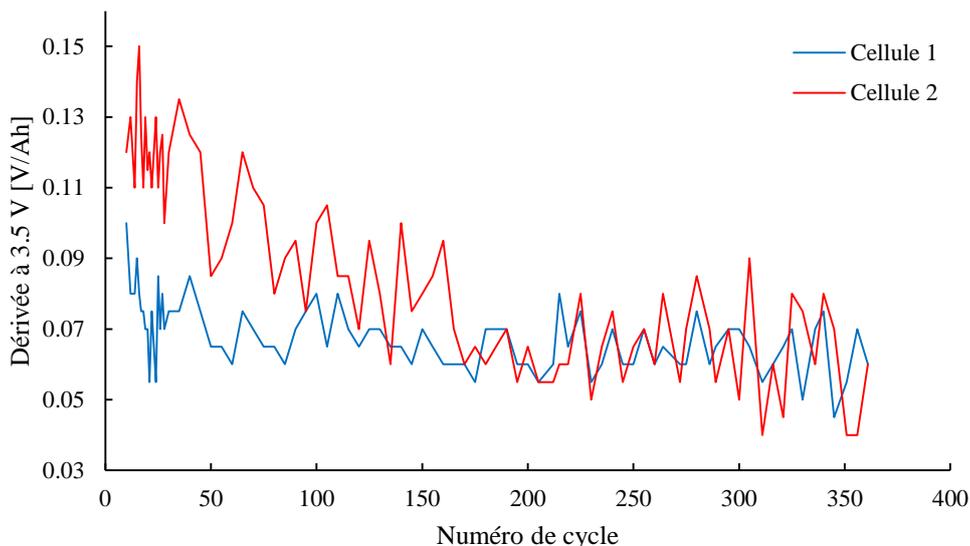


Figure 60 : Évolution de la dérivée de la courbe de charge à 3.5 V pour deux cellules LFP2

Bien que cette tension soit celle à laquelle l'étude de la dérivée en fonction du SoH se révèle la plus riche d'informations, cet indicateur reste bien insuffisant, car :

- seule une des deux cellules étudiées montre une évolution significative de la dérivée en fonction du SoH ;
- cette évolution se stoppe rapidement : à partir du cycle 200, plus rien n'évolue ;
- le résultat reste extrêmement bruité, malgré une courbe avant dérivée (*Figure 59*) propre.

Une autre analyse a également été testée, basée sur la recherche du maximum de la dérivée dans une plage de tension, toujours en fin de charge. Les résultats n'étaient pas non plus significatifs.

Cette méthode utilisant l'exploitation directe de la dérivée de la courbe de charge, concentrée sur le coude de fin de charge, a été abandonnée. S'il est effectivement explicable qu'une perte de capacité soit à l'origine d'une déformation de ce coude (par décalage des électrodes, ce qui déforme la courbe de charge de façon analogue à ce qui a été présenté en 3.2.3 *Evolution de la courbe OCV du LMO en fonction de l'état de santé*), l'exploitation de cette partie de la courbe de charge est trop aléatoire. La raideur de la courbe de tension des cellules LFP à cet état de charge est telle que la moindre variation de SoC, de courant ou de température influe énormément. De plus, même si ce n'était pas le cas sur les résultats présentés ici sur une seule cellule, en cas d'assemblage de dizaines de cellules en un pack batterie, la fin de charge est le moment le plus efficace pour effectuer l'équilibrage du pack. Ainsi, le courant n'est pas constant et varie d'une cellule à l'autre.

3.4 Conclusion

Un estimateur du SoH, simple, fiable et embarquable a donc été mis au point pour les cellules de chimie LMO. Ce compteur coulométrique partiel ne fonctionne en revanche pas sur la chimie LFP puisqu'il exploite le fait que la tension OCV de la cellule soit représentative de son état de charge.

Dans un second temps, l'étude directe de la tension durant la charge pour les cellules LFP a amené les recherches à se concentrer sur la fin de charge, seule partie accessible avec un profil de mission de type VE, où la tension à la charge varie significativement. Les résultats ne sont néanmoins pas probants et exploitables pour un indicateur embarqué.

Le prochain chapitre se concentre ainsi sur cette chimie LFP et propose une étude très détaillée basée sur l'analyse incrémentale de la capacité afin d'être capable d'estimer le SoH de ces cellules sur un cycle de charge incomplet.

Chapitre 4

Développement d'un estimateur de SoH embarqué pour un
BMS industriel : méthodes basées sur l'ICA

Si le chapitre 3 vient de proposer une méthode fiable et robuste pour déterminer, en embarqué, le SoH de cellules LMO, aucune méthode n'est disponible pour les cellules LFP. Les enjeux et problématiques (présentés en 3.1 *Enjeux et problématiques pour un estimateur de SoH en ligne*) restent cependant identiques. Ce chapitre 4 présente une méthode basée sur l'utilisation de l'Analyse Incrémentale de la Capacité (ICA), particulièrement adaptée à la chimie LFP. Une première partie traite, en détails, des bases théoriques et de la mise en œuvre de cette méthode. Une deuxième concerne l'application de l'ICA aux cellules LFP2 puis la recherche d'une adaptation de cette dernière de façon à obtenir un estimateur de SoH fiable et robuste aux différentes variations d'environnement inhérentes à l'utilisation embarquée (température, régime de charge, profondeur de décharge). La troisième partie présente l'application des explorations menées sur les cellules LFP2 aux cellules LFP1. Une quatrième et dernière reprend les bases de l'ICA ainsi que les travaux effectués sur les cellules LFP pour adapter cette méthode à la chimie LMO.

4.1 Principe détaillé de l'ICA

L'analyse incrémentale de la capacité est une méthode mathématique bien connue et largement présentée dans la littérature, notamment concernant des cellules LFP [11], [17], [41], [67], [70], [71], [72]. Le besoin étant, pour celles-ci, d'extraire des informations d'une courbe de potentiel ($U_{cell} = f(SoC)$) extrêmement plate entre 10 % et 90 % de SoC (cf. *Figure 13*), l'emploi de la dérivée comme moyen d'analyse de courbe visant la mise en exergue de faibles variations est ainsi particulièrement adaptée. Le principe de base de l'ICA est l'utilisation de la dérivée de la capacité chargée ($Q [Ah]$) en fonction de la tension de la cellule ($U_{cell} [V]$). Pour la suite des travaux, la notation suivante est adoptée :

$$ICA(U_{cell})[Ah/V] = \frac{dQ(U_{cell})[Ah]}{dU_{cell}[V]} \quad (33)$$

Dans cette thèse, l'ICA – comme l'ensemble des méthodes d'estimation du SoH présentées – est appliquée sur un cycle de charge afin de profiter d'un courant modéré et surtout maîtrisé (contrairement aux cycles de décharge). Cependant, de multiples auteurs l'appliquent également sur des cycles de décharge, lorsque celle-ci est contrôlable [11], [17], [41], [71].

4.1.1 Construction de l'ICA

L'ICA est ainsi une méthode permettant de mettre en avant les « sauts » et les « plateaux » de la courbe de potentiel de la cellule ($U_{cell} = f(SoC)$). Plus précisément, de par sa construction, plus un « plateau » aura une pente faible sur cette courbe, plus il correspondra à une valeur importante de l'ICA. La *Figure 61* illustre les différentes étapes de la construction de l'ICA.

La première étape (a) consiste à inverser la courbe de charge. La capacité chargée est alors représentée en fonction de la tension. Un « plateau » de cette courbe de charge (en couleur sur la figure) devient donc une partie fortement pentue de la courbe de capacité en fonction de la tension. La deuxième étape (b) consiste à dériver la courbe précédente. Chaque portion de courbe fortement pentue correspond donc à un pic positif (maximum local) sur l'ICA. Au final, chaque « plateau » de la courbe de charge de départ est ainsi un pic de l'ICA.

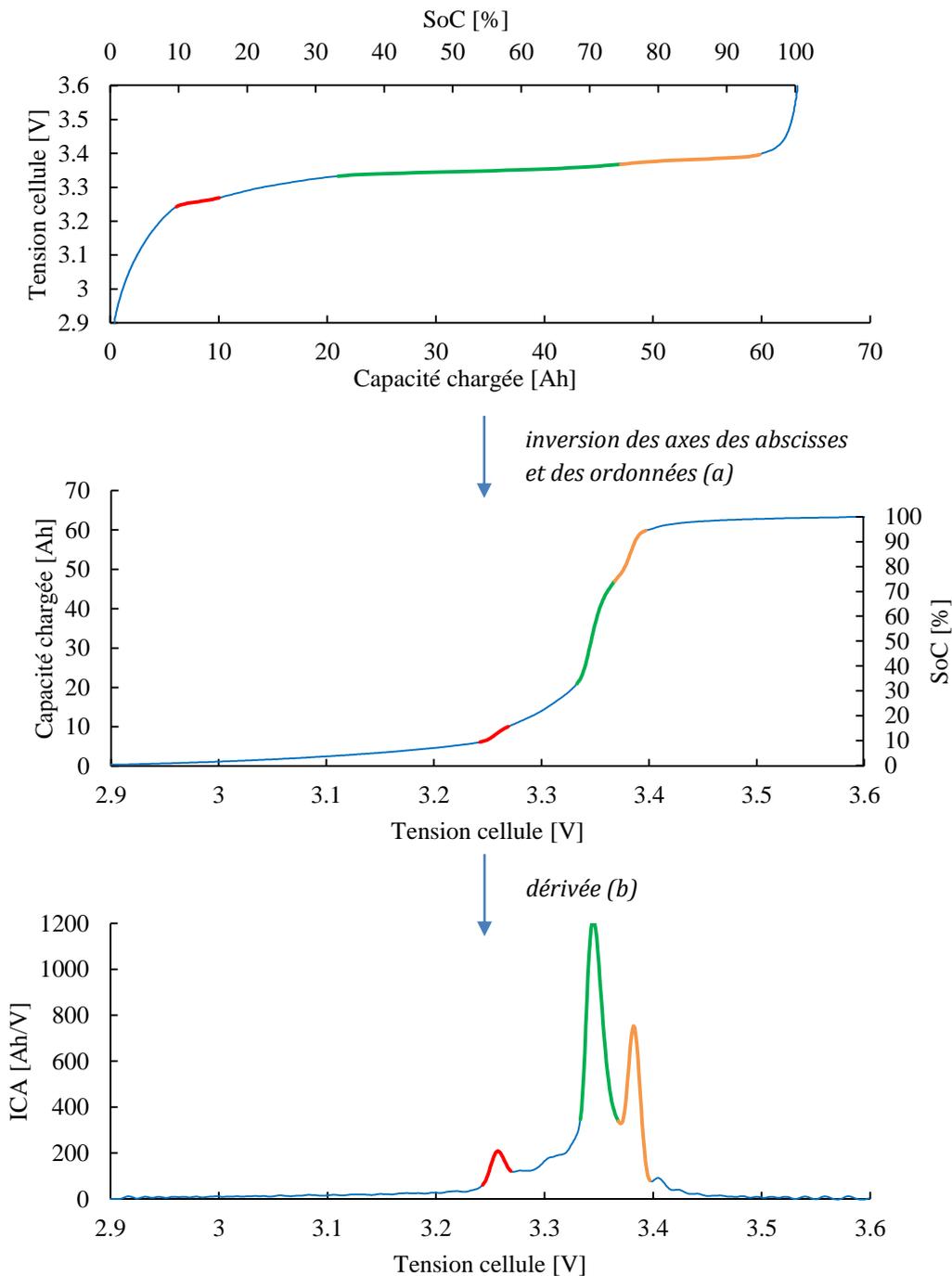


Figure 61 : Construction d'une courbe ICA pour une cellule LFP2, à partir d'une courbe de charge (régime C/20)

Cette méthode a deux avantages dans le cas du LFP : elle permet une étude fine des « plateaux » omniprésents et difficilement différenciables de la courbe de départ, et elle fournit une courbe fonction, en abscisses, de la tension et non plus de la capacité chargée ou du SoC. Une ICA peut ainsi être tracée sur une charge partielle. En effet, la tension est directement obtenue par une mesure et la capacité chargée étant dérivée, seule son évolution importe et non plus sa valeur par rapport à un point de départ. Cette notion est extrêmement importante pour l'application aux conditions réelles d'utilisation d'un véhicule électrique où une charge n'est jamais faite depuis un état complètement déchargé.

Notons que l'ICA ici représentée est tracée à partir d'une charge à un régime de C/20, ce qui est classique dans la littérature et permet une définition optimale de l'ICA (ce phénomène sera longuement discuté en 4.2.4 *Adaptation de l'estimateur de capacité aux conditions réelles : prise en compte du régime de charge*). Cette bonne définition des « plateaux » de la courbe de charge (et donc des pics de l'ICA) permet ici de clarifier l'explication du fonctionnement théorique de l'ICA. Néanmoins, un régime de C/3 est considéré dans la suite de cette étude afin de rester compatible avec l'utilisation typique d'un véhicule électrique. Par ailleurs, le petit pic qu'il est possible de distinguer à 3.3 V sur la *Figure 61* n'est pas visible à un régime de C/3, ce qui justifie qu'il ne soit pas mis en avant sur cette figure. Certains auteurs le remarquent néanmoins eux aussi [17].

4.1.2 Explications électrochimiques de la forme d'une courbe d'ICA pour une cellule LFP

Pour comprendre la forme de l'ICA obtenue sur la *Figure 61*, il est nécessaire de remonter à la construction de la courbe de potentiel de la cellule LFP. La tension aux bornes de la cellule LFP est la d.d.p. entre ses deux électrodes, i.e. entre l'électrode positive au phosphate de fer et la négative au graphite. La *Figure 62* présente les courbes de potentiel de ces deux électrodes (la résultante étant déjà représentée sur la première courbe de la *Figure 61*). Les portions colorées correspondent aux pics et « plateaux » identifiés sur la *Figure 61*.

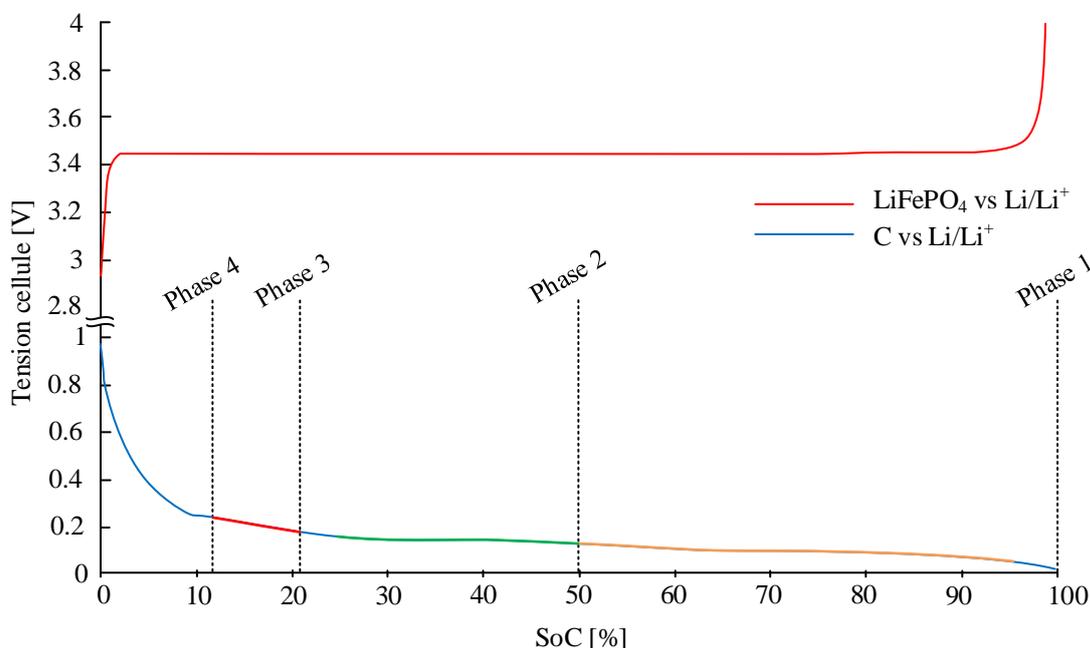


Figure 62 : Courbes de potentiel des deux électrodes d'une cellule LFP, pour un régime de C/25 (d'après les données originales de [11])

Il est remarquable que la courbe de potentiel du LFP vs Li/Li⁺ soit très plate entre 5 % et 95 % de SoC. De ce fait, dans cette fenêtre, toutes les variations (aussi faibles soit elles) visibles aux bornes de la cellule sont l'image du comportement de l'électrode négative. Cette électrode a été présentée en 1.4.1.1.2 *Négative au carbone* et il est désormais connu que l'intercalation des ions lithium entre les plans de graphène se fait en plusieurs phases. Ces phases correspondent au nombre de feuillets de graphène entre deux couches accueillant des ions lithium (cf. *Figure 6*). L'existence de ces différentes phases est un phénomène thermodynamique où chaque phase correspond à un état thermodynamiquement stable [73]. La phase active à un instant donné dépend donc de la quantité de lithium inséré dans l'électrode. Ainsi, les « plateaux » sur la courbe de potentiel de la cellule étant directement liés au taux d'insertion en lithium de l'électrode négative, leur étude est très significative et riche d'informations en ce qui concerne l'état de l'électrode au graphite. La phase 1 du graphite désigne l'état où des ions lithium sont intercalés entre chaque feuillet de graphène (SoC = 100 %). La phase 2 désigne l'état où deux feuillets sont présents entre chaque couche d'ions lithium, i.e. un « étage » sur deux de l'électrode n'est pas rempli (cf. *Figure 6*) et correspond ainsi un SoC de 50 %. Ce raisonnement est extensible aux phases 3 et 4 et il est possible de retrouver (à

quelques pourcents près) les informations disponibles dans la littérature ([11], [73]), à savoir que les phases 3 et 4 correspondent respectivement à 22 % et 12 % de SoC.

Entre deux états de charge correspondant à des phases pures du graphite, il y a coexistence de deux phases. Par exemple, à 75 % de SoC, les phases 1 et 2 sont présentes, i.e. certains « étages » remplis d'ions lithium sont séparés par deux feuillets de graphène (= phase 2) et d'autres ne le sont que par un seul feuillet (= phase 1). Chaque « plateau » de la courbe de potentiel de l'électrode correspond à la cohabitation de deux phases [73]. Ainsi chaque pic de l'ICA, qui correspond à un « plateau » de la courbe de potentiel (cf. *Figure 61*), est défini entre deux phases pures du graphite. Si l'on traçait l'ICA de l'électrode au graphite, le troisième pic (en orange sur la *Figure 61* et la *Figure 62*) débiterait donc à un SoC de 50 %. Cependant, le SoC des électrodes considérées indépendamment n'est pas équivalent à celui de la cellule complète. En effet, l'électrode négative est en général en excès dans une batterie au lithium ([11], [36]) et n'est donc pas limitante pour la capacité de la batterie (sur la *Figure 62*, cela revient à considérer une courbe aux abscisses plus larges pour le graphite que pour le LFP). Lorsque la batterie est à 50 % de SoC, l'électrode négative est donc dans un état de charge inférieur à 50 %. Inversement, lorsque l'électrode négative est à 50 % de SoC, la batterie complète est dans un état de charge supérieur à 50 %. C'est ce phénomène qui explique que le troisième pic de l'ICA visible en orange sur la *Figure 61* ne débute qu'à 70 % de SoC. Cette observation est très importante pour la suite des recherches et permettra de justifier l'utilisation du pic 3 dans la méthode d'estimation du SoH, puisque ce pic est ainsi très fréquemment atteint avec un profil de mission classique d'un véhicule électrique.

Enfin, tout comme pour les cellules LMO (cf. 3.2.3.2 *Explications théoriques de la déformation de la courbe OCV*), la déformation de la courbe de potentiel du LFP au cours du vieillissement de la batterie provient de deux phénomènes principaux : le LLI (« Loss of Lithium Inventory ») et le LAM (« Loss of Active Material »). Le LLI provoque un décalage des électrodes alors que le LAM est à l'origine d'une compression de ces courbes. L'ICA permet de différencier ces deux phénomènes, à partir d'une analyse présentée par la suite.

4.1.3 Etat de l'art à propos de l'ICA embarquée

Farmann et al. [68] ont effectué une revue complète concernant les méthodes d'estimation embarquées du SoH. Parmi celles-ci, seule celle proposée par Weng et al. [66] est basée sur l'utilisation de l'ICA. Les auteurs proposent une implémentation intéressante basée sur l'identification de fonctions mathématiques aux échantillons mesurés lors d'une charge (tension cellule et capacité chargée). Cette étape d'identification agit alors comme un filtre passe-bas chargé de supprimer le bruit de mesure. L'ICA est ensuite calculée depuis ces fonctions identifiées aux échantillons mesurés. Différents algorithmes d'identification sont présentés avant de retenir les machines à vecteurs de support (SVM), plus robustes aux changements de la fenêtre d'identification, selon les auteurs. L'algorithme de SVM est ensuite optimisé afin de réduire la puissance de calcul nécessaire.

Plus récemment, Han et al. [67] proposent une méthode d'implémentation embarquée de l'ICA nommée « point counting method ». Afin de construire la courbe $dQ(U_{Cell})/dU_{Cell}$ durant la charge de la cellule (sous réserve que cette dernière soit effectuée à courant constant), ils démontrent que compter le nombre de points de mesure durant un intervalle de tension donné permet de remonter à l'image de la dérivée de capacité chargée ($dQ(U_{Cell})$) sur ce delta de tension. Le principal avantage de cet algorithme est sa très faible puissance de calcul requise. De plus, en ajustant la largeur du delta de tension considéré, l'effet filtrant inhérent à cette méthode peut être facilement ajusté (plus ce delta est petit, plus le filtre passe-bas a une fréquence de coupure élevée, et inversement). Ce filtre reste néanmoins extrêmement sommaire et n'a qu'un seul degré de liberté dans son paramétrage, ce qui peut être une contrainte importante pour éliminer efficacement le bruit de mesure sans perdre d'information utile (cf. 4.2.2.2 *Filtre de Butterworth passe bas*). La *Figure 63* est extraite des travaux de Han et al. [67] pour illustrer la construction de l'ICA par la méthode du « point counting ».

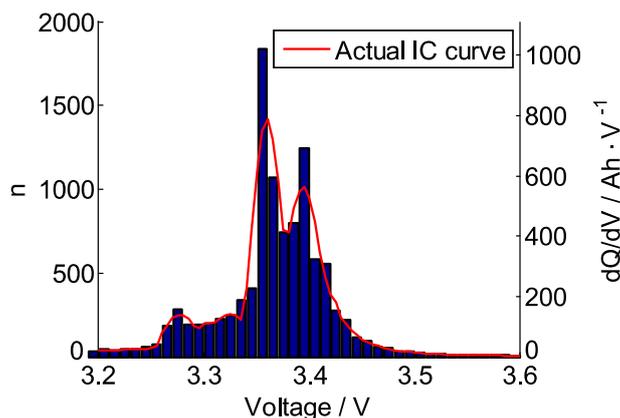


Figure 63 : Illustration de la méthode du « point counting ». L'historgramme en bleu correspond au nombre de points comptés (n) [67]

Dans tous les cas, l'ICA est une méthode très prometteuse pour fournir un estimateur du SoH sur un BMS embarqué car seules les mesures de courant et de tensions (voire de température) sont nécessaires. De nombreuses implémentations sont également envisageables avec une puissance de calcul limitée. Le prochain sous-chapitre présente la démarche suivie pour appliquer l'ICA aux cellules LFP2 et les recherches effectuées pour rendre l'algorithme fonctionnel et robuste aux contraintes liées au véhicule électrique.

