



HAL
open science

Suivi du vieillissement des batteries lithium embarquées, en usage ferroviaire

Maxime Juston

► **To cite this version:**

Maxime Juston. Suivi du vieillissement des batteries lithium embarquées, en usage ferroviaire. Energie électrique. Université de Technologie de Compiègne, 2021. Français. NNT : 2021COMP2596 . tel-03680697

HAL Id: tel-03680697

<https://theses.hal.science/tel-03680697v1>

Submitted on 29 May 2022

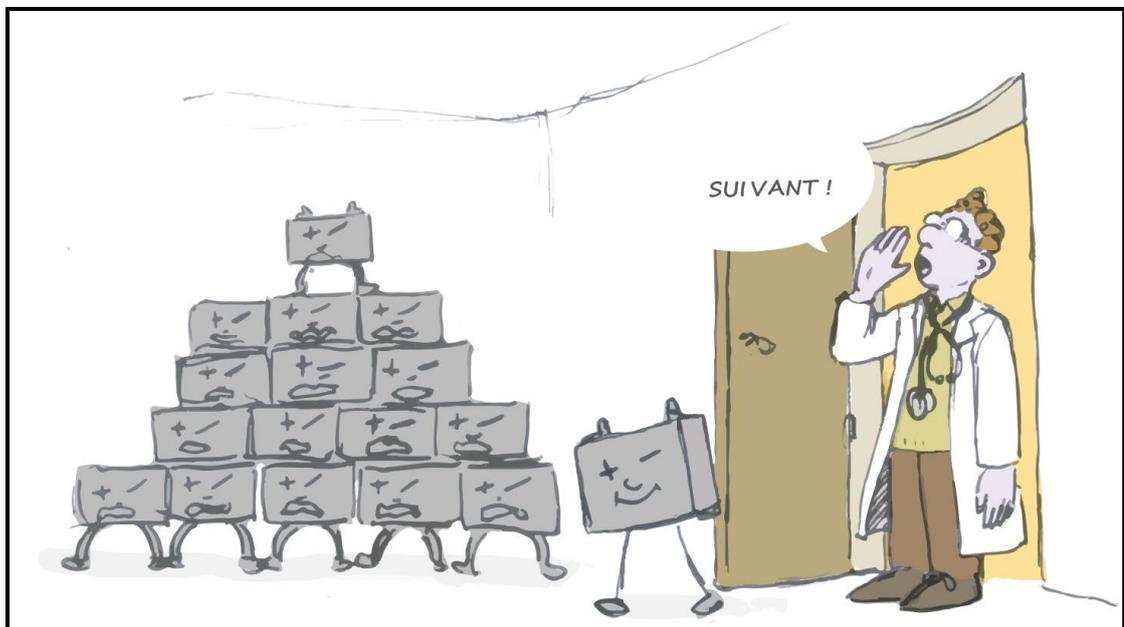
HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

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.

Par Maxime JUSTON

*Suivi du vieillissement des batteries lithium
embarquées, en usage ferroviaire*

Thèse présentée
pour l'obtention du grade
de Docteur de l'UTC



Soutenue le 1^{er} mars 2021

Spécialité : Génie Électrique : Unité de recherche en Mécanique -
Laboratoire Roberval (FRE UTC - CNRS 2012)

D2596



Université de Technologie de Compiègne

Thèse pour obtenir le grade de Docteur

Spécialité : Génie Électrique

Suivi du vieillissement des batteries lithium embarquées, en usage ferroviaire

par Maxime JUSTON

Soutenue le 1er mars 2021

| | | |
|---------------------|-------------------|--|
| Rapporteurs | Olivier BRIAT | Bordeaux Institut National Polytechnique, IMS |
| | Pascal VENET | Université de Lyon 1, Laboratoire Ampère |
| Examineurs | Delphine RIU | Grenoble Institut National Polytechnique |
| | Marie SAYEGH | Safran Electrical & Power |
| | Fabrice LOCMONT | Université de Technologie de Compiègne, Avenues |
| | Bogdan VULTURESCU | SNCF |
| Co-Directeur | Christophe FORGEZ | Université de Technologie de Compiègne, Roberval |
| Co-Directeur | Nicolas DAMAY | Université de Technologie de Compiègne, Roberval |

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| Introduction générale | 5 |
| 1 Modélisation hétérogène d'une cellule électrochimique | 11 |
| 1.1 Généralités concernant les batteries lithium-ion | 11 |
| 1.1.1 Principes généraux | 11 |
| 1.1.2 Modèles principaux | 18 |
| 1.2 Représentation hétérogène par un modèle multigrappe | 21 |
| 1.2.1 Modèle multigrappe | 21 |
| 1.2.2 Phénomènes ayant lieu dans une cellule lithium-ion | 23 |
| 1.2.3 Modélisation des phénomènes | 25 |
| 1.2.4 Notions d'OCV équivalent et d'impédance équivalente | 30 |
| 1.2.5 Potentiel d'hétérogénéité et conséquences de l'hétérogénéité | 36 |
| 1.3 De l'intérêt d'un couplage avec un modèle thermique | 43 |
| 2 Détermination des paramètres | 45 |
| 2.1 Caractérisation à l'aide d'un modèle équivalent homogène | 45 |
| 2.1.1 Détermination de l'OCV | 46 |
| 2.1.2 Détermination des résistances séries par EIS | 47 |
| 2.1.3 Détermination des résistances de surface par EIS | 50 |
| 2.2 Détermination des autres paramètres de grappe | 54 |
| 2.2.1 Estimation de l'OCV équivalent pour la caractérisation en GITT | 55 |
| 2.2.2 Détermination de l'impédance équivalente | 60 |
| 2.2.3 Détermination des paramètres et tables associées | 66 |
| 2.3 Détermination de la distribution des résistances internes (DRI) | 69 |
| 2.3.1 Choix d'une méthode d'optimisation | 70 |
| 2.3.2 Protocole expérimental pour la détermination de la DRI | 73 |
| 2.3.3 Application à une cellule LFP/graphite | 75 |
| 2.3.4 Application à une cellule non LFP | 83 |
| 3 Suivi du vieillissement calendaire | 99 |
| 3.1 Dégradations des cellules lithium ion | 99 |
| 3.1.1 Phénomènes de dégradation des cellules | 99 |
| 3.1.2 Facteurs externes | 102 |
| 3.1.3 Dégradations macroscopiques | 103 |
| 3.2 Modèle d'estimation de dégradation | 103 |
| 3.2.1 Résultats pour les cellules A | 106 |
| 3.2.2 Résultats pour les cellules B | 112 |
| 3.2.3 Résultats pour la cellule C | 116 |

Table des matières

| | | |
|----------|--|------------|
| 3.3 | Suivi du vieillissement et diagnostic | 119 |
| 3.3.1 | État de l'art des méthodes de diagnostic | 119 |
| 3.3.2 | Exploitation de l'ICA des cellules | 121 |
| 3.4 | Évolution de la DRI | 127 |
| 3.4.1 | Méthodologie | 127 |
| 3.4.2 | Validation dans un cas théorique | 128 |
| 3.4.3 | Application à un pack de cellule de cellules B | 131 |
| 4 | Application à un cas d'étude ferroviaire : pronostic de durée de vie | 141 |
| 4.1 | Hypothèses de travail | 141 |
| 4.1.1 | Exploitation ferroviaire | 141 |
| 4.1.2 | Ligne choisie | 142 |
| 4.1.3 | Matériel roulant | 143 |
| 4.2 | Stratégie de recharge et états de la batterie | 146 |
| 4.2.1 | Stratégies de recharge | 147 |
| 4.2.2 | Détermination de l'état de charge | 148 |
| 4.2.3 | Température considérée | 149 |
| 4.3 | Estimation de la durée de vie | 153 |
| 4.3.1 | Étude de l'état de charge lors des périodes de repos sur le vieillissement | 155 |
| 4.3.2 | Comparaison de deux stratégies de refroidissement : le cas du Japon | 157 |
| 4.3.3 | Conclusion | 159 |
| 6 | Annexes | 163 |
| 6.0.1 | Techniques utilisées en laboratoire | 184 |
| 6.0.2 | Techniques applicables en embarqué | 191 |

Introduction générale

Les batteries lithium-ion deviennent omniprésentes dans les modes de transport qui se veulent plus respectueux de l'environnement en rejetant localement moins de CO_2 . Le ferroviaire ne fait pas exception et les trains embarquant des batteries commencent à arriver en Europe. En Allemagne les trains à hydrogène embarquent des batteries pour stocker l'énergie produite par le système hydrogène. En Angleterre et au Pays de Galles, des projets sont en cours pour exploiter des trains n'embarquant que des batteries. SNCF mène également des études sur plusieurs projets comportant des batteries lithium-ion pour assurer le déplacement des trains.

Initialement, le coût des batteries lithium-ion, de plus de 1 000 € le kWh, rendait difficile de les intégrer comme stockeur d'énergie embarqué, sauf dans de rares applications. Le spatial en faisait partie, avec la première utilisation d'une batterie lithium en 2001 dans un satellite de l'Agence Spatiale Européenne : Proba-1. La durée de vie prévue de cette mission était de 2 ans, mais Proba-1 est encore en activité à ce jour.

L'évolution des techniques et procédés de fabrication des batteries, ainsi que la recherche des meilleurs composants permet d'avoir aujourd'hui des cellules dont la durée de vie attendue est de 10 ans, et pour un coût qui a été divisé par 10, à environ 100 € le kWh. Ces avancées, couplées aux engagements environnementaux et à la volonté des régions françaises de s'engager en faveur d'un transport plus respectueux de l'environnement a permis à un modèle économique et technique d'émerger. Certaines régions se sont engagées, à l'instar de l'Allemagne, à faire circuler des trains à hydrogène, qui rappelons-le, comportent des batteries, ou des trains hybrides qui peuvent s'alimenter à la caténaire lorsque celle-ci est présente ou grâce à des batteries embarquées le reste du temps. Enfin, un projet de train à batteries, c'est à dire dont la traction est assurée uniquement par des batteries embarquées est en cours.

Tous ces projets européens, qui sont une petite révolution dans le monde ferroviaire, ont cependant quelques années de retard par rapport au Japon. Ceci peut s'expliquer en partie par le cadre légal d'acquisition de matériel ferroviaire en Europe. Il se fait sur une base d'appel d'offre des exploitants ferroviaires, souvent des compagnies nationales comme SNCF, à destination des constructeurs ferroviaires : Alstom/Bombardier, Siemens, CAF. Les exploitants ferroviaires sont alors maîtres d'ouvrage, et les constructeurs maîtres d'œuvre. Les exploitants ferroviaires, par exemple SNCF, ne décident donc pas des composants qui seront présents dans le train, en particulier au niveau des batteries, mais ont un droit de regard afin de valider les performances attendues.

Cette relation de maître d'œuvre - maître d'ouvrage est particulière à l'Europe, dont la Commission a voulu favoriser la concurrence entre les constructeurs ferroviaire *via* des

Table des matières

offres publiques, dans le but de réduire les prix. En termes d'innovation dans le domaine ferroviaire, cette vision a eu l'effet inverse. Le constructeur ferroviaire étant responsable des performances des trains qu'il construit, il lui est difficile de garantir en amont du projet des résultats liés à la recherche (durée de vie des batteries par exemple) qui est par nature incertaine. Ainsi très peu de projets ont pu voir le jour dans ce cadre légal en Europe.

Le Japon et la Chine ne possèdent pas cette vision qui oppose un exploitant à un constructeur. Au contraire, l'état subventionne les projets d'innovations, exploitants et constructeurs sont partenaires des projets, et cela permet de lancer des prototypes plus facilement. Grâce à cet environnement propice, le Japon a mené dès les années 2000 plusieurs expériences sur des matériels roulants, notamment des locomotives de manœuvre pour déplacer les trains des dépôts vers les gares. Les retours d'expériences sur ces engins ont permis au Japon de lancer en 2007 le premier train hybride (diesel - batterie) en service commercial du monde, presque 15 ans avant l'Europe. Pourtant, en 2004, et pour apprendre dans ce domaine, la SNCF avait lancé un projet d'expérimentation, pour développer une locomotive de manœuvre avec des sources d'énergies variées. Ce projet s'appelait PLATHÉE : **PLA**te-forme pour **T**rains **H**ybrides **É**conomiques en énergie et respectueux de l'**E**nvironnement. La locomotive possède ainsi :

- un groupe diesel ;
- des batteries ;
- des supercondensateurs ;
- une pile à combustible (hydrogène).

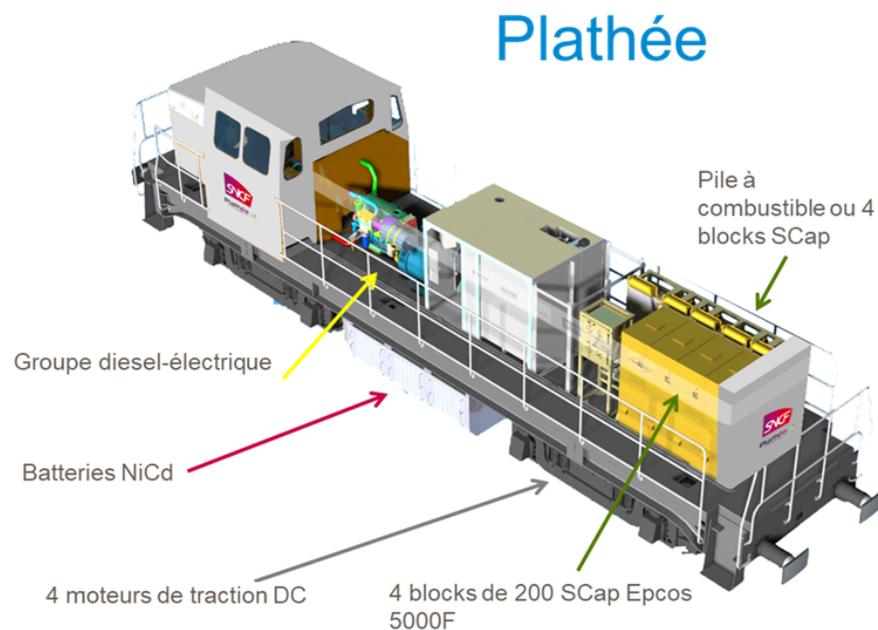


FIGURE 0.1 – La locomotive de manœuvre "BB 63413" dans sa version Plathée

La locomotive (figure 0.1) a circulé dès 2009, devenant la première locomotive européenne à embarquer une pile à combustible et des supercondensateurs, et ce jusqu'en 2011. Malgré des résultats intéressants de réduction de consommation de carburants (-20 à -85%) et des réductions d'émissions de particules (CO, NO_x, PM) de 60 à 99%, le projet n'est pas continué. Quelques 10 années plus tard, les projets de trains avec ce genre de composants fleurissent en Europe et en Asie.

Bien évidemment, il ne suffit pas pour mener à bien ces projet d'avoir une conviction de la faisabilité scientifique ou un appui politique. Dans le monde ferroviaire, le matériel roulant a une durée de vie de 40 ans, et certaines infrastructures du réseau bien plus, jusqu'à 100 ans pour une caténaire. On se souviendra par exemple du renouvellement en 2017 des aiguillages de la Gare de Lyon qui dataient de 1933. Ainsi, on ne peut remplacer un train après seulement 5 ans d'exploitation. Il existe en réalité deux options pour transitionner vers une nouvelle technologie pour la traction ferroviaire :

- L'opération mi-vie du train, c'est à dire une rénovation complète de celui-ci, après 20 ans d'exploitation.
- L'achat de matériel neuf pour remplacer un matériel de 40 ans;

Dans le cas où la matériel est modifié lors de son opération de mi-vie, l'intégration des batteries se fait selon plusieurs étapes contraintes. Dans un premier temps le volume et la masse des organes qui vont être remplacés est déterminées. Il s'agit par exemple des réservoirs de diesel, des moteurs thermiques, des évacuations des gaz, des organes de refroidissement des groupes moteurs. Ce volume et cette masse étant définie, il faut ensuite estimer la proportion de ceux-ci qui pourront être alloués aux batteries. L'ensemble du système d'énergie du train doit comprendre les batteries évidemment mais également un convertisseur qui permet d'assurer la compatibilité en tension entre les batteries et les moteurs, et d'un groupe de refroidissement / chauffage pour les batteries. Dans le volume attribué aux batteries, il faut ensuite regarder quelles batteries sont les plus à même d'offrir la plus grande quantité d'énergie selon leurs densité d'énergie massique et volumique, tout en respectant les niveau de tension demandée, et donc le nombre minimal de cellules à mettre en série pour réaliser une branche. Selon les contraintes en volume/masse, plusieurs branches pourront être installées et leur nombre définira l'énergie embarquée et donc l'autonomie du train. Enfin, il faut également que ces batteries puissent s'intégrer dans l'espace libéré en terme de dimensions. A titre d'exemple, si les batteries sont installés sous la caisse, alors le volume est fortement contraint en hauteur, et moins en largeur et longueur.

Dans le cadre d'achat d'un matériel neuf, ces contraintes de volume et de masse peuvent être contournée en construisant réellement la motrice autour du système batterie pour optimiser son intégration parmi les différents organes que l'on retrouve sur un train.

Dans les deux cas, le matériel embarquant des batteries devra répondre à certaines normes de sécurité afin de protéger les voyageurs (par exemple la norme EN 45545-2 pour la sécurité incendie et l'apparition de gaz dans les espaces voyageurs). Cet aspect sécuritaire aspect dépend d'une part de la sécurité intrinsèque des batteries, mais également du travail de l'intégrateur qui fournit le pack complet de cellules (paroi anti-feu, sécurité au niveau des branches, auvent de dégazage, ...).

Une fois ce travail d'intégration du système batterie dans le train, et le respect des normes en vigueur, alors les trains à batteries peuvent prétendre à une homologation à circuler sur le réseau ferré national pour commencer des essais de service commercial. Ces essais sont généralement réalisés pour valider que le matériel répond bien aux besoins exprimés (par les Régions notamment), avant de passer à une plus grande commande de matériel.

Lorsque ces projets seront menés au bout, SNCF sera exploitant de ce matériel au service des Régions. L'entreprise a besoin de confronter les données des constructeurs de trains avec des mesures pour s'assurer de l'état de santé de ses futures batteries embarquées, pour les conserver le plus longtemps possible tout en maintenant la sécurité comme priorité. Ceci est souhaitable car ce composant coûte cher, et est crucial pour la mission commerciale. Dans ce but, cette thèse doit permettre de contribuer au développement d'outils de suivi du vieillissement de ces batteries lithium-ion embarquées à bord des futurs matériels roulants de SNCF.

Ce n'est cependant pas le seul usage que SNCF fait des batteries. L'entreprise possède d'ores et déjà un important stock de batteries d'ancienne génération, au plomb ou au nickel-cadmium. Ces batteries, stationnaires pour une partie, c'est à dire qui ne sont pas à bord des trains, sont utilisées pour du secours de matériel ferroviaire (signalisation, aiguillage) ou de bâtiment (affichage en gare, ascenseur pour les PMR en cas de sinistre). Certaines sont également présentes à bords des trains, et ont pour but de maintenir la sécurité en cas de défaut d'alimentation. Elles servent également à maintenir le confort des voyageurs (ventilation, lumières) lorsque cela est possible au regard de la durée prévue de la panne d'alimentation. Uniquement le stock embarqué sur les différents matériels roulants que possède SNCF représente plus de 12 000 packs de batteries, dont 10 000 sont de technologie Nickel-Cadmium. Cet important stock peut à l'avenir passer sur de la technologie lithium-ion, et il est donc nécessaire que l'entreprise acquiert les connaissances nécessaires à leur utilisation et leur maintenance.

Cette thèse CIFRE a été menée en collaboration avec le laboratoire Roberval de l'UTC pour ses compétences de modélisation des batteries lithium-ion et le département Tech4Rail de SNCF, qui est l'accélérateur d'innovation au service des ambitions du groupe SNCF pour réinventer le système ferroviaire.

Les principes généraux des accumulateurs lithium-ion sont présentés dans le premier chapitre, ainsi que la démarche que nous avons adoptée pour mener cette étude qui vise à diagnostiquer les systèmes d'énergie, embarqués dans un train, et donc nécessairement de grande taille. Cette démarche est de prendre en compte le fait qu'une cellule fonctionne de manière hétérogène, et qu'il est souhaitable d'utiliser un tel modèle pour la représenter. L'objectif de ce chapitre est de présenter nos hypothèses de travail et le modèle auquel nous aboutissons. Celui-ci est un circuit électrique équivalent modélisant une cellule comme un ensemble de circuits homogènes en parallèles, de même structure, mais dont les paramètres diffèrent. Ces circuits homogènes sont appelés "grappes" et leur association en parallèle est appelé "modèle multigrappe". Ce modèle est facilement

transposable d'une cellule vers un pack de cellules en parallèles de par sa structure, et les différentes grappes doivent pouvoir modéliser l'hétérogénéité d'une cellule ou d'un pack.

Le second chapitre présente la construction de ce modèle multigrappe pour trois types de cellules différentes, et les résultats de modélisation obtenus. Notamment, l'extraction des différents paramètres de notre circuit électrique équivalent à partir d'essais électriques est présentée. Nous proposons dans cette étude une nouvelle méthode de caractérisation qui tient compte du fonctionnement hétérogène d'une cellule. Cette méthode permet de créer un modèle homogène incluant les dépendances en courant et en température de ces paramètres. Ce modèle homogène est ensuite amélioré en modèle multigrappe grâce à la détermination de la Distribution de Résistance Interne (DRI) de la cellule. La validation expérimentale des modèles multigrappes pour les trois cellules étudiées est présentée.

Le troisième chapitre est dédié à la présentation des dégradations affectant les accumulateurs lithium-ion, aux méthodes de diagnostic qui existent et propose une application de certaines de ces méthodes, ainsi que celle développée dans ces travaux, à nos différentes cellules. Les résultats sur l'estimation de la perte de capacité et sur l'augmentation des résistances sont présentés.

Enfin le quatrième et dernier chapitre présente un cas d'application ferroviaire de nos travaux avec une prédiction de la durée de vie pour un train dont nous connaissons l'exploitation. Nous présentons également une analyse de certains facteurs qui rentrent en compte dans la durée de vie des accumulateurs lithium-ion. Notamment l'impact de l'état de charge, et le choix d'un système de refroidissement.

1 Modélisation hétérogène d'une cellule électrochimique

Afin de pouvoir établir par la suite les concepts qui nous permettent de décrire le comportement d'une batterie, et notamment le caractère hétérogène de celle-ci, nous rappelons dans un premier temps quelques généralités concernant les batteries. Nous ne ferons référence dans cette étude qu'à des batteries lithium-ion. Dans un second temps, nous présenterons pourquoi nous adoptons le point de vue d'une hétérogénéité des batteries, et comment cela se traduit en terme de modélisation, et de comportement de ce modèle. Enfin, nous discuterons de ce qu'implique cette vision d'une batterie et nous justifierons, pour les chimies des cellules étudiées dans cette thèse, l'inclinaison à présenter un comportement hétérogène.

1.1 Généralités concernant les batteries lithium-ion

1.1.1 Principes généraux

Les batteries au lithium appartiennent à la grande famille des accumulateurs électriques de type électrochimique. Elles fonctionnent à ce titre sur le principe de la pile de Volta (1800) : un échange d'électrons et d'ions *via* deux couples oxydant-réducteur. Les deux couples sont liés aux matériaux utilisés lors de la construction de l'anode et de la cathode. L'anode est le lieu d'une réaction d'oxydation qui va émettre un ou plusieurs électrons. Par exemple la réaction



La cathode est le lieu d'une réaction de réduction qui consomme un ou plusieurs électrons. Par exemple la réaction



Remarquons tout de suite que puisque les batteries lithium-ion sont des systèmes réversibles alors l'électrode qui produit des électrons en décharge en absorbera en charge. De ce fait, l'anode et la cathode vont alterner lors du passage de la charge à la décharge et vice-versa. Afin de pouvoir se référer sans difficultés à une électrode, celles-ci sont appelées par la suite électrode positive pour celle possédant le plus haut potentiel électrochimique, et électrode négative pour celle possédant le plus faible potentiel électrochimique.

1 Modélisation hétérogène d'une cellule électrochimique

La figure 1.1 illustre la disposition de ces composants entre eux au sein de la cellule, c'est à dire un élément de base constituant un pack de batterie. Une cellule lithium-ion possède une spécificité par rapport aux autres accumulateurs : l'espèce réagissant est la même au deux électrodes : les ions Li^+ . Chaque électrode possède des sites d'insertion dans lesquels ces ions vont venir se loger sous forme d'atomes de lithium Li . Lors de la charge, l'électrode positive libère des ions dans l'électrolyte et des électrons dans son collecteur de courant. Les ions vont réagir à l'interface de l'électrode négative et de l'électrolyte avec des électrons qui arrivent par le collecteur de courant, en chemin inverse. Les atomes de lithium ainsi formés vont s'insérer dans l'électrode négative, qui reste ainsi neutre électriquement. À la décharge, c'est l'inverse qui se produit et les atomes de lithium vont progressivement s'insérer dans l'électrode positive. L'état de charge est une grandeur qui permet d'apprécier la quantité d'énergie disponible à un instant dans une cellule. Celle-ci dépend du nombre d'ion lithium présents dans les électrodes. Cette grandeur sera pour la suite de cette étude appelée SoC pour *State of Charge*.

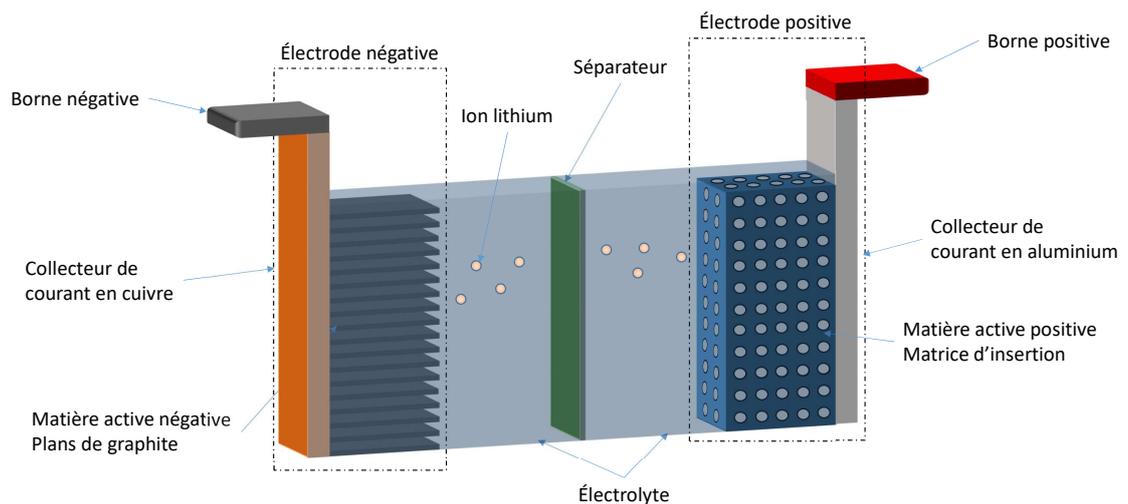


FIGURE 1.1 – Illustration des composants d'une cellule lithium-ion.

Afin de créer une cellule électrochimique, il est nécessaire de mettre en relation les matières actives positives et négatives, sans toutefois provoquer de court-circuit. Pour réaliser ceci les matières actives sont déposées sur les collecteurs de courant sous forme de poudres avec un liant pour assurer la tenue mécanique. L'ensemble forme une électrode. Un séparateur, qui empêche le passage des électrons entre les deux électrodes mais permet celui des ions, est utilisé pour éviter les courts-circuits internes. Enfin, ces éléments sont imbibés d'électrolyte, qui permet la circulation des ions, ce qui complète

le processus de fabrication de la partie interne d'une cellule.

Différents matériaux sont utilisés et nécessaires pour la construction des cellules, notamment au niveau de la matière active. Nous présentons dans la suite les matériaux actifs matures et commercialisés ainsi que leurs spécificités.

Matériaux actifs

Chaque couple d'électrodes donne une cellule différente des autres, en termes de performances (tension, densité d'énergie, vieillissement, sécurité de fonctionnement). De par la différence de potentiels des électrodes, mais aussi de leurs propriétés mécaniques et chimiques, celles-ci ne vieillissent pas de la même manière [Eddahech 15].

À l'électrode négative Concernant la matière active de l'électrode négative, seulement deux technologies sont utilisées couramment : les électrodes à base de carbone (LiC_6) [Eddahech 14, Vetter 05, Ecker 14, Friesen 17], et les électrodes en oxyde de titane ($Li_4Ti_5O_{12}$) aussi appelé LTO [Svens 14, Han 14, Devie 15, Farmann 16, He 12a]. La majorité des cellules actuelles utilisent du carbone comme composant de l'électrode négative. Celui-ci peut être ordonné (ceci représente la majorité des électrodes) et est dans ce cas communément appelé graphite ou désordonné et est appelé hard carbon, bien qu'une large variété de matériaux hard carbon existent [Winter 98]. Le potentiel électrochimique de ces deux matériaux est de l'ordre de 0,1 V pour le carbone ordonné, 0,6V pour le carbone désordonné et de 1,55V pour l'oxyde de titane. Le collecteur de courant des électrodes négatives est généralement en cuivre de par sa grande conductivité électrique et sa stabilité électrochimique aux potentiels du carbone et du LTO.

À l'électrode positive Concernant la matière active de l'électrode positive, celle-ci est constituée généralement d'un oxyde métallique lithié. Les matières actives d'électrodes positives les plus utilisées sont :

- l'oxyde de manganèse ($LiMn_2O_4$) aussi appelé LMO [Eddahech 15].
- l'oxyde de cobalt ($LiCoO_2$) aussi appelé LCO [Han 14].
- l'oxyde de nickel-manganèse-cobalt ($Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O_2$) aussi appelé NMC333 de par la proportion des oxydes de nickel, manganèse et cobalt. D'autres formes existent telles que le NMC532 : 50% de nickel, 30% de manganèse et 20% de cobalt [Ecker 14].
- l'oxyde de nickel-cobalt-aluminium ($Li(NiCoAl)O_2$) avec là aussi des répartitions différentes selon les constructeurs mais en général proche du NCA811 car les proportions de cobalt et d'aluminium servent à augmenter la résistance mécanique de l'oxyde de nickel [Campestrini 16].

1 Modélisation hétérogène d'une cellule électrochimique

— l'oxyde de fer-phosphate ($LiFePO_4$) aussi appelé LFP [Eddahech 15].

Ces matériaux ont des potentiels électrochimiques, par rapport au couple Li^+/Li , de l'ordre de 3,4 à 4,5V. Le collecteur de courant des électrodes positives est généralement constitué d'aluminium, car le cuivre est instable à ces potentiels [Vetter 05]. La figure 1.2 représente l'arrangement moléculaire de ces chimies, et la figure 1.3 les potentiels d'équilibre de celles-ci en fonction de leur taux de remplissage en ions lithium (mAh/g). Notons que les chimies *NMC* et *NCA* sont également lamellaires comme le *LCO*.

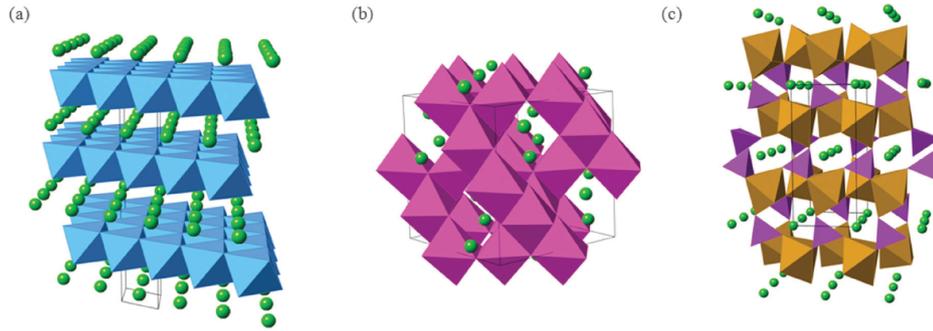


FIGURE 1.2 – Arrangement moléculaires des principales chimies [Islam 14]. (a) lamellaire $LiCoO_2$; (b) spinelle cubique $LiMn_2O_4$; (c) olivine $LiFePO_4$. Le lithium est montré sous la forme de sphères vertes claires, les octaèdres CoO_6 sont en bleu; les octaèdres MnO_6 en rose, les polyèdres FeO en brun, les tétraèdres PO_4 en violet.

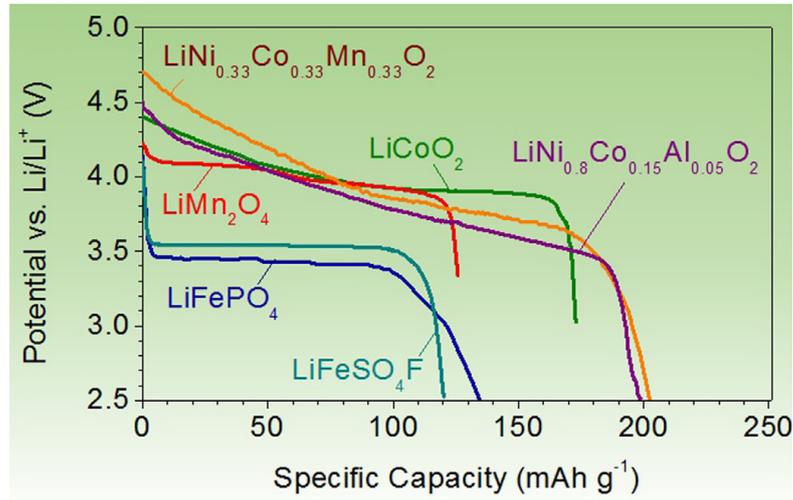
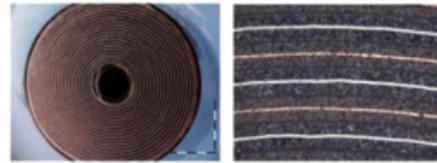
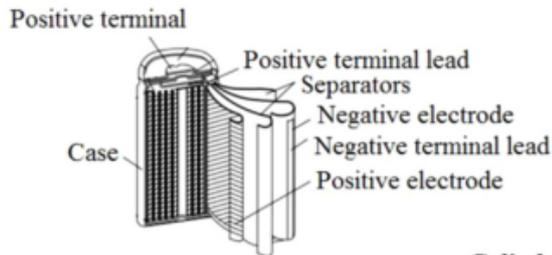


FIGURE 1.3 – Potentiels d'équilibre en fonction de la capacité spécifique (mAh/g) pour les principales chimies d'électrode positives [Nitta 15].

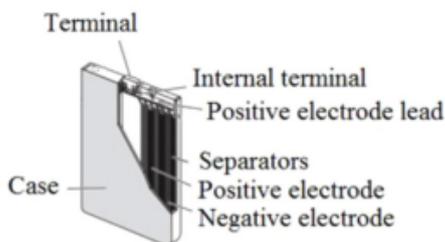
Formats des cellules

Il existe trois grandes catégories de format de cellule : prismatiques, cylindriques et poches, représentées en figure 1.4. Chacune a ses avantages et ses inconvénients.



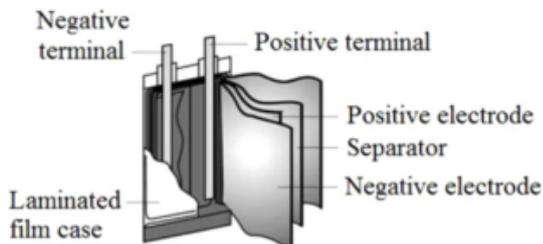
Cross-section of a commercial 18650cell

Cylindrical



Nissan Leaf Li-ion battery cell

Prismatic



Cadex Electronics Inc.

Pouch

FIGURE 1.4 – Les différents formats des cellules lithium-ion, [Wang 16].

Cellules cylindriques Dans les cellules cylindriques, l'enroulement se fait autour de l'axe de la cellule comme cela peut se voir dans les articles de Klett *et al.* et de Friesen *et al.* [Klett 14, Friesen 17]. Les contraintes mécaniques sont plus fortes au centre de la cellule car les couches ont un rayon de courbure plus faible. Le conteneur est en général solide et métallique, ce qui assure une bonne tenue de la cellule et permet de maintenir les électrodes en compression. Cela permet de garantir un bon contact électronique entre les grains de matières actives et les collecteurs de courant. Ce format est le plus répandu car facile à industrialiser, offrant une bonne tenue mécanique, et permettant d'avoir des cellules relativement compactes. Il n'est cependant pas le plus adapté pour de gros pack de cellules, les cellules cylindriques ne pouvant pas être mises côte à côte sans laisser d'espace inutilisé. Cependant, cet espace peut être mis à profit pour le refroidissement

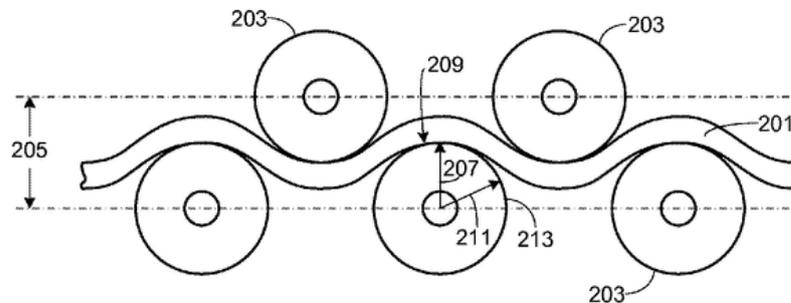


FIG. 2

FIGURE 1.5 – Exploitation de la forme des cellules cylindriques pour insérer un système de refroidissement. Ici un ruban contenant un fluide calorifique à changement de phase.

des cellules comme par exemple dans le pack de cellules d'une voiture Tesla, dont une illustration du brevet de Tennessen *et al.* [Tennessen 11] est présentée en figure 1.5.

En outre ces cellules ont par construction des sécurités mécaniques afin d'éviter ou de limiter les risques d'emballement thermique en cas de défaut. Ceux-ci comprennent :

- Un PTC (*Positive Coefficient Temperature*) qui est un dispositif résistif dont la valeur augmente lorsque la température augmente;
- Un dispositif d'interruption de charge (CID pour *Charge Interruption Device*), qui est un dispositif qui va mécaniquement déconnecter le pôle plus de la cellule lorsque la pression interne devient trop élevée;
- En cas de pression encore plus élevée, une faiblesse mécanique est volontairement présente sur le dessus de la cellule. La cellule va se rompre à cet endroit, pour évacuer des gaz vers le haut et éviter une explosion latérale de la cellule, ce qui pourrait endommager des cellules voisines ;
- Enfin des fusibles sont présents sur ou dans la cellule pour limiter le courant, notamment en cas de court-circuit.

Cellules poches Dans ce type de cellules, l'empilement des électrodes et des séparateurs obtenus par construction est simplement glissé dans un emballage souple, appelé poche (*pouch* en anglais), en général polymère. [Barai 17a, Birkl 17] ont étudiés des cellules de ce type, avec ouverture *post-mortem* pour Birkl *et al.* Dans ce format les contraintes mécaniques de construction sont mieux réparties ce qui produit des efforts homogènes sur les collecteurs. L'emballage n'étant pas rigide, une compression est généralement mise

en place afin d'assurer une meilleure tenue, et d'éviter les variations de volume trop importantes qui peuvent se produire. De par leur forme, ces cellules peuvent être empilées sans perte d'espace.

Cellules prismatiques Il existe plusieurs moyens de réaliser une cellule prismatique. Certaines présentent une similitude avec les cellules cylindriques avec un enroulement, mais autour d'une plaque ce qui leur confère une forme de pavé, au sens géométrique du terme. Il existe de fortes contraintes mécaniques au centre de la cellule là où le pli s'effectue, et des contraintes moindres aux bords de la cellule. D'autres sont constituées d'un empilement d'électrodes de forme rectangulaire. Le conteneur est en général rigide (boîtier aluminium ou plastique ABS), ce qui permet une bonne tenue mécanique et permet de ne pas nécessiter de système de mise sous contrainte mécanique comme la cellule poche. Enfin, sa forme permet d'optimiser le regroupement des cellules en pack de cellules. Sur ces cellules, des sécurités similaires à celles présentes sur les cellules cylindriques sont en général présentes.

Cellules typées énergie, cellules typées puissance

Tout système de stockage d'énergie peut être défini par deux grandeurs : son énergie et sa puissance. En électronique, une capacité est un système peu énergétique mais puissant qui peut se décharger complètement en moins d'une seconde. À l'inverse un barrage hydro-électrique nécessite un certain temps pour se "décharger" complètement : c'est un système qui possède une forte énergie par rapport à sa puissance. Ainsi la puissance nominale d'un système de stockage d'énergie et son énergie nominale permettent de catégoriser ce système soit dans le type énergie, soit dans le type puissance. Les cellules lithium-ion offrent une certaine dualité puisqu'il en existe qui sont faites pour se décharger en quelques minutes - elles sont de type puissance ; et d'autres de type énergie faites pour durer plusieurs heures voire plusieurs jours. La différence entre ces deux types provient de plusieurs paramètres, dont :

- L'épaisseur et la surface des électrodes : Une cellule typée puissance possède des matières actives plus fines pour mobiliser rapidement tous les atomes de lithium insérés, sans devoir attendre la diffusion des espèces qui seraient insérées plus profondément. Cela implique un plus grand volume de collecteur pour le même volume de matière active et la densité énergétique globale s'en trouve diminuée du fait du poids du métal des collecteurs. À l'inverse, une électrode épaisse permet d'augmenter le rapport matière active / matière inactive et accroît la densité énergétique. La figure 1.6 présente une coupe d'une électrode d'une cellule énergie et une coupe d'une cellule puissance : l'électrode de la cellule puissance est moins épaisse;

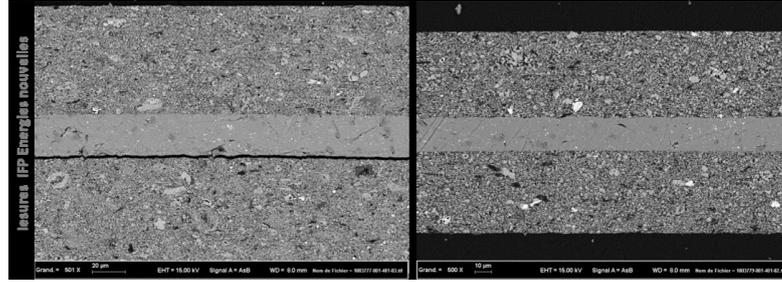


FIGURE 1.6 – vue MEB en coupe de l'épaisseur d'une électrode positive LFP (électrode/collecteur/électrode) de cellules Lifebatt 15 Ah typée énergie (à gauche) et 8 Ah typée puissance (à droite).

- La capacité relative des électrodes l'une par rapport à l'autre : avoir un excès d'une électrode permet de rester loin des zones de potentiels instables pour l'électrolyte ou les matières actives de l'électrode, comme nous le verrons dans le chapitre 3, mais diminue également la densité énergétique par ajout superflu de matière active. Notamment pour les cellules typées puissance, il est intéressant d'avoir un excès de matière active au niveau des électrodes négatives en graphite pour rester loin des zones de potentiels à risque lors des recharges rapides ;
- La conductivité des connectiques : Nous appelons connectiques l'ensemble des éléments conducteurs présents au niveau des collecteurs de courant et de la matière active. La conductivité peut être augmentée si besoin, en ajoutant par exemple du noir de carbone dans la matière active, ce qui augmente le poids total mais réduit les pertes, et permet de tirer plus de puissance instantanée de la cellule. La conductivité des connectiques peut également être augmentée en augmentant l'épaisseur des collecteurs de courants de chacune des électrodes, permettant ainsi un meilleur drainage des charges.

Ces différences sont importantes, surtout lorsque l'on atteint de forts régimes de courants. Dubarry *et al.* [Dubarry 14] ont étudié les effets du type d'une cellule sur ses performances, et les cellules typées puissances perdent notamment moins de capacité avec le cyclage, quel que soit le régime de celui-ci. L'avantage des cellules typées énergie provient de leur plus grande autonomie, ce qui peut être utile pour des applications isolées.

1.1.2 Modèles principaux

L'utilisation de cellules nécessite de surveiller leurs états de charge et de santé. Finalement, cela permet d'estimer un état de fonctionnement afin de savoir si la mission assignée est réalisable ou non. C'est cependant une difficulté dans l'utilisation de la technologie lithium-ion. L'état de charge est une grandeur qui est difficile à déterminer précisément, du fait de l'absence d'indicateurs fiables et facilement mesurables qui y sont liés. L'état de santé, lui, impacte la capacité et la résistance d'une cellule. Pour tenter de

reproduire le comportement des cellules et se passer de ces mesures parfois difficiles, et souvent onéreuses, plusieurs modèles de simulation des cellules ont émergé. Ces modèles peuvent être des modèles électriques pour simuler la tension de la cellule, thermique ou bien de vieillissement pour estimer les dégradations de celle-ci au cours du temps.

L’objectif de la thèse est de proposer un modèle pour le diagnostic de cellule en contexte industriel. En conséquence de quoi le modèle doit être simple d’utilisation et robuste. De plus, la modélisation doit être possible sans ouverture de la cellule.

Parmi les modèles de tension, on retrouve trois catégories :

- les modèles électrochimiques [Di Domenico 10, Yuan 17, Dong 18, Delacourt 16];
- les modèles électriques équivalents [Berrueta 18, Andre 11, Kuhn 06, Merla 18];
- les modèles mathématiques [Saha 09, Nuhic 13].

Modèles électrochimiques

Il s’agit d’un ensemble d’équations régissant les échanges de matière et d’énergie dans la cellule au niveau microscopique. Les modèles électrochimiques s’appuient sur des équations aux dérivées partielles pour modéliser le comportement de la cellule [Scipioni 17, Edouard 16, Santhanagopalan 06, Birkl 15]. De nombreux paramètres sont alors nécessaires pour obtenir un bon modèle. Ce modèle nécessite une grande connaissance des paramètres géométriques et physico-chimiques de la cellule, qui ne peuvent être déterminés que par ouverture de la cellule et dépendent grandement de la stabilité du processus de fabrication.

Cette caractéristique rend l’utilisation de ce type de modèle complexe pour des applications *in-situ* avec un fournisseur de cellule externe, à moins d’obtenir ces données par le constructeur ou de commander des cellules supplémentaires de la même série de production pour les analyser. Pour ces raisons, ce type de modèle n’a pas été retenu dans cette étude.

Circuits électriques équivalents

Les modèles électriques équivalents s’appuient sur l’association de composants électriques (résistances, bobines, condensateurs) afin de reproduire le comportement des cellules [Mauracher 97, Kuhn 04, Kuhn 06, Andre 11, He 12a, Damay 17]. Dans ce modèle comportemental, les processus chimiques spécifiques ne sont pas pris en compte, et seuls les effets macroscopiques sont modélisés, d’où leur appellation de modèle comportementaux. Ces effets sont en nombre réduits, à savoir courant, tension et résistance.

1 Modélisation hétérogène d'une cellule électrochimique

Une cellule étant une source de tension imparfaite, la modélisation première d'une cellule s'effectue donc par une source de tension couplée à des composants électriques qui viennent modéliser les effets du courant sur la tension. Ces composants peuvent représenter des résistances mais également des constantes de temps, et varient en fonction de la température, du courant, et de l'état de charge.

Ces composants peuvent représenter des phénomènes physiques présents au sein de la cellule, ce qui fait du lien avec un fonctionnement réel, et sont déterminables sans ouverture de la cellule. Ce modèle n'est donc pas contre-indiqué pour notre utilisation, et c'est effectivement celui-ci que nous retiendrons.

Modèles mathématiques

Enfin les modèles mathématiques s'appuient sur des méthodes d'apprentissages dans un cadre défini pour proposer une modélisation du comportement de la cellule. Plusieurs cadres existent, on pensera notamment aux réseaux de neurones [Chang 13] ou à la logique floue [Han 08]. Ces modèles s'appuient sur une phase d'apprentissage initiale avant de pouvoir être utilisés.

La phase d'apprentissage est cruciale car elle doit couvrir l'ensemble des situations auxquelles l'algorithme sera confronté lors de son utilisation. Pendant celle-ci, des entrées sont fournies au modèle, et la sortie également. L'organisation interne du modèle s'effectue alors automatique afin d'obtenir la bonne sortie avec les entrées données. Une fois cette phase effectuée, ces modèles sont capables de modéliser la cellule tant que celle-ci reste dans la zone d'apprentissage du modèle. Ces modèles sont également intéressants car ils peuvent se réadapter avec une nouvelle phase d'apprentissage et tirent parti des nombreuses données qui peuvent leur être fournies par le Big Data.

Cependant, ces modèles ne s'appuient pas sur une réalité physique ou des équations, ce qui ne permet pas de donner, une fois le modèle établi, un sens physique à ses paramètres. Cette absence de lien entre le modèle et la réalité physique nous a poussé à ne pas retenir ce modèle dans notre étude.

Conclusion sur le choix du modèle Au vu des avantages et inconvénients des modèles qui ont été exposés dans la section précédente, il a été décidé d'utiliser pour cette thèse une modélisation par circuit électrique équivalent, ou modèle comportemental. Le modèle obtenu possède un lien avec la réalité physique de la cellule, ce qui sera étudié dans ce manuscrit. Ainsi, l'étude des paramètres du modèle permet de déduire des informations sur l'état de la cellule.

1.2 Représentation hétérogène par un modèle multigrappe

Une cellule seule, et *a fortiori* un pack de cellules, est nécessairement un système possédant une hétérogénéité interne [Zhang 13]. Afin de simuler et de diagnostiquer un tel système il est donc pertinent d'utiliser un modèle qui prenne en compte cette hétérogénéité. Nous proposons d'utiliser dans cette thèse un tel modèle et d'explorer les possibilités qu'il a à offrir.

L'utilisation d'un modèle électrique équivalent classique permet de suivre la capacité, la résistance et la tension globale de l'objet modélisé : une cellule ou un pack de cellules. Dans le cadre d'un pack de cellules, et avec l'objectif de proposer un diagnostic, il devient nécessaire d'avoir plus d'informations que les grandeurs électriques globales du pack que sont sa tension, son courant et sa température. En effet celles-ci nous renseignent sur le fonctionnement de celui-ci mais ne donnent aucune information *a priori* sur les caractéristiques des cellules. Ainsi il nous faut avoir accès à des grandeurs locales, idéalement à l'échelle de la cellule, grâce à des signaux globaux mesurables dans un contexte industriel, à savoir le courant global, la tension du pack, éventuellement une température en un point. Damay *et al.* ont proposé dans un article un modèle hétérogène, appelé modèle "multigrappe" dans lequel une cellule est modélisée par plusieurs éléments, modélisant chacun une partie de la cellule, ou du pack de cellule [Damay 17]. Un tel modèle peut permettre d'obtenir ces informations "internes" grâce à cette représentation.

1.2.1 Modèle multigrappe

Ce modèle est basé sur deux hypothèses. La première est que le déplacement des charges au sein d'une cellule se fait principalement selon une direction, qui est celle orthogonale au séparateur. Ainsi, représenter le déplacement des charges peut se faire par un flux unidirectionnel allant d'une électrode vers une autre en passant à travers le séparateur.

La seconde est qu'une cellule, hétérogène dans ses propriétés physiques locales, peut être divisée en un grand nombre de volumes homogènes. Chaque volume représente un chemin possible pour le déplacement des charges au sein de la cellule, c'est à dire un tube de flux particulier du flux défini précédemment. Ces volumes sont initialement connectés en parallèle, comme indiqué en figure 1.7 a). Chaque volume élémentaire, représentant un chemin électronique et ionique, possède ses propres propriétés électriques au sein de la cellule. Il est certain qu'une variation entre deux volumes quelconques existe, pour les raisons citées dans la section suivante.

Nous faisons ici l'hypothèse que les propriétés de l'ensemble des volumes peuvent être représentées par une certaine distribution statistique. Ainsi certains volumes, qui ne sont pas nécessairement liés spatialement, possèdent des propriétés électriques similaires. Ces volumes sont alors regroupés dans ce que nous appelons une grappe (*bunch* en anglais), qui est un volume considéré à son tour homogène. Soit n le nombre de grappes de ce modèle. Une cellule est donc divisée en n parties homogènes qui ont chacune des propriétés électriques différentes, comme représenté en figure 1.7 b) et c).

1 Modélisation hétérogène d'une cellule électrochimique

Le modèle proposé n'étant pas un modèle spatial, il est impossible de définir une température de grappe. Nous pouvons cependant définir une température pour l'ensemble des grappes, qui sera la température de la cellule. Concernant le courant, nous définissons I_i comme le courant traversant la grappe i . La somme des courants locaux I_i est nécessairement égal au courant de la cellule I_{cell} . La tension de la cellule, qui est également celle des grappes, sera notée U_{cell} .

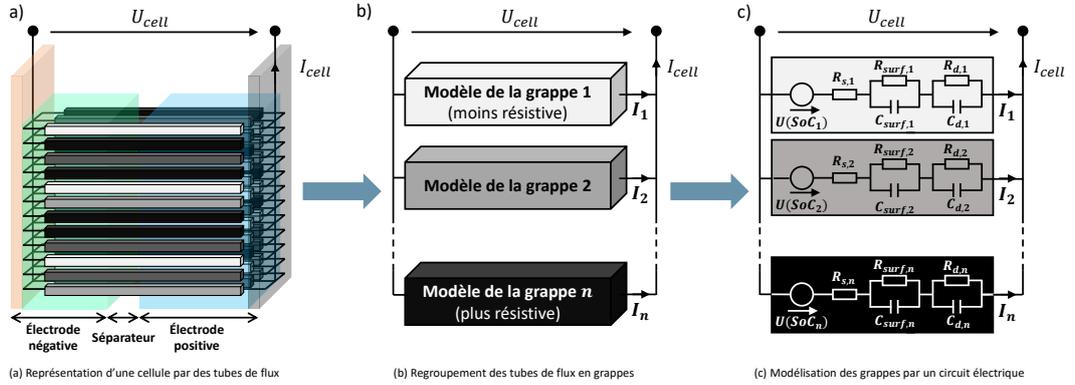


FIGURE 1.7 – Construction théorique d'un modèle multigrappe à l'échelle d'une cellule

Justification de ces hypothèses par la littérature

Il existe dans la littérature de nombreux articles qui permettent d'affirmer que, même à l'échelle d'une cellule, la densité de courant dans la matière active des électrodes est hétérogène. Ainsi on peut observer des états de charge locaux qui diffèrent de l'état de charge moyen. Zhao *et al.* [Zhao 14] ainsi que Zhang *et al.* [Zhang 13] ont mis ce phénomène en évidence sur des cellules cylindriques lié au nombre et à la position des collecteurs de courant. D'autres facteurs tels que des disparités de fabrication [Schuster 15, Shin 13], l'hétérogénéité de la taille des particules [Satyavani 16] ou la tortuosité locale [Cooper 14] sont également des sources d'hétérogénéité. Enfin les conditions d'utilisation, notamment des gradients de température [Fleckenstein 11], de concentration dus à des régimes élevés d'utilisation [Bernardi 11] ou de pression sur la cellule [Ouvrard 13] peuvent également amener la cellule à de tels comportements hétérogènes.

D'autre part, l'idée d'une variation interne des paramètres électriques est étayée par le travail de Park *et al.* [Park 18] qui ont trouvé une distribution de résistance en observant une coupe de matière active. Enfin dans un domaine de détection des dégradations, l'article récent de Xu *et al.* [Xu 19] apporte des preuves d'une dégradation mécanique locale fortement hétérogène, liée à des phénomènes électrochimiques locaux.

Conclusion de cette sous-section

L'utilisation d'un modèle possédant plusieurs grappes nous permet de représenter différents tubes de flux, et ainsi de mieux représenter les états de charge des grappes.

1.2 Représentation hétérogène par un modèle multigrappe

C'est cette hétérogénéité qui ne peut pas être représentée par un modèle électrique équivalent classique qui n'utilise qu'une seule grappe. Ce modèle possède donc un niveau de précision supplémentaire par rapport aux modèles homogènes, que nous voulons exploiter pour en tirer un outil de diagnostic.

Ce modèle est également facilement transposable de la cellule vers le pack, qui est un ensemble de cellules en parallèle. Ce travail devant être appliqué à plusieurs packs de cellules il est nécessaire d'envisager cette application. La principale difficulté de ce modèle consiste à déterminer l'ensemble de ses paramètres, ce que nous présenterons dans le chapitre 2.

Le modèle électrique de chaque grappe doit maintenant être défini. Afin de pouvoir exploiter ce modèle dans un but de diagnostic, il est nécessaire de se baser sur les phénomènes physiques ayant lieu au sein de la cellule. Leur modélisation permettra alors d'obtenir des informations sur les paramètres internes de la cellule. Nous avons choisi d'utiliser un modèle comportemental pour représenter une cellule. Comme indiqué précédemment, ce type de modèle utilise des composants électriques classiques pour modéliser le comportement de la cellule. Nous présentons dans la section suivante les phénomènes ayant lieu dans une cellule, et dans la section 1.2.3 la manière de les modéliser.

1.2.2 Phénomènes ayant lieu dans une cellule lithium-ion

Une cellule est le lieu d'échange d'ions et d'électrons entre deux matières actives dont le potentiel d'équilibre varie. Les phénomènes à modéliser sont de deux types : la tension d'équilibre en circuit ouvert ou OCV (*Open Circuit Voltage*) et les phénomènes relatifs aux déplacements des espèces.

OCV d'une cellule

Le potentiel de chaque électrode, ou OCP (*Open Circuit Potential*) est une grandeur liée à une électrode, et qui varie avec le taux de lithiation de la matière active, c'est à dire la quantité de lithium dans celle-ci. La figure 1.3 vue précédemment est une illustration de ce phénomène. La tension de la cellule est la différence entre les deux OCP des électrodes qui la constituent. Certaines électrodes donnent une tension qui varie peu avec l'état de charge, comme le LiFePO_4 -graphite. D'autres ont une tension qui varie de manière significative avec l'état de charge, comme le LMO-graphite par exemple.

Phénomènes liés au déplacement des espèces

Plusieurs phénomènes de déplacement d'espèces ont lieu dans une cellule. Cela peut être le déplacement d'un électron, d'un ion ou d'un atome. Ces derniers ne sont concernés que par un seul mode de déplacement, la diffusion. Ce phénomène de diffusion est

1 Modélisation hétérogène d'une cellule électrochimique

lié à des gradients de concentration dans la matière active, et tend à homogénéiser cette concentration. Cette diffusion se fait dans les électrodes, et est appelée diffusion en phase solide. Les ions de lithium quant à eux font également l'objet d'une diffusion, lorsqu'ils sont dans l'électrolyte. Cette diffusion est appelée diffusion en phase liquide.

À l'interface entre une électrode et l'électrolyte, c'est le phénomène de transfert de charge qui permet à un atome de lithium de se scinder en un ion lithium et un électron, et inversement. Ce phénomène a lieu aux deux électrodes. À l'interface de l'électrode négative il existe également une couche de passivation, appelée SEI (*Solid Electrolyte Interphase*) qui se forme naturellement. Cette couche de passivation est perméable aux ions lithium mais pas aux composants présents dans l'électrolyte. Elle laisse donc passer les ions lithium mais ralentit leur circulation. Une telle couche peut également se créer sur l'électrode positive, pour des raisons de stabilité électrochimiques, mais cela n'est pas un fonctionnement naturel.

À cette interface, nous retrouvons également un phénomène particulier : celui de double couche. Lors de l'insertion d'un solide chargé électriquement dans un liquide, comme une électrode dans l'électrolyte, on observe une accumulation de charge adsorbées sur ce solide, c'est à dire qui adhèrent à la surface. Cette accumulation est liée à la loi de Coulomb, qui décrit la force d'interaction entre deux particules chargées électriquement. Cet ensemble de porteurs de charges positives et négatives est similaire à un condensateur, et une capacité est ainsi créée, voir figure 1.8.

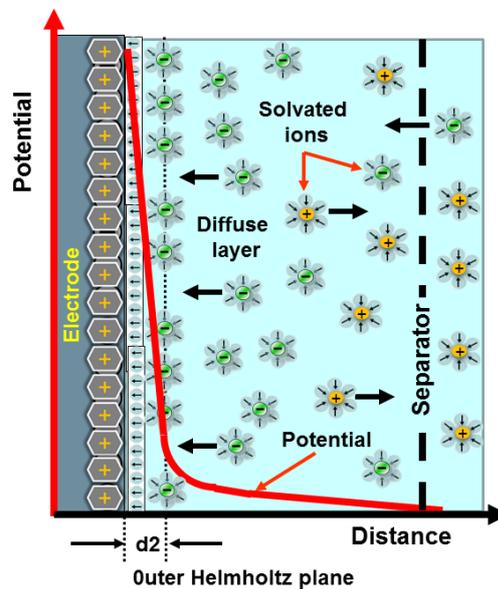


FIGURE 1.8 – Représentation de l'accumulation des charges menant au phénomène de capacité de double couche.

Illustration libre de droit issue d'un contributeur de Wikipédia

1.2 Représentation hétérogène par un modèle multigrappe

Enfin, il existe des phénomènes de conduction : ionique dans l'électrolyte au niveau du séparateur; électronique dans les bornes, les languettes, les collecteurs de courant et les particules de matière active.

Afin de séparer l'influence de chaque phénomène sur la tension mesurée aux bornes de la cellule, il est possible d'effectuer des mesures, temporelles ou fréquentielles. Dans un cadre temporel il est nécessaire d'exploiter la réponse en tension de la cellule à un échelon de courant pour les déterminer, ce qui sera présenté dans la section suivante. Dans un cadre fréquentiel les phénomènes sont séparés si leurs dynamiques sont séparées.

1.2.3 Modélisation des phénomènes

Le modèle choisi étant un circuit électrique équivalent, la représentation des phénomènes évoqués se fera au moyen de dipôles électriques.

La figure 1.9 présente un schéma d'une cellule avec un chemin de circulation des ions et des électrons sur lequel nous avons représenté les différents éléments de modélisation. À ceux-ci s'ajoutent les potentiels d'équilibre de chaque électrode, variables selon le taux de lithiation de l'électrode.

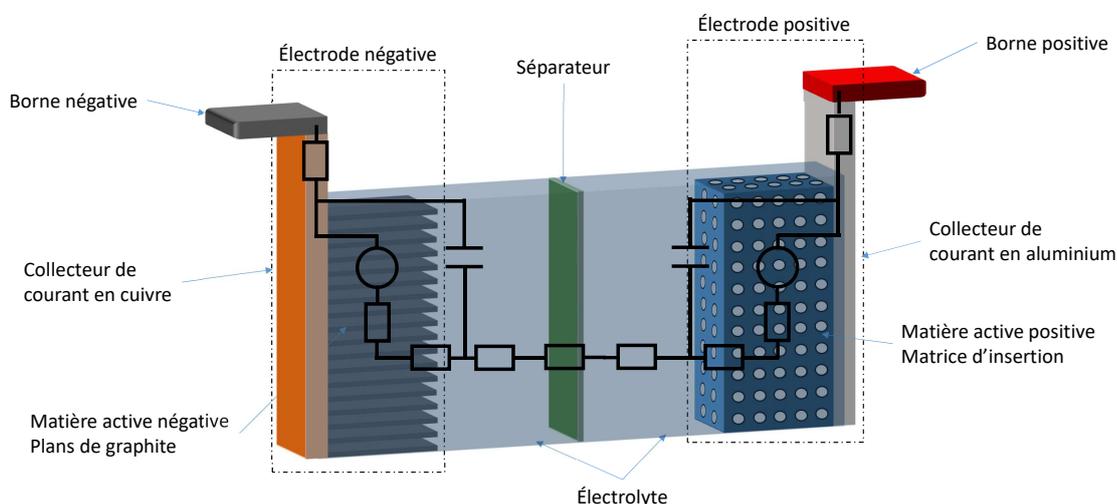


FIGURE 1.9 – Représentation des éléments internes d'une cellule lithium ion.

1 Modélisation hétérogène d'une cellule électrochimique

Aux bornes de la cellule nous retrouvons la résistance du collecteur de courant $R_{co,x}$. Puis nous modélisons le potentiel de l'électrode, E_x , et le phénomène de diffusion solide, $Z_{diff,s,x}$. Afin d'atteindre l'électrolyte, les ions doivent se séparer des électrons au niveau de l'interface électrode/électrolyte, ce qui est modélisé par la résistance surfacique $R_{surf,x}$. La capacité de double couche $C_{dl,x}$ est modélisée à ce niveau également et englobe toute l'électrode puisque présente sur toute la surface de celle-ci. Une fois sous forme ionique, le passage dans la SEI à l'électrode négative, Z_{SEI} [Huang 14], la diffusion en phase liquide dans l'électrolyte $Z_{diff,l,electrolyte}$, et le passage à travers le séparateur $R_{séparateur}$ doivent être modélisés. Pour l'électrode positive, les mêmes phénomènes sont présents à l'exception de la SEI, ce qui donne un schéma électrique complet quasi symétrique. La figure 1.10 présente ces composants et leurs noms avec la même forme que sur la figure 1.9.

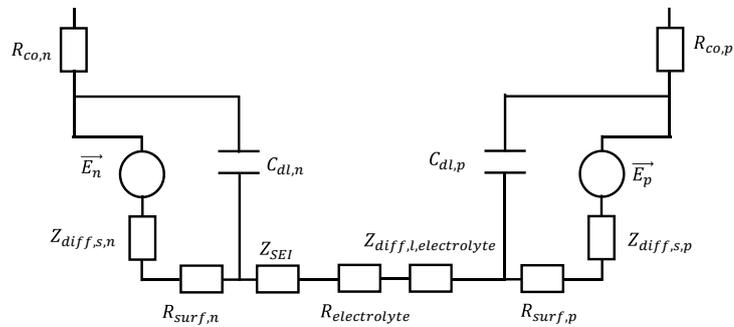


FIGURE 1.10 – Schéma électrique précédent avec une description de chaque élément.

Ce schéma est détaillé, mais se révèle peu pratique dans son exploitation. L'identification des valeurs des dipôles associés à une électrode particulière est possible à condition d'ouvrir la cellule et de mener des tests avec une électrode de référence connue. Nous cherchons donc à simplifier ce schéma.

Séparation des dynamiques rapides Parmi les différentes constantes de temps présentes sur le schéma complet, les constantes de temps associées à la capacité de double couche et à la SEI sont les plus courtes, inférieures à la seconde. La variation du potentiel d'une électrode est un phénomène plus lent pour des régimes de courants habituels. Ses variations s'effectuent sur un temps compris entre la dizaine de minutes et la journée. Enfin, la constante de temps des phénomènes de diffusion solide et liquide est de l'ordre de la centaine de seconde. Ces différences des temps caractéristiques rendent négligeable l'impact des constantes de temps associées à la capacité de double couche et à la SEI sur la modélisation de la diffusion solide et sur la variation du potentiel de l'électrode. Pour

1.2 Représentation hétérogène par un modèle multigrappe

modéliser ceci, la capacité de double couche ne s'appliquera plus qu'aux réactions ayant lieu à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte, c'est à dire les dipôles $R_{ct,x}$ et Z_{SEI} .

Définition de l'OCV de la cellule Nous définissons l'OCV comme étant la différence des potentiels des électrodes, ceux-ci n'étant plus soumis à la constante de temps de double-couche par séparation des dynamiques :

$$U_{OCV} = E_p - E_n$$

Regroupement des résistances ohmiques Nous pouvons regrouper ensemble les résistances $R_{co,x}$ et $R_{separateur}$ puisqu'elles ne sont pas associées à des constantes de temps. Cela nous permet de définir une résistance série R_s qui regroupe l'ensemble de ces phénomènes :

$$R_s = R_{co,n} + R_{co,p} + R_{separateur}$$

Regroupement des dynamiques rapides Malheureusement nous ne savons pas à l'heure actuelle distinguer les contributions des deux phénomènes de transfert de charge et de la SEI dans nos analyses. Nous avons donc choisi de regrouper sous la même dynamique ces phénomènes : $R_{ct,n}/C_{dl,n}$, $R_{ct,p}/C_{dl,p}$ et Z_{SEI} sont donc modélisés par R_{surf}/C_{surf} et

$$R_{surf} = R_{ct,n} + R_{ct,p} + R_{SEI}$$

Regroupement des dynamiques de diffusion De même que pour les transferts de charge, nous ne savons pas différencier les contributions des diffusions solides de chaque électrode, ou de la diffusion liquide. Dans des essais en courant continu, à notre connaissance, aucune étude n'a pu distinguer les contributions de ces deux modes de diffusion. Ainsi nous avons choisi de les représenter ensemble au sein d'une impédance équivalente de diffusion Z_d :

$$Z_d = Z_{diff,s,n} + Z_{diff,s,p} + Z_{diff,l,electrolyte}$$

Il existe plusieurs types de phénomènes de diffusion qui peuvent apparaître :

- Une diffusion semi-infinie;
- Une diffusion limitée;
- Une diffusion restreinte.