4.2 Recherche d'un estimateur de SoH basé sur l'ICA pour les cellules LFP2

La démarche suivie pour cette recherche est la suivante :

- tracer les courbes d'ICA sur des cellules ayant subi des cycles de vieillissement accéléré. Dans un premier temps, les conditions expérimentales sont fixes (température, régime de charge, profondeur de décharge) ;
- repérer un ou plusieurs indicateur(s) possible(s) de l'état de santé de la cellule visible sur ces ICA, puis en choisir un ;
- établir un lien entre cet indicateur et l'état de santé de la cellule et calculer l'erreur d'estimation du SoH ainsi obtenu ;
- étudier la robustesse dudit indicateur en effectuant cette fois-ci de nouveaux cycles à différentes températures, différents régimes de charge et avec différentes profondeurs de décharge ;
- adapter l'indicateur pour obtenir la précision et la robustesse nécessaires.

4.2.1 Calcul de l'ICA sur des cellules ayant subies des cycles de vieillissement accéléré

Durant le processus de vieillissement accéléré, le courant et la tension de chaque cellule ont été enregistrés en permanence (cf. 2.1.4.2 *Enregistrements durant le vieillissement accéléré*). La Figure 64 représente les courbes d'ICA de cellules à différents états de vieillissement considérés. Pour rappel, le vieillissement accéléré a été effectué par enchaînement de cycles avec une profondeur de décharge de 100 % et à 50 °C.

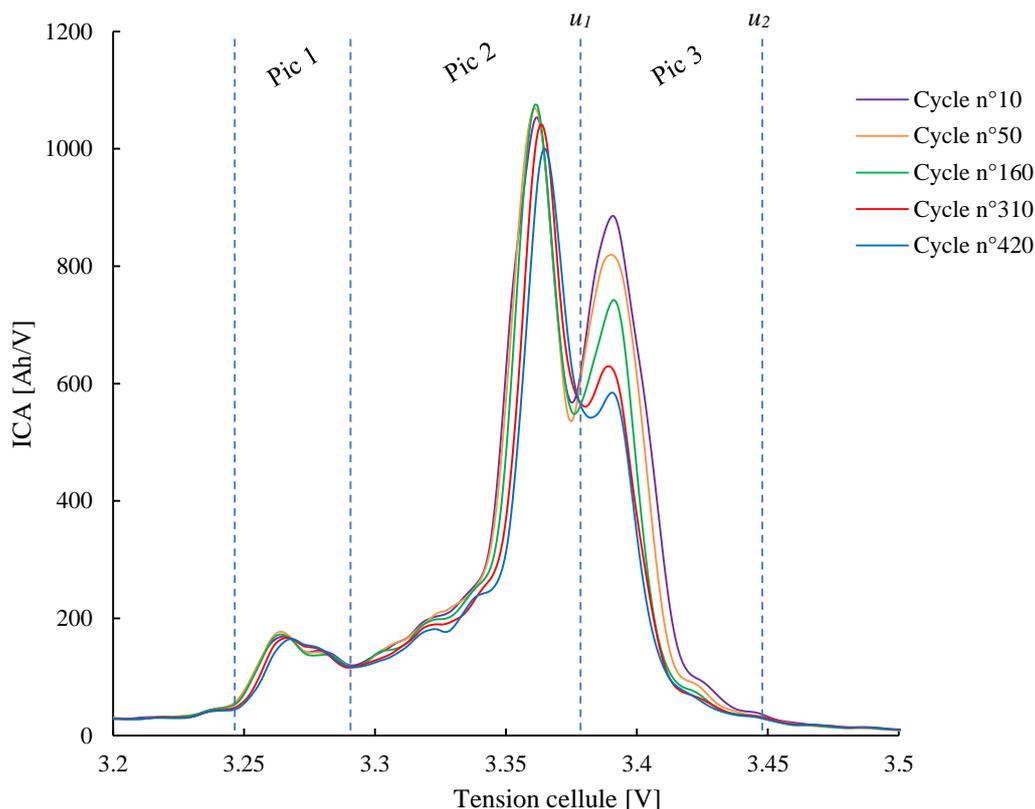


Figure 64 : ICA des cellules LFP2 durant le vieillissement accéléré (C/3 - 50 °C)

D'après ces premières observations, il en ressort que :

- trois principaux pics sont visibles sur les ICA obtenues d'après une charge à C/3, résultat en parfaite concordance avec toutes les références traitant de l'ICA sur des cellules LFP ainsi qu'avec le paragraphe 4.1 Principe détaillé de l'ICA ;
- l'effet principal du vieillissement est une diminution du troisième pic de l'ICA ;
- aucune variation n'est visible distinctement sur le pic 1 ;
- le pic 2 diminue faiblement avec le vieillissement ;
- un léger décalage des courbes d'ICA vers la droite est perceptible.

La diminution du pic 3 semble être l'indicateur le plus déterministe et prometteur. Il est d'ailleurs largement utilisé dans la littérature. Il peut être exploité soit en considérant l'amplitude du pic soit son aire [17], [41], [70]. De plus, il a été démontré au paragraphe 4.1.2 Explications électrochimiques de la forme d'une courbe d'ICA pour une cellule LFP que ce pic 3 n'apparaît pas avant 50 % de SoC, donc qu'il est très fréquemment atteint lors d'une application de type véhicule électrique.

En revanche, il est d'ores et déjà envisageable que ce pic 3 disparaisse sur des cellules à un état de vieillissement avancé.

4.2.2 Développement d'un estimateur de capacité à partir des observations faites dans un cas idéal (température, courant et profondeur de décharge fixes)

L'aire sous le pic 3 est ainsi retenue pour les premiers essais. En plus de son apparente pertinence démontrée dans le paragraphe précédent, il est également possible de justifier mathématiquement son intérêt (ou plus généralement l'intérêt de l'aire sous l'ICA) en remarquant que l'intégration de l'ICA détermine la quantité de charge entre les bornes d'intégration fixées par les tensions u_1 et u_2 :

$$\int_{u_1}^{u_2} ICA(U_{cell}) dU_{cell} = \int_{u_1}^{u_2} \frac{dQ(U_{cell})}{dU_{cell}} dU_{cell} = Q(u_2) - Q(u_1) \quad (34)$$

Autrement dit, une réduction de l'aire sous le pic 3 correspond à une diminution de la quantité de charge entre deux tensions données, donc à une perte de capacité.

Une analyse détaillée des mécanismes de vieillissement à partir de l'évolution de l'ICA suivant le vieillissement de la cellule est également rencontrée dans la littérature [11], [67], [74]. Dubarry et al. observent l'évolution relative des pics entre eux pour déterminer le type de vieillissement ayant lieu. Si tous les pics diminuent, ils concluent à une perte de matériau actif (LAM), i.e. à une réduction de la capacité des électrodes. Si seul le dernier pic diminue, ils identifient une perte de lithium actif (LLI). Il est désormais connu que la LLI entraîne un décalage des électrodes (cf. 3.2.3.2 *Explications théoriques de la déformation de la courbe OCV* et [11]). La *Figure 65* représente la contribution de chacune des deux électrodes à la tension résultante aux bornes de la cellule, pour une cellule neuve et une cellule ayant subi de la LLI.

Ainsi, en cas de LLI importante, la portion de la courbe de potentiel de l'électrode négative correspondant au pic 3 de l'ICA (en orange sur la courbe) n'est que partiellement couverte lorsque la cellule atteint sa tension de fin de charge. Cela entraîne une diminution du pic 3 observé sur l'ICA de la cellule complète. En revanche, le pic 2 (en vert sur la courbe) est, lui, toujours couvert en intégralité. Il est donc compréhensible que la LLI impacte uniquement le pic 3 de l'ICA. Notons que Groot arrive lui aussi à cette conclusion [11].

En général, les deux phénomènes se déroulent simultanément, menant à une diminution de tous les pics avec une prépondérance pour le dernier. Dans le cas de la cellule LFP2, il est possible de conclure à une LLI doublée d'une légère LAM (cf. *Figure 64*).

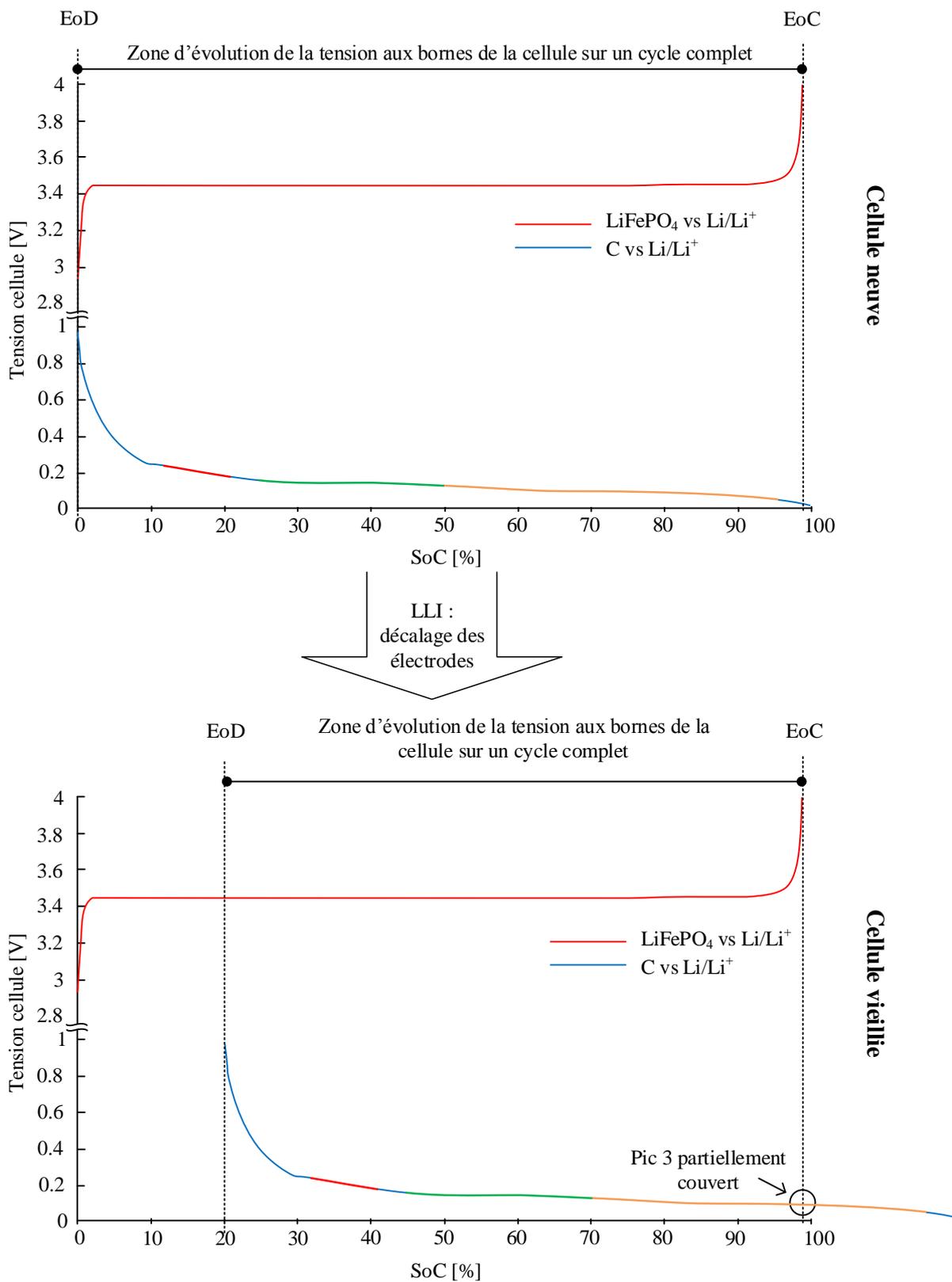


Figure 65 : Effets de la LLI sur le pic 3 de l'ICA (d'après les données originales de [11])

4.2.2.1 Détection dynamique des bornes d'intégration

Une fois l'aire sous le pic 3 choisie comme indicateur de la capacité résiduelle de la batterie, il s'agit d'assurer le fonctionnement de l'algorithme visant à la mesurer dans toutes les conditions et durant toute la vie de la batterie. Pour calculer cette aire, il faut intégrer les courbes d'ICA entre les deux tensions u_1 et u_2 . Cependant, comme le montre la *Figure 64*, le début du pic 3 – comme l'intégralité des courbes d'ICA – se décale vers les potentiels plus hauts lorsque la batterie vieillit. Comme il s'agit d'une ICA à la charge, donc à courant positif, ce décalage vers la droite correspond à une augmentation de l'ESR. Certains auteurs rapportent d'ailleurs le même phénomène [11], [41]. Toute augmentation de l'ESR mène ainsi, en charge, à un décalage vers la droite des bornes d'intégration. Une variation de température a donc le même effet (l'ESR d'une cellule varie suivant sa température).

Si les limites d'intégration étaient fixes, l'aire intégrée ne correspondrait pas en permanence au pic 3, mais finirait par prendre en compte une partie du pic 2 qui se décale vers la droite lui aussi. Des travaux préliminaires, effectués sans compenser ce décalage, ont confirmé une dérive importante de l'erreur d'estimation du SoH au fur et à mesure du vieillissement. Un algorithme de détection des bornes d'intégration a donc été développé pour pallier ce phénomène. Celui-ci comprend les étapes suivantes :

1. parcourir les courbes d'ICA de la droite vers la gauche à la recherche d'un changement de signe de la pente (c'est le maximum du pic 3) ;
2. prendre le maximum absolu des courbes d'ICA (c'est le maximum du pic 2) ;
3. considérer le minimum des courbes d'ICA entre les deux bornes déterminées précédemment. Ce minimum correspond au début du pic 3 et sera considéré comme la borne inférieure d'intégration u_1 ;
4. définir u_2 à une distance fixe de u_1 , afin d'assurer que l'aire calculée sous le pic 3 soit intégrée sur un intervalle de tension fixe et qu'ainsi, sa diminution corresponde bien à une diminution du pic 3 et non pas de la largeur d'intégration. Une diminution de l'aire intégrée correspond ainsi bien à une perte de capacité.

La détection des bornes d'intégration permet par ailleurs d'être robuste à une dérive de l'offset des mesures de tension du BMS.

Le bon fonctionnement de l'algorithme décrit ci-dessus nécessite d'avoir une courbe ICA propre, sans bruit et avec les trois pics principaux bien définis. Le paragraphe suivant va présenter le filtrage nécessaire pour y parvenir.

4.2.2.2 Filtre de Butterworth passe bas

Le filtre à mettre au point doit fournir des courbes d'ICA suffisamment propres pour que l'algorithme de détection des bornes d'intégration fonctionne correctement. Il doit également ne pas altérer l'information, notamment en réduisant le pic 3 au risque de le faire disparaître prématurément en fin de vie lorsqu'il devient faible (cf. *Figure 64*). Pour arriver à cela, un filtre de Butterworth a été choisi. C'est un filtre très courant et facilement implémentable dans sa version discrète. Il offre également une bonne stabilité dans sa bande passante et permet un ajustement fin à travers deux degrés de liberté (l'ordre du filtre et sa fréquence de coupure). Ces deux degrés ne sont par exemple pas disponibles avec les filtres utilisés dans les deux publications reportées précédemment à propos de l'ICA embarquée [66], [67]. La *Figure 66* représente différents réglages du filtre ainsi que celui retenu.

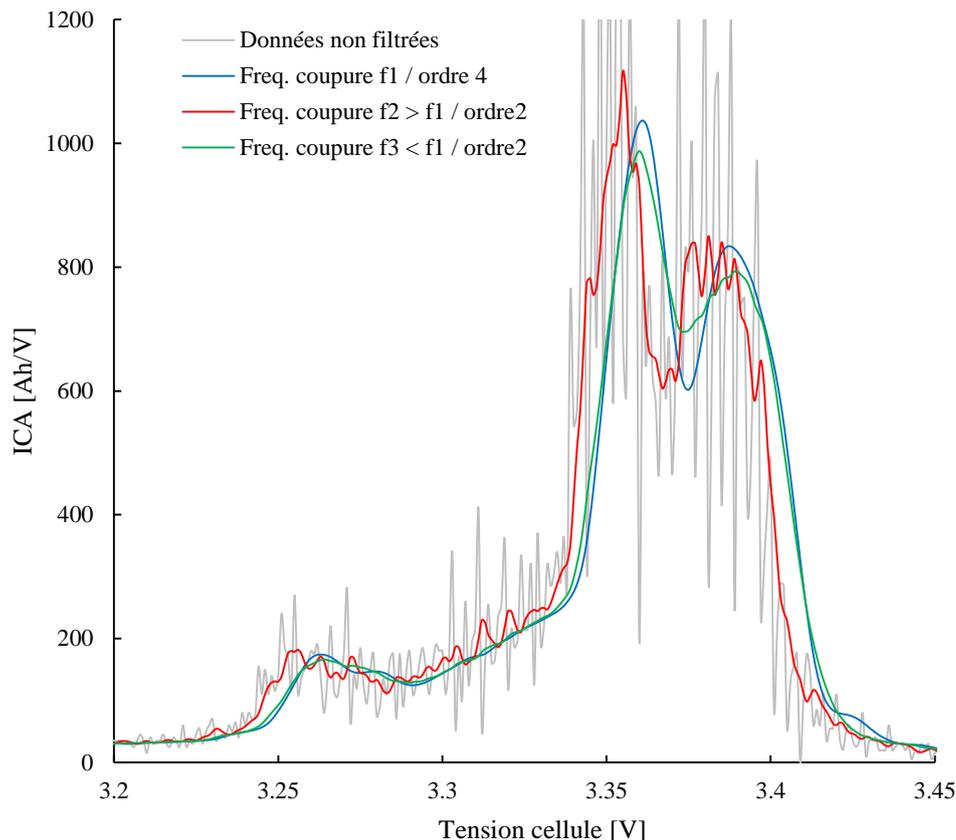


Figure 66 : Réglage du filtre passe-bas. $f_1 = 50 \text{ V}^{-1}$; $f_2 = 100 \text{ V}^{-1}$; $f_3 = 30 \text{ V}^{-1}$

Les données brutes montrent bien l'importance capitale du filtre. Attention, le filtre est appliqué sur la courbe $Q(U_{cell})$, i.e. avant de la dériver pour obtenir l'ICA. Il serait bien plus difficile de filtrer l'ICA directement, le bruit présent sur $Q(U_{cell})$ étant largement amplifié par la dérivée. Si le filtre est trop léger (f_2 ordre 2), l'ICA est très bruitée. Si la fréquence de coupure est choisie suffisamment basse pour avoir une ICA propre (f_3 ordre 2), les pics de l'ICA sont réduits, ce qui est à éviter. Une fréquence de coupure plus haute et un ordre plus important (f_1 ordre 4) permet une ICA parfaitement propre sans perte d'information. Cette configuration est retenue pour la suite des travaux.

L'ordre 4 du filtre n'est pas une contrainte d'un point de vue puissance de calcul nécessaire. Les filtres de Butterworth appartiennent à la catégorie des filtres numériques à réponse impulsionnelle infinie et leur application est régie par l'équation suivante :

$$y(n) = \sum_{i=1}^N a_i * y(n-i) + \sum_{k=0}^M b_k * x(n-k) \quad (35)$$

Où :

- $y(n)$ désigne l'échantillon filtré, en sortie du filtre, à l'instant n ;
- $x(n)$ désigne l'échantillon mesuré, non filtré, à l'instant n ;
- a_i et b_k sont les coefficients décrivant le filtre ;
- N et M correspondent au nombre de coefficients nécessaires pour décrire le filtre.

Les coefficients a_i et b_k ne sont donc calculés qu'une seule fois, hors ligne, au moment de la mise au point du filtre. Le filtrage en ligne revient ainsi à $N + M + 1$ multiplications et additions. Pour le filtre de Butterworth

considéré dans cette étude, $N = M = \text{ordre du filtre}$. Ainsi, un filtre d'ordre 4 nécessite, pour chaque échantillon filtré, neuf multiplications et additions ; tandis qu'un filtre d'ordre 2 nécessite cinq opérations.

Ces opérations sont bien moins coûteuses en termes de puissance de calcul, par exemple, qu'une identification en ligne des paramètres d'une équation, requise par bon nombre de méthodes d'estimation du SoH (cf. notamment les méthodes présentées en 1.6.2.4 *Estimation dynamique des paramètres d'un modèle équivalent* et 1.6.2.5 *Identification des paramètres de l'équation modélisant la courbe de charge* ainsi que la méthode de Weng et al. [66] évoquée en 4.1.3 *Etat de l'art à propos de l'ICA embarquée*).

4.2.2.3 Utilisation de l'ICA pour déterminer la capacité résiduelle d'une cellule

L'aire sous le pic 3 étant à présent identifiée comme un indicateur prometteur et le filtre étant mis au point, il faut établir une loi quantifiée capable de déterminer la capacité de la cellule en fonction de l'aire mesurée. La première étape est d'évaluer l'aire sous le pic 3 des courbes d'ICA tracées d'après les mesures effectuées pendant le vieillissement accéléré (i.e. les mêmes courbes d'ICA que celles de la Figure 64). L'évolution de cette aire n'est pas linéaire suivant le nombre de cycles. En revanche, il faut se rappeler que la perte de capacité observée avec le vieillissement accéléré n'est pas non plus linéaire (cf. Figure 39) suivant le nombre de cycles. Néanmoins, l'évolution de l'aire en fonction de la capacité chargée mesurée, et non plus du nombre de cycles, est linéaire. La Figure 67 illustre ces points.

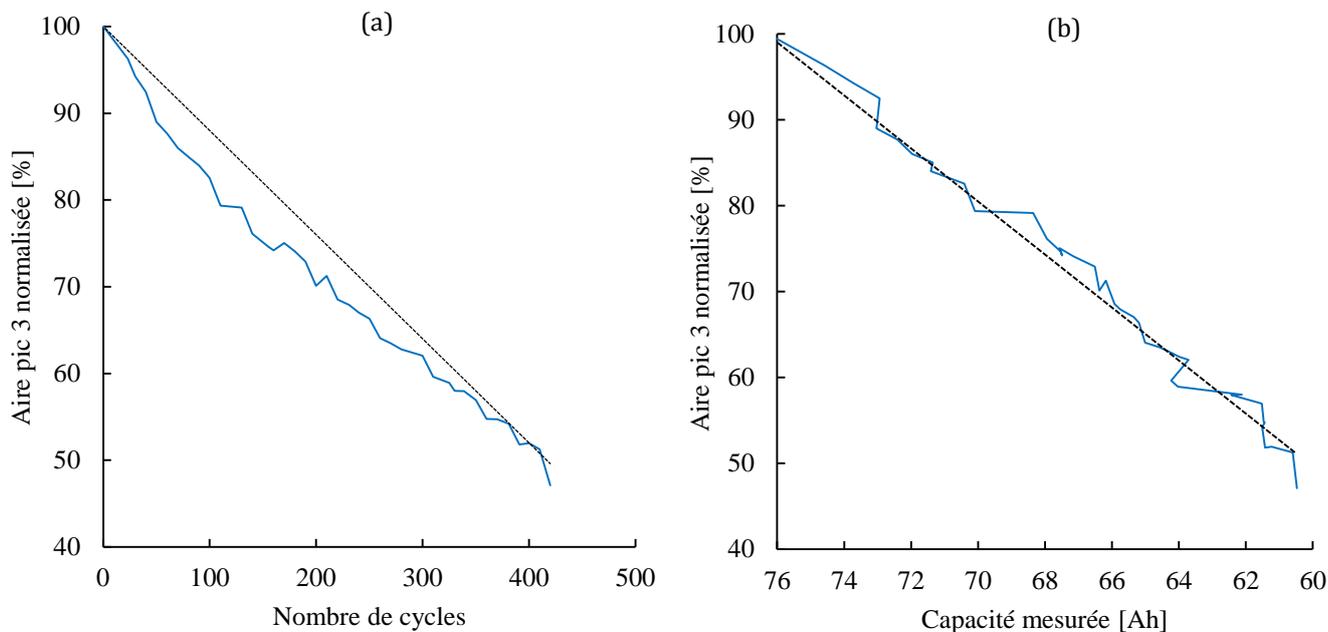


Figure 67 : Evolution de l'aire sous le pic 3 (normalisée) en fonction du nombre de cycles (a) ou de la capacité de la cellule (b) pour les cellules LFP2 - Charge à C/3 - 50 °C

Les droites en pointillés noirs sont uniquement une aide visuelle pour juger de la linéarité.