1 Modélisation hétérogène d'une cellule électrochimique

Nos essais ont abouti à un comportement de type diffusion limitée, ce que nous démontrons dans le chapitre 2. Cela correspond à un comportement modélisable par une impédance de Nernst qui évolue vers un comportement purement résistif pour un temps suffisamment long. Ceci correspond à un comportement dans le domaine fréquentiel qui suit l'équation 1.3.

$$Z_w = R_d \cdot \frac{\tanh(\sqrt{j\omega\tau_d})}{\sqrt{j\omega\tau_d}} \quad (1.3)$$

Où R_d est une grandeur en Ohm, τ_d est exprimé en s, j le nombre complexe tel que $j^2 = -1$ et ω la pulsation en rad/s, définie par $\omega = 2\pi f$ avec f la fréquence en Hz.

Cette équation peut être réécrite grâce au théorème de Mittag-Leffler sous la forme

$$Z_w = \frac{R_d}{\sqrt{j\omega\tau_d}} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{2\sqrt{j\omega\tau_d}}{j\omega\tau_d + (p\pi - \pi/2)^2} \quad (1.4)$$

Cette relation peut être réécrite pour arriver à une forme représentative d'un circuit RC, c'est à dire $\frac{R}{1+jwRC}$ pour déterminer des valeurs de circuits RC que nous noterons $R_{d,p}$ et $C_{d,p}$.

$$\begin{aligned} Z_w &= \sum_{p=1}^{\infty} \frac{8R_d}{4j\omega\tau_d + \pi^2(2p-1)^2} \\ &= \sum_{p=1}^{\infty} \frac{R_{d,p}}{1 + jwR_{d,p} \cdot C_{d,p}} \end{aligned} \quad (1.5)$$

Ce qui amène finalement à

$$\begin{aligned} R_{d,p} &= \frac{8R_d}{\pi^2(2p-1)^2} & \tau_{d,p} &= \frac{4\tau_d}{\pi^2(2p-1)^2} \\ C_{d,p} &= \frac{\tau_{d,p}}{R_{d,p}} = \frac{\tau_d}{2R_d} \end{aligned} \quad (1.6)$$

Afin de modéliser une impédance de Nernst, il est nécessaire d'utiliser un nombre infini de circuits RC, cependant la contribution du p -ième circuit est plus faible que celle du précédent. Pour des raisons de temps de calcul nous n'utiliserons que 5 circuits RC. Remarquons cependant que ces cinq circuits possèdent des valeurs de résistances et de capacités qui sont définies par deux grandeurs, R_d et C_d . Le circuit électrique utilisé dans cette étude est donc celui présenté en figure 1.11.

Ce circuit correspond à une représentation homogène d'une cellule. Lors de la détermination des paramètres que nous présenterons dans le chapitre 2, nous obtiendrons les valeurs des paramètres de ce circuit. Il est nécessaire de passer par une détermination sur un circuit homogène puisque les valeurs mesurées sur une cellule correspondent au

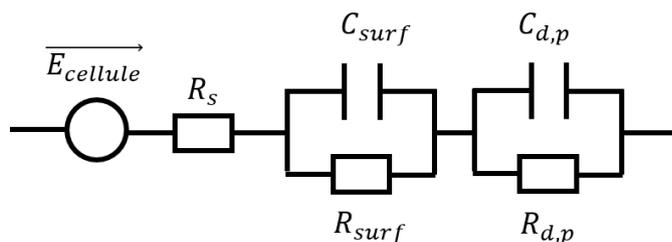


FIGURE 1.11 – Circuit utilisé pour cette étude.

fonctionnement global de cette cellule, et ne peuvent pas être reliées directement à des valeurs de grappe.

Dépendances des paramètres

L'objectif de cette sous-section est de présenter la prise en compte des dépendances de nos paramètres à la température, au courant, et à l'état de charge, telles qu'elles seront exploitées pour la suite de cette étude. Comme annoncé dans la présentation des circuits électriques équivalents (section 1.1.2), les paramètres électriques sont habituellement variables. Pour la température et le courant, il est possible de trouver des lois analytiques qui décrivent l'évolution des paramètres selon ces grandeurs. Pour l'état de charge en revanche, les dépendances utilisées dans un circuit électrique équivalent ne semblent pas être reliées à une loi analytique.

L'article de Damay *et al.* [Damay 17] sur lequel s'appuie cette étude propose de ne pas utiliser de dépendance à l'état de charge, tout en présentant des résultats très intéressants pour la modélisation du comportement de la cellule étudiée. Les auteurs présentent le modèle multigrappe comme un moyen de se passer de ces dépendances à l'état de charge grâce à la forme du circuit électrique utilisé. Nous présenterons des éléments d'analyses de ce comportement dans la section 1.2.5 qui suit.

Étant donné la simplification de caractérisation du modèle qu'apporte cette perspective, nous avons décidé de ne pas intégrer de dépendance au SoC dans notre modèle. Nos paramètres, excepté la source de tension, ne peuvent donc dépendre que de la température et du courant. Pour chacun des éléments présentés dans la figure 1.11 nous présentons lors de leurs déterminations, c'est à dire dans le chapitre 2, un bref état de l'art des lois analytiques, lorsqu'elles existent, ou des observations d'auteurs par rapport à ces dépendances. Nous présenterons également les valeurs qui définissent ces lois analytiques obtenues dans nos expériences et dans la littérature.

Dans la suite de cette étude, seule la valeur de la source de tension varie donc avec l'état de charge.

Transition vers un modèle multigrappe

Par la suite, et afin de représenter l'hétérogénéité d'une cellule, le circuit de la figure 1.11 est mis en parallèle n fois afin d'aboutir au modèle présenté sur la figure 1.7 c) (page 22). Pour ce faire, les paramètres déterminés pour un modèle homogène sont dans un premier temps adaptés puis appliqués à toutes les grappes de ce modèle. La table 1.1 présente les adaptations initiales des paramètres qui permettent de garder les bonnes résistances équivalentes, et constantes de temps lors du passage à n grappes.

TABLE 1.1 – Adaptation des paramètres à un modèle multigrappe

| Paramètre | valeur en circuit homogène | valeur en circuit hétérogène |
|----------------------------|----------------------------|------------------------------|
| Résistance série | R_s | $R_s \cdot n$ |
| Résistance de surface | R_{surf} | $R_{surf} \cdot n$ |
| Résistance de diffusion | $R_{d,p}$ | $R_{d,p} \cdot n$ |
| Cste de temps de surface | τ_{surf} | τ_{surf} |
| Cste de temps de diffusion | $\tau_{d,p}$ | $\tau_{d,p}n$ |

Il faut ensuite déterminer quels paramètres resteront constants entre chaque grappe et quels paramètres seront variables d'une grappe à l'autre.

L'hétérogénéité d'une cellule, ou d'un ensemble de cellule est un concept qui est encore peu étudié dans la littérature. Les différentes études qui traitent de l'hétérogénéité rapportent des dégradations sur la matière active de l'électrode [Xu 19], et sur la matrice de conduction associée. En cela, la diffusion dans l'électrolyte, ou dans la matière active ne semble pas modifiée de manière significative. Au contraire, les réactions aux interfaces électrode/électrolyte [Cooper 14, Satyavani 16], la conduction ionique et électronique dans la matière active et les densités de courant dans les collecteurs [Bernardi 11] et à travers les languettes [Zhang 13, Zhao 14] semblent être modifiées de manière importante selon le point de l'espace choisi. Également, la taille des grains de particule influe sur les impédances de diffusion Z_d . Tous les paramètres sont donc sujet à une distribution de leurs propriétés. Pour simplifier la caractérisation, nous n'avons considéré que seul un paramètre serait distribué. Dans notre cas il s'agit de la résistance série.

1.2.4 Notions d'OCV équivalent et d'impédance équivalente

Nous proposons dans cette section d'étudier plus en détail le circuit de la figure 1.12 qui représente le modèle multigrappe complet de notre étude.

Ce modèle se base sur un circuit électrique homogène. Cependant à la différence d'un tel modèle, nous ne pouvons pas exprimer la réponse en tension directement de manière analytique. Dans le cadre d'un circuit électrique homogène, la surtension totale, liée à l'application d'un courant aux bornes des résistances, peut s'exprimer sous la forme de

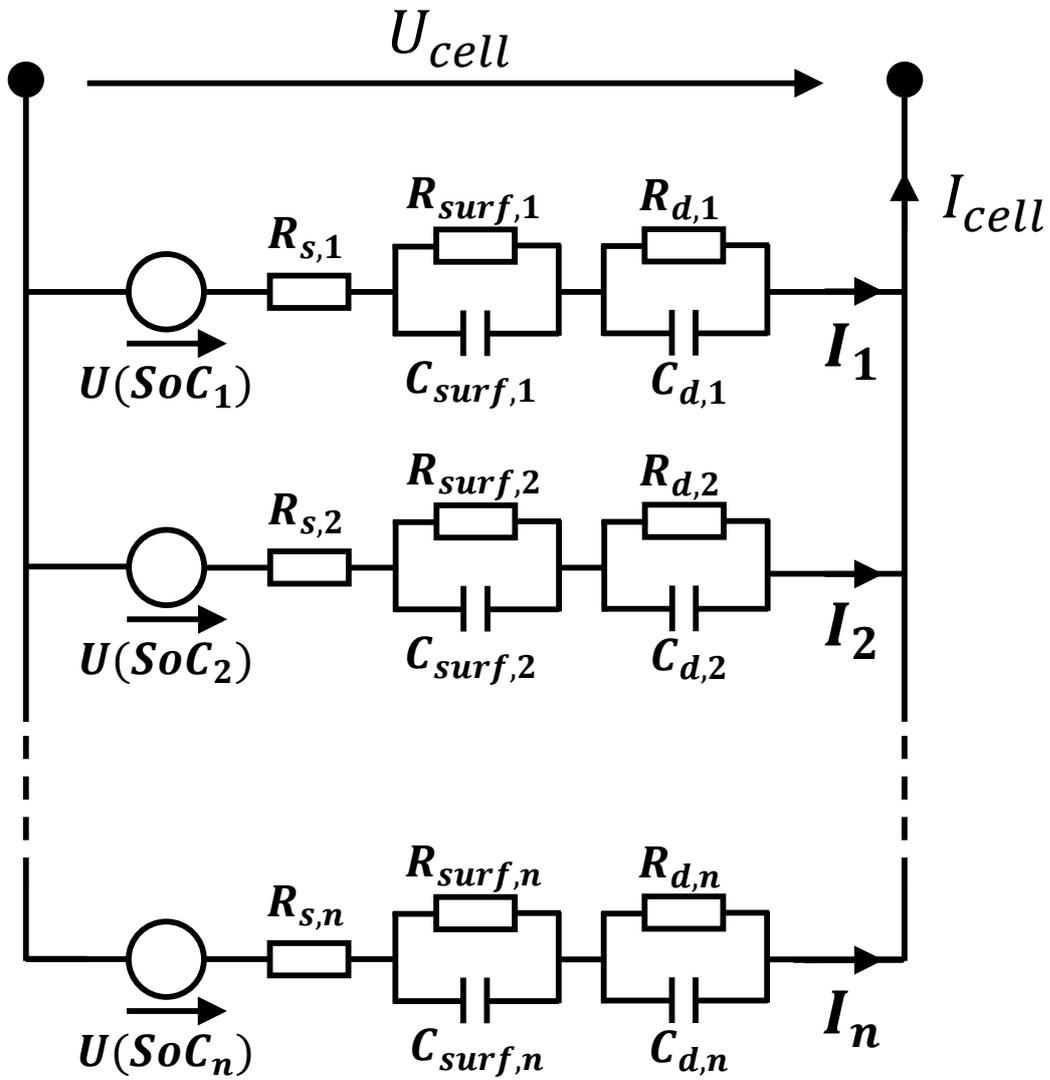


FIGURE 1.12 – Modèle multigrappe complet, tel qu’exploité dans cette étude, avec n grappes.

1 Modélisation hétérogène d'une cellule électrochimique

$$\eta_{circuit} = I \cdot [R_s + R_{surf} \cdot (1 - e^{-\frac{t}{\tau_{surf}}}) + R_d \cdot (1 - e^{-\frac{t}{\tau_d}})] \quad (1.7)$$

La tension du circuit s'exprime alors simplement par la somme de la tension à vide estimée et de cette surtension, calculée à chaque instant.

Pour le circuit électrique hétérogène utilisé, la surtension totale du circuit n'est pas aussi simple. Lorsque la cellule est en utilisation en régime permanent, son fonctionnement peut être représenté par le circuit électrique présenté dans la figure 1.13. Dans cette figure, tous les composants d'une grappe, autres que la source de tension, de la figure 1.12 sont regroupés dans une résistance. La source de courant représente la demande du système extérieur vers la cellule.

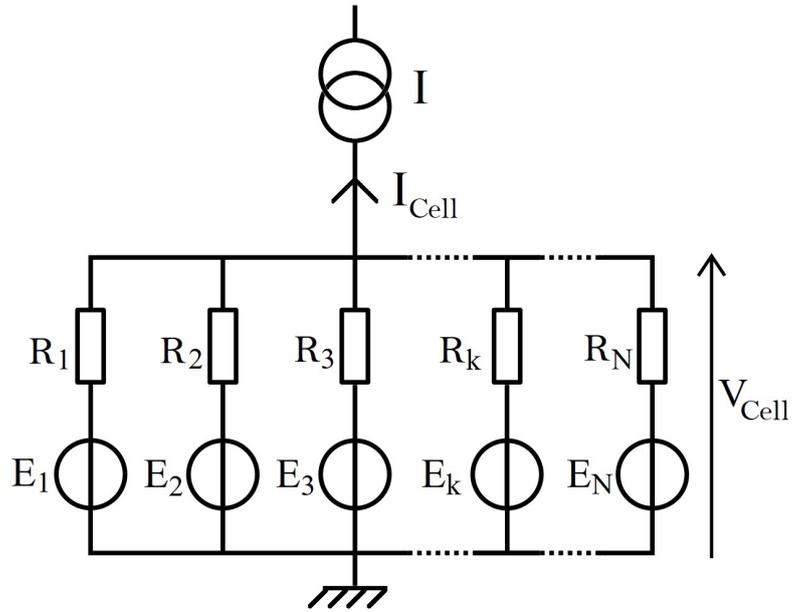


FIGURE 1.13 – Modèle multigrappe simplifié en régime permanent.

Nous cherchons ici à déterminer la tension de la cellule V_{cell} . De par le théorème de superposition, nous savons que la tension résultante est la somme de la contribution de la source de courant, et de la contribution des sources de tensions de chaque grappe. Nous allons donc étudier ces deux contributions tour à tour.

Supposons dans un premier temps que les sources de tensions sont nulles. Lorsque le courant total I est non nul, le circuit prend la forme d'un pont diviseur de courant avec

1.2 Représentation hétérogène par un modèle multigrappe

n grappes. La répartition du courant est donc parfaitement connue grâce à la relation du pont diviseur de courant et le courant dans la grappe k vaut :

$$I_{I,k} = \frac{I_{cell} \cdot G_k}{\sum_{j=1}^n G_j} = \frac{I_{tot} \cdot G_k}{G_{eq}} \quad (1.8)$$

Où G exprime une conductance et est définie par

$$G = \frac{1}{R} \quad (1.9)$$

La valeur de G_{eq} représente la conductance équivalente aux conductances en parallèles, définie par la surtension apportée en régime permanent par un courant I :

$$V_{cell,I} = \eta_{cell,rp,I} = R_{eq} \cdot I = \frac{I}{G_{eq}} \quad (1.10)$$

Cette équation est valide en pratique lorsque toutes les sources de tensions ont la même valeur. Expérimentalement il est possible de se rapprocher de cet état lors d'une EIS, qui est une méthode de perturbation par un petit courant sinusoïdal, lors d'une sollicitation en courant constant faible ou lors d'une sollicitation à fort courant sur un temps très court.

La source de courant a donc une influence sur le circuit qui est connue et constante. Elle provoque des courants différents dans chaque grappe, et donc des surtensions associées. Ces surtensions sont égales puisque la tension totale est identique dans chaque grappe. Nous obtenons donc que l'application d'un courant sur une cellule représentée par un modèle multigrappe donne une contribution à la surtension qui est constante qui vaut le courant I multiplié par la résistance équivalente aux résistances en parallèle.

L'influence des sources de tension est moins triviale. En reprenant le circuit présenté en figure 1.13 et en annulant la source de courant, nous obtenons le circuit électrique de la figure 1.14.

Il est possible de déterminer la tension $V_{cell,E}$ partagée par chaque grappe grâce au théorème de Millman qui peut s'établir en passant par les courants des grappes :

$$\forall j \in [1, N], R_j \cdot I_j = V_{cell,E} - E_j \quad (1.11)$$

Or nous avons que la somme des courants est nulle puisque le circuit est fermé :

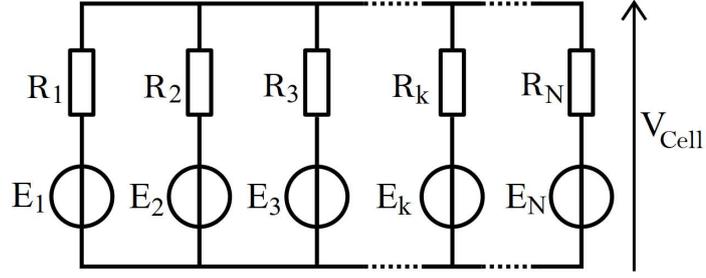


FIGURE 1.14 – Modèle multigrappe simplifié en circuit ouvert.

$$\sum_{j=1}^n I_j = 0 \quad (1.12)$$

Ce qui amène donc, avec $G_j = 1/R_j$:

$$\sum_{j=1}^n \frac{V_{cell,E} - E_j}{R_j} = 0 \Leftrightarrow V_{cell,E} \cdot \sum_{j=1}^n G_j = \sum_{k=1}^n E_j \cdot G_j \quad (1.13)$$

$$V_{cell,E} = \frac{\sum_{j=1}^n E_j \cdot G_j}{\sum_{j=1}^n G_j} = \frac{\sum_{j=1}^n E_j \cdot G_j}{G_{eq}} \quad (1.14)$$

Cette expression permet de déterminer la tension $V_{cell,E}$ dans deux cas :

- Si les grappes sont toutes au même SoC alors $\forall j \in [1, n], V_{cell,E} = E_j$;
- Si les grappes ne sont pas au même SoC alors $V_{cell,E}$ est une grandeur à calculer mais que nous pouvons encadrer par le min et le max des E_j .

Nous remarquons donc que cette tension $V_{cell,E}$ est variable, et ne suit pas forcément les variations des tensions E_j ; c'est à dire les variations d'un OCV qui est estimé pour de très faibles courants. Cette tension $V_{cell,E}$ correspond à la tension d'équilibre équivalente que présente la cellule lors de l'utilisation, que nous noterons par la suite $U_{OC,eq}$.

Les paramètres qui font varier la tension $U_{OC,eq}$ sont *a minima*

- les valeurs des paramètres G_i , et avons vu qu'ils sont variables;
- la forme de l'OCV qui va entraîner des variations des valeurs des E_j plus ou moins importantes pour de mêmes écarts en SoC entre les grappes;

1.2 Représentation hétérogène par un modèle multigrappe

— les gradients de températures qui vont affecter de manière différentes les valeurs des conductances G_j .

Dans le cadre général, nous avons donc:

$$V_{cell} = V_{cell,E} + V_{cell,I} = U_{OC,eq} + R_{eq} \cdot I \quad (1.15)$$

Le modèle multigrappe peut donc être ramené, en régime permanent et pour un courant I , à un modèle homogène comportant une source de tension dont les variations sont celles de $U_{OCV,eq}$, et une résistance dont la valeur est celle de la résistance équivalente. Ce modèle est présenté en figure 1.15

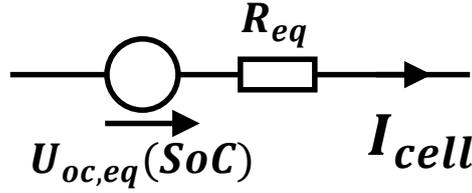


FIGURE 1.15 – Modèle "de Thévenin" équivalent au fonctionnement du modèle multigrappe en régime permanent

Revenons à notre tension $U_{OC,eq}$, que nous avons définie grâce au circuit de la figure 1.14 Une fois cette tension commune à chaque grappe déterminée, le courant de chaque grappe induit par cette tension peut alors être déterminé par

$$\forall j \in [1, n] \quad I_{E,j} = G_j \cdot (U_{OC,eq} - E_j) \quad (1.16)$$

Nous obtenons alors une nouvelle contribution en courant pour chaque grappe, qui vient s'ajouter à celle de l'équation 1.8 et qui tend à homogénéiser le système. Pour la grappe j , si E_j est supérieure à $U_{OC,eq}$ alors ce courant est négatif et tend donc à décharger la grappe, donc à diminuer sa tension E_j pour la rapprocher de $U_{OC,eq}$. Dans cette équation nous remarquons que le courant de chaque grappe dépend de la tension de toutes les autres grappes à travers le terme $U_{OC,eq}$.

Par le théorème de superposition, les courants totaux de chaque grappe sont égaux à la somme des courants déterminés précédemment :

$$\forall j \quad I_j = I_{I,j} + I_{E,j} = \frac{I_{cell} \cdot G_j}{G_{eq}} + G_j(U_{OC,eq} - E_j) \quad (1.17)$$

En résumé, les courants issus de la source de courant ont tendance à amener une hétérogénéité au sein du système, car ils ne dépendent que des valeurs des résistances internes, et sont donc constants tout au long du fonctionnement. Au contraire, les courants issus des sources de tension vont avoir un effet d'auto-régulation et contribuer à une ré-homogénéisation du système global. Cet effet dépend en particulier de la forme des

1 Modélisation hétérogène d'une cellule électrochimique

tensions E_k des grappes en fonction de leurs états de charge SoC_k et donc de l'OCV de la cellule. Nous proposons dans la section suivante de discuter de l'impact de la forme de l'OCV sur l'hétérogénéité d'une cellule, que nous appellerons potentiel d'hétérogénéité.

1.2.5 Potentiel d'hétérogénéité et conséquences de l'hétérogénéité

Nous proposons d'étudier la propension d'une cellule à montrer un comportement hétérogène en se basant sur trois facteurs :

- le courant d'utilisation I ;
- la forme de son OCV, à travers ses chimies d'électrodes;
- les variations de ses résistances internes.

Dans toute cette section nous considérerons un modèle multigrappe à 2 grappes, notées A et B, afin de simplifier les raisonnements. Nous définissons le potentiel d'hétérogénéité comme la propension d'une cellule à développer des différences de SoC entre ses grappes.

Impact de la valeur du courant sur l'hétérogénéité

Supposons que la même cellule est soumise à deux courants différents I_1 et I_2 tour à tour, et tels que $I_1 > I_2$. Nous souhaitons savoir si l'un est plus susceptible d'amener de l'hétérogénéité au sein de la cellule. Les valeurs des G_j étant fixées, la répartition du courant est identique dans les grappes A et B :

$$\frac{I_{1,A}}{I_{1,B}} = \frac{I_{2,A}}{I_{2,B}} \quad (1.18)$$

La valeur absolue de ces courants est en revanche différente. Le courant I_1 étant plus grand que I_2 , la valeur des courants de grappe vérifie $I_{1,A} > I_{2,A}$ et $I_{1,B} > I_{2,B}$.

La répartition des courants étant la même, pour un temps t_1 d'application du courant I_1 et un temps t_2 d'application du courant I_2 , tels que $t_1 \cdot I_1 = t_2 \cdot I_2$ nous devrions avoir les mêmes états de charges des grappes A et B. Ceci est vrai en l'absence de contre-réaction de la part des tensions des grappes. Or cette réaction existe. Cependant, puisque la répartition des courants est la même nous pouvons supposer que la valeur de cette réaction est initialement la même. Si au temps t_1 cette contre réaction implique un courant I_E (équation 1.16) passant de 0 à 0.1 ampère de la grappe A vers la grappe B, pour le courant I_1 , alors au temps t_2 cette réaction sera également de 0.1 ampère de A vers B pour le courant I_2 .

Cependant, au vu de la différence de valeurs des courants des grappes, du au fait que $I_1 > I_2$, alors nous avons

$$I_{1,A} - I_E > I_{2,A} - I_E \quad (1.19)$$

1.2 Représentation hétérogène par un modèle multigrappe

Ce qui implique

$$\frac{I_{1,A} - I_E}{I_{1,B} + I_E} \neq \frac{I_{2,A} - I_E}{I_{2,B} + I_E}$$

Ainsi, dès lors que la contre réaction a lieu, la répartition des courants I_1 et I_2 en proportion s'en trouve modifiée pour les grappes. En conséquence le comportement de la cellule sera différent.

Plus le courant initial I est élevé, et plus la contre réaction I_E devra être grande pour réduire ou annuler les courants de grappes. Cette contre réaction dépend de la forme des OCV E_j des grappes. En conséquence de quoi nous retenons que pour une même cellule, plus le courant est élevé et plus le potentiel d'hétérogénéité est élevé.

Impact de la forme de l'OCV sur l'hétérogénéité

Notons $\alpha(\text{SoC})$ la pente de l'OCV des grappes pour un état de charge donné. Comme vu dans la section précédente, cette pente α déterminera la valeur du courant de contre réaction I_E . Dans la réalité, α dépend de l'état de charge. Pour simplifier, nous supposons dans cette partie que α est indépendant du SoC, ce qui signifie que l'OCV des grappes est une droite de pente fixée et donc que

$$U_{OCV}(\text{SoC} + \Delta\text{SoC}) = U_{OCV}(\text{SoC}) + \alpha \cdot \Delta\text{SoC} \quad (1.20)$$

Nous proposons de considérer trois cas, pour une cellule soumise à un courant initial I :

- α est nul, ce qui correspond à un plateau d'OCV;
- α est non nul mais faible, ce qui correspond à une variation faible de l'OCV;
- α est non nul et important, ce qui correspond à une variation forte de l'OCV.

Dans le cas où α est nul, aucune contre réaction ne peut se faire. En effet les tensions des grappes étant invariables avec le SoC, une variation de SoC n'apportera pas de différence de tension entre les grappes, et donc aucune contre réaction : $\forall j, E_j = U_{OC}, eq \implies I_{E,j} = 0$ (voir équation 1.16) Le potentiel d'hétérogénéité est donc infini, c'est à dire que les SoC des grappes ne peuvent que diverger.

Dans le cas où α est non nul mais faible, il peut exister une contre réaction : $I_{E,j} \neq 0$. Il existe donc un instant t pour lequel la différence des SoC mènera à une différence de tension telle que la contre réaction compensera les courants des grappes. Dans ce cas nous aurons

$$\forall j \quad I_{I,j} + I_{E,j} = \frac{I_{cell}}{n} \quad (1.21)$$

1 Modélisation hétérogène d'une cellule électrochimique

Or dans le cas général de l'équation 1.17, en remplaçant le terme I_j par la valeur I_{cell}/n , nous obtenons :

$$\frac{I_{cell} \cdot G_j}{G_{eq}} + G_j(U_{OC,eq} - E_j) = \frac{I_{cell}}{n} \quad (1.22)$$

$$U_{OC,eq} - E_j = I_{cell} \left(\frac{1}{nG_j} - \frac{1}{G_{eq}} \right) \quad (1.23)$$

Afin que les courants dans chaque grappe soient identiques, il faut donc un certain écart de tension entre la tension des grappes et la tension équivalente. Si la pente α de l'OCV est faible, cet écart de tension implique un grand écart d'état de charge : le potentiel d'hétérogénéité est fort. Au contraire, si la pente de l'OCV est forte, ce même écart de tension implique un plus faible écart d'état de charge : le potentiel d'hétérogénéité est faible.

Nous retrouvons également le résultat précédent : si le courant I_{cell} est plus élevé alors l'écart en potentiel doit l'être également, ce qui implique une plus grande différence d'état de charge, à pente fixée.

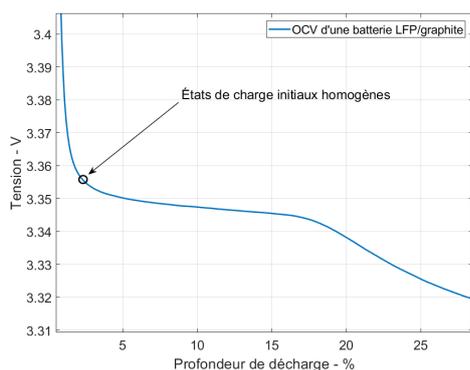
Dans le cas d'un OCV réel, c'est à dire où α dépend du SoC, alors le comportement dépend des valeurs de α tout au long de celui-ci. Sur les zones où le potentiel d'hétérogénéité est élevé (α est faible) nous aurons tendance à observer une hétérogénéisation des grappes. Sur les zones où le potentiel d'hétérogénéité est faible, nous aurons tendance à observer une évolution similaire des grappes, voire une ré-homogénéisation. La figure 1.16 présente ce phénomène graphiquement en quatre phases.

Dans l'étape 1, nous représentons un état de charge identique pour chacune des grappes, et donc un OCV identique pour chaque grappe. Dans l'étape 2, un courant est demandé à la cellule. Cela génère une surtension qui vient abaisser la tension aux bornes de la cellule. Sur un plateau de tension, les tensions à vides étant les mêmes pour des états de charge différents, ce sont les grappes qui possèdent une résistance la plus faible qui vont fournir le courant le plus important et donc qui se déchargent, comme présenté sur l'étape 3. Cette divergence en SoC continue jusqu'à atteindre une variation de tension due à l'OCV. À ce moment, représenté dans l'étape 4, le courant dans ces grappes se modifie de manière à conserver une tension identique aux bornes de chaque grappe, car celles-ci sont en parallèle.

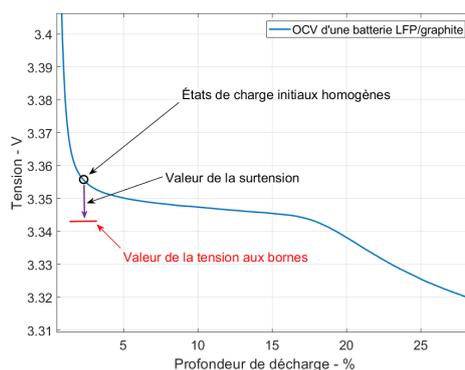
Les grappes les plus résistives récupèrent alors un plus grand courant, et leur état de charge se rapproche de celui des grappes les moins résistives. Cependant, l'état de charge de ces dernières étant déjà au niveau de la transition de plateau, la variation de l'OCV intervient avant celle des grappes les plus résistives. Cela entraîne un OCV équivalent qui a tendance à être plus lisse dans les transitions de plateaux, ceci d'autant plus que le courant demandé est élevé.

Plus l'OCV est plat, et moins la différence de SoC entre deux grappes entraîne une différence de tension d'équilibre et donc un courant de compensation. En conséquence de quoi, nous attendons des comportements plus hétérogènes sur des cellules possédant

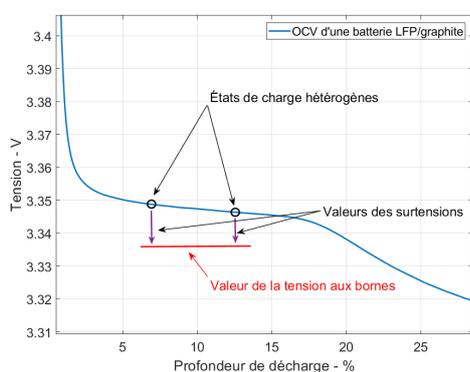
1.2 Représentation hétérogène par un modèle multigrappe



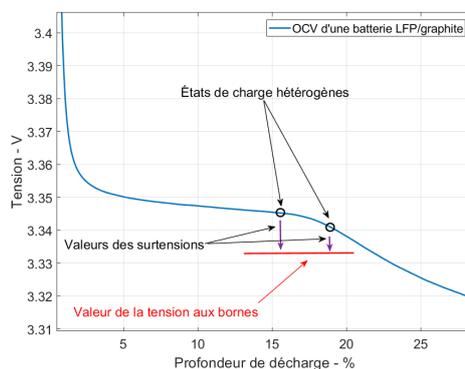
(a) Étape 1 : cellule au repos.



(b) Étape 2 : cellule en utilisation.



(c) Étape 3 : hétérogénéisation des SoC.



(d) Étape 4 : Retour vers un état plus homogène.

FIGURE 1.16 – Phénomène de séparation des états de charge locaux.

des OCV plats ou quasi-plats que sur des cellules possédant des OCV pentus. La table 1.2 regroupe de manière qualitative les chimies qui sont les plus à même de produire des fortes hétérogénéités, parmi les cellules utilisées dans cette thèse :

Impact des résistances des grappes sur l'hétérogénéité

De même que pour la forme de l'OCV, les valeurs des résistances des grappes ont un rôle à jouer. En se basant sur l'équation 1.23 nous observons que si les valeurs des résistances sont dispersées, le terme $\frac{1}{nG_j} - \frac{1}{G_{eq}}$ sera plus significatif que si les résistances sont proches. Dans le cas où toutes les grappes ont la même résistance en régime permanent, alors aucune différence de comportement ne sera observée.

Ainsi nous retenons de cette section que plus les résistances des grappes sont dispersées, plus la cellule aura un comportement hétérogène.

1 Modélisation hétérogène d'une cellule électrochimique

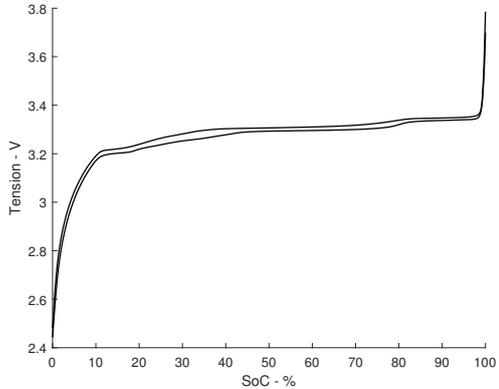
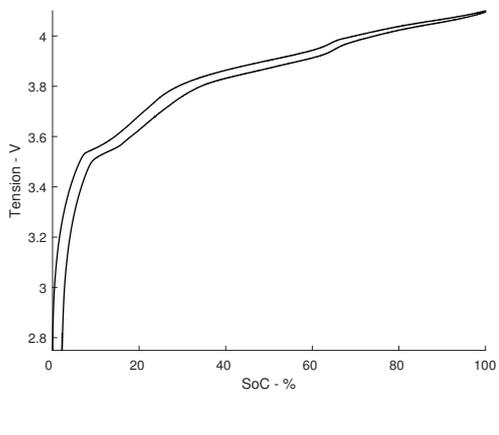
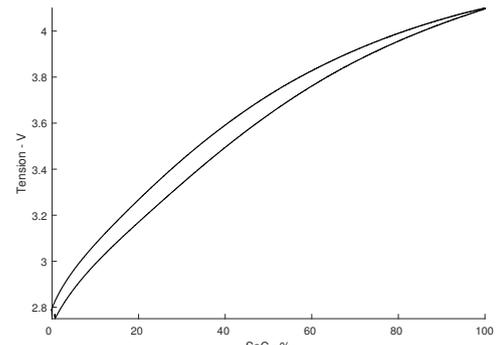
| Chimie d'électrode | forme d'OCP typique | Propension à être hétérogène |
|--------------------|--|------------------------------|
| LFP/graphite |  | très forte |
| NMC-LMO /graphite |  | moyenne à forte |
| LMO/hard carbon |  | faible |

TABLE 1.2 – Propension des chimies d'électrodes positives à produire de l'hétérogénéité dans son comportement interne

Effets de l'hétérogénéité

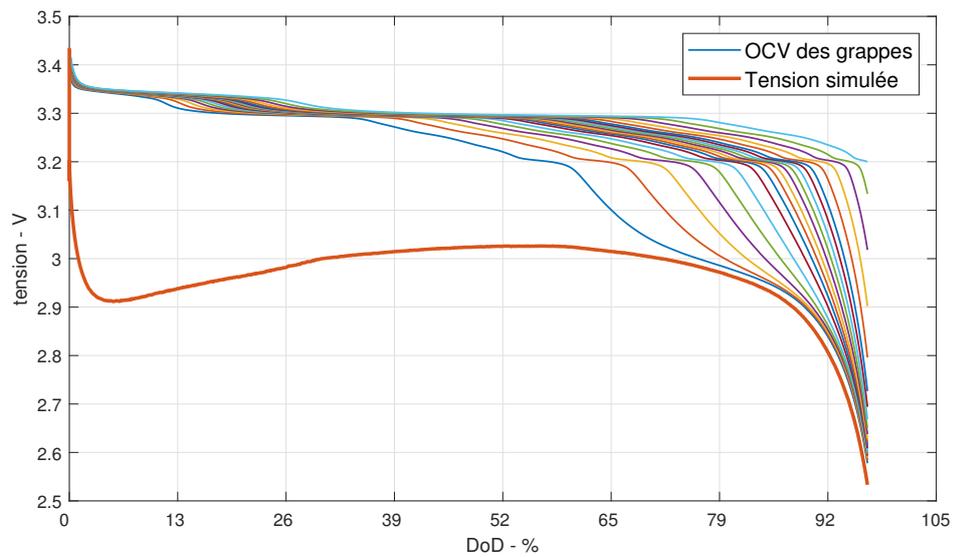
Nous avons vu dans cette section que plus une cellule a un comportement hétérogène, plus les SoC locaux sont différents. Ainsi dans le cas d'une cellule avec un OCV présentant des plateaux de tension, la transition d'un plateau vers la zone suivante de l'OCV se fait progressivement, des grappes les moins résistives vers les plus résistives. Ce comportement donne une courbe de tension qui a tendance à être plus lisse qu'un OCV estimé.

Le phénomène de lissage de la tension mesurée est rencontré également lors d'opérations à courant constant, généralement à partir de 1C dans toutes les cellules. Le second phénomène intéressant concerne la fin de la décharge et la chute de tension. Les OCV des cellules ont en général une pente plus prononcée à la fin de leur décharge ou de leur charge. Lorsque cette zone est atteinte en utilisation, il est habituel d'observer une chute de tension qui n'a pas la même pente, et qui intervient plus tôt que ce que l'estimation de la tension à vide laissait supposer. Le modèle multigrappe permet de proposer une explication à ce phénomène. Là encore les grappes les moins résistives arrivent sur cette pente de fin d'opération avant les grappes les plus résistives. Cela entraîne de fortes variations dans les courants des grappes. Les pentes étant importantes, les grappes les moins résistives ont très peu de courant, ce qui amène beaucoup de courant, en proportion, dans les branches les plus résistives. Cela entraîne des surtensions plus importantes qui font diminuer la tension de la cellule. Finalement, c'est la grappe de plus faible résistance qui va déclencher l'effondrement de la tension, là où dans un modèle homogène, l'ensemble des parties de la cellule atteignent ce point en même temps, ce qui permet d'extraire une plus grande quantité d'énergie. La figure 1.17 illustre ce phénomène sur une cellule LiFePO_4 /graphite déchargée à 2C. La forme de la tension est particulière, mais sera étudiée dans un prochain chapitre. Le phénomène de chute de tension est visible sur la fin de la décharge. L'observation des OCV des grappes montre une grande avance de certaines grappes qui résulte en un effondrement prématuré de la tension de la cellule. L'observation des courants des grappes met en évidence la forte variation de ceux-ci au fur et à mesure de la décharge, lorsque les écarts en état de charge entre les grappes se creusent.

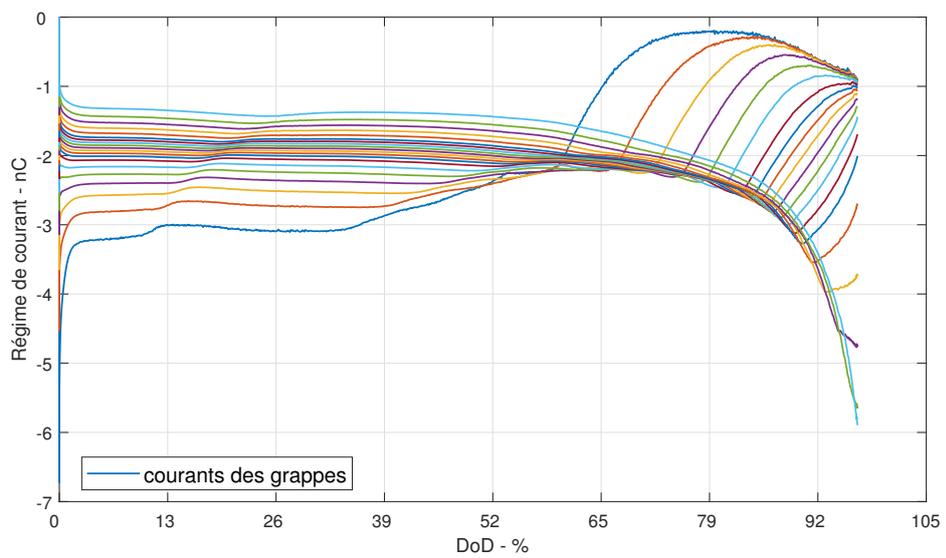
Ces fonctionnalités du modèle multigrappe que nous allons mettre en place dans la suite visent à modéliser ces deux phénomènes. C'est grâce à eux que nous allons estimer au mieux la distribution de résistance interne (DRI) propre à chaque cellule. Cette distribution est le point critique de ce modèle. Si elle est trouvée de manière satisfaisante, alors elle permet d'obtenir des informations de valeur sur ce qui se passe à l'intérieur de la cellule. Ces informations peuvent être exploitées, par exemple en suivant la forme de la DRI au cours de la vie de la cellule, et en déterminant des valeurs limites pour lesquelles il devient nécessaire soit de changer l'usage de la cellule pour respecter des critères de sécurité sur son application initiale, soit d'effectuer une maintenance pour la remplacer. Dans ce cadre, une maintenance prédictive, ou au plus juste peut permettre d'éviter les coûts d'une maintenance régulière, en maximisant l'usage d'une cellule ou d'un pack.

La détermination de la DRI est donc un point essentiel. La caractérisation de notre modèle électrique, ainsi que de la DRI fera l'objet du prochain chapitre de cette thèse. Les

1 Modélisation hétérogène d'une cellule électrochimique



(a)



(b)

FIGURE 1.17 – Illustration du phénomène de chute de tension en fin de décharge. (a) Tensions simulée au cours de la décharge et OCV de chacune des grappes pendant la simulation. (b) Courants des grappes

applications sur les différentes batteries utilisées pendant cette thèse seront présentées, et les résultats des simulations seront analysés.

1.3 De l'intérêt d'un couplage avec un modèle thermique

Les études et expériences menées dans ces travaux visent à caractériser l'hétérogénéité d'une cellule, ou d'un pack de cellules afin de déterminer une DRI et de suivre celle-ci au cours du temps pour en faire un outil de diagnostic. Nous présenterons dans le chapitre suivant les protocoles expérimentaux utilisés. Les courants que nous utiliserons à cette occasion sont supérieurs à 1C, pour des cellules qui ont une capacité nominale d'au moins 20Ah. Un certain échauffement est donc à prévoir lors de ces expériences.

Ainsi la caractérisation thermique de nos cellules et la création d'un modèle permettant d'estimer la température interne a été envisagée dans un premier temps. Ce modèle permettrait d'avoir une meilleure connaissance de la température interne de la cellule. Puisque nous allons caractériser les variations des résistances de nos cellules avec la température, cela permet d'avoir des valeurs de résistances actualisées pour la température de cœur estimée et la température de surface mesurée.

Notre modèle électrique gagnerait donc à être couplé à un modèle thermique. Ce choix n'a cependant pas été retenu dans ces travaux. Les raisons principales en sont les suivantes. Le modèle hétérogène tel que nous l'avons présenté dans ce chapitre n'est pas un modèle spatial. Nous regroupons ce que nous avons appelé des tubes de flux dans les branches de notre modèle, mais ces tubes de flux peuvent être situés n'importe où dans la cellule. Ainsi, même en estimant le gradient de température interne présent dans nos cellules, il reste complexe d'associer à chaque branche une température, celle-ci regroupant des tubes de flux à des températures potentiellement différentes. Ceci pourrait être résolu en considérant une plage de précision en température (par exemple 1°C) et en associant à chaque température une DRI qui serait représentatives des résistances des branches, composées des tubes de flux qui sont à cette température.

Cette approche lève à son tour d'autres questions, qui sont au moins celles de la répartition de la résistance sur la plage de température du gradient : doit-on considérer plus de résistance en proportion sur une température proche de celle de surface car plus de volume est associé à cette température ? Peut-on caractériser ce volume en estimant des coefficients de diffusion thermiques axiaux afin d'estimer une carte 3D des températures internes ? Comment cette carte évoluerait-elle avec le vieillissement ? Comment réassocier à chaque branche une température lors du vieillissement et de la possible apparition de points chauds n'amène pas nécessairement un échauffement homogène au sein de la cellule ?

L'ensemble de ces questions thermiques nécessite une approche rigoureuse d'une part, mais également une certaine connaissance du comportement électrique de notre modèle pour pouvoir envisager un couplage pertinent qui respecte autant que faire se peut la cohérence physique que nous nous sommes efforcés de mettre en œuvre dans cette étude. Bien que certainement très intéressante, nous n'avons pas pu mener à bien une étude qui répondrait à ces questions. Par la suite, nous avons donc estimé que la meilleure chose à faire serait de minimiser le gradient thermique présent dans nos cellules afin d'avoir une température la plus homogène possible, ce qui permet de ne considérer qu'une température et d'éviter les questions soulevées par cette hypothèse de

1 Modélisation hétérogène d'une cellule électrochimique

température unique. Nous présenterons dans le chapitre suivant les moyens mis en œuvre pour nous assurer de se rapprocher au mieux de cette hypothèse.

2 Détermination des paramètres

Afin de modéliser une cellule par un modèle hétérogène, nous avons besoin de procéder en plusieurs étapes qui sont décrites ci-dessous. L'application de ces méthodes fait l'objet de la première section de ce chapitre. La seconde est dédiée à la présentation des méthodes de détermination de la DRI et à leurs applications à différentes cellules.

Dans un premier temps, il est nécessaire de déterminer un ensemble de paramètres qui sont associés à un modèle homogène. En effet, les tests que nous allons présenter sont effectués sur la cellule dans son ensemble. Cela permet de trouver les paramètres associés à un circuit équivalent homogène, permettant d'obtenir les paramètres de grappes qui sont identiques d'une grappe à l'autre. Ceci est l'objet de la section 2.1 : « Caractérisation à l'aide d'un modèle équivalent homogène ». Ce modèle est le modèle de Thévenin équivalent à notre modèle multigrappe, présenté dans le chapitre 1. Une fois ce modèle caractérisé, il est possible de passer à la seconde étape qui est le passage d'un modèle homogène vers un modèle hétérogène.

Ceci sera l'objet de la section 2.3 : "Détermination de la distribution des résistances internes". La première étape est de définir les paramètres des n grappes, en utilisant la table 1.1 (page 30). Cette table donne les conversions à utiliser pour passer des paramètres d'un modèle homogène vers les paramètres d'un modèle hétérogène. Pour certaines valeurs extensives, comme les résistances, un coefficient est appliqué. Pour des valeurs intensives, comme les constantes de temps, aucune modification n'est effectuée. Ces conversions sont appliquées directement pour les paramètres qui sont identiques d'une grappe à l'autre. Pour la résistance série, variable d'une grappe à l'autre, une détermination de la distribution des valeurs est nécessaire.

2.1 Caractérisation à l'aide d'un modèle équivalent homogène

Nous cherchons dans cette section à déterminer les paramètres du modèle homogène équivalent à notre modèle multigrappe. Ce modèle, établi en régime permanent, possède une source de tension, qui est l'OCV équivalent d'un modèle multigrappe, et une résistance équivalente qui est la somme des différentes contributions : résistances série, de surface, de diffusion. Dans une première sous-section nous allons déterminer l'OCV équivalent, afin de pouvoir isoler la surtension représentant la contribution de la résistance équivalente. À partir de celle-ci, nous séparerons les contributions des différents phénomènes, et nous définirons les variations de ces paramètres avec la température et le courant.

2.1.1 Détermination de l'OCV

Nous avons vu qu'une cellule est le siège de plusieurs phénomènes, qui génèrent nécessairement un effet résistif s'opposant à la circulation du courant. Cela induit une surtension qui dépend du courant lors de l'utilisation de la cellule. Afin de mesurer la tension à vide d'une cellule selon son état de charge, c'est à dire la tension sans surtension induite, il est possible de diminuer le courant jusqu'à obtenir une surtension négligeable devant la tension mesurée. Cette méthode permet d'obtenir ce que nous appelons un pseudo-OCV, qui est une courbe continue. Cependant même pour un courant très faible, par exemple C/1000, certaines cellules possèdent encore une surtension mesurable [Dreyer 10]. Afin d'obtenir une réelle mesure de la tension à vide, il est nécessaire d'attendre, à courant nul, que la tension de la cellule se stabilise. Ce phénomène prend plusieurs heures pour atteindre un état d'équilibre, comme présenté sur la figure 2.1a. Cette relaxation est obtenue après une décharge de 50% de la capacité à un courant de 1C.

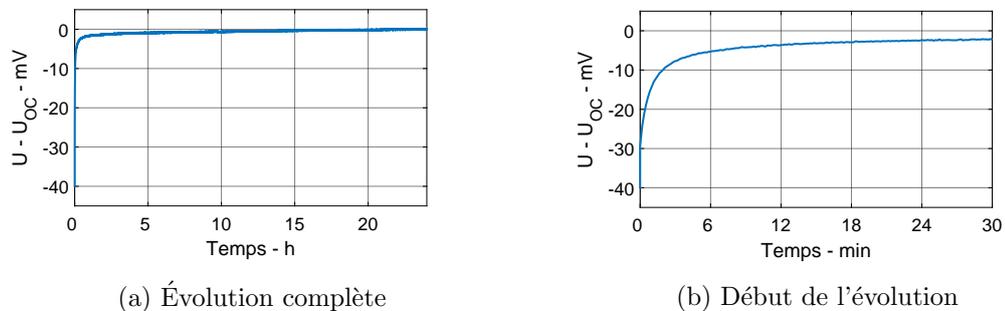


FIGURE 2.1 – Évolution de la surtension, mesurée en millivolt, en fonction du temps de relaxation.

Pour nos cellules, il devient alors nécessaire d'attendre 4h entre chaque mesure de tension à vide pour être précis à 1mV. Certains auteurs estiment l'OCV de cette manière en mesurant un point tous les 5% de SoC avec une période de relaxation de 8h [Farmann 17, Coleman 07]. Estimer la tension à vide de cette manière nécessite plusieurs dizaines de points, ce qui correspond à 20 à 30 jours de mesures uniquement pour un OCV. Afin de réduire ce délai, la méthode que nous avons employée provient de la thèse de Damay [Damay 15a]. Cette méthode revient à mesurer un pseudo-OCV réalisé à faible régime, ici C/100, afin d'obtenir une forme de l'OCV. Un recalage grâce à quelques points d'OCV permet ensuite de se ramener à l'OCV en estimant les écarts entre le pseudo-OCV et l'OCV. Cette méthode permet de modéliser l'OCV de manière rapide tout en prenant en compte les phénomènes d'hystérésis de l'OCV, attribués d'après Roscher *et al.* [Roscher 11] à des effets d'entropie thermodynamique, de contraintes mécaniques et à des altérations microscopiques pendant les phases d'insertion et de désinsertion du lithium dans la matière active.

Ce phénomène d'hystérésis est plus ou moins marqué selon la chimie utilisée dans la cellule [Petzl 13]. Nous présentons comme exemple deux OCV estimés de deux cellules différentes, A et B avec lesquelles nous avons travaillé pendant cette thèse.

2.1 Caractérisation à l'aide d'un modèle équivalent homogène

Sur la figure 2.2 nous présentons l'OCV de la cellule A. Celui-ci présente une forte hystérésis entre son OCV "en charge" et son OCV "en décharge", alors que celui de la cellule B, sur la figure 2.3 présente une hystérésis moins marquée. Notons également que la cellule B possède plutôt un OCV en plateau, c'est à dire avec des zones dans lesquelles la tension varie peu, suivies de zones dans lesquelles la tension varie de manière plus marquée. La cellule A possède quant à elle une tension qui varie de manière plus monotone avec l'état de charge.

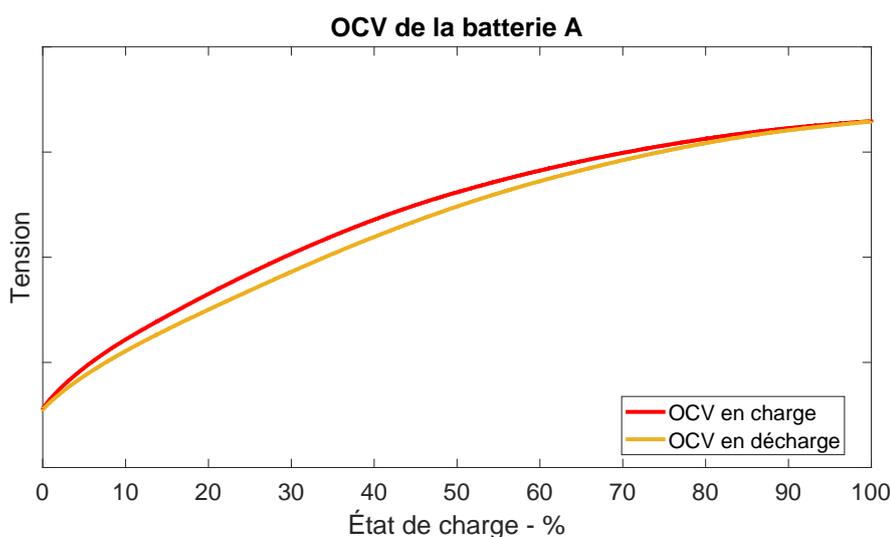


FIGURE 2.2 – Tension à vide de la cellule A.

L'OCV ainsi modélisé correspond aux OCV des grappes de notre modèle hétérogène, et non pas à l'OCV équivalent, noté $U_{oc,eq}$. Passons maintenant à la détermination des résistances séries.

2.1.2 Détermination des résistances séries par EIS

Les cellules que nous avons pour cette étude présentent des résistances séries qui sont inférieures au $m\Omega$. Afin de déterminer avec suffisamment de précision une valeur de cet ordre de grandeur, nous avons utilisé une EIS (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*). Ce test consiste à imposer un courant sinusoïdal de fréquence variable et d'observer la réponse en tension afin de déterminer l'impédance de la cellule. Ce test permet d'obtenir l'impédance complexe d'une cellule pour la plage de fréquence balayée. La figure 2.4 présente les résultats pour une EIS d'une de nos cellules.

2 Détermination des paramètres

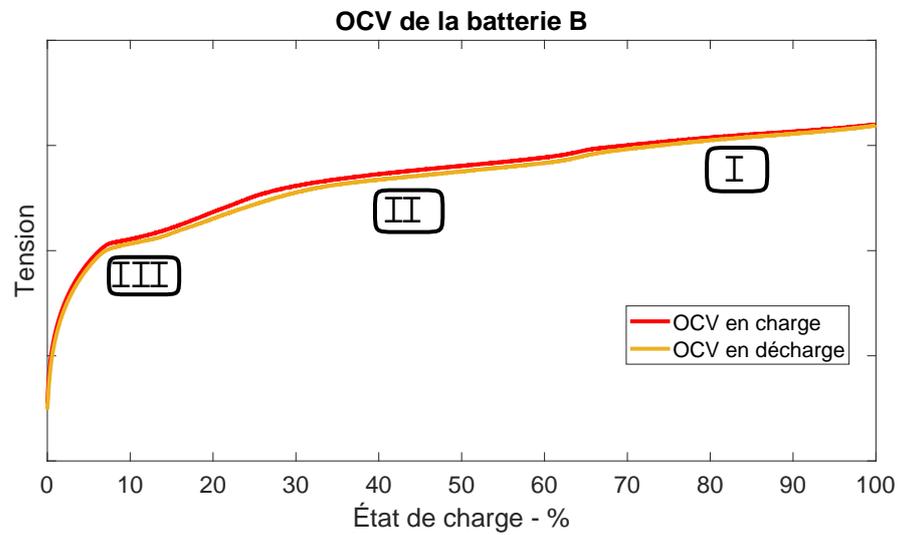


FIGURE 2.3 – Tension à vide de la cellule B.

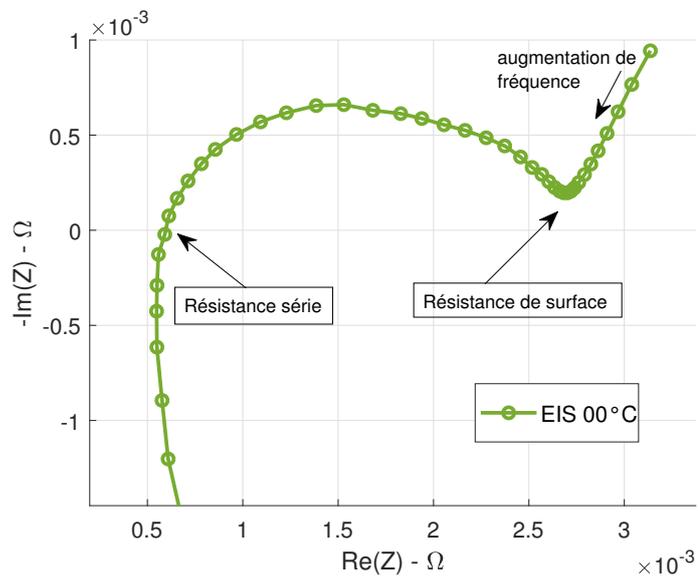


FIGURE 2.4 – Mesures d'une EIS à 0°C d'une cellule. La faible température permet une bonne dissociation des phénomènes.

Sur cette figure nous avons l'évolution de l'impédance selon la fréquence. Deux points

2.1 Caractérisation à l'aide d'un modèle équivalent homogène

sont remarquables : La résistance de surface est repérable, il s'agit de l'abscisse qui correspond au creux situé à droite du demi-cercle écrasé. Ce demi-cercle est représentatif du comportement d'un circuit RC, ou plus généralement d'un circuit comportant une constante de temps. Également, l'intersection de l'impédance avec l'axe des abscisses permet de trouver la résistance série, correspondant au comportement purement résistif de la cellule.

Les études présentes dans la littérature rapportent une variation de la résistance série avec la température [Illig 12, Ecker 15], mais pas avec le courant [Damay 18]. Nous avons donc effectué plusieurs EIS à différentes températures et nous avons relevé les valeurs de cette résistance série. Nous pourrions à partir de ces valeurs créer une table de paramètres avec une interpolation entre les points relevés, cependant la théorie nous donne un cadre pour l'évolution de cette valeur de résistance. Une loi d'Arrhenius doit permettre de représenter les variations de cette résistance avec la température. Nous avons donc déterminé les paramètres de celle-ci afin d'avoir une meilleure précision dans l'estimation de cette résistance pour une valeur de température donnée. Les figures 2.5a et 2.5b présentent les mesures que nous avons effectuées et le tracé de la loi d'Arrhenius obtenue pour estimer les valeurs des résistances en fonction de la température.

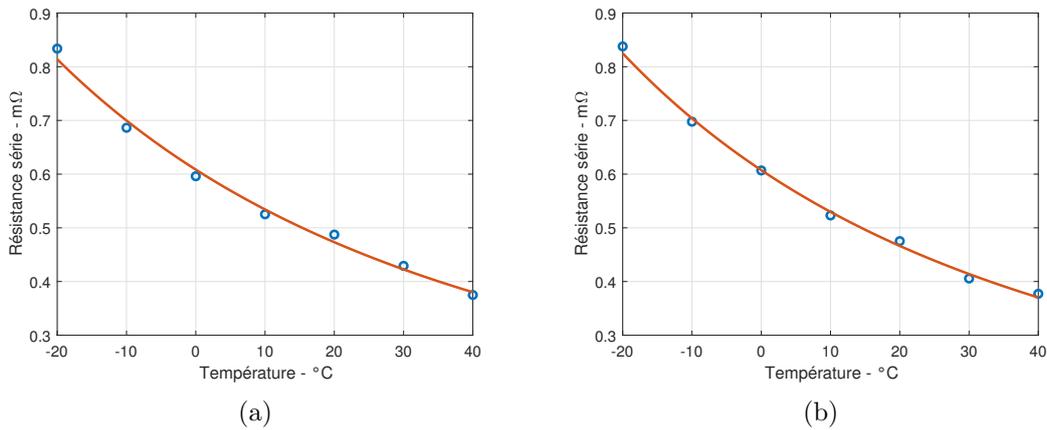


FIGURE 2.5 – (a) Évolution de la résistance série avec la température, pour une cellule A.
(b) Évolution de la résistance série avec la température, pour une cellule B.

Une loi d'Arrhenius est de la forme

$$f(T) = A \cdot e^{-E_a/k_B T} \quad (2.1)$$

Où A est un facteur pré-exponentiel, E_a une énergie d'activation en électron-volt, k_B la constante de Boltzmann et T la température en kelvin. La constante des gaz parfait, R , peut également être utilisée à la place de la constante de Boltzmann, ce qui change l'unité de E_a .

L'équation 2.1 peut être réécrite sous la forme de l'équation 2.2 :

2 Détermination des paramètres

$$f(T) = f(20^\circ C) \cdot e^{-Ea/k_B(1/T-1/293)} \quad (2.2)$$

En utilisant une loi de ce type, cela permet d'avoir accès à la valeur à 20°C plus facilement, et de définir le coefficient pré-exponentiel par une valeur plus parlante. Dans le cas de nos cellules nous avons obtenu les paramètres présentés dans la table 2.1.

| Paramètre | Cellule A | Cellule B |
|----------------------------|-----------|-----------|
| Valeur à 20°C | 0,487 mΩ | 0,466 mΩ |
| Énergie d'activation | 0,087 eV | 0,091 eV |
| Erreur RMS en mΩ | 0,012 | 0,008 |
| Coefficient R ² | 0,9934 | 0,9968 |

TABLE 2.1 – Paramètres des lois exponentielles pour les résistances séries des cellules A et B

Nous observons que la faible évolution de la résistance série avec la température se traduit par une énergie d'activation faible. Les valeurs de 0,09 eV sont inférieures à celles trouvées dans la littérature : Illig *et al.* [Illig 12] donnent une valeur de 0,14 eV et Ecker *et al.* [Ecker 15] donnent 0,18 eV. Ces valeurs correspondent cependant uniquement la résistance de l'électrolyte, alors que nous regroupons dans notre résistance série d'autres phénomènes. L'erreur RMS de 0,01 mΩ en moyenne nous permet de valider les paramètres de cette loi. En conclusion, nous utiliserons pour l'estimation des valeurs des résistances séries ces lois analytiques avec les coefficients de cette table.

2.1.3 Détermination des résistances de surface par EIS

En ce qui concerne la résistance de surface R_{surf} , la même remarque concernant de faibles valeurs à haute et moyenne température peut être faite. Nous avons donc là aussi utilisé des relevés d'EIS pour obtenir des valeurs précises.

Cette résistance se compose des résistances de surfaces, et de la résistance liée à la SEI. Lorsque les cellules sont dans l'état neuf, la SEI n'est pas encore trop développée, et son impact sur la résistance de surface est alors minimal. Cette résistance suit également une loi d'Arrhenius [Pinson 12].

La littérature permet d'avoir un cadre théorique pour les dépendances en courant et en température des résistances de surface : celles-ci sont couplées dans le cadre général (équation 2.3) [Farkhondeh 12, Damay 18]

$$R_{ct} = \frac{2RT}{FI} \operatorname{asinh}\left(\frac{I}{2I_0(20^\circ C)} \exp\left(\frac{E_{a,I_0}}{k_B}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{293}\right)\right)\right) \quad (2.3)$$

Cette loi donne une résistance qui varie selon la forme présentée dans la figure 2.6. Sur cette figure, le courant est représenté en abscisse, la valeur de résistance en ordonnée. Les différentes courbes en traits pleins sont liées à différentes températures.

2.1 Caractérisation à l'aide d'un modèle équivalent homogène

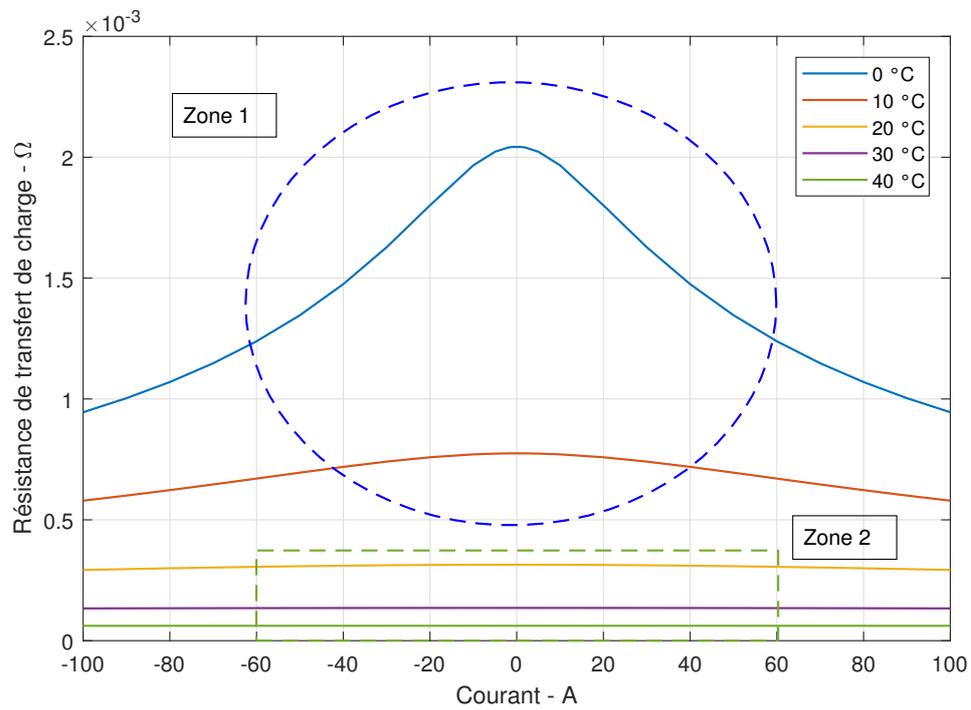


FIGURE 2.6 – Variation des résistances de surface selon la température et le courant, d'après l'équation 2.3

2 Détermination des paramètres

Le couplage entre la température et le courant se fait via la fonction $asinh$ qui possède un terme qui suit une loi d'Arrhenius. Nous distinguons deux zones distinctes. Dans la zone 1 (bleue), il existe une forte dépendance de la valeur de résistance au courant car le terme $asinh(\frac{I}{2I_0(T)})$ est variable. La température étant faible, le courant d'échange I_0 est relativement faible et les variations de I sont suffisantes pour provoquer une évolution de la résistance de surface.

Au contraire, dans la zone 2 (verte) qui est présente pour les plus hautes températures, la dépendance au courant est quasi inexistante. Du fait de la température plus élevée, le courant d'échange I_0 est grand devant les valeurs possibles du courant I . Dans ce cas, ce qui est également vrai pour des EIS, nous pouvons faire l'hypothèse que :

$$asinh(\frac{I}{2I_0}) \approx \frac{I}{2I_0} \quad (2.4)$$

Ce qui permet d'écrire l'équation 2.5

$$R_{ct} = \frac{RT}{FI_0(20^\circ C)} \exp(\frac{E_{a,I_0}}{k_B}(\frac{1}{T} - \frac{1}{293})) = R_{ct}(20^\circ C) \cdot \exp(\frac{E_{a,I_0}}{k_B}(\frac{1}{T} - \frac{1}{293})) \quad (2.5)$$

Nous obtenons alors dans ce cas, pour la résistance de surface l'équation

$$R_{surt}(T) = R_{SEI}(20^\circ C) \cdot \exp(\frac{E_{a,SEI}}{k_B}(\frac{1}{T} - \frac{1}{293})) + R_{ct}(20^\circ C) \cdot \exp(\frac{E_{a,I_0}}{k_B}(\frac{1}{T} - \frac{1}{293})) \quad (2.6)$$

La littérature donnant des énergies d'activations proches, et l'impact de la SEI sur la résistance de surface étant faible en début de vie, nous faisons l'hypothèse que cette équation peut être simplifiée en

$$R_{surf}(T) = R_{surf}(20^\circ C) \cdot \exp(\frac{E_{a,surf}}{k_B}(\frac{1}{T} - \frac{1}{293})) \quad (2.7)$$

Nous exploiterons cette loi analytique afin de modéliser l'évolution de la résistance de surface, que nous validerons si les erreurs obtenues sont acceptables. Grâce à nos mesures issues des EIS précédentes, nous obtenons les points présentés sur les figures 2.7a et 2.7b.

Afin de valider nos estimations, nous présentons dans la table 2.2 les paramètres de nos lois analytiques ainsi que les erreurs associées.

Les valeurs obtenues pour l'énergie d'activation sont, ici, conformes à ce qui est obtenu dans la littérature, à savoir entre 0,52 et 0,73 eV [Ecker 15, Jow 12]. L'erreur en $m\Omega$ est plus élevée, mais cela traduit également une bien plus grande valeur de résistance à $-20^\circ C$, environ 18 $m\Omega$, ce qui augmente cette erreur. L'erreur en pourcentage

2.1 Caractérisation à l'aide d'un modèle équivalent homogène

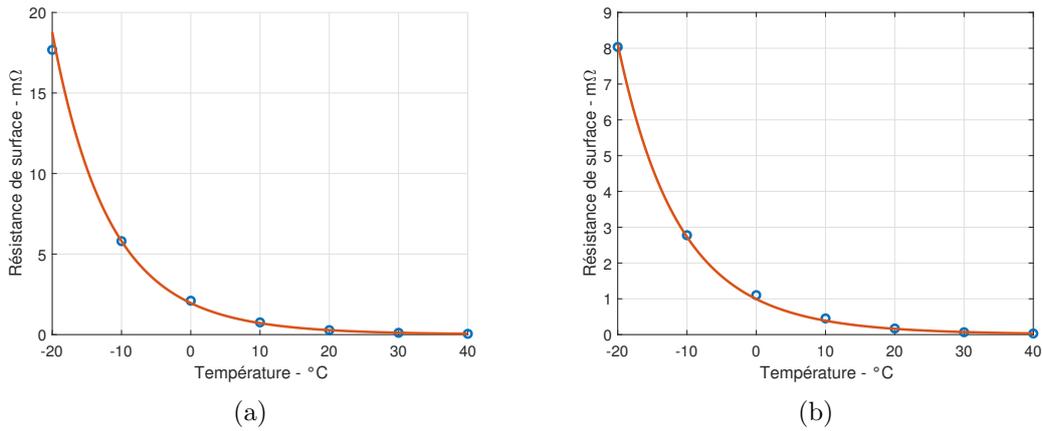


FIGURE 2.7 – (a) Évolution de la résistance de surface avec la température, pour une cellule A. (b) Évolution de la résistance de surface avec la température, pour une cellule B.

| Paramètre | Cellule A | Cellule B |
|----------------------------|-----------|-----------|
| Valeur à 20°C | 0,278 mΩ | 0,162 mΩ |
| Énergie d'activation | 0,673 eV | 0,634 eV |
| Erreur RMS en mΩ | 0,42 | 0,2 |
| Erreur RMS en % | 4,5 | 7,2 |
| Coefficient R ² | 0,9995 | 0,9984 |

TABLE 2.2 – Paramètres des lois exponentielles pour les résistances de surface des cellules A et B

ou le coefficient de détermination R² permettent de mieux apprécier la validité de cette loi exponentielle pour notre jeu de données. Au vu des indicateurs, cette loi est validée. Tout comme pour la résistance série, nous utilisons cette loi pour être plus précis qu'une interpolation entre nos mesures.

Cette première validation est vraie dans le cas où l'équation 2.4 est vraie. Dans le cas où les courants sont plus élevés, cette approximation est source d'erreur. À partir des EIS effectuées à 0°C, nous en déduisons les courants I_0 . Ceux-ci sont de 11A pour la cellule A et de 21A pour la cellule B. Au vu des énergies d'activation, la table 2.3 présente les ratios des termes $asinh(\frac{I}{2I_0})$ et $\frac{I}{2I_0}$ pour différents courants et températures.

La valeur du terme $asinh(\frac{I}{2I_0})/\frac{I}{2I_0}$ est quasiment égale à 1 pour des températures supérieures ou égales à 20°C. Pour des températures plus faibles, une correction est nécessaire. Au lieu d'estimer la variation de ce paramètre avec une loi analytique qui nécessiterait des essais à plusieurs courants et température, il a été décidé d'utiliser seulement un coefficient correcteur en exploitant des essais déjà réalisés.

Il se trouve que pour ces températures faibles, du fait de la forte dépendance à la

2 Détermination des paramètres

| Courant | 1C | 2C |
|-------------|-------|-------|
| Batt A 0°C | 0,711 | 0,512 |
| Batt A 20°C | 0,987 | 0,955 |
| Batt A 40°C | 0,999 | 0,999 |
| Batt B 0°C | 0,850 | 0,675 |
| Batt B 20°C | 0,996 | 0,983 |
| Batt B 40°C | 0,999 | 0,999 |

TABLE 2.3 – Valeur du terme de forme $\operatorname{asinh}(x)/x$ pour différentes températures et régimes de courant

température, cette résistance devient visible sur des essais temporels. La méthodologie de ces essais sera présentée dans la section suivante. Ceux-ci permettent d'estimer la valeur de résistance de surface pour une température de 0°C, et nous obtenons donc les valeurs suivantes (table 2.4) :

| Courant | EIS (C/25) | 1C | 2C |
|---------|----------------|-----------------|-----------------|
| Batt A | 2,1 m Ω | 1,4 m Ω | 1,2 m Ω |
| Batt B | 1 m Ω | 0,83 m Ω | 0,80 m Ω |

TABLE 2.4 – Valeurs de la résistance de surface pour différents courants à 0°C pour les deux cellules étudiées.

Ces valeurs permettent de déterminer les variations de R_{surf} avec le courant, à 0°C, dans nos tables de paramètres. À 20°C et plus, la valeur de R_{surf} est considérée invariante avec le courant. Entre ces deux températures, une interpolation linéaire est faite pour modéliser les variations avec le courant.

Le paramètre R_{surf} possède donc deux variations :

- une loi analytique qui représente les dépendances en température;
- une table de paramètres qui représente les dépendances en courant.

Nous présentons la méthodologie de détermination des autres paramètres dans la section suivante.

2.2 Détermination des autres paramètres de grappe

La méthodologie proposée dans les deux sous-sections précédentes n'est pas applicable pour les autres paramètres. En ce qui concerne la résistance de diffusion, la valeur de fréquence à atteindre pour l'observer sur une EIS est trop faible, et nos mesures ne nous permettent pas de la déterminer. Enfin pour les constantes de temps, un test temporel et non fréquentiel est nécessaire. Pour ces raisons, nous avons décidé d'utiliser des créneaux de courant, aussi appelés GITT pour *Galvanostatic Intermittent Titration Technique*. Cette méthode permet d'obtenir la réponse en tension à une sollicitation en

courant, d'une valeur fixe, et d'une durée définie. Nous appellerons cette opération un créneau, en référence à la forme du courant que nous imposons pendant cette opération.

Cette sollicitation amène la cellule à un état de fonctionnement dépendant du courant utilisé. Nous utiliserons donc le modèle équivalent défini dans la section 1.2.4 pour extraire des paramètres :

- L'OCV équivalent $U_{OC,eq}$ sera estimé grâce à une méthode développée pour cette étude;
- la surtension associée sera décomposée en la somme des contributions des résistances séries, de surface et de diffusion. La dernière étant la seule inconnue, elle est identifiable.

Nous présentons dans la sous-section suivante plusieurs méthodes d'estimation de l'OCV pendant ces essais, et notamment celle qui permet d'estimer l'OCV équivalent. Les surtensions obtenues sont présentées également. Les paramètres extraits à partir de ces surtensions sont présentés dans la dernière sous-section.

2.2.1 Estimation de l'OCV équivalent pour la caractérisation en GITT

Méthodes classiques d'estimation de l'OCV pendant un créneau

Plusieurs phénomènes viennent rendre l'estimation de la tension à vide complexe pendant un essai. En effet, il a été prouvé par des expériences que les paramètres suivants font varier la tension à vide d'une cellule [Farmann 17]:

- la température;
- les opérations immédiatement précédentes de la cellule, par effet d'hystérésis;
- l'âge de la cellule;
- l'historique de la cellule (ensemble des opérations de celle-ci au cours de sa vie).

Lors de la mesure d'un OCV classique, la cellule est au repos initialement et les régimes de courant sont généralement faibles. La cellule est dans un état homogène. En utilisation, ceci n'est plus forcément vrai, et des variations peuvent apparaître. Nous présentons ici deux méthodes classiques qui sont l'estimation par une interpolation linéaire et l'exploitation d'un OCV mesuré préalablement. Nous présenterons ensuite une méthode que nous avons développée pour cette étude qui exploite la mesure d'une décharge à courant constant pour estimer l'OCV équivalent.

Estimation linéaire de la tension à vide Une des méthodes qui est facilement applicable est une estimation linéaire tout au long du créneau de courant. Celle-ci se fait entre deux points de mesure qui sont avant le début du créneau et après la relaxation de la cellule, phénomène présenté en figure 2.1a. Dans notre cas, la relaxation est considérée atteinte après 3h.

Dans le cas où plusieurs créneaux sont effectués successivement, l'OCV est estimé de manière linéaire sur chacun d'entre eux. L'OCV total estimé est donc une courbe continue

2 Détermination des paramètres

et constituée de segments de pentes différentes. Ceci permet d'obtenir une estimation rapide et ne nécessitant que peu de ressources, mais ne permet pas de prendre en compte la forme de l'OCV. Elle est donc particulièrement adaptée lorsque l'OCV est linéaire ou que les créneaux sont courts.

Estimation par la mesure préalable d'un OCV Il est également possible d'utiliser une courbe de tension à vide préalablement estimée, par exemple avec la méthode de la section 2.1.1, pour l'utiliser comme courbe de référence. Afin d'utiliser une telle courbe, les tensions relevées avant le créneau et après la relaxation sont associées à un état de charge. L'OCV entre ces deux états de charge est utilisé pour l'estimation. Cette méthode permet de conserver la forme de l'OCV lorsque celui-ci possède des variations non-linéaires et ainsi de proposer une estimation plus proche de la réalité qu'une interpolation linéaire.

Pour plusieurs créneaux à la suite, il est possible de traiter chaque créneau indépendamment et de reconstituer un OCV par morceau (premier cas), soit de considérer uniquement la tension initiale avant les créneaux, et la tension de relaxation du dernier créneau, pour estimer l'OCV entre ces deux points, ce qui englobe tous les créneaux (second cas). Dans ce second cas, il est cependant possible que les valeurs de tension après relaxation pour les créneaux intermédiaires ne correspondent pas parfaitement à l'OCV estimé.

L'avantage d'une telle méthode est qu'elle propose une estimation de l'OCV continue et dérivable en tout point. Cette méthode, bien que plus précise que l'interpolation linéaire, nécessite un OCV estimé, ce qui est long. Or la tension à vide d'une cellule change avec son état de santé [Dubarry 17], ce qui nécessite de refaire cette estimation tout au long de la vie de la cellule.

Estimation de l'OCV équivalent en fonctionnement

Avant de présenter cette méthode, revenons sur l'objectif d'une caractérisation. L'exploitation de créneaux de courant pour déterminer des paramètres vise à mieux comprendre et à caractériser le fonctionnement du régime transitoire d'une cellule d'un état reposé vers un état en fonctionnement. Nos mesures ont montré que sous réserve d'un temps suffisant, les courbes des tensions issues des créneaux rejoignent la trace d'une décharge à courant constant de même régime, comme présenté en figure 2.8.

Si la trace de la tension pour les créneaux de courant rejoint la trace de la tension pour une décharge à courant constant, alors il existe une surtension en régime permanent qui ne dépend pas de la durée d'application du courant, mais uniquement de sa valeur. Cette définition de la surtension en régime permanent rejoint le concept de résistance équivalente dans notre circuit équivalent du modèle hétérogène, qui est défini par un OCV équivalent et une résistance constante. Nous notons $\eta_{RP,I}$ la valeur de cette surtension pour un courant I .

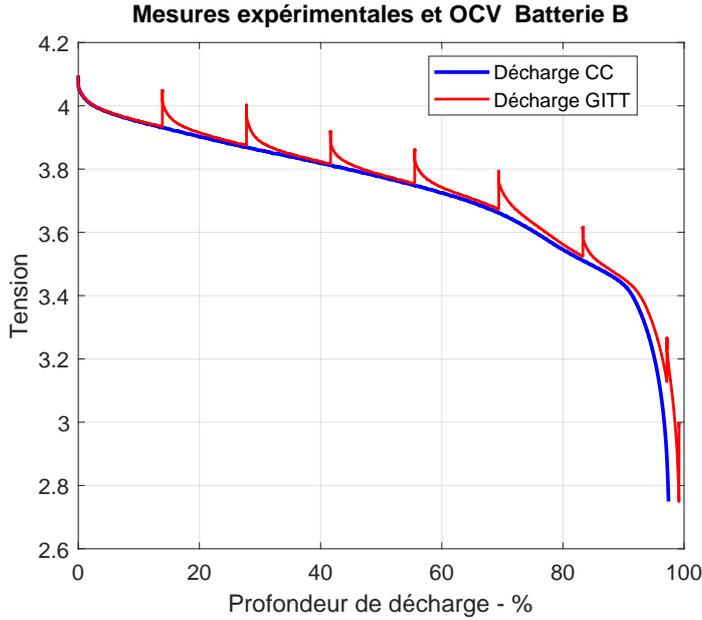


FIGURE 2.8 – Tensions mesurées lors de la décharge d’une cellule B, à courant constant et avec une succession de créneaux de courant.

Une décharge à courant constant est donc une mesure de l’OCV équivalent et de la surtension en régime permanent générée par l’application d’un courant, noté I , comme présenté dans l’équation 2.8

$$U_{CC,I} = U_{oc,eq} + \eta_{RP,I} = U_{oc,eq} + R_{eq} \cdot I \quad (2.8)$$

L’OCV équivalent est alors défini comme

$$U_{oc,eq} = U_{CC} - \eta_{RP,I} \quad (2.9)$$

De plus, la valeur de surtension en régime permanent, $\eta_{RP,I}$, est mesurée indirectement lors des créneaux pendant la phase de relaxation. En effet celle-ci représente la transition de l’état polarisé vers un état relaxé. Indépendamment de la dynamique de cette relaxation, la différence de tension entre ces deux phases nous donne une valeur de la surtension en régime permanent pour chacun des créneaux réalisés.

Sous réserve que l’OCV soit identique pour une décharge à courant constant et une décharge issue d’un créneau de courant, nous pouvons également écrire pour chaque créneau l’équation 2.10.

$$U_{GITT,I} = U_{oc,eq} + \eta_{t,I} \quad (2.10)$$

Les créneaux de courant permettent d’observer un régime transitoire vers la surtension en régime permanent, nous notons la surtension transitoire au cours du créneau

2 Détermination des paramètres

$\eta_{t,I}$. Cette surtension transitoire permet de caractériser le comportement de la cellule d'un état de repos vers un état polarisé. La surtension en régime permanent permet au contraire d'apprécier uniquement la valeur de la surtension dans l'état polarisé.

Il devient alors possible de définir la surtension transitoire grâce à l'équation 2.11.

$$\eta_{t,I} = U_{GITT,I} - U_{oc,eq} \quad (2.11)$$

Ce que nous pouvons réécrire pour obtenir l'équation 2.12.

$$\eta_{t,I} = U_{GITT,I} - (U_{CC,I} - \eta_{RP,I}) \quad (2.12)$$

En mesurant la relaxation de la cellule à la fin des différents créneaux, nous obtenons donc un ensemble des mesures de la surtension en régime permanent : $\eta_{RP,mes}$. En interpolant ces mesures de surtension vis-à-vis de la quantité d'énergie échangée par la cellule pendant le ou les créneaux, nous pouvons obtenir une estimation de la surtension en régime permanent $\eta_{RP,est}$, pour n'importe quel état de charge intermédiaire, comme présenté dans la figure 2.9.

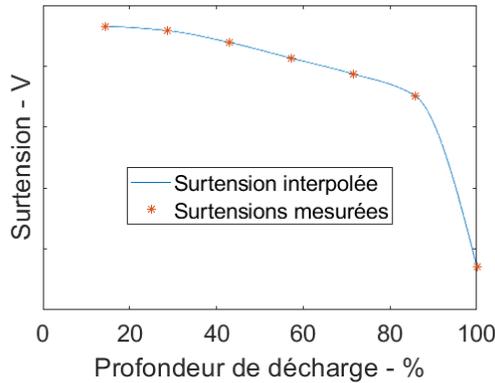


FIGURE 2.9 – Surtensions mesurées et interpolation estimée

Cette surtension en régime permanent estimée, nous permet alors de définir l'OCV équivalent de notre modèle grâce à l'équation 2.9.

Cette méthode présente l'avantage de permettre la détermination d'un OCV de manière plus rapide qu'une estimation classique puisque la mesure ne nécessite pas de tendre vers un état relaxé à chaque instant. Ainsi cette méthode semble un bon compromis entre l'utilisation d'une interpolation linéaire, rapide mais peu précise et l'utilisation d'un OCV externe qui est longue et qui est vouée à être dépassée lorsque l'OCV se modifiera.

Présentation de quelques variantes

L'idée générale de l'estimation de l'OCV équivalent via une courbe de tension U_{CC} a été présentée dans la section précédente. Cependant nous pouvons obtenir plusieurs

2.2 Détermination des autres paramètres de grappe

formes d'OCV équivalent selon la méthode d'interpolation employée pour estimer la surtension en régime permanent $\eta_{RP,est}$. L'idée initiale qui a permis d'explorer cette piste est d'utiliser la valeur des surtensions mesurées $\eta_{RP,mes}$ pour chaque créneau afin de créer un signal, qui se trouve être monotone dans nos mesures, qui représente la polarisation de la cellule d'un état de repos vers son régime permanent. Cette première méthode consiste à définir un OCV valable uniquement pour un créneau C_n comme étant la différence entre la courbe U_{CC,C_n} mesurée sur la plage de SoC du créneau C_n et la surtension η_{RP,mes,C_n} mesurée lors de la phase de relaxation après le créneau C_n :

$$OCV_{app,C_n} = U_{CC,C_n} - \eta_{RP,mes,C_n} \quad (2.13)$$

Pour deux créneaux successifs, nous soustrayons à la courbe U_{CC} , qui est continue, des valeurs de surtensions mesurées en régime permanent qui dépendent de l'état de charge. La différence entre les surtensions mesurées lors de phases de relaxation pour chacun des créneaux entraîne une discontinuité de la courbe d'OCV aux limites des créneaux. Cependant, l'usage de cette méthode nous permet d'obtenir des signaux qui sont toujours monotones. Ceci nous semble intéressant pour modéliser un phénomène de polarisation progressive de la cellule.

Afin d'obtenir un OCV continu, il est possible d'interpoler les mesures ponctuelles des surtensions $\eta_{RP,mes}$ afin d'obtenir une courbe de surtension estimée $\eta_{RP,est}$ continue. Ceci a été réalisé avec une interpolation linéaire (d'ordre 1) puis pour comparaison avec une interpolation par un polynôme de Hermite d'ordre 3. La figure 2.10 présente les trois courbes obtenues.

Sur ces courbes, nous observons que les interpolations d'ordre 1 et 3 présentent pour la majeure partie de l'OCV un tracé similaire. L'interpolation d'ordre 0 donne une courbe d'OCV discontinue, ce qui n'en fait pas un bon candidat pour une utilisation future dans ce document, ni pour une acceptation auprès d'autres collègues du domaine. Les OCV issus d'interpolation d'ordre 1 ou 3 ne présentent pas ce défaut et nous allons donc en retenir un pour la suite de cette étude. Il existe entre ces deux courbes une différence sur la zone qui correspond au premier créneau, à savoir entre 0 et 15% de DoD. Avant 15% de DoD il s'agit en réalité d'une extrapolation car aucune valeur de relaxation ne peut être mesurée dans les conditions d'une décharge, pour un état de charge de 100%. Nous observons également une légère différence sur la zone correspondant au dernier créneau exploitable, c'est à dire entre 83% et 96% d'état de charge. Sur cette zone l'OCV est très pentu, et les valeurs de surtensions mesurées en relaxation sont plus importante que sur les états de charge précédents, ce qui explique la différence entre l'interpolation linéaire et l'interpolation d'ordre 3. Devant la similitude entre ces deux courbes, nous retiendrons uniquement l'interpolation d'ordre 3 pour la suite.

La figure 2.11 présente une comparaison entre la méthode exploitant la courbe U_{CC} et les deux méthodes plus classiques d'interpolation linéaire et d'exploitation d'un OCV mesuré préalablement.

2 Détermination des paramètres

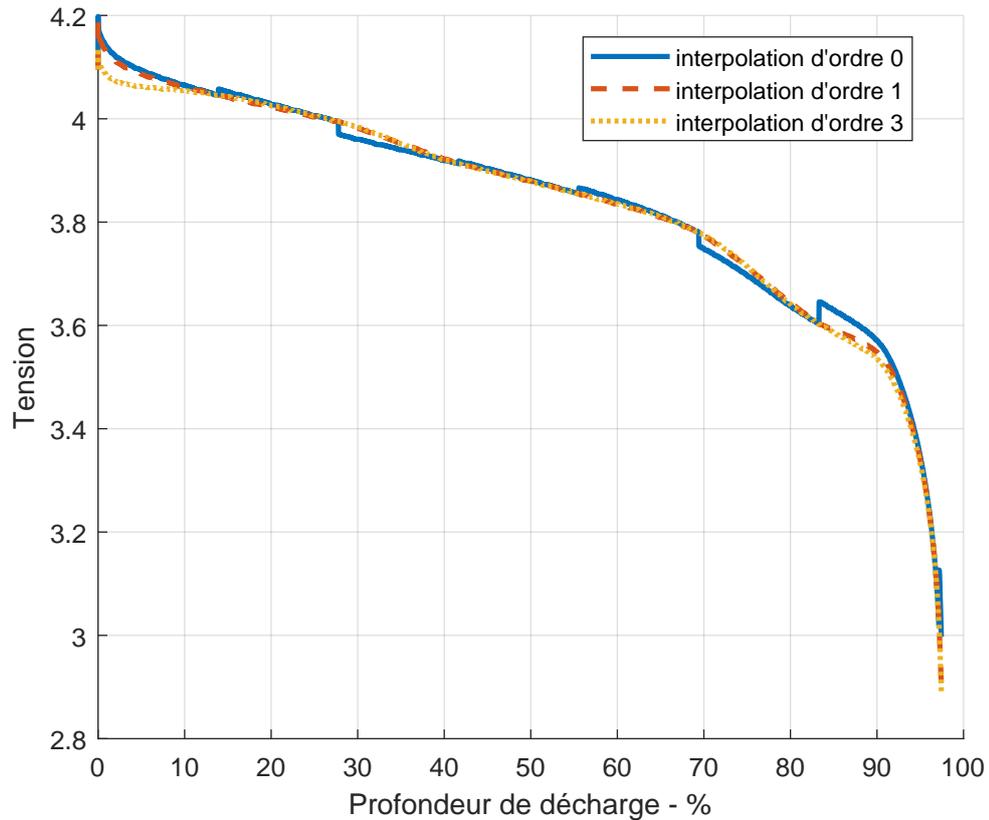


FIGURE 2.10 – OCV estimés en utilisant chacune des trois méthodes d'interpolation présentées.

Nous observons que dans le cas où l'OCV est non-linéaire, l'estimation par interpolation linéaire n'est pas exploitable de manière correcte. Nos cellules présentant de telles zones, cette méthode d'estimation de l'OCV est écartée pour la suite de cette étude. L'utilisation d'un OCV externe nécessite de réévaluer la tension à vide régulièrement. Une telle contrainte est lourde et nous retiendrons donc pour la suite l'utilisation d'un OCV équivalent d'ordre 3. Notons que cet OCV présente des transitions de plateaux légèrement plus lisses que l'OCV estimé par une mesure. Ce phénomène rejoint notre discussion sur l'OCV équivalent dans la section 1.2.4, à savoir que les variations d'OCV observées peuvent venir d'un rééquilibrage dynamique entre différentes parties de la cellule qui sont sollicitées de manière hétérogène.

2.2.2 Détermination de l'impédance équivalente

La méthode d'estimation de l'OCV a donné comme résultat l'exploitation d'un OCV équivalent d'ordre 3. Nous proposons dans cette partie de déterminer des surtensions dans le but de caractériser notre modèle électrique. Afin de comparer nos résultats, nous

2.2 Détermination des autres paramètres de grappe

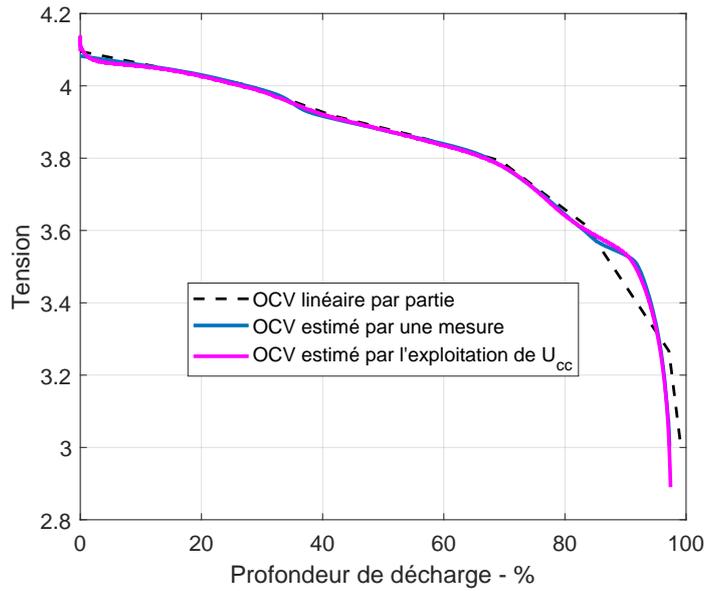


FIGURE 2.11 – OCV estimés selon les trois méthodes présentées. L'OCV équivalent est issu d'une interpolation d'ordre 3.

présenterons également des surtensions issues d'une estimation de l'OCV par interpolation linéaire et d'un OCV externe préalablement mesuré. Ces méthodes d'estimation de la tension à vide ont été utilisées pour déterminer les surtensions transitoires lors de plusieurs essais à diverses températures et courants.

Vu la forme du circuit électrique que nous utilisons pour chaque grappe de notre modèle, nous espérons obtenir des surtensions de la forme telle que présentée en figure 2.12.

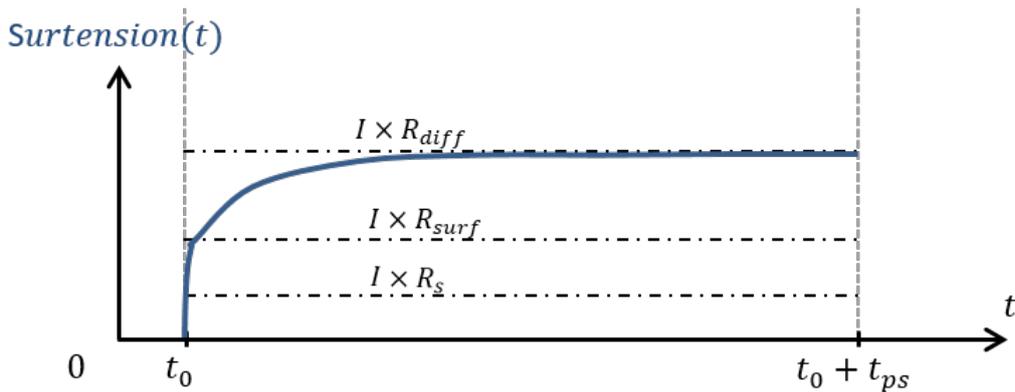


FIGURE 2.12 – Surtension théorique d'une cellule

Nous présentons sur les figures 2.8 (page 57) et 2.13 les mesures de tension associées aux essais de décharges à courant constant et à courant en créneaux, et ce jusqu'à

2 Détermination des paramètres

atteindre la tension minimale de la cellule.

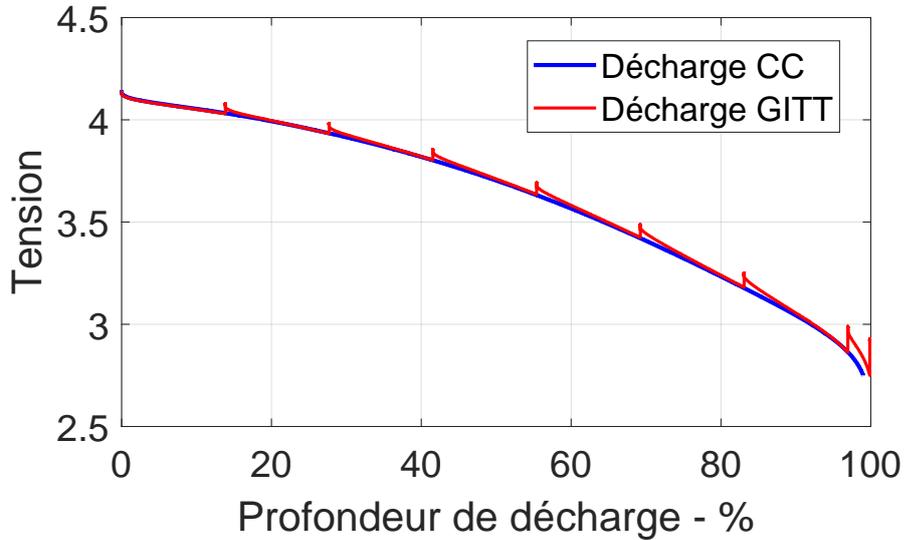


FIGURE 2.13 – Tensions mesurées pour une cellule de type A à 1C.

Sur ces figures, le régime de courant est de 1C et la température réglée à 20°C. Nous observons qu'après un certain temps, et pour chaque créneau, les deux courbes de tension convergent vers la même trace. Cela étaye l'hypothèse d'un régime permanent lié à l'application d'un courant, et la représentation des phénomènes par un circuit électrique équivalent. En conséquence de quoi, nous nous attendons à observer des surtensions qui atteignent un régime permanent

Cependant, nous l'avons vu lorsque nous avons construit les OCV équivalents, la surtension en régime permanent est une grandeur qui possède des variations avec l'état de charge. En conséquence de quoi lorsque la surtension transitoire atteint la valeur de la surtension en régime permanent, alors des variations dues à la modification de la valeur de la surtension en régime permanent sont à prévoir.

Pour obtenir une image exploitable de la polarisation de la cellule vers ce régime permanent, nous proposons donc de diviser la surtension transitoire obtenue par la valeur estimée de la surtension en régime permanent. Cela donne un signal adimensionnel et normalisé, dont la valeur est comprise entre 0 et 1, et qui est défini par l'équation 2.14. Dans cette équation le terme OCV représente l'estimation choisie de l'OCV (linéaire, externe, équivalent).

$$\eta_{adim} = \frac{U_{GITT} - OCV}{\eta_{RP,est}} \quad (2.14)$$

En exploitant les OCV déterminés et cette équation, nos estimations des surtensions sont présentées sur les figures 2.14 et 2.15 pour des cellules de type A et B respectivement.

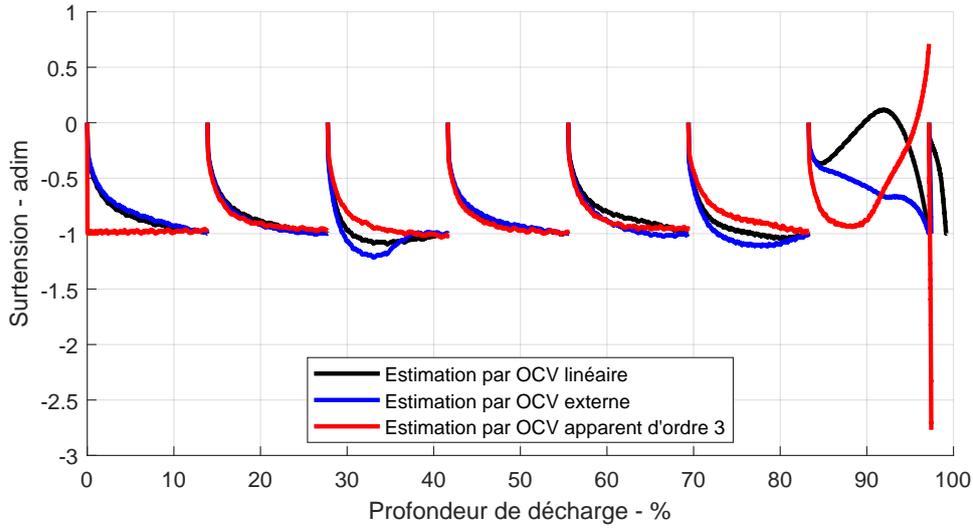


FIGURE 2.14 – Surtensions normalisées pour des OCV estimés issus des différentes méthodes présentées. Application sur une cellule de type B.

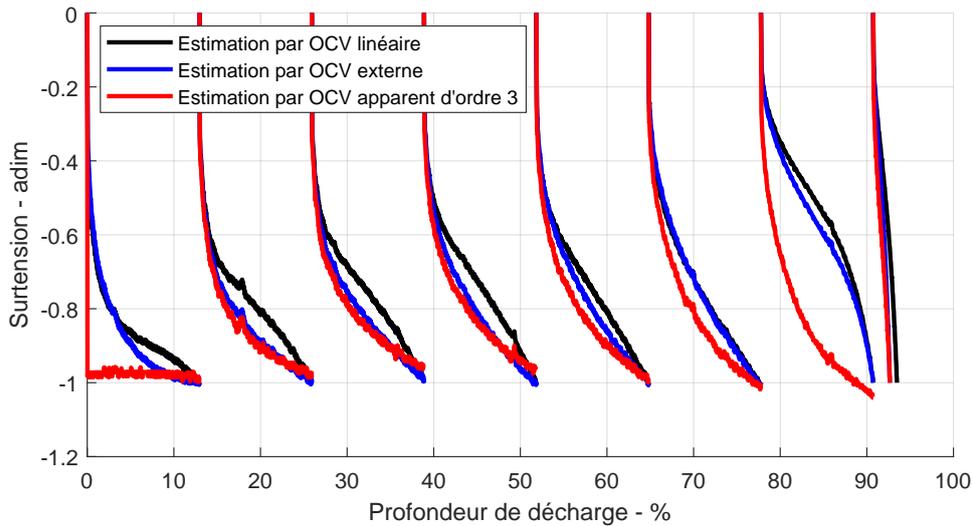


FIGURE 2.15 – Surtensions normalisées pour des OCV estimés issus des différentes méthodes présentées. Application sur une cellule de type A.

Nous observons une forme de surtension dans le cas de la cellule de type B qui se rapproche de la forme de surtension attendue (figure 2.12). La comparaison des surtensions montre que la méthode proposée permet d’avoir des surtensions que l’on peut modéliser avec le circuit électrique retenu. Dans le cas d’une estimation linéaire de la tension à vide, le circuit électrique retenu ne peut pas modéliser celle-ci, ce qui amène à des erreurs importantes. En effet, bien que les valeurs finales des surtensions soient comparables pour les premiers créneaux, la forme de celles-ci rend difficile l’optimisation automatique des paramètres du circuit. La conséquence directe est soit une erreur sur

2 Détermination des paramètres

la valeur de la surtension, soit une erreur sur les dynamiques de la réponse de la cellule. En ce qui concerne la cellule de type A, l'apport de cette méthode est plus léger mais amène tout de même à des paramètres sans valeurs aberrantes, ce qui est le cas pour l'estimation basée sur un OCV estimé linéairement.

L'étape de division par la valeur de la surtension en régime permanent estimée est importante, et n'apporte pas qu'une simple modification d'échelle. Elle apporte également une modification de forme importante. À titre d'exemple, les figure 2.16 et 2.17 présentent les surtensions obtenues par simple différence entre la tension mesurée et l'OCV estimé, pour les trois méthodes.

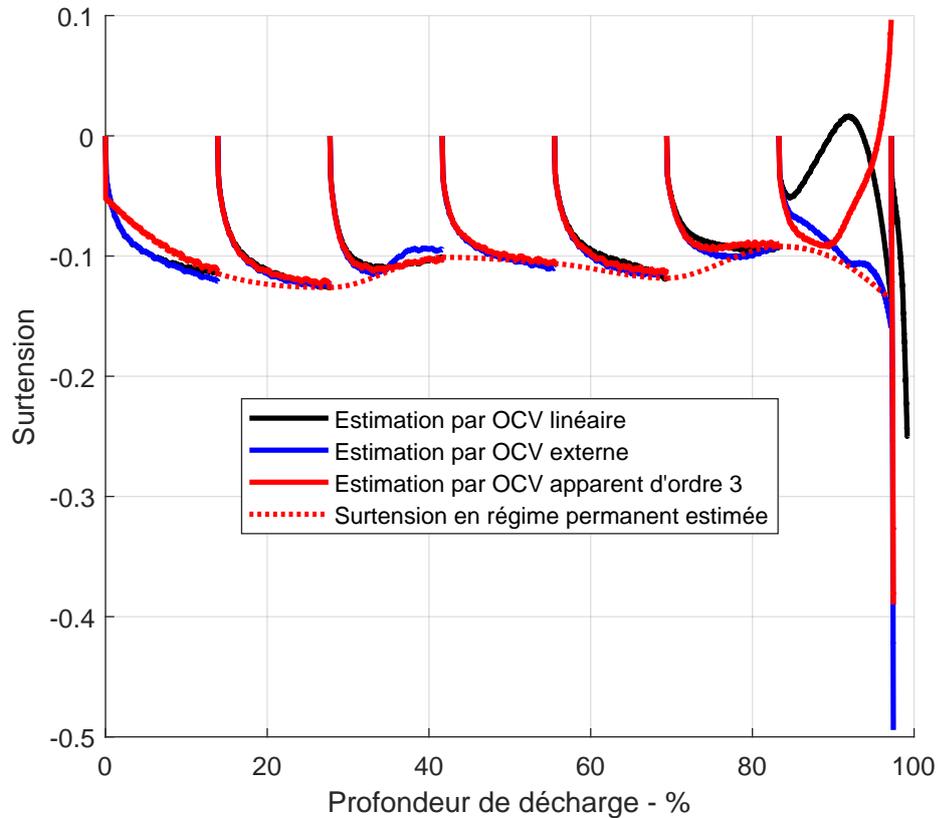


FIGURE 2.16 – Surtensions estimées pour des OCV estimés issus des différentes méthodes présentées. Application sur une cellule de type B.

En superposant les surtensions normalisées de la cellule B, ce que nous présentons sur la figure 2.18, nous observons que la dynamique est quasiment identique pour chacun des créneaux exploitables. Cette observation nous permet de valider notre circuit électrique représentant le comportement d'une cellule. La détermination des paramètres amenait auparavant à des formes de surtensions incompatibles. Nous avons résolu ce problème ici, ce qui permet une bonne caractérisation des dynamiques des diffusion. Cela permet

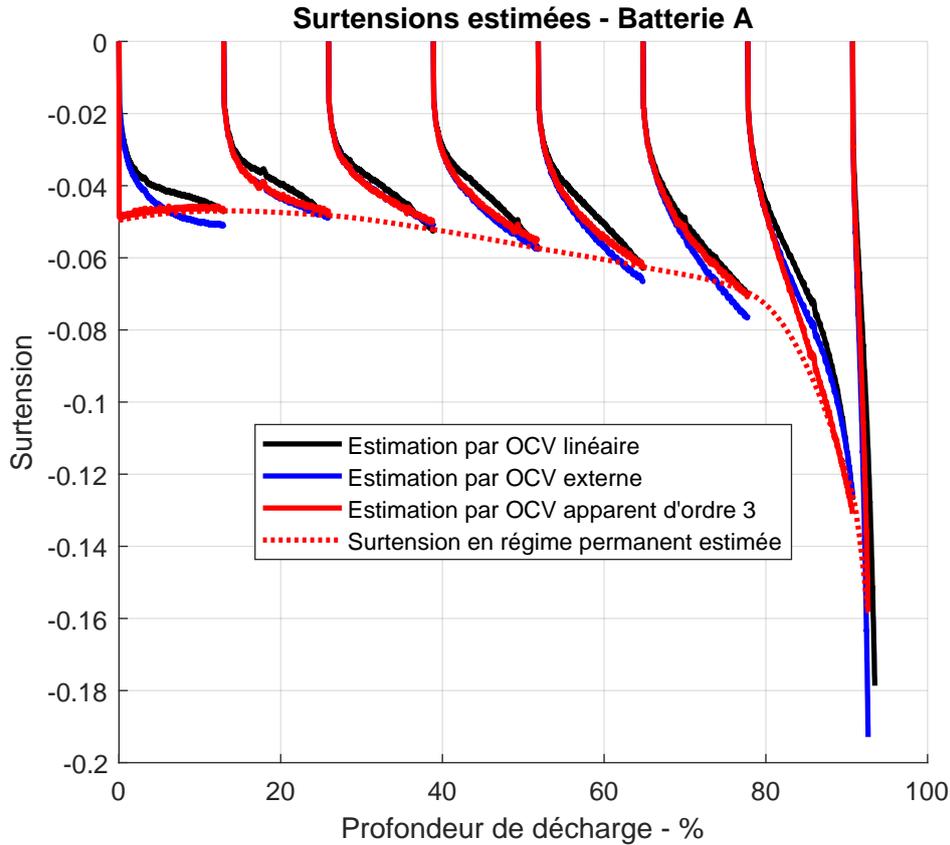


FIGURE 2.17 – Surtensions estimées pour des OCV estimés issus des différentes méthodes présentées. Application sur une cellule de type A.

aussi de valider le modèle électrique retenu pour des cellules dont les OCV ne sont pas linéaires ou constant comme le LFP.

Enfin cela ouvre la voie à une caractérisation du régime pseudo-stationnaire. Puisque la dynamique ne semble pas dépendre de l'état de charge, la dépendance à cette grandeur peut être évitée. Grâce à une bonne connaissance de la résistance série, de la résistance de surface et de nos mesures de la surtension en régime permanent, cette méthode permet de caractériser de manière fine l'évolution de la résistance de diffusion avec l'état de charge à partir de $\eta_{RP,est}$, ce qui permet d'obtenir une table de variation avec l'état de charge avec une très bonne résolution, si cette dépendance doit être modélisée.

Cas du premier créneau

Les surtensions sont estimées par la différence entre la tension U_{GIT} et un OCV équivalent. Pour le premier créneau, l'OCV équivalent est créé par une extrapolation de la

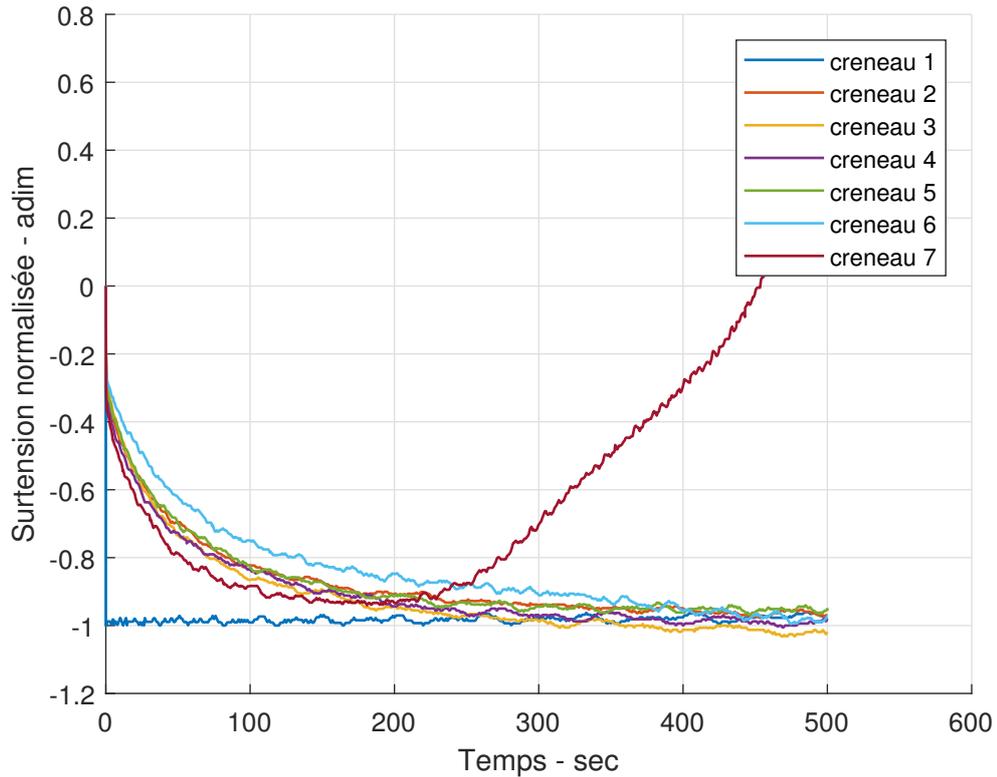


FIGURE 2.18 – Superposition des surtensions normalisées pour une cellule de type B.

surtension en régime permanent, ce qui implique des valeurs qui ne sont pas exploitables de manière fiable. De plus, les OCV des cellules étant en général fortement non-linéaires dans cette zone, il est difficile d'exploiter une autre méthode d'estimation des surtensions. Cette observation a été réalisée après notre campagne de mesures, ce qui ne nous a pas permis de corriger cela. Cependant dans le cadre d'une nouvelle campagne, il serait judicieux de décharger la cellule, par exemple de 5% de sa capacité, avant d'effectuer le premier créneau pour avoir une estimation de la surtension sur le début de la décharge.

Une fois les surtensions déterminées, l'exploitation de celles-ci va permettre de déterminer les valeurs des paramètres.

2.2.3 Détermination des paramètres et tables associées

Tables de paramètres obtenues

Les valeurs des résistances séries et surfaciques déterminées, la résistance de diffusion est définie comme la différence entre les valeurs des résistances pseudo-stationnaires mesurées lors des phases de relaxation et les autres résistances, définies grâce à la température de l'essai (eq 2.15) :

2.2 Détermination des autres paramètres de grappe

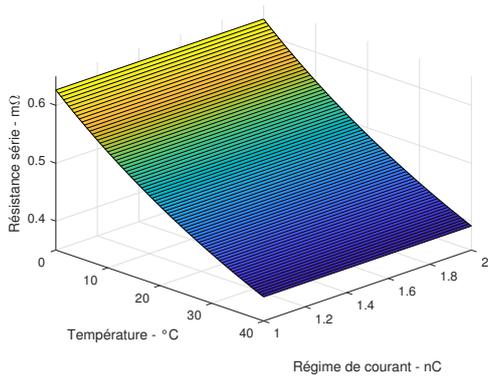
$$R_d(SoC, T) = R_{ps}(SoC, T) - R_s(T) - R_{surf}(T) \quad (2.15)$$

Enfin, les constantes de temps sont définies par optimisation, basée sur les créneaux que nous avons obtenus avec la méthode proposée dans cette étude. À l'exception des résistances séries et de surfaces dont nous avons modélisé le comportement grâce à une loi analytique, les autres paramètres sont déterminés par des essais, qui ont été réalisés pour 3 températures : 0°C, 20°C et 40°C; ainsi que deux régimes de courant : 1C et 2C. Pour ces paramètres, l'évolution avec la température et le courant a été modélisée par une interpolation linéaire, en l'absence de construction d'une loi plus développée.

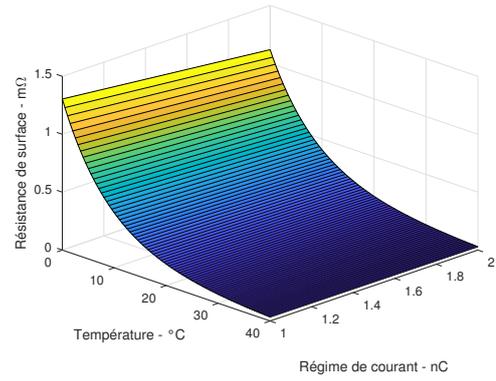
Puisque nous avons fait le choix de ne pas utiliser de dépendances à l'état de charge, une valeur doit être choisie parmi celles obtenues pour l'ensemble des créneaux. Nous avons décidé de choisir la valeur obtenue pour un état de charge le plus proche de 50%, qui est souvent la valeur minimale des paramètres déterminés en fonction de l'état de charge. Ces paramètres sont donc la constante de temps surfacique et les paramètres de diffusion.

Les différentes variations de ces résistances et constantes de temps avec la température et le courant sont présentées dans les figures 2.19 et 2.20. Sur ces figures la température varie entre 0 et 40°C, et le courant entre 1C et 2C. Ces plages de valeurs sont celles qui seront utilisées dans nos essais présentés ultérieurement.

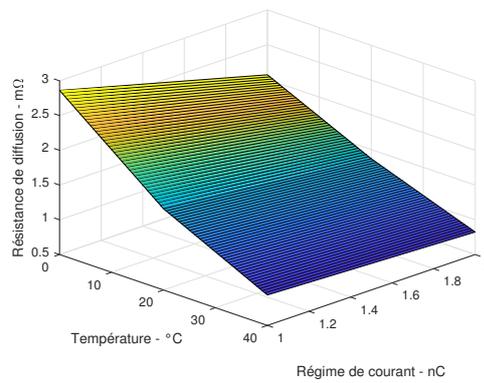
2 Détermination des paramètres



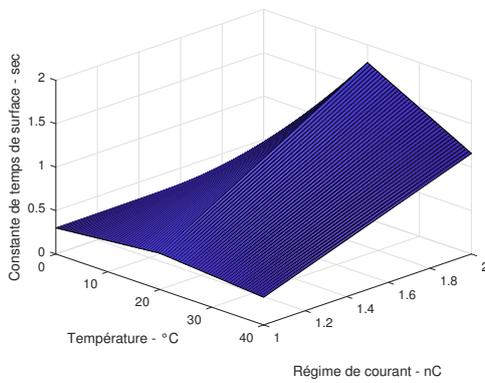
(a) Évolution de la résistance série.



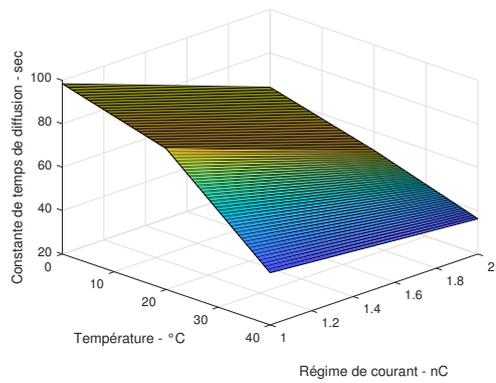
(b) Évolution de la résistance surfacique.



(c) Évolution de la résistance de diffusion.



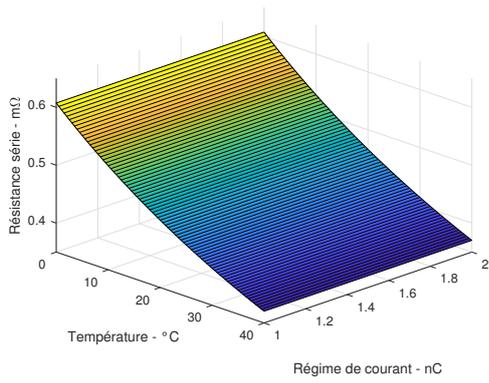
(d) Évolution de la constante de temps surfacique.



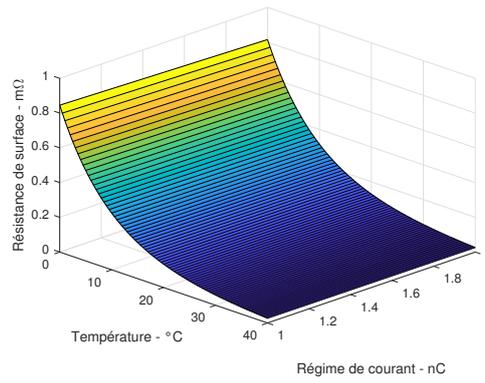
(e) Évolution de la constante de temps de diffusion.

FIGURE 2.19 – Cartographies que nous appelons tables de paramètres obtenues par EIS et par l'analyse des surtensions de la cellule A.

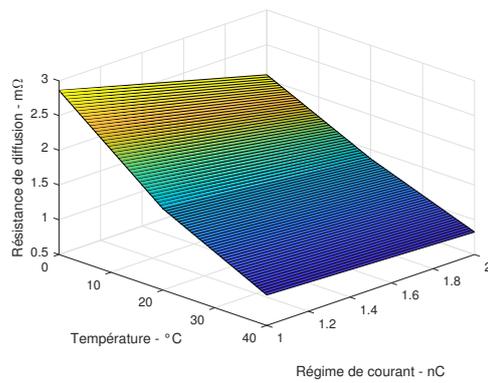
2.3 Détermination de la distribution des résistances internes (DRI)



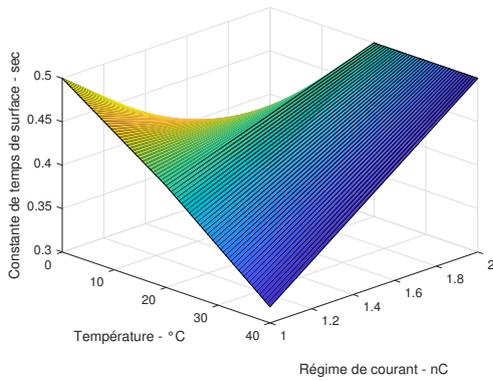
(a) Évolution de la résistance série.



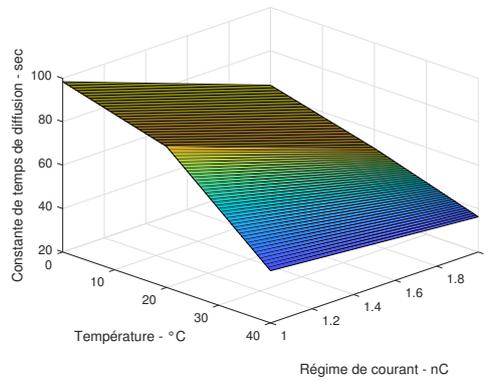
(b) Évolution de la résistance surfacique.



(c) Évolution de la résistance de diffusion.



(d) Évolution de la constante de temps surfacique.



(e) Évolution de la constante de temps de diffusion.

FIGURE 2.20 – Cartographies que nous appelons tables de paramètres obtenues par EIS et par l'analyse des surtensions de la cellule B.

2.3 Détermination de la distribution des résistances internes (DRI)

Une fois les paramètres équivalents déterminés à l'aide d'un modèle homogène caractérisé, il devient nécessaire de représenter l'hétérogénéité en faisant varier certains para-

2 Détermination des paramètres

mètres d'une grappe à l'autre. Dans notre modèle, seule la résistance série est concernée par cette opération. Nous cherchons donc à caractériser une Distribution des Résistances Internes (DRI) pour ce paramètre. Nous ne pouvons pas exploiter des mesures, qui sont nécessairement une image globale du comportement de la cellule et non pas des images locales. Nous utilisons donc un algorithme d'optimisation qui va rechercher la meilleure DRI pour représenter la tension lors d'une opération. La méthode utilisée est présentée dans la section suivante, avant de passer aux conditions expérimentales puis aux résultats obtenus.

2.3.1 Choix d'une méthode d'optimisation

À partir des paramètres équivalents obtenus dans les parties précédentes, nous utilisons un algorithme d'optimisation qui intègre l'algorithme de simulation pour simuler la tension de la cellule en faisant varier la DRI jusqu'à avoir une erreur minimale. Celle-ci est définie par la valeur RMS de la différence entre la tension mesurée et la tension simulée pour chaque pas de temps dt pendant la durée de simulation, t_{sim} , (eq. 2.16):

$$ErreurRMS = \sqrt{\frac{dt}{t_{sim} + dt} \sum_{t=0}^{t_{sim}} [(E_{mes,t} - E_{sim,t})^2]} \quad (2.16)$$

L'opération de moyenne se fait sur l'ensemble des points de simulation, qui sont au nombre de $1 + t_{sim}/dt$: l'instant initial et les points associés au découpage de la durée de la simulation en pas de temps de valeur dt . Le coefficient $\frac{dt}{t_{sim} + dt}$ correspond à $\frac{1}{1 + t_{sim}/dt}$.

Le schéma logique de ces algorithmes et leurs enchainements sont présentés en figure 2.21.

Afin de simplifier la définition de la fonction d'optimisation, il est préférable d'utiliser des conductances au lieu des résistances. Elles permettent de calculer la conductance équivalente en sommant les conductances de chaque grappe, quand la résistance équivalente est plus complexe à utiliser dans les bornes et les contraintes du problème d'optimisation. Par soucis de clarté, nous utiliserons le terme résistance dans toute la suite de ce manuscrit, mais l'application pratique se fait avec des conductances.

Pour obtenir le meilleur jeu de résistances, nous avons utilisé trois méthodes distinctes :

- Méthode DW : une méthode indirecte passant par une Distribution de Weibull;
- Méthode DL-IW : une méthode directe utilisant une Distribution Libre, Initialisée par une distribution de Weibull;
- Méthode DL-IU : une méthode directe utilisant une Distribution Libre, Initialisée par une distribution Uniforme.

2.3 Détermination de la distribution des résistances internes (DRI)

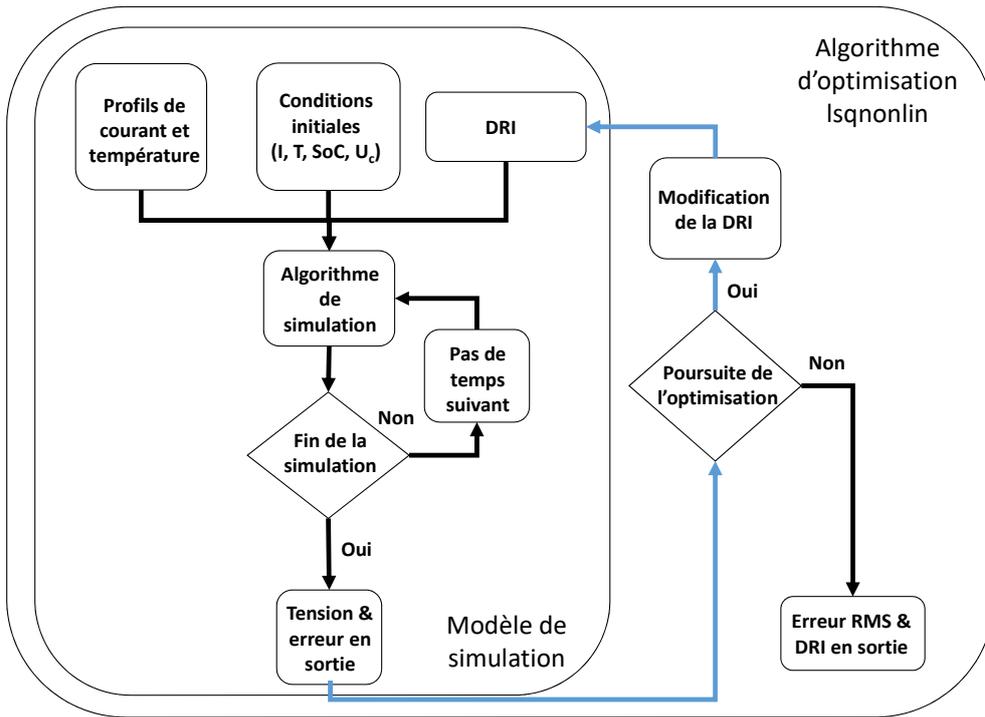


FIGURE 2.21 – schéma logique des algorithmes de simulation et d'optimisation

Méthode DW Elle vise à trouver la meilleure distribution de Weibull pour représenter l'hétérogénéité au sein de la cellule, et ne vise pas à caractériser chaque valeur par optimisation. Pour cette raison nous appelons cette méthode "indirecte". La DRI suit une loi Weibull, dont la densité de probabilité est la suivante :

$$f(x; \lambda, k, \theta) = \frac{k}{\lambda} \left(\frac{x - \theta}{\lambda} \right)^{k-1} \exp^{-\left(\frac{x - \theta}{\lambda} \right)^k} \quad (2.17)$$

Dans cette équation, k est le paramètre de forme, λ est le paramètre d'échelle, et θ est le paramètre de position.

Cette densité de probabilité possède plusieurs avantages pour estimer la résistance d'une cellule; ses valeurs sont strictement positives si ses coefficients sont positifs, et les trois paramètres qui génèrent cette distribution permettent une grande variété de formes. Damay *et al.* [Damay 17] ont utilisé dans leur article une loi de ce type pour modéliser l'hétérogénéité de la cellule modélisée. Cette loi était optimisée à la main en cherchant un jeu de valeur qui permettait de donner une simulation en tension satisfaisante, tant au niveau de la valeur que de la forme.

En utilisant un algorithme d'optimisation pour trouver la meilleure distribution de Weibull, nous obtenons rapidement une convergence vers une solution, car celle-ci n'optimise que 3 paramètres qui sont

- Le facteur de position θ qui permet de faire varier la valeur minimale de la DRI

2 Détermination des paramètres

- le facteur de forme k qui permet de modifier la forme de la distribution;
- la résistance équivalente R_{eq} qui assure que la résistance équivalente de la DRI est respectée, c'est à dire qu'elle correspond à la valeur obtenue pour un modèle homogène.

La valeur R_{eq} est définie comme étant égale à $1/G_{eq}$ qui est définie comme la somme des conductances séries des grappes :

$$G_{eq} = \sum_{k=1}^n G_{s,k} \quad (2.18)$$

Le facteur d'échelle de la distribution, λ , est déterminé par l'équation

$$\lambda = \frac{R_{eq} - \theta}{\int_0^1 (-\log(1 - y))^{1/k} dy} \quad (2.19)$$

Cependant les valeurs d'une telle distribution sont contraintes mathématiquement par l'équation 2.17. Ainsi il n'est pas possible d'atteindre toutes les configurations des valeurs des résistances. Comme il n'est pas prouvé que la distribution des résistances internes d'une cellule suit une loi de Weibull, alors il est nécessaire de pouvoir définir des valeurs qui ne rentrent pas dans ce cadre. De plus, dans un cadre de diagnostic, il est souhaitable de pouvoir repérer des formes anormales de distribution. Pour cela, deux nouvelles méthodes de détermination ont été définies : la méthode DL-IW et DL-IU.

Méthode DL-IW Elle a vocation à tirer parti du meilleur de la distribution de Weibull, à savoir un temps de calcul rapide étant donné le faible nombre de paramètres à optimiser, une grande variété de distributions couvertes, et de bons résultats de manière générale avec de faibles erreurs RMS. À partir de ce premier résultat, nous définissons un nouveau problème d'optimisation avec une variable par grappe : la valeur de la résistance série. Nous prenons comme valeur initiale celle correspondant à la meilleure distribution de Weibull et nous permettons une variation de celle-ci autour de cette valeur initiale. Nous avons alors un problème d'optimisation avec autant de variables que de grappes, et qui est donc plus long à résoudre. Cette méthode détermine directement chaque valeur des résistances qui composent la distribution, et c'est pour cela qu'elle est appelée méthode "directe".

Afin de réduire le temps associé à la détermination de chaque résistance, il est préférable de ne pas rechercher directement les valeurs des résistances mais la différence entre deux valeurs successives. Cette différence est contrainte à être positive. Cela permet dans un premier temps d'avoir une solution ordonnée, et évite de trouver des solutions identiques permutées. Cela permet aussi d'être plus efficace pour l'algorithme si celui-ci utilise une méthode des gradients pour aboutir à la meilleure solution, ce qui est le cas pour notre algorithme. En effet une légère augmentation d'une seule valeur de résistance

2.3 Détermination de la distribution des résistances internes (DRI)

est susceptible d'apporter le même effet sur l'évolution de l'erreur, peu importe la grappe sur laquelle l'algorithme travaille. Au contraire une légère augmentation sur la différence entre deux grappes successives va se répercuter sur l'ensemble des grappes suivantes, ce qui permet à l'algorithme d'optimisation de différencier les grappes. Enfin la conséquence de ceci est de réduire considérablement le temps de recherche pour des algorithmes utilisant cette méthode du gradient pour résoudre le problème d'optimisation.

Méthode DL-IU Elle a pour vocation de faire une contre-optimisation à la méthode DL-IW, afin d'éviter une optimisation sur un minimum local de la fonction d'erreur, qui pourrait être dû à une mauvaise initialisation de nos valeurs. Dans ce but, il a été décidé de ne pas borner la recherche de solution, bien que celle-ci reste ordonnée, c'est à dire que nous recherchons toujours une valeur initiale puis une différence entre deux valeurs successives.

Ces méthodes présentes dans l'algorithme d'optimisation visent donc à trouver la meilleure distribution pour simuler la tension la plus proche possible de celle mesurée lors d'une décharge dans des conditions expérimentales définies et contrôlées.

2.3.2 Protocole expérimental pour la détermination de la DRI

Afin de caractériser la DRI, nous avons besoin d'au moins un test qui est un test de caractérisation. Ce test permet de mesurer une tension qui nous servira à définir l'erreur entre la simulation et la mesure dans l'équation 2.16. D'autres tests peuvent être effectués dans d'autres conditions de fonctionnement afin de pouvoir estimer, pour la DRI déterminée, l'erreur que celle-ci entraîne. Cela permet de tester l'hypothèse qu'une DRI est valable pour plusieurs points de fonctionnement de la cellule. Cela est important car il n'existe aucune preuve que la DRI que nous estimons est unique. Ainsi, avoir une DRI qui permet de représenter le comportement d'une cellule dans un vaste panel de situations, permet d'apporter des arguments en faveur d'une DRI représentative des paramètres internes locaux de la cellule. Si cette condition est remplie, alors le suivi de cette DRI dans le but d'obtenir des informations sur l'évolution des paramètres internes de la cellule est envisageable.

Tous les tests seront des décharges à courant constant, entre la tension maximale et la tension minimale de fonctionnement de la cellule. Nous reviendrons sur les détails de ces tests pour chaque chimie en particulier.

Aspects thermiques communs à toutes les chimies testées

2 Détermination des paramètres

Comme présenté lors de la détermination des paramètres, les valeurs des paramètres varient avec la température. Dans la pratique, celle-ci est mesurée au centre de la plus grande face de la cellule grâce à un thermocouple, car il s'agit de la température la plus proche de celle de cœur [Damay 15b]. Notre modèle hétérogène se base sur une séparation de la cellule en volumes élémentaires qui sont regroupés dans une grappe. Une cellule en fonctionnement génère de la chaleur, cependant de nombreuses études montrent qu'une cellule devient rapidement hétérogène en température. Par conséquent la température varie selon la position spatiale considérée dans la cellule. Chaque volume élémentaire est donc susceptible de posséder une température différente. Il est donc impossible de définir une température de grappe car le modèle proposé n'est pas un modèle spatial : une grappe contient une multitude de volumes élémentaires et aucune hypothèse n'est faite concernant la position des différents volumes élémentaires que nous regroupons dans une grappe.

Par conséquent la température à prendre en compte pour une certaine grappe peut être différente de la température de surface mesurée. L'idéal est donc d'avoir une température la plus homogène possible dans toute la cellule afin d'être au plus proche de la réalité avec une seule mesure. Pour cela nous avons donc décidé d'isoler thermiquement la cellule avec de la mousse de polyuréthane d'une largeur d'au moins 8 cm. Les câbles d'alimentations sont eux aussi isolés par une gaine de mousse d'une épaisseur de 1 cm. Cela permet d'avoir un montage quasi-adiabatique qui limite les gradients internes de température. La température mesurée sur une face de la cellule est alors considérée comme représentative de l'ensemble de la cellule. La figure 2.22 présente le montage expérimental dans son enceinte climatique.



FIGURE 2.22 – Conditions expérimentales de caractérisation de la DRI

2.3 Détermination de la distribution des résistances internes (DRI)

Cette hypothèse est étayée par l'article de Damay *et al.* [Damay 15b], dans lequel les échanges thermiques entre le cœur de la cellule et l'air ambiant, à travers la plus grande face de la cellule, sont estimés. Dans cette étude, le coefficient d'échange thermique entre le cœur et le centre de la plus grande face de la cellule, R_{int} est estimé à 0,8 W/K, tandis que le coefficient d'échange entre la surface et l'extérieur, R_{ext} est estimé à 140 W/K avec de la mousse de polyuréthane. Puisque la différence entre R_{int} et R_{ext} est grande, nous pouvons considérer que la différence entre la température de cœur et celle de surface est bien plus petite que la différence de température entre la surface et l'extérieur.

Dans le même article, une simulation de la température a été effectuée avec le modèle thermique. Le modèle a été validé par une comparaison avec des mesures expérimentales sur une décharge à un régime de 2C et cette simulation a donné un écart de température entre le cœur et la surface compris entre 1 et 3°C pour une température de surface comprise entre 25 et 40°C alors que la cellule était posée sur plaque thermorégulée. Dans le cas de cette étude la cellule est posée sur de la mousse de polyuréthane, comme présenté sur la figure 2.22 ,ce qui devrait encore réduire les gradients thermiques. Dans ces conditions, l'hypothèse d'une température homogène au sein de la cellule est considérée comme validée.

Le coefficient d'échange thermique entre la surface de la cellule et l'extérieur dépend de l'épaisseur de polyuréthane et de la présence ou non d'une convection forcée. Le montage expérimental étant plus isolant que dans l'article de Damay *et al.*, l'hypothèse d'une température homogène à l'intérieur de la cellule lors de l'essai est considérée valide.

Afin de réaliser des essais avec une température connue, l'ensemble de ce montage quasi-adiabatique est placé dans une chambre climatique et un thermocouple est placé sur la plus grande face de la cellule pour mesurer la température au cours de l'essai.

Les conditions expérimentales et les méthodes de déterminations ayant été présentées, passons maintenant à l'application sur différentes technologies de cellules. Dans la continuité des travaux de Damay *et al.* [Damay 17], nous commencerons par l'application sur une cellule LFP/graphite avant de présenter l'application à nos cellules.