Cette évolution linéaire entre la diminution de l'aire et la perte de capacité de la cellule est en parfait accord avec la théorie démontrant que l'aire est une mesure de la capacité entre deux tensions (cf. équation 34).

Il est à présent possible de déterminer une loi linéaire à partir de la Figure 67 (b) liant l'aire mesurée à la capacité de la cellule. La Figure 68 représente la capacité estimée à partir de cette loi (exprimée sous forme de SoH en pourcents, relativement à la capacité nominale) et l'erreur par rapport à la capacité réellement mesurée lors des cycles de vieillissement accéléré (i.e. la capacité mesurée pour une profondeur de décharge de 100 %, à 50 °C).

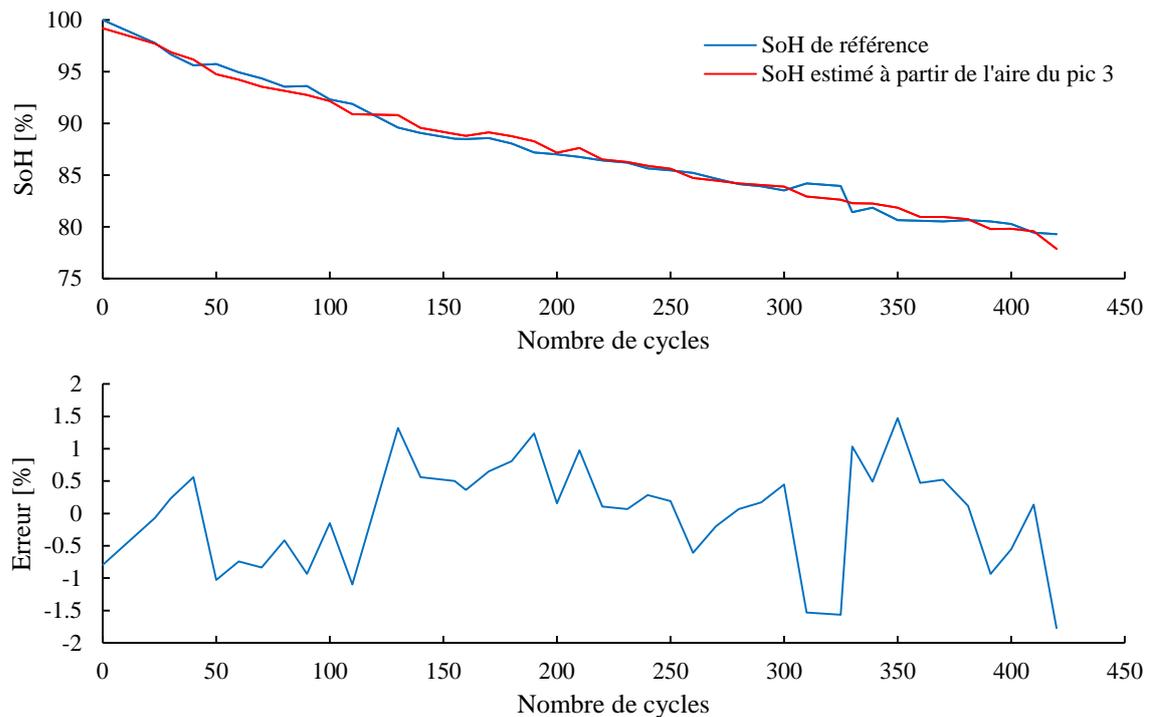


Figure 68 : Résultats d'estimation du SoH à partir de l'aire du pic 3 pour les cellules LFP2 – Charge à C/3 – 50 °C

L'erreur ainsi obtenue ne dépasse pas 2 %, ce qui est excellent. Néanmoins, tous les cycles de charge ont été effectués dans des conditions rigoureusement identiques, i.e. à un régime de C/3, à une température de 50 °C et pour une profondeur de décharge de 100 %. La suite de ce chapitre est consacrée à l'étude de l'impact des variations de ces paramètres et à la prise en compte de celles-ci dans l'algorithme d'estimation du SoH. Les cycles considérés ne sont alors plus les précédents cycles de vieillissement accéléré mais de nouvelles acquisitions effectuées sur les cellules vieilles produites à l'issue de la phase de vieillissement accéléré, acquisitions effectuées en faisant varier successivement les différents paramètres à considérer (profondeur de décharge, régime de charge et température).

4.2.3 Adaptation de l'estimateur de capacité aux conditions réelles : prise en compte de la profondeur de décharge

La profondeur de décharge (DoD) est liée à l'état (SoC) dans lequel la cellule se trouve au moment de sa mise en charge. En pratique, c'est une donnée très variable et directement liée à l'utilisation du véhicule électrique. Elle n'est en tout cas jamais de 100 % (i.e. une mise en charge à SoC = 0 %) puisque l'utilisateur n'attend pas que les batteries soient complètement déchargées pour mettre son véhicule en charge. Les étapes précédentes de cette recherche ont été effectuées avec une DoD de 100 %, qui avait été choisie pour les cycles de vieillissement accéléré afin de diminuer le temps nécessaire à la perte de capacité des cellules. Pour l'application VE, la charge des batteries se fera souvent en partant d'un SoC à la mise en charge variant entre 30 % et 70 %. Le pic 3 de l'ICA considéré jusqu'à présent pour déterminer le SoH n'apparaissant qu'au-delà de 70 % de SoC, le développement d'un estimateur de SoH basé sur la mesure de l'aire sous ce pic ne devrait pas poser de problème en pratique, i.e. avec des DoD différentes de 100 %. Une vérification a tout de même été effectuée.

4.2.3.1 Effets de la profondeur de décharge sur l'ICA

La Figure 69 représente des courbes d'ICA effectuées sur une cellule LFP2 à 80 % de SoH en faisant varier le SoC lors de la mise en charge. Il faut préciser que la cellule est arrivée à l'état de charge considéré après une décharge partielle depuis un SoC de 100 % et non pas après une recharge partielle depuis un SoC de

0 %. Les conditions correspondent donc bien à une mise en charge d'un véhicule électrique après une décharge partielle.

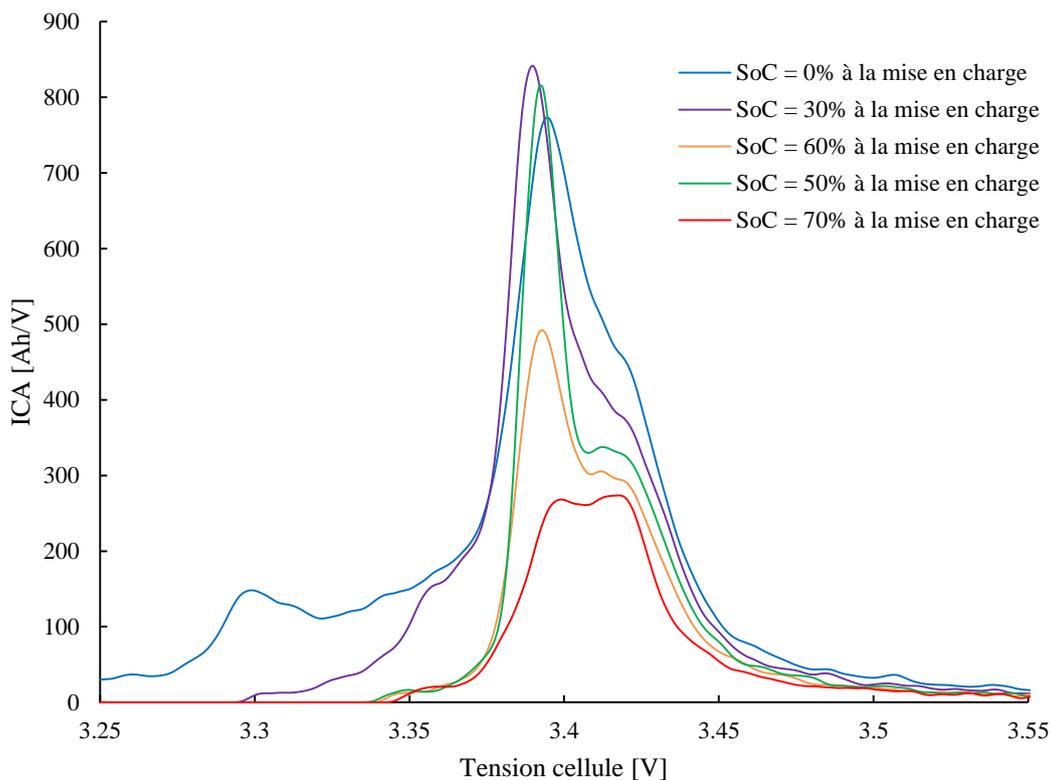


Figure 69 : Evolution de l'ICA suivant le SoC de mise en charge - Cellule LFP2 à SoH = 80 % - Charge à C/3 et 25 °C

Il faut remarquer que pour le SoH de 80 % ici considéré, le pic 3 est très peu visible avec une DoD de 100 % alors que, lors des premiers essais visibles sur la *Figure 64*, ce pic était bien visible. Cette différence est due à l'influence très significative de la température, la *Figure 64* représentant des courbes d'ICA de charges à 50 °C alors que la présente figure concerne des charges à 25 °C. L'effet de la température sera traité en profondeur dans la suite des travaux (cf. 4.2.5 *Adaptation de l'estimateur de capacité aux conditions réelles : prise en compte de la température*).

Par ailleurs, il faut noter une forte déformation des pics et en particulier du pic 3 en fonction de la profondeur de décharge considérée. De plus, la présence du pic 3 pour une mise en charge jusqu'à un SoC de 70 % est en accord avec les précédentes observations montrant que ce dernier apparaît à un SoC supérieur à 70 %.

Graphiquement, il semble que la mauvaise visibilité du pic 3 dans le cas d'une profondeur de décharge importante soit provoquée par la convolution partielle du pic 2 et du pic 3. Cette observation est également explicable par la présence de phénomènes lents intrinsèques à l'accumulateur (diffusion, relaxation). En se rappelant que les pics de l'ICA correspondent à la coexistence de deux phases du graphite et que les phases du graphite sont des états thermodynamiquement stables (cf. 4.1.2 *Explications électrochimiques de la forme d'une courbe d'ICA pour une cellule LFP*), il peut être démontré que pour une charge (à un régime important), la profondeur de décharge influe sur la courbe d'ICA. L'insertion des ions lithium dans l'électrode de graphite en suivant les quatre phases de lithiation du matériau nécessite que cette électrode puisse atteindre les états thermodynamiquement stables correspondant à chacune de ces phases. Lors d'une charge rapide sans pause, ce qui est le cas ici, l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint, ce qui mène à une mauvaise observation des pics de l'ICA. Une pause avant d'observer le pic 3 permettrait à l'électrode de graphite de tendre vers cet équilibre thermodynamique et mènerait donc à une dé-convolution des pics de l'ICA.

Cette explication justifie bien le fait que, plus la profondeur de décharge est importante, plus les pics 2 et 3 sont convolués lors de la recharge suivante. Le prochain paragraphe présente la méthode mise en œuvre pour « uniformiser » les courbes d'ICA d'une même cellule quelle que soit la profondeur de décharge considérée.

4.2.3.2 Charge avec pause

Puisque la courbe de charge – donc l'ICA – dépend de l'historique de la cellule, il faut trouver une méthode pour uniformiser les conditions dans lesquelles la mesure d'ICA est faite. La méthode alors proposée consiste à faire une pause durant la charge lorsque la cellule atteint 50 % de SoC. La charge reprend ensuite et l'ICA est tracée sur cette seconde partie. Ainsi, que la cellule parte d'un SoC de 0 % ou de 40 %, l'ICA est toujours effectuée sur une charge de 50 % à 100 %. La pause permet de laisser le temps aux phénomènes lents de se stabiliser et toutes les charges de 50 % à 100 % sont alors faites dans les mêmes conditions, i.e. en partant d'une électrode de graphite dans un état thermodynamiquement stable.

Le choix du SoC de 50 % pour déclencher la pause a été déduit des observations précédentes. Le but étant, d'une part, qu'il soit le plus haut possible afin de permettre une mesure de l'ICA dans un maximum de cas et, d'autre part, que le pic 3 débutant vers 70 % de SoC soit totalement observable. La durée de la pause a été un compromis entre le temps d'inactivité acceptable pour l'utilisateur durant la charge de son véhicule (donc le temps ajouté à la durée d'une charge classique) et l'ordre de grandeur des vitesses des phénomènes lents. Le retour d'expérience quant à la relaxation de la tension d'une cellule montre que ce délai peut atteindre facilement plusieurs dizaines de minutes avant que la tension devienne stable. La pause est ainsi fixée à 30 minutes. La *Figure 70* montre les ICA obtenues pour la même cellule à 80 % de SoH et dans les mêmes conditions de courant et température que sur la *Figure 69*, mais en appliquant la pause à 50 % de SoC.

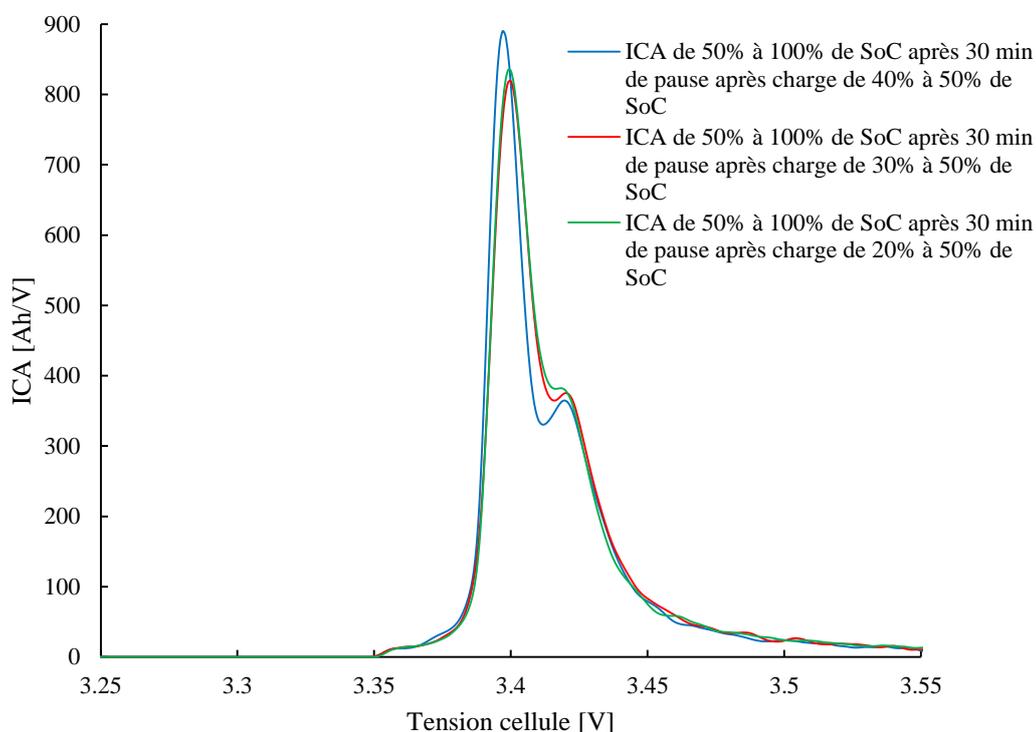


Figure 70 : Evolution de l'ICA suivant le SoC de mise en charge avec pause de 30 minutes à SoC = 50 % - Cellule LFP2 à 80 % de SoH - Charge à C/3 et 25 °C

Le bénéfice de la pause est ainsi évident. Les courbes d'ICA sont beaucoup plus proches les unes des autres que sur la *Figure 69*. Le pic 2 est moins large, moins convolué avec le pic 3 qui du coup est bien mieux défini.

Néanmoins, les ICA ne sont tout de même pas strictement identiques et il reste une influence de la profondeur de décharge avant la mise en charge. Une étude des courbes brutes de charge avant le calcul de l'ICA montre que deux charges avec un SoC de mise en charge différent, mais avec une pause à 50 % de SoC donnent pourtant deux courbes extrêmement semblables. La *Figure 71* les représente.

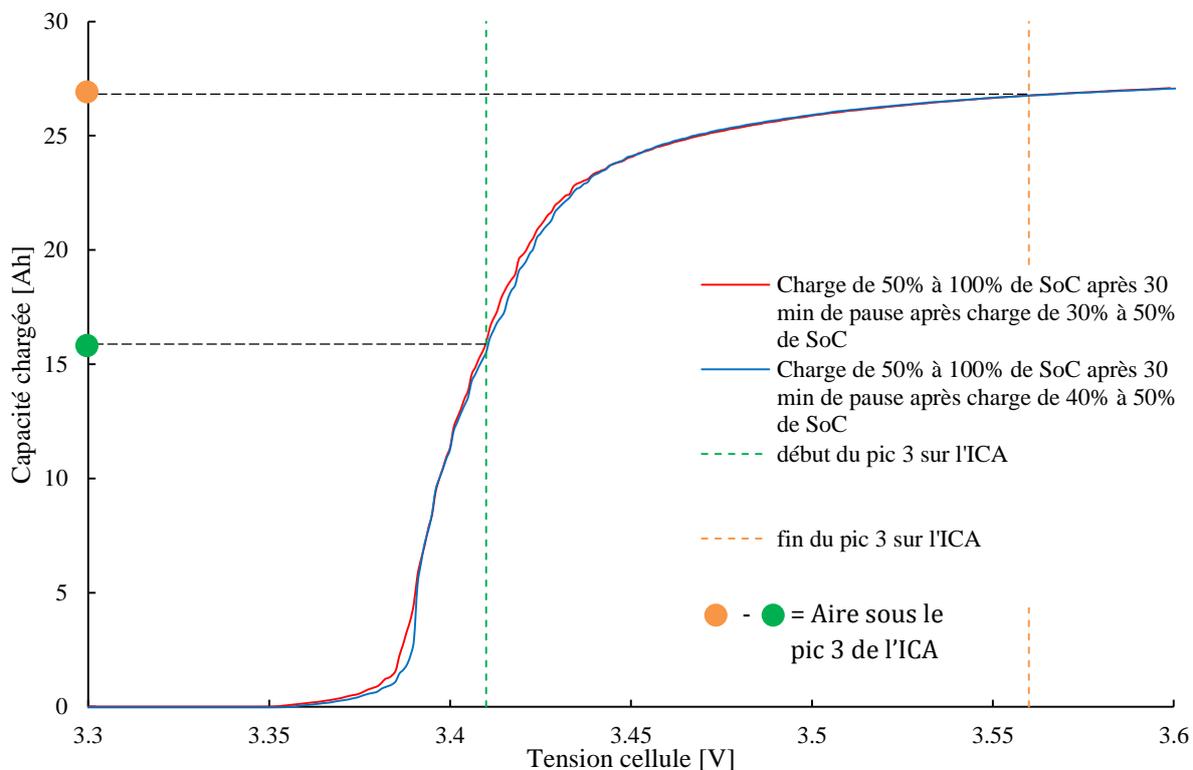


Figure 71 : Evolution des courbes brutes de charge suivant le SoC de mise en charge avec pause de 30 minutes à SoC = 50 % - Cellule LFP2 à 80 % de SoH - Charge à C/3 et 25 °C

Cette figure est obtenue à l'étape 2 de la construction de l'ICA décrite *Figure 61*, avant filtrage puis dérivée. La capacité chargée indiquée en ordonnées correspond à la capacité chargée *après* la pause à 50 % de SoC. Les courbes d'ICA représentées sur la *Figure 70* ne sont que les dérivées des courbes de la *Figure 71*, après filtrage. Ainsi, puisque les courbes de charge avant filtrage sont très proches alors que les ICA sont légèrement différentes, deux hypothèses sont susceptibles d'expliquer ces écarts :

- le filtrage introduit de la disparité ;
- la dérivée met en avant les légères différences présentes sur les courbes de charge.

Suite à ces observations, deux améliorations ont été réalisées. La première a été de retravailler le filtrage. Le filtre n'est plus seulement appliqué sur cette courbe mais également en amont, sur les mesures temporelles directement effectuées sur la cellule, avant reconstruction de cette courbe de capacité en fonction de la tension. Ce filtrage au plus près des mesures permet d'être plus fin et d'avoir une fréquence de coupure moins basse sur le second filtre (avant la dérivée) et donc de perdre moins d'informations. Pour rappel, il ne faut surtout pas effacer les « plateaux » de la courbe de charge correspondant aux cohabitations des phases du graphite que l'on cherche à observer.

La seconde amélioration concerne la façon d'exploiter l'ICA pour remonter à la capacité de la cellule. Sur la *Figure 67*, l'aire sous le pic 3 de l'ICA était calculée par intégration de l'ICA. Le choix a été fait de ne plus calculer proprement dit l'intégrale discrète de l'ICA mais d'utiliser la *Figure 71* qui permet une lecture directe des capacités chargées aux bornes d'intégration et donc de leur différence. Mathématiquement, ces deux façons de faire sont strictement identiques (cf. équation 34). En pratique, intégrer l'aire sous l'ICA

revient à considérer les données filtrées avec un filtre passe bas d'ordre élevé (nécessaire pour obtenir une ICA propre) alors que faire la différence des capacités aux bornes d'intégration permet d'utiliser les données brutes (*Figure 71*) avant filtrage. Cette méthode est illustrée sur la *Figure 71* où les ronds vert et orange désignent respectivement les capacités chargées aux tensions des bornes d'intégration u_1 et u_2 . Dans ces conditions, les courbes d'ICA ne sont alors utilisées que pour déterminer ces bornes d'intégration.

Enfin, il est bien visible sur les courbes d'ICA de la *Figure 70* que, même avec une pause à 50 % de SoC, le pic 3 devrait devenir indétectable sur des cellules dans un état de vieillissement avancé, puisque ce dernier ne cesse de diminuer. Une amélioration a ainsi été développée. L'aire sous le pic 3 reste toujours l'indicateur significatif de l'état de santé de la cellule, mais les bornes d'intégration évoluent. Au lieu de détecter le début du pic 3, le maximum du pic 2 est utilisé. Il est clair sur les courbes d'ICA que ce point est détectable facilement, même sur des cellules vieilles, là où le pic 3 ne serait que très peu ou plus défini. L'aire sous le pic 2 étant quasiment invariante en fonction du vieillissement, cet indicateur n'utilise ce pic que pour fixer une borne d'intégration. L'aire observée est alors la moitié de l'aire sous le pic 2 (invariante) additionnée à l'aire sous le pic 3 (celle significative). Le prochain paragraphe propose une comparaison des résultats obtenus pour l'estimation du SoH des cellules suivant les deux méthodes (i.e. la détection du début du pic 3 ou du maximum du pic 2).

Il faut tout de même soulever le fait que l'algorithme de charge avec pause utilisé ici nécessite de faire une pause à 50 % de SoC, donc de connaître l'état de charge de la cellule qui dépend lui-même du SoH (cf. 1.6.1 *Définition du SoH*). Néanmoins, les essais ont montré qu'une marge d'erreur de +5 % / -10 % est tout à fait acceptable pour l'estimation du SoC. Ce dernier peut donc être calculé d'après le SoH de l'itération précédente.