2.3.3 Application à une cellule LFP/graphite

Une cellule LFP possède un OCV relativement plat, de par le potentiel constant du LFP sur une grande plage d'état de charge. Nous attendons donc une forte hétérogénéité sur cette chimie (voir section 1.2.5, page 36). Nous avons utilisé une cellule LFP/Graphite de 40Ah, dont le courant limite en décharge continue est de 2C, et celui en charge continue de 1C. Les limites en tension sont de 2,5 et 3,7V. La zone de température de fonctionnement est comprise entre -20 et 50 °C. La cellule étant relativement âgée, sa capacité était d'environ 37,9 Ah au moment des essais. Cette cellule a été conservée à température ambiante pendant environ 2 ans, tout en subissant plusieurs essais de différentes natures pour les besoins expérimentaux de l'équipe de recherche. Aucun plan

2 Détermination des paramètres

de vieillissement spécifique n'a été utilisé pour cette cellule. Ses tables de paramètres avaient déjà été réalisées pour de travaux antérieurs. Elles ont été déterminées selon le protocole présenté dans l'article de Damay *et al.* [Damay 15b].

La tension à vide de cette cellule est présentée sur la figure 2.23. Cet OCV possède des plateaux de tension, notés I, II et III, séparés par des transitions de plateaux. La première transition est celle qui intervient entre les plateaux I et II, la seconde entre les plateaux II et III. Nous reparlerons de ces plateaux et de la forme de l'OCV dans la section 2.3.3. Outre ces plateaux, nous observons une légère hystérésis entre un OCV de charge et un OCV de décharge. Ces OCV ont été estimés en suivant la méthode proposée par N. Damay dans sa thèse [Damay 15a] (pages 70 à 75).

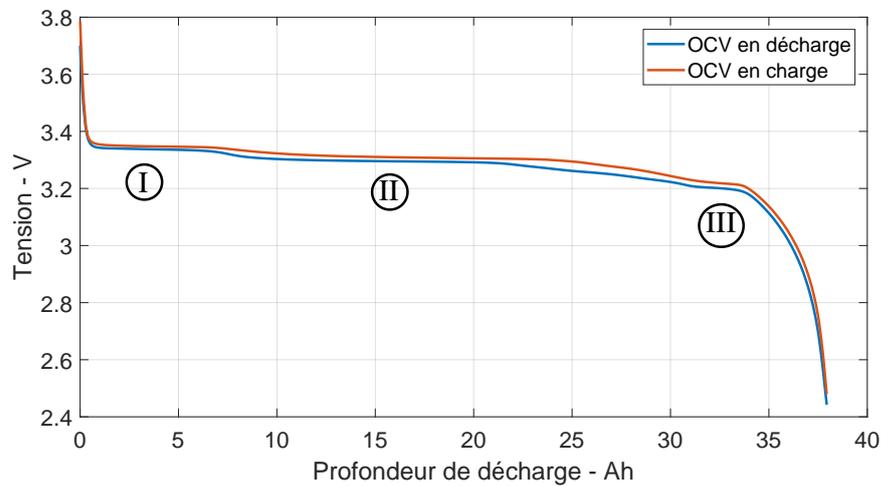


FIGURE 2.23 – OCV de la cellule LFP en fonction de sa profondeur de décharge

Nous avons utilisé cette cellule pour réaliser plusieurs décharges dans les conditions présentées sur la table 2.5. Une de ces décharges est utilisée afin de caractériser la DRI de cette cellule, les autres le sont pour réaliser différentes simulations afin de valider les résultats générés par la DRI dans d'autres conditions expérimentales.

Le test de caractérisation consiste en une décharge à un régime de 2C, avec une température initiale de 15°C. Les autres tests de validation sont des décharges avec une température initiale de 14, 25 ou 38°C et des régimes de courant de 1 ou 2C.

Il est à noter que la température maximale autorisée a été atteinte lors du test à 2C avec température initiale de 38°C, ce qui a donné une décharge partielle uniquement. Ce

2.3 Détermination de la distribution des résistances internes (DRI)

| Température initiale Courant | 14°C | 25°C | 38°C |
|---------------------------------|-------------------------|--------------------|--------------------|
| 1C | test de validation | test de validation | test de validation |
| 2C | test de caractérisation | test de validation | test de validation |

TABLE 2.5 – Tests effectués sur la cellule LFP/graphite afin de caractériser la DRI puis de la valider pour d'autres conditions expérimentales.

test n'a donc pas été utilisé par la suite, et nous n'avons pas simulé le comportement de la cellule pour ce point de fonctionnement.

Justification du test de caractérisation

Notre modèle vise à représenter l'hétérogénéité de fonctionnement d'une cellule. Ainsi une décharge qui provoque le comportement le plus hétérogène est la plus adaptée pour caractériser la DRI de notre modèle. En se basant sur nos observations, notamment dans les sections 1.2.4 et 1.2.5, nous avons déterminé que la décharge à température initiale la plus faible et au régime de courant le plus élevé était la plus susceptible de faire ressortir un comportement hétérogène. Nous avons également tenté de caractériser des DRI en nous basant sur d'autres décharges, mais les DRI ainsi déterminées donnaient de plus grandes erreurs lors des tests de validation. Pour ces raisons théoriques et expérimentales, cette décharge à faible température et fort courant a été conservée comme test de caractérisation.

De plus, ce fort courant couplé à notre montage thermique quasi-adiabatique permet une augmentation de la température interne de la cellule plus importante qu'à faible courant. Ceci permet de couvrir une plus large plage de température, qui semble permettre à notre modèle d'être relativement robuste vis à vis des variations de température. Cet effet est d'autant plus prononcé que la température initiale est faible, car cela augmente la résistance initiale de la cellule, donc les pertes, et l'échauffement associé.

Distribution de résistances internes déterminées

Résultats de l'optimisation En utilisant les méthodes d'optimisation présentées dans la section 2.3.1, en se basant sur la tension mesurée lors de l'essai de caractérisation et en appliquant nos algorithmes couplés de simulation et d'optimisation, nous obtenons les DRI présentées dans la figure 2.24.

Choix d'une méthode de caractérisation des DRI L'objectif de l'optimisation est d'obtenir une distribution qui permette de simuler la tension de la cellule. Cependant nous souhaitons également obtenir une distribution qui possède un sens physique, pour notre besoin de diagnostic des paramètres physiques de la cellule. Puisque le but de la DRI

2 Détermination des paramètres

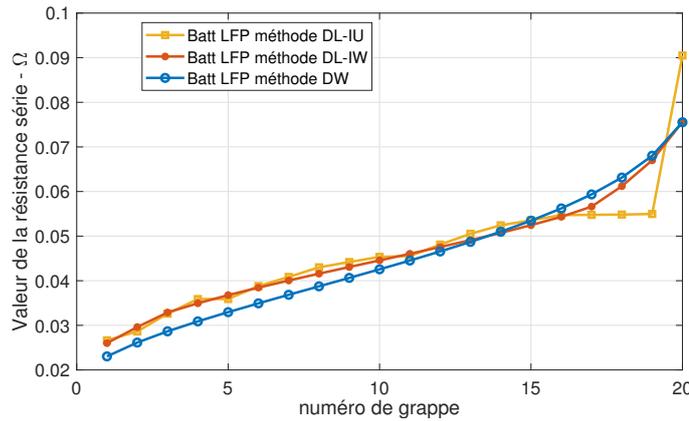


FIGURE 2.24 – DRI déterminées par optimisation selon chacune des méthodes détaillées dans la section 2.3.1.

est de suivre l'évolution des paramètres internes de la cellule, nous devons prendre avec précaution les résultats issus de la méthode DW puisqu'il n'est pas prouvé que la DRI suive une loi de Weibull. Cette méthode peut cependant être acceptable en tant qu'estimation, mais nous avons déterminé que la méthode DL-IW donne de meilleurs résultats.

La distribution obtenue par la méthode DL-IU est critiquable au niveau de sa forme. Sur la figure 2.24 nous remarquons que la distribution associée à cette méthode possède quelques valeurs identiques de résistances sur les grappes 16 à 19, suivies d'une valeur bien plus importante sur la grappe 20. Une telle évolution, bien que possible, est considérée moins plausible vis à vis de notre hypothèse d'un continuum des propriétés électriques au sein d'une cellule, et également vis à vis de notre méthode de construction de notre modèle électrique. Les résultats de la méthode DL-IW sont beaucoup plus réguliers, ce qui est plus en accord avec ces considérations.

Il semble difficile d'automatiser l'ensemble des tests qui permettent à un expert de déterminer à l'œil si une optimisation est satisfaisante ou pas. Dans ce cadre, nous avons décidé d'utiliser une optimisation via une DL-IW qui possède l'avantage d'être rapidement initialisée par une distribution de Weibull, tout en évitant *a priori* les solutions purement mathématiques telles que proposées par une DL-IU qui est non contrainte.

Les tensions simulées associées sont présentées sur la figure 2.25. Avant de commenter ces figures, précisons que la méthode DL-IU donne une tension similaire mais qui n'a pas été représentée pour garder une figure claire.

Nous observons une estimation de la tension au cours de cet essai qui est acceptable, avec une erreur RMS de 10,5 mV pour la simulation issue de la méthode DL-IW. Entre les deux simulations, issues de distributions différentes, nous observons que la simulation DL-IW donne des résultats très légèrement meilleurs.

Avant de commenter la forme de la tension, remarquons que l'évolution de la température est intéressante. Nous observons sur la figure 2.25 une augmentation de la

2.3 Détermination de la distribution des résistances internes (DRI)

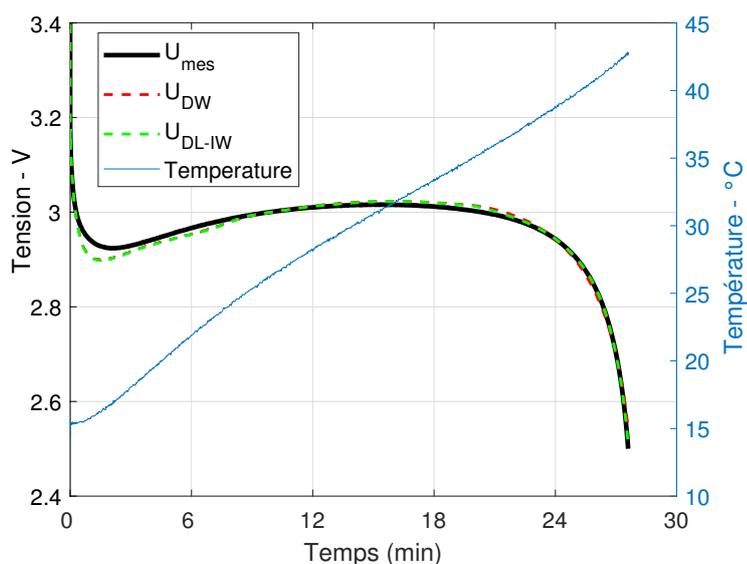


FIGURE 2.25 – Température mesurée, tension mesurée et tensions simulées pour une cellule LFP et un courant de 2C.

température de 15°C jusqu'à 43°C. L'allure linéaire de la courbe de température valide expérimentalement la qualité du montage quasi-adiabatique. En effet s'il existait un refroidissement significatif de la cellule, alors une variation de la dérivée de la courbe de température serait observée, jusqu'à éventuellement tendre vers un régime permanent en température dans lequel toute la chaleur générée serait évacuée à travers les parois de la cellule.

La dérivée initiale quasi nulle de la courbe de température pourrait être due au régime transitoire qui prend place à ce moment. Pendant celui-ci les capacités de notre modèle électrique se chargent, ce qui limite le courant dans les résistances et donc l'échauffement associé. Également, comme la mesure de température s'effectue sur l'extérieur de la plus grande face de la cellule, il est nécessaire que les parties internes de la cellule montent en température avant que nous observions une variation significative de celle de surface.

En ce qui concerne la tension mesurée, celle-ci possède une forme non triviale qui est due à l'échauffement de la cellule et aux caractéristiques de sa tension à vide. Dans les premières minutes, et à cause de la température froide, la résistance de la cellule est élevée, et la surtension associée au passage du courant demandé fait fortement chuter la tension de la cellule. Dans un second temps, après le régime transitoire qui a lieu jusque 0,25h, la cellule se réchauffe, sa résistance et la surtension associée diminuent. De par l'OCV constant des cellules LFP/graphite sur des plateaux, cette diminution de la surtension se traduit par une augmentation de la tension mesurée. Ce phénomène a lieu jusqu'à atteindre un SoC pour lequel la tension à vide commence à diminuer, c'est à dire après le plateau III (voir la figure 2.23). À ce moment, la tension mesurée se stabilise, puis chute lorsque la diminution de l'OCV devient plus rapide que la diminution de la

2 Détermination des paramètres

surtension.

Afin de mieux apprécier l'évolution de la tension, nous proposons d'étudier la surtension simulée par le modèle, telle que présentée dans la figure 2.26.

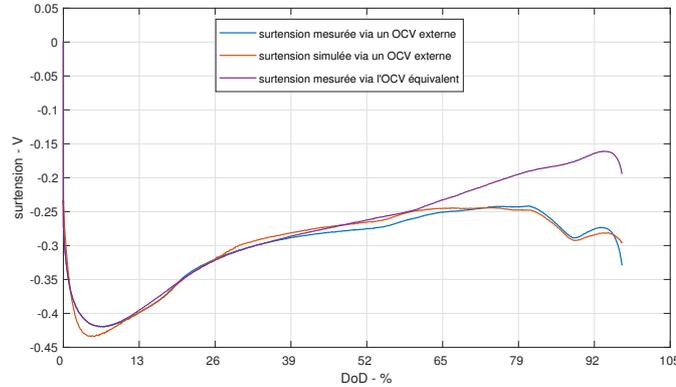


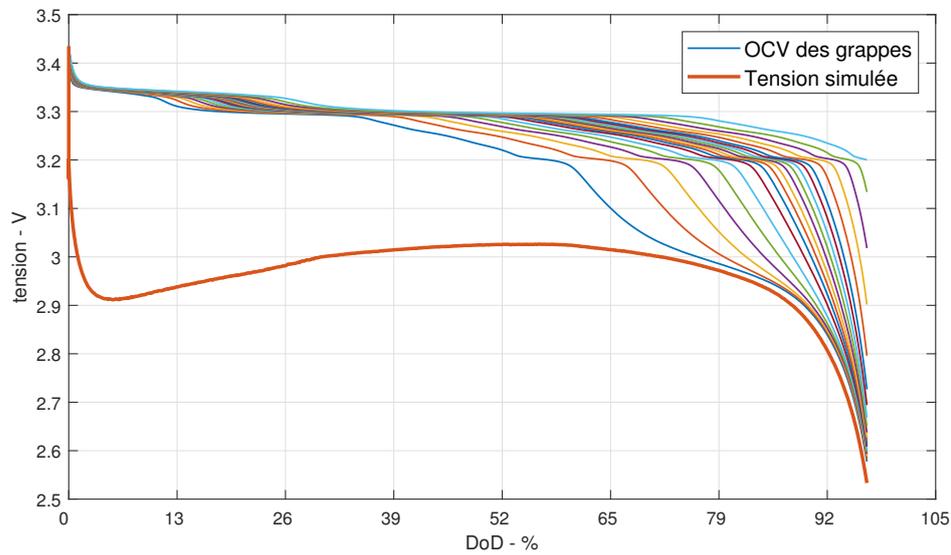
FIGURE 2.26 – Surtensions estimées et simulées pour le test de caractérisation de la DRI d'une cellule LFP.

Ces surtensions sont définies comme étant égales à la différence entre la mesure ou la tension simulée, et la courbe d'OCV estimée. Nous observons que les variations de ces surtensions sont bien représentées. Entre un DoD de 13% à 65%, nous avons estimé que la diminution de la surtension est due à l'augmentation de température. Celle-ci contribue à la réduction des résistances, et donc à la réduction de la surtension. Ce phénomène permet de valider les tables de paramètres déterminées pour cette cellule de par le bon comportement des résistances avec l'évolution de la température. Les augmentations présentes après 79% de DoD sont imputées au comportement hétérogène de la cellule en fin de décharge du fait de la décharge avancée de certaines grappes. Cette partie permet donc plutôt de valider la capacité de notre modèle à représenter l'hétérogénéité de la cellule.

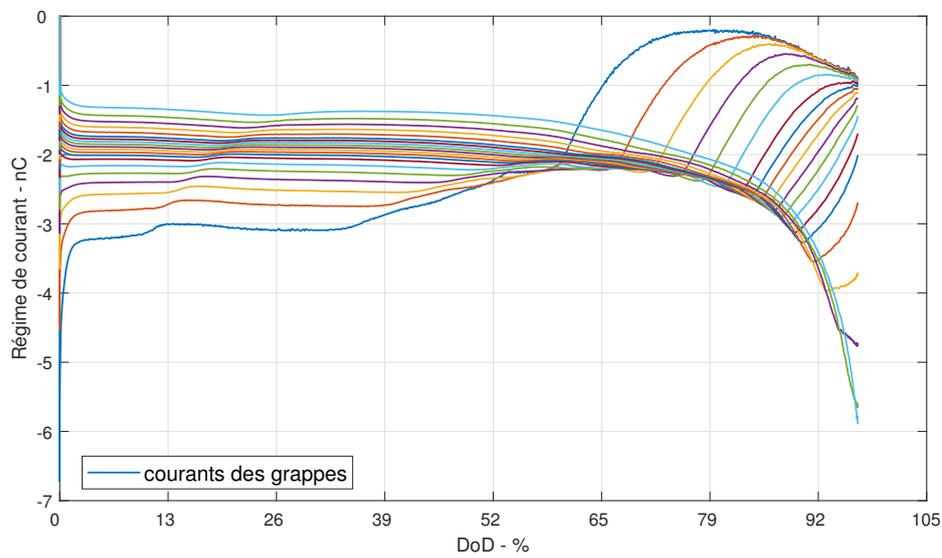
Afin de mieux représenter cette hétérogénéité, les tensions de chaque grappe ainsi que les courants associés sont plus parlantes. Ces grandeurs sont représentées sur les figures 2.27a et 2.27b.

Les tensions des grappes sont initialement identiques du fait de notre hypothèse d'une cellule au repos qui est dans un état homogène. Par la suite, les différences des courant entraînent une hétérogénéisation des SoC et des OCV des grappes. Cette hétérogénéisation entraîne une auto-régulation des courants des grappes qui vont petit à petit être moins hétérogènes puis s'inverser. Le maximum d'hétérogénéité est atteint lorsque les courants des grappes présentent tous une valeur similaire. À ce point, les différences de courant antérieures ont entraîné des variations des SoC des grappes, qui se réduiront à cause de l'inversion de la nappe des courants. Grâce à la figure 2.27b nous savons donc que cela a lieu aux alentours de 65% DOD. La dispersion des valeurs des courants est relativement élevée, puisque ceux-ci varient entre 0,2C et 3C. Des courants initiaux

2.3 Détermination de la distribution des résistances internes (DRI)



(a) Tensions à vide de chaque grappe et tension simulée pour un modèle multigrappe composé de 20 grappes.



(b) Courant de chaque grappe pour un modèle multigrappe composé de 20 grappes.

2 Détermination des paramètres

très élevés sont présents dans les premiers instants de la décharge du fait de l'écart type important de la DRI. La régulation de ceux-ci est très rapide du fait des fortes variations de l'OCV dans les premiers instants de la décharge.

Tests de validations

Une fois la DRI déterminée, il est nécessaire de la valider sur les tests de vérification. Ceux-ci sont effectués dans le même montage expérimental, avec des conditions de courant et température initiale différentes. La figure 2.28 présente les différentes tensions simulées et les mesures de température et tension effectuées. Les erreurs RMS de simulation sont également présentées.

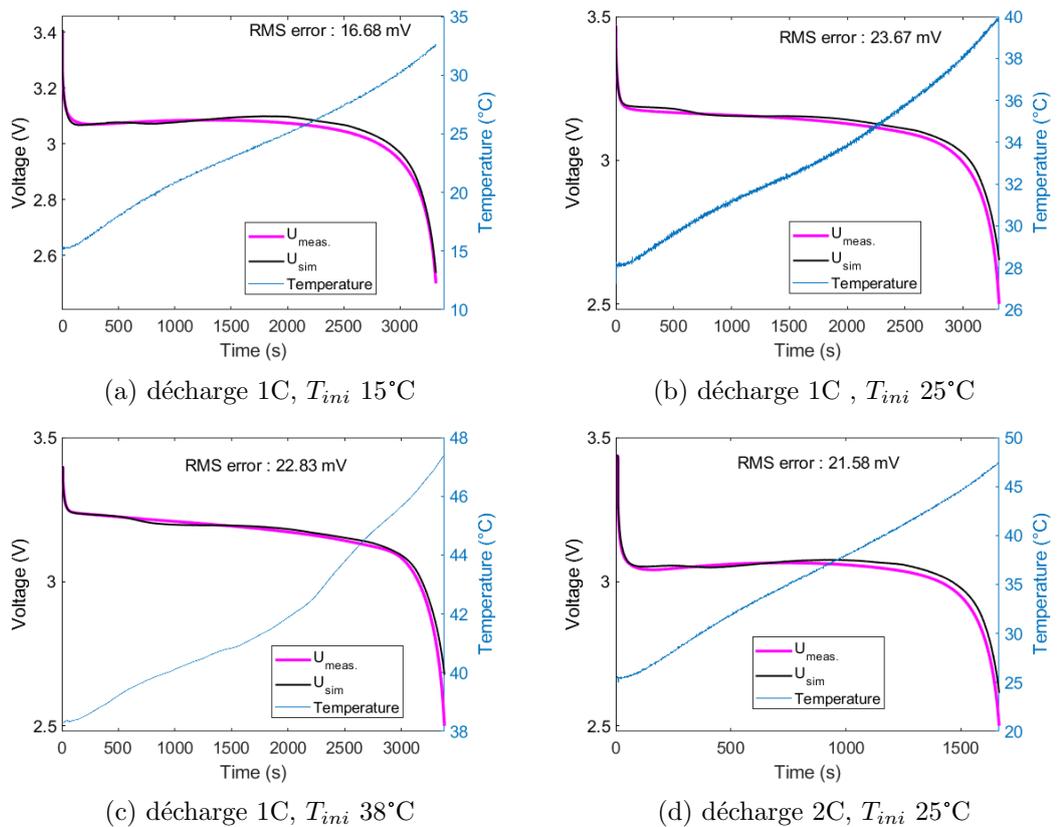


FIGURE 2.28 – Température et tension mesurées, tensions simulées pour différentes conditions

Pour chaque test de validation, nous observons une forme de tension simulée qui correspond à celle de la tension mesurée. Cependant plusieurs écarts sont à noter. Dans un premier temps il existe sur ces simulations de tension une influence de l'OCV. La première transition de plateau de la figure 2.23, entre les plateaux I et II, se retrouve sur les simulations, mais pas sur les mesures. Cette transition a tendance à disparaître sur les mesures de tension effectuées sur des cellules LFP, et ceci d'autant plus que le

2.3 Détermination de la distribution des résistances internes (DRI)

régime de courant est élevé.

Dans nos simulations la cellule commence dans un état homogène, et chaque grappe possède donc le même SoC. Or, cette hypothèse est discutable. Nous n'avons pas séparé le comportement des électrodes dans notre modèle. Or, les chutes de tensions habituellement observées en fin de charge ou de décharge ne sont liées qu'au comportement de l'une des deux électrodes qui atteint sa limite de capacité. Cela laisse l'autre électrode à un potentiel qui peut être source d'hétérogénéité. Notamment dans le cas d'une cellule LFP/graphite, la fin de charge est liée au LFP qui atteint un très faible taux d'insertion. Le graphite qui est en excès, a un potentiel invariant à ce moment du fait d'un plateau d'OCV, ce qui donne un potentiel d'hétérogénéité très important. Dans le cas où l'état initial de notre modèle est hétérogène avec des différences de SoC, il est attendu que cette première transition de plateau de l'OCV soit moins marquée, comme cela est le cas pour la seconde transition de plateau qui a lieu entre les plateaux II et III.

De même, au moins deux études peuvent contribuer à améliorer la précision de ce modèle, outre la séparation des comportements de chaque électrode :

- la prise en compte de la différence entre la température de surface et celle de cœur;
- la complexité du modèle homogène qui peut être augmentée.

Ces simulations dans des conditions différentes de celles du test de caractérisation nous permettent de valider que la DRI qui a été déterminée, avec les tables de paramètres associées, nous permettent de simuler le comportement de la cellule dans d'autres conditions d'utilisation. Pour autant, l'objectif de cette étude n'est pas de proposer un modèle capable de simuler le comportement de la cellule dans des conditions d'utilisation diverses, mais de tester son exploitation comme outil de diagnostic. À partir de ce résultat sur une cellule LFP, nous sommes ensuite passés à d'autres technologies de cellules, pour lesquelles nous avons dû construire les tables de paramètres, selon les méthodes présentées dans la section 2.2. Nous avons alors cherché à caractériser une DRI qui permette de modéliser le comportement de la cellule pour le test de caractérisation.

2.3.4 Application à une cellule non LFP

Le passage de ce modèle vers des cellules non LFP permet de tester le passage d'une cellule possédant un OCV avec un potentiel d'hétérogénéité élevé vers une cellule avec un OCV dont le potentiel d'hétérogénéité est plus réduit. En conséquence de quoi, l'hypothèse d'une non-dépendance des paramètres à l'état de charge devient plus contraignante. L'effet de lissage de la tension lors des opérations à courant constant devrait être moins marqué sur ces cellules, puisque l'hétérogénéité de celle-ci est moindre que pour une cellule LFP, dans les mêmes conditions de décharge. Même si ces cellules possèdent une électrode en graphite qui peut avoir une forte hétérogénéité, la non-séparation des électrodes nous oblige à nous baser sur l'OCV qui présente un potentiel d'hétérogénéité maximal pour le LFP.

2 Détermination des paramètres

Nous avons tout d'abord commencé par la cellule qui présente le potentiel d'hétérogénéité le plus élevé parmi la cellule A et la cellule B. Il s'agit de la cellule B de par la forme de son OCV qui possède des zones de pente faible, séparées par ce que nous appellerons des transitions de plateaux.

Caractérisation de la DRI de cellules B

En début de vie des cellules, nous avons effectué des tests, et parmi eux celui retenu pour caractériser la DRI. Nous avons donc 3 cellules pour lesquelles nous avons des tests exploitables de DRI en début de vie.

La tension à vide de la cellule B est présentée sur la figure 2.29. Cet OCV ne présente pas de plateaux à proprement parler, mais plusieurs zones, numérotées de I à III, présentent cependant des pentes relativement faibles par rapport au reste de l'OCV. Suite aux discussions menées dans la partie 1.2.5, nous nous attendons donc à observer une hétérogénéité accrue sur ces zones.

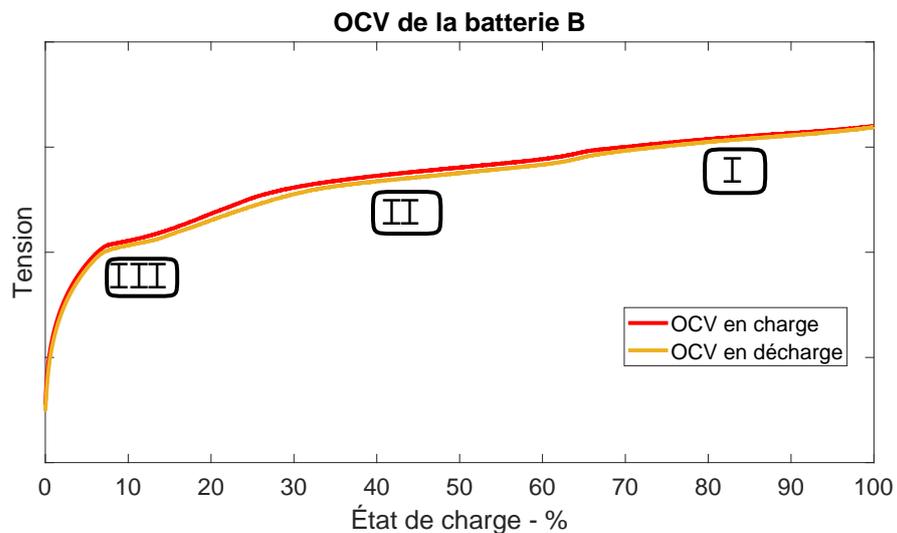


FIGURE 2.29 – Tension à vide de la cellule B.

Afin de caractériser la DRI de ces cellules, le même test de caractérisation que celui pour les cellules LFP a été utilisé. Il s'agit donc d'une décharge en montage quasi-adiabatique à courant continu et fort régime. Ici nous avons choisi un régime de 2C. Ce

2.3 Détermination de la distribution des résistances internes (DRI)

test a été réalisé au début de leur vie sur trois cellules, ce qui nous permet de comparer les DRI obtenues.

Distribution des résistances internes déterminées

Les distributions déterminées pour chacune des cellules en début de vie sont semblables. La figure 2.30 présente sur une même figure les DRI issues de la méthode DL-IW pour chacune des cellules.

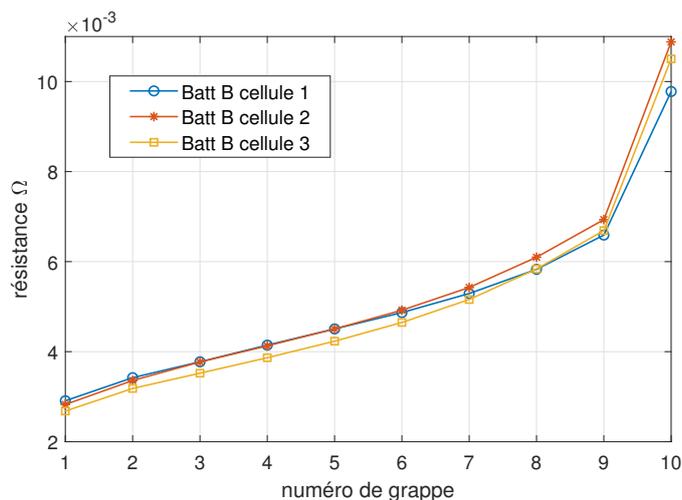


FIGURE 2.30 – DRI des trois cellules en début de vie, avec une optimisation par la méthode DL-IW.

Nous observons une similitude de forme et également de valeur. Ce résultat est cohérent avec le fait que les trois cellules proviennent d'un même lot, sont dans un état de santé similaire et ont subi le même test. Cependant cette similitude nous permet de faire l'hypothèse que toutes nos cellules présentent une DRI de ce type en début de leur vie. Cela sera exploité dans le chapitre 3 afin de comparer des cellules aux états de santé différents, pour lesquelles ce test n'avait pas été réalisé.

Les autres méthodes de recherche de la DRI donnent, comme pour la cellule LFP, des résultats similaires. La figure 2.31 présente les résultats de l'optimisation pour une seule des cellules. Les autres cellules présentent des résultats d'optimisation très similaires.

Notons tout de même que les DRI issues de la méthode DW sont très proches de la DRI issue de la méthode DL-IW. La seconde est basée sur les résultats de la première, et doit les améliorer pour détecter des points anormaux. Cependant les variations constatées sont faibles, et la rentabilité de mener une optimisation supplémentaire, pour des systèmes embarqués par exemple, est une question qui n'a pas été étudiée en profondeur.

Comme pour les cellules LFP, la méthode de recherche DL-IU donne des résultats du même ordre mais avec une forme différente. Nous retrouvons dans une moindre mesure le

2 Détermination des paramètres

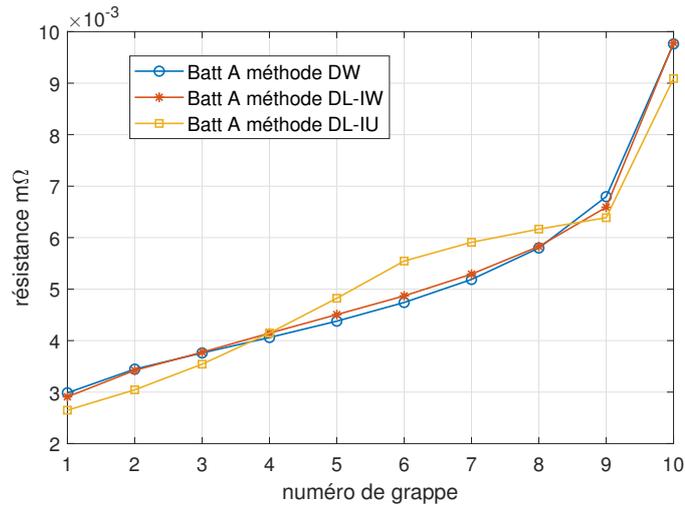


FIGURE 2.31 – DRI déterminées en utilisant les trois méthodes présentées, pour la cellule B.

même plateau que pour les cellules LFP qui nous avait poussé à juger cette distribution moins probable. Pour la même raison, cette distribution sera écartée de la suite. Cependant sa caractérisation nous permet d’observer des valeurs générales et une allure qui n’est pas totalement incohérente. De même, la valeur de la dernière grappe est similaire aux valeurs des deux autres méthodes. Son rôle de contre-optimisation aboutit donc sur une DRI non retenue, mais en accord avec les autres.

Résultats de l’optimisation

Ces distributions permettent d’obtenir des simulations de tensions telles que celles présentées sur la figure 2.32. L’erreur RMS de cette simulation est de 13,20 mV.

Sur cette figure nous observons une bonne estimation de la tension par rapport à celle mesurée. Tout comme pour le LFP nous notons plusieurs particularités intéressantes. Tout d’abord la première transition de plateau de l’OCV de la cellule B est plus marquée sur cette simulation (et sur celles des autres cellules) que sur la mesure. Les effets de l’hétérogénéité des résistances des grappes sur le lissage de la tension ont été présentés précédemment, et nous estimons donc que le modèle ne présente pas un degré d’hétérogénéité suffisant lors de cette transition pour la modéliser correctement. Cela remet en cause notre hypothèse de travail qui est de partir d’un état homogène pour la cellule, c’est-à-dire que toutes les grappes ont le même OCV à l’instant initial. Notamment, notons que sur une cellule LFP, les pentes de l’OCV dans les états de charge extrêmes entraîne un potentiel d’hétérogénéité faible, voire nul. Or pour cette cellule, l’OCV aux alentours de 100% d’état de charge ne possède pas de pente importante mais

2.3 Détermination de la distribution des résistances internes (DRI)

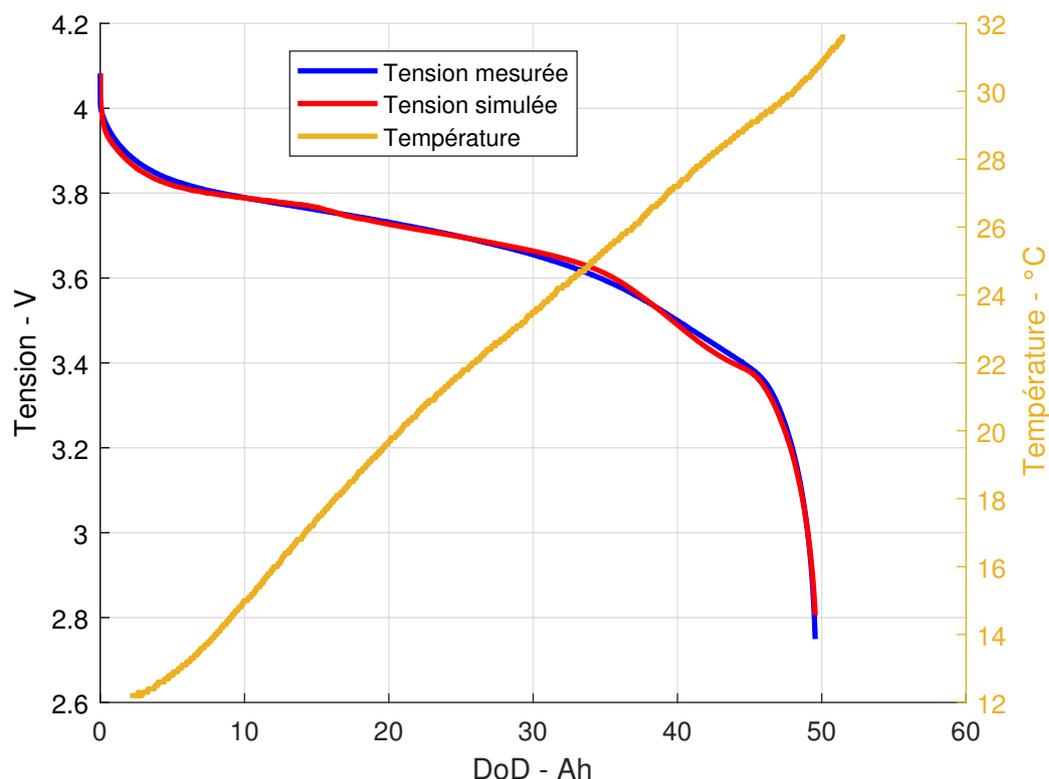


FIGURE 2.32 – Tension mesurée, simulée, et température mesurée au cours de l’essai de caractérisation de la DRI pour la cellule B.

reste dans la continuité du "plateau" noté I. Ce plateau implique un potentiel d’hétérogénéité non nul, pour le graphite comme nous l’avons vu, mais également pour l’électrode positive. Ainsi, des différences d’états de charge des grappes pourraient subsister malgré une relaxation, et avant le début d’une décharge.

La seconde transition de plateau de l’OCV des cellules B (vers 32Ah de DoD) est également plus marquée sur nos simulations que sur les mesures. À ce niveau de DoD, l’hétérogénéité du modèle a normalement eu le temps de s’installer et un effet de lissage plus important était attendu. Plusieurs causes peuvent freiner cette installation d’une hétérogénéité en SoC parmi les grappes, ce qui réduit cet effet de lissage.

Premièrement, un OCV trop variable, comme celui présent entre 30% et 60% de SoC, est un frein à cette hétérogénéité. Ce sujet avait été discuté dans le chapitre 1 en section 1.2.5. Enfin, l’autre phénomène qui peut freiner l’hétérogénéisation est la valeur de la résistance série par rapport aux autres valeurs de résistances. Dans le cas théorique où la résistance série représente 80% de la résistance totale de la grappe alors les écarts de résistances grappe à grappe dû à la DRI sont importants. Dans notre cas et pour la cellule B, la résistance série représente 14% à basse température de la résistance de grappe et jusque 30% à plus haute température. Ainsi les variations de résistances dues

2 Détermination des paramètres

à la DRI ne se retrouvent pas de manière très significative sur les résistances totales des grappes, ce qui limite l'effet d'hétérogénéisation lié au courant grâce à une variation grappe à grappe des résistances.

Ces deux particularités apportent une simulation qui, bien que satisfaisante pour un modèle homogène sans variation de paramètres avec le SoC, n'est pas une représentation complète des possibilités du modèle qui a été mis en place. Cela remet en question notre travail bibliographique sur le paramètre le plus à même de représenter l'hétérogénéité au sein d'une cellule. Des simulations annexes qui font varier d'autres paramètres, à savoir la résistance de diffusion uniquement ou la résistance surfacique uniquement n'ont cependant pas donné de meilleurs résultats.

En ce qui concerne les phénomènes thermiques, l'augmentation de température de surface est linéaire sur toute la décharge après le régime transitoire. Cela valide la qualité quasi-adiabatique du montage expérimental, et nous permet de valider l'hypothèse de gradients de température qui sont minimisés entre l'intérieur et l'extérieur de la cellule.

Les formes des surtensions estimées pour cette cellule sont celles présentées sur la figure 2.33. Les variations des surtensions sont là aussi dues à deux effets qui sont l'augmentation de la température de la cellule, et l'hétérogénéité de celle-ci. Les surtensions mesurées et estimées sont proches. Lors de la première transition de plateau notamment, les surtensions mesurées et simulées présentent une augmentation abrupte. Ce comportement se retrouve en partie sur la transition du "plateau" II vers le "plateau" III, c'est à dire entre un DoD de 65% à 85% où la valeur de la surtension augmente rapidement. Au contraire, sur le "plateau" II, la surtension augmente, comme si l'hétérogénéité de la cellule augmentait la résistance apparente. Ce phénomène n'est cependant pas retrouvé sur nos simulations. Cependant, en fin de décharge après 80% de DoD, les variations rapides de la surtension mesurée sont retrouvées dans la surtension simulée Cet effet pourrait être dû à la présence du "plateau" III sur lequel le potentiel d'hétérogénéité est important.

En analysant les OCV des grappes présentés en figure 2.34, nous observons que la première transition de plateau s'effectue aux alentours de 35% de DoD, ce qui correspond à l'augmentation abrupte de la surtension. La seconde aux alentours de 75%, ce qui est après le début de l'augmentation de la surtension, ce qui ne corrobore pas tout à fait nos analyses. Enfin, la forte pente de fin de décharge se situe aux alentours de 90% DOD pour la majorité des grappes, excepté la plus résistive qui franchit cette transition autour de 95% de DoD.

Sur la figure 2.35 nous observons qu'avant chaque zone plus pentue de l'OCV il existe une variation des courants, qui tendent à ré-homogénéiser la cellule. Cependant les courants observés sont bien moins hétérogènes que sur la cellule LFP étudiée précédemment, qui présentait des courants allant de 0,2C à 3C. Ici les courants évoluent entre 1,6 et 2,4C de manière générale, avec un pic à 3,6C en fin de décharge. Ceci était attendu, à cause du potentiel d'hétérogénéité moindre de cette chimie par rapport au LFP/graphite. De même que pour la cellule LFP nous observons une inversion des courants après un certain état de charge. Ceci correspond ici à la seconde transition de

2.3 Détermination de la distribution des résistances internes (DRI)

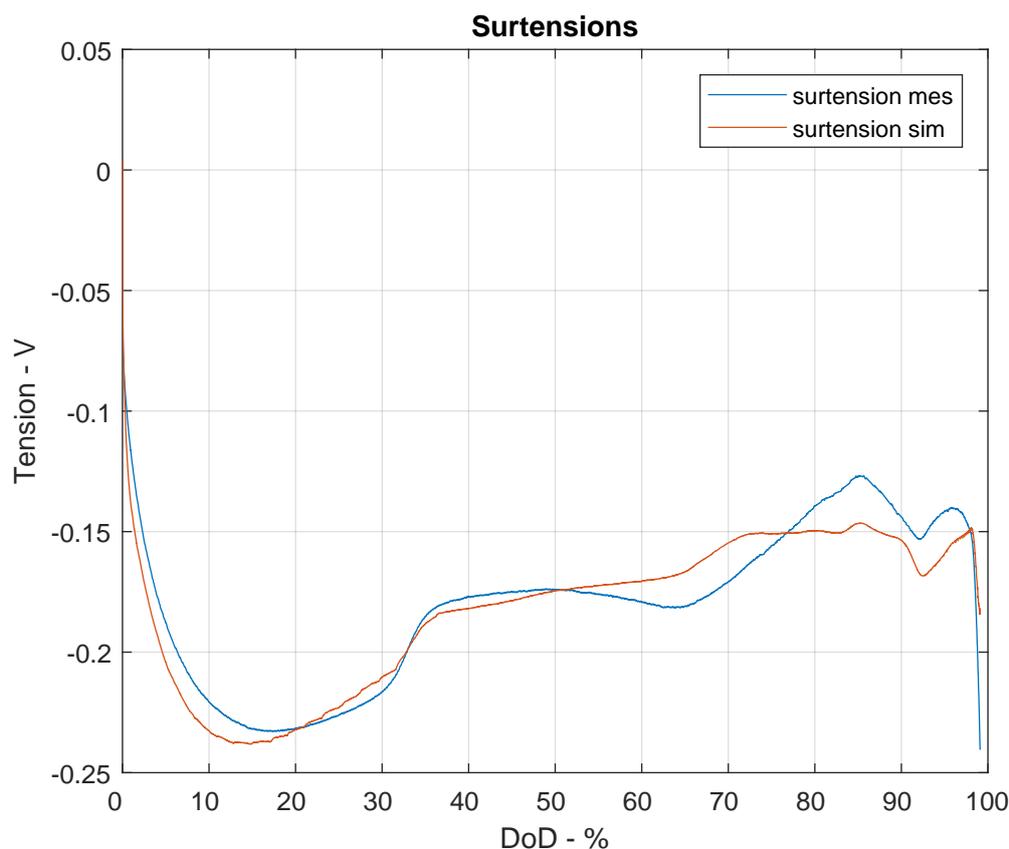


FIGURE 2.33 – Surtensions estimée et simulée pour un modèle multigrappe composé de 10 grappes pour une cellule B.

plateaux, c'est à dire le lieu où la tension à vide présente une pente plus élevée que précédemment. Cette pente plus élevée amène une ré-homogénéisation des grappes, ce qui passe par une inversion des courants pour contrebalancer l'hétérogénéité instaurée précédemment lors des zones d'OCV à pente plus faible.

À la lumière de la surtension, des OCV des grappes et des courants des grappes, nous supposons qu'en dehors des régimes transitoires et des effets thermiques forts, une zone faiblement pentue de l'OCV (40% à 60% de DoD par exemple) entraîne une hétérogénéisation des courants, et une augmentation de la valeur absolue de la surtension. Au contraire, une zone de transition de plateau (30% à 40% de DoD ou 70% à 90% de DoD) entraîne une ré-homogénéisation des courants ce qui diminue la valeur absolue de la surtension. Le sursaut de la surtension en extrême fin de décharge pourrait dans ce cas être dû à la dernière grappe qui franchit le plateau III à ces instants. L'impact d'une résistance élevée dans la DRI pourrait en ce sens avoir un impact visible sur une mesure de surtension. Cependant ce lien reste à ce jour à étudier afin d'en tirer plus de certitudes. Une perspective intéressante serait de se passer des variations thermiques en estimant une "résistance équivalente à 20°C" grâce aux tables d'évolution des différentes contributions ohmiques, afin d'analyser son évolution au cours du temps en fonction de

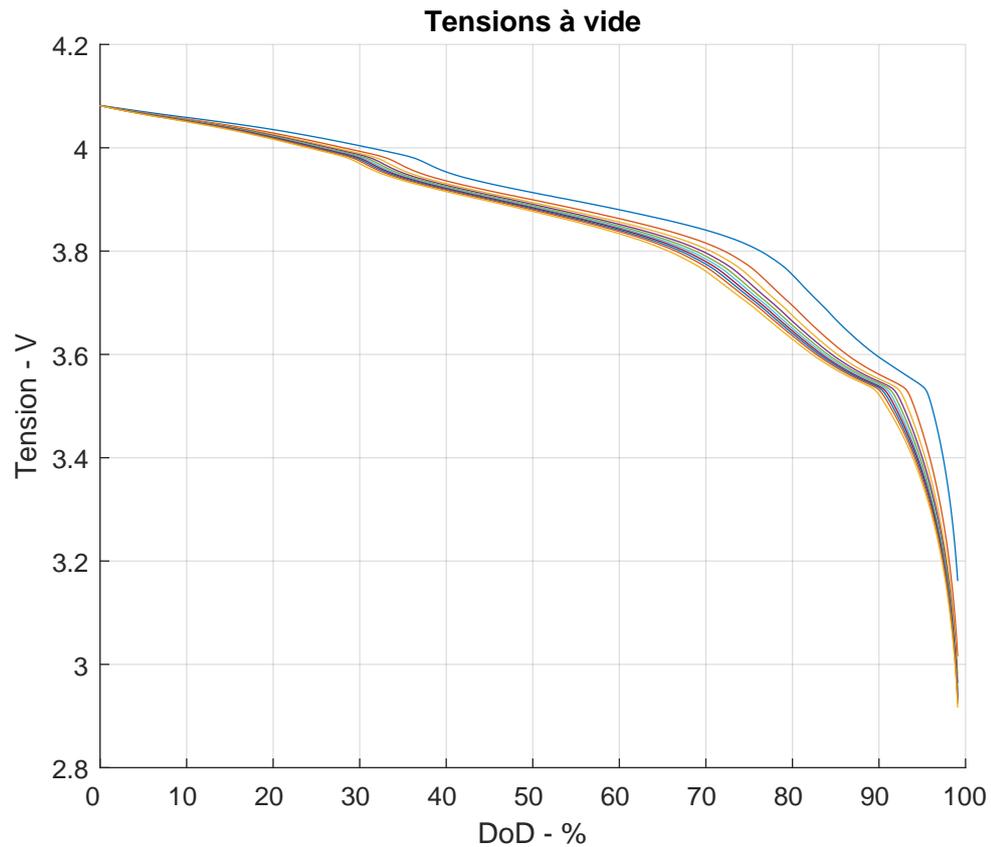


FIGURE 2.34 – Tensions à vide de chacune des grappes pour un modèle multigrappe composé de 10 grappes.

la forme de l'OCV et de la DRI.

Le montage thermique étant validé, et la DRI donnant des résultats corrects en termes de tension, nous concluons que la caractérisation d'une DRI pour une cellule B est possible. En reprenant les conclusions que nous avons sur une cellule LFP, nous supposons que celle-ci permet, sans variation des paramètres avec l'état de charge, d'estimer la tension de ces cellules pour plusieurs situations. À ce titre, les DRI déterminées pour les cellules B sont considérées comme représentatives de leurs résistances internes.

Caractérisation de la DRI d'une cellule A

Nous avons dans un second temps étudié des cellules A. Ces cellules, à la différence des cellules LFP et des cellules B utilisées précédemment, ne présentent pas de plateau sur leur OCV. Ce dernier est présenté sur la figure 2.36.

Du fait de l'absence de plateau de tension, et sur la base des observations et des analyses des cellules LFP et B, nous ne nous attendons pas à avoir une grande hété-

2.3 Détermination de la distribution des résistances internes (DRI)

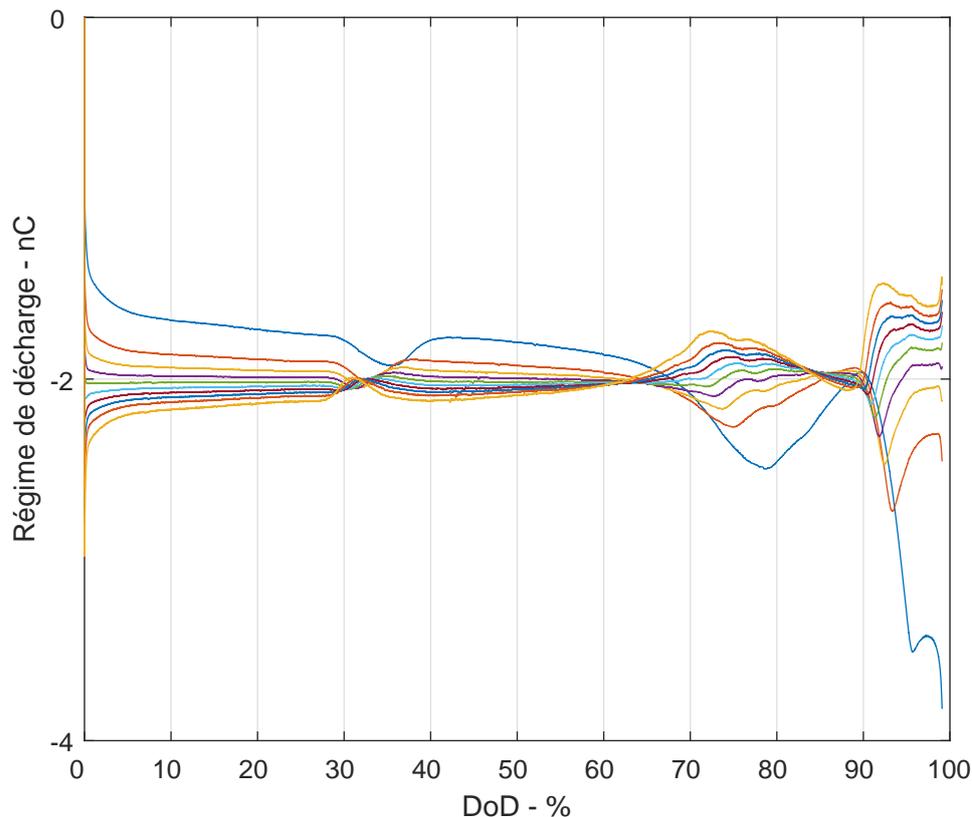


FIGURE 2.35 – Courants locaux dans chacune des grappes pour un modèle multigrappe composé de 10 grappes.

rogénéité en courant dans ces cellules, et donc pas de grande hétérogénéité en SoC au cours des décharges. Par conséquent ce type de cellule, c'est à dire avec un OCV pentu, représente le cas le plus défavorable pour exploiter notre modèle.

Tout comme pour la cellule B, nous avons réalisé des tests de caractérisation de la DRI sur 3 cellules au début de leurs vies. La cellule A est une cellule typée puissance, et les tests que nous avons initialement effectués en début de vie pour caractériser la DRI ne sont pas des tests identiques à ceux de caractérisation de DRI des cellules LFP et de type B. Pour cette cellule le régime de courant utilisé initialement était de 4C et non pas de 2C.

Distribution des résistances internes déterminées

Dans le premier cas, les DRI déterminées pour les trois cellules ayant passés le test de caractérisation sont toutes très proches, comme dans le cas des cellules de type B.

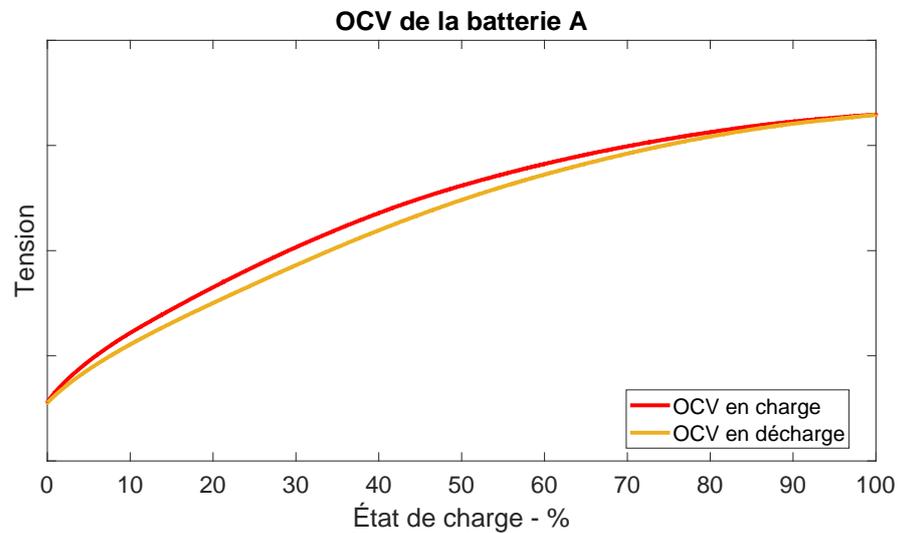


FIGURE 2.36 – Tension à vide de la cellule A.

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 2.37. Sur cette figure ne sont présentées que les distributions issues de la méthode DL-IW.

Tout comme pour les cellules de type B, nous notons une similitude des formes et des valeurs de ces DRI. La conclusion est donc la même : nous supposons dans cette étude que n'importe quelle cellule de type A en début de vie possède une DRI de cette forme.

Les autres méthodes de recherche donnent des résultats similaires vis-à-vis du comportement observé sur les autres cellules. La figure 2.38 présente les résultats obtenus pour les cellules de type A. Sur cette figure, et comme attendu grâce aux résultats précédents, nous observons une forte similarité entre les DRI obtenues par les méthodes DW et DL-IW. La DRI issue de la méthode DL-IU donne quant à elle un plateau de valeurs quasi identiques sur la seconde partie des grappes. Pour cette raison, et comme pour les cellules de type B, nous n'exploiterons pas cette méthode par la suite, et favoriserons la méthode DL-IW.

Résultats de l'optimisation

La DRI déterminée permet d'obtenir de bonnes simulations de la tension mesurée lors des essais. La figure 2.39 présente les mesures de tension et de température au cours

2.3 Détermination de la distribution des résistances internes (DRI)

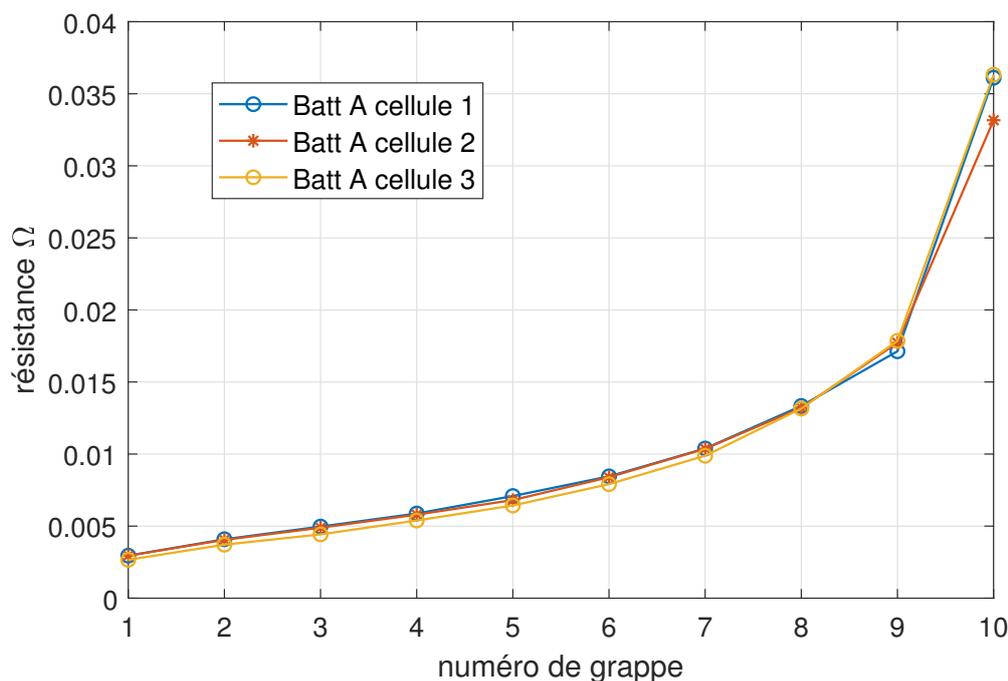


FIGURE 2.37 – DRI des trois cellules en début de vie, avec une détermination par la méthode DL-IW.

de l'essai utilisé pour le test de caractérisation, ainsi que la tension simulée. Pour cet essai, l'erreur RMS est de 6,07 mV. L'OCV ne comportant pas de plateaux, il est difficile de juger de la qualité de la simulation sur ces aspects de transition, qui représentent l'hétérogénéité de la cellule. Cependant pour un modèle électrique simple et dont les paramètres ne possèdent pas de dépendance à l'état de charge, l'erreur RMS obtenue sur cette simulation est très bonne. En fin de décharge, nous observons une chute de tension prématurée de la mesure, ce qui peut être dû à un phénomène non pris en compte, ou une hétérogénéité trop faible de notre modèle.

La courbe de température présentée sur la même figure permet là encore de valider la qualité de notre montage quasi adiabatique puisqu'après un régime transitoire, la température augmente de manière quasi linéaire.

Comme nous l'avons prévu, les OCV des grappes et les courants locaux ne présentent pas ou très peu d'hétérogénéité, ce qui limite les analyses du modèle pour cette cellule. Ces grandeurs sont représentées sur les figures 2.40a et 2.40b.

Le comportement de cette cellule est quasiment identique pour un modèle homogène et pour notre modèle hétérogène : les courants sont très peu distribués, et les OCV également. Pourtant la DRI est bien plus hétérogène que pour les cellules de type B puisque la plus grande valeur est 9 fois plus élevée que la plus faible. Pour les cellules de type B ce rapport était d'environ 3. Malgré cela, la pente de l'OCV semble forcer la cellule à un comportement homogène. La forte pente de l'OCV permet certainement à l'algorithme d'optimisation d'aller chercher de fortes variations de la DRI avec un

2 Détermination des paramètres

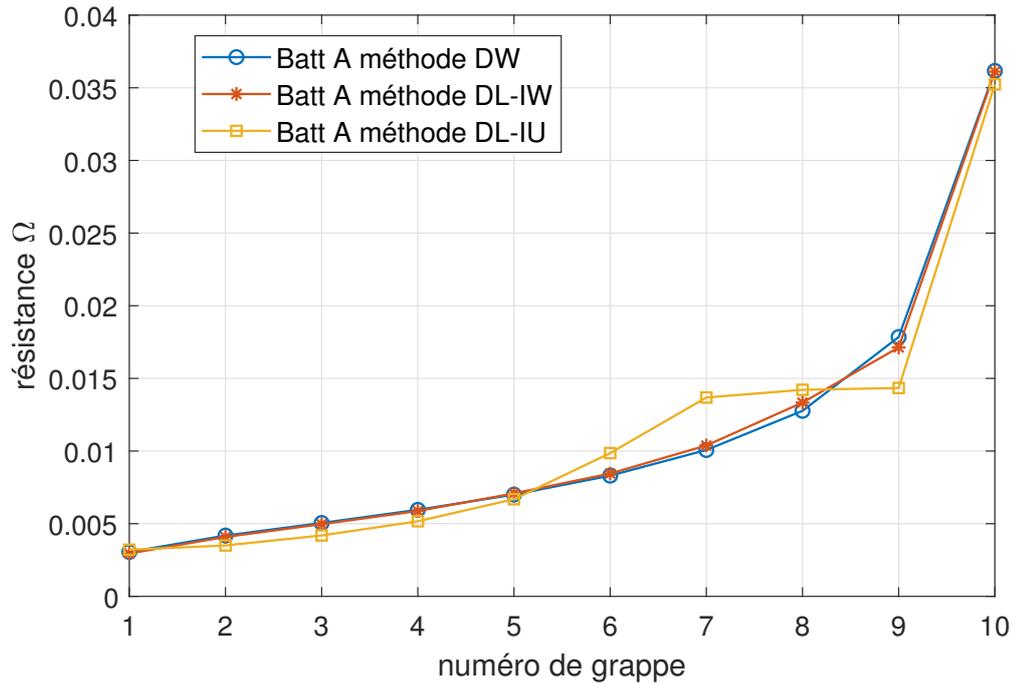


FIGURE 2.38 – DRI déterminées en utilisant les trois méthodes présentées, pour la cellule A.

impact limité sur la tension associée. Sur ce type de cellules, l'établissement d'un modèle hétérogène est complexe pour au moins une autre raison : la forte pente de l'OCV incite à augmenter le régime de courant, ici 4C. Or plus le régime de courant est élevé, plus le test est court. Cela laisse peu de temps à certaines contributions, telle que la diffusion, de s'exprimer. La figure 2.41 présente la surtension mesurée ainsi que la surtension estimée afin d'illustrer ceci.

Les surtensions sont majoritairement composées du régime transitoire avec des valeurs qui évoluent jusqu'à au moins 50% de DOD avant que les effets de la température soient visibles, via une diminution de la surtension. Ainsi, si l'augmentation du courant peut mener à une augmentation de l'hétérogénéité, voire une apparition de celle-ci, la durée du test s'en retrouve diminué rapidement, ce qui limite ses effets. Il semble donc complexe de trouver un régime de courant permettant de visualiser le plein développement de l'hétérogénéité de la DRI pour des cellules dont les OCV sont de cette forme.

Cependant, et comme pour les cellules B, nous considérerons que la DRI déterminée via ce test pour les cellules de ce type est fiable. Cette cellule ne comportant pas de plateaux de tension, aucune transition de plateau ne risque de venir modifier spontanément la surtension, ainsi malgré une caractérisation difficile, un modèle hétérogène avec des tables de paramètres bien construites comme cela semble être le cas au vu des surtensions doit permettre de modéliser le comportement de cette cellule.

2.3 Détermination de la distribution des résistances internes (DRI)

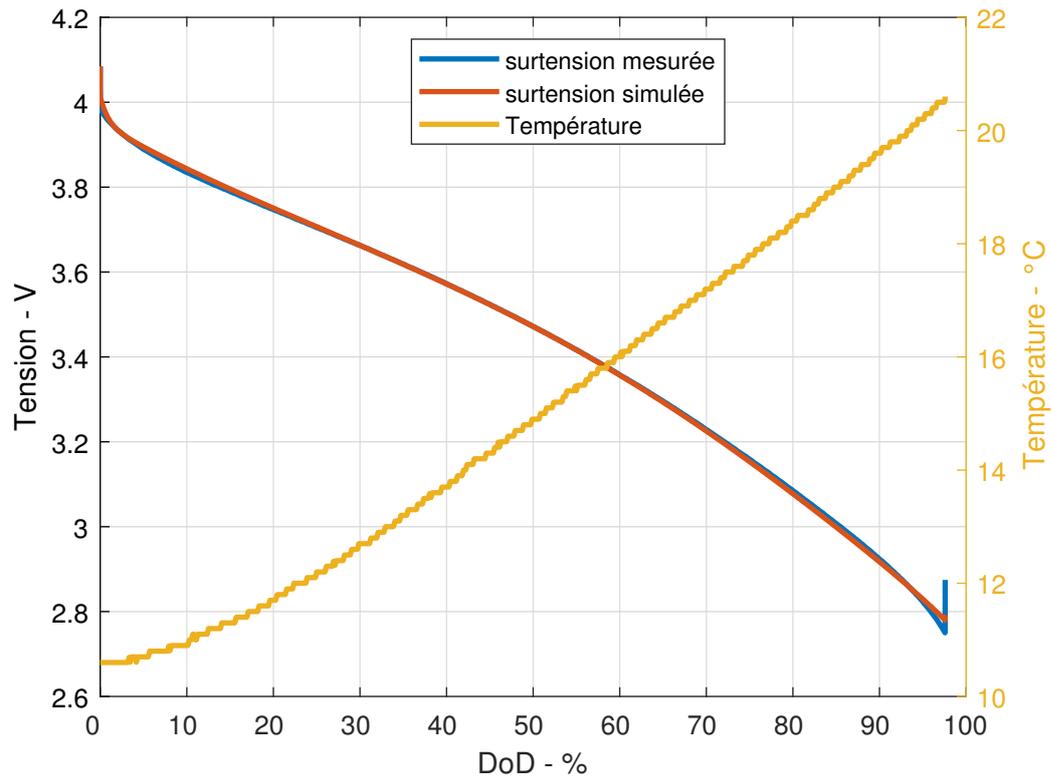


FIGURE 2.39 – Tension mesurée, simulée, et température mesurée au cours de l’essai de caractérisation de la DRI pour la cellule A.

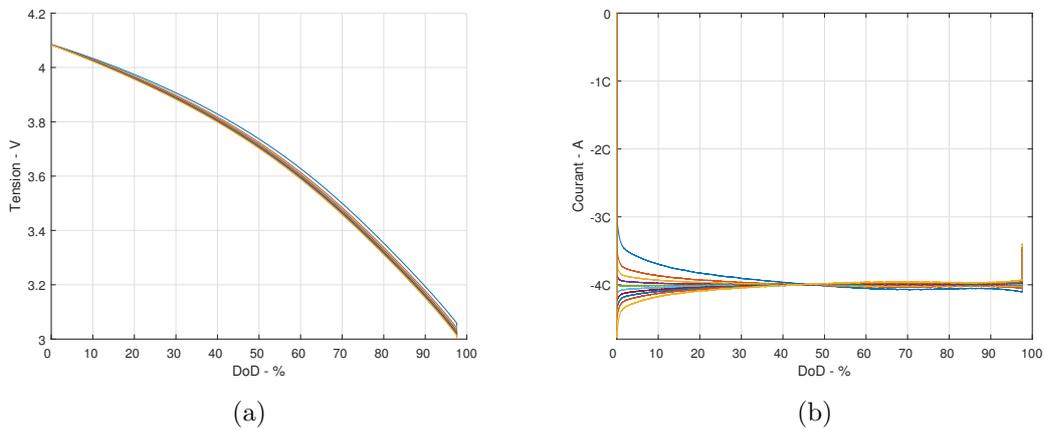


FIGURE 2.40 – (a) OCV des grappes et (b) courants des grappes tels que simulés au cours de l’essai de caractérisation de la DRI pour la cellule A.

2 Détermination des paramètres

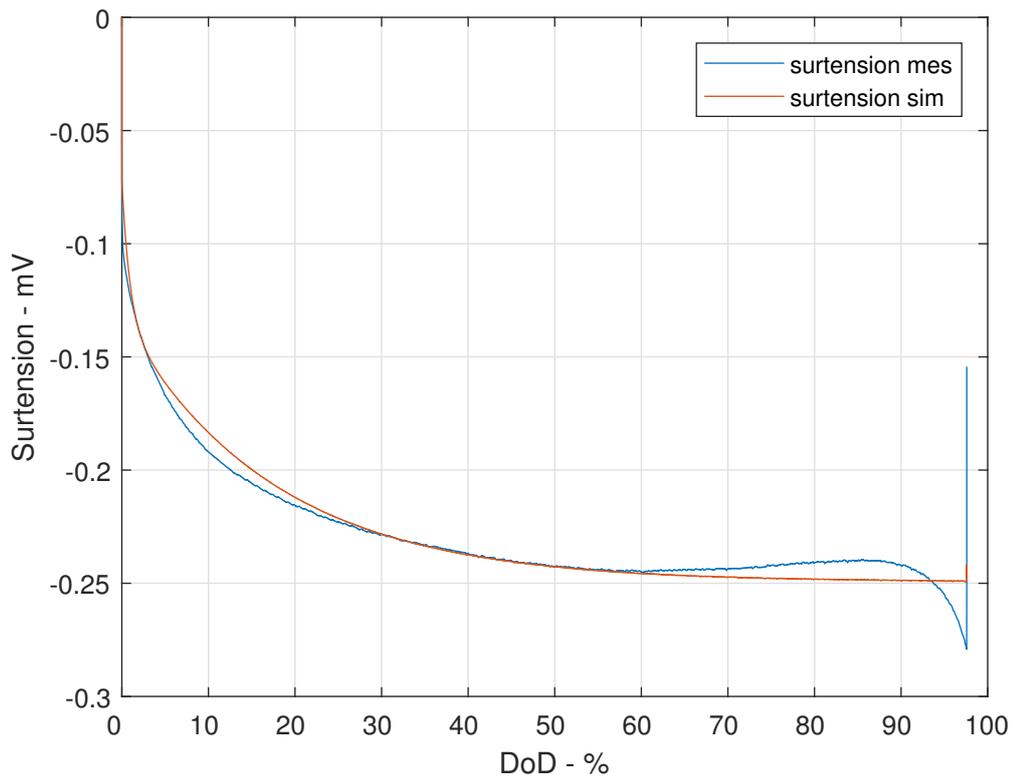


FIGURE 2.41 – Surtensions estimée et simulée pour un modèle multigrappe composé de 10 grappes pour une cellule A.

Conclusion de la détermination des paramètres

La détermination des paramètres d'une cellule passe nécessairement par un circuit électrique équivalent, homogène. Afin de déterminer les paramètres de celui-ci, des mesures issues d'EIS ont été utilisées pour déterminer les résistances série et de surface, car leurs valeurs sont trop faibles pour être déterminées correctement avec un essai GITT. Leurs dépendances en courant et température ont été modélisées par une loi analytique qui est validée par nos mesures.

Les dynamiques de double couche, de diffusion, ainsi que la résistance de diffusion ont été déterminées grâce à une nouvelle méthode d'estimation de l'OCV. Celle-ci permet d'estimer l'OCV équivalent présenté en section 1.2.5. Cette méthode a permis de mettre en évidence une non-dépendance à l'état de charge pour les dynamiques de diffusion, et de retrouver des formes de surtensions en accord avec l'étude théorique du circuit électrique retenu.

À partir de ce modèle homogène, la transition vers le modèle hétérogène se fait en déterminant une DRI. Ceci a été effectué grâce à une méthode d'optimisation qui vise à reproduire la tension lors de la décharge d'une cellule. La DRI ainsi déterminée permet en outre de modéliser le comportement de la cellule dans d'autres situations

2.3 Détermination de la distribution des résistances internes (DRI)

ce qui permet d'affirmer qu'elle représente les paramètres internes de la cellule. Cette détermination a été réalisée pour trois chimies de batteries, de la plus encline à présenter un comportement hétérogène jusqu'à la moins encline.

Afin de pouvoir exploiter le suivi de la DRI comme méthode de diagnostic, il est nécessaire de suivre la DRI au cours de la vie de la cellule. Dans ce sens, il est nécessaire de faire vieillir des cellules pour les observer à différents stades de leurs vies. Ceci est l'objet du chapitre suivant.

3 Suivi du vieillissement calendaire

Les cellules lithium-ion se dégradent au cours du temps comme tout objet. Il est important de différencier les facteurs externes, les phénomènes provoqués par ces facteurs externes et les conséquences, microscopiques et macroscopiques de ces phénomènes. Nous présenterons donc dans une première section les phénomènes liés au vieillissement des cellules. Dans une seconde section nous présenterons les résultats d'une campagne de vieillissement que nous avons menée en parallèle des travaux de cette thèse. Les méthodes de suivi des dégradations seront présentées en section trois, et la dernière section sera consacrée à l'exploitation du modèle multigrappe comme outil de diagnostic.

3.1 Dégradations des cellules lithium ion

Les cellules lithium-ion sont soumises à des dégradations qui apparaissent au cours de leurs vies. Ces dégradations sont le résultat de phénomènes qui sont provoqués par des facteurs externes. Les facteurs externes sont donc la cause, les phénomènes sont le moyen, et les dégradations le résultat. Les lecteurs intéressés par ces aspects trouveront plus de détails dans l'annexe 2 et notamment un état de l'art des dégradations susceptibles de toucher chaque chimie d'électrode commercialisée.

3.1.1 Phénomènes de dégradation des cellules

On retrouve dans la littérature de nombreux articles et revues qui traitent de ce sujet, cependant la revue de Vetter *et al.* [Vetter 05] et dans une moindre mesure celle de Broussely *et al.* [Broussely 05] sont largement citées dans la communauté et sont riches de renseignements. Sur la base de leurs travaux, nous proposons de regrouper les phénomènes en 2 groupes distincts : les réactions chimiques indésirables et les changements structurels des matériaux.

Réactions chimiques indésirables

Lors de la création de la cellule, certains éléments chimiques indésirables, notamment l'oxygène et l'eau, peuvent pénétrer dans celle-ci. Au cours de la vie de la cellule ces éléments, ainsi que d'autres présents volontairement, vont réagir selon des réactions indésirables.

3 Suivi du vieillissement calendaire

La réaction la plus connue est la croissance de la SEI. La SEI, *Solid Electrolyte Interphase*, est une couche de passivation qui se crée à l'interface graphite/électrolyte de l'électrode négative de graphite. Celle-ci est nécessaire au fonctionnement de la cellule en passivant l'électrode négative qui réagirait sinon avec l'électrolyte. Cette couche se crée naturellement dès les premiers cycles de charge et décharge d'une cellule. Cette réaction consomme des ions lithium. Sa conséquence est donc une diminution de la capacité de la cellule, qui est anticipée à la création de la cellule par les constructeurs. Cette couche augmente également la résistance.

Au cours de la vie de la cellule cette couche va se modifier en consommant davantage de lithium *via* plusieurs évènements :

- Elle peut se fissurer, notamment à cause du changement de volume de l'électrode négative lors de la charge de la cellule, de l'ordre de 10% [Vetter 05] et se dissoudre dans l'électrolyte.
- Une température élevée contribue au développement de la SEI en augmentant la vitesse de réaction de la formation de celle-ci.
- La corrosion des collecteurs de courant de l'électrode positive à haut SoC et haute température produit des cations métalliques qui vont catalyser la réaction de formation de la SEI [Eduardo 17, Do 10].

Une autre réaction chimique indésirable est le dépôt de lithium métal sur l'électrode de graphite. Du fait de son bas potentiel, il existe un risque que celui-ci devienne négatif par rapport à celui du couple d'oxydoréduction Li^+/Li auquel cas les atomes de lithium vont s'agglomérer sous forme métallique sur l'électrode. Tous les évènements susceptibles de modifier la valeur du potentiel de l'électrode négative, vue par un ion lithium, favorisent ce phénomène :

- Une température froide car cela augmente les résistances internes, et donc la surtension liée au courant. Cela contribue donc à diminuer le potentiel apparent de l'électrode ;
- Un courant de recharge élevé (en décharge, le potentiel apparent est supérieur à celui de l'électrode au repos). Pour les mêmes raisons que la température, cela contribue à abaisser le potentiel apparent *via* la surtension générée ;
- Une surcharge de l'électrode qui peut amener le potentiel d'équilibre sous les 0V par rapport au couple Li^+/Li ce qui génère des dépôts de lithium métal de manière certaine.

La conséquence de ce phénomène est une perte de lithium, donc de capacité, et une isolation ionique de certaines parties de l'électrode car la couche de lithium métal

empêche les futurs ions d'accéder à la partie de l'électrode qu'elle couvre. Ce phénomène est parfois appelé *clogging*, ce que l'on pourrait traduire par encrassement de l'électrode.

De même que les électrodes peuvent être attaquées chimiquement, l'électrolyte est lui aussi soumis à un risque d'oxydation. La présence d'eau introduite par exemple *via* l'humidité lors de la fabrication ou la présence d'alcool peuvent amorcer des réactions parasites au sein de l'électrolyte, menant à des films de passivation supplémentaires en surface des électrodes [Lux 12], ce qui encrasse d'autant plus les électrodes.

Changements structurels des matériaux

Lors de l'utilisation d'une cellule, diverses parties vont subir des efforts qui sont mécaniques et électrochimiques. Ces efforts peuvent entraîner des changements structurels des électrodes.

Du fait d'instabilités électrochimiques lors de la création de la matière active, il est possible dans les électrodes positives de voir des ions de la matrice d'insertion prendre la place d'un ion lithium comme présenté dans la figure 6.3 afin de minimiser des forces électriques au sein de la matière active.

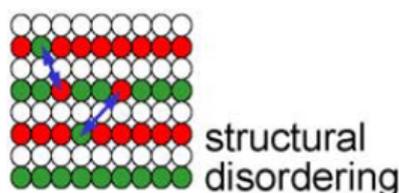


FIGURE 3.1 – mécanisme de base du désordre structurel.
Issue de [Vetter 05]

Les insertions/désinsertions des ions lithium dans les sites d'insertion vont constamment faire varier le potentiel local des électrodes. Ces changements de potentiels, surtout s'ils sont concentrés localement, peuvent également entraîner une corrosion des collecteurs de courant en cuivre et en aluminium. Les électrodes négatives se corrodent en cas de sur-décharge, celles des électrodes positives en cas de surcharge. Dans les deux cas, ces phénomènes sont susceptibles de libérer des cations métalliques qui peuvent servir de catalyseur à des réactions chimiques indésirables (notamment la croissance de la SEI [Eduardo 17, Do 10]).

Enfin, lors de la recharge, certains éléments de l'électrolyte, plus volumineux qu'un atome de lithium peuvent venir s'insérer dans les plans de graphite, ce qui les détériore et réduit leur capacité d'accueil. Des variations normales de volume liées à l'insertion du lithium peuvent également dégrader le liant utilisé dans la fabrication des matières actives des électrodes, les liaisons électroniques entre la matière active et le collecteur, ou les collecteurs eux-mêmes.

3.1.2 Facteurs externes

Tous les phénomènes que nous venons de voir ont lieu naturellement dans une cellule lithium-ion. Cependant ils sont activés plus ou moins fortement selon l'usage de la cellule et son environnement. Parmi les causes principales qui favorisent des phénomènes dégradants, nous retrouvons la tension de la cellule. Dépendante des potentiels des deux électrodes, une tension mal maîtrisée peut être responsable de potentiels trop faibles au niveau de l'électrode négative, ou de potentiels trop élevés au niveau de l'électrode positive. Ces potentiels vont également affecter l'électrolyte. La température est également un facteur très important, car moins facilement maîtrisée que la tension. De nombreuses réactions chimiques ont une vitesse de réaction qui dépend de la température *via* une loi d'Arrhenius (eq. 3.1)

$$v_{reaction}(t) = A \cdot \exp\left(\frac{-Ea}{R \cdot T}\right) \quad (3.1)$$

Où A est un facteur pré-exponentiel qui dépend de la fréquence des collisions de la réaction, Ea une énergie d'activation nécessaire à l'activation de la réaction, R est la constante des gaz parfaits et T est la température en Kelvin. Limiter la température permet donc de limiter la vitesse à laquelle les réactions parasites ont lieu. Enfin une température faible peut mener au dépôt de lithium métal.

D'autres facteurs ont une importance, mais ils sont moins cruciaux que la tension et la température. Parmi ceux-ci :

- la profondeur de décharge ;
- le courant d'utilisation ;
- les contraintes mécaniques exercées sur la cellule ;
- son historique d'utilisation.

Il apparaît que, selon la chimie de la cellule, certains états de charge sont plus dégradants que d'autres, notamment si un changement de phase d'une électrode apparaît pendant l'exploitation. Maîtriser la profondeur de décharge peut donc limiter ce phénomène.

Le courant, de par les surtensions qu'il provoque, modifie la tension aux bornes comme nous l'avons expliqué dans la partie dédiée au dépôt de lithium métal. Bien souvent la cellule atteint ses seuils de tension maximale ou minimale avant d'avoir pu fournir toute l'énergie stockée. De plus selon le profil de la cellule, énergie ou puissance, l'impact d'un même courant relatif (1C par exemple) n'est pas le même [Dubarry 14].

Les contraintes mécaniques sur la cellule peuvent être une source de dégradations accélérées, notamment là où la pression est importante, que cela soit au niveau des plis et enroulements des couches de collecteurs et séparateurs ou à cause d'une force extérieure [Bach 17, Barai 17a]. Sur ces zones où la pression n'est pas homogène, des dépôts de lithium métal sont plus susceptibles d'être observés. Cependant, une pression modérée sur la cellule permet d'éviter son gonflement dans le cas d'un format poche. Barai *et al.* [Barai 17a] ont mis en évidence une diminution de la perte de capacité sous pression (de 11 à 8,4%), mais une augmentation de la perte de puissance (de 7,5 à 18%), liée à l'augmentation de résistance interne.

Concernant l'historique d'utilisation des cellules, depuis au moins 2011 [Gering 11], la question de la dépendance du vieillissement à l'usage précédent est posée. Un usage A puis un usage B ne donnerait donc pas les mêmes dégradations qu'un usage B puis un usage A. Récemment, Dubarry *et al.* ont publié un article en faveur de cet aspect [Dubarry 18]. Ce phénomène n'est pas encore bien compris, mais l'étude de ce domaine pourrait amener à découvrir des suites d'états moins dégradantes que d'autres, ce qui peut amener à des protocoles de charge ou de décharge optimisés pour limiter les dégradations de la cellule.

3.1.3 Dégradations macroscopiques

Les conséquences visibles au niveau de la cellule sont classiquement de deux types : la perte de capacité et l'augmentation de sa résistance interne.

Les variations de ces grandeurs physiques sont en réalité dues à trois conséquences distinctes, que nous ne chercherons pas à séparer lors de la mesure de ces deux variables. Il s'agit premièrement de la perte de lithium cyclable, c'est à dire à la perte d'ions ou d'atomes de lithium susceptibles de s'insérer et de se désinsérer dans les électrodes. Cette conséquence est souvent liée à la SEI ou au dépôt de lithium métal. Deuxièmement existe la perte de matière active à l'électrode positive, que cela soit dû à des changements structurels ou des défauts mécaniques. Enfin il existe le phénomène jumeau qui est la perte de matière active à l'électrode négative. Ces trois phénomènes amènent à une perte de capacité, que cela soit *via* une perte d'atomes de lithium ou *via* une perte de sites d'insertion. Les dégradations relatives aux électrodes amènent également une augmentation de la résistance interne, ce qui limite la puissance maximale.

3.2 Modèle d'estimation de dégradation

Toutes les dégradations présentées dans la section précédente ont lieu au niveau microscopique. Ce sont donc des phénomènes qui ne sont pas observables de l'extérieur et qui nécessitent souvent une ouverture de la cellule et une extraction d'échantillon pour les mettre en évidence. La séparation de ces phénomènes entre eux est donc impossible dans les conditions que nous nous sommes fixées, à savoir une utilisation en environnement

industriel. Cependant, les conséquences macroscopiques sont observables, et un aspect de cette thèse consiste à tester en laboratoire le vieillissement de plusieurs cellules. Dans un premier temps cela permettra d'obtenir, après un certain temps, un jeu de cellules vieilles sur lesquelles tester les méthodes de suivi du vieillissement qui ont été développées ou repérées pendant cette thèse. Dans un second temps, cela permet à SNCF d'avoir accès à des résultats de vieillissement avec des potentiels partenaires industriels. Ceci permet d'estimer un modèle de dégradation qui prend en compte plusieurs facteurs tels que la température, l'état de charge, le courant d'utilisation, la profondeur de décharge. Dans notre cas, et au vu du nombre important de cellules (60) et des ressources matérielles et humaines à disposition, nous avons décidé de prendre en compte uniquement le vieillissement calendaire. À ce titre, les seuls facteurs que nous avons pris en compte sont la température et l'état de charge.

Températures et états de charge retenus Afin de réaliser cela, un plan d'expérience de vieillissement a été développé. Nous disposons de 20 cellules des types A, B et C, qui sont présentées dans l'annexe 1 (confidentielle).

Afin de réaliser un plan de vieillissement le plus complet possible et qui donne des résultats intéressants pour SNCF, nous avons décidé de réaliser 10 paires afin d'avoir deux mesures pour chaque condition de vieillissement. La température maximale de fonctionnement des cellules étant autour de 50°C, nous avons décidé d'en faire vieillir à cette température afin d'obtenir rapidement des cellules vieilles pour notre besoin de diagnostic. Dans le cadre d'une application SNCF, que nous présenterons dans la section 4, les cellules sont accompagnées d'un système de refroidissement proposé par le constructeur ferroviaire, et qui doit permettre une température de fonctionnement de l'ordre de 30°C maximum. Afin d'obtenir des données de vieillissement intéressantes, cette température a également été retenue. Cependant au vu des performances annoncées par les constructeurs, il nous semblait probable en début de thèse de ne pas pouvoir observer de vieillissement suffisant après 3 ans pour en tirer des conclusions. Une température intermédiaire de 40°C a été également choisie afin d'obtenir des cellules suffisamment dégradées à la fin de la thèse.

Concernant les états de charge, il a été décidé d'en retenir trois qui sont 50%, 90% et 100% d'état de charge. Un état de charge de 50% peut sembler faible pour induire un vieillissement, mais correspond en réalité relativement bien aux états de charge réels observés en application ferroviaire. Le constructeur qui intègre une batterie de N kWh dans un matériel roulant ne permettra en effet son exploitation que d'un état de charge minimal, par exemple 25%, à un état de charge maximal, par exemple 85%. Cela amène à un état de charge moyen qui est relativement proche de 50% lors de l'exploitation du matériel roulant. Enfin, les états de charge de 90% et de 100% ont été choisis, car ces états de charge présentent en théorie des dégradations plus rapides, de par la tension plus élevée correspondante [Vetter 05, Lux 12, Ecker 14, Käbitz 13]. Notons cependant que 100% d'état de charge correspond pour nos cellules A et B à une tension de 4,15 et 4,1V quand la littérature présente parfois des cellules de chimie identique fonctionnant jusque 4,2V. Cette tension maximale inférieure semble induire un vieillissement similaire

entre les trois états de charge retenus, en évitant une tension favorisant des dégradations au sein de la cellule, comme nous le présenterons dans les sections 3.2.1 et 3.2.2.

Ces états de charge ne sont pas maintenus activement tout au long du vieillissement. Les cellules sont rechargées jusqu'à leur état de charge attribué, puis sont laissées dans une enceinte climatique à la température attribuée. Il existe donc une autodécharge entre le placement en enceinte et la récupération pour les analyses.

Répartition des paires de cellules

La table 3.1 présente la répartition des cellules A, B et C dans les conditions retenues.

| État de charge Température | 50% | 90% | 100% |
|-------------------------------|---------------|----------------------------|---------------|
| 30°C | 1 paire A,B,C | 1 paire A,B,C | 1 paire A,B,C |
| 40°C | 1 paire A,B,C | 3 paires A,B 2 paires C | 1 paire A,B,C |
| 50°C | ∅ | 1 paire A,B,C | ∅ |

TABLE 3.1 – Plan d'expérience de vieillissement calendaire

Afin d'obtenir le plus de données possibles, nous avons réparti 6 paires sur toutes les conditions d'état de charge pour les températures de 30 et 40°C. Sur les quatre paires restantes, une devait être conservée pour réaliser des opérations courantes : tests de protocole, acquisition de données pour caractériser la cellule, détermination de tables de paramètres. Cela laissait 3 paires que nous aurions pu associer à la température de 50°C. Cependant, nous avons préféré ajouter deux paires sur la condition à 40°C et 90% d'état de charge pour deux raisons :

- Tester un protocole de conditionnement présenté dans l'article de Friesen *et al.* [Friesen 17] qui consiste à effectuer quelques cycles de charge/décharge à un régime de courant de 0,1C. Ce qui permet d'augmenter la durée de vie des cellules à électrode négative en carbone.
- Faire vieillir une paire à 40°C pour la repasser ensuite à 30°C et observer l'évolution de ses dégradations, dans une optique de changement d'usage d'une cellule déjà vieillie, sans forcément être de la seconde vie.

Ceci ne nous laissait plus qu'une paire pour la température de 50°C, mais les cellules stockées à cette température ont pour but de nous fournir des cellules dégradées relativement rapidement, ce qui ne nécessite pas de couvrir un grand nombre de conditions de vieillissement. Un état de charge de 90%, similaire à l'état de charge maximal en application industrielle, a été retenu pour cette raison.

Afin de constituer les paires de cellules pour le plan de vieillissement, chaque cellule a été testée avec le protocole suivant :

- une décharge CC suivi d'une période de repos de 30 min;
- une charge partielle suivi d'une période de repos de 3h;

3 Suivi du vieillissement calendaire

- une EIS afin d’obtenir les données d’impédance;
- une décharge CC suivie d’une période de repos de 30 min;
- une charge CC/CV et décharge CC à 20A (courant maximal par voie) afin d’estimer la capacité de la cellule, avec une phases de repos de 1h après la charge CC/CV;
- une charge CC/CV et décharge CC à 5A afin d’estimer à nouveau la capacité de la cellule, avec une phases de repos de 1h après la charge CC/CV.

Ce protocole visait à déterminer pour chaque cellule sa capacité initiale et son impédance initiale. Chaque cellule étant dans un état similaire de repos, ces résultats peuvent être cohérents. Nous suggérons tout de même à un expérimentateur dans une situation similaire de faire quelques cycles de réveil pour s’assurer que les batteries sont à leur plein potentiel. Exceptée la paire de cellule qui a été utilisée pour tester le protocole de Friesen *et al.*, qui consiste en quelques cycles à faible courant, les cellules n’ont donc pas subi de cycles de réveil supplémentaires. Elles n’ont donc subi que le test de détermination de la capacité et de la résistance.

3.2.1 Résultats pour les cellules A

Pour ces cellules, la table 3.2 présente les tensions associées aux états de charge retenus.

| État de charge | 50% | 90% | 100% |
|----------------|--------|-------|--------|
| Tension | 3,75 V | 4,1 V | 4,15 V |

TABLE 3.2 – Tension à l’état de charge considéré, pour les cellules A.

Perte de capacité et augmentation de résistance interne

Les cellules A présentent des dégradations de capacité qui ne sont pas linéaires, avec une plus forte perte de capacité en début de vie et un ralentissement de la perte de capacité avec le temps. Ces mesures sont en accord avec les présentations du fournisseur, et avec plusieurs auteurs de la littérature qui ont également observé ce phénomène, notamment à des températures supérieures à 45°C [Danzer 15, Kassem 12, Grolleau 14].

Les cellules stockées à 50°C ont été les plus suivies car les dégradations de celles-ci étaient les plus rapides. Des *check-up* ont été effectués après 31, 103, 180, 260 et 340 jours. Les dégradations associées sont présentées sur la figure 3.2.

La dégradation est relativement rapide avec une perte de capacité de l’ordre de 11% en 260 jours. À ce stade, une cellule a été gardée pour effectuer des tests de diagnostic et l’autre a été remise en enceinte climatique.

En ce qui concerne l’augmentation de la résistance interne, l’évolution de celle-ci est présentée sur la figure 3.3.

L’évolution est non linéaire, tout comme la perte de capacité avec une augmentation rapide dans les premiers mois et un ralentissement de l’augmentation par la suite.

3.2 Modèle d'estimation de dégradation

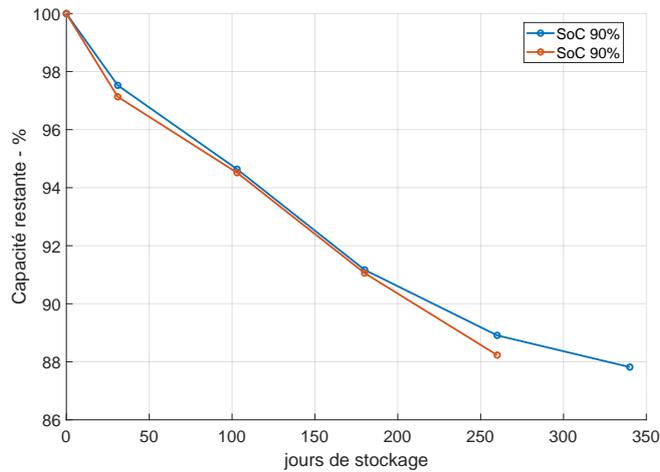


FIGURE 3.2 – Perte de capacité des cellules A stockées à 50°C en fonction du nombre de jours

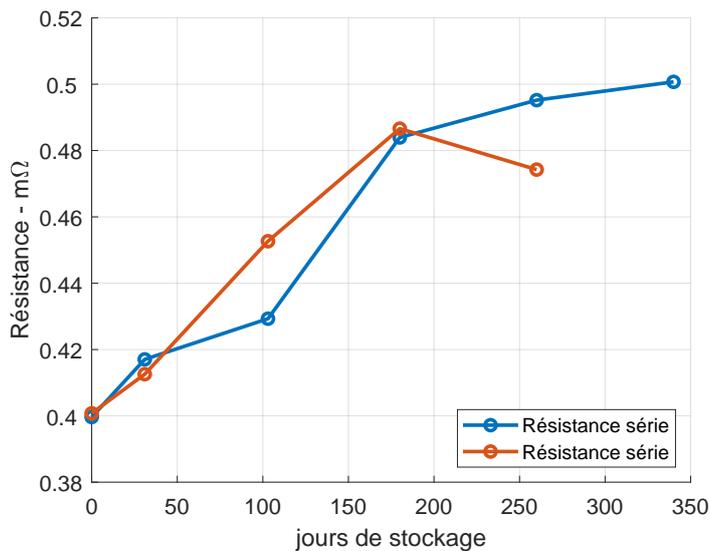


FIGURE 3.3 – Évolution de la résistance interne des cellules A stockées à 50°C en fonction du nombre de jours

Au vu des valeurs initiales et finales, ce paramètre n'est pas celui qui sera ici limitant pour déterminer la fin de vie (20% de perte de capacité ou 100% d'augmentation de la résistance interne).

Pour les cellules stockées à 40°C, les dégradations sont présentées dans la figure 3.4.

3 Suivi du vieillissement calendaire

Du fait du grand nombre total de cellules, moins de *check-up* ont été effectués et pour cette température seuls deux points ont été relevés, après 97 puis 415 jours. Nous pouvons remarquer que la dégradation est beaucoup plus faible puisque les cellules n'ont perdu qu'entre 4,5% et 6% de leurs capacités initiales après 415 jours.

Là encore, l'augmentation de la résistance interne est plus limitée : +8% sur la même période, qui est rappelons-le une période de vieillissement calendaire et donc sans cyclage. Au vu de la tendance au vieillissement qui est plus portée sur la perte de capacité que sur l'augmentation de résistance interne, nous nous concentrerons sur l'analyse de la perte de capacité dans le reste de ce document.

Nous remarquons également que, malgré un état de charge plus élevé, les cellules à 90% et 100% d'état de charge semblent se dégrader moins vite que celles stockées à 50% d'état de charge. De même, malgré une application de la méthode utilisée dans l'article de Friesen *et al.* [Friesen 17], la troisième paire qui était à 90% d'état de charge ne semble pas avoir une modification particulière de son profil de vieillissement. Cela peut être dû au fait que le constructeur réalise cette étape lors de la fabrication, ou que les cellules testées ici sont de meilleure qualité que celles utilisées par Friesen *et al.* dans leur article.

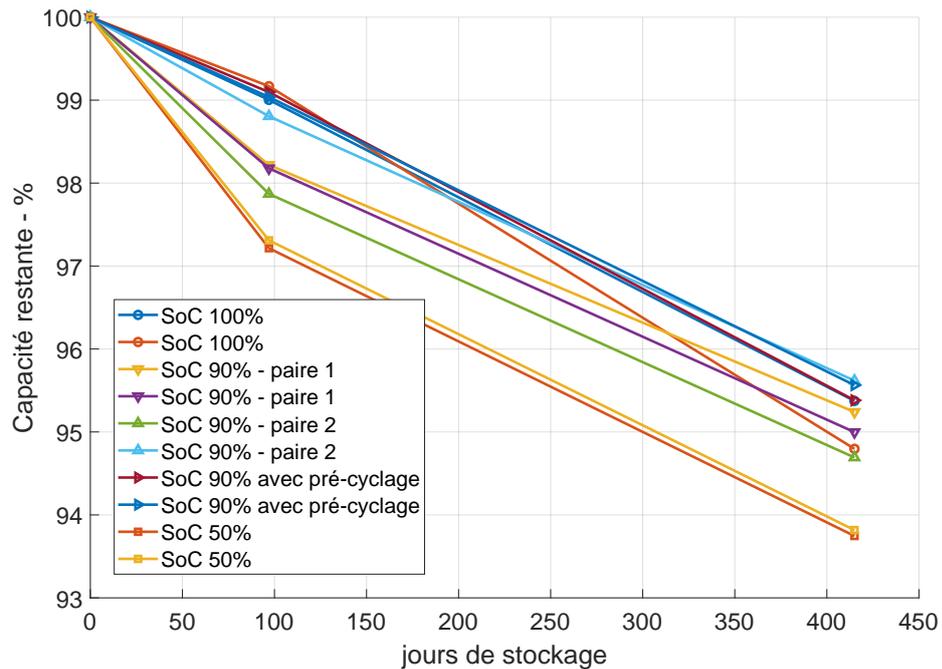


FIGURE 3.4 – Perte de capacité des cellules A stockées à 40°C en fonction du nombre de jours

Enfin, pour les cellules stockées à 30°C, les résultats sont présentés sur la figure 3.5. Là encore, seuls deux tests ont été effectués à 105 jours puis à 415 jours. Nous observons

deux comportements distincts avec un ensemble de 3 cellules qui ont une dégradation linéaire de leur capacité jusqu'à 1,5 à 2% après 415 jours, et un ensemble de 3 cellules qui voient la capacité estimée lors des *check-up* augmenter avant de diminuer plus rapidement jusqu'à perdre 2,5% à 3% de capacité en 415 jours. Les *check-up* étaient les mêmes pour toutes les cellules testées. De même que pour les cellules à 40°C, nous observons que les cellules à 50% d'état de charge sont dans le groupe qui a subi le plus de dégradation après le second *check-up*. Les cellules stockées à 100% d'état de charge sont dans le groupe présentant le moins de perte de capacité. Cependant, au vu de la différence entre 98 et 97% d'état de charge, il nous semble hasardeux de conclure que le groupe montrant actuellement le plus de dégradation continuera effectivement ce décrochage.

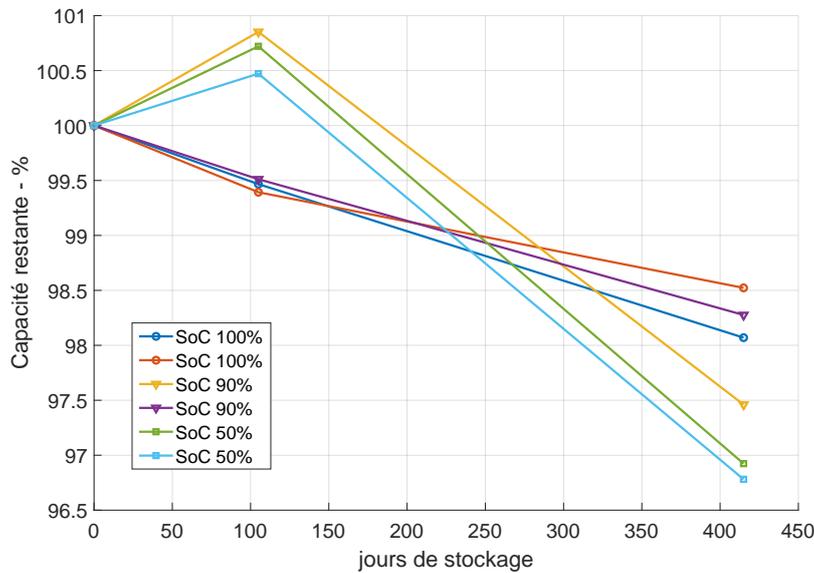


FIGURE 3.5 – Perte de capacité des cellules A stockées à 30°C en fonction du nombre de jours

Finalement, l'estimateur obtenu est construit à partir de ces mesures en deux temps. Dans un premier temps une estimation de la loi de vieillissement à appliquer pour retrouver les dégradations mesurées est faite. En nous basant sur les travaux de Redondo [Eduardo 17], de Broussely *et al.* [Broussely 01] et de Grolleau *et al.* [Grolleau 14], cette loi de vieillissement est de la forme

$$\text{Capacité perdue}(T, SoC) = K(T, SoC) \cdot (\text{nombre de jour})^{P(T, SoC)} \quad (3.2)$$

Où K est un coefficient qui dépend de la température selon une loi d'Arrhenius, déjà présentée dans l'équation 3.1. Dans le cas où le coefficient P vaut $1/2$, nous obtenons une loi dont la variation avec le temps est en racine carrée. Ceci traduit un comportement de vieillissement pour lequel la croissance de la SEI est le phénomène principal de dégradation, et la perte de lithium associée est la cause principale de perte de capacité.

3 Suivi du vieillissement calendaire

Avec le vieillissement, d'autres phénomènes peuvent intervenir, et Ecker *et al.* [Ecker 15] proposent alors des lois empiriques, et en particulier certaines qui dépendent directement du temps, ce que nous retrouvons pour un coefficient P égal à 1.

Ceci nous donne une table de paramètres avec plusieurs valeurs de K et de P. Pour les conditions à 40°C et 90% d'état de charge, nous avons plusieurs coefficients de K et P également.

Ces coefficients nous permettent de tracer une estimation des dégradations et de les comparer à nos mesures, ce que nous présentons sur la figure 3.6.

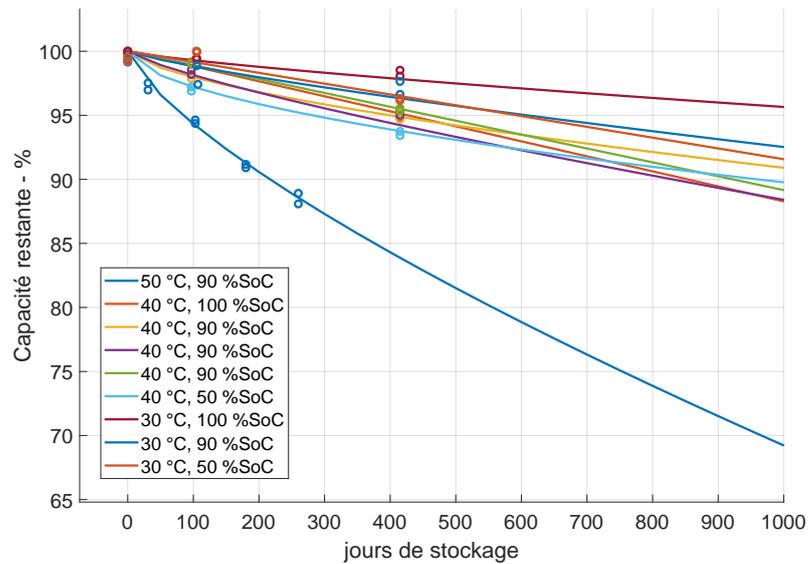


FIGURE 3.6 – Dégradations mesurées et estimées - cellule A

Enfin, à partir des coefficients K et P ainsi trouvés, nous réalisons une interpolation de ces coefficients pour obtenir une table qui nous permet, pour une température comprise entre 30 et 50°C et un état de charge compris entre 50 et 100%, d'estimer les dégradations subies par la cellule. La température et l'état de charge peuvent dans cet estimateur être variables à souhait.

Phénomène d'autodécharge Les cellules étant disposées dans une étuve régulée en température sans contrôle du SoC, elles sont soumises au phénomène d'autodécharge. À défaut de pouvoir le corriger, nous avons relevé les écarts en SoC de nos cellules entre différents check-up. À partir de ces relevés nous pouvons estimer l'autodécharge moyenne sur une période de 30j, exprimé en pourcent de l'état de charge, à chaque nouveau check up.

Nous présentons dans la table 3.5 les relevés et l'autodécharge moyenne pour les cellules de type A qui étaient dans l'étuve à 50°C, car celles-ci présentent plus de points

3.2 Modèle d'estimation de dégradation

de mesure que les autres cellules à d'autres températures, qui n'en possèdent que 2. Sur cette table, les données issues de la première période de vieillissement, à savoir entre la mise en étuve et le premier check-up, 31 jours après, ne sont pas présentées car les tensions des cellules ne correspondaient pas aux états de charges souhaités, ce qui semble impacter l'autodécharge.

| | | | |
|---------------------------------------|-------|-------|-------|
| Jours entre deux check-up | 77 | 72 | 80 |
| Écart en % de SoC relevé | 24,47 | 16,34 | 12,27 |
| Écart moyen en % de SoC pour 30 jours | 10,2 | 6,4 | 4,6 |

TABLE 3.3 – Autodécharge des cellules de type A en calendrier à 50°C

3.2.2 Résultats pour les cellules B

Pour ces cellules, la table 3.4 présente les tensions associées aux états de charge retenus.

| État de charge | 50% | 90% | 100% |
|----------------|--------|--------|--------|
| Tension | 3,88 V | 4,06 V | 4,10 V |

TABLE 3.4 – Tension à l'état de charge considéré, pour les cellules B.

Perte de capacité et augmentation de résistance interne

Les cellules B présentent des dégradations de capacité qui sont linéaires, ce qui rend l'extrapolation de la perte de capacité bien plus simple que pour la cellule A. Ces mesures linéaires de perte de capacité sont en accord avec les présentations effectuées par le fournisseur. Plusieurs articles de la littérature présentent également ce phénomène comme celui de Ecker *et al.* [Ecker 14] à toutes les températures étudiées ou ceux de Grolleau *et al.* et Kassem *et al.* [Grolleau 14, Kassem 12] mais principalement pour des températures inférieures ou égales à 40°C.

Comme pour les cellules A, les cellules stockées à 50°C ont été les plus suivies car les dégradations de celles-ci étaient les plus rapides. Des *checks-up* ont été effectués après 31, 103, 180, 260 et 340 jours. Après 260 jours, une des cellules de cette paire a été mise de côté pour réaliser des tests de diagnostic. La cellule restante a continué son vieillissement. Les dégradations associées sont présentées sur la figure 3.7.

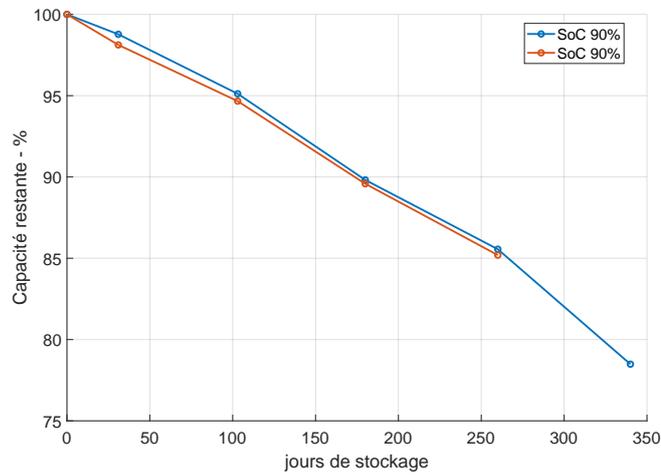


FIGURE 3.7 – Perte de capacité des cellules B stockées à 50°C en fonction du nombre de jours

La dégradation est là encore relativement rapide avec une perte de capacité de l'ordre de 15% en 260 jours, ce qui est plus conséquent que les cellules A.

En ce qui concerne l'évolution de la résistance interne, celle-ci est présentée sur la figure 3.8. L'évolution est ici linéaire comme la perte de capacité, mais là encore celle-ci est limité à environ 50%, soit bien moins que la valeur limite de +100%. Dans la même période, la capacité de la cellule ayant perdue plus de 20 soit assez pour déclarer la fin de vie de la cellule, nous concluons qu'en vieillissement calendaire, la perte de capacité est le phénomène limitant la durée de vie de ces cellules.

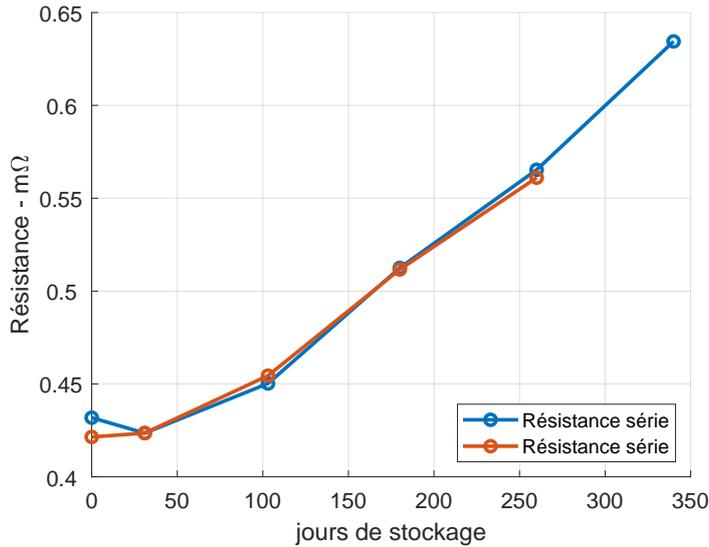


FIGURE 3.8 – Évolution de la résistance interne des cellules B stockées à 50°C en fonction du nombre de jours

Pour les cellules stockées à 40°C, les dégradations sont présentées dans la figure 3.9. Comme pour la cellule A, moins de *checks-up* ont été effectués, et pour cette température seuls deux points ont été relevés, après 97 puis 415 jours. Nous pouvons remarquer que la dégradation est plus faible qu'à 50°C, avec une perte de 10 à 12% de capacité après 415 jours, mais que cela est plus élevé que la perte relevée pour cette durée de stockage sur les cellules de type A.

Nous remarquons là encore que, malgré une tension plus élevée, les cellules stockées à 90% et 100% se dégradent moins vite que celles stockées à 50% d'état de charge. Concernant les cellules qui ont été pré-cyclées comme dans l'article de Friesen *et al.* [Friesen 17], celles-ci ne semblent pas avoir une modification particulière de leur profil de vieillissement, ce qui peut être dû aux raisons évoquées dans la section précédente.

En ce qui concerne l'augmentation de résistance interne, celle-ci est limitée à 25% de sa valeur initiale sur la même période. Comme pour les batteries de type A, et dans le cas d'un vieillissement calendaire, il apparait que la perte de capacité est le facteur

3 Suivi du vieillissement calendaire

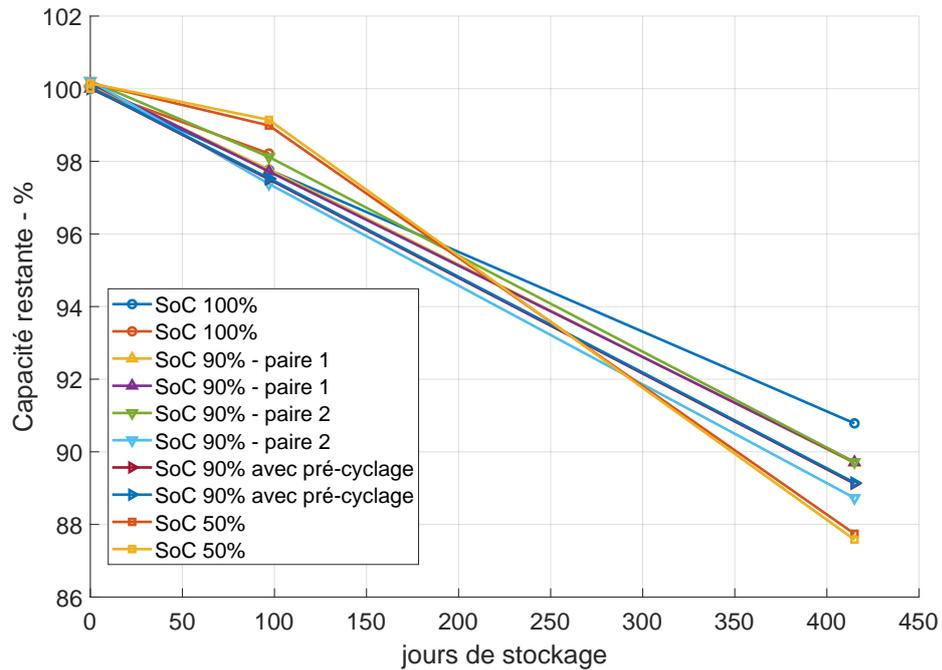


FIGURE 3.9 – Perte de capacité des cellules B stockées à 40°C en fonction du nombre de jours

limitant pour la vie des batteries. Nous nous focaliserons donc sur cet aspect dans la suite de cette étude.

Enfin, pour les cellules stockées à 30°C, les résultats sont présentés sur la figure 3.10. Là encore seuls deux tests ont été effectués à 105 jours puis à 415 jours. Les cellules stockées à 50% d'état de charge présentent un profil similaire aux cellules A. Dans un premier temps la capacité est conservée, puis nous observons une dégradation plus rapide que dans les autres conditions avec une perte de 5,5% en 310 jours, entre 105 et 415 jours. Les autres cellules présentent une dégradation faible et linéaire, avec peu de dispersion et de l'ordre de 4% de capacité perdue après 145 jours.

L'analyse de ces résultats pour obtenir les coefficients K et P liés à cette cellule nous permet là encore de comparer nos mesures à notre première estimation des dégradations. Les résultats sont présentés sur la figure 3.11. De même que pour la cellule A, une table avec les interpolations des coefficients K et P est ensuite créée. Celle-ci permet d'estimer les dégradations pour une température comprise entre 30°C et 50°C et un état de charge compris entre 50% et 100%.

Phénomène d'autodécharge Comme pour les cellules de type A, nous présentons ici les écart en SoC de nos cellules entre différents check-up. À partir de ces relevés nous

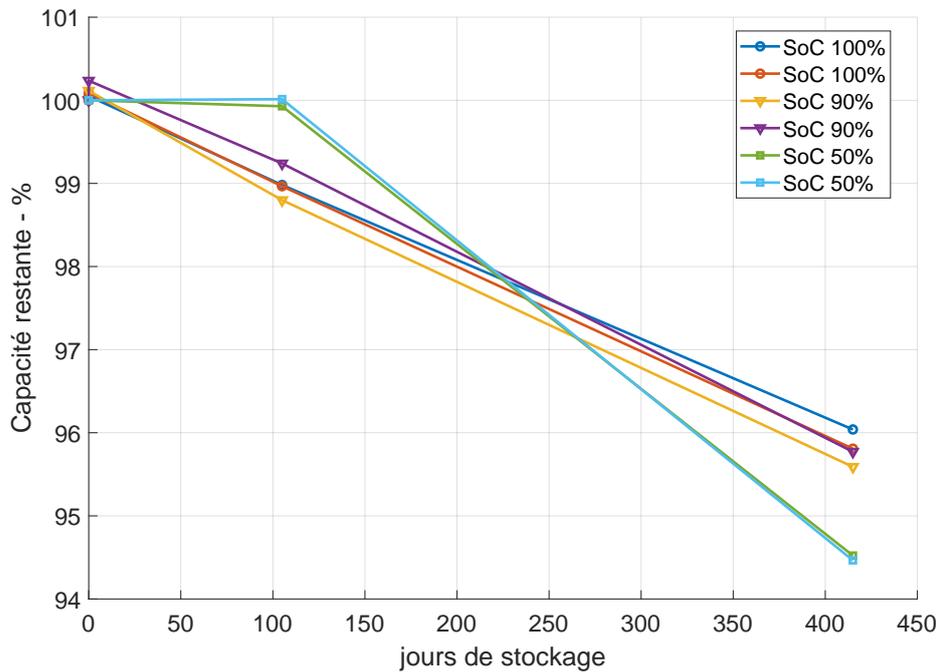


FIGURE 3.10 – Perte de capacité des cellules B stockées à 30°C en fonction du nombre de jours

pouvons estimer l'autodécharge moyenne sur une période de 30j, exprimé en pourcent de l'état de charge, à chaque nouveau check up.

Nous présentons dans la table 3.5 les relevés et l'autodécharge moyenne pour les cellules de type B qui étaient dans l'étuve à 50°C, car celles-ci présentent plus de points de mesure que les autres cellules à d'autres températures, qui n'en possèdent que 2.

| | | | | |
|---------------------------------------|--------|-------|------|-------|
| Jours entre deux check-up | 31 | 77 | 72 | 80 |
| Écart en % de SoC relevé | 22,17% | 7,45% | 5,58 | 4,93% |
| Écart moyen en % de SoC pour 30 jours | 21,45% | 3,1% | 2,0% | 2,0% |

TABLE 3.5 – Autodécharge des cellules de type B en calendrier à 50°C

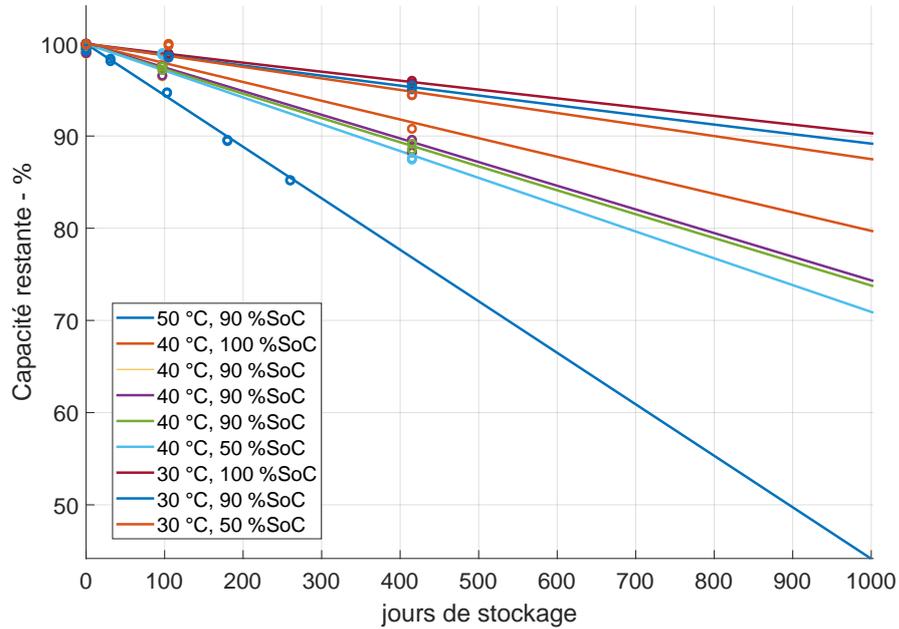


FIGURE 3.11 – Dégradations mesurées et estimées - cellule B

3.2.3 Résultats pour la cellule C

Pour ces cellules, la table 3.6 présente les tensions associées aux états de charge retenus. Ces tensions sont bien plus faibles que pour les cellules précédentes, ce qui limite le vieillissement lié à des tensions élevées. D'autre part l'électrode négative n'est pas du carbone, ce qui permet de se passer d'une étape de formation de SEI en début de vie. C'est pourquoi ces cellules ne sont qu'au nombre de 4 pour le point de vieillissement à 40°C et 90% de SoC sur la table 3.1.

| État de charge | 50% | 90% | 100% |
|----------------|--------|-------|-------|
| Tension | 2,25 V | 2,5 V | 2,7 V |

TABLE 3.6 – Tension à l'état de charge considéré, pour les cellules type C.

Perte de capacité et augmentation de résistance interne

Les cellules C présentent des dégradations de capacité qui sont très faibles sur la période considérée, ce qui rend l'extrapolation de la perte de capacité complexe.

Comme pour les cellules A et B, les cellules stockées à 50°C ont été les plus suivies car les dégradations de celles-ci doivent être les plus rapides. Des *checks-up* ont été effectués

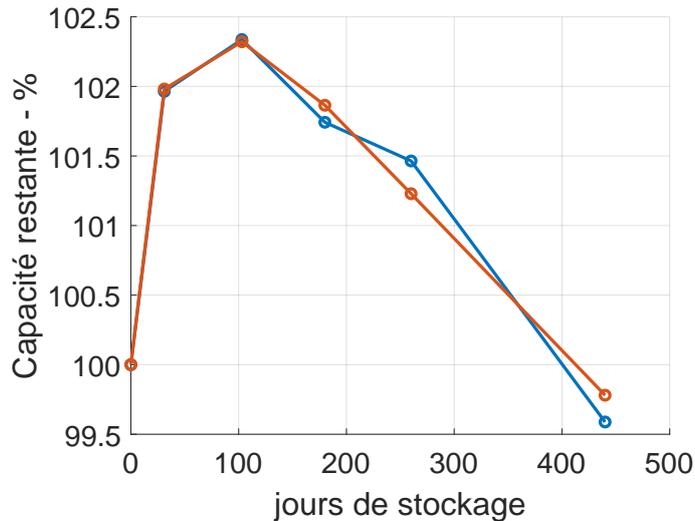


FIGURE 3.12 – Dégradations des cellules C stockées à 50°C

après 31, 103, 180, 260, 340 jours et 440 jours. Les dégradations associées sont présentées sur la figure 3.12.

Nous observons ici une augmentation initiale de la capacité que nous attribuons au fait que nos cellules ont été stockées à faible SoC pendant un temps relativement long (4 mois) avant d'être utilisées, plus le temps d'acheminement depuis leur lieu de production. La détermination de la capacité initiale étant le premier test que nous avons effectué, nous supposons que la cellule n'était pas activée intégralement, et que ces tests initiaux ont permis à la cellule d'atteindre par la suite son plein potentiel. Les dégradations observées ensuite sont faibles puisqu'elles amènent un retour à la capacité initiale (supérieure à la capacité nominale) en 350 à 400 jours. Ceci en fait une cellule qui présente des mécanismes de vieillissement très limités, ce qui est un excellent point pour une application industrielle, mais un très mauvais point dans une thèse orienté diagnostic de dégradations.

Au vu des dégradations observées pour les cellules stockées à 50°C, nous avons transféré par la suite une paire de cellules stockée à 30°C vers une étuve à 60°C malgré la limite de température de 55°C indiquée par le constructeur. Ces cellules, dont l'état de charge a été mis à 100%, ont effectivement réagi à cette température élevée ce qui nous a permis d'observer une dégradation, mais également un gonflement de celles-ci. Suite à l'arrêt de la régulation en température, le gonflement a disparu, mais revient dès lors que la température remonte à 60°C. La perte de capacité est indiquée sur la table 3.7. Après 100 jours de stockage à 60°C, elle est de 2,5%. Cependant après 40 jours elle était déjà de 1,7%, ce qui peut être le signe de dégradations non linéaires, comme les cellules de type A.

Pour les cellules stockées à 40°C et 30°C, des tests ont été effectués après environ 100 jours comme pour les cellules de type A et B, mais aucun autre test n'a été réalisé

3 Suivi du vieillissement calendaire

| | | | |
|-----------------------|-----|------|------|
| Nombre de jours | 0 | 40 | 100 |
| Capacité relative - % | 100 | 98,2 | 97,5 |

TABLE 3.7 – Perte de capacité pour les cellules C stockées à 60°C et 100% de SoC.

depuis au vu de la faible perte de capacité observée pour les cellules stockées à 50°C. Il est à noter que le constructeur de ces cellules n'était pas en mesure de nous présenter une estimation des dégradations pour un vieillissement calendaire et propose une garantie en exploitation bien supérieure aux autres fournisseurs. Ces éléments nous ont amené à nous focaliser sur les dégradations à 50°C et à ne pas gaspiller des ressources sur les cellules stockées à des températures plus faibles. Ce choix a été d'autant plus validé par les mesures réalisées avant de passer les cellules de l'étuve à 30°C à 60°C. Après 240 jours à 30°C, aucune perte de capacité n'était à déplorer.

Phénomène d'autodécharge Comme pour les cellules de type A et B, nous présentons ici les écart en SoC de nos cellules entre différents check-up. À partir de ces relevés nous pouvons estimer l'autodécharge moyenne sur une période de 30j, exprimé en pourcent de l'état de charge, à chaque nouveau check up.

Nous présentons dans la table 3.8 les relevés et l'autodécharge moyenne pour les cellules de type C qui étaient dans l'étuve à 50°C, car celles-ci présentent plus de points de mesure que les autres cellules à d'autres températures, qui n'en possèdent que 2.

| | | | | |
|---------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Jours entre deux check-up | 31 | 77 | 72 | 80 |
| Écart en % de SoC relevé | 3,16% | 1,98% | 1,43 | 1,1% |
| Écart moyen en % de SoC pour 30 jours | 3,06% | 0,83% | 0,56% | 0,41% |

TABLE 3.8 – Autodécharge des cellules de type C en calendaire à 50°C

Ces valeurs sont en comparaison aux autres cellules très faibles, et le phénomène d'autodécharge semble ici aussi s'atténuer avec le temps.

3.3 Suivi du vieillissement et diagnostic

Afin de suivre la perte de capacité et l'augmentation de résistance interne, l'idéal est d'effectuer une charge ou décharge complète et une EIS. Cependant, en usage embarqué ferroviaire, ceci n'est parfois pas possible, de par les limites imposées par le constructeur du matériel. D'autres estimateurs de capacité et de résistance doivent donc être employés. Nous proposons d'effectuer un état de l'art des techniques de détermination de l'état de charge d'une part, et de l'état de santé d'autre part. L'applicabilité en embarqué sera également discuté.

3.3.1 État de l'art des méthodes de diagnostic

Pour estimer le SoH d'une cellule il existe plusieurs méthodes que Berecibar *et al.* [Berecibar 16] proposent de regrouper en catégories comme présenté sur la figure 3.13. Nous retrouvons sur cette figure trois grandes catégories de méthodes de diagnostic. Les modèles adaptatifs de batteries, exploitants soit des observateurs (classiques, de Kalman), soit des cadres mathématiques (logique flou, réseaux de neurones). Ces seconds sont en dehors du cadre de cette thèse et ne seront pas plus développés. Les observateurs, quant à eux, sont utilisés par de nombreux auteurs, mais en général sur de l'estimation de SoC afin de corriger les imprécisions des capteurs [Wang 17, Weng 14, Santhanagopalan 06].

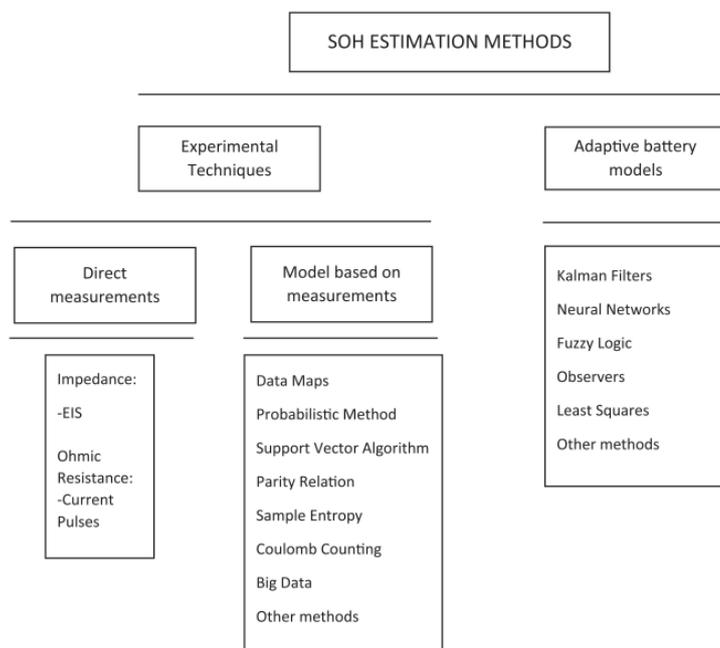


FIGURE 3.13 – Les méthodes d'estimation du SoH par catégorie d'après [Berecibar 16].

3 Suivi du vieillissement calendaire

Les autres méthodes de détermination du SoH s'appuient sur des mesures expérimentales, soit directes, soit qui alimentent un modèle. Birkl *et al.* [Birkl 15, Birkl 17] ont proposé un modèle électrochimique précédemment construit qui permet de déterminer les dégradations internes grâce à une charge et une décharge ce qui complète l'information de capacité obtenue. Eddahech *et al.* [Eddahech 14] proposent quant à eux d'exploiter la partie CV d'une recharge pour obtenir des indications sur la perte de capacité. Bien que ces observations soient empiriques, quatre chimies (NCA, LFP, LMO, NMC) ont montré de bons résultats vis-à-vis de cette méthode qui est simple à mettre en place et à analyser.

D'autres auteurs [Baghdadi 16, Briat 17, Torai 16] proposent des lois empiriques se basant sur un comportement en racine carré du temps, en s'appuyant sur la croissance de la SEI comme phénomène principal. Cette forme de dégradation est cependant inadaptée à certaines de nos cellules.

Une autre méthode qui nous semble intéressante est celle d'Omar *et al.* [Omar 14] qui proposent un modèle basé sur trois paramètres qui sont la température, le courant et la profondeur de décharge et qui suggèrent que le vieillissement total est la somme de la contribution de chacun de ces paramètres.

Enfin, nous proposons d'étudier plus en détails les méthodes exploitant les dérivées des mesures de tension, appelées ICA pour *Incremental Capacity Analysis* et DVA pour *Differential Voltage Analysis*. Initialement proposée par J. Barker en 1995 [Barker 95], cette méthode a été reprise par la suite, notamment dans plusieurs publications de Dubarry [Dubarry 09, Dubarry 12, Dubarry 14, Dubarry 17]. Le principe général de cette méthode est présenté sur la figure 3.14, issue de la thèse de Rivière [Riviere 16].

Les opérations constituant cette transformation comprennent une dérivée, ce qui conduit à transformer les plateaux de tensions de l'OCV en pics. Cette opération de dérivée peut se révéler délicate à cause du bruit des capteurs. Afin de parer à cette difficulté, Han *et al.* [Han 14] proposent d'exploiter directement les données issues du BMS sans effectuer de dérivée en exploitant un histogramme des valeurs de tension. L'impact sur la précision et sur un éventuel diagnostic n'est cependant pas abordé dans leur étude.

Le principal avantage de l'ICA est que celle-ci permet de représenter sur un seul graphe la capacité de la cellule, *via* l'aire sous la courbe et la tension de la cellule sur un graphe dont les bornes des abscisses sont invariantes : les tensions min et max, ce qui permet de comparer plusieurs états de santé de manière cohérente. De plus amples analyses de l'évolution de l'ICA sont présentées en particulier dans l'article de Dubarry *et al.* [Dubarry 12].

Nous proposons d'utiliser deux méthodes afin d'estimer les dégradations d'une cellule, avant de déterminer leur applicabilité dans le cas d'un pack de batteries. La première méthode que nous utiliserons sera l'exploitation des ICA ou *Incremental Capacity Analysis* des cellules. Une comparaison entre une dérivée numérique et un histogramme des

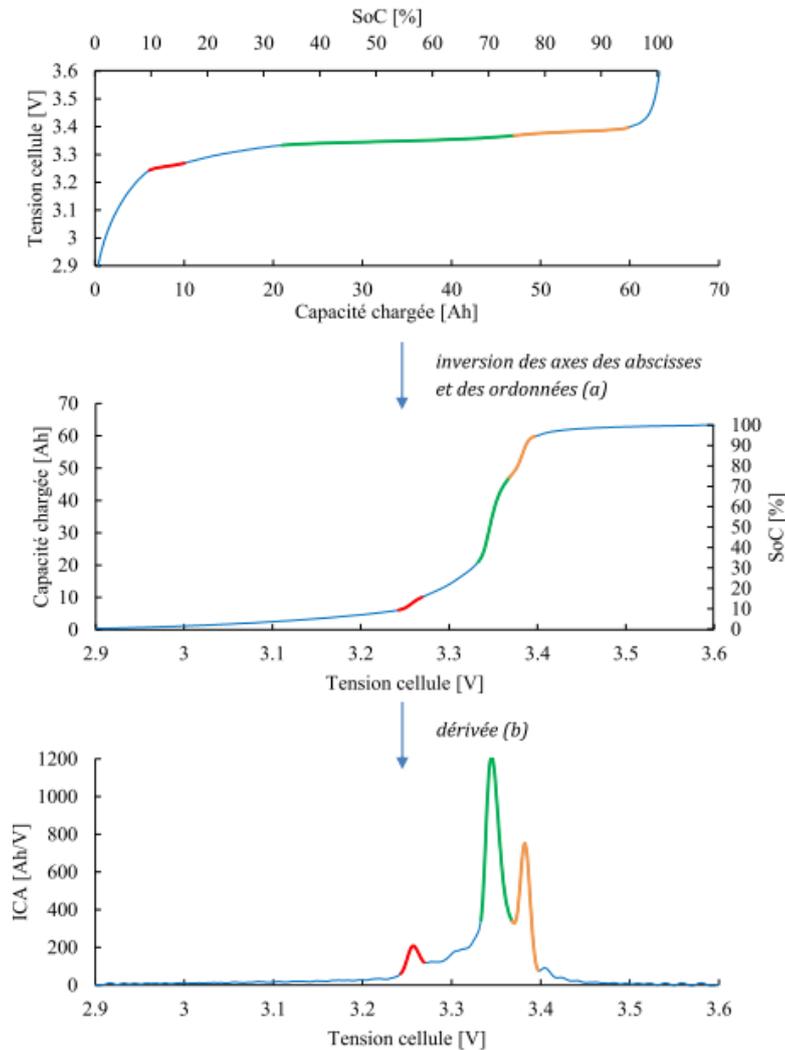


FIGURE 3.14 – Représentation graphique de la méthode d’ICA, issue de la thèse de Rivière [Rivière 16]

tensions, issue de l’article de Han *et al.* [Han 14] sera effectuée. La seconde méthode sera l’exploitation du modèle multigrappe.

L’exploitation de la méthode proposée par Eddahech *et al.* ne donnant pas de résultats probants sur nos cellules, nous ne la présenterons pas plus en détails.

3.3.2 Exploitation de l’ICA des cellules

L’ICA des cellules est un moyen de représenter les variations de l’OCV. Comme indiqué en début de section, l’évolution de la capacité est liée à la forme de l’ICA *via* l’aire de celle-ci. Le suivi de l’ICA d’une cellule tout au long de sa vie permet donc de préciser de manière qualitative mais aussi de manière quantitative [Edouard 15] quel phénomène

3 Suivi du vieillissement calendaire

est à l'origine de la perte de capacité. Cependant cette méthode nécessite l'exploitation d'une décharge complète à faible courant, ce qui est équivalent à la détermination de la capacité d'une cellule. Dans sa thèse, Rivière propose d'exploiter uniquement une décharge ou une charge partielle sur un état de charge compris entre 70% et 100%. En effet, la modification de forme de l'ICA dû au vieillissement se concentre sur la zone de haut état de charge [Dubarry 12]. Nous avons donc suivi les ICA des cellules A et B qui ont été placées dans des étuves à 50°C tout au long de leur vie. Nous proposons de comparer deux grandeurs qui sont la capacité estimée par une décharge complète et l'aire sous le dernier pic d'ICA et ce pour différents états de santé. Les cellules de type C étant très peu dégradées, elles ne seront pas étudiées dans cette section.

Pour les batteries de type A nous présentons l'évolution de ces paramètres sur la figure 3.15. Sur ces cellules, qui présentent un OCV sans plateau à proprement parler l'ICA est une courbe quasi-monotone. Ceci n'est pas l'idéal puisqu'il n'existe pas de pic bien défini. Afin de définir cependant une aire partielle à étudier, nous avons défini l'aire de pic comme étant l'aire entre la tension correspondant à 50% d'état de charge, soit 3,88 V et 100% d'état de charge, soit 4,15V. Ces tensions sont représentées par les droites noires en pointillés sur ces figures.

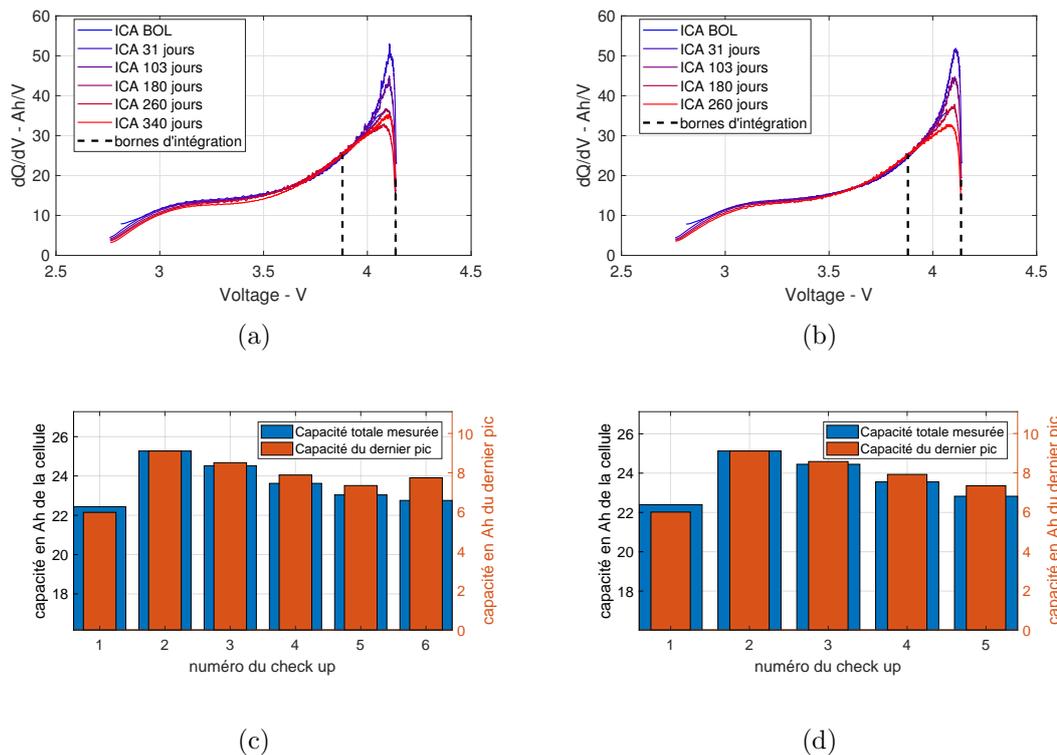


FIGURE 3.15 – (a) et (b) Évolution de l'ICA pour des cellules A1 et A2 au cours du temps, pour un stockage à 50°C. (c) et (d) Évolution de la capacité des cellules A1 et A2 et de l'aire de leurs derniers pics d'ICA pour les différents *checks-up*.