4.2.3.3 Comparaison de différents estimateurs de SoH issus des courbes d'ICA

Afin d'évaluer l'efficacité de la charge avec pause pour permettre le calcul de l'ICA sur des cellules partiellement déchargées, des cycles de charge partiels sont effectués sur les quatre cellules vieilles LFP2. Pour chaque cellule, une charge avec 30 % de SoC au départ ainsi qu'une avec 40 % de SoC sont effectuées. La loi de calcul du SoH à partir de l'aire mesurée sur l'ICA est établie en moyennant les résultats de ces deux charges. D'autres charges sont ensuite effectuées en partant d'un SoC de départ à 0 %, 20 %, puis 45 % et la loi précédemment établie est utilisée pour calculer le SoH. L'erreur entre le SoH ainsi calculé et le SoH de référence est considérée pour mener à l'évaluation des performances et la détermination des limites de la méthode. La *Figure 72* présente les résultats obtenus pour les deux indicateurs présentés dans le paragraphe précédent, i.e. l'intégration depuis le début du pic 3 (indicateur 1) ou depuis le maximum du pic 2 (indicateur 2).

Les deux graphiques sur la *Figure 72* représentent, pour chaque charge considérée, les aires mesurées sous l'ICA. Plus ces aires mesurées sont proches pour les différentes valeurs de SoC de mise en charge choisies et pour une même cellule donnée, plus l'indicateur est précis et fournira une erreur faible. La courbe verte est la loi de linéarisation établie. Ainsi, plus les points sont près de cette droite, plus l'erreur sera petite. Les charges à 30 % et 40 % de SoC lors de la mise en charge de la cellule sont représentées pour les deux indicateurs, alors que les charges supplémentaires ne sont représentées que pour celui retenu (indicateur 2).

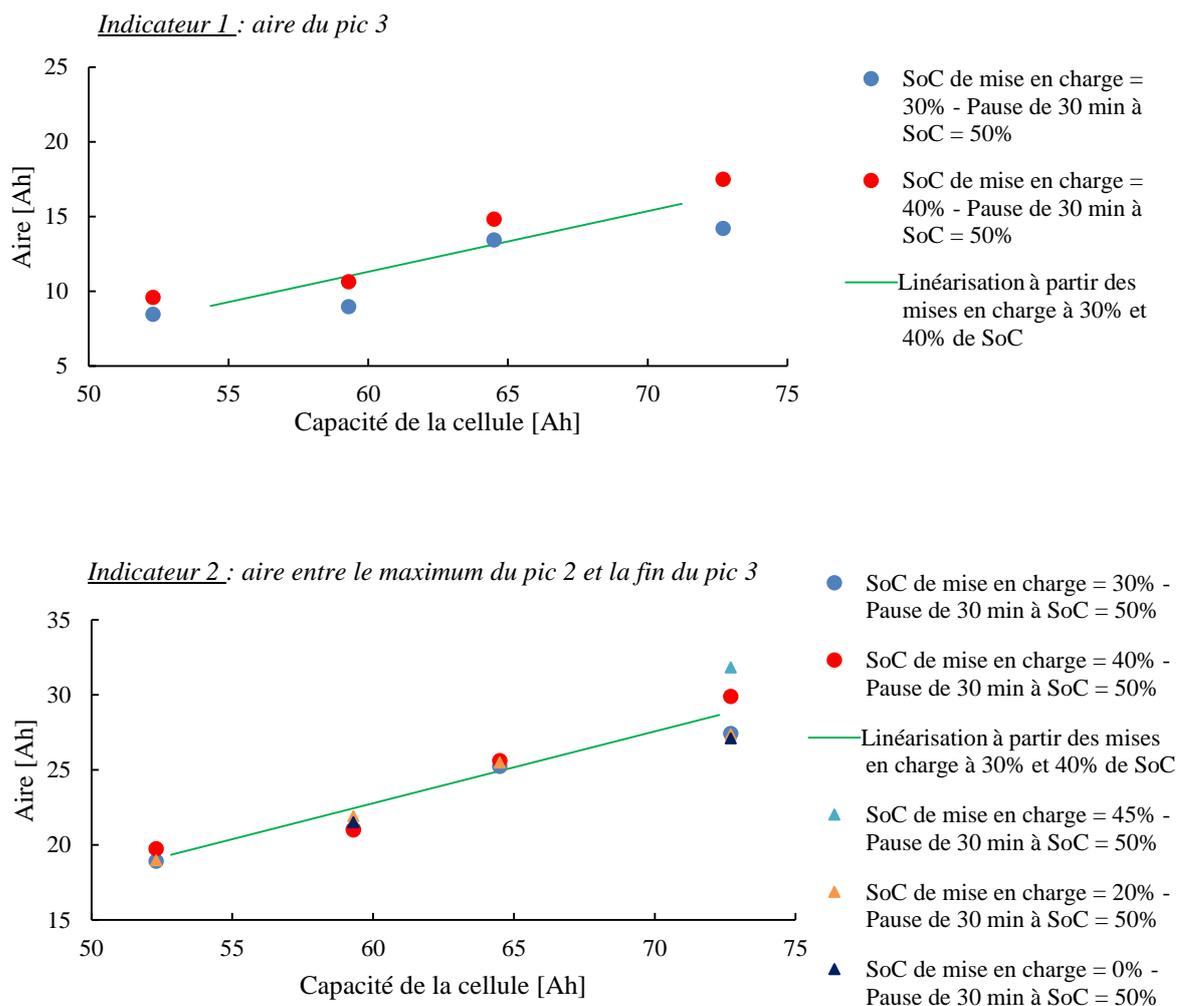


Figure 72 : Comparaison de deux indicateurs de SoH pour l'algorithme des charges avec pauses – Cellules LFP2 – Charge à C/3 et 25 °C

L'indicateur 2 apporte ainsi une réelle amélioration, tous les points étant très proches de la courbe linéarisée et, pour une cellule donnée, proches les uns des autres. La considération du maximum du pic 2, bien plus déterministe que le début du pic 3 quand la cellule est vieillie, apporte ainsi un réel gain. L'utilisation du pic 2 n'avait pas été retenue lors des premières investigations (4.2.1 Calcul de l'ICA sur des cellules ayant subies des cycles de vieillissement accéléré) car il ne varie pas beaucoup avec la perte de capacité. En revanche, son utilisation comme borne d'intégration, intégration couvrant le pic 3, est tout à fait pertinente.

Pour conclure, il est donc possible de déterminer le SoH d'une cellule quel que soit son SoC à la mise en charge tant qu'il est compris entre 20 % et 40 %. En restant dans ces bornes, l'erreur d'estimation est réduite à ± 4 %. Si la cellule est à 0 % de SoC à sa mise en charge (cas extrêmement rare en utilisation réelle !), l'erreur dépasse légèrement les -4 % mais reste sous les -5 %. En revanche, pour un SoC à la mise en charge au-dessus de 40 %, l'erreur devient supérieure à 8 %. Néanmoins, une mise en charge entre 20 % et 40 % de SoC représente une grande majorité des cas lors de l'utilisation d'un VE. De plus, le SoH n'a pas besoin d'être calculé à chaque charge. L'indicateur 2 est la méthode retenue pour la suite des travaux.

4.2.4 Adaptation de l'estimateur de capacité aux conditions réelles : prise en compte du régime de charge

La nécessité de prendre en compte le régime de charge vient du fait que, même si les ICA sont faites, ici, durant la phase de charge, c'est-à-dire à courant constant et maîtrisé, un véhicule électrique n'est pas systématiquement chargé avec le même courant. Dans la majorité des cas, le courant de charge est limité par l'infrastructure extérieure de distribution d'énergie, autrement dit par le type de prise sur laquelle le véhicule est chargé. Un même véhicule peut ainsi être chargé à différents régimes. La majorité des charges restent néanmoins à courant faible et sont donc exploitables pour déterminer le SoH par ICA. Les charges rapides sont très occasionnelles et il n'est pas gênant de ne pas pouvoir déterminer une nouvelle valeur du SoH lors de l'utilisation de celles-ci.

Une majorité de publications traitant de l'ICA utilisent des courants extrêmement faibles (inférieurs à C/10), mais ont pour but d'analyser en détails et en laboratoire le vieillissement de la cellule. Les contraintes de ces travaux étant d'être capable de déterminer le SoH avec un courant pouvant aller jusqu'à C/3, l'influence d'un tel régime doit être considéré. L'étude de l'influence du régime de charge a été faite sur des charges à 100 % de DoD et sans pause à 50 % de SoC.

4.2.4.1 Effet du régime de charge sur l'ICA

Pour chacune des cellules LFP2 vieillies disponibles, quatre charges ont été réalisées, à C/20, C/10, C/6 et C/3. Pour chacune de ces charges, la courbe d'ICA a été tracée. La *Figure 73* représente les courbes obtenues pour la cellule à 80 % de SoH.

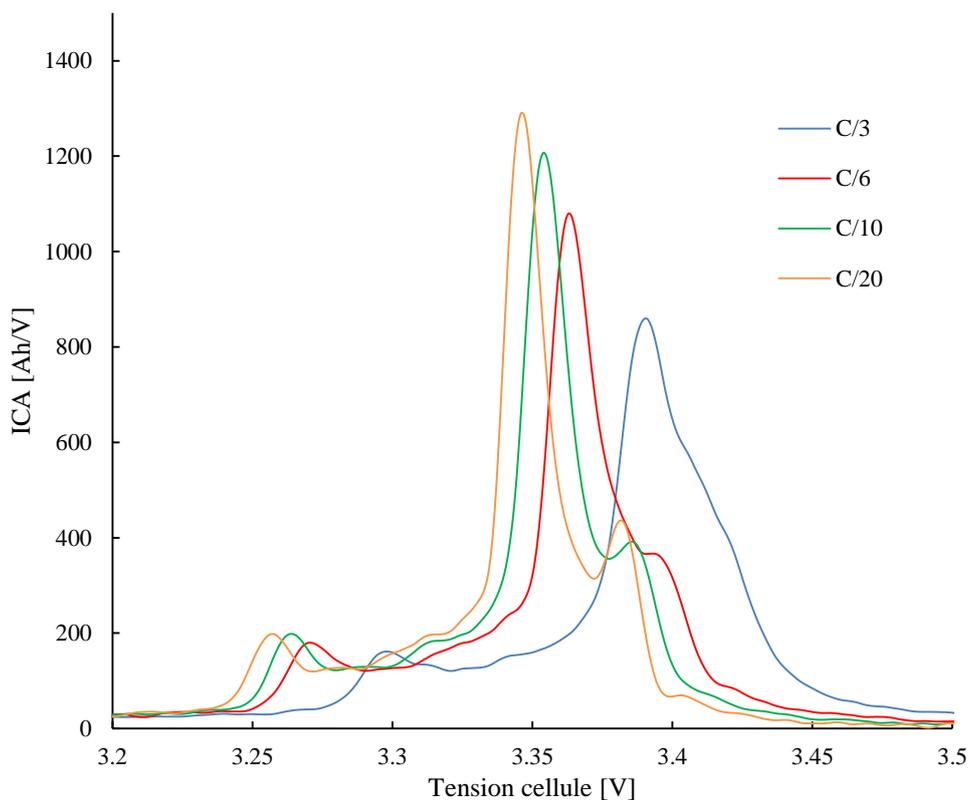


Figure 73 : Influence du régime de charge sur l'ICA – Cellule LFP2 à SoH = 80 % et charge à 25 °C

Deux observations principales sont à faire. Tout d'abord, les courbes d'ICA se décalent vers les hauts potentiels quand le courant augmente. Cela est tout à fait normal et dû à l'ESR de la cellule. Plus le courant augmente, plus la d.d.p. aux bornes de l'ESR est grande et décale donc la tension vers la droite. Cet effet est contre balancé par la détection dynamique des bornes d'intégration (maximum du pic 2 considéré ici).

Ensuite, les courbes d'ICA se déforment avec l'augmentation du régime. Plus le courant est fort, plus le pic 2 est large et déborde sur le pic 3 qui est alors peu visible. La cause est la même que celle expliquée au paragraphe 4.2.3.1 *Effets de la profondeur de décharge* sur l'ICA : lors d'une charge à fort régime, l'électrode de graphite n'a pas le temps d'atteindre les états thermodynamiquement stables correspondant aux différentes phases de ce dernier (phases dont la coexistence correspond aux pics de l'ICA). Lors d'une charge à très faible régime, la lithiation du graphite se fait de manière plus ordonnée et plus proche de l'équilibre thermodynamique. Les pics de l'ICA sont alors bien visibles.

Les pics étant plus larges et moins hauts avec l'augmentation du courant, il est difficile de conclure à une variation de leur aire directement sur ce graphique. La *Figure 74* représente les résultats des calculs des aires entre le maximum du pic 2 et la fin du pic 3 pour quatre cellules considérées à différents stades de vieillissement et aux quatre régimes considérés.

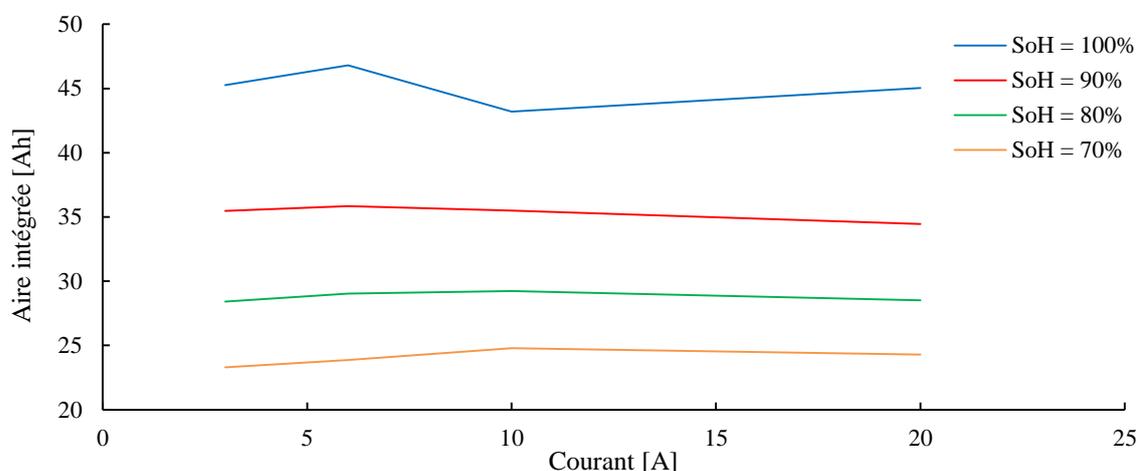


Figure 74 : Evolution de l'aire intégrée sous l'ICA suivant le courant de charge – Cellules LFP2 à 25 °C – (C/3 = 20 A ; C/6 = 10 A ; C/10 = 6 A ; C/20 = 3 A)

Il s'avère donc que l'aire, pour une cellule donnée, ne varie pas suivant le courant. Ainsi, la déformation des pics observée sur la *Figure 73* (diminution de la hauteur et augmentation de la largeur) mène à une aire stable (les deux variations se compensant). Cette conclusion est en accord avec la signification physique de cet indicateur qui représente la quantité de charge entre deux tensions (cf. équation 34). Ainsi, quel que soit le régime de charge, la quantité de charge est la même ; les tensions entre lesquelles l'intégration a lieu étant adaptées de façon dynamique à chaque courbe ICA. En pratique, lors d'une charge ou d'une décharge à fort régime, la capacité utile totale de la cellule diminue avec l'augmentation du régime, mais ce phénomène est dû au fait que les tensions d'EoC ou d'EoD sont atteintes à cause de la chute de tension dans l'ESR de la cellule. Dans le cas de l'aire calculée ici, les bornes ne sont pas fixes et sont adaptées à la d.d.p. dans l'ESR. Il est d'ailleurs communément admis que, pour les batteries lithium, la capacité de la cellule ne dépend quasiment pas du régime (constante de Peukert proche de 1). La loi de Peukert est la suivante, avec k le coefficient de Peukert :

$$\text{Capacité chargée [Ah]} = I^k [A] * t [h] \quad (36)$$

Il en résulte que la loi liant l'aire mesurée sous les courbes d'ICA à la capacité estimée de la cellule doit être indépendante du régime. Le prochain paragraphe le vérifie.

4.2.4.2 Modélisation de cet effet

La Figure 75 représente à cet égard l'évolution de l'aire entre le maximum du pic 2 de la courbe d'ICA et la fin du pic 3, en fonction de la capacité de la cellule et pour différents courants. Pour rappel, ce sont ces courbes qui sont ensuite utilisées pour établir la loi reliant la capacité de la cellule à l'aire mesurée.

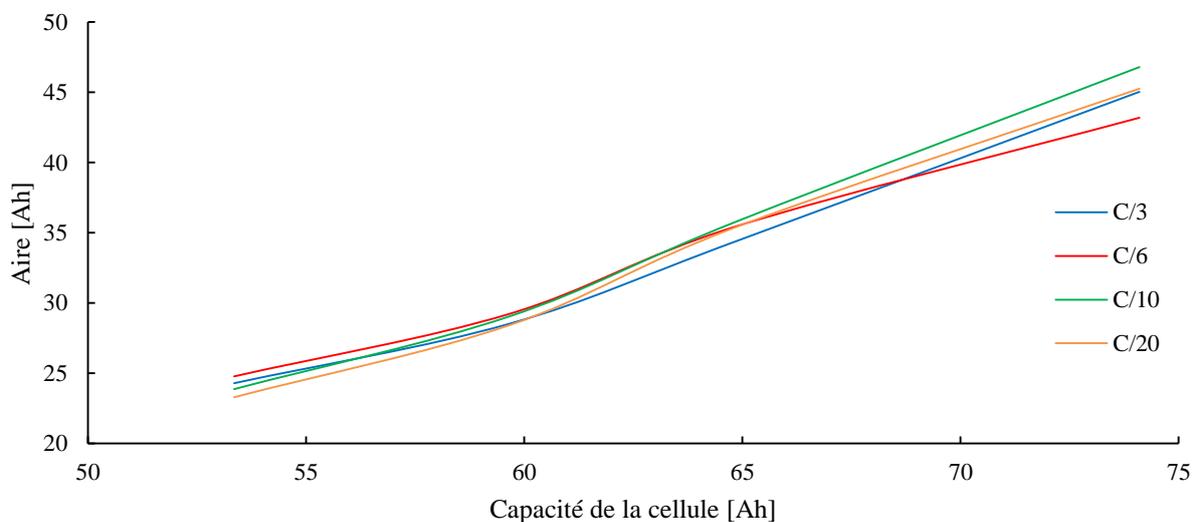


Figure 75 : Evolution de l'aire intégrée en fonction de la capacité réelle de la cellule, pour différents régimes de charge – Cellules LFP2 à 25 °C

En cohérence avec les observations précédentes (Figure 74), il n'y a pas de différence notable entre les courbes donnant la capacité de la cellule à partir de l'aire mesurée suivant le régime de charge. La loi retenue est donc une loi linéaire dont la pente est la moyenne des pentes des quatre droites de régression linéaire de chacune de ces séries de points et l'ordonnée à l'origine est elle aussi la moyenne des quatre ordonnées à l'origine pour chaque régime.

4.2.4.3 Résultats d'estimation du SoH

En utilisant la loi unique précédemment établie et en repartant des aires mesurées sous chaque courbe d'ICA, la capacité de chaque cellule est estimée. Le Tableau 14 résume les erreurs obtenues et compare le cas de lois distinctes pour chaque régime de charge et le cas d'une loi unique. L'erreur est simplement la différence entre le SoH calculé (en %) et le SoH de référence de la cellule (en % lui aussi).

	C/3	C/6	C/10	C/20
Erreur maximale avec la loi dédiée à ce régime	+2.0 %	-1.7 %	+1.5 %	-1.7 %
Erreur maximale avec la loi générique multi régimes	-2.5 %	+2.6 %	+2.4 %	+1.9 %

Tableau 14 : Résultats d'estimation du SoH avec prise en compte du courant de charge, pour les cellules LFP2

Les erreurs obtenues sont légèrement inférieures avec les lois dédiées, mais les résultats restent excellents avec une loi commune à tous les régimes de charge. En conclusion, même si une variation de courant déforme l'ICA, l'utilisation qui en est faite ici permet de s'en affranchir. Une fois de plus, la détection dynamique des bornes d'intégration est capitale. Ce travail sur l'influence du courant n'a malheureusement pas été validé avec des ICA sur des charges partielles, mais il est fortement envisageable que les résultats seront excellents eux aussi, sachant que les charges partielles améliorent la définition des pics par rapport aux charges complètes.

4.2.5 Adaptation de l'estimateur de capacité aux conditions réelles : prise en compte de la température

Les précédentes études de différentes courbes d'ICA ayant été tracées d'après des charges à 50 °C et à 25 °C ont déjà mis en avant le fait que la température influe sur celles-ci, notamment que les températures élevées favorisent la définition des pics (cf. la différence entre les ICA *Figure 64* et *Figure 69*). Afin de quantifier cette influence, la même démarche que pour l'influence du courant a été suivie, à la différence près que l'étude de l'influence de la température est réalisée avec des cycles de charge partielle, donc avec le meilleur algorithme défini à ce stade des travaux.

4.2.5.1 Effet de la température sur l'ICA

De façon analogue aux essais à différents régimes de charge, des courbes d'ICA ont été tracées à quatre températures (5 °C, 10 °C, 20 °C et 40 °C), pour les quatre cellules vieilles LFP2. En dehors de cette gamme de température, la charge est bien souvent interdite par le BMS et/ou le constructeur des cellules, d'où le choix des bornes minimales et maximales respectivement à 5 °C et 40 °C. Les cellules ont été chargées à C/3 et, à chaque nouvelle mesure, ont été maintenues 24 h au repos à la température cible avant de procéder à cette charge. La *Figure 76* représente les ICA obtenues pour la cellule LFP2 à un SoH de 80 %.

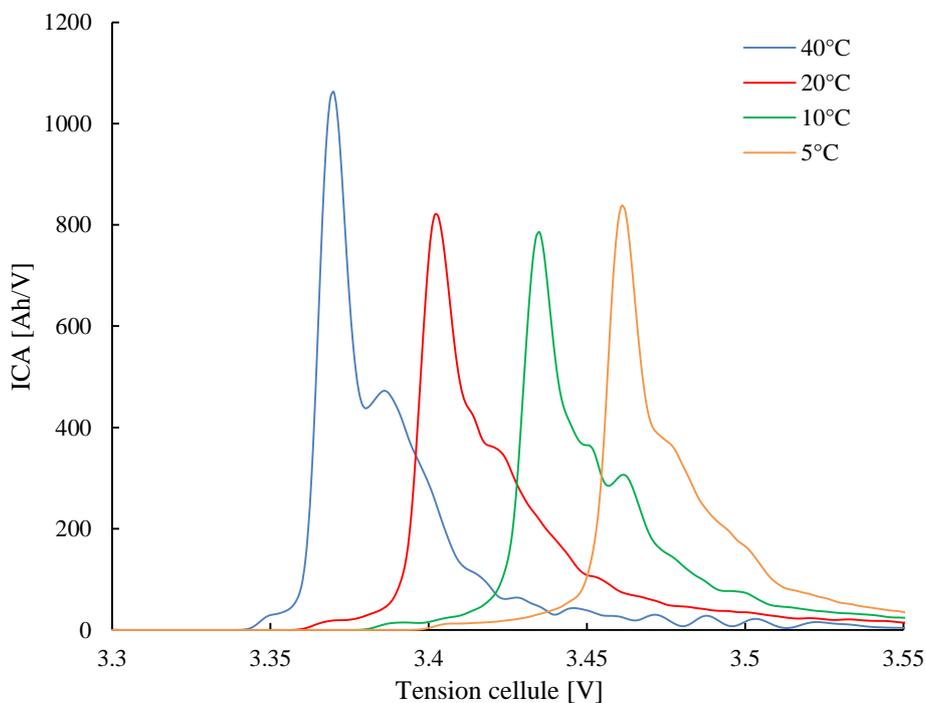


Figure 76 : Influence de la température sur l'ICA – Cellule LFP2 à SoH = 80 % et charge partielle à C/3 (mise en charge à SoC = 30 % et pause de 30 minutes à SoC = 50 %)

Tout comme pour l'influence du courant, l'effet de l'ESR est ici clairement visible. Plus la cellule est froide et l'ESR est grande, plus les courbes d'ICA sont décalées vers les hauts potentiels. Par ailleurs, l'effet de la température sur le pic 3 est confirmé. Alors que ce pic est encore visible à 40 °C, il a pratiquement disparu à 20 °C. Ce phénomène peut ici encore être expliqué par le fait qu'à faible température, la lithiation du graphite est ralentie (la température catalyse la réaction) et donc les phases du graphite et les pics de l'ICA sont moins bien définis. Ce n'est pas un problème avec le nouvel algorithme qui utilise le maximum du pic 2 comme borne d'intégration. Enfin, si pour l'effet du régime de charge les pics s'élargissaient et réduisaient en hauteur, menant à une aire constante au final, ici la déformation est moins quantifiable à l'œil.