Nous observons que le vieillissement entraîne une nette diminution du pic présent

autour de 4,1 V avec le temps. Sur la batterie A1, qui a eu l'occasion de vieillir plus amplement que la batterie A2, nous observons cependant une stabilisation de la hauteur du pic après 260 jours.

Au niveau des aires, telles que représentées sur les figures 3.15c et 3.15d, la première ICA qui a été réalisée en début de vie l'a été avec des mauvaises bornes de tension ce qui entraîne une valeur de capacité déterminée plus faible que la normale. Pour les autres, la comparaison entre l'aire partielle de 50% vers 100% et l'aire totale montre que la diminution de capacité de la cellule se retrouve bien sur l'aire partielle avec cependant un écart moyen de 20% entre la perte de capacité totale et la perte de capacité détectée par le suivi de ce pic défini arbitrairement.

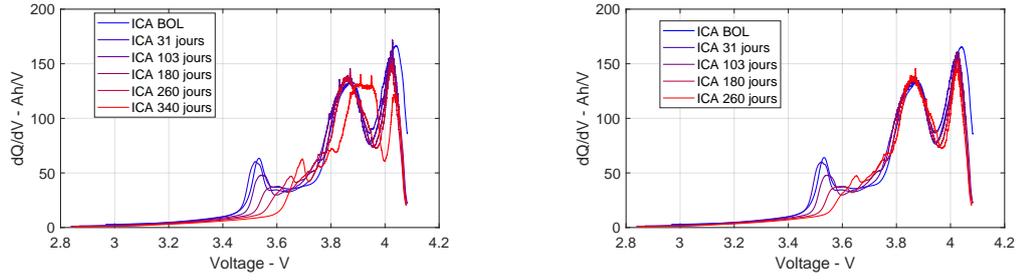
Sur le *check-up* numéro 6 nous observons une augmentation de l'aire du dernier pic. Les *check-up* comprennent une décharge à courant constant puis une charge-décharge pour mesurer l'ICA. Lors de ce *check-up* la cellule était initialement chargée à 50% de SoC suite à des tests, or pour tous les autres *check-up*, la cellule était initialement chargée à 90%. Ceci a permis à la décharge initiale d'extraire plus de capacité que pour les autres *checks-up*. Ce qui a été vérifié par la tension de relâche après cette décharge initiale, qui est plus faible pour le *check-up* 6 que pour tous les autres. Ainsi la charge pour mesurer l'ICA a amené à plus d'Ah chargé globalement, et la différence se retrouve au niveau du dernier pic. Celui-ci possède une valeur plus élevée que pour le *check-up* 5 pour cette raison. Cela prouve que l'historique de la batterie est important, et que l'état de charge de la cellule a joué un rôle, même après une décharge initiale puis un repos suffisant.

Pour les batteries de type B nous présentons l'évolution de ces paramètres sur la figure 3.16. Sur ces cellules il existe des plateaux de tension et des transitions, ce qui permet d'observer des pics bien définis sur les ICA.

Le vieillissement entraîne ici un effet bien visible sur le premier pic, autour de 3,5V initialement. La valeur maximale du pic se décale vers les hauts potentiels, et diminue, passant de 60 Ah/V à 40 Ah/V. Également nous observons une augmentation de la valeur minimale avant le dernier pic qui se décale vers les hauts potentiels, passant de 3,94 V à 4V avec le vieillissement.

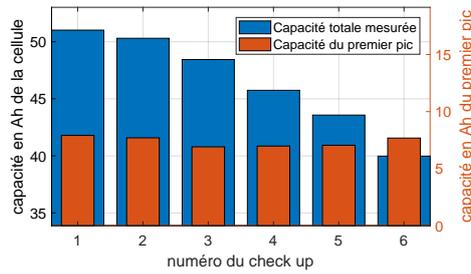
Malgré le changement de forme du premier pic, l'aire comprise sous celui-ci se modifie peu, de par le décalage et l'écrasement de celui-ci. L'évolution de son aire donne les résultats présentés sur la figure 3.16d. Nous observons une variation marginale de cette aire comparée à celle de la cellule, alors que les variations de l'aire du dernier pic présentées sur la figure 3.16d représentent bien mieux l'évolution de la situation avec une erreur sur la perte de capacité de l'ordre de 10%. Si l'on regarde l'estimation de la capacité restante, cet écart tombe à moins de 2%. Afin de suivre les modifications de forme du dernier pic, une détection dynamique des bornes est effectuée. La borne supérieure est égale à la tension maximale de la cellule, ici 4,1V. La tension minimale quant à elle est égale au minimum de la fonction qui à une tension V associe la valeur définie par la fonction (eq. 3.3) :

3 Suivi du vieillissement calendaire

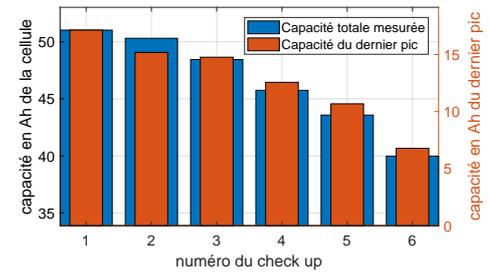


(a)

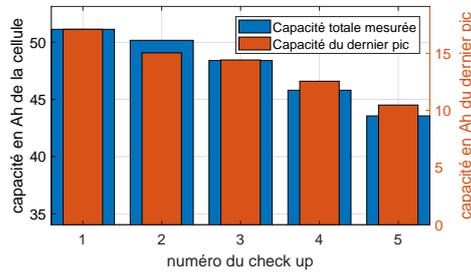
(b)



(c)



(d)



(e)

FIGURE 3.16 – (a) et (b) Évolution de l'ICA pour des cellules B1 et B2 au cours du temps, pour un stockage à 50°C. (c) Évolution de la capacité de la cellule B1 et de l'aire de son premier pic d'ICA pour les différents *checks-up*. (d) et (e) Évolution de la capacité des cellules B1 et B2 et de l'aire de leurs derniers pics d'ICA pour les différents *checks-up*.

$$\begin{aligned}
 f : V &\mapsto ICA(V) + 500 & \left| \begin{array}{l} V \in [V_{min}; 3, 85] \\ V \in [3, 85; 4, 05] \\ V \in [4; V_{max}] \end{array} \right. \\
 &\mapsto ICA(V) \\
 &\mapsto ICA(V) + 500
 \end{aligned} \tag{3.3}$$

3.3 Suivi du vieillissement et diagnostic

L'exploitation de l'ICA des cellules est donc un moyen rapide et précis d'estimer la capacité perdue, en exploitant une charge partielle à courant relativement faible. Rivière préconise dans sa thèse [Riviere 16] d'utiliser un régime de courant maximal de $C/3$, ce que nous avons fait ici avec des résultats probants.

L'opération de la dérivée a été faite en réalisant avant et après la dérivée numérique une moyenne glissante. Cette opération entraîne des décalages aux extrémités de la courbe et une légère modification de sa forme. De plus elle peut introduire de nombreux maximums et minimums locaux si elle n'est pas bien réalisée, ce qui empêche la détection automatique des bornes d'intégration des pics. Pour se passer de cette opération, Han *et al.* [Han 14] suggèrent d'exploiter un histogramme de la tension mesurée. Nous comparons dans la figure 3.17 nos courbes obtenues par dérivée et les histogrammes pour chacun des états de santé.

Les résultats sont très probants avec une forme qui se retrouve tout à fait dans l'histogramme. Pour exploiter ces mesures et obtenir une estimation de l'aire et donc de la capacité, il est nécessaire d'avoir

- Un courant constant I
- Un échantillonnage de fréquence f fixe

Auquel cas la quantité de charge entre deux mesures est de

$$\delta Q = \frac{I}{3600 \cdot f} \quad (3.4)$$

Et donc pour chaque barre de l'histogramme, la quantité de charge associée est

$$dQ = \frac{nI}{3600 \cdot f} \quad (3.5)$$

La comparaison entre les capacités calculées comme l'aire sous la courbe d'ICA dérivée numériquement et les capacités calculées par ce moyen est présentée dans la table 3.9. Ici, le choix des bornes d'intégration est fait manuellement. La valeur de la borne supérieure reste la tension maximale, et la borne inférieure est le premier minimum local en partant des hauts potentiels, ce qui permet une détection automatique rapide.

| Jour de vieillissement | Capacité <i>via</i> la dérivée numérique | Capacité <i>via</i> l'histogramme |
|------------------------|--|-----------------------------------|
| BOL | 17,17 Ah | 16,95 Ah |
| 31j | 15,19 Ah | 16,28 Ah |
| 103j | 14,77 Ah | 15,84 Ah |
| 180j | 12,56 Ah | 12,34 Ah |
| 260j | 10,68 Ah | 10,28 Ah |
| 340j | 6,78 Ah | 7,34 Ah |

TABLE 3.9 – Comparaison des capacités déterminées par dérivée numérique et par comptage de l'histogramme

3 Suivi du vieillissement calendaire

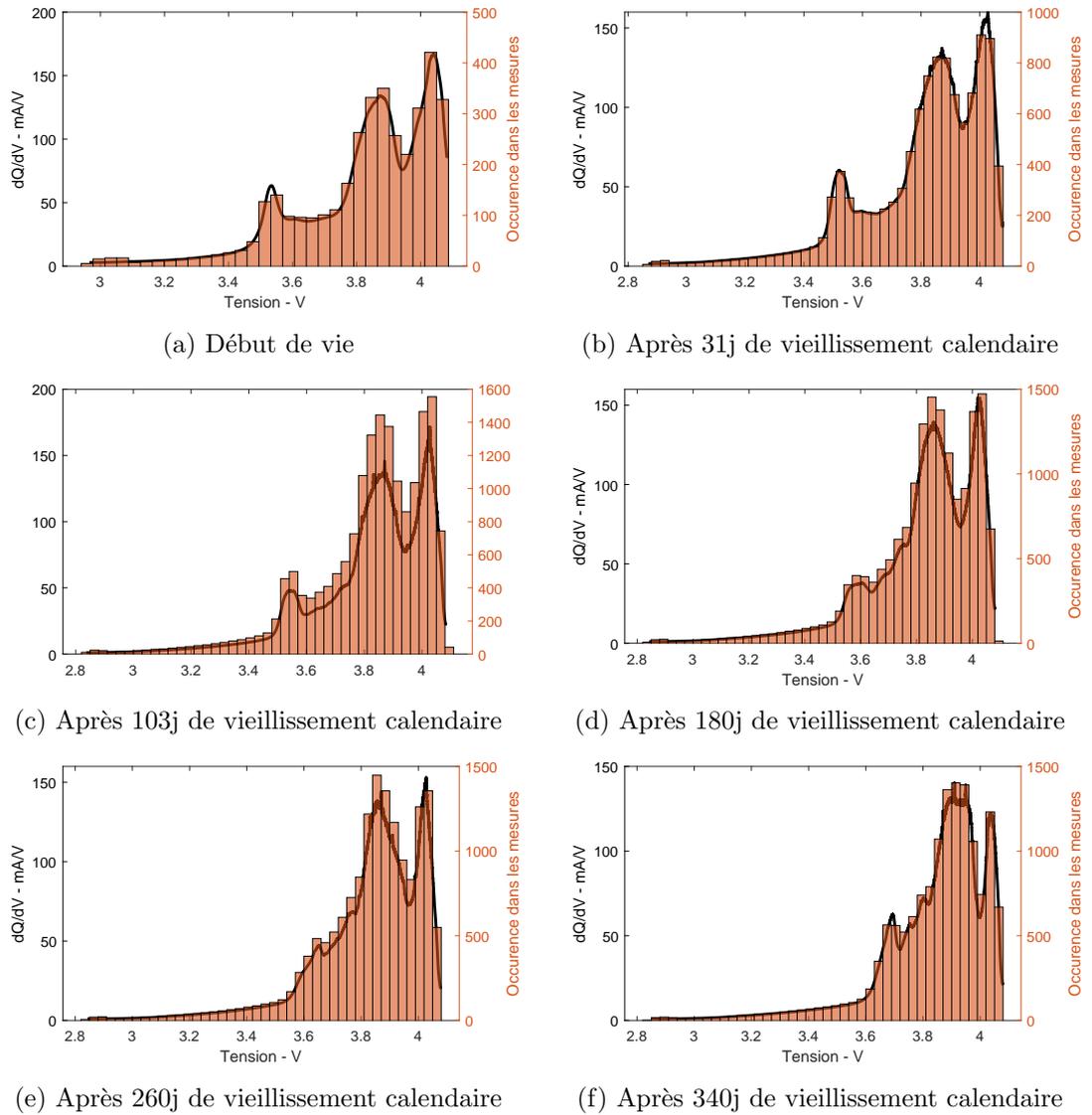


FIGURE 3.17 – Comparaison des courbes d’ICA obtenues par dérivée numérique avec l’histogramme de la tension pendant l’essai, pour les cellules B et pour différents SOH.

Les résultats obtenus sont acceptables, avec une erreur de 8,2% maximum et de 4,9% en moyenne. Cela valide donc l’exploitation des mesures du BMS intégré pour reproduire une dérivée numérique, et notamment en usage embarqué. Dans le cadre non étudié d’un capteur réel qui comporte donc un biais et un bruit, les impacts de ceux-ci sont à déterminer sur la précision.

3.4 Évolution de la DRI

Nous proposons dans cette section de suivre l'évolution de la DRI au cours du temps, et de valider ou non l'utilisation de cette grandeur comme outil de diagnostic pour une cellule ou un pack de cellules.

3.4.1 Méthodologie

Pour faire du diagnostic, il est nécessaire de suivre une grandeur au cours du temps. Il s'agit dans notre cas de la DRI, et notamment de la DRI d'un pack de cellules. Nous nous donnons comme objectif de discriminer une cellule vieillie parmi un pack de cellules. Dans notre cas, ce pack est composé de deux cellules : la vieillie et une neuve. Cet objectif sera décomposé en deux parties : dans une première partie nous chercherons à trouver deux DRI pour le pack de cellules, lesquelles doivent permettre de différencier la cellule vieillie de la cellule neuve. Cette recherche suit la méthode retenue dans le chapitre 2, à savoir la méthode DL-IW. Dans une seconde partie, nous comparerons ces DRI déterminées sur le pack avec les DRI issues des cellules seules, avec la même méthode et les mêmes conditions expérimentales. Si ces DRI correspondent alors non seulement l'algorithme permet de différencier une cellule vieille d'une neuve, mais il permet aussi d'accéder à une information correcte sur chacune des cellules individuellement.

Afin de suivre l'évolution de la résistance interne d'un pack de cellules, nous avons développé un algorithme spécifique. Celui-ci diffère de l'algorithme de détermination de la DRI à la suite d'un essai, tel que présenté dans le chapitre 2. Il a été choisi d'attribuer à chaque cellule une DRI particulière, plutôt que d'attribuer une seule DRI avec plus d'éléments à l'ensemble des cellules. Ce choix sera justifié ultérieurement et ne permet pas de considérer un pack comme une "méta-cellule" avec une DRI comportant plus d'éléments. Pour un pack de deux cellules en parallèle, cet algorithme cherche donc à déterminer deux DRI, chacune avec n éléments.

Dans ce cas, cet algorithme d'optimisation prend en entrée une tension objectif et deux DRI initiales, et vise à déterminer deux DRI qui mènent à la tension « objectif » lors d'une simulation. Tous les paramètres variant au cours de la simulation sont connus :

- La température ;
- Le courant ;
- La forme de l'OCV des grappes.

Avant de tester notre algorithme de détermination de DRI au sein d'un pack, nous souhaitons vérifier sa capacité à retrouver une distribution depuis une tension maîtrisée. Ce que nous appelons tension maîtrisée est une simulation de la tension d'un pack constitué de deux cellules en parallèle. Nous présentons dans une première sous-section le cadre de validation de l'algorithme, dans une seconde sous-section les résultats de cette validation, avant de passer dans une troisième partie à l'application sur des cellules réelles.

3.4.2 Validation dans un cas théorique

Afin de générer une tension qui permette de tester cet algorithme, nous avons simplement inversé les entrées et les sorties de notre algorithme d'optimisation. L'algorithme de simulation ainsi obtenu prend comme entrées :

- Deux DRI ;
- La température et le courant ;
- Les capacités des grappes et leurs OCV.

Il donne en sortie une tension. Nous réinjectons cette tension dans notre algorithme de détermination et vérifions la différence entre les deux DRI initiales et les deux DRI déterminées.

Afin de se concentrer sur l'algorithmique, tous les autres paramètres sont constants au cours de la simulation. La température est donc supposée constante, de même que le courant demandé. Excepté la résistance série, tous les autres paramètres ont la même valeur dans nos deux algorithmes.

Afin de générer une tension à partir de deux cellules, nous considérons que la première cellule possède une DRI qui suit une loi de Weibull, dont la résistance équivalente est de $4\text{ m}\Omega$ et dont l'écart type est de $0.8\text{ m}\Omega$, soit 20% de la résistance équivalente. La DRI de la seconde cellule possède une résistance équivalente de $8\text{ m}\Omega$, et un écart type de $1,6\text{ m}\Omega$, soit là encore 20% de la résistance équivalente. Ces cellules ont la même capacité.

| Caractéristique de la DRI | Cellule 1 | Cellule 2 |
|-----------------------------|--------------------|--------------------|
| Type de distribution | Weibull | Weibull |
| Résistance équivalente | $4\text{ m}\Omega$ | $8\text{ m}\Omega$ |
| Écart type en % de R_{eq} | 20 | 20 |

TABLE 3.10 – Caractéristiques des deux DRI utilisées pour simuler la tension d'un pack constitué de deux cellules.

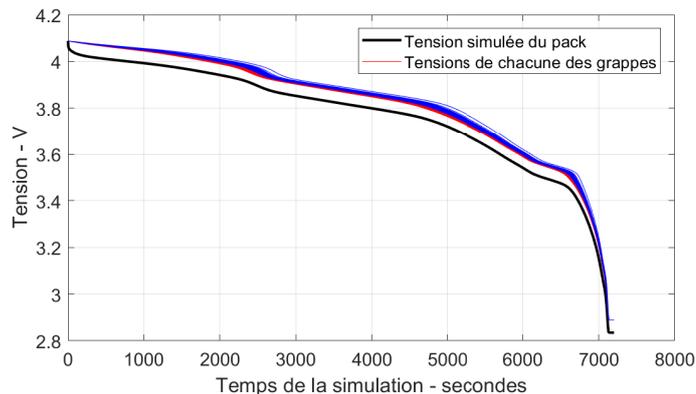


FIGURE 3.18 – Tension simulée pour un pack de cellule composé de deux cellules ayant des DRI de valeur équivalente différentes

La tension générée par cette combinaison est présentée sur la figure 3.18. Cette tension est renvoyée dans l'algorithme de détermination de la DRI que nous avons développé pour un pack. Les autres entrées de cet algorithme sont la capacité totale, les capacités de chaque cellule, les valeurs de l'OCV ainsi que le nombre de cellules dans le pack. À partir de ces informations, l'algorithme de détection permet d'obtenir les valeurs de résistances qui sont présentées sur la figure 3.19. Ces résistances entraînant une tension très proche de celle initiale, nous représentons plutôt la surtension, qui permet de mieux faire ressortir les variations. La figure 3.20 présente la surtension simulée initialement et la surtension simulée après détermination des DRI. Ces surtensions sont quasiment confondues et l'erreur RMS est de 0.09 mV. L'erreur RMS entre les tensions est identique, ce qui valide que les OCV sont identiques, ou de différence négligeable.

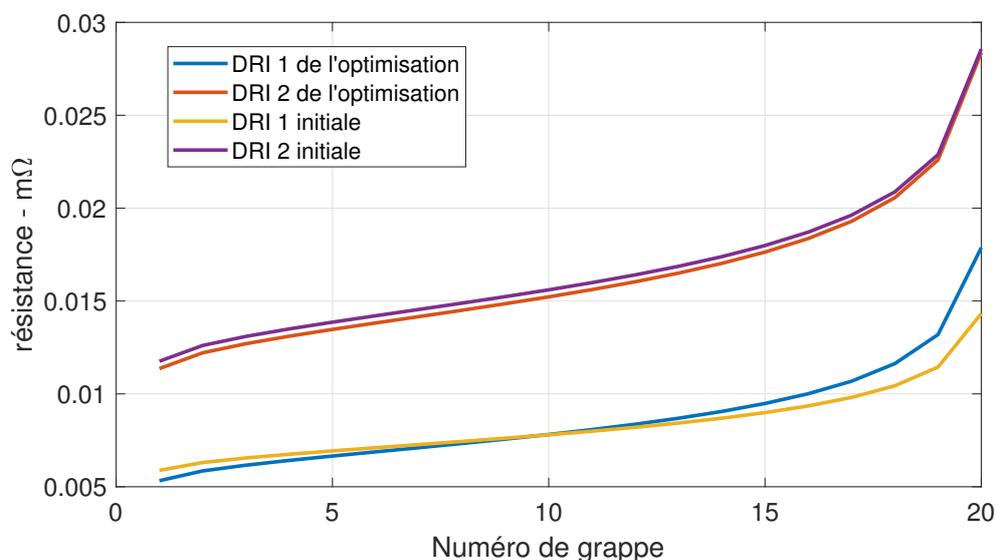


FIGURE 3.19 – DRI initiales et déterminée après optimisation afin de valider l'algorithme de détermination dans le cas d'un pack de cellules.

Comme tout problème d'optimisation, il est très important de choisir de bonnes valeurs initiales afin d'obtenir des DRI correctes. Dans notre cas, les algorithmes utilisés fonctionnent en évaluant le gradient des paramètres. Pour cet exemple, les OCV sont les mêmes, et les cellules sont donc substituables : attribuer la DRI de la cellule 1 à la cellule 2 et vice-versa donnera le même résultat. Commencer une optimisation avec les mêmes valeurs initiales de DRI pour chaque cellule amène l'algorithme à augmenter de manière identique chacune des DRI afin de se rapprocher de la valeur équivalente de résistance. En effet le gradient des paramètres à optimiser donnant les mêmes résultats (cellules substituables), chacune verra sa DRI évoluer comme celle de l'autre. Il est donc nécessaire de volontairement commencer avec une valeur de DRI faible et avec une valeur de DRI forte. Ainsi l'algorithme trouvera, en évaluant les gradients, que la DRI faible doit augmenter, et que la DRI forte doit diminuer. Cette méthode permet de trouver deux DRI distinctes et non pas des DRI quasi identiques dont la valeur moyenne est similaire à la valeur moyenne réelle. En exploitant cette méthodologie, l'erreur que nous obtenons au fil de l'optimisation est présentée sur la figure 3.21.

3 Suivi du vieillissement calendaire

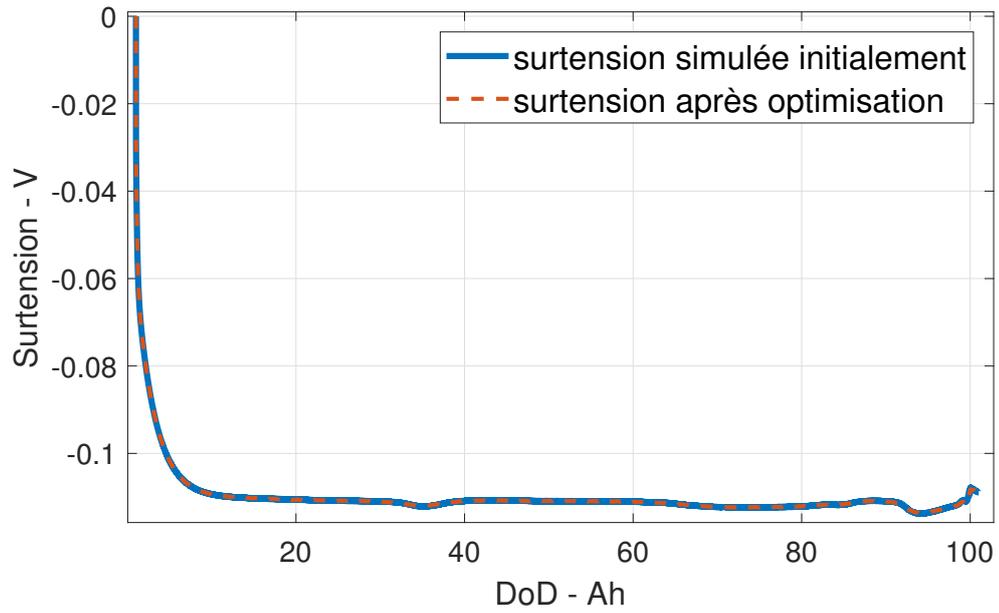


FIGURE 3.20 – Surtension simulée initialement et après optimisation des DRI des cellules du pack.

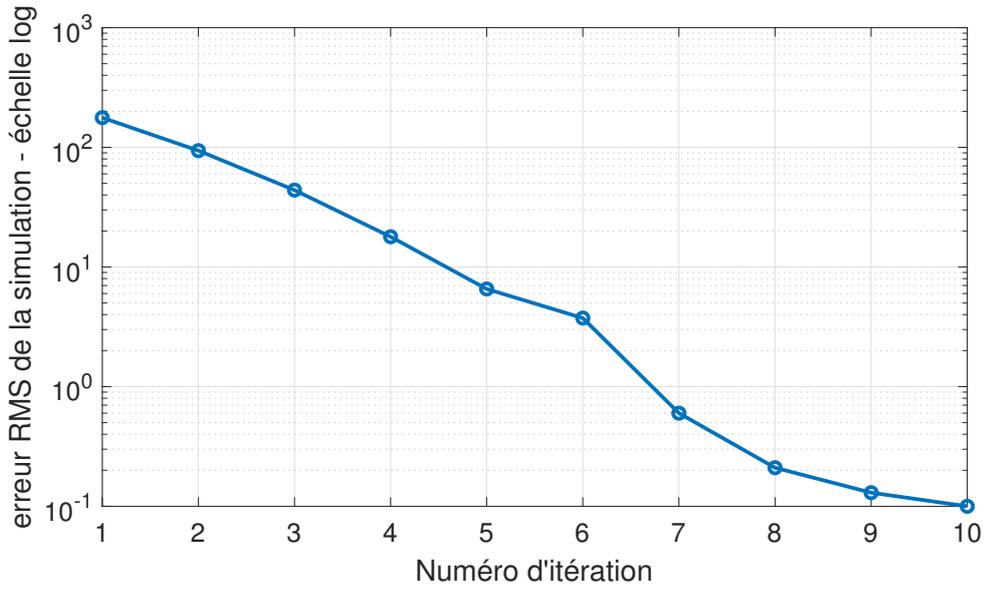


FIGURE 3.21 – Évolution de l'erreur RMS au fil de l'optimisation avec des valeurs initiales volontairement différentes de celles attendues.

Cette opération permet de valider l'algorithme de recherche de la DRI, et nous l'appliquons maintenant à des packs de cellules pour lesquels nous mesurons la tension lors d'une décharge complète.

3.4.3 Application à un pack de cellule de cellules B

Commençons par déterminer la DRI des cellules composant le pack, grâce à la méthode DL-IW présentée dans le chapitre 2. Une fois ces DRI déterminées, nous déterminerons les DRI du pack de cellules et comparerons ces résultats avec ceux des cellules individuelles. Parmi les deux cellules qui viendront composer notre pack, l'une est issue de la campagne de vieillissement et était stockée à 50°C pendant 260 jours. Elle possède 85% de la capacité nominale et nous avons, grâce à une EIS, une estimation de l'augmentation de sa résistance série : environ 0,1 mΩ. L'autre cellule est restée à température ambiante depuis 2 ans, sa capacité actuelle est la capacité nominale de ces cellules, soit 100%. Sa résistance interne est égale à celle de référence également.

DRI des cellules testées seules

Dans le chapitre 2 nous avons déterminé des DRI de cellules neuves. Ceci faisait suite à de nombreux prérequis qui sont une bonne connaissance des contributions ohmiques et leurs dépendances à la température et au courant. Les tables de paramètres déterminées alors représentaient les caractéristiques d'une cellule neuve, et cette section vise également à déterminer si ces paramètres s'appliquent sur des cellules vieilles.

Parmi nos deux cellules, nous avons commencé par la cellule la plus dégradée grâce à la tension issue d'une décharge dans les conditions décrites dans le chapitre 2, et les tables de paramètres correspondant à une cellule neuve. La figure 3.22 représente la tension mesurée et la tension simulée en fonction de la profondeur de décharge.

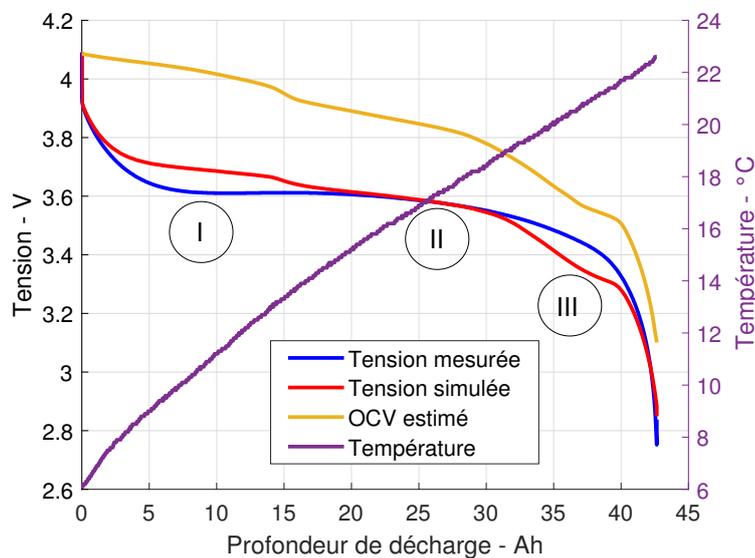


FIGURE 3.22 – Tension mesurée, simulée et OCV estimé pour une cellule vieillie avec des paramètres correspondant au début de vie.

Malgré le soin apporté à la détermination des paramètres, les résultats que nos algorithmes ont obtenus sont décevants. Nous observons deux phénomènes qui contribuent à

3 Suivi du vieillissement calendaire

cette mauvaise simulation. D'une part la chute de tension initiale n'est pas correcte : elle est sous-estimée par la simulation. Après 15 Ah déchargés, la tension redevient correcte. D'autre part, entre 30 et 40 Ah nous observons deux formes de tension très différentes, avec une tension simulée plus faible que la tension mesurée.

Ces deux phénomènes ensemble bloquent l'optimisation : si la chute de tension initiale est correctement estimée, alors les parties centrales (20 - 30 Ah déchargés) et finales (30 - 40 Ah déchargés) seront sous-estimées. De même, si la partie finale est correctement estimée alors les parties initiale et centrale seront surestimées.

Concernant la partie initiale, la résistance série, dont la contribution est immédiate, et la résistance de surface, dont la constante de temps est inférieure à la seconde, semblent correctement estimées car la surtension dans les premiers instants est bonne. La dynamique des résistances de diffusion semble également correcte, mais la valeur de la surtension associée à la diffusion est *a priori* sous-estimée. Une correction de ces paramètres pourrait donc permettre une meilleure estimation de cette partie. Ce n'est cependant pas le choix que nous avons fait.

Pour la partie finale, au vu de la différence de forme, deux explications sont proposées. Soit la cellule présente à ce moment une très forte hétérogénéité qui vient complètement lisser la chute de tension qui est présente sur l'OCV et la tension simulée, ce que notre modèle ne représente pas. Soit l'OCV de la cellule s'est modifié sur cette zone, ce qui explique la différence observée.

Nous avons dans un premier temps cherché une modification de la forme de l'OCV. Au vu du temps nécessaire pour estimer un OCV avec la méthode décrite dans le chapitre 1, qui implique un cycle de charge et de décharge à C/100, nous avons préféré réaliser un cycle à C/5 pour avoir une approximation de la forme de l'OCV. À partir de ce cycle, l'OCV est estimé comme la moyenne entre les tensions en charge et en décharge. Celui-ci s'est effectivement modifié de façon importante, notamment dans la zone incriminée. Le nouvel OCV est comparé à l'ancien sur la figure 3.23.

Nous observons que l'OCV estimé pour la cellule vieillie possède des valeurs de tension plus élevées, et surtout ne présente plus de transitions de plateaux, c'est à dire des alternances de pente élevée entre deux zones de pente plus faible. À partir de ce nouvel OCV, une nouvelle estimation de la DRI de la cellule vieillie est effectuée. La DRI obtenue et la tension simulée sont présentées sur les figures 3.24a et 3.24b.

La DRI présente une évolution relativement faible avec une variation entre 17 et 22 m Ω . L'évolution est relativement lisse, avec quelques irrégularités, mais l'ensemble reste cohérent vis-à-vis de nos hypothèses des propriétés électriques continues. La tension associée à cette DRI présente une forme meilleure que la première estimation. Nous retrouvons toujours un écart sur le régime transitoire et le début du régime permanent, ce qui semble associé à des écarts des valeurs de paramètres, notamment la résistance de diffusion car les premiers instants sont mieux simulés. La fin de la décharge en revanche

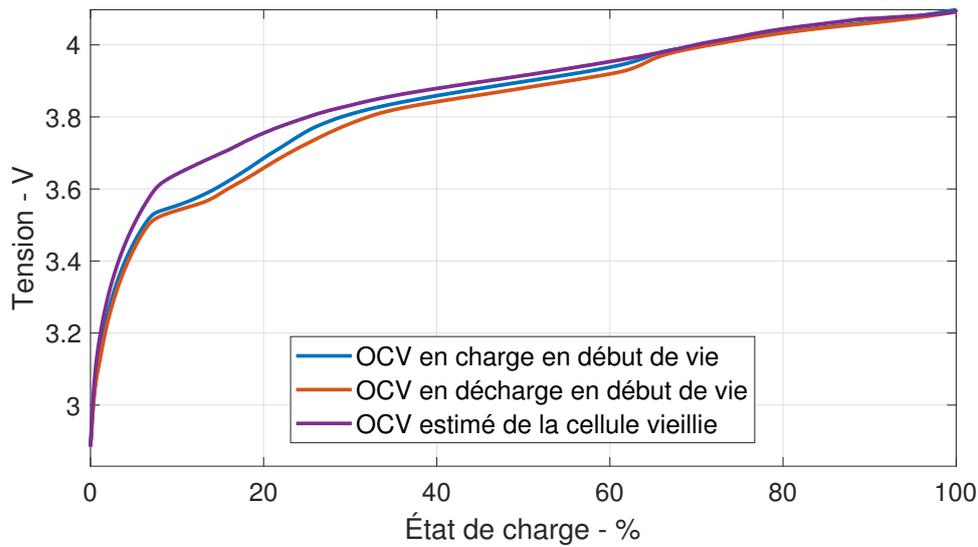


FIGURE 3.23 – OCV déterminés en début de vie avec hystérésis, et OCV estimé en milieu de vie sans hystérésis.

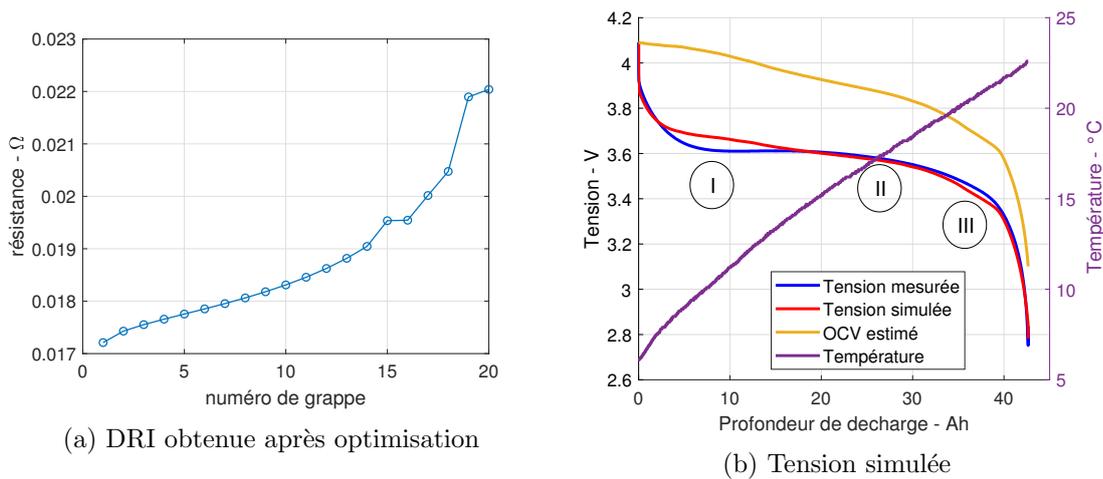


FIGURE 3.24 – DRI obtenue après optimisation et tension associée, pour la cellule vieillie et le nouvel OCV associé.

est de bien meilleure qualité, avec un écart de 31mV sur le dernier point et une erreur RMS de 24mV.

Cette erreur ne prend volontairement pas en compte le régime transitoire et ne concerne que la partie de la décharge dont la profondeur de décharge (DoD) est supérieure à 10 Ah. Ce choix a été fait car l'intérêt premier de ce modèle est de représenter l'hétérogénéité de la cellule. Les discussions menées dans les sections 1.2.4 et 1.2.5 amènent que celle-ci est croissante dans les premiers instants du fait de l'influence du

3 Suivi du vieillissement calendaire

courant. Ainsi, le régime transitoire est moins intéressant du point de vue de l'hétérogénéité. Le régime transitoire imparfait nous renseigne cependant sur la modification des paramètres électriques de cette cellule : les tables déterminées pour une cellule neuve ne sont plus adaptées.

Afin de comprendre d'où vient cette erreur, regardons la surtension "mesurée", définie par la différence entre la tension mesurée et l'OCV estimé, et la surtension simulée, définie par la différence entre la tension simulée et l'OCV estimé. Ces surtensions sont présentées sur la figure 3.25.

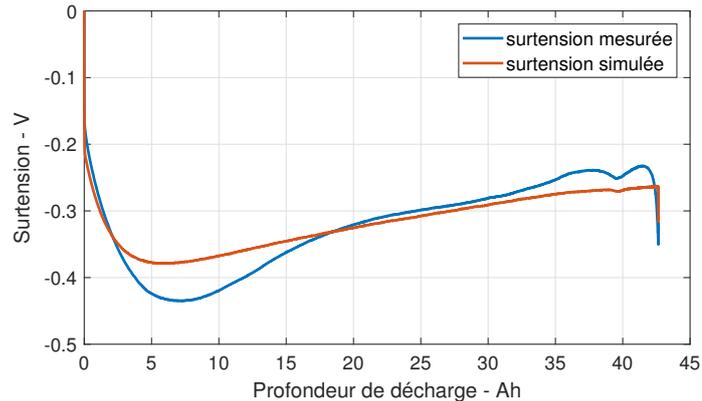


FIGURE 3.25 – Surtension mesurée et simulées pour la cellule âgée.

Nous observons une sous-estimation, notamment entre 3 et 15 Ah de DoD. Si nous observons la surtension mesurée à ces instants, nous observons que la variation de celle-ci possède une pente bien plus élevée que la surtension estimée. Nous interprétons cela comme la présence d'un phénomène dont les dépendances en température sont fortes, comme par exemple la résistance surfacique déterminée dans le chapitre 2. Ce phénomène possède en outre une constante de temps de l'ordre de celle de diffusion, puisque les maximums des surtensions mesurées et simulées sont à un DoD similaire (7,1 Ah pour la surtension mesurée et 5,7 Ah pour la surtension simulée). Cependant, ce phénomène ne peut pas être lié directement à la diffusion que nous avons caractérisée dans le chapitre 2, car celle-ci possède une dépendance en température bien moins importante. Nous supposons donc l'apparition d'un nouveau phénomène, potentiellement lié à la SEI, sur cette cellule.

Afin de nous concentrer sur la discrimination entre une cellule neuve et une cellule vieillie dans un pack, nous avons cependant gardé la DRI obtenue avec cet essai, et n'avons pas cherché à simuler plus en détail la tension obtenue sur cet essai avec un nouveau paramètre.

Concernant la cellule que nous considérons neuve, celle-ci a passé 2 années à température ambiante. Nous avons donc décidé de réaliser également un cycle à C/5 afin de vérifier que l'OCV n'avait pas ou peu été modifié pendant cette période. Cela nous a

permis de confirmer que l'OCV de cette cellule était de forme similaire. L'OCV estimé en début de vie a donc été utilisé pour estimer la DRI et la tension simulée associée. Nous présentons sur les figures 3.26a la DRI obtenue par optimisation et sur la figure 3.26b les tensions mesurée, estimée, et l'OCV estimé pendant la décharge.

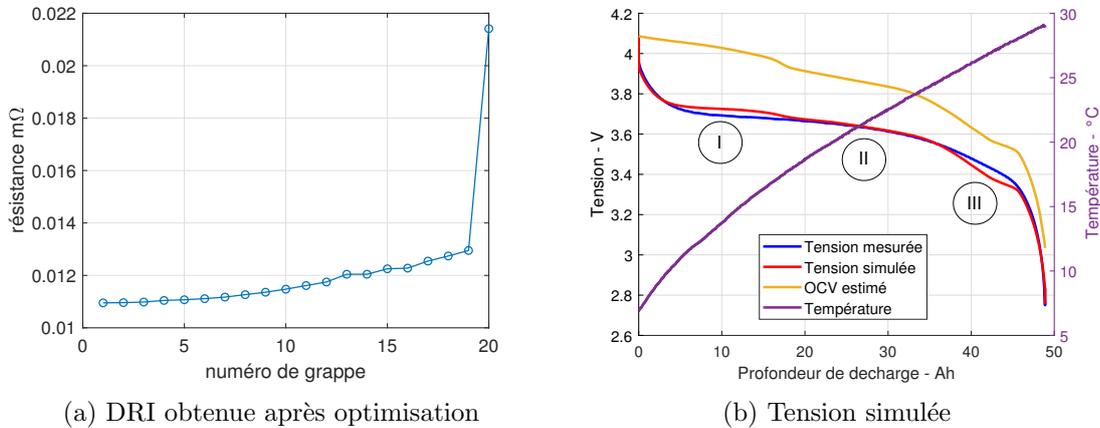


FIGURE 3.26 – DRI obtenue après optimisation et tension associée, pour la cellule neuve et l'OCV estimé en début de vie des cellules.

La DRI quant à elle présente une valeur inattendue sur la dernière grappe, qui est proche de deux fois la moyenne des branches 1 à 19. Cependant le reste des valeurs étant cohérentes entre elles avec une évolution régulière, nous avons décidé de garder cette distribution. Concernant la tension simulée, nous observons là encore une forme de tension simulée qui est bloquante pour l'optimisation, puisqu'elle est surestimée en début de décharge et sous-estimée par la suite. Bien que les paramètres semblent corrects au vu de l'évolution initiale de la surtension, les variations de l'OCV au cours de la décharge sont trop marquées, et nous supposons que le modèle n'est pas assez hétérogène pour arriver à une tension simulée aussi lisse que la tension mesurée. Malgré cela, la tension de fin de décharge est très proche de celle mesurée avec un écart de 7 mV, et la forme de la tension, en dehors des zone 1 et 3 est très bonne. L'erreur RMS sur les tensions est de 13,46 mV, ce qui est presque deux fois moins que pour la cellule vieillie, mais plus que pour des déterminations de DRI en début de vie présentées dans le chapitre 2, qui étaient autour de 10 mV.

DRI d'un pack de cellule constitué de deux cellules

Le pack étant constitué des cellules dont les DRI ont été présentées précédemment, nous avons ensuite déterminé sa DRI grâce à l'algorithme dédié. Le fait que les cellules aient des OCV différents n'est pas un problème. Du fait de la recherche d'une DRI par cellule, nous avons pu spécifier que la DRI n°1 était basée sur l'OCV de la cellule vieillie. Afin de tirer parti des conclusions de la section 3.4.2 sur la validation de notre algorithme, nous avons donné comme valeur initiale deux DRI qui sont volontairement à valeurs trop élevées et trop faibles. Ceci nous a permis d'obtenir comme résultat les DRI présentées dans la figure 3.27a. Les DRI présentes sont issues d'une simple optimisation

3 Suivi du vieillissement calendaire

DW, elles suivent donc une loi de Weibull. Elles permettent cependant de modéliser la tension avec une erreur RMS de 14,85 mV, ce qui est inférieur à l'erreur obtenue dans la simulation de la cellule vieillie, et similaire à celle obtenue sur la cellule neuve.

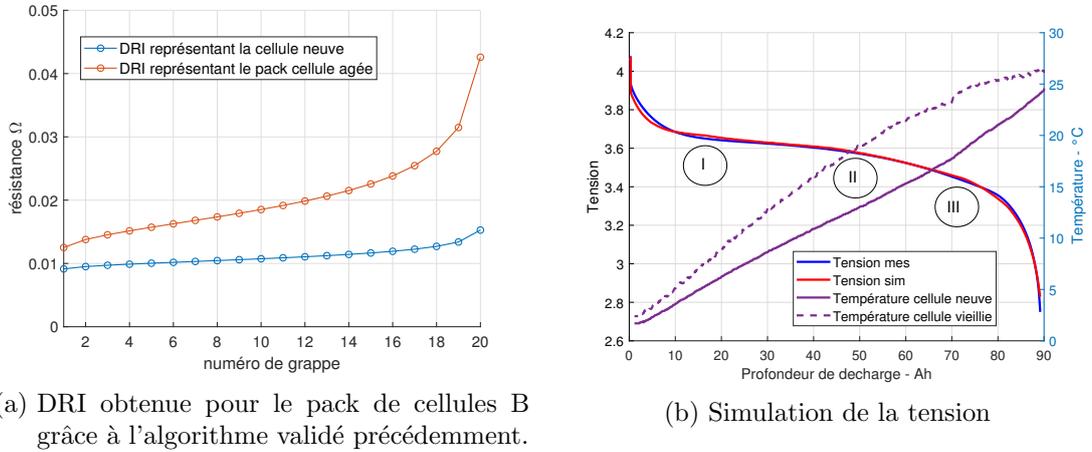


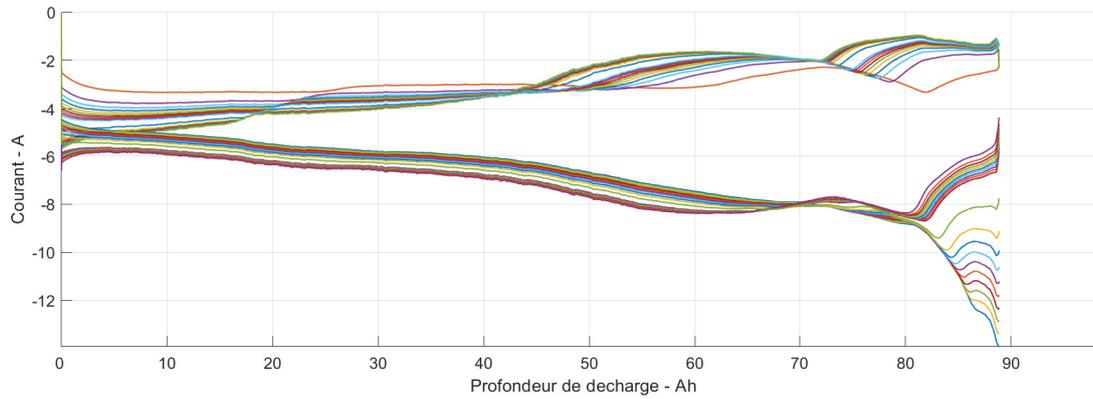
FIGURE 3.27 – DRI obtenue après optimisation et tension associée, pour le pack de cellules B.

L'objectif premier, qui est de discriminer la cellule vieillie parmi les deux cellules en se basant sur la DRI déterminée, est atteint, et ce au moins de manière qualitative. La partie de la DRI représentant la cellule âgée est bien dissociée et présente des valeurs supérieures à la partie représentant la cellule neuve. De manière quantitative, la résistance équivalente de chacune de ces parties est de 0,949 m Ω et de 0,548 m Ω . Cela représente un écart de 0,4 m Ω , qui est supérieur à celui relevé sur nos EIS. Cependant il faut garder à l'esprit que toutes les évolutions des résistances sont reportées sur la résistance série, puisque les résistances surfaciques et de diffusion suivent la même table de paramètre. Ainsi, si les EIS révèlent une évolution de 0,1 m Ω sur la résistance série, nous suggérons qu'une évolution de 0,3 m Ω est liée aux résistances surfaciques, incluant la SEI, et de diffusion. Les analyses faites sur la cellule âgée, notamment la présence d'un nouveau phénomène de constante de temps élevée, étayent cette hypothèse d'une évolution de résistance qui n'est pas liée à une constante de temps de l'ordre de la milliseconde comme les contributions ohmiques.

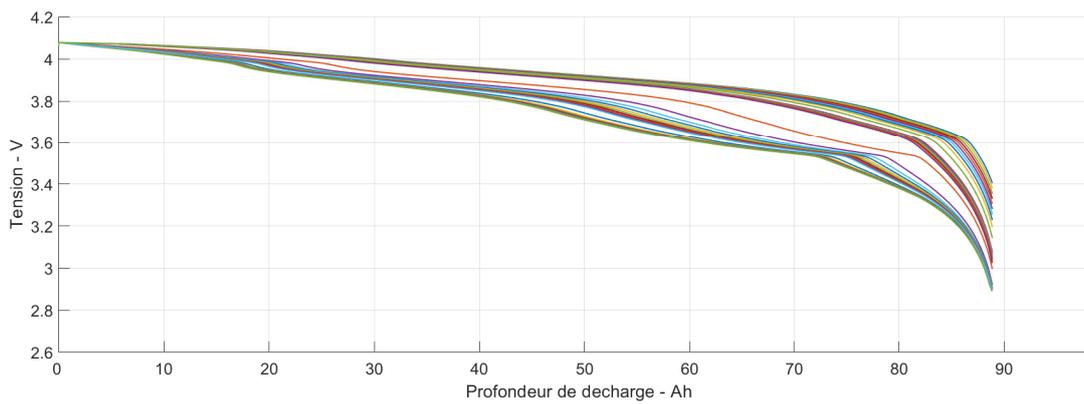
La tension obtenue est présentée sur la figure 3.27b. Malgré les différences rencontrées sur les premières parties des simulations pour les cellules individuelles, la simulation du pack ne présente que très modérément ce phénomène, qui semble lié d'une part à une dynamique un peu trop rapide pour la simulation et d'autre part à une surestimation de la tension. Sur la fin de la simulation, les formes de la tension mesurée et simulée sont semblables, mais là encore la tension simulée présente de manière plus marquée le dernier plateau de tension présent sur l'OCV de début de vie. L'erreur en fin de décharge est de 74 mV, ce qui est important et peut être signe d'une sous-estimation de l'hétérogénéité. Nous avons vu dans le chapitre 1 qu'une hétérogénéité plus marquée entraîne une chute de tension plus rapide. Les capacités étant ici connues, seul ce paramètre peut jouer sur

cette chute de tension.

Contrairement aux autres figures du même type, l'OCV n'est pas présenté ici puisqu'il en existe en réalité deux principaux. Nous présentons à défaut les OCV de chacune des grappes, ainsi que leurs courants sur les figures 3.28b et 3.28a.



(a) Courants des grappes



(b) OCV des grappes

FIGURE 3.28 – OCV des grappes et courants des grappes pour la simulation du pack de cellules B avec la DRI présentée en figure 3.27a.

La séparation des DRI se retrouve bien sur les courants des grappes qui sont séparés en deux nappes. Notons que les valeurs maximales de courant représentent entre 2,6 et 2,8 fois le courant moyen demandé aux grappes, soit 5,2 à 5,6C sur cette décharge à 2C. Nous retrouvons sur ces nappes une inversion de l'ordre des courants de grappes, représentatifs d'une ré-homogénéisation, c'est à dire d'une réduction des écarts entre les états de charge des grappes. Cette ré-homogénéisation se retrouve sur les OCV également, du fait de la différence de forme et les différences des courants qui amènent à des états de charges différents. La ré-homogénéisation se voit particulièrement bien sur les OCV de la cellule neuve, c'est à dire présentant les OCV les plus faibles en tension. Ceux-ci semblent converger vers le même point à la fin de la décharge, alors que lors des transitions de plateaux, une nette hétérogénéité est observée, ce qui est en accord avec

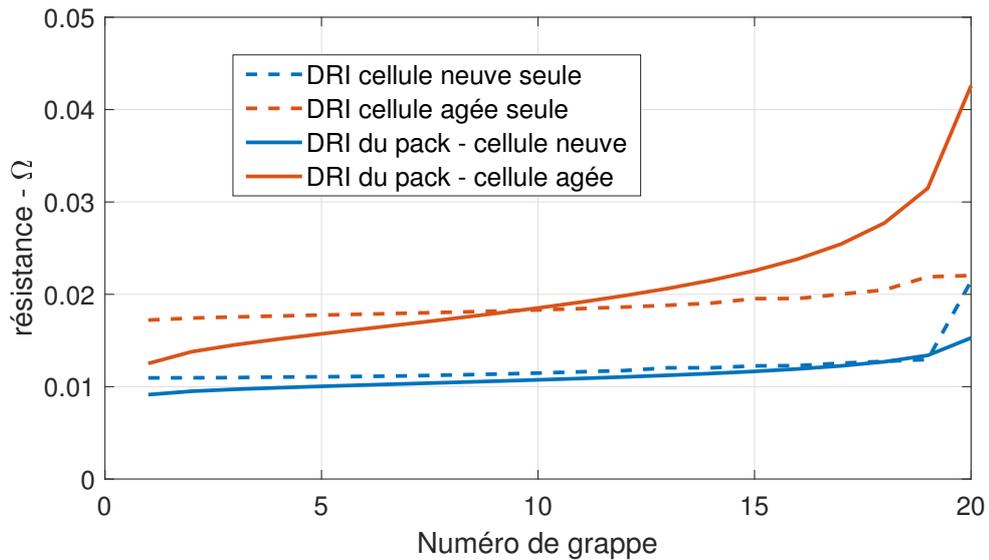


FIGURE 3.29 – DRI déterminées pour les cellules seules et pour le pack de cellules.

les discussions des sections 1.2.4 et 1.2.5 : l'hétérogénéité est maximale avant une pente forte de l'OCV. Puis cette pente contraint les grappes à tendre vers une homogénéisation de leurs états de charge.

Concernant le second objectif, qui est de retrouver dans la DRI du pack les DRI des cellules seules, nous présentons sur la figure 3.29 les DRI du pack ainsi que les DRI déterminées pour les cellules seules.

Les résultats sont significativement différents, cependant une certaine similitude existe concernant les DRI des cellules neuves. Notamment, les valeurs équivalentes des résistances pour les DRI des cellules seules sont de $5,95 \text{ m}\Omega$ (contre $5,48 \text{ m}\Omega$ pour cette partie du pack) et de $9,36 \text{ m}\Omega$ ($9,49 \text{ m}\Omega$ pour le pack). Cela permet de retrouver à 8,5% et à 1,4% près les résistances équivalentes des DRI déterminées pour les cellules seules.

Au niveau des formes des DRI, celles-ci ne concordent pas entre les DRI des cellules seules et les DRI du pack. Nous avons vu dans la partie validation que pour un signal maîtrisé, il existait une légère différence au niveau des formes. Dans notre cas d'étude, les DRI obtenues pour les cellules seules ne permettaient pas de modéliser parfaitement la tension, et les résultats en termes de simulation de la tension du pack sont meilleurs que ceux espérés. Il est probable que cela implique que l'optimisation du pack ne tendent pas vers les DRI des cellules seules mais vers un autre optimum qui entraîne de meilleurs résultats dans ce cas. C'est notamment le cas de la DRI de la cellule âgée, qui possède un écart type de $7,1 \text{ m}\Omega$ dans le cas de la détermination *via* le pack, pour seulement $1,4 \text{ m}\Omega$ dans le cas de la détermination sur la cellule seule. Les écarts type pour la cellule neuve sont plus semblables : $1,5 \text{ m}\Omega$ (pack) contre $2,1 \text{ m}\Omega$ (cellule seule).

Les écarts de ces DRI peuvent s'expliquer par plusieurs difficultés :

- La prise en compte des dépendances en température et en courant des paramètres est effectuée en début de vie, mais elles pourraient varier avec l'état de santé;
- La prise en compte des évolutions des différents phénomènes : la caractérisation initiale comporte probablement un phénomène lié à la SEI faible voire inexistant, alors que celui-ci peut devenir plus important au fur et à mesure que la cellule se dégrade;
- La non-séparation des contributions de chaque électrode, et également la non-séparation des diffusions en phase solide et en phase liquide;

Si les formes des DRI sont cependant très variables, avec notamment la DRI "cellule âgée" du pack qui possède une bien plus grande variation, l'exploitation du modèle hétérogène nous a donc permis de discriminer de manière qualitative et quantitative la cellule âgée dans ce pack.

Conclusion du suivi du vieillissement

Nous avons présenté dans ce chapitre un court état de l'art sur les dégradations et le suivi de celles-ci. Les résultats de notre campagne de vieillissement ont également été présentés. Enfin, deux méthodes principales de diagnostic ont été testées sur des cellules individuelles puis sur un pack constitué d'une cellule neuve et d'une cellule vieillie.

L'exploitation de l'ICA des cellules, ou du pack, permet d'estimer avec une bonne précision la perte de capacité. Ceci en ne réalisant qu'une charge limitée à une plage de SoC restreinte, ce qui peut permettre de réaliser ce test, même pendant une exploitation commerciale, les périodes de recharges étant les moins contraintes. Afin de se passer d'une opération de dérivée nécessaire à l'exploitation d'une ICA, une méthode alternative exploitant un histogramme de la tension a été proposée. Celle-ci donne de bons résultats à condition que le courant de charge soit constant.

L'exploitation de la DRI permet de discriminer, au sein d'un pack, une cellule vieillie d'une cellule neuve. La comparaison des DRI associées à chaque cellule constituant le pack avec celles déterminées pour les cellules seules montre une différence dans la forme des DRI, mais une similitude concernant la valeur équivalente. Ainsi l'exploitation de la DRI est une méthode qui nous a permis de déterminer la valeur équivalente des résistances séries des cellules constituant un pack.

Dans un cas théorique où une simulation a été faite en fixant les DRI, l'algorithme d'optimisation a pu retrouver les DRI fixées en entrées du modèle à partir de la tension de la cellule. Ceci est encourageant quant à l'approche développée dans cette étude, mais cela montre également que la modélisation de la cellule doit être excellente pour pouvoir obtenir une DRI pertinente. En effet, de nombreuses difficultés ont été mises en avant concernant la bonne prise en compte des dépendances en courant et température des paramètres de l'OCV réel (qui évolue avec l'état de santé des cellules), des gradients de température interne des cellules, ainsi que des éventuelles différences de température entre cellules. Ce besoin d'une grande connaissance des cellules à étudier rend

3 Suivi du vieillissement calendaire

cette approche réalisable en laboratoire, mais difficile, voire irréaliste, dans un contexte d'exploitation réelle.

Le chapitre suivant propose une application ferroviaire des travaux effectués dans cette étude. En l'absence de matériel roulant embarquant des cellules lithium-ion, les outils de diagnostic ne peuvent pas être testés. Cependant la campagne de vieillissement permet d'estimer la durée de vie d'un matériel roulant qui serait mis en service avec ces cellules. Nous proposons donc l'étude d'un cas théorique avec pour objectif de valider ou non la durée de vie des cellules dans un cadre ferroviaire.

4 Application à un cas d'étude ferroviaire : pronostic de durée de vie

Nous proposons ici d'appliquer les résultats des parties précédentes afin d'estimer la durée de vie d'un pack de batterie qui serait constitué de cellules A ou B. Afin de réaliser ceci, nous avons choisis une ligne ferroviaire pour laquelle nous connaissons le profil de puissance appelée à la caténaire ainsi que le mode d'exploitation (alternance de service commercial et de stationnement du train). Dans un train autonome en énergie, l'énergie nécessaire à la traction est fournie par une batterie, ce qui nous permettra d'estimer l'état de charge à tout moment de la journée. L'autre paramètre important pour la durée de vie est la température. Les données météo France nous permettent d'estimer la température de repos des batteries, et un paragraphe est dédié à l'estimation de celle-ci en fonctionnement. Grâce à ces deux paramètres que sont l'état de charge et la température au cours du temps, nous estimons des dégradations suivant les résultats présentés précédemment. En extrapolant sur 10 ans, une estimation de la durée de vie est proposée.

4.1 Hypothèses de travail

Les trois piliers de la circulation ferroviaires sont l'infrastructure ferroviaire, le matériel roulant et l'exploitation de celui-ci. Nous présentons dans les trois sous sections suivantes les hypothèses que nous faisons par rapport à ces sujets. Celles-ci doivent nous permettre de calculer un état de charge à chaque instant sur la période de base de l'exploitation ferroviaire, que nous extrapolerons ensuite sur plusieurs années de service.

4.1.1 Exploitation ferroviaire

L'exploitation ferroviaire est définie comme un ensemble de trajets origine-destination au cours du temps. Cet ensemble peut être représenté de différentes manières. Nous utiliserons ici un graphique avec en abscisses les heures de la journée, et en ordonnées le point kilométrique (PK) du train. Les PK sont normalement des chiffres positifs, qui représentent la distance entre un point de référence (PK 0) et la position du train à chaque instant. La figure 4.1 représente un exemple des circulations d'un train pendant une semaine, le train passant les nuits sur une voie de garage.

Depuis cette figure nous comprenons que le train possède une exploitation définie par semaine. Le lundi, le train part de Mont-de-Marsan pour Morcenx autour de 6h00.

4 Application à un cas d'étude ferroviaire : pronostic de durée de vie

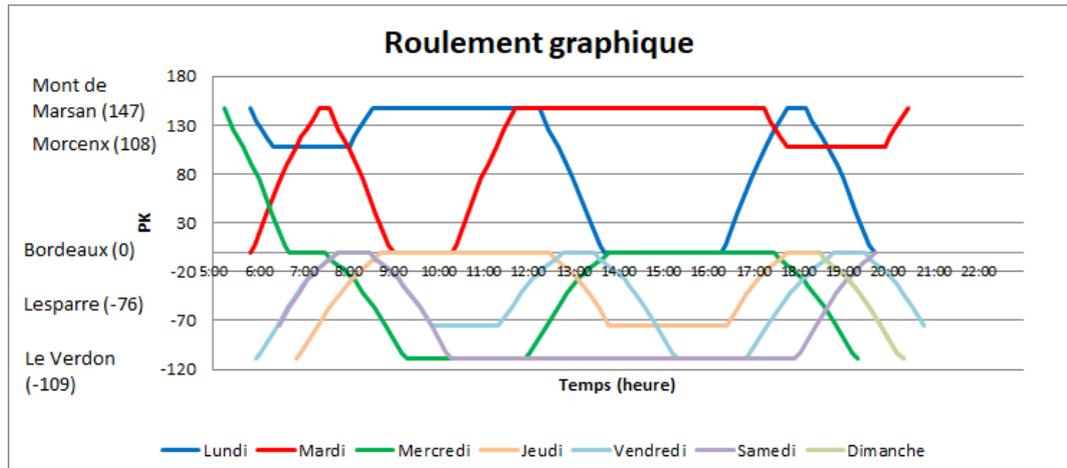


FIGURE 4.1 – Représentation graphique des Points Kilométriques (PK) liés au déplacement du matériel.

Il fait ensuite le trajet retour de Morcenx vers Mont-de-Marsan vers 8h00. Il y reste stationné, et à 13h00 le train effectue un trajet Mont-de-Marsan - Bordeaux. Tout au long de la semaine, l'exploitation du train est donc définie par ce graphique. Afin de simplifier la représentation, la seconde ligne présente dans cette exploitation, qui est celle de Bordeaux vers Le Verdon, est représentée en kilomètres négatifs.

Cette exploitation représente celle que nous utiliserons dans la suite de cette étude. La période de base est donc la semaine. Afin de définir l'exploitation annuelle, cette semaine est supposée être répétée tout au long de l'année, à l'exception des périodes de maintenance. Ces périodes et leurs durées dépendent du matériel et nous les définirons dans la section appropriée.

4.1.2 Ligne choisie

Les lignes choisies sont celles associées aux circulations présentées dans la section précédente. La première ligne relie Bordeaux à Le Verdon-sur-Mer (110 km), ville côtière située au sud de l'embouchure de l'estuaire de la Gironde. Cette ligne TER a été étudiée car elle est actuellement électrifiée, mais il est probable que d'ici 5 à 10 ans elle ne soit régénérée que partiellement. Au vu des coûts, une étude portant sur l'utilisation de trains à batteries et une régénération partielle de la ligne a été demandée par la région Nouvelle-Aquitaine. Cette étude est effectuée par SNCF et le renouvellement partiel de l'électrification concerne la partie entre Blanquefort et Le Verdon.

Les trains qui effectuent cette circulation, comme bon nombre de TER en France, ne sont en réalité pas assignés à une ligne particulière mais vont effectuer différentes "circulations" dans la région dans le cadre de leurs roulements journaliers. C'est le cas de ceux circulant sur cette ligne, et nous avons choisi de suivre un train particulier. Il se

trouve que celui-ci circule également sur la ligne qui relie Bordeaux à Mont-de-Marsan. Sur cette ligne, une partie est déjà non-électrifiée entre Morcenx et Mont-de-Marsan.

La figure 4.2 représente ces deux lignes, les parties électrifiées, non électrifiées, et celle qui doit être renouvelée partiellement et qui est actuellement étudiée. Une étude actuelle de l'état de l'infrastructure suggère de ne pas régénérer la partie entre les gares de Macau et de Lesparre, soit 48 km. La fin de ligne sera considérée comme régénérée après Lesparre afin de pouvoir recharger les batteries des trains qui passent la nuit à Le Verdon grâce à la caténaire.

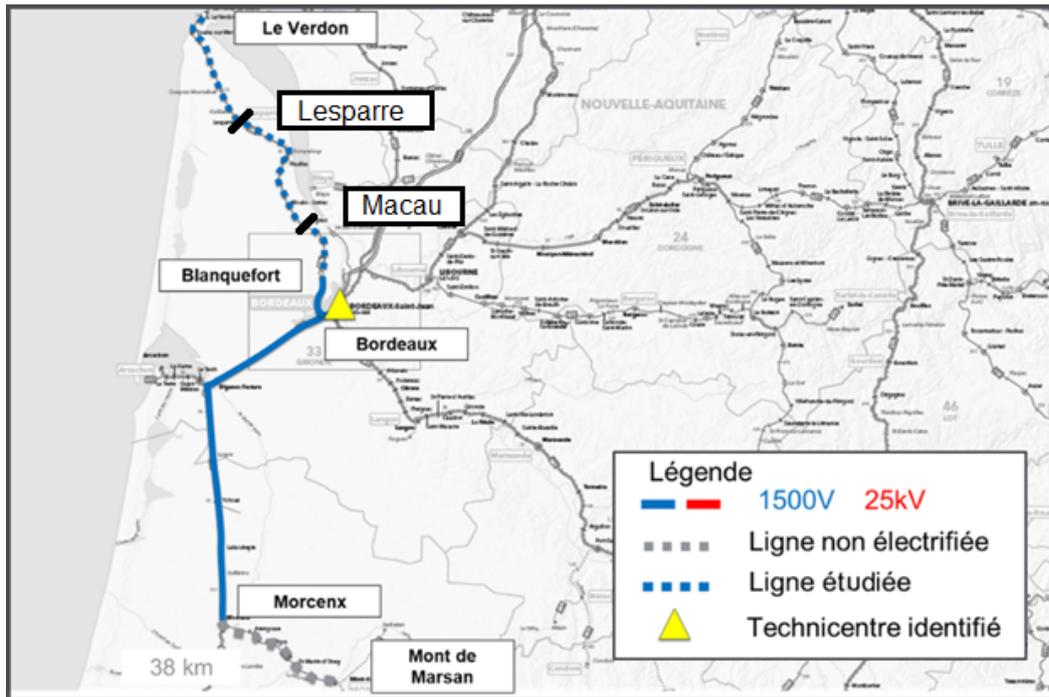


FIGURE 4.2 – Carte géographique des circulations étudiées dans cette étude.