4.2.5.2 Modélisation de cet effet

Afin de pouvoir quantifier de façon précise l'influence de la température sur l'aire sous les courbes d'ICA, l'évolution de celle-ci suivant la capacité de la cellule est tracée à différentes températures sur la *Figure 77*.

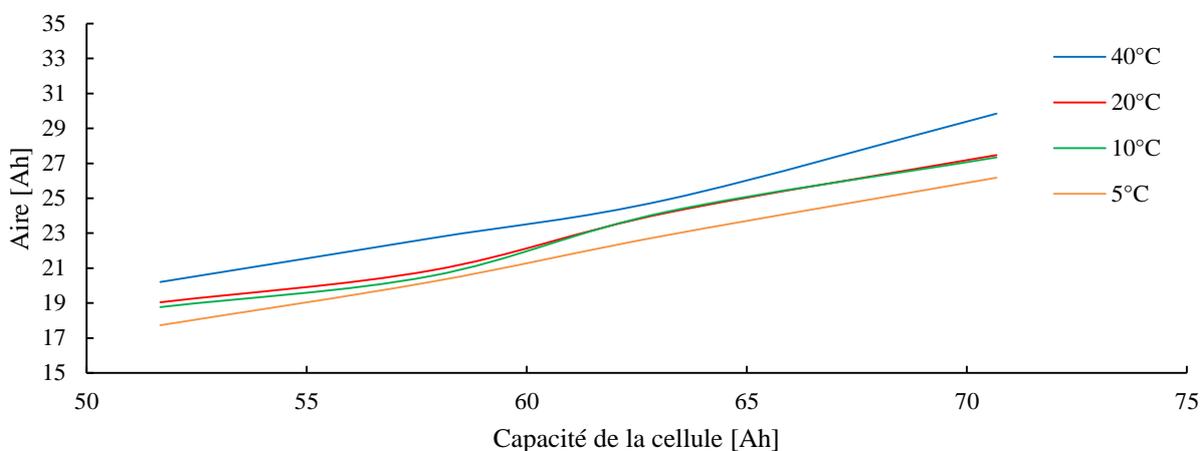


Figure 77 : Evolution de l'aire intégrée en fonction de la capacité réelle de la cellule pour différentes températures – Cellules LFP2 chargées à C/3

Contrairement à l'influence du régime de charge, qui était quasiment nulle concernant la variation de l'aire intégrée, ici, pour chaque cellule, l'aire dépend légèrement de la température. Ainsi, plus la température est élevée, plus l'aire est importante. Cette évolution n'est pas tout à fait linéaire, puisque les courbes à 10 °C et 20 °C sont presque confondues.

La solution retenue est une loi linéaire liant l'aire mesurée à la capacité de la cellule avec une pente fixe et une ordonnée à l'origine évoluant linéairement entre 5 °C et 40 °C (même si cette évolution linéaire est, elle, approximative). Les résultats obtenus avec cette approximation sont tout à fait satisfaisants. Si la linéarisation de l'ordonnée à l'origine suivant la température ne suffisait pas, il serait tout à fait envisageable de la remplacer par une table d'ordonnées à l'origine en fonction de la température et d'utiliser les linéarisations seulement entre deux températures de la table.

4.2.5.3 Résultats d'estimation du SoH

Tout comme pour l'influence du régime de charge, les erreurs d'estimations du SoH obtenues avec l'algorithme précédemment décrit sont calculées et comparées avec les erreurs obtenues en utilisant une loi dédiée à chaque température (*Tableau 15*).

	5 °C	10 °C	20 °C	40 °C
Erreur maximale avec la loi dédiée à cette température	-2.0 %	-2.2 %	-2.2 %	-2.4 %
Erreur maximale avec la loi générique multi températures	-0.7 %	+3.7 %	-2.6 %	3.2 %

Tableau 15 : Résultats d'estimation du SoH avec prise en compte de la température, pour les cellules LFP2

Les erreurs obtenues ici sont également très satisfaisantes. L'erreur maximale avec la loi générique (+3.7 %) est très légèrement supérieure à l'erreur maximale avec les lois dédiées (-2.4 %) mais ces performances restent excellentes. L'approximation linéaire de l'évolution de l'ordonnée à l'origine est ainsi validée.

Il est important de souligner ici que sans charges partielles et sans la considération du maximum du pic 2, les résultats sont inexploitable, le pic 3 devenant invisible à basse température.

4.2.6 Conclusion concernant l'ICA sur les cellules LFP2

A l'issue des travaux présentés ici, différents points majeurs sont à retenir :

- la profondeur de charge agissant de façon majeure sur la forme des courbes d'ICA, il est nécessaire de la prendre en compte via une pause à SoC constant (de l'ordre de 50 %) dans le cycle de charge pour uniformiser les mesures. A cet égard, un SoC de mise en charge variant de 20 % à 40 % est acceptable et la capacité de la cellule est alors déterminée à 4 % près ;
- le début du pic 3 n'est pas l'indicateur le plus pertinent et robuste. L'utilisation du maximum du pic 2 comme borne de début d'intégration est à présent retenue ;
- le courant de charge n'influe pas sur l'aire mesurée sous les courbes d'ICA, sous réserve de bien détecter les bornes d'intégration en dynamique. Un courant variant entre C/20 et C/3 est acceptable ;
- la température de charge influe sur l'aire sous les courbes d'ICA. Une compensation linéaire de celle-ci entre 5 °C et 40 °C est suffisante et permet d'obtenir une estimation de capacité correcte à 4 % près.
- tous ces résultats sont vrais jusqu'à une perte de 30 % de capacité, i.e. une cellule avec un SoH minimum de 70 %. Etant donné que le pic 2 est très bien visible, ces résultats devraient théoriquement pouvoir être étendus à des cellules encore plus vieilles, mais les algorithmes n'ont pas été testés dans de telles conditions. Néanmoins, une perte de capacité de 30 % est déjà très importante pour une application de type VE.

Le prochain paragraphe est consacré à l'application et l'adaptation des algorithmes basés sur l'ICA développés ici aux cellules LFP1.

4.3 Application et adaptation de l'estimateur de SoH basé sur l'ICA aux cellules LFP1

Dans le sous-chapitre précédent, une méthode complète d'estimation du SoH à partir des courbes d'ICA a été proposée pour les cellules LFP2. Ce sous-chapitre reprend cette méthode pour l'appliquer et l'adapter aux cellules LFP1. Les cellules LFP1 sont constituées, tout comme les LFP2, d'une électrode positive au Lithium Fer Phosphate et d'une négative au graphite. Elles ne sont en revanche pas du même constructeur et présentent des densités d'énergies massiques et volumiques supérieures (cf. 2.1.2 *Présentation des cellules utilisées*). Leur capacité nominale reste du même ordre de grandeur (72 Ah pour les LFP1 et 60 Ah pour les LFP2). L'influence de la température est également considérée. Celle du courant ne l'est pas, étant donné qu'il a été démontré sur les cellules LFP2 qu'elle était négligeable.

4.3.1 Application de l'algorithme des charges avec pauses

Des charges avec pause de 30 minutes à un SoC de 50 % ont été réalisées sur les cellules LFP1. La même méthode qu'au paragraphe 4.2.4 *Adaptation de l'estimateur de capacité aux conditions réelles : prise en compte du régime de charge* a été suivie. La Figure 78 ci-dessous représente les résultats obtenus avec l'indicateur 2 précédemment sélectionné, i.e. avec intégration de l'aire à partir du maximum du pic 2.

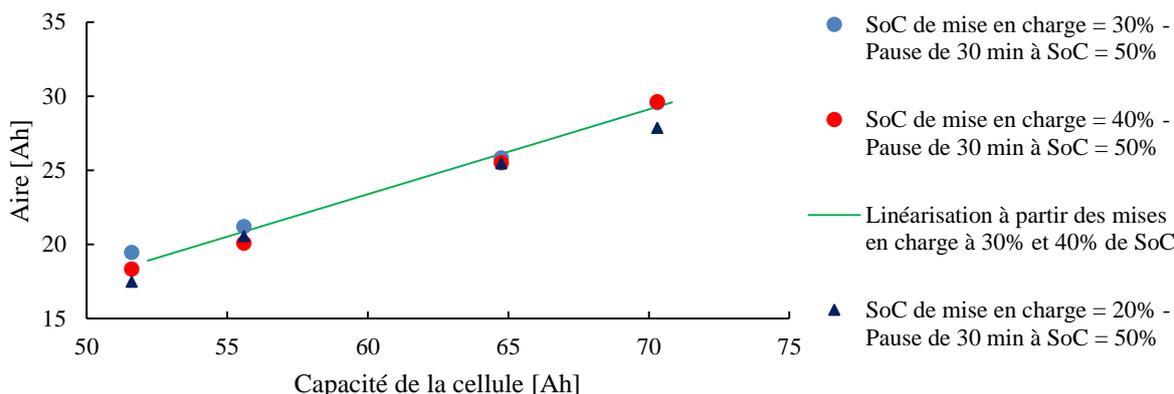


Figure 78 : Aires mesurées avec l'algorithme des charges avec pauses et linéarisation – Cellules LFP1 – Charge à C/3 et 25 °C

L'application directe de la méthode développée sur les cellules LFP2 fournit rapidement de très bons résultats. Cela est en grande partie possible grâce à la détection dynamique des bornes d'intégrations qui rend l'algorithme robuste aux variations d'ESR, qu'elles soient dues à la température ou au vieillissement comme sur la cellule LFP2, ou simplement à un changement de type de cellule, comme sur cette cellule LFP1 d'un autre constructeur. La même zone de travail que pour la cellule précédente est testée : mise en charge depuis un SoC allant de 20 % à 40 % et perte de capacité allant jusqu'à 30 %. L'erreur obtenue est strictement identique au cas précédent, à savoir un SoH estimé à $\pm 4\%$.

4.3.2 Prise en compte de la température

Ici encore, la même démarche que pour les cellules LFP2 est suivie afin d'étudier l'influence de la température sur l'ICA. Des cycles de charge avec pause de 30 minutes à 50 % de SoC (mise en charge à 30 % de SoC) sont effectués à 40 °C, 20 °C et 5 °C, sur des cellules à 100 %, 90 % et 70 % de SoH (les mesures à 10 °C et 80 % de SoH sont omises afin de réduire le temps nécessaire, très important sur ces essais en température nécessitant 24 heures de repos à chaque changement de température). La Figure 79 montre l'évolution de l'aire intégrée sous les courbes d'ICA en fonction de la capacité résiduelle de la cellule et suivant la température.

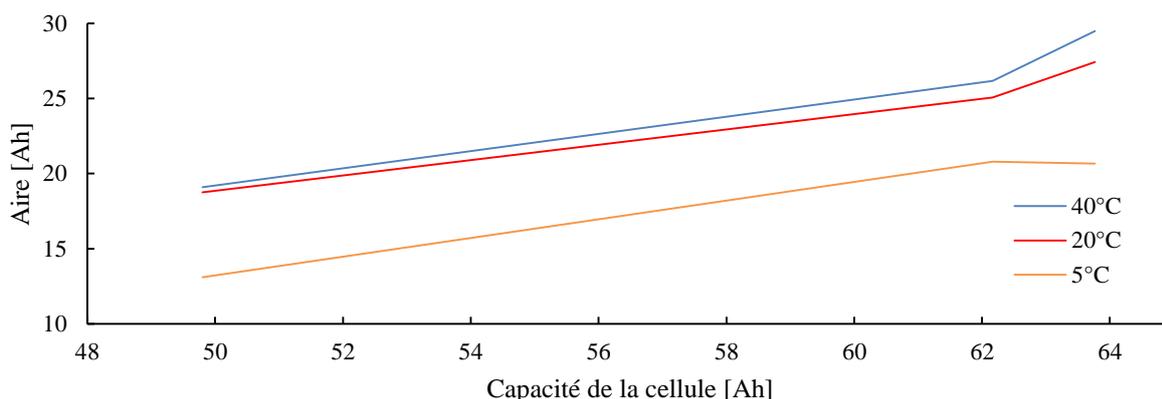


Figure 79 : Evolution de l'aire intégrée en fonction de la capacité réelle de la cellule, pour différentes températures – Cellules LFP1 chargées à C/3 (mise en charge à SoC = 30 % et pause 30 minutes à SoC = 50 %)

Tout comme pour les cellules LFP2 (cf. Figure 77), il semble possible d'utiliser une loi avec une pente fixe quelle que soit la température et une ordonnée à l'origine variable. Dans le cas précédent, une ordonnée à l'origine évoluant linéairement entre 5 °C et 40 °C s'est montré suffisante. Ici, la cellule se comporte moins bien à basse température et la dégradation de ses performances est importante à 5 °C. Une évolution linéaire

de l'ordonnée à l'origine mène donc, à 20 °C par exemple, à une droite trop basse et ainsi à une erreur importante (9 % d'erreur sur l'estimation du SoH). La solution déjà précédemment envisagée est ainsi testée. Elle consiste à utiliser une évolution de l'ordonnée à l'origine linéarisée par morceaux, i.e. une matrice fournissant l'ordonnée à l'origine pour certaines températures et une linéarisation entre deux entrées de cette matrice. La Figure 80 représente les droites ainsi obtenues pour la cellule LFP1. La pente unique retenue pour ces droites est une moyenne des pentes des droites de régression linéaires individuelles de chaque série.

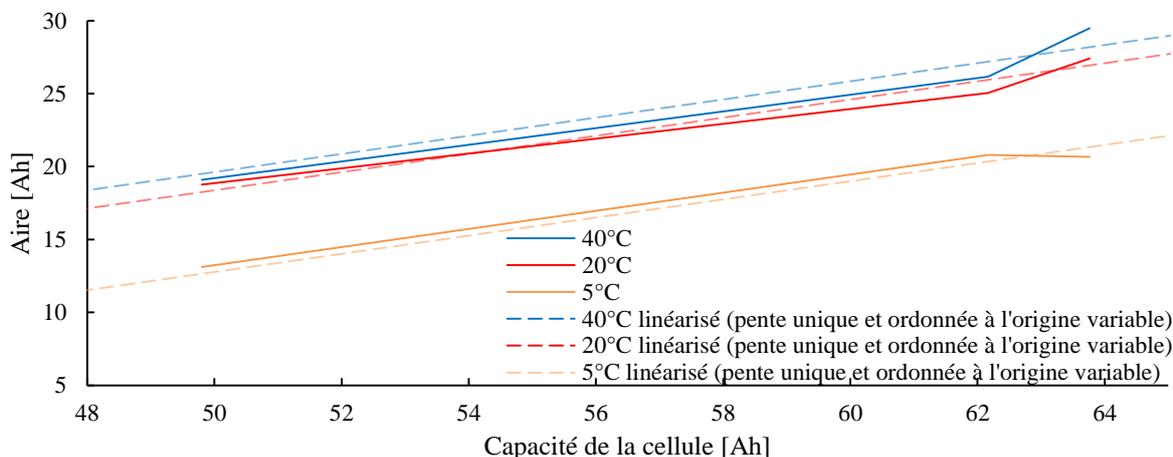


Figure 80 : Evolution de l'aire intégrée en fonction de la capacité réelle de la cellule, pour différentes températures et linéarisation de ces lois – Cellules LFP1 chargées à C/3 (mise en charge à SoC = 30 % et pause 30 minutes à SoC = 50 %)

L'utilisation d'une pente unique est ainsi cohérente. Les erreurs d'estimation du SoH, avec cette pente et une ordonnée à l'origine linéarisée par morceaux, sont résumées dans le Tableau 16.

	5 °C	20 °C	40 °C
Erreur maximale avec la loi générique multi températures	-1.7 %	-2.3 %	+3.3 %

Tableau 16 : Résultats d'estimation du SoH avec prise en compte de la température, pour les cellules LFP1

Cette solution est ainsi tout à fait viable. La nécessité d'une matrice pour l'ordonnée à l'origine en fonction de la température n'est pas un problème. L'excursion de température autorisée pour la charge étant relativement réduite (+5 °C à +40 °C), cette matrice restera une liste de quelques points. Il faudrait par ailleurs faire d'autres mesures à des températures comprises entre +5 °C et +20 °C pour trouver le point auquel l'ordonnée à l'origine ne suit plus une évolution linéaire et ainsi fiabiliser l'algorithme à ces températures.

4.3.3 Etude d'une loi commune aux cellules LFP1 et LFP2

L'application de la méthode développée sur les cellules LFP2 aux cellules LFP1, moyennant une calibration simple de celle-ci fournit de très bons résultats d'estimation du SoH. Il serait intéressant d'étudier la possibilité d'avoir une calibration générique à ces deux cellules et ainsi d'envisager la détermination du SoH sur de nouvelles cellules LFP sans avoir besoin de calibrer l'algorithme. Cette phase de calibration nécessitant l'usage de cellules vieillies, il faut passer par une étape de vieillissement accéléré relativement longue. Sa suppression serait une réelle progression. De plus, l'aire sous la courbe d'ICA étant liée physiquement à la capacité chargée entre les bornes d'intégration (cf. équation 34), il semble logique de pouvoir obtenir une calibration universelle tant que la chimie de la cellule reste la même.

4.3.3.1 Observations et résultats à 25 °C

La Figure 81 regroupe les Figure 72 (LFP2) et Figure 78 (LFP1), avec une droite de linéarisation calculée à partir des points des deux cellules regroupés.

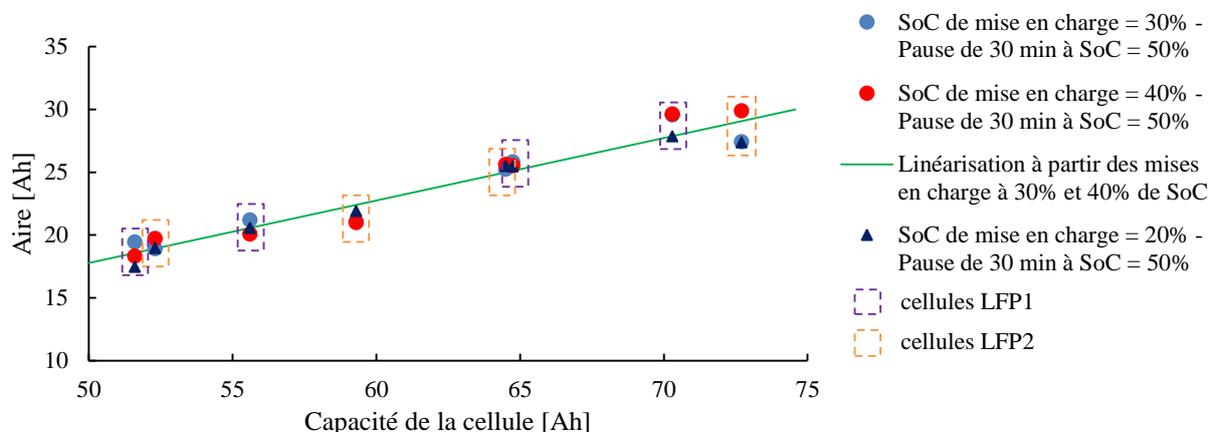


Figure 81 : Aires mesurées avec l'algorithme des charges avec pauses et linéarisation – Cellules LFP1 et LFP2 – Charge à C/3 et 25 °C (mise en charge à SoC = 30 % et pause 30 minutes à SoC = 50 %)

Il s'avère alors que la loi liant l'aire mesurée sous les courbes d'ICA à la capacité de la cellule est fortement semblable pour les deux cellules et qu'une linéarisation commune à celles-ci est tout à fait possible. Cette observation est en accord avec le résultat escompté présenté en introduction de ce paragraphe, résultat permis par la signification physique de l'indicateur utilisé ici.

Les résultats d'estimation du SoH passent alors de $\pm 4\%$ avec une loi par type de cellule à $\pm 5\%$ d'erreur avec cette loi commune. Ce résultat est très encourageant et laisse espérer une bonne robustesse de la loi déterminée aux éventuelles disparités de fabrication chez un constructeur donné (puisque deux cellules de deux constructeurs totalement différents peuvent être régies par une loi identique).

4.3.3.2 Prise en compte de la température

Le même principe de regroupement des mesures des cellules LFP1 et LFP2 sur une même courbe en vue d'une linéarisation commune a été appliqué aux températures 5 °C, 20 °C et 40 °C. Ensuite, la même méthode que celle développée au paragraphe 4.3.2 *Prise en compte de la température* est utilisée. Une pente fixe et une ordonnée à l'origine linéarisée par morceaux suivant la température sont déterminées. L'erreur obtenue est cette fois-ci plus importante et atteint $\pm 7\%$. Il a déjà été soulevé (cf. 4.3.2 *Prise en compte de la température*) le fait que le comportement en température des cellules LFP1 et LFP2 est différent. Il n'est donc pas étonnant qu'une tentative de regroupement des deux types de cellule soit délicate.

Néanmoins, il n'est pas nécessairement utile d'avoir une loi commune aux deux cellules quant à l'influence de la température. En effet, la calibration du comportement d'un type de cellule donné suivant la température peut se faire avec quelques cycles thermiques et ne nécessite pas de vieillissement accéléré. Il est alors aisément envisageable de calibrer l'algorithme sur une nouvelle cellule pour augmenter en précision.

Il est à présent possible de déterminer le SoH d'une cellule LFP, quel que soit son modèle, avec un algorithme unique, à la calibration de l'influence de la température près. Ce résultat est extrêmement intéressant et ouvre les portes d'une utilisation d'un algorithme d'estimation du SoH générique dans des BMS dédiés aux cellules LFP. Le prochain paragraphe présente une utilisation possible de l'ICA sur les cellules LMO. La chimie n'étant plus la même, les modifications nécessaires par rapport à l'algorithme dédié aux cellules LFP sont conséquentes.

4.4 Application et adaptation de l'estimateur de SoH basé sur l'ICA aux cellules LMO1

Les résultats obtenus avec l'ICA pour les cellules LFP étant très prometteurs, et cet outil semblant particulièrement robuste, il est intéressant de l'appliquer aux cellules LMO, même si une méthode d'estimation du SoH pour ces cellules est déjà disponible (cf. 3.2 *Compteur coulométrique partiel*).

4.4.1 Bibliographie

La majorité des publications concernant l'ICA traitent de cellules LFP, probablement parce que cette méthode est tout particulièrement adaptée au caractère très plat de leurs courbes de potentiel. Quelques auteurs néanmoins proposent une étude des cellules LMO basée sur l'ICA. Contrairement aux cellules LFP, la courbe de potentiel vs Li/Li^+ de l'électrode positive au LMO (cf. *Figure 49*) n'est pas plate suivant l'état de charge. Il en résulte donc que les pics observés sur l'ICA ne sont pas uniquement l'image de la forme de la courbe de potentiel de l'électrode négative au carbone. Han et al. [67] ont effectué l'ICA d'une électrode positive au LMO par rapport à une électrode négative au lithium pur. La courbe obtenue ne contient donc que les pics liés à cette électrode positive (*Figure 82*).

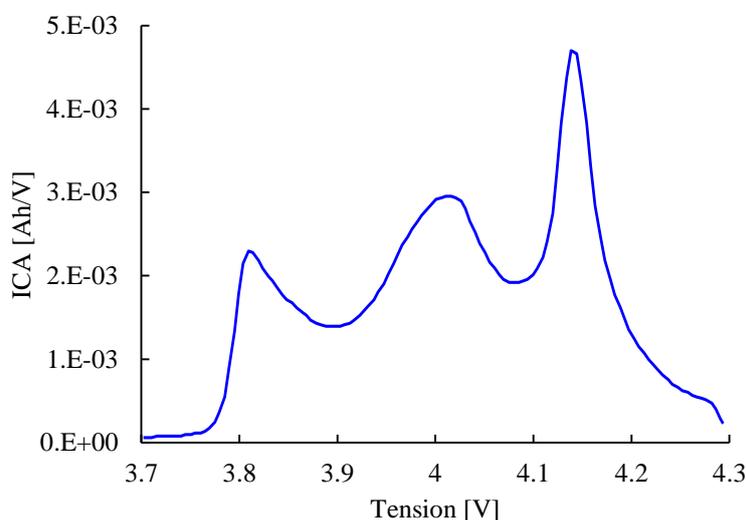


Figure 82 : Courbe d'ICA d'une cellule avec une électrode positive LMO et une négative au lithium [67]

L'électrode étudiée laisse ainsi apparaître trois pics et non deux, contrairement à ce que les deux phases du LMO laissent penser [69]. Les auteurs expliquent qu'il s'agit d'une électrode LMO extraite d'une cellule commerciale et que ces dernières sont constituées d'un mélange de LMO pure avec d'autres composés (du LCO est supposé). Dubarry et al. [18] proposent également une autre étude par ICA d'une cellule à l'électrode positive composée de plusieurs matériaux ($\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2 + \text{LiMn}_2\text{O}_4$) et obtiennent eux aussi une ICA très complexe, avec les pics dus à cette électrode positive convolués à ceux dus à l'électrode négative au graphite.

En conclusion de cette recherche bibliographique, contrairement aux cellules LFP, il n'y a que rarement des cellules au LMO pur. Les ICA sont alors très riches et plus diversifiées que pour le LFP. Leur exploitation est ainsi plus complexe et une calibration générique aux cellules LMO ne sera certainement pas possible.

4.4.2 Observation de l'ICA des cellules LMO1

La *Figure 83* présente l'ICA d'une cellule LMO1 neuve, chargée à C/3. L'allure générale de l'ICA correspond à celle rencontrée par Han et al. [67] pour l'ICA d'une électrode LMO isolée (*Figure 82*), avec trois pics principaux (ici, l'EoC étant fixée à 4.1 V, le dernier pic est tronqué). La présence d'un troisième pic confirme par ailleurs le fait que l'électrode positive de la cellule LMO1 ne soit pas du LMO pur. De plus, la convolution

des pics des électrodes négative et positive se traduit comme attendu par des pics supplémentaires superposés aux pics principaux. L'analyse de la structure de la cellule LMO1 n'étant pas le sujet de ce travail, il n'a pas été fait de décomposition détaillée de cette ICA. Le constructeur de la cellule ne précise par ailleurs pas la composition exacte de l'électrode positive.

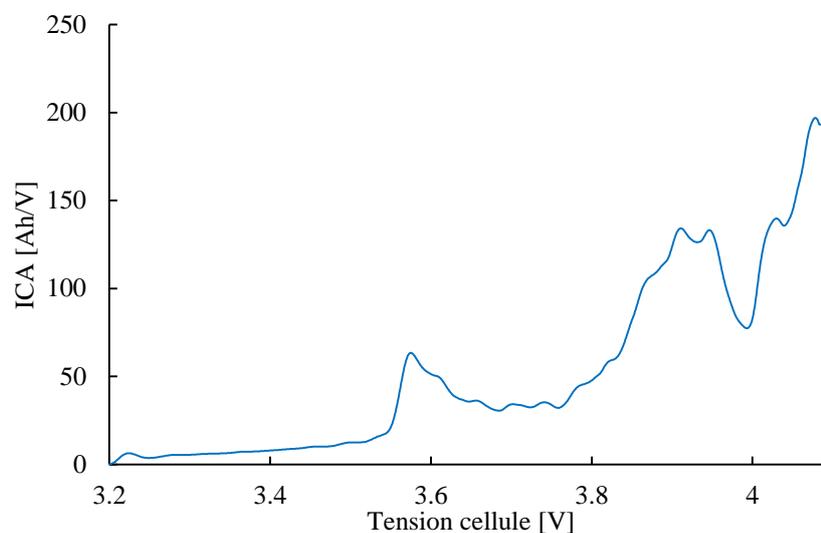


Figure 83 : ICA d'une cellule LMO1 durant un cycle de vieillissement accéléré - Charge à C/3 - 50 °C

4.4.3 Utilisation de l'ICA comme estimateur du SoH

De manière similaire à la démarche suivie sur les cellules LFP, les courbes d'ICA sont dans un premier temps tracées pour les cycles de vieillissement accéléré à 50 °C afin de déterminer un indicateur possible. Ensuite, d'autres mesures sont réalisées sur les cellules vieilles.

4.4.3.1 Intégration de l'aire sous l'ICA

En première approche, la méthode développée pour les cellules LFP a été appliquée sur les LMO. L'intégration de l'aire sous une portion des courbes d'ICA a été faite sur différentes cellules à différents états de vieillissement. La détection des bornes d'intégration est bien sûre intégrée. Les bornes choisies sont le minimum local vers 4 V (cf. Figure 83) pour la limite supérieure, et une borne inférieure prise à une distance fixe de celle-ci, vers les potentiels plus faibles. Les premiers résultats sont surprenants. En effet, plus la cellule vieillit, plus l'aire intégrée sous sa courbe d'ICA augmente, pour une largeur d'intégration fixe. Cette observation va à l'encontre de la logique développée sur les cellules LFP selon laquelle la capacité chargée entre deux tensions est à l'image de la capacité de la cellule.

Pour expliquer le phénomène observé ici, il faut considérer la déformation de la courbe de potentiel de la cellule LMO au cours de son vieillissement, due au décalage des électrodes (cf. 3.2.3.2 *Explications théoriques de la déformation de la courbe OCV*). Cette déformation mène à un aplatissement de la courbe de potentiel de la cellule au fur et à mesure de sa perte de capacité (cf. Figure 46). Ainsi, pour un delta de tension donné, plus d'ampères-heures sont nécessaires pour couvrir la largeur de l'intervalle de tension. Il n'est donc pas possible d'associer l'image de la capacité de la cellule à la quantité de charge entre deux tensions. Pour les cellules LFP, ce décalage des électrodes ne mène pas à une variation de pente du potentiel global, étant donné que le potentiel du LFP vs Li/Li⁺ est totalement plat entre 5 % et 95 % de SoC. Le décalage a cependant bien lieu (cf. Figure 65). Ainsi, la théorie avancée quant à l'association de l'aire sous les courbes d'ICA du LFP à la capacité résiduelle de la cellule n'est pas remise en cause.

Ce phénomène rend délicate l'utilisation de la variation de l'aire sous les courbes d'ICA comme indicateur de sa capacité résiduelle. De plus, les premiers essais ont mené à une capacité estimée peu précise, ainsi

qu'à la mise en avant de difficultés d'implémentation en pratique. Il faut par exemple un SoC de mise en charge inférieur à 30 % pour être capable de mesurer une aire permettant d'estimer le SoH.

4.4.3.2 Recherche d'un nouvel estimateur de capacité basé sur l'ICA

Il n'est donc plus possible de lier l'aire sous l'ICA à la capacité de la cellule à cause du décalage des électrodes et de la pente du potentiel du LMO vs Li/Li⁺. De plus, ce même décalage a dû être compensé pour l'application de l'algorithme du compteur coulométrique partiel (3.2.4 Recherche d'un algorithme robuste aux variations de la courbe OCV). Il semble donc intéressant d'essayer d'exploiter ledit décalage comme indicateur à proprement parler du vieillissement. Il est acquis qu'une perte de lithium actif (LLI) est à l'origine de ce décalage [11]. Ainsi, l'observation du décalage des électrodes est pertinente puisqu'il est directement lié au vieillissement des cellules. La Figure 84 ci-dessous représente des courbes de charge de cellules à différents états de vieillissement.

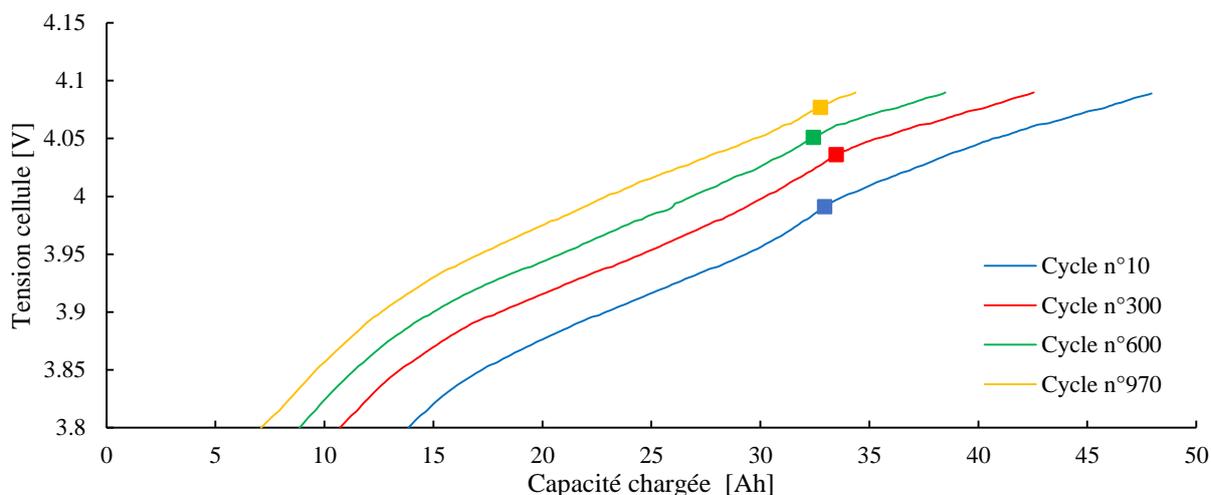


Figure 84 : Courbes de charge à différents cycles de vieillissement accéléré (zoom) – Cellules LMO1 - Charge à C/3 – 50 °C

Le carré de couleur représente le point auquel le changement de phase du LMO a lieu (4.1 V vs Li/Li⁺) et correspond sur la courbe de tension à un changement de pente. Il est clair que ce point se décale vers les potentiels plus haut avec le vieillissement et que, la tension d'EoC étant fixée à 4.1 V quel que soit l'âge de la cellule, plus celle-ci vieillit plus le nombre d'ampères-heures chargés entre ce point et la fin de charge est petit. Ce décalage est ici observé pour une température de 50 °C, mais il l'avait déjà été sur les courbes OCV tracées à 25 °C (Figure 46). Il est donc choisi d'étudier cette distance pour essayer de remonter au SoH de la cellule. Ce point étant matérialisé par un changement de pente, l'ICA devrait permettre de le localiser. La Figure 85 représente les ICA des quatre courbes précédentes avec la localisation du point recherché.

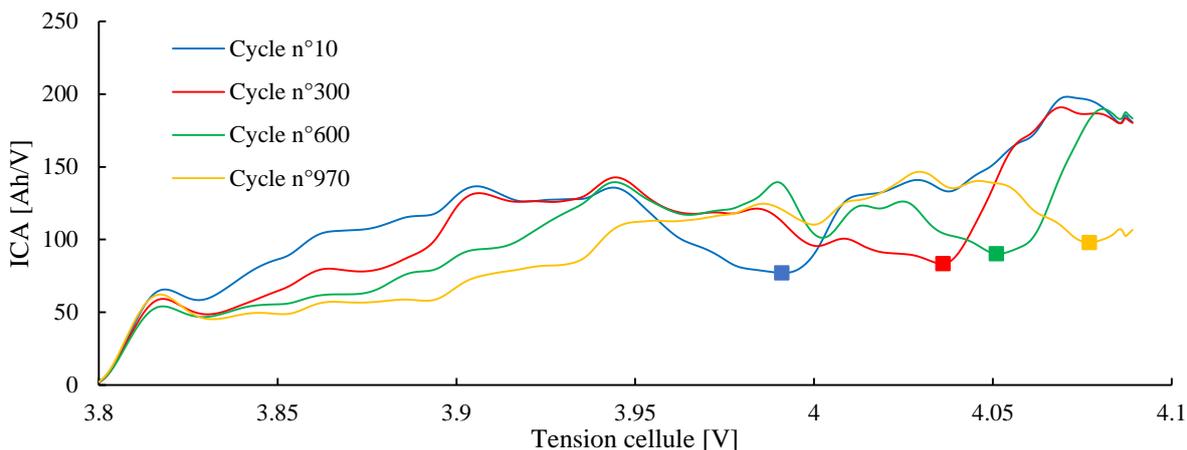


Figure 85 : ICA partielles à différents cycles de vieillissement accéléré – Cellules LMO1- Charge à C/3 - 50 °C

Comme attendu, le point recherché correspond bien à un minimum local de l'ICA. Il est donc facile de mettre au point un algorithme pour le détecter. Ce point a de plus l'avantage de correspondre à un état de charge supérieur à 65 % dans le pire des cas, i.e. pour une cellule neuve. Il est ainsi très souvent atteint avec l'utilisation classique d'un VE. Il a donc été choisi de tracer, pour tous les cycles de vieillissement accéléré, la capacité chargée entre ce point et l'EoC. La Figure 86 représente l'évolution de cet indicateur au cours du vieillissement.

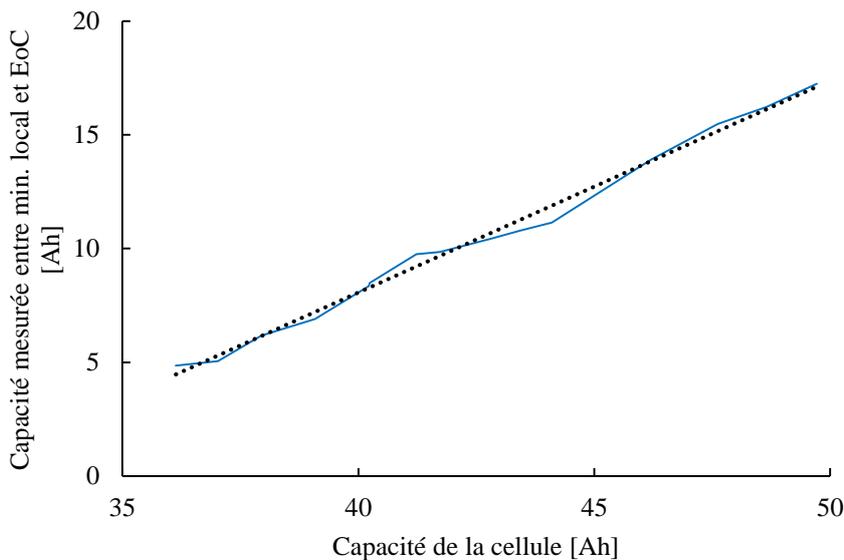


Figure 86 : Evolution de la capacité mesurée entre le changement de phase du LMO (= minimum local de l'ICA) et la fin de charge - Cellules LMO1 - Charge à C/3 - 50 °C

La droite en pointillés noirs est uniquement une aide visuelle pour juger de la linéarité.

L'indicateur choisi représente de façon totalement linéaire la capacité de la cellule. Il devrait donc permettre une estimation précise du SoH.

4.4.3.3 Résultats sur les cycles à 100 % de DoD et à 50 °C

L'erreur obtenue avec le nouvel indicateur utilisé pour calculer la capacité de la cellule à partir de la mesure de la capacité chargée entre le minimum local de l'ICA représenté Figure 85 d'une part, et la tension de fin de charge (fixée à 4.1 V quel que soit l'état de vieillissement de la cellule) d'autre part est de 2 %. Ce résultat

excellent est très encourageant et dépasse largement les résultats des autres méthodes précédemment testées.

Ces précisions sont obtenues sur des cycles de charge avec une DoD de 100 %. La suite logique de la démarche est d'appliquer cette méthode sur des cycles de charge partielle, avec des cellules à un SoC différent de 0 % lors de la mise en charge. L'expérience de l'ICA sur le LFP montre qu'il faut faire une pause durant la charge afin d'uniformiser l'état de la cellule et d'obtenir un indicateur indépendant de l'historique de celle-ci. Le prochain paragraphe est consacré à cette expérience.

4.4.3.4 Résultats sur des cycles de charge partiels

Le minimum local de l'ICA apparaissant au-delà de 65 %, des charges avec pause de 30 minutes à 50 % de SoC et à 60 % de SoC sont effectuées. La Figure 87 représente les ICA tracées pour trois charges pour une cellule à 90 % de SoH.

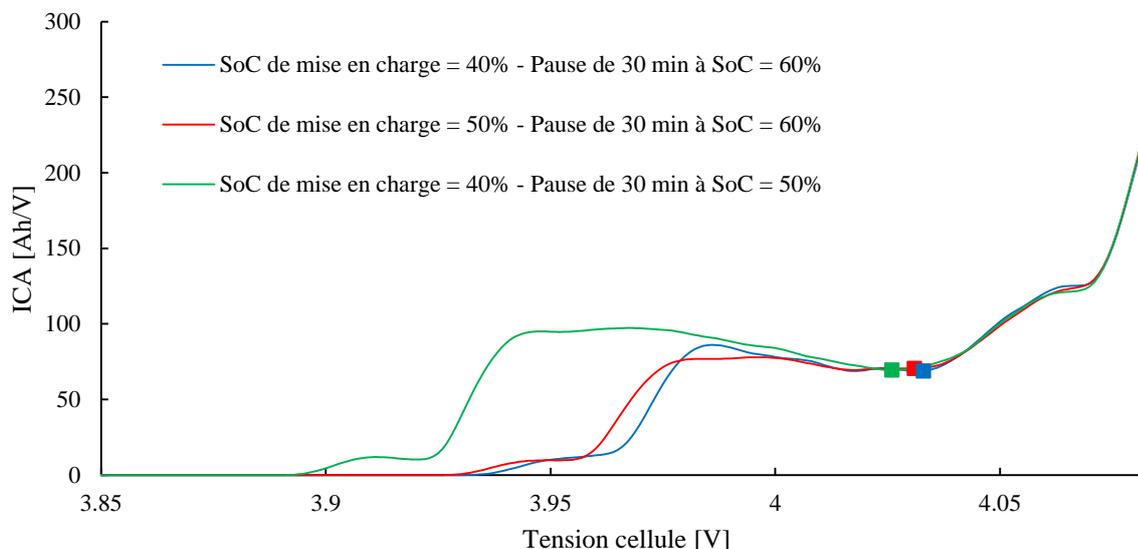


Figure 87 : ICA sur charges partielles avec différents SoC de pause et différents SoC de mise en charge – Cellule LMO1 SoH = 90 % - Charge à C/3 – 25 °C

Les carrés représentent les minima locaux détectés par l'algorithme. Grâce à la pause d'uniformisation, les courbes sont extrêmement proches malgré l'écart dans le SoC de mise en charge. Un décalage de 10 % de la pause est également tolérable.

La Figure 88 représente la capacité mesurée entre le minimum local détecté sur l'ICA et l'EoC, sur chaque cellule vieillie (i.e. un SoH allant de 100 % à 70 %). Une droite de linéarisation est établie à partir des charges partielles avec une pause à 60 % de SoC. L'erreur d'estimation du SoH obtenue en utilisant cette droite est de ± 6 % sur l'ensemble de la gamme et ± 4 % si on omet la cellule à 70 % de SoH.

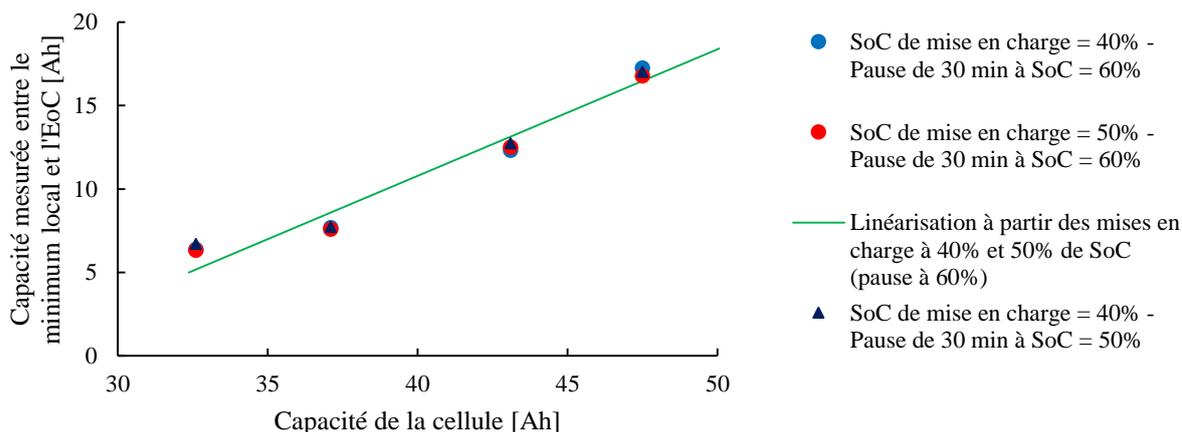


Figure 88 : Capacités mesurées entre le minimum local des ICA et l'EoC - Cellules LM01 - Charge à C/3 et 25 °C

4.4.3.5 Conclusion et comparaison de l'ICA avec la méthode du compteur coulométrique partiel

L'ICA fournit donc une seconde méthode d'évaluation du SoH pour les cellules LMO. Le compteur coulométrique partiel estime la capacité résiduelle de la cellule à 4 % près. Cependant, la cellule à 70 % de SoH n'avait pas été prise en compte pour cette méthode. Dans ces conditions, l'ICA ici présentée fournit également une estimation à 4 % près.

Les deux méthodes nécessitent des pauses durant la charge, avec un léger avantage pour le compteur coulométrique partiel (2*10 minutes contre 30 minutes pour l'ICA). De plus, l'ICA semble plus robuste que l'autre méthode qui est tributaire de la précision à laquelle la tension après pause de 3.99 V est atteinte. Enfin, l'ICA permet d'estimer le SoH de toutes les cellules d'un pack, alors que la méthode du compteur coulométrique ne garantit que le calcul du SoH de la cellule la plus faible du pack (cf. 3.2.5 Recherche d'un algorithme fonctionnel sur un pack batterie complet).

Il faut également rappeler que l'ICA utilisée ici fonctionne parce que la perte de capacité est attribuée à une perte de lithium actif (LLI), qui provoque un décalage des électrodes. Cependant, dans le cas d'une perte de matière active (LAM), le comportement est inconnu. Les prises en compte de la température et l'influence du courant restent également à étudier sur les cellules LMO pour un estimateur basé sur l'ICA.

4.5 Conclusion à propos de l'ICA

L'analyse incrémentale de la capacité s'est avérée être un outil très puissant et surtout tout à fait adapté à une utilisation en embarqué, à condition de compenser les différents mécanismes influant sur la courbe de potentiel de la cellule (température, régime de charge et profondeur de décharge). L'utilisation des courbes d'ICA est différente d'une chimie à l'autre, mais il a été démontré ici qu'une loi commune pour plusieurs types de cellule d'une même chimie était possible et qu'une adaptation à une nouvelle chimie était également faisable moyennant une redéfinition de l'indicateur utilisé, mais toujours avec le même algorithme de base pour calculer la courbe d'ICA.

Conclusion générale

Le besoin à l'origine de ces trois années de recherches, exprimé par EVE System, était de pouvoir aller plus loin dans la gestion de cellules lithium et ainsi de perfectionner les BMS déjà développés, capables d'assurer la sécurité de l'utilisateur et d'opérer un suivi simple de la batterie (calcul du SoC, maintien de la cellule dans sa plage de fonctionnement nominale, équilibrage d'un pack, etc.). Pour approfondir la gestion de ces cellules, il était nécessaire d'apporter un regard électrochimique au sujet, et non plus uniquement électrique. La problématique de départ était ainsi d'être capable de comprendre les mécanismes de vieillissement d'une batterie lithium-ion pour pouvoir fournir un indicateur fiable de son état de santé. Cette conclusion générale revient sur la démarche suivie et sur les différents résultats obtenus. Les perspectives pour la suite des travaux sont également exposées.