Sur ces lignes, nous possédons un profil de vitesse et de puissance à la caténaire qui nous permettra de déterminer la puissance que devra fournir la batterie sur les sections non-régénérées. Un exemple de ce type de profil est présenté sur la figure 4.3.

4.1.3 Matériel roulant

Le matériel roulant qui circule sur ces lignes est une automotrice de type B81500. Ces automotrices sont affectées au trafic TER. C'est une version bimode (électrique via caténaire et diesel) de l'Autorail Grande Capacité (AGC) de Bombardier. Cette automotrice possède 3 caisses, ou voitures, et son alimentation électrique se fait sur une caténaire à courant continu 1500V.

4 Application à un cas d'étude ferroviaire : pronostic de durée de vie

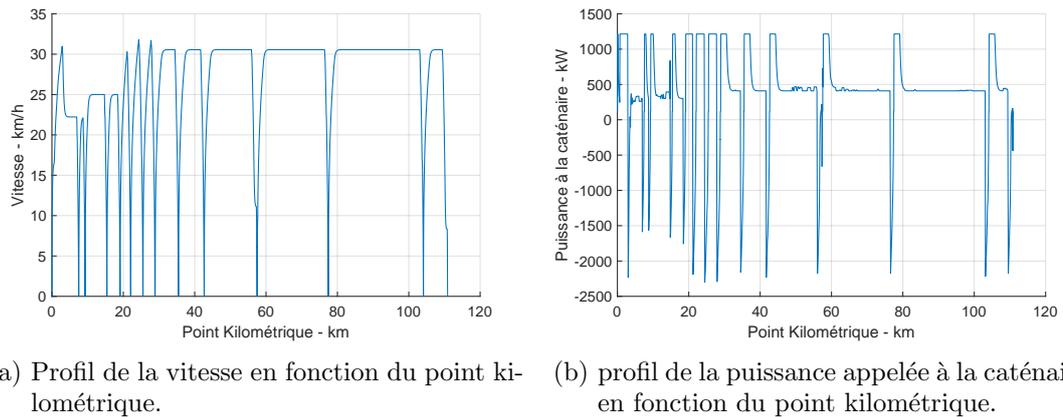


FIGURE 4.3 – Exemples de profils de vitesse et de puissance en fonction du point kilométrique, pour la ligne et le matériel retenus

Hypothèses de consommation d'énergie

Un train possède deux postes de consommation d'énergie lorsqu'il est en service commercial, qui sont la chaîne de traction et les auxiliaires. La traction représente l'énergie nécessaire pour déplacer la masse du train à destination. Les auxiliaires peuvent être de deux types : ceux pour la traction comme un système de refroidissement des convertisseurs, et ceux de confort pour les voyageurs comme la climatisation ou les éclairages des voitures.

Cette automotrice possède pour cette ligne, d'après les hypothèses du Centre de l'Ingénierie du Matériel (CIM), une consommation d'énergie de 3.5 kWh/km. Ce chiffre est donné pour les auxiliaires exclus, sur le plat, pour un profil de mission qui est celui de la figure 4.3 b), et énergie récupérée au freinage incluse. Afin d'extrapoler facilement sur 12 mois, nous considérons que ce matériel possède en outre une consommation des auxiliaires de 90 kW permanents, avec un mode réduit à 10kW en cas de stationnement en gare pendant plusieurs heures. Nous supposons également que la consommation est nulle entre la dernière circulation du jour et la première du lendemain.

Puissance de recharge

Il existe une différence entre les puissances de recharge maximales autorisées selon que le train est en mouvement ou à l'arrêt. Si le train est à l'arrêt, alors la puissance fournie par la caténaire est limitée réglementairement, pour des raisons thermiques. Une caténaire est composée de câbles porteurs en bronze ou en aluminium et de câbles conducteurs en cuivre. Les normes d'interopérabilité STI (Spécifications Techniques d'Interopérabilité) limitent la température au niveau du fil en cuivre de la caténaire à 80°C et à 120°C au niveau du contact pantographe - fil de la caténaire. Au-delà de 120°C, le cuivre commence à atteindre une zone de modification de ses propriétés mécaniques. Il devient moins résistant à la traction, et possède un plus grand coefficient d'allongement.

Cela s'appelle recuire le cuivre. Au-delà de 200°C, des déformations plastiques peuvent apparaître. Afin de limiter l'échauffement du fil de la caténaire, le courant maximal doit être bridé à 300A par train.

Sur une ligne à courant continu, comme celles présentes en Nouvelle-Aquitaine, la tension à vide des caténaires est aux alentours de 1750V. Cela donne une puissance maximale disponible à l'arrêt à la caténaire de 525 kW. La recharge devant alimenter la batterie mais aussi les auxiliaires, la puissance réelle disponible pour les batteries est donc de 435 kW.

Lorsque le train est en mouvement, cette limite thermique de la caténaire n'a plus lieu d'être, et une puissance bien plus élevée peut être délivrée. Ce sont les composants du train, et notamment le chargeur des batteries, qui limitent alors la puissance exploitable pour recharger la batterie à 815 kW. Cela est vrai sous réserve que les puissances cumulées de traction, des auxiliaires et de recharge ne dépassent pas 1,8 MW qui est la limite de puissance exploitable pour un matériel de ce type. Auquel cas la recharge des batteries n'est pas prioritaire.

Capacité de la batterie

Comme présenté dans l'introduction générale, SNCF n'est qu'un exploitant ferroviaire et ne construit pas les trains qu'il opère, et ne participe pas non plus à leur conception. Le constructeur ferroviaire, pour garantir le fonctionnement du train, intègre en réalité une batterie d'une capacité plus importante que ce que l'usage nécessite. Mais son utilisation est bridée en termes de capacité, ce qui permet de garder une réserve de capacité pour anticiper le vieillissement.

Dans notre cas, la batterie embarquée dans le train pour servir de source d'énergie a une capacité réelle de 840 kWh. Sur ces 840 kWh, seuls 625 kWh sont utilisables en début de vie, le reste de l'énergie est inexploitable du fait de restrictions de la part du constructeur. Sur ces 625 kWh, 125 kWh font office de réserve d'énergie, ce qui laisse 500 kWh pour l'exploitation du train en service commercial, en début de vie. La figure 4.4 représente graphiquement cette différence de point de vue. Dans la suite de cette étude, nous prendrons le point de vue du constructeur, et 100% d'état de charge correspond donc à des cellules chargées à tension maximale. L'état de charge maximal sera donc limité à 85% pour respecter le point de vue de l'exploitation.

Cette limite de 85% d'état de charge peut correspondre au passage d'une recharge à courant constant (phase CC) vers une recharge à tension constante (phase CV). Cela permet également de gagner du temps sur la recharge car la phase CV a une durée similaire, peu importe le régime de recharge de la phase CC.

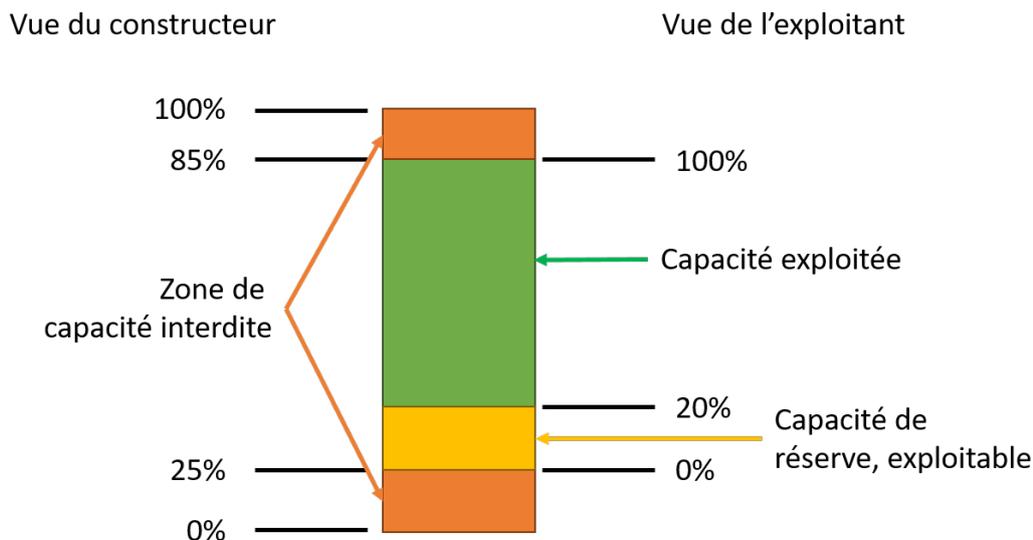


FIGURE 4.4 – Relations entre le SoC réel du pack de batteries et le SoC vu de l'exploitant.

Limites matérielles et de maintenance

Les matériels roulants bimodes qui circulent sur des lignes TER ont en moyenne un temps d'exploitation de 270 jours par an, ce qui correspond à 95 jours de maintenance dans l'année. Ils roulent en moyenne 100 000 km par an sur voies électrifiées et non électrifiées, bien que ce chiffre soit variable selon les régions et les caractéristiques des circulations.

Dans cette étude, les hypothèses retenues sont de 93 jours de maintenance par an, et un maximum de 130 000 kilomètres parcourus. Ces 93 jours de maintenance seront répartis sur l'année comme suit : 30 jours de maintenance consécutifs et 9 périodes de 7 jours. Ces périodes peuvent correspondre à une maintenance longue pendant l'été et 9 périodes de maintenance courte, dues à des maintenances courtes et à une maintenance plus poussée.

La table 4.1 regroupe les différentes hypothèses qui ont été faite vis à vis des consommations.

4.2 Stratégie de recharge et états de la batterie

Grâce aux hypothèses de consommation, aux puissances en fonction du point kilométrique et des hypothèses d'électrification partielle, nous pouvons maintenant déterminer la puissance que doit fournir la batterie au cours du temps pour un train qui réalise l'exploitation définie dans la semaine de référence. Entre deux journées d'exploitation,

TABLE 4.1 – Résumé des hypothèses retenues.

| | |
|--|------------|
| Capacité de la batterie | 625 kWh |
| Consommation de traction | 3.5 kWh/km |
| Consommation des auxiliaires | 90 kW |
| Auxiliaires en mode éco | 10 kW |
| Nombre de jours de fonctionnement par an | 272 |
| Nombre de km parcourus maxi par an | 130 000 |
| Puissance de recharge à l'arrêt | 435 kW |
| Puissance de recharge en marche | 815 kW |

et dans les périodes de repos, il est nécessaire de définir une stratégie de recharge, qui doit également être la moins dégradante pour les packs de batteries. Une fois l'état de charge estimé, il est également nécessaire d'estimer la température de la batterie afin de pouvoir obtenir les données nécessaires à l'estimation de la durée de vie des cellules.

4.2.1 Stratégies de recharge

L'utilisation de batteries comme source d'énergie principale pour la traction nécessite d'anticiper les trajets à venir afin d'avoir assez d'énergie avant de commencer une circulation. Afin de réaliser ceci, il est en général nécessaire de recharger les batteries des trains avant leur première mission de la journée. Ceci peut être réalisé de deux façons :

- Stratégie n°1 : recharger au plus vite dès l'arrivée du train à une gare;
- Stratégie n°2 : recharger juste avant le départ du train.

La figure 4.5 présente cette différence graphiquement sur un trajet composé d'un aller-retour qui consomme 40% de la capacité de la batterie. Dans le cas d'une recharge au plus juste, la batterie est une majorité du temps à un état de charge de 60%. Dans le cas d'une recharge au plus vite, elle est une majorité du temps à un état de charge de 100%.

Cette stratégie de recharge ne concerne que le premier trajet de la journée, dans toutes les phases de repos pendant l'exploitation (arrêt en gare, attente en gare) nous considérons que la batterie doit être rechargée dès que possible pour faire face à d'éventuels incidents.

Indépendamment de la faisabilité technique de l'une ou l'autre de ces stratégies, nous proposons ici d'étudier l'impact de la stratégie de recharge sur l'état de charge moyen.

La figure 4.6 présente les histogrammes des états de charge réels relevés sur nos simulations pour la semaine. Comme nous pouvons le voir, les deux stratégies donnent pour cette hypothèse d'électrification des états de charge très différents sur l'ensemble de la semaine. La recharge au plus rapide donne des états de charge très proche du maximum possible, à savoir 85%. Au contraire une recharge au plus juste donne un pic d'état de charge autour de 50%. Cet état de charge est l'un des plus dégradants d'après

4 Application à un cas d'étude ferroviaire : pronostic de durée de vie

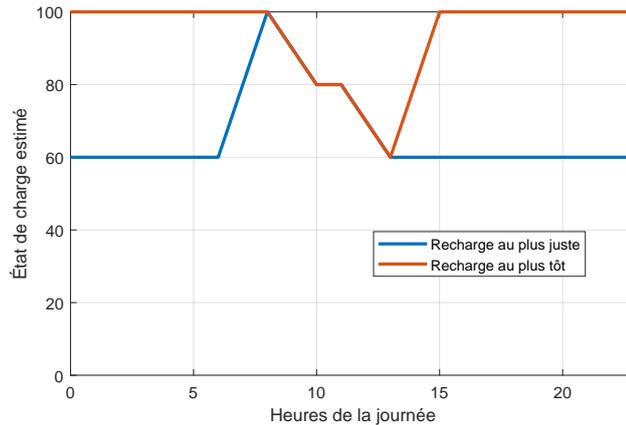


FIGURE 4.5 – Simulation de l'état de charge d'une batterie dans un cas d'un aller-retour unique et pour deux stratégies de recharge différentes.

nos résultats du chapitre 3, et il est donc plus pertinent pour ces cellules de recharger dès que possible. Au vu de la répartition des états de charge pour cette stratégie de recharge, nous considérerons un état de charge 85% en exploitation.

4.2.2 Détermination de l'état de charge

Cas du train en usage commercial Lorsque le train est en usage commercial, les hypothèses précédentes de consommation donnent les états de charge présentés sur la figure 4.7 au cours de la semaine.

Nous observons que les arrêts dans des gares non-électrifiées, notamment entre Mont-de-Marsan et Morcenx, entraînent les SoC les plus bas. Dans le reste des cas, la profondeur de décharge reste inférieure à 50%. Cela peut éventuellement permettre de ne pas recharger le train à son niveau maximal pour garder un état de charge compris entre deux limites définies de manière à limiter le vieillissement.

Cas du train en repos Lorsque le train ne circule pas, il est soit en maintenance (95 jours par an), soit en repos lors des weekends. Dans ces situations, l'état de charge des batteries peut être contrôlé lors des maintenances mais pas lors des périodes de repos. Pendant les périodes de repos, l'état de charge dépendra de la stratégie de recharge adoptée.

En ce qui concerne les périodes de maintenance, et pour les cellules étudiées dans cette thèse, il est préférable de privilégier un état de charge de 90% plutôt qu'un état de charge de 50%. Nous faisons donc l'hypothèse que pour une maintenance, les batteries du train seront chargées à un état de charge de 85%.

4.2 Stratégie de recharge et états de la batterie

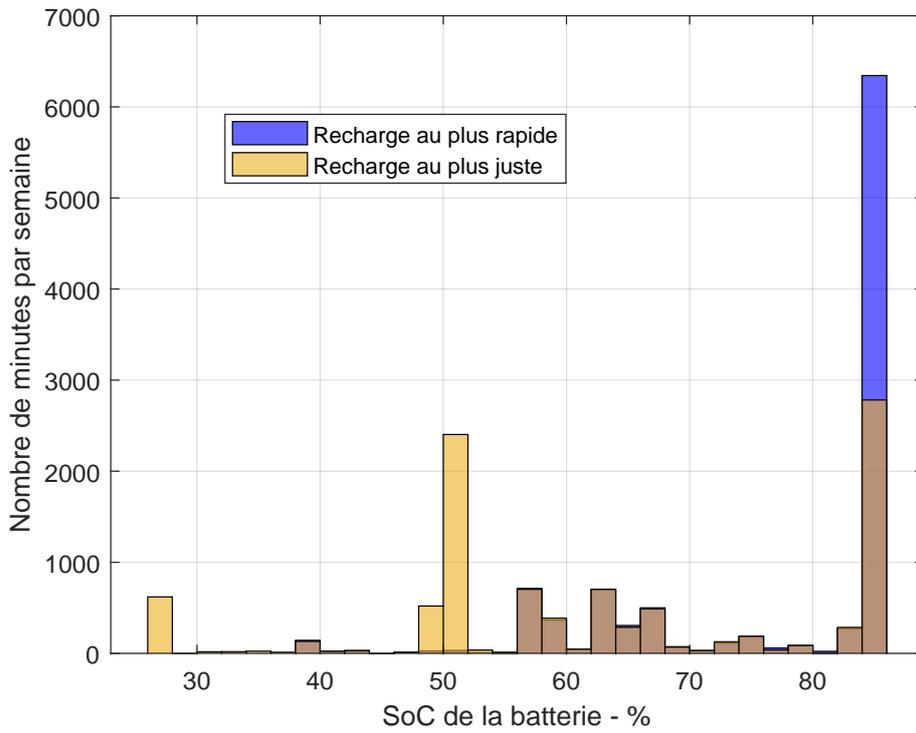


FIGURE 4.6 – Répartition des états de charge de la batterie selon le scénario de recharge.

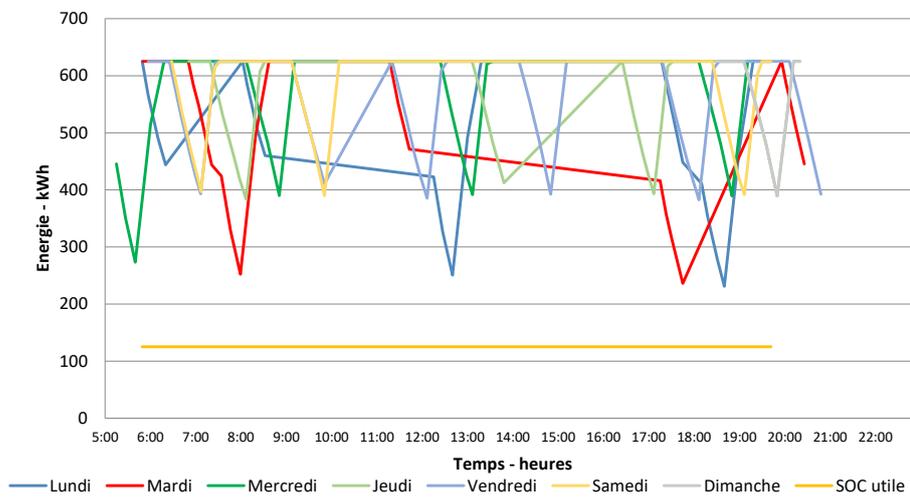


FIGURE 4.7 – États de charge selon le jour et l'heure pour les circulations retenues.

4.2.3 Température considérée

Cas du train en usage commercial En ce qui concerne cette étude, les batteries embarquées dans les nouveaux matériels roulants auront un système de refroidissement à eau avec comme objectif de limiter la température des batteries à 30°C au maximum. Nous faisons l'hypothèse que cette température limite sera respectée.

Le système de refroidissement des batteries se compose en réalité d'un caisson isolé thermiquement dans lequel sont présentes les batteries ainsi que le système de refroidissement. Cela permet d'éviter un refroidissement ou une chauffe excessive des batteries à cause de la température extérieure. En cas de chauffe liée à l'utilisation, le système de refroidissement doit être en mesure d'évacuer les calories produites. Lorsque le train est en attente de service commercial, ou de nuit, la température sera considérée égale à 20°C. Le roulement graphique proposé précédemment donne une durée d'exploitation de 16h par jour. Nous nous plaçons donc ce cas défavorable et considérerons une température de 30°C pour 16h par jour, et de 20°C le reste du temps.

Nos mesures de dégradations ont pour température minimale 30°C. Or cette température est la température maximale des cellules en utilisation. Nous devons donc extrapoler le vieillissement vers des températures plus faibles pour proposer une estimation des dégradations pertinentes. Ce travail est présenté dans la section suivante.

Cas du train en repos Lorsque le train est au repos en maintenance légère, le système de refroidissement peut être actif si besoin, mais les batteries n'ont pas de nécessité à fonctionner et nous considérerons donc une température de 20°C pour l'ensemble des 93 jours de maintenance par an.

Extrapolation du vieillissement pour des températures inférieures à 30°C

Afin de correctement modéliser les dégradations à des températures inférieures à 30°C, nous faisons l'hypothèse que les dégradations calendaires, liées à la température sont représentables par une loi d'Arrhenius. Cette hypothèse est valide dans le cas où les dégradations sont liées à une seule réaction chimique parasite dont la vitesse de réaction suit une loi d'Arrhenius. Pour les batteries B, dont le vieillissement est linéaire, cette loi s'appliquera donc au coefficient de pente. Plus la température est élevée et plus ce coefficient sera élevé.

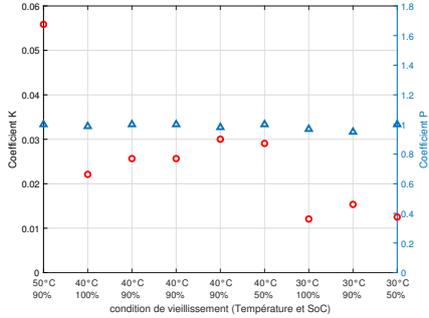
Pour rappel la loi de dégradation retenue dans cette étude est la suivante est la suivante :

$$\text{Capacité perdue}(T, SoC) = K(T, SoC) \cdot (\text{nombre de jour})^{P(T, SoC)} \quad (4.1)$$

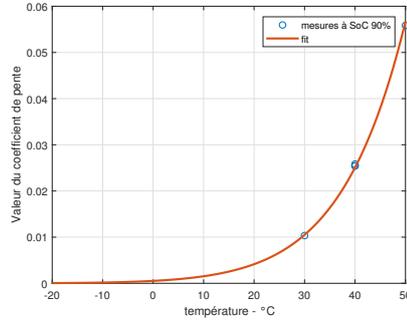
K est le coefficient de pente et P le coefficient de puissance du temps.

À partir des coefficients de pente obtenus dans le chapitre 3, et qui sont présentés sur la figure 4.8a, nous avons cherché à obtenir une loi exponentielle qui représente

l'évolution du coefficient K en fonction de la température, indépendamment du SoC. La figure 4.8b présente nos mesures pour les températures de 30°C à 50°C ainsi que le fit obtenu par optimisation.



(a) Valeurs de coefficients modélisant le vieillissement des cellules de type B selon les conditions de stockage calendaire.



(b) Coefficients de pente selon la température et estimation par une loi d'Arrhenius.

FIGURE 4.8 – Modélisation des coefficients de pente des dégradations de la batterie B par une loi d'Arrhenius.

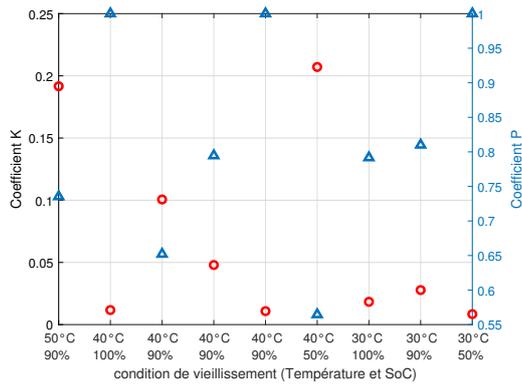
Les ordonnées représentent la pente des dégradations, en perte de capacité en % par jour à la température considérée. Passer 100 jours à 30°C fera donc perdre à cette cellule environ 1,2% de capacité. En considérant la courbe orange comme référence pour des températures faibles, nous voyons que le vieillissement est nettement moins important à faible température.

Pour les batteries A, étant donné les résultats de vieillissement présenté dans le chapitre 3 pour ce type de cellules, il semble difficile de faire une estimation de l'évolution des coefficients pour des températures inférieures à 30°C. D'une part car les courbes présentes ne montrent pas de séparations claires entre les différentes températures, et que les coefficients des lois ne sont pas séparés selon la température ou l'état de charge, comme cela était le cas pour les batteries B en fonction de la température. La figure 4.9a présente la répartition des coefficients K et P de la loi de dégradation des cellules de type A en fonction des conditions de stockage calendaire.

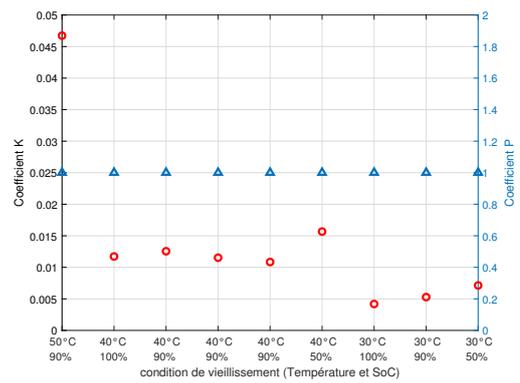
Puisque les coefficients ne présentent pas de liens évidents entre eux, une extrapolation est donc impossible ici car aucune loi simple ne semble pouvoir modéliser les valeurs de ces coefficients selon la température ou l'état de charge.

Afin de pallier ce problème, une nouvelle loi a été utilisée pour simuler le vieillissement de ces cellules. Il s'agit d'une loi linéaire. Cette loi a été retenue car elle permet d'approximer la loi précédemment retenue $Q(t) = Q_0 - K \cdot t^P$ pour un temps faible. Or, puisque nous n'arrivons pas à déterminer des coefficients exploitables sur l'ensemble des points, nous supposons que l'évolution des cellules ou le faible nombre de test ne permet pas encore de déterminer ces coefficients de façon correcte. En utilisant cette loi,

4 Application à un cas d'étude ferroviaire : pronostic de durée de vie



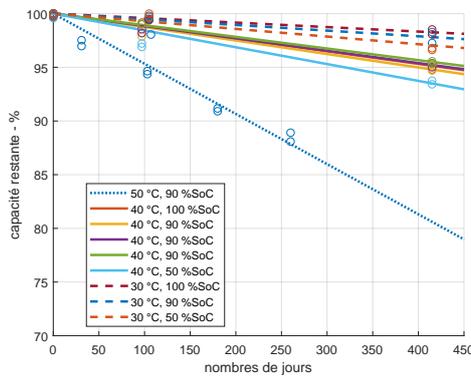
(a) Valeurs de coefficients modélisant le vieillissement des cellules de type A selon les conditions de stockage calendaire.



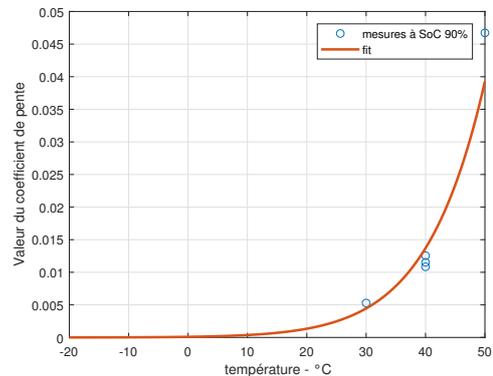
(b) Valeurs de coefficients modélisant le vieillissement des cellules de type A selon les conditions de stockage calendaire, pour une estimation linéaire du vieillissement. Les coefficients P sont donc forcés à 1.

FIGURE 4.9 – Coefficients K et P de la batterie A dans le cas d'une estimation non contrainte et dans le cas d'une estimation linéaire des dégradations.

les nouvelles simulations et les coefficients associés sont présentés sur les figures 4.9b et 4.10a



(a) Simulation des dégradations avec une loi linéaire pour les batteries A.



(b) Représentation des coefficients de pente de la modélisation du vieillissement des batteries A par une loi linéaire, et estimation de ces coefficients par une loi d'Arrhenius.

FIGURE 4.10 – Simulation des dégradations par une loi linéaire pour les batteries A et loi d'Arrhenius estimée associée à la pente de ces simulations.

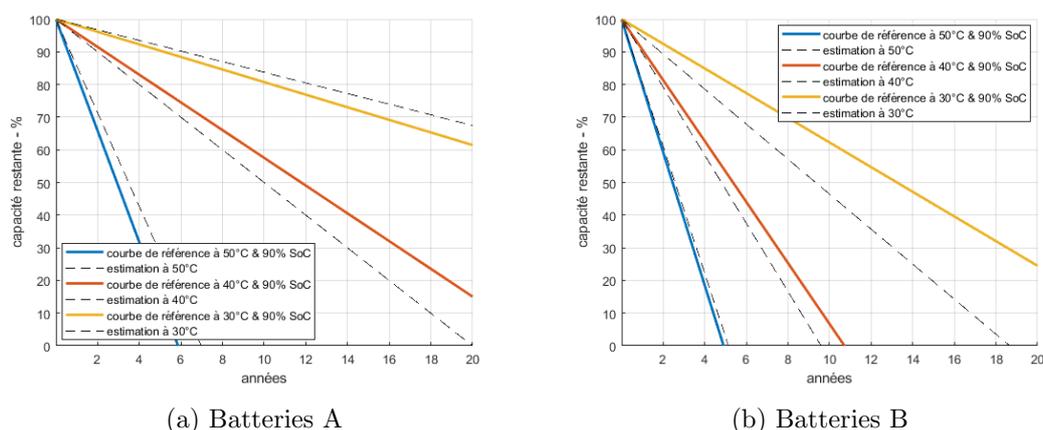
Nous observons sur la figure 4.9b une bien meilleure séparation des coefficients selon la température, et également un peu selon l'état de charge. Nous ne retiendrons ici que l'influence de la température et nous allons chercher à modéliser ces variations par une loi d'Arrhenius, tout comme pour la batterie B. Le fit de ces coefficients en fonction de

la température est présenté sur la figure 4.10b.

Cette loi exponentielle permet de représenter ces nouveaux coefficients de la loi linéaire et nous allons donc exploiter cette loi pour déterminer un coefficient de pente linéaire pour les cellules de type A lorsqu'elles sont soumises à des températures inférieures à 20°C.

Validation de l'extrapolation

Les figures 4.11a et 4.11b présentent les dégradations obtenues par le fit d'une loi linéaire sur nos mesures dont la pente suit une loi d'Arrhenius. Une meilleure simulation est observée pour les batteries B avec une erreur de 2 points de capacité restante au maximum. Les résultats pour l batteries A présentent des erreurs plus importantes, jusque 16 points pour les simulations à 50°C du fait d'une différence de pente qui entraîne des écarts bien plus grand qu'à 30°C. Cependant puisque ce sont des températures faibles qui sont amenées à être extrapolées en vieillissement, cette erreur à haute température n'est pas jugée trop pénalisante.



(a) Batteries A

(b) Batteries B

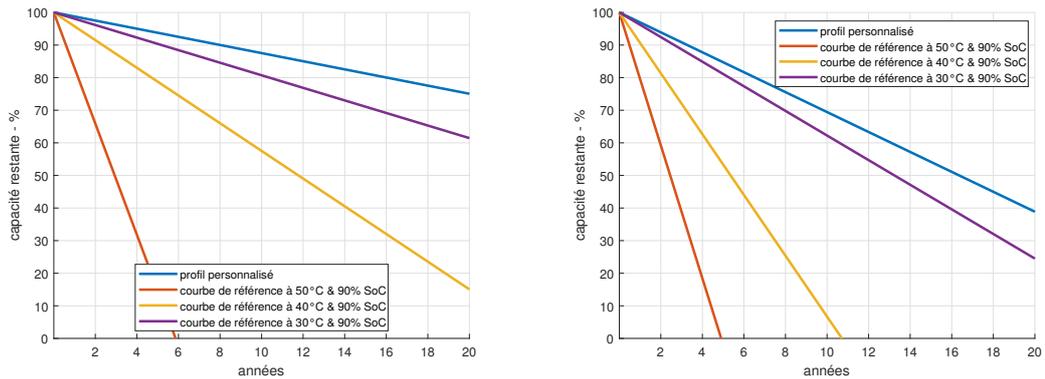
FIGURE 4.11 – Validation de l'estimation des dégradations par un coefficient de pente qui dépend uniquement de la température pour les batteries A et B.

4.3 Estimation de la durée de vie

Dans les conditions d'état de charge et de température considérées, voici nos estimations de dégradation de la capacité de la batterie, et sa durée de vie. Une batterie sera considérée à la fin de sa vie lorsque sa capacité aura baissé de 20%. Certains constructeurs préconisent 40%, et nous avons donc également estimé la durée nécessaire pour atteindre ce seuil. Les estimations des dégradations sont présentées dans les figures 4.12a et 4.12b. Enfin la table 4.2 présente les durées de vie obtenues selon les batteries considérées.

La durée de vie attendue pour une application ferroviaire est de l'ordre de 10 ans. Dans ces conditions, un prolongement de la vie de la batterie jusqu'à une perte de

4 Application à un cas d'étude ferroviaire : pronostic de durée de vie



- (a) Durée de vie estimée pour le profil SoC-T spécifié et la batterie constituée de cellules de type A. (b) Durée de vie estimée pour le profil SoC-T spécifié et la batterie constituée de cellules de type B.

FIGURE 4.12 – Estimation des durées de vie dans les conditions de référence pour les batteries A et B.

| Batterie | Durée de vie à -20% | Durée de vie à -40% |
|-----------------------------------|---------------------|---------------------|
| Batterie A, scénario de référence | 16 ans | 32 ans |
| Batterie B, scénario de référence | 6,55 ans | 13,1 ans |

TABLE 4.2 – Durées de vie estimées des batteries dans cette utilisation ferroviaire.

capacité de 40% semble nécessaire avec la batterie B, alors que la batterie A remplit ce critère pour une perte de capacité limitée à 20% de sa capacité initiale.

Résultats concernant les batteries de type C

Au vu des faibles dégradations observées pour les batteries de type C, nous n'avons pas pu mener le même raisonnement que pour la batterie B. Si les dégradations observées à 50°C laissent penser que la perte de capacité est une fonction linéaire du temps, les cellules stockées à 40°C et 30°C ne présentent pas de données exploitables pour estimer une éventuelle loi d'Arrhenius. L'évolution de la capacité des cellules stockées à 50°C est rappelée en figure 4.13. En extrapolant la perte de capacité des cellules stockées à 50°C, nous estimons que ces cellules auront perdu 20% de leur capacité après 7,4 années.

Au vu des évolutions de la loi d'Arrhenius pour les autres types de cellules en fonction de la température, une température de moins de 30°C semble très peu susceptible d'entraîner des dégradations sévères, voire observables en embarqué, sur cette technologie. Cette cellule est donc un excellent choix pour toute application stationnaire avec peu de cycles, ce qui se rapproche des conditions de vieillissement de cette étude. Pour une application embarquée, il serait étonnant d'observer des dégradations plus sévères sur cette technologie que sur les technologies A et B de par son remarquable comportement en vieillissement calendaire, ce qui en fait également une excellente candidate.

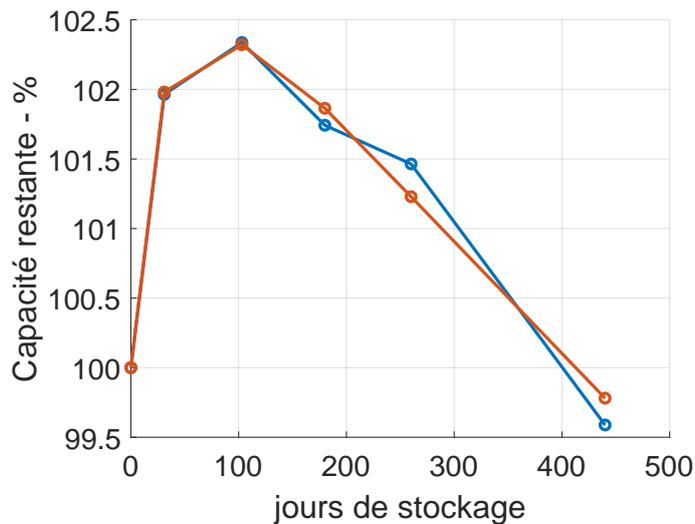


FIGURE 4.13 – Évolution de la perte de capacité des cellules de type C stockées à 50°C.

Variabilité des paramètres influant sur la durée de vie

Les résultats présentés dans cette section ont pour hypothèse un train dans un usage où tous les paramètres (température, état de charge) suivent des hypothèses et sont définis par celles-ci. Dans la réalité, il existe des variations d'état de charge qui pourraient être conséquentes, de part des événements non prévus, des accidents, des erreurs humaines. Nous proposons d'étudier l'influence d'un état de charge non contrôlé sur le vieillissement des batteries en comparant ce qu'il se passe entre l'état de charge optimal et l'état de charge le plus défavorable.

Enfin, la différence de deux stratégies de refroidissement, à savoir un refroidissement à eau et un refroidissement à air, sur la durée de vie d'un pack est elle aussi estimée, en supposant que la même quantité d'énergie est embarquée.

4.3.1 Étude de l'état de charge lors des périodes de repos sur le vieillissement

Dans la partie précédente, l'état de charge de la batterie était de 90% pendant les périodes de maintenance. Nous nous demandons quel impact peut avoir un état de charge non contrôlé et qui prendrait une valeur dégradante, sur la durée de vie totale du pack batterie. Pour les batteries que nous avons étudiées, l'état de charge qui semble le plus dégradant est de 50%. Nous faisons donc une nouvelle simulation dans laquelle cet état de charge serait présent 95 jours par an. Cela peut correspondre à une extinction tardive des systèmes auxiliaires alors que le train avait le pantographe baissé par exemple. La température quant à elle est la même que dans la simulation précédente.

4 Application à un cas d'étude ferroviaire : pronostic de durée de vie

Afin de simuler ce scénario, nous reprenons la loi d'Arrhenius qui avait été estimée dans la section précédente, et nous faisons l'hypothèse que l'effet de la température et du SoC ne sont pas corrélés. Ainsi pour un SoC différents de celui pour lequel la loi d'Arrhenius a été estimée, à savoir 90%, nous avons

$$\text{Capacité perdue}(T, \text{SoC}) = K_{\text{arrhenius}}(T) \cdot K_{\text{SoC}}(\text{SoC}) \cdot \text{nombre de jour}^1 \quad (4.2)$$

La valeur du coefficient K_{SoC} est déterminé avec les paramètres K précédemment déterminés (figures 4.9b et 4.8a). Pour un passage de 90% de SoC à 50% de SoC, cela amène à un coefficient de 1.35 pour la batterie A et un coefficient de 1.07 pour la batterie B.

Dans ce cas, nous obtenons le profil de dégradation présenté sur les figures 4.14a et 4.14b.

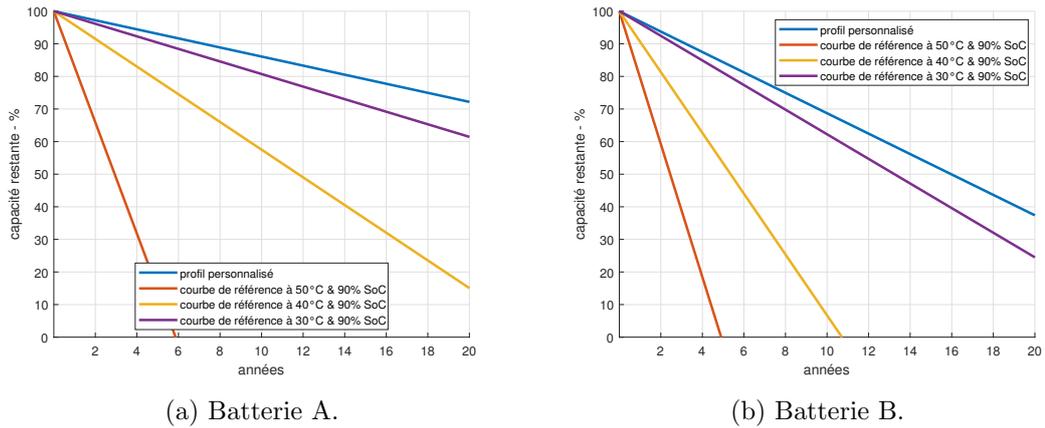


FIGURE 4.14 – Estimation des durées de vie pour un SoC défavorable en période de maintenance pour les batteries A et B.

Dans le cas de la batterie B, le temps d'exploitation varie peu en nombre de mois, passant de 13,1 ans à 12,8 ans, ce qui correspond à une diminution du temps d'exploitation de 2,3%. Dans le cas de la batterie A par contre, nous obtenons une diminution du temps d'exploitation de 3,25 ans. Cela correspond à une perte de 10% du temps d'exploitation des batteries. Il est donc indispensable pour ces cellules de bien contrôler l'état de charge lors des périodes de maintenance. En effet, sur un modèle économique où les batteries sont changées tous les 10 ans, avec 3 renouvellements sur l'ensemble de la vie du matériel roulant (40 ans), une perte de 10% de la durée de vie peut amener un quatrième renouvellement de batteries, ce qui entraîne un surcoût important lié à une mauvaise gestion.

4.3.2 Comparaison de deux stratégies de refroidissement : le cas du Japon

Nous proposons, tout comme l'étude d'un état de charge non contrôlé, d'étudier ici l'impact d'une température qui est variable. L'origine de cette idée provient de la différence des systèmes de refroidissement à air et de refroidissement liquide. Au Japon, tous les packs de batteries sont refroidis à l'air (système 1). Cela limite les puissances maximales de la batterie pour limiter la chauffe, ce qui conduit à surdimensionner les packs de batteries. Ce système est-il plus performant pour la vie de la batterie qu'un système à refroidissement liquide (système 2)? Nous considérons pour ce choix de refroidissement les hypothèses présentées dans la section suivante :

Définition des deux profils de température

Le système 2 permet d'avoir des batteries dont la température est, au repos, autour des 20°C. Lors de l'utilisation le système de refroidissement à eau permet de maintenir une température de 30°C en évacuant les calories. La température retenue sera celle utilisée dans le scénario de référence.

En utilisant le système à air, les batteries sont à température ambiante lors des phases de repos, et chauffent lors des phases d'utilisation. Nous supposons donc que les batteries sont à température ambiante la nuit et qu'elles sont à une température de 20°C supérieure à la température ambiante en utilisation. Sur une journée type nous considérons donc 8h hors service commercial la nuit, à température basse, 8h de service commercial de jour, à température haute et 8h de service commercial à température moyenne.

La modélisation que nous utilisons a pour précision la journée. Afin de modéliser ce comportement, nous divisons les 365 jours de l'année en :

- 122 jours de « nuits hors service commercial » avec une température ambiante égale à la température minimale moyenne sur les 40 dernières années à Bordeaux ;
- 122 jours de « services commercial en journée » avec une température ambiante égale à la température maximale moyenne sur les quarante dernières années ;
- 121 jours de « service commercial à température moyenne », avec une température ambiante égale à la moyenne des températures sur les 40 dernières années.

Ces périodes sont ensuite réparties sur les mois de l'année, chaque mois possède ainsi une dizaine de jours de chacune de ces périodes. Cela permet d'obtenir une variation de la température qui représente une température d'un pack de batteries avec un refroidissement à air. Quant aux périodes de maintenance, celle de niveau 2 qui dure 30 jours sera attribuée au mois de mai, et les neuf périodes de 7 jours seront attribuées aux mois de juin à février. Mars et avril sont donc les seuls mois sans maintenance. Pendant les maintenances, la température des batteries est égale à la température ambiante.

Finalement, la figure 4.15a présente la courbe de température retenue pour cette étude, et la figure 4.15b l'histogramme de ce profil.

4 Application à un cas d'étude ferroviaire : pronostic de durée de vie

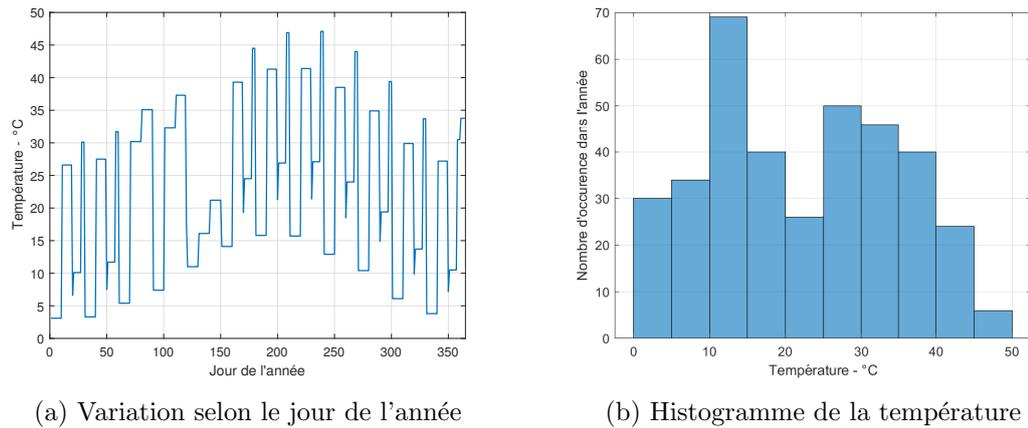


FIGURE 4.15 – Représentation de la température retenue pour l'étude d'un système de refroidissement à air.

Viellissement en température extrapolée

Une fois les deux paramètres de pentes extrapolés pour des températures plus faibles, nous simulons un vieillissement sur le profil de température présenté en figure 4.15a. Les résultats sont présentés sur les figures 4.16a et 4.16b.

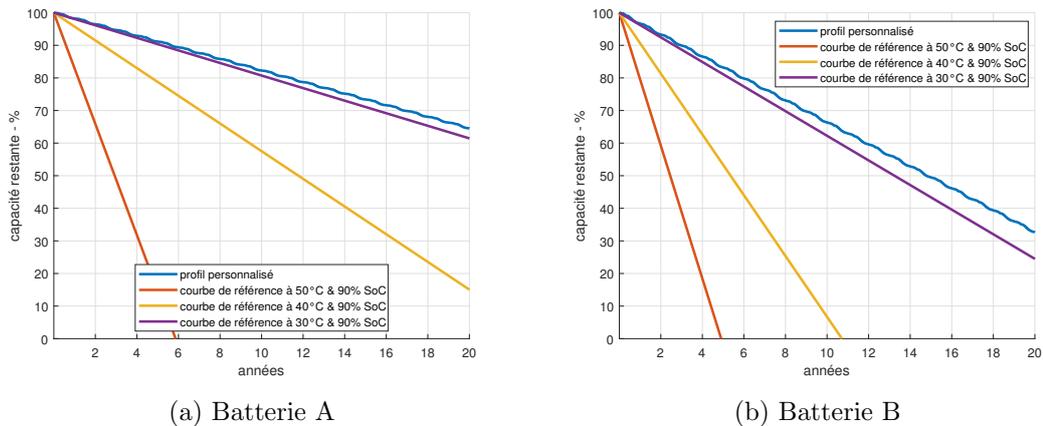


FIGURE 4.16 – Simulation de l'évolution de la capacité des batteries type A pour le profil de température d'un refroidissement à air, pour les batteries A et B.

La durée de vie des batteries à -20% de capacité est alors de 11,45 et de 5,9 années pour les batteries A et B. Dans le cas d'un refroidissement classique, nous avons 13,1 et 6,55 années. Les durées de vie sont donc plus avantageuses dans le cas du système 2, c'est à dire un refroidissement liquide avec enveloppe thermique.

Notons cependant que ces résultats sont soumis à une hypothèse forte qui est la différence de température entre l'air ambiant et les batteries dans le cas d'un refroidissement à air. Notre loi de dégradation étant exponentielle, cela pénalise très lourdement

les hautes températures. Une hypothèse différente amène à des résultats très différents, comme le montre la table 4.3.

| Différence de température | 10°C | 15°C | 20°C | 25°C |
|-------------------------------|------|------|-------|------|
| Durée de vie de la batterie A | 28,7 | 18,3 | 11,45 | 6,8 |
| Durée de vie de la batterie B | 11,6 | 8,5 | 5,9 | 4,2 |

TABLE 4.3 – Durées de vie estimées des batteries pour un refroidissement à l’air selon la différence de température entre air ambiant et température des batteries.

Ainsi, si les températures hautes pénalisent fortement la durée de vie, une température plus faible l’augmente de manière exponentielle. Au contraire, à cause de l’enveloppe thermique, le système 2 ne permet pas de refroidissement à faible température qui limite le vieillissement la nuit ou en hiver. Cela entraîne une dégradation plus rapide sur une année complète.

En termes de vieillissement calendaire uniquement, la solution la plus adaptée serait donc, en été, d’exploiter l’enveloppe thermique et le refroidissement liquide afin de limiter un maximum l’échauffement. En hiver, de laisser les batteries en free-cooling sans enveloppe thermique de manière à éviter que celle-ci ne freine le refroidissement des cellules.

Quelques remarques complémentaires L’étude présentée ici ne considère que le vieillissement calendaire. L’impact d’une température faible du pack de batterie, ce qui augmente la résistance électrique de celui-ci, sur son utilisation n’est pas modélisé. De même, le profil de température retenu dans cette étude est l’élément critique qui vient donner ces résultats. Notre modèle est une somme de dégradations journalières tout au long de la vie de la batterie. Ainsi une répartition des températures différentes de celle de la figure 4.15b qui présentais le profil de température retenu donnera des résultats différents.

Le résultat de cette étude apporte des éléments en faveur d’un système de refroidissement qui permet principalement d’apporter une température moyenne quotidienne qui est faible, même si cela entraîne une plus grande variabilité de la température.

4.3.3 Conclusion

L’étude des circulations hebdomadaire d’un matériel roulant sur les lignes Bordeaux - Le Verdon et Bordeaux - Mont-de-Marsan a permis de déterminer l’usage d’une batterie associée à ce matériel roulant. À partir d’hypothèses de consommation, de recharge, et d’électrification du segment Blanquefort – Le Verdon, nous avons pu déterminer un état de charge de la batterie selon la journée. Le vieillissement d’une batterie étant dû d’une part à ses conditions de « stockage », ce que l’on appelle le vieillissement calendaire, et d’autre part à son utilisation, cette étude s’est concentrée sur la caractérisation du

4 Application à un cas d'étude ferroviaire : pronostic de durée de vie

vieillessement calendaire.

Des données issues de la campagne de vieillissement effectuée dans la cadre de cette thèse ont permis d'estimer des courbes de dégradation pour deux batteries, dans des conditions de température et d'états de charge variées. Pour cette étude, l'hypothèse d'une température maximale de 30°C pour les batteries a été justifiée par l'utilisation d'un système de refroidissement à eau. Dans ces conditions de température, deux scénarios de recharge sont comparés : une recharge dès que possible et une recharge avant le départ. Ces deux scénarios amènent un état de charge moyen très différent. Les résultats sont favorables à l'utilisation d'un pack composé de batteries A, qui peut être utilisé plus de 10 ans avant de perdre 20% de sa capacité, quand les batteries B semblent perdre ce pourcentage en seulement 6 ans et demi.

Par la suite, nous avons montré en quoi le contrôle de l'état de charge lors des phases de maintenance peut apporter un réel gain en termes de durée de vie de batterie. Ce sont 2 à 10% de durée de vie en plus qui sont attendus, ce qui peut radicalement changer l'approche économique d'un matériel roulant embarquant des batteries en évitant un renouvellement des cellules.

Enfin, nous avons comparé deux systèmes de refroidissement, à air et à eau avec enveloppe thermique, afin de connaître le plus efficace vis-à-vis de la préservation de la capacité de la batterie. Les résultats sont en faveur d'un refroidissement à eau, qui permet de limiter les températures élevées. Cela impacte significativement la répartition de la température du pack pendant sa vie, limitant ainsi les durées prolongées à températures élevées à modérées. La meilleure solution de refroidissement serait de tirer parti des avantages de chaque méthode : limiter la chauffe en utilisation avec un refroidissement à eau et profiter des températures froides la nuit dès que possible pour refroidir à moindres coûts sans l'enveloppe thermique.

Cette étude a été réalisée à partir de données de Clément Depature, avec l'aide de Ignacio Riezu, je les remercie pour ces informations.

Conclusion générale

L'objectif de cette étude est de proposer une méthode de suivi des batteries lithium embarquées dans un usage ferroviaire. Une des problématiques sous-jacentes est d'obtenir des protocoles applicables sur un pack de cellules, étant donné les puissances en jeu dans ce domaine.

En se basant sur les phénomènes physiques ayant lieu dans une cellule, et en adoptant le point de vue d'une nécessaire hétérogénéité dans un pack, nous avons proposé un circuit électrique équivalent hétérogène. Le fonctionnement de ce modèle a été étudié et nous avons montré en quoi cette représentation permet d'obtenir des résultats théoriques en accord avec nos mesures expérimentales, même à l'échelle d'une cellule. Ceci est d'autant plus marqué pour certaines chimies, dont l'OCV est plus plat, ce qui est favorable à un comportement hétérogène.

Ce modèle se basant sur les phénomènes physiques afin de pouvoir l'utiliser comme outil de diagnostic, il est nécessaire de les modéliser séparément. Leurs caractérisations ainsi que leurs dépendances en température et en courant ont été réalisées grâce à deux méthodes de mesures qui sont une EIS et un GITT. La méthode de caractérisation des cellules par GITT a été améliorée en tenant compte du comportement hétérogène, particulièrement à travers la notion d'OCV équivalent. Cela a permis une bonne caractérisation des dynamiques des chimies dont l'OCV est fortement non-linéaire, avec une caractérisation de la diffusion qui est désormais satisfaisante. Cette méthode permet également de réaliser de meilleurs modèles homogènes.

Afin de réaliser un modèle hétérogène à partir d'un modèle homogène, ce dernier a été décomposé en grappes et une distribution de résistances internes (DRI) a été définie. Plusieurs approches ont été comparées et l'une d'elle a été choisie pour sa fiabilité, sa pertinence physique et sa capacité à détecter des DRI "anormales" qui pourraient être le signe de dégradations locales d'une cellule ou d'un pack batterie. Cette méthode a été validée expérimentalement sur une large plage de fonctionnement. Cela nous permet de conclure que la DRI déterminée est une bonne image des propriétés internes de la cellule.

L'évolution de cette DRI peut donc être reliée à l'évolution des propriétés internes de la cellule, qui devrait permettre de faire un diagnostic de celle-ci. Afin de valider cette hypothèse, une campagne de vieillissement portant sur 52 cellules nous a permis d'obtenir des cellules dégradées. Des tables d'estimation du vieillissement ont également été réalisées afin de pouvoir faire de la prédiction de durée de vie en fonction de la température des packs de cellules.

Les résultats portant sur un pack constitué de deux cellules : une neuve et une vieillie, montrent qu'il est possible de discriminer la cellule vieillie en se basant sur la

Conclusion générale

DRI du pack. Celle-ci peut être décomposée en deux DRI qui se rapprochent de celles associées aux cellules testées seules. L'outil développé permet donc une estimation des DRI de chaque cellule en se basant sur les signaux d'un pack. Cette discrimination se fait cependant avec de nombreux pré requis qui sont la connaissance des capacités des cellules, ainsi que de leurs OCV respectifs. Cette étude a également montré qu'il est nécessaire d'avoir un modèle homogène bien caractérisé, car les lacunes de celui-ci se répercutent sur le modèle hétérogène et sur la détermination de la DRI.

Cette méthode permet de réaliser un diagnostic sur la résistance. Nous avons également montré en quoi l'application d'une méthode déjà existante, à savoir l'étude des ICA, permet également de réaliser un diagnostic en capacité, et ceci en se basant sur des signaux issus d'une plage de SoC restreinte. Cette étude peut se faire à l'échelle d'une cellule ou d'un pack, et de manière simplifiée en se basant sur les histogrammes des tensions mesurées.

Les résultats obtenus sont encourageants en ce qui concerne leur application en laboratoire. Cependant, pour une application en contexte industriel, et d'autant plus pour le domaine ferroviaire, l'application de cette méthode ne nous semble pas exploitable. Premièrement, les prérequis nécessaires à l'exploitation de ce modèle sont trop contraignants : connaissance des OCV et capacité de chaque cellule du pack. Or c'est pour se passer de ces mesures que ce modèle a été étudié dans un but de diagnostic. Deuxièmement, la discrimination des paramètres et la caractérisation de leurs dépendances nécessitent des tests à l'échelle de la cellule, ce qui est difficile pour SNCF qui possède des packs de cellules avec un besoin d'exploitation. À ce jour l'exploitation d'un modèle hétérogène dans un but de diagnostic, pour un industriel amené à travailler avec plusieurs chimies différentes n'est donc pas envisageable.

Des études supplémentaires pourraient permettre de dépasser ces verrous. Au niveau de la détermination des paramètres, la méthode de caractérisation du phénomène de diffusion offre une meilleure précision, ce qui pourrait constituer la base de travaux visant à une caractérisation des diffusions solides et liquides.

Également au niveau des paramètres de grappe, la séparation des contributions de chaque électrode peut permettre une caractérisation plus fine de l'hétérogénéité. Cela devrait amener à des meilleures estimations des tensions simulées puisque chaque électrode pourrait fonctionner de manière hétérogène selon son propre OCP. De plus la séparation des électrodes pourrait permettre de mettre à jour la forme de l'OCV grâce à un recalage des OCP au cours de la vie de la cellule, ce qui lèverait un des verrous d'application.

Au niveau du modèle hétérogène, la forme des circuits de grappe est simple mais a été suffisante pour mener une étude intéressante. L'attribution à chaque grappe d'une capacité variable pour arriver à une optimisation d'un couple résistance-capacité nous semble avoir un fort potentiel. D'autant qu'une mesure d'ICA peut permettre d'estimer la perte de capacité et donc contraindre l'optimisation pour arriver à une capacité totale en accord avec une mesure, levant ainsi un second verrou d'application.

6 Annexes

Annexe 2 : Dégradations des batteries lithium-ion

Cette annexe sera divisée en trois sous sections qui visent à bien séparer les facteurs externes qui influent sur le vieillissement et les dégradations des batteries, les phénomènes microscopiques qui dégradent la cellule, et les conséquences macroscopiques de ceux-ci. Nous commencerons par le niveau microscopique avant de remonter vers une vue macroscopique de la cellule, qui est celle qui est adoptée dans cette thèse.

Phénomènes dégradants et effets microscopiques

On retrouve dans la littérature de nombreux articles et revues qui traitent du sujet des dégradations ayant lieux dans une cellule, cependant la revue de Vetter et al. [Vetter 05] et dans une moindre mesure celle de Broussely et al. [Broussely 05] sont largement citées dans la communauté et sont riches de renseignements.

Les conséquences du vieillissement, perte de capacité et augmentation de résistance, qui seront expliquées ultérieurement, ont pour cause une multitude de phénomènes différents, d'origines diverses et interagissant entre eux. La suite de cette sous-section présente une liste des phénomènes de dégradation, qui sont régulièrement identifiés comme les principaux.

Formation et croissance de la SEI

La SEI est une couche de passivation qui se crée autour des particules de l'électrode négative de graphite. Celle-ci est nécessaire au fonctionnement de l'électrode en empêchant la libération des ions lithium insérés dans les plans de carbone lors des relaxation et en servant de couche de protection de l'électrode vis-a-vis de l'électrolyte. L'origine de cette couche se trouve dans l'instabilité de l'électrolyte au contact de l'électrode de carbone qui possède un potentiel faible. Ce sont des réactions chimiques de réduction, qui apparaissent à l'interface électrolyte/électrode, qui contribuent à la formation et la croissance de cette couche de passivation en consommant du lithium. Elle protège ensuite l'électrode de carbone tout en étant perméable aux ions lithium. Au cours du fonctionnement de la batterie, cette couche évolue :

- Elle peut se fissurer, notamment à cause du changement de volume de l'électrode négative lors de la charge de la batterie, de l'ordre de 10% [Vetter 05] et se dissoudre dans l'électrolyte.
- Une température élevée contribue au développement de la SEI en augmentant la vitesse de réaction de la formation de celle-ci.
- La corrosion des collecteurs de courant de l'électrode positive à haut SoC et température produit des cations métalliques qui vont catalyser la réaction de formation de la SEI [Eduardo 17, Do 10].

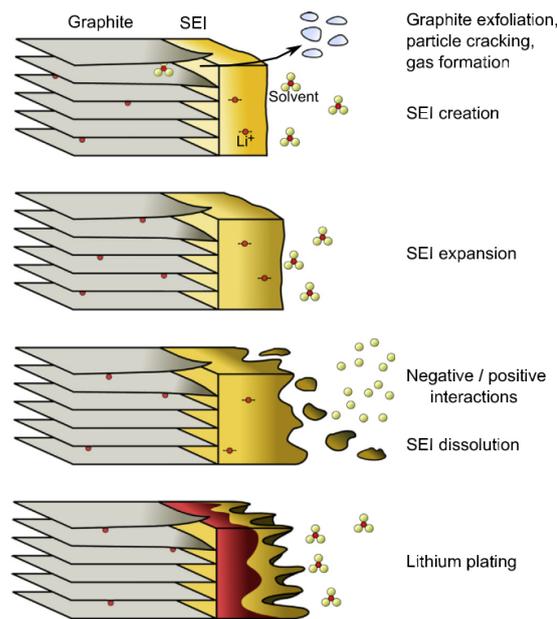


FIGURE 6.1 – Formation et évolutions possibles de la SEI.
Issue de [Barré 13]

La figure 6.1 permet d’avoir un aperçu des interactions entre cette couche et son environnement. D’autres phénomènes apparaissant sur la figure sont expliqués dans les parties suivantes, notamment l’exfoliation du graphite et le lithium plating.

La croissance de la SEI dépend de l’état de charge d’après Lawder et al. [Lawder 14] avec une croissance plus grande aux forts états de charge, soit des potentiels élevés, ce qui corrobore les observations de Do concernant la libération de cations métalliques à potentiels élevés. Certains auteurs considèrent que la croissance de la SEI est également inversement proportionnelle à son épaisseur, ce qui conduit à une croissance en forme de racine carrée du temps dans le cas d’un vieillissement calendaire [Ecker 14, Matsushima 09], et une perte de capacité associée qui suit cette tendance. Cependant d’autres conséquences existent, notamment l’obstruction de pores de l’électrode négative en carbone, ce qui réduit sa capacité et augmente la résistance car la SEI n’est pas conductrice, ce qui peut limiter la densité de courant en surface de l’électrode. Les cinétiques de diffusion sont elles aussi réduites de par ce milieu parasite, ce qui peut amener à un dépôt de lithium métal sur l’électrode [Yang 17].

Dépôt de lithium métal

Le dépôt de lithium métal, aussi appelé *lithium plating*, survient lorsque le potentiel de l’électrode négative à l’interface électrode/électrolyte passe sous le potentiel du couple $\text{Li}^+/\text{Li}_{\text{métal}}$ qui est généralement considéré comme le potentiel de référence (0V) dans l’étude des batteries lithium. Le potentiel de l’électrode graphite est présenté en figure 6.2. Ce phénomène ne peut se produire qu’en charge, lorsque le courant amène une

surtension négative au niveau de l'électrode négative. On observe alors du lithium qui, au lieu de s'insérer dans la négative, se dépose sous forme métallique en surface de celle-ci. Les conditions favorisant cette apparition sont multiples :

- Une température négative car cela augmente la résistance apparente et donc la surtension associées, et également pourrait limiter la diffusion du lithium et abaisser le potentiel de la négative localement par accumulation de lithium inséré.
- Un courant de recharge fort ce qui augmente la surtension liée au courant, diminuant d'autant le potentiel vu par les ions lithium.
- Un fort état de lithiation de l'électrode négative qui rapproche de la zone de potentiel faible par rapport au Li^+/Li .

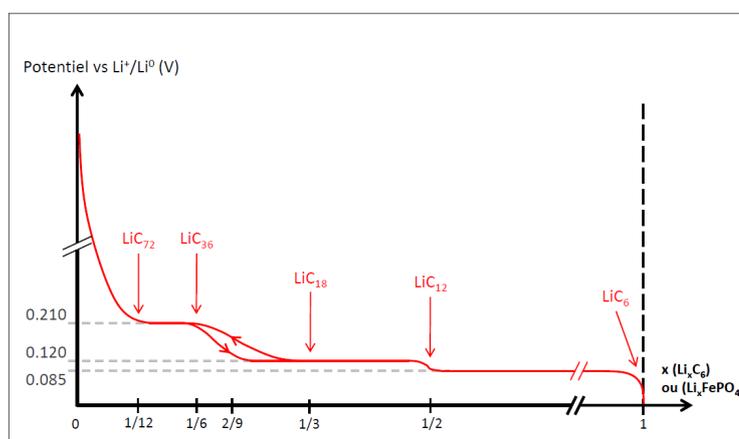


FIGURE 6.2 – Potentiel de l'électrode de graphite par rapport au potentiel du couple Li^+/Li .

Issue de [Damay 15b]

Si ces phénomènes favorisent l'apparition de plating, notons qu'Anseán et al. [Anseán 17] ont montré que le lithium plating peut survenir dans des conditions normales d'utilisation pour une capacité d'électrode négative inférieure à celle de la positive. En effet si l'électrode négative est complètement lithiée, mais que des ions lithium provenant de la positive se présentent, ils n'ont d'autre choix que de se déposer sous forme métallique, l'électrode négative ne pouvant pas accepter plus d'atome de lithium. Ce cas reste cependant théorique, d'une part car la perte de lithium cyclable via la SEI et d'autres phénomènes limitent ceci en gardant une quantité de lithium inférieure à la capacité de l'électrode négative, d'autre part car par construction l'électrode négative est toujours en excès par rapport à celle de la positive afin d'éviter cette situation.

Considéré irréversible lors des premières études à ce sujet, Zinth et al. [Zinth 14] ont montré que le dépôt pouvait en partie se résorber sous condition d'un temps de relaxation après la charge/décharge dans laquelle le dépôt de lithium a eu lieu. D'autres auteurs arrivent également à cette conclusion [Anseán 17, Petzl 14] et ont montré que la quantité réversible peut être déterminée par des mesures lors de la relaxation.

Le plating entraîne, outre une perte de lithium, la formation de dendrites. Ce sont des zones où le lithium se dépose de manière préférentielle, ce qui résulte en la création de petites stalagmites de lithium qui peuvent perforer le séparateur. Cela provoque des micro courts-circuits à travers le séparateur, ce qui consomme la dendrite, mais peut mener à la détérioration sévère du séparateur et augmenter le risque de court circuit interne et d'emballage thermique. Ce phénomène est donc à surveiller particulièrement car c'est celui qui présente le plus de risques pour l'intégrité de la batterie.

Changement structurel des matériaux

Au cours des réactions aux électrodes, il peut arriver que celles-ci subissent des changements de structures. On trouve notamment des changements de composition chimique avec, par exemple, des désordres structurels où un ion de la matrice d'insertion de l'électrode prend la place d'un ion de lithium, comme sur la figure 6.3. Cela peut entraîner un changement de phase de l'électrode mais aussi des fissures dans l'électrode. Celles-ci augmentent la surface utilisable pour la réaction, mais peuvent amener à une isolation d'une partie de l'électrode, ce qui vient d'une part contrebalancer cette augmentation de surface utile, mais diminue aussi la capacité de l'électrode.

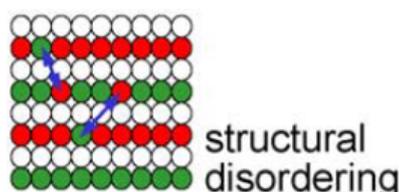


FIGURE 6.3 – mécanisme de base du désordre structurel.
Issue de [Vetter 05]

On peut aussi noter un changement de volume des électrodes avec le remplissage de celle-ci par les atomes de lithium. Ce changement de volume du matériau d'insertion et du liant mécanique peut mener à une perte de contact entre les particules actives ce qui fait perdre de la capacité à l'électrode. Si l'électrode est constituée de carbone, comme évoqué précédemment, une influence sur la SEI est à prévoir.

Ces changements structurels sont favorisés par un état de charge faible, par un nombre de cycles important et par une profondeur de décharge importante [Uddin 16]

Corrosion des collecteurs de courant et des électrodes

Le collecteur de courant de l'électrode négative, en cuivre, peut se corroder dans le cas d'une surdécharge menant à un potentiel très faible à l'électrode négative de carbone [Wu 16]. Ce problème n'est vraisemblablement pas supposé arriver avec une électrode en titane qui possède un potentiel bien plus élevé. De même le collecteur en aluminium de

l'électrode positive est susceptible de se corroder à un potentiel élevé, qui peut être causé par une surcharge ou par un état de charge élevée [Vetter 05]. Ce même potentiel élevé favorise l'apparition d'ions métalliques issus de la positive (notamment le manganèse et le cobalt).

Ces deux phénomènes entraînent d'une part une diminution de la capacité de l'électrode, qui peut n'avoir qu'un impact réduit sur celle de la cellule dans un premier temps, mais qui sera dommageable par la suite. D'autre part, sous l'effet du champ électrique créé entre les électrodes, les cations métalliques vont migrer vers l'électrode négative et réagir au niveau de la SEI et entraîner une densification de celle-ci qui réduit la capacité de la cellule par consommation d'ion lithium et augmente sa résistance interne.