Les accumulateurs au lithium ont premièrement été présentés en détails (constitution, fonctionnement, variantes) et le choix de deux chimies a été fait. Le Lithium Fer Phosphate a été retenu pour sa grande stabilité et son coût modéré, le rendant tout particulièrement adapté aux applications industrielles lourdes. Il est par ailleurs présent dans une très grande majorité des projets de l'entreprise. Le Lithium Manganèse Oxyde a également été choisi pour ses bonnes performances (densités énergétiques massiques et volumiques) et sa sécurité intrinsèque également élevée. Cette technologie est plus adaptée aux voitures et utilitaires électriques que le LFP, réservé aux véhicules plus lourds.

Une revue complète des différents mécanismes de vieillissement affectant les accumulateurs au lithium a ensuite été présentée. Il faut retenir que les principaux facteurs de vieillissement (i.e. menant à une perte de capacité ou une augmentation de la résistance série) sont un SoC élevé, un courant de charge ou de décharge important, une forte température et une profondeur de décharge importante. Le mécanisme de vieillissement sans doute prépondérant dans la plupart des cas est constitué par la formation et la reformation de la couche de SEI à l'électrode négative. Nous savons également à présent qu'il faut distinguer la perte de capacité par perte de matière active (LAM) ou par perte de lithium cyclable (LLI).

Un tour d'horizon des méthodes existantes d'estimation de l'état de santé d'une batterie lithium a également été proposé. Elles peuvent utiliser un modèle équivalent (plus ou moins complexe) de la cellule (mesure de la résistance série, spectroscopie d'impédance, estimation dynamique des paramètres électriques du modèle, estimation dynamique des paramètres mathématiques de la courbe de charge) ou bien utiliser directement le comportement de la cellule, sans modèle équivalent (compteur coulométrique, ICA, DVA). Ces méthodes sont encore rarement appliquées en ligne et nécessitent bien souvent des conditions difficilement atteignables sur un véhicule (cycle de charge/décharge complet, instrumentation lourde, température invariante, puissance de calcul élevée, etc.).

A la suite de cette revue bibliographique, trois voies de recherches ont été retenues : l'ICA pour permettre de palier le caractère très plat de la courbe de potentiel de la chimie LFP, le compteur coulométrique partiel pour au contraire tirer parti de la courbe de potentiel pentue de la chimie LMO et la modélisation mathématique de la courbe de charge. Une quatrième méthode, basée sur l'analyse du coude de fin de charge des cellules de chimie LFP, a été explorée au cours des travaux, mais n'est pas issue de la littérature. Afin d'éprouver ces méthodes et de faire avancer les recherches, il était alors nécessaire d'avoir des échantillons vieillis des cellules étudiées. Une phase importante de ces travaux de thèse a ainsi été consacrée au vieillissement accéléré de cellules afin de tester et faire évoluer les différentes méthodes d'estimation du SoH en se basant sur les échantillons vieillis obtenus.

Trois types de cellules ont été retenus pour subir des vieillissements accélérés et participer ensuite aux recherches d'algorithmes d'estimation du SoH : la cellule LFP1, choisie par EVE System pour les applications utilisant la chimie LFP ; la cellule LFP2, d'un autre constructeur, pour avoir un point de comparaison avec la première ; et la cellule LMO1 pour représenter la chimie LMO, retenue pour les applications voitures et utilitaires. Les vieillissements accélérés ont été conduits à 50 °C. Des vieillissements par cyclage (suivant un profil de courant représentatif d'un véhicule électrique), puis calendaire ont été effectués. Pour la cellule LFP1, des vieillissements additionnels non accélérés, à 25 °C, ont également été réalisés. Cette phase de

vieillessement accéléré représente une partie importante des travaux, tant d'un point de vue de l'intérêt scientifique que du temps qui lui a été consacré. Elle avait été préparée avec soin pour obtenir des résultats les plus rigoureux possibles. Pour chacun des trois types de cellule retenus, six cellules ont été vieilleses et une conservée neuve, menant à une cellule à 100 % de SoH, trois cellules respectivement à 90 %, 80 % et 70 % de SoH vieilleses en cyclage, et trois cellules respectivement à 90 %, 80 % et 80 % de SoH vieilleses en calendaire (la perte de capacité étant plus lente en calendaire, la cellule à 70 % n'est pas encore disponible lors de la rédaction de ce manuscrit). Le vieillissement accéléré de chaque groupe de trois cellules a duré entre 6 et 12 mois pour le cyclage et jusqu'à 15 mois pour le calendaire.

En utilisant ces échantillons vieillis, les différentes possibilités retenues pour estimer le SoH à l'issue de la phase bibliographique ont été explorées. Le compteur coulométrique partiel a donc été appliqué aux cellules LMO. Cette méthode consiste à compter les ampères-heures entre deux tensions OCV et à définir le SoH comme le rapport du nombre d'ampères-heures comptés au cycle considéré et du nombre d'ampères-heures chargés entre ces deux mêmes tensions lorsque la batterie était neuve. Elle nécessite donc que la courbe OCV de la chimie considérée soit représentative de son état de charge. Pour cette raison, elle n'est pas adaptée à la chimie LFP. Les résultats obtenus dans un premier temps avec cette méthode ont été très décevants. Une analyse approfondie a montré que la courbe OCV de la cellule se déformait en fonction du vieillissement, déformation due au décalage des fenêtres de potentiel des électrodes. Deux points invariants sur cette courbe $OCV = f(SoC)$ ont néanmoins été identifiés : la fin de charge (SoC = 100 % pour OCV = 4.1 V) et un point déterminé expérimentalement à une tension OCV autour de 3.985 V. En choisissant ces deux tensions comme bornes pour le compteur coulométrique partiel, la méthode se montre bien plus performante. Il a donc fallu trouver un moyen d'atteindre de façon fiable la tension OCV de 3.985 V, i.e. de déclencher une pause durant la charge au moment opportun pour obtenir une tension OCV après relaxation la plus proche possible de 3.985 V. La méthode retenue est une première pause pour permettre la mesure de l'impédance série de la cellule dans les conditions actuelles, puis une reprise de la charge et le déclenchement d'une deuxième pause lorsque la tension sous courant atteint la tension OCV souhaitée plus la chute de tension estimée dans l'impédance série précédemment mesurée. En utilisant cette méthode, il est alors possible d'estimer la capacité résiduelle d'une cellule LMO à 4 % près.

Une deuxième méthode a ensuite été testée pour estimer le SoH des cellules LFP. Elle consiste à identifier les paramètres d'une équation mathématique définissant la courbe de la tension de la cellule en fonction du temps. Un des paramètres de cette équation est l'image du SoH de la cellule. Les divers essais ont montré que cette méthode fonctionne sur une courbe de charge complète mais pas sur une charge partielle. Cette méthode n'est donc pas applicable en conditions réelles d'utilisation d'un véhicule électrique. De plus, l'identification en ligne des paramètres de l'équation risque de nécessiter une puissance de calcul importante.

Une troisième méthode basée sur l'allure de la courbe de charge a ensuite été testée. Il s'agit d'étudier la raideur du coude de fin de charge pour les cellules LFP. Cette raideur est caractérisée par la dérivée de la courbe de tension ; cette méthode s'apparente donc à l'analyse différentielle de la tension (« Differential Voltage Analysis » - DVA) évoquée dans le premier chapitre. Ici encore, différentes versions de ce principe ont été testées sans parvenir à trouver un indicateur de l'état de santé de la cellule fiable et exploitable en conditions réelles.

La dernière méthode très largement développée dans ces travaux est l'analyse incrémentale de la capacité (ICA). Le principe de base est d'étudier la dérivée de la courbe de la capacité chargée $Q(U_{cell})$, ce qui met en exergue les « plateaux » de la courbe de tension $U_{cell}(Q)$, « plateaux » largement présents pour la chimie LFP et attribués à l'électrode au graphite. L'ICA a dans un premier temps été mise au point sur les cellules LFP2. Les résultats préliminaires sur les cycles de vieillissement accéléré (donc avec une DoD de 100 %) sont très encourageants et permettent d'estimer la capacité résiduelle de la cellule avec une précision de 2 %, en se basant sur la mesure de l'aire sous le pic 3 de la courbe d'ICA. Une loi a donc été établie pour lier l'aire mesurée à la capacité recherchée. L'étape suivant ces résultats était de rendre compatible cette méthode

Conclusion générale

avec les contraintes d'un véhicule électrique. La première contrainte considérée a été l'application à des cycles de charge partielle. Alors que la théorie laissait espérer qu'il n'y aurait pas d'effet de la profondeur de décharge tant que le SoC lors de la mise en charge était inférieur à 70 %, la réalité s'est avérée tout autre. Une courbe d'ICA sur une charge complète est très différente d'une courbe d'ICA sur une charge partielle. Il a alors été établi que le SoC de départ influençait de façon majeure la courbe d'ICA. Une étude approfondie des phénomènes à l'origine de cette observation a alors montré que l'effet observé provient en réalité de l'historique de la cellule avant de débiter l'ICA. La nécessité d'un temps de relaxation de la cellule lui permettant d'atteindre un équilibre pour réaliser ensuite une mesure de l'aire sous l'ICA dans des conditions similaires est supposée. Une méthode a donc été proposée, basée sur l'ajout d'une pause durant la charge. Cette pause est déclenchée à un SoC constant (50 %) pour permettre à la cellule d'atteindre l'état d'équilibre. L'ICA est ensuite effectuée sur la charge après cette pause. Ainsi, quel que soit le SoC de mise en charge, l'ICA est toujours effectuée sur une charge de 50 % à 100 % de SoC et en partant d'un état stable. En alliant cette procédure au calcul de l'aire entre le maximum du pic 2 de l'ICA et la fin du pic 3, avec détection dynamique de ces bornes d'intégration, il est alors possible de déterminer la capacité résiduelle de la cellule à 4 % près.

Une étude de l'influence du régime de charge sur l'ICA a montré, toujours sur les cellules LFP2, que ce dernier n'influencait pas de manière significative le calcul de la capacité résiduelle de la cellule à partir de l'aire sous l'ICA (tant que le régime reste entre C/20 et C/3). La courbe d'ICA est déformée, mais l'aire sous ses pics est invariante. De plus, la détection dynamique des bornes d'intégration (basée sur la détection du maximum du pic 2 de l'ICA) permet d'être robuste à la variation de la chute de tension dans l'ESR suivant les variations du courant.

L'étude de l'influence de la température a permis d'établir une compensation de la loi liant l'aire sous l'ICA à la capacité de la cellule, compensation fonction de la température mesurée. Il est alors possible d'estimer la capacité de la cellule pour une température évoluant de 5 °C à 40 °C à 4 % près.

Cet estimateur de l'état de santé, robuste aux variations de température, à la profondeur de décharge et à l'évolution de l'impédance interne de la cellule (à travers la détection dynamique des bornes d'intégration), a ensuite été appliqué, quasiment sans modifications, avec succès aux cellules LFP1. La capacité résiduelle est là aussi estimée avec une erreur de 4 %. Une légère adaptation de la prise en compte de la température a cependant été nécessaire, les cellules LFP1 ayant un comportement différent à basse température par rapport aux cellules LFP2.

Les bons résultats de l'ICA sur les cellules de chimie LFP ont incité à tester cette méthode sur les cellules de chimie LMO. L'indicateur utilisé a dû être modifié et n'est plus l'aire sous l'ICA mais le nombre d'ampères-heures chargés entre une borne repérée grâce à l'ICA et la fin de charge. La capacité résiduelle de la cellule est alors estimée à 6 % près.

En résumé, la méthode du compteur coulométrique partiel mène à une erreur de 4 %, mais les influences de la température, du courant et de la profondeur de décharge n'ont pas été étudiées. L'ICA sur les cellules LFP1 et LFP2 mène à une erreur de 4 %, quels que soient la température, le régime de charge et la profondeur de décharge (en restant tout de même dans des bornes définies). L'ICA sur les cellules LMO1 fournit une estimation de la capacité résiduelle précise à 6 % près, mais à courant et température fixes. La profondeur de décharge peut, elle, varier. Le *Tableau 17* synthétise ces résultats.

	ICA			Compteur coulométrique partiel (LMO1)
	LFP1	LFP2	LMO1	
Erreur maximale sur l'estimation de la capacité résiduelle	4 %	4 %	6 %	4 % (si SoH ≥ 80 %)
Température de fonctionnement	[5 °C - 40 °C]	[5 °C - 40 °C]	25 °C	25 °C
SoC de mise en charge toléré	[20 % - 40 %]	[20 % - 40 %]	[40 % - 50 %]	[0 % - 60 %]
Régime autorisé	[C/20 - C/3]*	[C/20 - C/3]	C/3	C/3

Tableau 17 : Synthèse des résultats d'estimation du SoH

**Les mesures n'ont pas été faites, mais l'influence du courant sur l'aire mesurée sous l'ICA étant nulle pour les cellules LFP2, elle est supposée nulle également pour les cellules LFP1. Il faudrait néanmoins le vérifier.*

Ces résultats sont extrêmement encourageants et répondent parfaitement à la problématique posée par l'entreprise en début de thèse. De plus, les méthodes développées ici sont toutes prévues pour fonctionner dans des conditions d'utilisations réelles et nécessitent une puissance de calcul réduite ainsi que des mesures simples, ce qui est en accord avec l'implémentation sur un BMS embarqué. Il faut également noter la grande adaptabilité de la méthode ICA qui se montre fonctionnelle pour des cellules très différentes et offre une bonne robustesse, moyennant la prise en compte du courant et de la température dans l'estimation. Cette méthode est ainsi très prometteuse pour suivre l'évolution future des différentes technologies de batterie. Il faut cependant se rappeler que le phénomène de vieillissement ayant été mis en avant ici par l'ICA est une perte de lithium actif (LLI) et que le comportement de cette méthode en présence de perte de matériau actif (LAM), à l'électrode positive comme à la négative, reste à étudier. Cependant, il est fortement envisageable qu'une perte de matériau actif à la négative n'influence pas la capacité de la batterie. En effet, cette électrode étant la cible d'une majorité des mécanismes de vieillissement, elle est en large excès dans les cellules commerciales. Sa capacité peut donc réduire significativement avant que cela ne se répercute sur la capacité de la batterie. Une LAM à l'électrode positive serait néanmoins plus problématique, mais les phénomènes de vieillissement à cette électrode ne sont pas prépondérants.

Les perspectives de poursuite de ces travaux sont néanmoins nombreuses. Un premier groupe concerne l'amélioration de la robustesse des estimateurs de SoH retenus, améliorations directement en accord avec le *Tableau 17* ci-dessus. Les trois paragraphes suivants détaillent ces améliorations.

Il serait pertinent tout d'abord d'étudier l'impact de la température, de la profondeur de décharge et du régime de charge pour la méthode du compteur coulométrique partiel. Notons que l'influence de la profondeur de décharge est probablement déjà intrinsèquement prise en compte, puisque cette méthode nécessite des pauses durant la charge et que l'influence de la profondeur de décharge avec la méthode de l'ICA a été supprimée en intégrant une pause d'uniformisation (d'où la gamme [0 %-60 %] indiquée dans le *Tableau 17* concernant le SoC de mise en charge toléré pour cette méthode du compteur coulométrique partiel, 60 % étant le SoC maximal permettant l'application de la méthode). Quant à l'influence de la température, elle devrait être significative. Cette méthode est connue pour être sensible aux variations de la courbe OCV, or théoriquement, cette dernière varie suivant la température (loi de Nernst).

Il faudrait également confirmer l'impact nul du régime de charge sur l'ICA pour les cellules LFP1 et étudier un possible impact pour les cellules LMO1. De même, l'influence de la température sur l'ICA pour les cellules LMO1 reste à faire.

Conclusion générale

Il serait intéressant de faire de nouvelles mesures avec un SoC de mise en charge inférieur à 40 % sur les cellules LMO1, pour étendre la zone aujourd'hui tolérée pour une ICA, réduite à un SoC de mise en charge entre 40 % et 50 %.

Toujours dans un souci d'améliorer encore la robustesse, il faudrait appliquer les estimateurs développés ici sur les cellules vieillies en cyclage aux cellules vieillies en calendaire et voir si une loi calibrée avec le vieillissement en cyclage convient au vieillissement calendaire. Notons que pour les cellules LMO, la cellule à 90 % de SoH considérée pour l'évaluation de tous les algorithmes présentés était issue du vieillissement calendaire, la cellule à 90 % de SoH issue des vieillissements en cyclage n'ayant pas pu être produite (cf. 2.3.1.4 Cellules LMO1 – Vieillissement à 50 °C). Par ailleurs, la déformation de l'ICA analysée dans cette étude semble liée à la présence de LLI. Il peut donc être prévisible que tout vieillissement menant à de la LLI permette une estimation du SoH avec l'ICA. L'étude de l'ICA en présence de LAM reste à effectuer. Il est cependant déjà connu que la LAM influe également sur l'ICA. Les indicateurs développés devraient ainsi pouvoir être adaptés.

Dans la même lignée, mais plus long à mettre en œuvre, il faudrait refaire des vieillissements mixant calendaire et cyclage et y appliquer les lois développées.

Enfin, l'étape finale de validation de ce travail et les perspectives pour EVE System se rejoignent. Il faudra embarquer ces algorithmes dans des calculateurs de véhicules électriques et procéder à une longue phase d'utilisation de ces véhicules pour éprouver la robustesse et la fiabilité des algorithmes aux conditions d'utilisations réelles, quantifier le besoin précis en puissance de calcul et évaluer le gain obtenu sur les performances du véhicule, typiquement le gain d'autonomie apporté par la réduction des marges de sécurité nécessaires sans ce calcul précis du SoH.

Bibliographie

- [1] J. Bernard, «Les générateurs dans l'application véhicule électrifié», IFP Energies nouvelles (Cours PHELMA 3A EPEE - Electrochimie pour les générateurs), Grenoble, 2014.
- [2] Automobile Propre, «Chiffres de vente & immatriculations de voitures électriques en France», [En ligne]. <http://www.automobile-propre.com/dossiers/voitures-electriques/chiffres-vente-immatriculations-france/>. [Accès le 17 08 2016].
- [3] Avere-France, «Le marché du véhicule électrique bien lancé en 2016», 2016. [En ligne]. http://www.aver-france.org/Site/Article/?article_id=6445. [Accès le 17 08 2016].
- [4] J.-M. Tarascon et M. Armand, «Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries», *Nature*, vol. 414, pp. 359-367, 2001.
- [5] Duracell, «Zinc Air Bulletin», 2005. [En ligne]. http://web.archive.org/web/20110710160138/http://www1.duracell.com/oem/Primary/Zinc/Zinc_Air_Tech_Bulletin.pdf. [Accès le 30 01 2015].
- [6] A. Jean et R. Jack, «Accumulateurs au lithium», *Techniques de l'ingénieur Accumulateurs d'énergie*, 2005.
- [7] J. K. Stark, Y. Ding et P. A. Kohl, «Nucleation of Electrodeposited Lithium Metal: Dendritic Growth and the Effect of Co-Deposited Sodium», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 160, pp. D337-D342, 2013.
- [8] M. Armand, Fast ion transport in solids : solid-state batteries and devices, London / New York: Elsevier, 1973.
- [9] C. Glaize et S. Geniès, Les accumulateurs électrochimiques au lithium, haute température et à circulation d'électrolyte, Paris: Lavoisier, 2013.
- [10] C. Sole, N. Drewett et L. J. Hardwick, «In situ Raman study of lithium-ion intercalation into microcrystalline graphite», *The Royal Society of Chemistry-Faraday Discussions*, vol. 172, pp. 223-237, 2014.
- [11] J. Groot, State-of-Health Estimation of Li-ion Batteries: Cycle Life Test Methods, Göteborg, Sweden: Thèse de Doctorat, Division of Electric Power Engineering, Chalmers University of Technology, 2012.
- [12] K. Colbow, J. Dahn et R. Haering, «Structure and electrochemistry of the spinel oxides LiTi₂O₄ and Li₄₃Ti₅₃O₄», *Journal of Power Sources*, vol. 26, pp. 397-402, 1989.
- [13] «Types of Lithium-ion Batteries - Battery University», [En ligne]. http://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_lithium_ion. [Accès le 05 02 2015].
- [14] M. Maccario, Caractérisation de nanomatériaux C-LiFePO₄ optimisés pour matériaux d'électrode positive pour batteries lithium-ion. Détermination du mécanisme de désintercalation / intercalation du lithium à partir de ces matériaux., Bordeaux: Thèse de Doctorat, Université Sciences et Technologies de Bordeaux, 2009.

- [15] Y. Shirley Meng et M. E. Arroyo-de Dompablo, «First principles computational materials design for energy storage materials in lithium ion batteries», *Energy Environ. Sci.*, vol. 2, pp. 589-609, 2009.
- [16] M. Datt Bhatt et C. O'Dwyer, «Recent progress in theoretical and computational investigations of Li-ion battery materials and electrolytes», *Royal Society of Chemistry*, vol. 17, pp. 4799-4844, 2015.
- [17] M. Dubarry, B. Y. Liaw, M.-S. Chen, S.-S. Chyan, K.-C. Han, W.-T. Sie et S.-H. Wu, «Identifying battery aging mechanisms in large format Li ion cells», *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 3420-3425, 2011.
- [18] M. Dubarry, C. Truchot, M. Cugnet, B. Y. Liaw, K. Gering, S. Sazhin, D. Jamison et C. Michelbacher, «Evaluation of commercial lithium-ion cells based on composite positive electrode for plug-in hybrid electric vehicle applications. Part I: Initial characterizations», *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 10328-10335, 2011.
- [19] M. Armand, «Cathode materials for secondary (rechargeable) lithium batteries». USA Brevet US 6514640, 24 12 1997.
- [20] I. Buchmann, *Batteries in a Portable World: A Handbook on Rechargeable Batteries for Non-Engineers*, Third Edition, Cadex Electronics Inc., 2011.
- [21] LEJ, «LEV50N : Technical Information», 2012.
- [22] Kokam, «Cell Specification Data - SLPB 100216216H».
- [23] F. Savoye, *Impact des impulsions périodiques de courant sur la performance et la durée de vie des accumulateurs lithium-ion et conséquences de leur mise en oeuvre dans une application transport*, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, 2012.
- [24] S. Martinet, H. Rouault et J.-Y. Poinso, «Nouvelles voies dans les accumulateurs lithium et les électrolytes de batteries», *Clefs CEA n° 50-51*, p. 135, 2004-2005.
- [25] T. Sasaki, K. Ezawa, K. Ezawa, Y. Fukasawa, T. Kanai, A. Ikeda, J. Rhee et O. Yee, «Lithium-ion batteries - A Japanese tech growth story ?», *City Research - Japan*, 2012.
- [26] S. S. Zhang, «A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries», *Journal of Power Sources*, vol. 164, pp. 351-364, 2007.
- [27] J. Vetter, P. Novak, M. R. Wagner, C. Veit, K. Müller, J. O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler et A. Hammouche, «Ageing mechanisms in lithium-ion batteries», *Journal of Power Sources*, vol. 147, pp. 269-281, 2005.
- [28] A. Barré, B. Deguilhem, S. Grolleau, M. Gérard, F. Suard et D. Riu, «A review on lithium-ion battery ageing mechanisms and estimations for automotive applications», *Journal of Power Sources*, vol. 241, pp. 680-689, 2013.
- [29] P. Verma, P. Maire et P. Novak, «A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries», *Electrochimica Acta*, vol. 55, pp. 6332-6341, 2010.
- [30] M. Petzl et M. A. Danzer, «Nondestructive detection, characterization, and quantification of lithium plating in commercial lithium-ion batteries», *Journal of Power Sources*, vol. 254, pp. 80-87, 2014.

- [31] N. Legrand, B. Knosp, P. Desprez, F. Lapique et S. Rael, «Physical characterization of the charging process of a Li-ion battery and prediction of Li plating by electrochemical modelling», *Journal of Power Sources*, vol. 245, pp. 208-216, 2014.
- [32] S. J. Harris, A. Timmons, D. R. Baker et C. Monroe, «Direct in situ measurements of Li transport in Li-ion battery negative electrodes», *Chemical Physics Letters*, vol. 485, pp. 265-274, 2010.
- [33] G. Park, N. Gunawardhana, H. Nakamura, Y.-S. Lee et M. Yoshio, «The study of electrochemical properties and lithium deposition of graphite at low temperature», *Journal of Power Sources*, vol. 199, pp. 293-299, 2012.
- [34] R. Spotnitz et J. Franklin, «Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells», *Journal of Power Sources*, vol. 113, pp. 81-100, 2003.
- [35] G. Li, R. Xue et L. Chen, «The influence of polytetrafluorethylene reduction on the capacity loss of the carbon anode for lithium ion batteries», *Solid State Ionics*, vol. 90, pp. 221-225, 1996.
- [36] P. Liu, J. Wang, J. Hicks-Garner, E. Sherman, S. Soukiazian, M. Verbrugge, H. Tataria, J. Musser et P. Finamore, «Aging Mechanisms of LiFePO₄ Batteries Deduced by Electrochemical and Structural Analyses», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 157, pp. A499-A507, 2010.
- [37] M. Hahlin, T. Gustafsson, M. Gorgoi, H. Rensmo et K. Edström, «Comparing anode and cathode electrode/electrolyte interface composition and morphology using soft and hard X-ray photoelectron spectroscopy», *Electrochimica Acta*, vol. 97, pp. 23-32, 2013.
- [38] X. Zhang, B. Winget, M. Doeff, J. W. Evans et T. M. Devine, «Corrosion of Aluminum Current Collectors in Lithium-Ion Batteries with Electrolytes Containing LiPF₆», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 152, pp. B448-B454, 2005.
- [39] M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler et J. Garche, «Aging mechanisms of lithium cathode materials», *Journal of Power Sources*, vol. 127, pp. 58-64, 2004.
- [40] T. Aoshima, K. Okahara, C. Kiyohara et K. Shizuka, «Mechanisms of manganese spinels dissolution and capacity fade at high temperature», *Journal of Power Sources*, vol. 97_98, pp. 377-380, 2001.
- [41] M. Dubarry et B. Y. Liaw, «Identify capacity fading mechanism in a commercial LiFePO₄ cell», *Journal of Power Sources*, vol. 194, pp. 541-549, 2009.
- [42] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy et J. B. Goodenough, «Phospho-olivines as Positive Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 144, pp. 1188-1194, 1997.
- [43] J. Newman et W. Tiedemann, «Porous-electrode theory with battery applications», *AIChE J.*, vol. 21, pp. 25-41, 1975.
- [44] M. Urbain, Modélisation électronique et énergétique des accumulateurs Lithium-ion. Estimation en ligne du SOC et du SOH, Nancy: Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2009.
- [45] D. Haifeng, W. Xuezhe et S. Zechang, «A new SOH prediction concept for the power lithium-ion battery used on HEVs», *Vehicle Power and Propulsion Conference*, 2009.

- [46] H. Culcu, B. Verbrugge, N. Omar, P. V. D. Bossche et J. V. Mierlo, «Internal resistance of cells of lithium battery modules with FreedomCAR model», *World Electric Vehicle Journal*, vol. 3, 2009.
- [47] J. Kim, S. Lee et B. Cho, «Complementary Cooperation Algorithm Based on DEKF Combined With Pattern Recognition for SOC/Capacity Estimation and SOH Prediction», *Power Electronics, IEEE Transactions on*, vol. 27, pp. 436-451, 2012.
- [48] J. Zhang et J. Lee, «A review on prognostics and health monitoring of Li-ion battery», *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 6007-6014, 2011.
- [49] Z. Chen, C. C. Mi, Y. Fu, J. Xu et X. Gong, «Online battery state of health estimation based on Genetic Algorithm for electric and hybrid vehicle applications», *Journal of Power Sources*, vol. 240, pp. 184-192, 2013.
- [50] Z. Guo, X. Qiu, G. Hou, B. Y. Liaw et C. Zhang, «State of health estimation for lithium ion batteries based on charging curves», *Journal of Power Sources*, vol. 249, pp. 457-462, 2014.
- [51] S. Brown, K. Ogawa, Y. Kumeuchi, S. Enomoto, M. Uno, H. Saito, Y. Sone, D. Abraham et G. Lindbergh, «Cycle life evaluation of 3Ah Li_xMn₂O₄-based lithium-ion secondary cells for low-earth-orbit satellites: I. Full cell results», *Journal of Power Sources*, vol. 185, pp. 1444-1453, 2008.
- [52] F. Huet, «A review of impedance measurements for determination of the state-of-charge or state-of-health of secondary batteries», *Journal of Power Sources*, vol. 70, pp. 59-69, 1998.
- [53] D. Andre, M. Meiler, K. Steiner, H. Walz, T. Soczka-Guth et D. U. Sauer, «Characterization of high-power lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy. II: Modelling», *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 5349-5356, 2011.
- [54] J. Jespersen, A. Tønnesen, K. Nørregaard, L. Overgaard et F. Elefsen, «Capacity Measurements of Li-Ion Batteries using AC Impedance Spectroscopy», *World Electric Vehicle Journal*, vol. 3, 2009.
- [55] A. Zenati, P. Desprez et H. Razik, «Estimation of the SOC and the SOH of li-ion batteries, by combining impedance measurements with the fuzzy logic inference», *IECON 2010 - 36th Annual Conference on IEEE Industrial Electronics Society*, 2010.
- [56] S. Socher, C. Jehle et U. Potthoff, «Improving the functional safety of automotive batteries using in-situ impedance spectroscopy», *Transport Reserach Arena, Varsovie*, 2016.
- [57] J. Remmlinger, M. Buchholz, T. Soczka-Guth et K. Dietmayer, «On-board state-of-health monitoring of lithium-ion batteries using linear parameter-varying models», *Journal of Power Sources*, vol. 239, pp. 689-695, 2013.
- [58] N. Watrin, B. Blunier et A. Miraoui, «Review of adaptive systems for lithium batteries State-of-Charge and State-of-Health estimation», *Transportation Electrification Conference and Expo (ITEC), IEEE*, 2012.
- [59] D. Le et X. Tang, «Lithium-ion Battery State of Health Estimation Using Ah-V Characterization», *Annual Conference of the Prognostics and Health Management Society*, 2011.

- [60] T. Waldmann, M. Wilka, M. Kasper, M. Fleischhammer et M. Wohlfahrt-Mehrens, «Temperature dependent ageing mechanisms in Lithium-ion batteries – A Post-Mortem study», *Journal of Power Sources*, vol. 262, pp. 129-135, 2014.
- [61] P. Venet, Amélioration de la sûreté de fonctionnement des dispositifs de stockage d'énergie, Mémoire d'HDR, Université Claude Bernard, Lyon 1, 2007.
- [62] S. Arrhenius, «Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren», *Z. Physik. Chem.*, vol. 4, pp. 226-248, 1889.
- [63] P. KREZANIK, Etude de la fiabilité et du vieillissement d'un système de stockage par supercondensateurs pour l'alimentation partielle et ponctuelle d'un trolleybus grâce à la récupération de l'énergie de freinage. Approche du composant au système de stockage., Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, 2011.
- [64] M. Gholizadeh et F. R. Salmasi, «Estimation of State of Charge, Unknown Nonlinearities, and State of Health of a Lithium-Ion Battery Based on a Comprehensive Unobservable Model», *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, vol. 61, n° 13, pp. 1335-1344, 2014.
- [65] J. Remmlinger, M. Buchholz, M. Meiler, P. Bernreuter et K. Dietmayer, «State-of-health monitoring of lithium-ion batteries in electric vehicles by on-board internal resistance estimation», *Journal of Power Sources*, vol. 196, n° 112, pp. 5357 - 5363, 2011.
- [66] C. Weng, Y. Cui, J. Sun et H. Peng, «On-board state of health monitoring of lithium-ion batteries using incremental capacity analysis with support vector regression», *Journal of Power Sources*, vol. 235, pp. 36-44, 2013.
- [67] X. Han, M. Ouyang, L. Lu, J. Li, Y. Zheng et Z. Li, «A comparative study of commercial lithium ion battery cycle life in electrical vehicle: Aging mechanism identification», *Journal of Power Sources*, vol. 251, pp. 38-54, 2014.
- [68] A. Farmann, W. Waag, A. Marongiu et D. U. Sauer, «Critical review of on-board capacity estimation techniques for lithium-ion batteries in electric and hybrid electric vehicles», *Journal of Power Sources*, vol. 281, pp. 114-130, 2015.
- [69] T. Ohzuku, M. Kitagawa et T. Hirai, «Electrochemistry of Manganese Dioxide in Lithium Nonaqueous Cell: III. X-Ray Diffractational Study on the Reduction of Spinel-Related Manganese Dioxide», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 137, pp. 769-775, 1990.
- [70] M. Dubarry, C. Truchot et B. Y. Liaw, «Cell degradation in commercial LiFePO₄ cells with high-power and high-energy designs», *Journal of Power Sources*, vol. 258, pp. 408-419, 2014.
- [71] M. Kassem, J. Bernard, R. Revel, S. Pelissier, F. Duclaud et C. Delacourt, «Calendar aging of a graphite/LiFePO₄ cell», *Journal of Power Sources*, vol. 208, pp. 296-305, 2012.
- [72] M. Dubarry, V. Svoboda, R. Hwu et B. Y. Liaw, «Incremental Capacity Analysis and Close-to-Equilibrium OCV Measurements to Quantify Capacity Fade in Commercial Rechargeable Lithium Batteries», *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 9, pp. A454-A457, 2006.

- [73] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr et P. Novák, «Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries», *Advanced Materials*, vol. 10, pp. 725-763, 1998.
- [74] M. Dubarry, C. Truchot et B. Liaw, «Synthesize battery degradation modes via a diagnostic and prognostic model», *Journal of Power Sources*, vol. 219, pp. 204-216, 2012.

Table des figures

Figure 1 : Constitution d'un accumulateur électrochimique.....	18
Figure 2 : Les principaux packagings de cellule possibles : (a) cylindrique, (b) bouton, (c) prismatique, (d) sacoché. [4].....	19
Figure 3 : Les deux types d'assemblages série/parallèle possibles	23
Figure 4 : Coupe schématique de deux piles boutons [5]	24
Figure 5 : Diagramme de Ragone des principales chimies de batterie.....	25
Figure 6 : Intercalation des ions lithiums dans le graphite (d'après [10]).....	27
Figure 7 : Courbe de potentiel de l'électrode au graphite vs Li/Li+ (d'après [11])	27
Figure 8 : Structure cristalline lamellaire [13]	28
Figure 9 : Structure cristalline de type spinelle [13]	29
Figure 10 : Structure cristalline de type olivine, exemple du LiFePO ₄ (FeO ₆ en marron et PO ₄ en vert) [14]	29
Figure 11 : Les différentes courbes de potentiel suivant la structure cristalline considérée, à la charge et à la décharge. (a) structure lamellaire, (b) structure spinelle, (c) structure olivine [15].....	30
Figure 12 : Exemple de valeurs pratiques de densité massique d'énergie (d'après [13], sauf LFP (fiche technique des cellules utilisées pour ces travaux) et NCA (site web SAFT)).....	33
Figure 13 : Courbe de charge $OCV = f(SoC)$ pour une cellule LFP-C (mesure sur une cellule de cette étude)	34
Figure 14 : Courbe de charge $OCV = f(SoC)$ pour une cellule LMO-C (mesure sur une cellule de cette étude)	34
Figure 15 : Principe de fonctionnement d'une cellule lithium-ion en décharge.....	36
Figure 16 : Principe de fonctionnement d'une cellule lithium-ion à la charge.....	37
Figure 17 : Transfert de charge et diffusion du lithium dans le graphite lors de la charge (d'après [31])....	39
Figure 18 : Croissance d'une dendrite de lithium [7]	39
Figure 19 : Schéma récapitulatif des différents mécanismes de vieillissement rencontrés aux deux électrodes (librement traduit et adapté de [11])	44
Figure 20 : Modèle équivalent simple résistance	46
Figure 21 : Modèle équivalent $R + R//C$	46
Figure 22 : Modèle équivalent $R + R//C$ avec éléments indépendants du sens du courant.....	47
Figure 23 : Exemple d'un diagramme de Nyquist obtenu par spectroscopie d'impédance (sur une cellule LFP de cette étude).....	48
Figure 24 : Exemple de correspondances entre un diagramme de Nyquist obtenu par spectroscopie d'impédance et les éléments d'un circuit équivalent [53].....	48
Figure 25 : Evolution du diagramme de Nyquist en fonction du SoC [54]	49
Figure 26 : Principe de fonctionnement des méthodes à modèle adaptatif	50
Figure 27 : Exemple d'ICA pour une cellule LFP (charge à C/3).....	52
Figure 28 : Exemple d'une courbe de DVA (charge à C/20) [31]	53
Figure 29 : BMS EVE System sur un module (haut) et adapté avec déportation des mesures (bas)	62
Figure 30 : Plan de câblage de deux cellules en série sur une voie de puissance du banc Arbin	63
Figure 31 : Empilement de cosses pour deux cellules sur une voie Arbin	64
Figure 32 : Quatre cellules connectées au banc de puissance et instrumentées	64
Figure 33 : Capture d'écran du logiciel développé pour synchroniser les différents organes	65
Figure 34 : Le cycle NEDC représenté en vitesse et en courant induit sur un véhicule citadin	66
Figure 35 : Profil en tension et en courant d'un cycle charge/pause/décharge/pause pour une cellule LFP2	67
Figure 36 : Enchaînement des vieillissements en cyclage et optimisation de l'utilisation des voies du banc de cyclage	68
Figure 37 : Évolution en ligne de la capacité chargée durant le vieillissement en cyclage, pour les cellules LFP1 à 50 °C	71

Figure 38 : Évolution en ligne de la capacité chargée durant le vieillissement en cyclage, pour les cellules LFP1 à 25 °C	72
Figure 39 : Évolution en ligne de la capacité chargée durant le vieillissement en cyclage, pour les cellules LFP2 à 50 °C	73
Figure 40 : Évolution en ligne de la capacité chargée durant le vieillissement en cyclage, pour les cellules LMO1 à 50 °C.....	74
Figure 41 : Perte de capacité et augmentation d'ESR par vieillissement calendaire pour les cellules LFP1	75
Figure 42 : Perte de capacité et augmentation d'ESR par vieillissement calendaire pour les cellules LFP2	75
Figure 43 : Perte de capacité et augmentation d'ESR par vieillissement calendaire pour les cellules LMO1	76
Figure 44 : Illustration de la méthode du compteur coulométrique partiel sur une cellule LMO1	80
Figure 45 : Courbes de tension lors d'une charge à C/3 pour des cellules LMO1	81
Figure 46 : Courbes OCV à différents SoH pour les cellules LMO1 (sous un courant de C/20)	82
Figure 47 : Courbes OCV à différents SoH pour les cellules LMO1 – Zoom autour du point de concentration	83
Figure 48 : Évolution de l'erreur théorique d'estimation du SoH due à l'utilisation d'une courbe OCV moyenne en fonction de la tension x considérée.....	84
Figure 49 : Reconstruction de la courbe OCV d'une cellule avec un SoH de 100 % à partir des courbes de potentiel vs Li/Li+ des électrodes	85
Figure 50 : Reconstruction de la courbe OCV d'une cellule avec un SoH de 90 % à partir des courbes de potentiel des électrodes vs Li/Li+	86
Figure 51 : Profil courant / tension obtenu avec l'algorithme de compteur coulométrique partiel avec estimation de l'impédance série	88
Figure 52 : Résultats d'estimation du SoH avec le compteur coulométrique partiel avec estimation de l'impédance série, pour les cellules LMO1 chargées à C/3 – 25 °C.....	88
Figure 53 : Profil courant / tension obtenu avec l'algorithme de compteur coulométrique partiel avec approche de x par décroissance de courant.....	90
Figure 54 : Résultats d'estimation du SoH avec le compteur coulométrique partiel avec approche de x par décroissance de courant, pour les cellules LMO1 chargées à C/3 – 25 °C.....	91
Figure 55 : Modélisation de la courbe de charge partielle d'une cellule LFP2 neuve (coefficient de corrélation = 0.999) – charge à C/3 – 50 °C	94
Figure 56 : Évolution des paramètres de l'équation suivant le vieillissement de la cellule	95
Figure 57 : Résultats d'estimation du SoH avec l'identification de la courbe de charge pour une cellule LFP2. Identification sur cycles complets tronqués.....	96
Figure 58 : Influence de l'évolution de k sur la courbe de tension - courbes mathématiques (a) et déformation observée en pratique sur les mesures durant le vieillissement (b) – charge à C/3 – 50 °C.....	96
Figure 59 : Coude de fin de charge sur les cycles de vieillissement accéléré, cellule LFP2 – charge à C/3 – 50 °C	98
Figure 60 : Évolution de la dérivée de la courbe de charge à 3.5 V pour deux cellules LFP2	99
Figure 61 : Construction d'une courbe ICA pour une cellule LFP2, à partir d'une courbe de charge (régime C/20)	102
Figure 62 : Courbes de potentiel des deux électrodes d'une cellule LFP, pour un régime de C/25 (d'après les données originales de [11])	103
Figure 63 : Illustration de la méthode du « point counting ». L'histogramme en bleu correspond au nombre de points comptés (n) [67]	105
Figure 64 : ICA des cellules LFP2 durant le vieillissement accéléré (C/3 - 50 °C).....	106
Figure 65 : Effets de la LLI sur le pic 3 de l'ICA	108
Figure 66 : Réglage du filtre passe-bas. $f_1 = 50 \text{ V}^{-1}$; $f_2 = 100 \text{ V}^{-1}$; $f_3 = 30 \text{ V}^{-1}$	110

Figure 67 : Evolution de l'aire sous le pic 3 (normalisée) en fonction du nombre de cycles (a) ou de la capacité de la cellule (b) pour les cellules LFP2 – Charge à C/3 – 50 °C	111
Figure 68 : Résultats d'estimation du SoH à partir de l'aire du pic 3 pour les cellules LFP2 – Charge à C/3 – 50 °C.....	112
Figure 69 : Evolution de l'ICA suivant le SoC de mise en charge - Cellule LFP2 à SoH = 80 % - Charge à C/3 et 25 °C.....	113
Figure 70 : Evolution de l'ICA suivant le SoC de mise en charge avec pause de 30 minutes à SoC = 50 % - Cellule LFP2 à 80 % de SoH - Charge à C/3 et 25 °C	114
Figure 71 : Evolution des courbes brutes de charge suivant le SoC de mise en charge avec pause de 30 minutes à SoC = 50 % - Cellule LFP2 à 80 % de SoH - Charge à C/3 et 25 °C.....	115
Figure 72 : Comparaison de trois indicateurs de SoH pour l'algorithme des charges avec pauses – Cellules LFP2 – Charge à C/3 et 25 °C	117
Figure 73 : Influence du régime de charge sur l'ICA – Cellule LFP2 à SoH = 80 % et charge à 25 °C.....	118
Figure 74 : Evolution de l'aire intégrée sous l'ICA suivant le courant de charge – Cellules LFP2 à 25 °C – (C/3 = 20 A ; C/6 = 10 A ; C /10 = 6 A ; C/20 = 3 A)	119
Figure 75 : Evolution de l'aire intégrée en fonction de la capacité réelle de la cellule, pour différents régimes de charge – Cellules LFP2 à 25 °C	120
Figure 76 : Influence de la température sur l'ICA – Cellule LFP2 à SoH = 80 % et charge partielle à C/3 (mise en charge à SoC = 30 % et pause de 30 minutes à SoC = 50 %)	121
Figure 77 : Evolution de l'aire intégrée en fonction de la capacité réelle de la cellule pour différentes températures – Cellules LFP2 chargées à C/3	122
Figure 78 : Aires mesurées avec l'algorithme des charges avec pauses et linéarisation – Cellules LFP1 – Charge à C/3 et 25 °C	124
Figure 79 : Evolution de l'aire intégrée en fonction de la capacité réelle de la cellule, pour différentes températures – Cellules LFP1 chargées à C/3 (mise en charge à SoC = 30 % et pause 30 minutes à SoC = 50 %).....	124
Figure 80 : Evolution de l'aire intégrée en fonction de la capacité réelle de la cellule, pour différentes températures et linéarisation de ces lois – Cellules LFP1 chargées à C/3 (mise en charge à SoC = 30 % et pause 30 minutes à SoC = 50 %).....	125
Figure 81 : Aires mesurées avec l'algorithme des charges avec pauses et linéarisation – Cellules LFP1 et LFP2 – Charge à C/3 et 25 °C (mise en charge à SoC = 30 % et pause 30 minutes à SoC = 50 %).....	126
Figure 82 : Courbe d'ICA d'une cellule avec une électrode positive LMO et une négative au lithium [67]	127
Figure 83 : ICA d'une cellule LMO1 durant un cycle de vieillissement accéléré - Charge à C/3 - 50 °C.....	128
Figure 84 : Courbes de charge à différents cycles de vieillissement accéléré (zoom) – Cellules LMO1 - Charge à C/3 – 50 °C.....	129
Figure 85 : ICA partielles à différents cycles de vieillissement accéléré – Cellules LMO1- Charge à C/3 - 50 °C	130
Figure 86 : Evolution de la capacité mesurée entre le changement de phase du LMO (= minimum local de l'ICA) et la fin de charge - Cellules LMO1 - Charge à C/3 - 50 °C.....	130
Figure 87 : ICA sur charges partielles avec différents SoC de pause et différents SoC de mise en charge – Cellule LMO1 SoH = 90 % - Charge à C/3 – 25 °C.....	131
Figure 88 : Capacités mesurées entre le minium local des ICA et l'EoC – Cellules LMO1 – Charge à C/3 et 25 °C.....	132

Table des tableaux

Tableau 1 : Synthèse des différents matériaux cathodiques existants	33
Tableau 2 : Synthèse des différents mécanismes de vieillissement à l'électrode négative (graphite)	41
Tableau 3 : Synthèse des différents mécanismes de vieillissement à l'électrode positive (LMO ou LFP)	43
Tableau 4 : Synthèse de l'analyse des différentes méthodes d'estimation du SoH	55
Tableau 5 : Caractéristiques principales de la cellule LFP1	57
Tableau 6 : Caractéristiques principales de la cellule LFP2	58
Tableau 7 : Caractéristiques principales de la cellule LMO1	58
Tableau 8 : Répartition des échantillons vieillis (prévisions au début des travaux)	60
Tableau 9 : Seuils de fin de charge et de décharge pour chaque cellule	67
Tableau 10 : Résultats du vieillissement sur les cellules de type LFP1 vieilles à 50 °C	70
Tableau 11 : Résultats du vieillissement sur les cellules de type LFP1 vieilles à 25 °C	72
Tableau 12 : Résultats du vieillissement sur les cellules de type LFP2 vieilles à 50 °C	73
Tableau 13 : Résultats du vieillissement sur les cellules de type LMO1 vieilles à 50 °C	74
Tableau 14 : Résultats d'estimation du SoH avec prise en compte du courant de charge, pour les cellules LFP2	120
Tableau 15 : Résultats d'estimation du SoH avec prise en compte de la température, pour les cellules LFP2	122
Tableau 16 : Résultats d'estimation du SoH avec prise en compte de la température, pour les cellules LFP1	125
Tableau 17 : Synthèse des résultats d'estimation du SoH	137