Oxydation de l'électrolyte

Malgré les recherches sur la stabilité de l'électrolyte, celui-ci est encore soumis à de nombreuses contraintes et interactions avec un grand nombre de composés. Notamment la présence d'eau ou d'alcool peut amener à l'acidification de l'électrolyte par réaction avec les sels de lithium, dont le plus courant est le $LiPF_6$ [Lux 12]. Des potentiels élevés au sein de la cellule ainsi que la température peuvent contribuer à amorcer ces réactions d'oxydation de l'électrolyte. Les conséquences de cette oxydation sont la création d'un film de surface à l'électrode positive et négative également, ce qui augmente encore la densité de la SEI, mais aussi l'isolation de particules et l'augmentation de la résistance globale de l'électrolyte.

Autres phénomènes de dégradation

Les phénomènes décrits précédemment sont les principaux qui entraînent des dégradations importantes. Cependant d'autres phénomènes existent. On retrouve notamment l'exfoliation du graphite, c'est à dire la séparation des plans de graphite qui deviennent inutilisables [Verma 10]. Deux explications existent à ce phénomène : la première suppose une intercalation du solvant dans le graphite lors de l'insertion de lithium, ce qui provoque un écartement des plans de graphite puis l'exfoliation, l'autre suppose des réactions locales avec un composé de l'électrolyte, le propylène de carbone (PC), qui augmentent localement la pression et dégradent le carbone. Le phénomène global dépend également de la qualité du carbone utilisé, tout comme d'autres caractéristiques tel le potentiel de celui-ci [Reynier 04].

Le liant, matière permettant l'agglomération de matière active peut également se dégrader, de même que les connexions électroniques entre matière active. Des craquelures peuvent survenir dans les collecteurs de courant par des efforts mécaniques liés aux variations de volume.

En guise de résumé général, la figure 6.4 résume l'ensemble des phénomènes ayant lieu dans une batterie.

L'ensemble de ces phénomènes ont lieu dans une cellule. Cependant il peut être intéressant de prévoir lesquels sont susceptibles d'arriver en fonction du fonctionnement

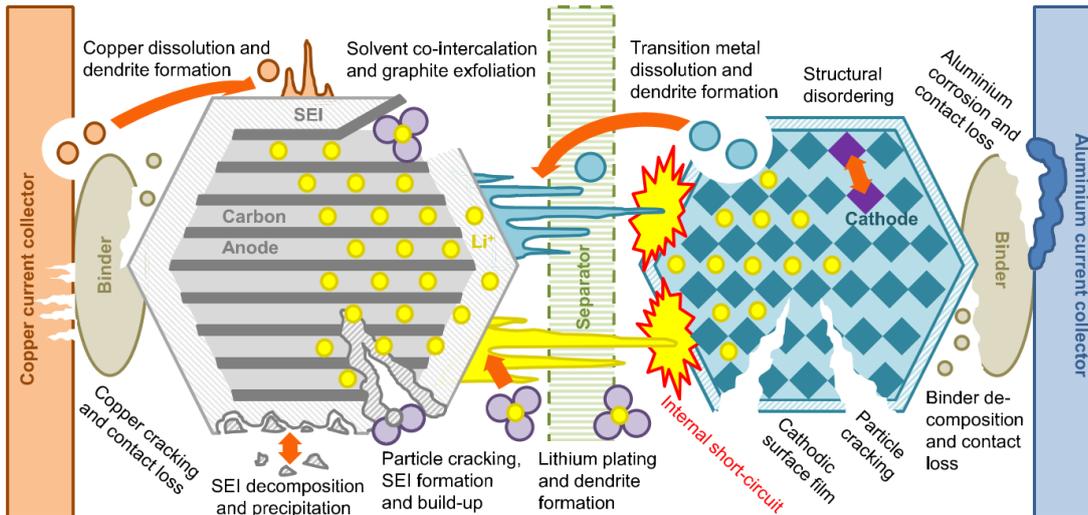


FIGURE 6.4 – Les différents mécanismes ayant lieu dans une batterie lithium-ion.
Issue de [Birkel 17]

de la cellule. Nous proposons dans la section suivante de faire un lien entre les conditions d'utilisation d'une cellule et ses dégradations. Si les phénomènes des dégradations ont été présentés dans cette partie, la suivante s'intéresse donc aux facteurs favorisant les dégradations.

Facteurs influant sur le vieillissement

Précisons tout d'abord que la chimie de la batterie influe sur son vieillissement, et les mêmes conditions n'auront pas les mêmes effets sur deux chimies différentes. La grande différence en ce sens provient de l'électrode négative, car la différence de potentiel entre graphite et titane est telle que certains phénomènes apparaissant pour le graphite sont évités pour le titane, ce qui limite fortement les dégradations. Les facteurs présentés ci-dessous sont donc généraux, et les différences liées à la chimie de la batterie seront présentées dans la partie des dégradations spécifiques 6.

On retrouve deux familles de causes de vieillissement. La première est associée à ce qu'on appelle habituellement le vieillissement "en calendaire". Ce type de vieillissement intervient en permanence et rend simplement compte de l'évolution dans le temps de la batterie. Nous appellerons "causes" les grandeurs physiques sur lesquelles l'utilisateur a une influence et qui modifient les phénomènes qui ont lieu par la suite. Les grandeurs physiques associées au vieillissement calendaire sont :

- La tension de la batterie, image de son état de charge
- La température de la batterie
- Son historique d'utilisation

Asakura et al. [Asakura 03] ont montré que les conditions de stockage d'une batterie de secours sont cruciales pour le bon vieillissement de celle-ci. Notamment une tension de maintien trop élevée dégrade fortement la batterie ce qui fait diminuer l'énergie finalement disponible de manière rapide. Des stratégies de gestion de batteries peuvent être imaginées sur la base de tests similaires, adaptés à la chimie des batteries qui sont présentes pour répondre au besoin. La température quant à elle favorise les réactions chimiques ayant lieu dans la batterie. Une loi d'Arrhenius est souvent mise en évidence pour caractériser l'influence de la température, aussi plus celle-ci est basse et plus la batterie sera préservée, pour un vieillissement calendaire [Kassem 12, Kassem 13, Grolleau 14, Stiaszny 14].

Eddahech et al. [Eddahech 15] se sont concentrés sur les disparités entre les chimies, et proposent des clefs pour comprendre les phénomènes liés au vieillissement calendaire des chimies LFP, NMC, NCA et LMO. Leurs résultats seront décrits dans la section dédiée aux dégradations spécifiques de chaque électrode.

La seconde famille des causes de vieillissement est appelée le vieillissement "en cyclage". Cette famille correspond aux causes associées à une utilisation de la batterie :

- La profondeur de décharge
- L'état de charge moyen, et donc la tension moyenne
- Le courant
- La température
- Les contraintes mécaniques exercées sur la batterie
- Son historique d'utilisation

De nombreux auteurs ont étudiés les impacts du vieillissement en cyclage et en calendaire sur de nombreuses chimies de batteries en fonction de ces paramètres [Bloom 01, Käbitz 13, Ecker 14, Schuster 16]. De plus selon le profil de la batterie, énergie ou puissance, l'impact d'un même courant relatif (1C par exemple) n'est pas le même [Dubarry 14].

Il apparaît que selon la chimie de la batterie, certains états de charge sont plus dégradants que d'autres, notamment si un changement de phase d'une électrode apparaît pendant le cyclage. L'état de charge maximal atteint peut aussi générer une dégradation non linéaire, c'est notamment le cas du NMC [Ecker 14, Käbitz 13].

Concernant la température, le même effet d'accélération des réactions chimiques parasites que pour le vieillissement calendaire contribue au vieillissement en cyclage. Cependant une température froide peut provoquer du lithium plating, et la plus grande prudence est alors de mise, notamment lors de la charge, à basse température. Friesen et al. [Friesen 16, Friesen 17] ont étudié l'impact de ces températures sur le cyclage, et ont également comparé l'impact de deux températures différentes sur les dégradations

en cyclage. Un résultat intéressant de leurs travaux est l'impact non négligeable de la réalisation à faible courant de quelques cycles en début de vie afin de créer une SEI de bonne qualité qui protégera l'électrode négative pour le reste de la vie de la cellule, comme illustré en figure 6.5.

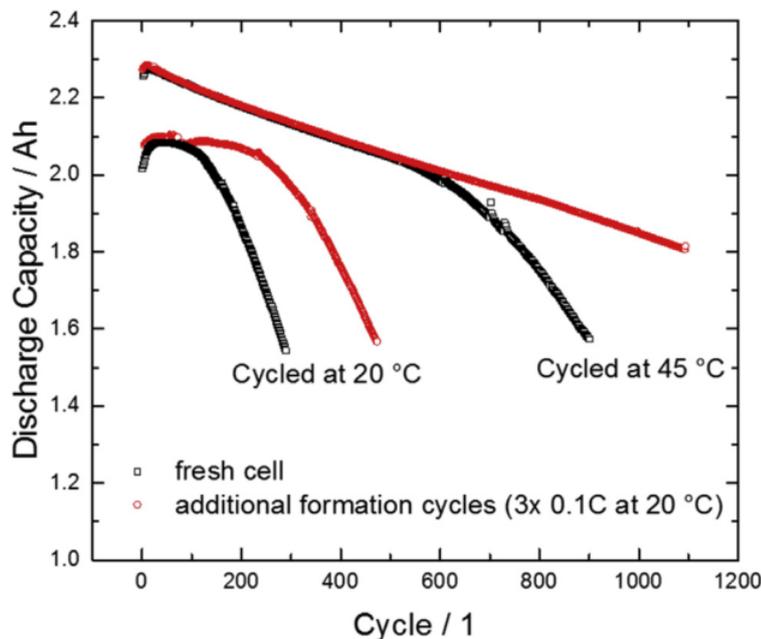


FIGURE 6.5 – Impact de cycles supplémentaires de formation de SEI à courant faible en début de vie à deux températures. Chimie NMC532.

Issue de [Friesen 17]

Waldmann et al. [Waldmann 14] ont étudié les causes principales de dégradation en fonction de la température et concluent à deux phénomènes principaux, pour la chimie hybride NMC/LMO : un dépôt de lithium métal à température inférieure à 25°C et à la croissance de la SEI à température supérieure à 25°C. Dans cette étude 25°C représente la température garantissant une dégradation minimale, avec un biais notable : les températures étudiées sont -20, -10, 0, 25, 50, 60 et 70°C. Dans ces conditions de plan d'expérience, la valeur optimale de 25°C est relative et pourrait être 15°C ou 35°C.

Les contraintes mécaniques sur la batterie peuvent également être source de dégradations accélérées, notamment là où la pression est importante, que cela soit au niveau des plis et enroulements des couches de collecteurs et séparateurs ou à cause d'une force extérieure [Bach 17, Barai 17a]. Du plating local est observé sur ces zones. Cependant une pression modérée sur la batterie permet d'éviter le gonflement de la cellule dans le cas d'un format poche. Barai et al. [Barai 17a] ont mis en évidence une diminution de la perte de capacité lorsque la cellule est sous pression (de 11 à 8,4%), mais une augmentation de la perte de puissance (de 7,5 à 18%), liée à l'augmentation de résistance interne.

Depuis au moins 2011 [Gering 11], la question de la dépendance du vieillissement à

Annexe 2 : Dégradations des batteries lithium-ion

l'usage précédent est posée. Un usage A puis un usage B ne donnerait donc pas les mêmes dégradations qu'un usage B puis un usage A. Récemment, Dubarry et al. ont publié un article en faveur de cet aspect [Dubarry 18]. Ce phénomène n'est pas encore bien étudié et son impact sur les dégradations non plus, mais l'étude de ce domaine pourrait amener à découvrir des suites d'états moins dégradantes que d'autres, ce qui peut amener à des protocoles de charge ou de décharges optimisés pour limiter les dégradations de la batterie.

La figure 6.6 propose une représentation qui permet de mieux saisir le lien entre causes, phénomènes et conséquences afin de pouvoir prévoir quels phénomènes sont à prévoir, à moduler selon la chimie des cellules.

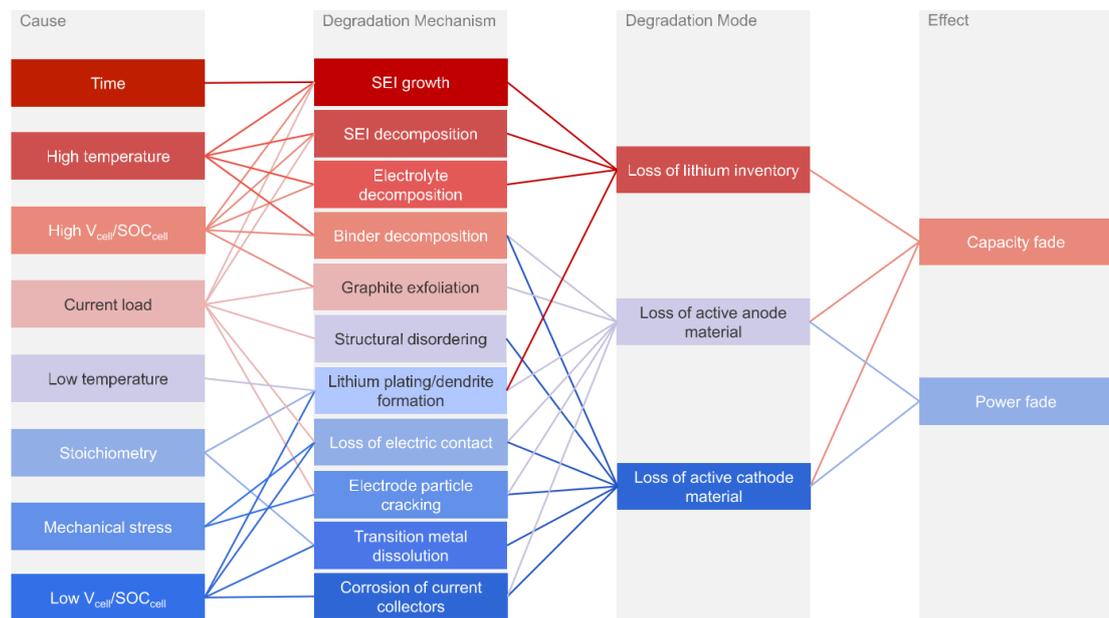


FIGURE 6.6 – Liens entre phénomènes et conséquences microscopiques et macroscopiques.

Issue de [Birkl 17]

Spécificité de chaque chimie

Afin d'avoir une meilleure vue des phénomènes de dégradation et d'obtenir des informations claires sur une chimie particulière, notamment à destination des industriels, cette section reprend pour les chimies d'électrode intéressantes SNCF les principaux phénomènes, leurs conditions d'apparition, et quelques recommandations de bonne utilisation pour limiter les dégradations.

Électrode de graphite

Avec un potentiel supérieur à celui du lithium entre 85mV et 210mV [Reynier 04] l'électrode de graphite est sujette aux phénomènes ayant lieu à de faibles potentiels, notamment des réactions de réduction de l'électrolyte, le risque de lithium plating, la décomposition du liant mécanique et la corrosion du cuivre. Elle subit aussi un changement de volume de l'ordre de 10%. Cet ensemble de phénomène rend cette électrode responsable des principales dégradations d'une batterie possédant ce type d'électrode.

La dégradation du carbone est principalement liée à la croissance de la SEI qui va consommer du lithium. Cette SEI est en réalité plus complexe qu'une seule couche avec une cause unique, car on y retrouve l'influence d'un grand nombre de phénomènes [Lewerenz 17]. Plusieurs causes sont donc à l'origine de ces dégradations. On peut tout de même remarquer une tendance globale qui donne plus d'importance à la température qu'à l'état de charge. Une température supérieure à 45°C est dégradante. Pour une température de 30°C ou moins les dégradations sont faibles. L'état de charge quant à lui possède également une influence [Lawder 14] avec une croissance plus importante à haut *SoC* qu'à bas *SoC* à cause des potentiels plus élevés présents.

Vetter et al. [Vetter 05] ont résumé l'ensemble des phénomènes et les causes associées concernant les dégradations de l'électrode en graphite. Ce travail est présenté en figure 6.7.

Si beaucoup de mécanismes sont présents sur cette électrode, elle possède en contrepartie une densité énergétique beaucoup plus élevée que sa concurrente, qui est l'électrode en oxyde de titane. Le graphite est tout de même très performant dans de bonnes conditions, et plusieurs milliers de cycles sont atteints en laboratoire avec des conditions d'utilisations contrôlées [Claude 12, Ecker 14], et même en recharge rapide [Anseán 16].

Afin de ne pas dégrader rapidement une cellule à électrode négative en carbone, nous conseillons de fixer une température limite autour de 45°C. L'état de charge quant à lui ne doit pas atteindre des valeurs trop basses de par l'excès de cette électrode par construction. Il est également très important de ne pas recharger à froid une cellule comportant cette électrode négative en carbone. Une température de 0°C à 10°C est un minimum pour ne pas risquer de dégradations en recharge nominale. Une adaptation du courant initial de charge ou une source de chaleur externe sont deux solutions qui peuvent être envisagées.

Électrode négative LTO

Svens et al. [Svens 14] ont étudié les dégradations d'une telle électrode en cyclage et en calendrier. En séparant les électrodes par des montages en pile-boutons, ils ont montré que 9200 cycles réalisés à 2,2C n'ont qu'un impact mineur sur les dégradations de l'électrode LTO, comme illustré en figure 6.8. Sur celle-ci on trouve :

Annexe 2 : Dégradations des batteries lithium-ion

| Lithium-ion anode ageing—causes, effects, and influences | | | | |
|--|---|--|--|---|
| Cause | Effect | Leads to | Reduced by | Enhanced by |
| Electrolyte decomposition (→SEI) (Continuous side reaction at low rate) | Loss of lithium Impedance rise | Capacity fade Power fade | Stable SEI (additives) Rate decreases with time | High temperatures High SOC (low potential) |
| Solvent co-intercalation, gas evolution and subsequent cracking formation in particles | Loss of active material (graphite exfoliation) Loss of lithium | Capacity fade | Stable SEI (additives) Carbon pre-treatment | Overcharge |
| Decrease of accessible surface area due to continuous SEI growth | Impedance rise | Power fade | Stable SEI (additives) | High temperatures High SOC (low potential) |
| Changes in porosity due to volume changes, SEI formation and growth | Impedance rise Overpotentials | Power fade | External pressure Stable SEI (additives) | High cycling rate High SOC (low potential) |
| Contact loss of active material particles due to volume changes during cycling | Loss of active material | Capacity fade | External pressure | High cycling rate High DOD |
| Decomposition of binder | Loss of lithium Loss of mechanical stability | Capacity fade | Proper binder choice | High SOC (low potential) High temperatures |
| Current collector corrosion | Overpotentials Impedance rise Inhomogeneous distribution of current and potential | Power fade Enhances other ageing mechanisms | Current collector pre-treatment (?) | Overdischarge Low SOC (high potential) |
| Metallic lithium plating and subsequent electrolyte decomposition by metallic Li | Loss of lithium (Loss of electrolyte) | Capacity fade (power fade) | Narrow potential window | Low temperature High cycling rates Poor cell balance Geometric misfits |

FIGURE 6.7 – Les phénomènes de dégradation de l'électrode graphite.
Issue de [Vetter 05]

- a) L'évolution de la tension en fonction de la capacité déchargée selon le nombre de cycles effectués;
- b) L'évolution de la capacité de la cellule en début et fin de tests, en calendaire et en cyclage;
- c) La courbe de tension en fonction de la capacité pour une électrode positive NMC vieillie, calendaire et cyclage;
- d) La courbe de tension en fonction de la capacité pour une électrode négative LTO vieillie, calendaire et cyclage.

Farmann et al. [Farmann 16] ont étudié cette électrode au sein d'une batterie et notamment l'évolution de son impédance en calendaire. On observe sur la figure 6.9 le résultat de leurs travaux. La résistance augmente avec la diminution de la température, mais que pour une température donnée, l'état de charge n'influe pas ou peu sur celle-ci. Un note une exception pour un état de charge de 100%, mais ceci est sûrement dû au NMC qui vieillit beaucoup à cette état de charge, ce que nous verrons en section 6.

Devie et al. [Devie 15] ont étudié l'impact d'une surcharge sur une telle électrode. Cet événement fait instantanément perdre 15% de sa capacité à la batterie. En utilisant un algorithme développé par d'autres auteurs, à savoir Dubarry et al., cette perte de capacité est analysée comme étant composée d'une perte de lithium cyclable de 8% et d'une perte de matériel actif à hauteur de 15% à chaque électrode, de manière lithiée

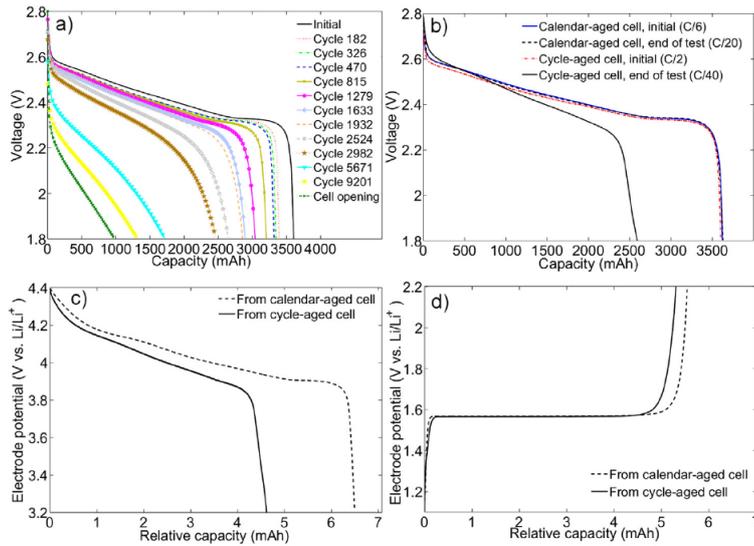


FIGURE 6.8 – Impact du vieillissement calendaire et en cyclage d'une cellule NMC-LTO.
Issue de [Svens 14]

pour la négative, et délithiée pour la positive.

He et al. [He 12b] ont étudié le dégagement de gaz pendant la vie de la batterie. Ce dégagement de gaz est lié à une réaction, lente mais accélérée par une augmentation de température, entre le carbonate de diéthyle présent dans le solvant de l'électrolyte, et le LTO. Cette réaction n'est pas une réaction de réduction comme dans le cas de la SEI pour le graphite, ce qui explique sa lenteur. Celle-ci conduit à une réaction qui dure dans le temps, ce qui explique que l'on retrouve ce dégagement en calendaire aussi bien qu'en cyclage. Un enrobage du LTO par du carbone permet la création rapide d'une SEI au sens classique qui va isoler le LTO et éviter le dégagement gazeux. Les effets en terme de vieillissement de cette solution ne sont cependant pas indiqués.

Globalement les résultats sont en général excellents par rapport au graphite, mais l'emploi de cette électrode réduit par deux ou trois la densité énergétique de la batterie, ce choix de matériau a donc un coût en terme de volume et de poids, il offre cependant une bien meilleure résistance aux dégradations et donc une bien meilleure durée dans le temps.

De par sa grande stabilité électrochimique et mécanique, l'électrode LTO est la plus résistante parmi toutes celles que l'on retrouve dans les batteries. Les précautions d'usage sont donc simplement de ne pas excéder une température de 55°C , et de rester dans les plages de tensions données par le fournisseur.

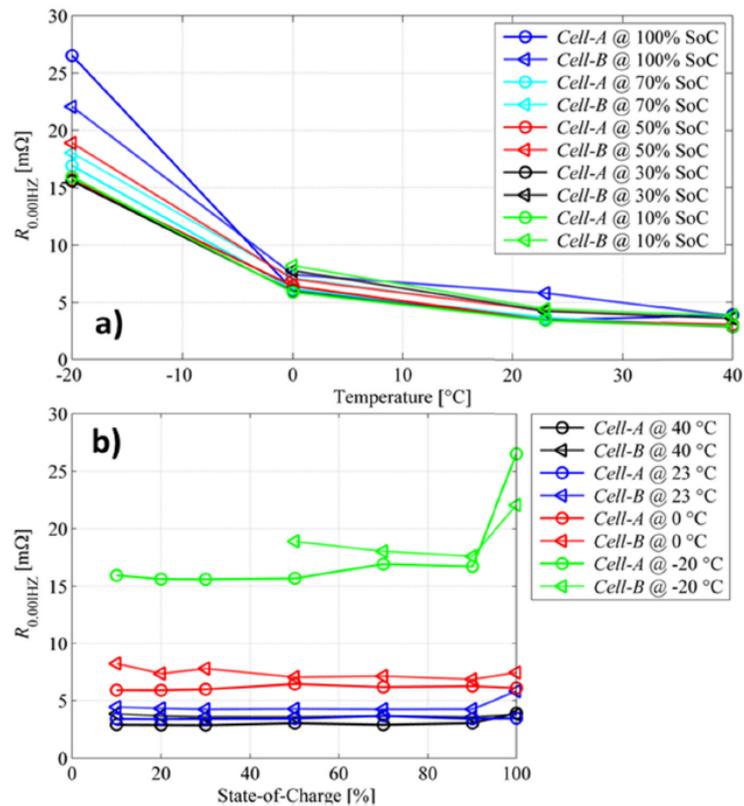


FIGURE 6.9 – Évolution de l'impédance d'une cellule LTO en fonction de la température et de l'état de charge.

Issue de [Farmann 16]

Électrode positive LFP

L'électrode LFP possède un potentiel plat sur une large gamme de son état de charge, comme le LTO. Elle partage également une stabilité accrue par rapport aux autres chimies d'électrode positive. Cette électrode étant souvent couplée avec une électrode négative de carbone, peu d'informations sont disponibles sur le vieillissement de l'électrode LFP. Dubarry et al. [Dubarry 14, Dubarry 09] ont étudiés dans plusieurs de leurs études le LFP et aboutisse toujours à une dégradation du graphite et non pas du LFP.

Kassem et al. [Kassem 13] ont étudié par ouverture post-mortem des cellules LFP/graphite vieilles en calendrier à 30, 45 et 60°C pour 3 état de charge : 30, 65 et 100%. Une couche riche en fer s'est formée autour du LFP pour 45 et 60°C, avec une taille croissante avec la température (0.7 à 1,3 μm à 45 et 60°C). Cependant la principale dégradation de ces cellules est la perte de lithium cyclable, sans dégradation notable des électrodes. Le vieillissement calendaire n'endommage donc pas les électrodes, pour tous les états de charge testés ici.

Klett et al. [Klett 14] ont également étudié et ouvert une cellule LFP/graphite et aboutissent à une dégradation majoritairement dû à l'électrode négative, avec cependant une présence de fer dans la SEI, provoqué par une réduction par l'acide HF lié à l'électrolyte utilisé : $LiPF_6$. Cet électrolyte est celui le plus utilisé et se retrouve dans la grande majorité des articles (pour ne pas dire tous). Une température élevée favorise cette réaction. Cependant, les auteurs décrivent que l'électrode positive semble non affectée par le cyclage, avec aucune différence notable en terme de performance électrochimique ou par analyse de microscope à balayage électronique.

Cependant en regardant les études plus en détail, on peut observer que l'état de charge possède également une influence sur le vieillissement de la cellule. Entre 65 et 100% de SoC, on note peu de différence concernant les dégradations. Elles sont cependant plus importantes qu'à un état de charge de 30%. Peu d'études ont fait des campagnes de vieillissement avec une précision en état de charge plus poussée que ces trois valeurs, et il est difficile d'en tirer une tendance.

L'emploi de cette électrode permet de limiter les dégradations, en comparaison aux autres électrodes positives. Il faut cependant veiller à contrôler la température pour ne pas dépasser 45°C sous peine d'accélérer ces phénomènes.

Électrode positive NMC

L'électrode NMC possède une particularité de vieillissement : un état de charge de 100% (4,2V) la dégrade fortement [Ecker 14]. Aussi il est fortement recommandé de ne pas aller jusqu'à cet état de charge. C'est la tension associée à cet état de charge qui semble responsable des dégradations, car des cellules rechargées jusqu'à 100% se déchargent naturellement de quelques dixièmes de volt, et une dégradation moindre est observée par rapport à des cellules où la tension est maintenue.

Stiaszny et al. [Stiaszny 14] ont étudié une électrode mixte NMC/LMO. Pour un vieillissement calendaire à 4,2 et 4,0V ils ont montré que l'on retrouve au niveau de l'électrode négative (en graphite) du manganèse, et en plus grande proportion pour la cellule maintenue à 4,2V, comme présenté en figure 6.10.

| Concentrations of transition metals in new and aged anode. | | | |
|--|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Electrode | Mn [mg kg ⁻¹] | Ni [mg kg ⁻¹] | Co [mg kg ⁻¹] |
| New anode | 136 | 53 | 35 |
| Aged anode (4.2 V) | 936 | 213 | 94 |
| Aged anode (4.0 V) | 320 | 130 | 67 |

FIGURE 6.10 – Évolution de la quantité de métaux de l'électrode positive retrouvée à l'électrode négative pour deux vieillissements calendaires.

Issue de [Stiaszny 14]

Cette concentration de manganèse nous permet d'affirmer qu'une tension de 4,2V pour le LMO et/ou le NMC se traduit par une grande migration d'ion Mn^{2+} vers

l'électrode négative, liée à une réaction avec l'acide HF, comme pour le LFP. Vetter et al. ont également étudié cette réaction, et ont produit la figure 6.11 qui la résume.

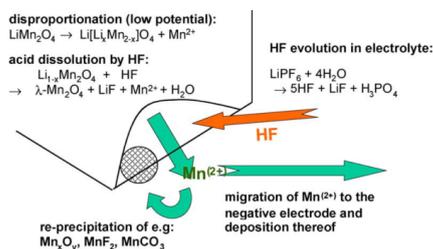


FIGURE 6.11 – Mécanisme de dégradation du manganèse sous forme LMO par l'acide HF.

Issue de [Vetter 05]

Au contraire de l'état de charge élevé, un état de charge faible n'est pour le moment pas associé à une dégradation particulière du NMC.

Dans le cas du cyclage, la profondeur de décharge impacte directement la durée de vie. Ecker et al. [Ecker 14] ont montré, figure 6.12, que pour un cyclage équivalent à 750 cycles complets, la perte de capacité associée varie fortement avec la profondeur de décharge et l'état de charge moyen de la cellule. Des petites profondeurs de décharge autour de 50% de SoC représentent pour la précision de l'article le cas optimal pour cette chimie.

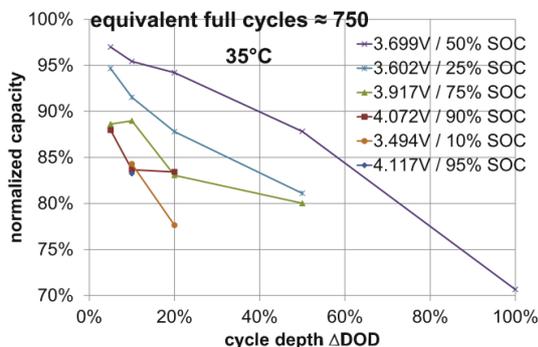


FIGURE 6.12 – Dégradation de la capacité après 750 cycles équivalents pour différents SoC et DoD.

Issue de [Ecker 14]

Il est donc conseillé pour une cellule utilisant du NMC d'arrêter la recharge avant d'atteindre les 100% d'état de charge, c'est à dire 4,2 V. Si cet état venait à être atteint, il convient de laisser la batterie déconnectée de son chargeur pour ne pas maintenir une tension élevée à ses bornes. Bien que ce conseil puisse sembler paradoxal, il est préférable de n'utiliser que 90% de la capacité de la batterie et de maintenir les performances de celle-ci, plutôt que de l'utiliser à 100% pour se rendre compte après une année que la

capacité a diminué de 15%. Enfin la température est également à surveiller afin de ne pas favoriser les réactions parasites toujours présentes, avec une limite à 45°C.

Électrode positive LMO

De même que pour l'électrode NMC, l'électrode à base de LMO est caractérisée par une forte dégradation à 100% d'état de charge, soit 4,2 V. C'est d'ailleurs le même phénomène responsable de la dégradation, à savoir la dissolution du manganèse et la migration de ions Mn^{2+} vers l'électrode négative. Un état de charge faible n'occasionne pas de dégradations particulières. Han et al. [Han 14] ont étudiés deux batteries NMC et leurs dégradations lors de cycles de charges à C/3 et de décharge à 1,5C à température de 45°C pendant 90 cycles puis de 5°C pour 90 cycles. Ils diagnostiquent pour la première batterie une perte de mat active et une perte de lithium cyclable, et pour l'autre une perte de lithium cyclable. Ces deux phénomènes peuvent être issus d'une migration des ions Mn^{2+} qui vont favoriser les réactions au niveau de la SEI et dégrader l'électrode positive.

Il est donc conseillé pour une cellule utilisant du LMO d'arrêter la recharge avant d'atteindre les 100% d'état de charge, comme pour le NMC. Si cet état venait à être atteint, il convient de laisser la batterie déconnectée de son chargeur pour ne pas maintenir une tension élevée à ses bornes. Là encore, il est préférable de n'utiliser que 90% de la capacité de la batterie et de maintenir les performances de celle-ci, plutôt que de l'utiliser à 100%. Enfin la température est également à surveiller afin de ne pas favoriser les réactions parasites toujours présentes, avec une limite à 45°C.

L'ensemble des dégradations que nous avons vu dans les sections précédentes auront un impact sur le fonctionnement de la cellule. Ceci est l'objet de la section suivante dans laquelle nous présentons les conséquences macroscopiques des dégradations.

Conséquences macroscopiques

On retrouve deux conséquences à l'échelle macroscopique de la batterie, c'est à dire que ce sont elles qui sont directement visibles par l'utilisateur. Il s'agit de la perte de capacité de la batterie, et de l'augmentation de sa résistance. La perte de capacité de la batterie impacte directement la réalisation de la mission. Sur un véhicule électrique, la perte de capacité se traduit par une moins grande autonomie de la batterie. L'augmentation de la résistance interne impacte la puissance maximale que peut fournir la batterie, mais aussi son échauffement, il est donc important d'en avoir une estimation pour maintenir la batterie dans un état de sécurité.

Cependant ces conséquences macroscopiques mesurables sont constituées de plusieurs conséquences à l'échelle microscopique que l'on ne peut pas observer et qui cumulées vont avoir un effet observable.

Augmentation de la résistance interne

En utilisant une mesure dans le domaine fréquentielle, nous pouvons observer l'impédance complexe d'une cellule. Les conséquences microscopiques liées à une augmentation de la résistance sont alors :

- L'augmentation de la résistance des collecteurs de courant, des liants des matières actives. Ces phénomènes vont modifier la résistance modélisant le comportement haute fréquence. Selon les matériaux, il existe de légère variation avec la température. Pour le carbone, la résistance augmente lorsque la température diminue.
- La diminution de la conductivité de l'électrolyte et du séparateur. Ces phénomènes vont modifier l'impédance modélisant le comportement moyenne fréquence. Ils apparaissent à basse température.
- La diminution du coefficient de diffusion des électrodes (diffusion d'atomes de lithium dans les électrodes). Ce phénomène va modifier l'impédance modélisant le comportement basse fréquence. Il apparaît à basse température.

Ainsi on trouve que l'augmentation de la résistance de la batterie dépend finalement de l'ensemble des composants de celle-ci, et de la fréquence à laquelle on observe la batterie. Une variation de courant très rapide n'aura pas les mêmes effets qu'une variation de courant plus lente car la batterie aura une résistance naturellement variable. Globalement une augmentation de la température diminue l'impédance, comme présenté sur les figures 6.13 et 6.14, où la partie réelle de l'impédance de la batterie est représentée sur l'axe des abscisses.

Perte de capacité

Concernant la perte de capacité, il nous faut d'abord remonter rapidement à l'origine de celle-ci. La capacité d'une batterie dépend uniquement de la matière active des électrodes et de la quantité de lithium qui peut être échangée d'une électrode à l'autre. La capacité de la matière active dépend de la chimie de celle-ci, et c'est pourquoi certaines chimies sont plus dense énergétiquement que d'autres, car possédant plus de site d'insertion pour les atomes de lithium.

À la lumière de ces éléments, il est possible de montrer que trois conséquences microscopiques donnent la conséquence macroscopique de perte de capacité, ce que l'on retrouve également en figure 6.6 :

- La perte de matière active à l'électrode positive (*Loss of Active Material, positive electrode* : LAM_{PE})

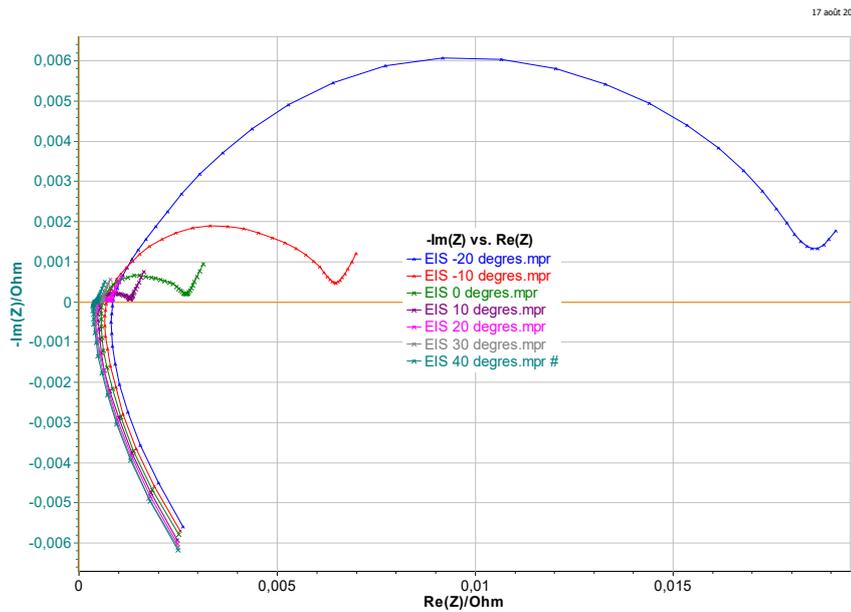


FIGURE 6.13 – EIS d’une cellule à différentes températures.

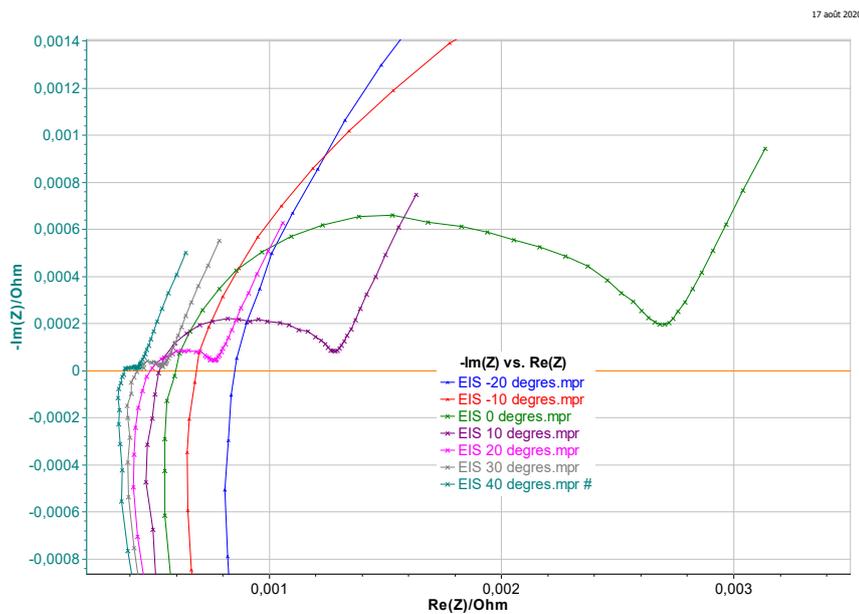


FIGURE 6.14 – Zoom de la figure précédente sur les hautes températures.

- La perte de matière active à l’électrode négative (*Loss of Active Material, negative electrode* : LAM_{NE})
- la perte de lithium cyclable (*Loss of Lithium Inventory* : LLI)

Ces trois conséquences ont des contributions variables sur la perte de capacité totale

de la batterie. Ainsi il est nécessaire de suivre l'évolution de ces trois paramètres pour être en mesure de prédire efficacement la capacité de la batterie. Par exemple une perte de capacité de l'électrode négative peut n'avoir aucun impact sur la capacité totale de la batterie si cette électrode est en excès.

Afin de mieux saisir les interactions entre ces trois phénomènes, il est devenu classique de représenter ceux-ci de manière graphique en faisant apparaître le potentiel de chaque électrode et la tension de la batterie, en fonction du taux de lithiation ou de l'état de charge de la batterie. La figure 6.15 présente cette manière de représenter ces conséquences.

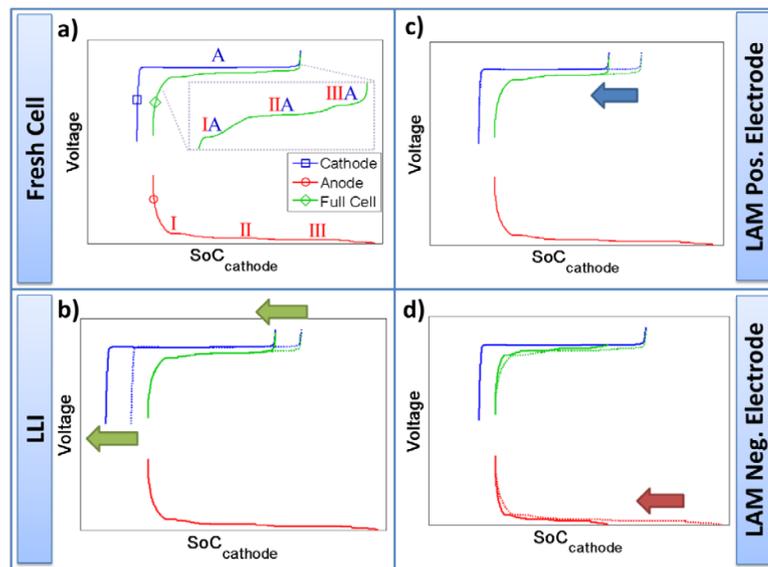


FIGURE 6.15 – Visualisation graphique des électrodes et de l'impact des dégradations microscopiques.

Sur la partie a), nous observons en rouge se trouve le potentiel de la négative et en bleu celui de la positive. Ceux potentiels sont fonction de l'état de charge, et la combinaison de ceux-ci forme la force électromotrice de la cellule, représentée en vert. On remarque que les potentiels ne commencent pas à la même abscisse. En effet lors des premiers cycles, une partie du lithium est consommé pour créer la SEI, comme vu précédemment. Ainsi les premiers ions lithium libérés par l'électrode positive n'arrivent pas à l'électrode négative. L'état de charge de l'électrode positive évolue donc, mais celui de la négative non. Il faut attendre un établissement de la SEI pour que l'électrode négative commence à se remplir, mais l'électrode positive a déjà libéré des ions, et a donc un état de charge non nul. Ce phénomène est souvent appelé offset initial. Par la suite, les ions lithium vont passer d'une électrode à l'autre, en faisant de fait évoluer l'état de charge des électrodes, donc leurs potentiels, et par là même la tension de la batterie.

En figure 6.15 b) est représenté l'effet de la *LLI*. On retrouve en courbe bleue pointillé la situation de la figure 6.15 a). Une perte de lithium cyclable est représentée par la

courbe bleue pleine. On observe un décalage plus important que l'offset initial. En effet lors d'une charge, si l'on perd des ions lithium, alors l'électrode négative ne se charge pas quand la positive se décharge, ce qui est similaire à la création de la SEI et provoque une augmentation du décalage. Si le phénomène se produit en décharge, alors les ions libérés par l'électrode négative ne vont pas s'insérer dans la positive. Finalement lorsque l'électrode négative est complètement déchargée (bout gauche de sa courbe), nous atteignons un état de charge sur l'électrode positive plus élevé (le point atteint est plus à droite que prévu). Ceci se représente également par un décalage dans le même sens des électrodes l'une par rapport à l'autre, ce qui diminue la plage de fonctionnement de la batterie, ce qui est représenté par une courbe verte plus petite.

En figure 6.15 c) et d) nous avons une perte de matière active d'une électrode, la positive en c) et la négative en d). Une perte de matière active de l'électrode réduit la taille de la courbe associée à l'électrode, sans modifier le décalage de l'une par rapport à l'autre. La capacité totale de la batterie peut diminuer si l'électrode qui se réduit est déjà celle limitante, comme c'est le cas ici pour l'électrode positive. Si l'électrode est en excès, comme c'est ici le cas pour l'électrode négative, alors la perte de matière active n'a initialement pas d'impact sur la capacité de la batterie. Cependant une perte de matière active répétée finira par faire passer cette électrode comme limitante, et les dégradations suivantes auront, elles, un impact visible. Notons également qu'une perte de matière active signifie perte de surface d'échange, et donc augmentation de la densité de courant, et donc accélération des dégradations liées au courant, même si la capacité reste inchangée.

Ce phénomène de perte de capacité peut être suivi avec des méthodes de diagnostic, notamment une ICA qui permet d'estimer les trois phénomènes présentés.

Bibliographie

- [Andre 11] D. Andre, M. Meiler, K. Steiner, H. Walz, T. Soczka-Guth & D. U. Sauer. *Characterization of high-power lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy. II: Modelling*. Journal of Power Sources, vol. 196, no. 12, pages 5349–5356, 2011.
- [Anseán 16] D. Anseán, M. Dubarry, A. Devie, B.Y. Liaw, V.M. García, J.C. Viera & M. González. *Fast charging technique for high power LiFePO₄ batteries: A mechanistic analysis of aging*. Journal of Power Sources, vol. 321, pages 201–209, 2016.
- [Anseán 17] D. Anseán, M. Dubarry, A. Devie, B. Y. Liaw, V. M. García, J. C. Viera & M. González. *Operando lithium plating quantification and early detection of a commercial LiFePO₄ cell cycled under dynamic driving schedule*. Journal of Power Sources, vol. 356, pages 36–46, 2017.
- [Asakura 03] Kaoru Asakura, Makoto Shimomura & Takahisa Shodai. *Study of life evaluation methods for Li-ion batteries for backup applications*. Journal of Power Sources, vol. 119-121, pages 902–905, 2003.
- [Bach 17] Tobias Bach. *Electromechanical interactions in lithium-ion batteries : Aging effects and analytical use*. PhD thesis, 2017.
- [Baghdadi 16] Issam Baghdadi, Olivier Briat, Jean Yves Delétage, Philippe Gyan & Jean Michel Vinassa. *Lithium battery aging model based on Dakin's degradation approach*. Journal of Power Sources, vol. 325, pages 273–285, 2016.
- [Barai 17a] Anup Barai. *Scale-up of lithium-ion battery model parameters from cell level to module level – identification of current issues*. Energy Procedia, vol. 138, pages 25–26, 2017.
- [Barai 17b] Anup Barai, Ravichandra Tangirala, Kotub Uddin, Julie Chevalier, Yue Guo, Andrew McGordon & Paul Jennings. *The effect of external compressive loads on the cycle lifetime of lithium-ion pouch cells*. Journal of Energy Storage, vol. 13, pages 211–219, 2017.
- [Barker 95] J. Barker. *Three Electrode Electrochemical Voltage Spectroscopy (TEVS): evaluation of a model lithium ion system*. Electrochimica Acta, vol. 40, no. 11, pages 1603–1608, 1995.
- [Barré 13] Anthony Barré, Benjamin Deguilhem, Sébastien Grolleau, Mathias Gérard, Frédéric Suard & Delphine Riu. *A review on*

Bibliographie

- lithium-ion battery ageing mechanisms and estimations for automotive applications.* Journal of Power Sources, vol. 241, pages 680–689, 2013.
- [Berecibar 16] M. Berecibar, I. Gandiaga, I. Villarreal, N. Omar, J. Van Mierlo & P. Van Den Bossche. *Critical review of state of health estimation methods of Li-ion batteries for real applications.* Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 56, pages 572–587, 2016.
- [Bernardi 11] Dawn M. Bernardi & Joo Young Go. *Analysis of pulse and relaxation behavior in lithium-ion batteries.* Journal of Power Sources, vol. 196, no. 1, pages 412–427, 2011.
- [Berrueta 18] Alberto Berrueta, Andoni Urtasun, Alfredo Ursúa & Pablo Sanchis. *A comprehensive model for lithium-ion batteries: From the physical principles to an electrical model.* Energy, vol. 144, pages 286–300, 2018.
- [Birkel 15] C. R. Birkel, E. McTurk, M. R. Roberts, P. G. Bruce & D. A. Howey. *A Parametric Open Circuit Voltage Model for Lithium Ion Batteries.* Journal of The Electrochemical Society, vol. 162, no. 12, pages A2271–A2280, 2015.
- [Birkel 17] Christoph R. Birkel, Matthew R. Roberts, Euan McTurk, Peter G. Bruce & David A. Howey. *Degradation diagnostics for lithium ion cells.* Journal of Power Sources, vol. 341, pages 373–386, 2017.
- [Bloom 01] I. Bloom, B. W. Cole, J. J. Sohn, S. A. Jones, E. G. Polzin, V. S. Battaglia, G. L. Henriksen, C. Motloch, R. Richardson, T. Unkelhaeuser, D. Ingersoll & H. L. Case. *An accelerated calendar and cycle life study of Li-ion cells.* Journal of Power Sources, vol. 101, no. 2, pages 238–247, 2001.
- [Briat 17] Olivier Briat. *PERFORMANCES ET FIABILITÉ DU STOCKAGE D'ÉNERGIE POUR LE VÉHICULE ÉLECTRIQUE ET HYBRIDE.* PhD thesis, 2017.
- [Broussely 01] M. Broussely, S. Herreyre, P. Biensan, P. Kasztejna, K. Nechev & R. J. Staniewicz. *Aging mechanism in Li ion cells and calendar life predictions.* Journal of Power Sources, vol. 97-98, pages 13–21, 2001.
- [Broussely 05] M. Broussely, Ph Biensan, F. Bonhomme, Ph Blanchard, S. Herreyre, K. Nechev & R. J. Staniewicz. *Main aging mechanisms in Li ion batteries.* Journal of Power Sources, vol. 146, no. 1-2, pages 90–96, 2005.
- [Campestrini 16] Christian Campestrini, Peter Keil, Simon F. Schuster & Andreas Jossen. *Ageing of lithium-ion battery modules with dissipative balancing compared with single-cell ageing.* Journal of Energy Storage, vol. 6, pages 142–152, 2016.
- [Chang 13] Wen-Yeau Chang. *The State of Charge Estimating Methods for Battery: A Review.* ISRN Applied Mathematics, vol. 2013, no. 1, pages 1–7, 2013.

- [Claude 12] Université Claude, Bernard Lyon, Ecole Electronique, Automatique De Lyon, François Savoye & M Michael Millet. *Impact des impulsions périodiques de courant sur la performance et la durée de vie des accumulateurs lithium-ion et conséquences de leur mise en œuvre dans une application transport*. PhD thesis, Université Claude Bernard Lyon 1, 2012.
- [Coleman 07] Martin Coleman, Chi Kwan Lee, Chunbo Zhu & William Gerard Hurley. *State-of-charge determination from EMF voltage estimation: Using impedance, terminal voltage, and current for lead-acid and lithium-ion batteries*. IEEE Transactions on Industrial Electronics, vol. 54, no. 5, pages 2550–2557, 2007.
- [Cooper 14] S. J. Cooper, D. S. Eastwood, J. Gelb, G. Damblanc, D. J.L. Brett, R. S. Bradley, P. J. Withers, P. D. Lee, A. J. Marquis, N. P. Brandon & P. R. Shearing. *Image based modelling of microstructural heterogeneity in LiFePO₄ electrodes for Li-ion batteries*. Journal of Power Sources, vol. 247, pages 1033–1039, 2014.
- [Damay 15a] Nicolas Damay. *Contribution à la modélisation thermique de packs batteries LiFePO₄ pour véhicules décarbonés*. PhD thesis, 2015.
- [Damay 15b] Nicolas Damay, Christophe Forgez, Marie Pierre Bichat & Guy Friedrich. *Thermal modeling of large prismatic LiFePO₄/graphite battery. Coupled thermal and heat generation models for characterization and simulation*. Journal of Power Sources, vol. 283, pages 37–45, 2015.
- [Damay 17] Nicolas Damay, Christophe Forgez, Guy Friedrich & Marie-Pierre Bichat. *Heterogeneous behavior modeling of a LiFePO₄-graphite cell using an equivalent electrical circuit*. Journal of Energy Storage, vol. 12, pages 167–177, 2017.
- [Damay 18] Nicolas Damay, Christophe Forgez & Guy Friedrich. *Modélisation des non-linéarités en courant et en température d'un circuit électrique équivalent de batterie en vue de sa caractérisation rapide*. Sge 2018, no. Sge, pages 3–5, 2018.
- [Danzer 15] M.A. Danzer, V. Liebau & F. Maglia. *Aging of lithium-ion batteries for electric vehicles*. Elsevier Ltd., 2015.
- [Delacourt 16] C. Delacourt. *Analyse des Performances et du Vieillissement des Batteries à Ions Lithium par des Méthodes de Modélisation Mathématique*. 2016.
- [Devie 15] A. Devie, M. Dubarry & B. Y. Liaw. *Overcharge Study in Li₄Ti₅O₁₂ Based Lithium-Ion Pouch Cell: I. Quantitative Diagnosis of Degradation Modes*. Journal of the Electrochemical Society, vol. 162, no. 6, pages A1033–A1040, 2015.
- [Di Domenico 10] Domenico Di Domenico, Anna Stefanopoulou & Giovanni Fiengo. *Lithium-Ion Battery State of Charge and Critical Surface Charge*

- Estimation Using an Electrochemical Model-Based Extended Kalman Filter.* Journal of Dynamic Systems, Measurement, and Control, vol. 132, no. 6, page 061302, 2010.
- [Do 10] Dinh Vinh Do. *Diagnostic de batteries Lithium ion dans des applications embarquées Table des matières.* PhD thesis, 2010.
- [Dong 18] Ti Dong, Peng Peng & Fangming Jiang. *Numerical modeling and analysis of the thermal behavior of NCM lithium-ion batteries subjected to very high C-rate discharge/charge operations.* International Journal of Heat and Mass Transfer, vol. 117, pages 261–272, 2018.
- [Dreyer 10] Wolfgang Dreyer, Janko Jamnik, Clemens Guhlke, Robert Huth, Jože Moškon & Miran Gaberšček. *The thermodynamic origin of hysteresis in insertion batteries.* Nature Materials, vol. 9, no. 5, pages 448–453, 2010.
- [Dubarry 09] Matthieu Dubarry & Bor Yann Liaw. *Identify capacity fading mechanism in a commercial LiFePO₄ cell.* Journal of Power Sources, vol. 194, no. 1, pages 541–549, 2009.
- [Dubarry 12] Matthieu Dubarry, Cyril Truchot & Bor Yann Liaw. *Synthesize battery degradation modes via a diagnostic and prognostic model.* Journal of Power Sources, vol. 219, pages 204–216, 2012.
- [Dubarry 14] Matthieu Dubarry, Cyril Truchot & Bor Yann Liaw. *Cell degradation in commercial LiFePO₄ cells with high-power and high-energy designs.* Journal of Power Sources, vol. 258, pages 408–419, 2014.
- [Dubarry 17] Matthieu Dubarry, M. Berecibar, A. Devie, D. Anseán, N. Omar & I. Villarreal. *State of health battery estimator enabling degradation diagnosis: Model and algorithm description.* Journal of Power Sources, vol. 360, pages 59–69, 2017.
- [Dubarry 18] Matthieu Dubarry, George Baure & Arnaud Devie. *Durability and Reliability of EV Batteries under Electric Utility Grid Operations: Path Dependence of Battery Degradation.* Journal of The Electrochemical Society, vol. 165, no. 5, pages A773–A783, 2018.
- [Duong 15] Van Huan Duong, Hany Ayad Bastawrous, Kai Chin Lim, Khay Wai See, Peng Zhang & Shi Xue Dou. *Online state of charge and model parameters estimation of the LiFePO₄ battery in electric vehicles using multiple adaptive forgetting factors recursive least-squares.* Journal of Power Sources, vol. 296, pages 215–224, 2015.
- [Ecker 14] Madeleine Ecker, Nerea Nieto, Stefan Käbitz, Johannes Schmalstieg, Holger Blanke, Alexander Warnecke & Dirk Uwe Sauer. *Calendar and cycle life study of Li(NiMnCo)O₂-based 18650 lithium-ion batteries.* Journal of Power Sources, vol. 248, pages 839–851, 2014.

- [Ecker 15] Madeleine Ecker, Thi Kim Dung Tran, Philipp Dechent, Stefan Käbitz, Alexander Warnecke & Dirk Uwe Sauer. *Parameterization of a Physico-Chemical Model of a Lithium-Ion Battery*. Journal of The Electrochemical Society, vol. 162, no. 9, pages A1836–A1848, 2015.
- [Eddahech 14] Akram Eddahech, Olivier Briat & Jean Michel Vinassa. *Determination of lithium-ion battery state-of-health based on constant-voltage charge phase*. Journal of Power Sources, vol. 258, pages 218–227, 2014.
- [Eddahech 15] Akram Eddahech, Olivier Briat & Jean Michel Vinassa. *Performance comparison of four lithium-ion battery technologies under calendar aging*. Energy, vol. 84, pages 542–550, 2015.
- [Edouard 15] Clément Edouard. *Vieillissement des batteries Li-ion de traction : des mécanismes vers le vieillissement accéléré*. PhD thesis, 2015.
- [Edouard 16] C. Edouard, M. Petit, C. Forgez, J. Bernard & R. Revel. *Parameter sensitivity analysis of a simplified electrochemical and thermal model for Li-ion batteries aging*. Journal of Power Sources, vol. 325, pages 482–494, 2016.
- [Eduardo 17] Redondo Iglesias Eduardo. *Étude Du Vieillissement Des Batteries Lithium-Ion Dans Les Applications " Véhicule Électrique " : Combinaison Des Effets De Vieillissement Calendaire Et De Cyclage*. PhD thesis, 2017.
- [Farkhondeh 12] M. Farkhondeh & C. Delacourt. *Mathematical Modeling of Commercial LiFePO₄ Electrodes Based on Variable Solid-State Diffusivity*. Journal of The Electrochemical Society, vol. 159, no. 2, page A177, 2012.
- [Farmann 15] Alexander Farmann, Wladislaw Waag, Andrea Marongiu & Dirk Uwe 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, pages 114–130, 2015.
- [Farmann 16] Alexander Farmann, Wladislaw Waag & Dirk Uwe Sauer. *Application-specific electrical characterization of high power batteries with lithium titanate anodes for electric vehicles*. Energy, vol. 112, pages 294–306, 2016.
- [Farmann 17] Alexander Farmann & Dirk Uwe Sauer. *A study on the dependency of the open-circuit voltage on temperature and actual aging state of lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, vol. 347, pages 1–13, 2017.
- [Feng 13] Xuning Feng, Jianqiu Li, Minggao Ouyang, Languang Lu, Jianjun Li & Xiangming He. *Using probability density function to evaluate the state of health of lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, vol. 232, pages 209–218, 2013.
- [Fleckenstein 11] Matthias Fleckenstein, Oliver Bohlen, Michael A. Roscher & Bernard Bäker. *Current density and state of charge inhomogeneities*

- in Li-ion battery cells with LiFePO₄ as cathode material due to temperature gradients.* Journal of Power Sources, vol. 196, no. 10, pages 4769–4778, 2011.
- [Friesen 16] Alex Friesen, Fabian Horsthemke, Xaver Mönnighoff, Gunther Brunklaus, Roman Krafft, Markus Börner, Tim Risthaus, Martin Winter & Falko M. Schappacher. *Impact of cycling at low temperatures on the safety behavior of 18650-type lithium ion cells: Combined study of mechanical and thermal abuse testing accompanied by post-mortem analysis.* Journal of Power Sources, vol. 334, pages 1–11, 2016.
- [Friesen 17] Alex Friesen, Xaver Mönnighoff, Markus Börner, Jan Haetge, Falko M. Schappacher & Martin Winter. *Influence of temperature on the aging behavior of 18650-type lithium ion cells: A comprehensive approach combining electrochemical characterization and post-mortem analysis.* Journal of Power Sources, vol. 342, pages 88–97, 2017.
- [Gering 11] Kevin L Gering, Sergiy V Sazhin, David K Jamison, Christopher J Michelbacher, Bor Yann, Matthieu Dubarry & Mikael Cugnet. *Investigation of path dependence in commercial lithium-ion cells chosen for plug-in hybrid vehicle duty cycle protocols.* Journal of Power Sources, vol. 196, no. 7, pages 3395–3403, 2011.
- [Grolleau 14] Sébastien Grolleau, Arnaud Delaille, Hamid Gualous, Philippe Gyan, Renaud Revel, Julien Bernard, Eduardo Redondo-Iglesias & Jérémy Peter. *Calendar aging of commercial graphite/LiFePO₄ cell - Predicting capacity fade under time dependent storage conditions.* Journal of Power Sources, vol. 255, pages 450–458, 2014.
- [Han 08] S. Han & W. Chen. *The Algorithm of Dynamic Battery SOC Based on Mamdani Fuzzy Reasoning.* vol. 1, pages 439–443, 2008.
- [Han 14] Xuebing Han, Minggao Ouyang, Languang Lu, Jianqiu Li, Yuejiu Zheng & Zhe Li. *A comparative study of commercial lithium ion battery cycle life in electrical vehicle: Aging mechanism identification.* Journal of Power Sources, vol. 251, pages 38–54, 2014.
- [Hannan 17] M.A. Hannan, M.S.H. Lipu, A. Hussain & A. Mohamed. *A review of lithium-ion battery state of charge estimation and management system in electric vehicle applications: Challenges and recommendations.* Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 78, no. August 2016, pages 834–854, 2017.
- [He 12a] Hongwen He, Xiaowei Zhang, Rui Xiong, Yongli Xu & Hongqiang Guo. *Online model-based estimation of state-of-charge and open-circuit voltage of lithium-ion batteries in electric vehicles.* Energy, vol. 39, no. 1, pages 310–318, 2012.
- [He 12b] Yan Bing He, Baohua Li, Ming Liu, Chen Zhang, Wei Lv, Cheng Yang, Jia Li, Hongda Du, Biao Zhang, Quan Hong Yang, Jang Kyo Kim & Feiyu Kang. *Gassing in Li₄Ti₅O₁₂-based batteries and its remedy.* Scientific Reports, vol. 2, pages 33–35, 2012.

- [Hu 14] Xiaosong Hu, Shengbo Eben Li, Zhenzhong Jia & Bo Egardt. *Enhanced sample entropy-based health management of Li-ion battery for electrified vehicles*. Energy, vol. 64, pages 953–960, 2014.
- [Huang 14] Jun Huang, Hao Ge, Zhe Li & Jianbo Zhang. *An Agglomerate Model for the Impedance of Secondary Particle in Lithium-Ion Battery Electrode*. Journal of The Electrochemical Society, vol. 161, no. 8, pages E3202–E3215, 2014.
- [Illig 12] J. Illig, M. Ender, T. Chrobak, J. P. Schmidt, D. Klotz & E. Ivers-Tiffée. *Separation of Charge Transfer and Contact Resistance in LiFePO₄ -Cathodes by Impedance Modeling*. Journal of The Electrochemical Society, vol. 159, no. 7, pages A952–A960, 2012.
- [Islam 14] M. Saiful Islam & Craig A. J. Fisher. *Lithium and sodium battery cathode materials: computational insights into voltage, diffusion and nanostructural properties*. Chem. Soc. Rev., vol. 43, no. 1, pages 185–204, 2014.
- [Jow 12] T. Richard Jow, Michelle B. Marx & Jan L. Allen. *Distinguishing Li + Charge Transfer Kinetics at NCA/Electrolyte and Graphite/Electrolyte Interfaces, and NCA/Electrolyte and LFP/Electrolyte Interfaces in Li-Ion Cells*. Journal of The Electrochemical Society, vol. 159, no. 5, pages A604–A612, 2012.
- [Käbitz 13] Stefan Käbitz, Jochen Bernhard Gerschler, Madeleine Ecker, Yusuf Yurdagel, Brita Emmermacher, Dave André, Tim Mitsch & Dirk Uwe Sauer. *Cycle and calendar life study of a graphite|LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂|Li-ion high energy system. Part A: Full cell characterization*. Journal of Power Sources, vol. 239, pages 572–583, 2013.
- [Kassem 12] M. Kassem, J. Bernard, R. Revel, S. Pelissier, F. Duclaud & C. Delacourt. *Calendar aging of a graphite/LiFePO₄ cell*. Journal of Power Sources, vol. 208, pages 296–305, 2012.
- [Kassem 13] M. Kassem & C. Delacourt. *Postmortem analysis of calendar-aged graphite/LiFePO₄ cells*. Journal of Power Sources, vol. 235, pages 159–171, 2013.
- [Klett 14] Matilda Klett, Rickard Eriksson, Jens Groot, Pontus Svens, Katarzyna Ciosek Högström, Rakel Wreland Lindström, Helena Berg, Torbjörn Gustafson, Göran Lindbergh & Kristina Edström. *Non-uniform aging of cycled commercial LiFePO₄//graphite cylindrical cells revealed by post-mortem analysis*. Journal of Power Sources, vol. 257, pages 126–137, 2014.
- [Kuhn 04] E Kuhn, C Forgez & G Friedrich. *Modeling diffusive phenomena using non integer derivatives - Application NiMH batteries*. European Physical Journal-Applied Physics, vol. 25, no. 3, pages 183–190, mar 2004.
- [Kuhn 06] E. Kuhn, C. Forgez, P. Lagonotte & G. Friedrich. *Modelling Ni-mH battery using Cauer and Foster structures*. Journal of Power Sources, vol. 158, no. 2 SPEC. ISS., pages 1490–1497, 2006.

Bibliographie

- [Lawder 14] M. T. Lawder, P. W. C. Northrop & V. R. Subramanian. *Model-Based SEI Layer Growth and Capacity Fade Analysis for EV and PHEV Batteries and Drive Cycles*. Journal of the Electrochemical Society, vol. 161, no. 14, pages A2099–A2108, 2014.
- [Lewerenz 17] Meinert Lewerenz, Jens Münnix, Johannes Schmalstieg, Stefan Käbitz, Marcus Knips & Dirk Uwe Sauer. *Systematic aging of commercial LiFePO₄|Graphite cylindrical cells including a theory explaining rise of capacity during aging*. Journal of Power Sources, vol. 345, pages 254–263, 2017.
- [Love 14] Corey T. Love, Maheboob B V Virji, Richard E. Rocheleau & Karen E. Swider-Lyons. *State-of-health monitoring of 18650 4S packs with a single-point impedance diagnostic*. Journal of Power Sources, vol. 266, pages 512–519, 2014.
- [Lux 12] S. F. Lux, I. T. Lucas, E. Pollak, S. Passerini, M. Winter & R. Kostecki. *The mechanism of HF formation in LiPF₆ based organic carbonate electrolytes*. Electrochemistry Communications, vol. 14, no. 1, pages 47–50, 2012.
- [Marongiu 15] Andrea Marongiu. *On-board Capacity Estimation using Half-Cell Voltage Curves for LiFePO₄ Batteries for Electric Vehicle Applications On-board Aging Estimation using Half-cell Voltage Curves for LiFePO₄ Batteries for Electric Vehicle Application The 28th International El.* no. DECEMBER, pages 0–11, 2015.
- [Matsushima 09] Toshio Matsushima. *Deterioration estimation of lithium-ion cells in direct current power supply systems and characteristics of 400-Ah lithium-ion cells*. Journal of Power Sources, vol. 189, no. 1, pages 847–854, 2009.
- [Mauracher 97] P. Mauracher & E. Karden. *Dynamic modelling of lead/acid batteries using impedance spectroscopy for parameter identification*. Journal of Power Sources, vol. 67, no. 1-2, pages 69–84, 1997.
- [Merla 16a] Yu Merla, Billy Wu, Vladimir Yufit, Nigel P. Brandon, Ricardo F. Martinez-Botas & Gregory J. Offer. *Extending battery life: A low-cost practical diagnostic technique for lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, vol. 331, pages 224–231, 2016.
- [Merla 16b] Yu Merla, Billy Wu, Vladimir Yufit, Nigel P. Brandon, Ricardo F. Martinez-Botas & Gregory J. Offer. *Novel application of differential thermal voltammetry as an in-depth state-of-health diagnosis method for lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, vol. 307, pages 308–319, 2016.
- [Merla 18] Yu Merla, Billy Wu, Vladimir Yu, Ricardo F Martinez-botas & J O Gregory. *An easy-to-parameterise physics-informed battery model and its application towards lithium-ion battery cell design , diagnosis , and degradation*. vol. 384, no. February, pages 66–79, 2018.

- [Mingant 16] R. Mingant, J. Bernard & V. Sauvant-Moynot. *Novel state-of-health diagnostic method for Li-ion battery in service*. Applied Energy, vol. 183, pages 390–398, 2016.
- [Nitta 15] Naoki Nitta, Feixiang Wu, Jung Tae Lee & Gleb Yushin. *Li-ion battery materials: Present and future*. Materials Today, vol. 18, no. 5, pages 252–264, 2015.
- [Nuhic 13] Adnan Nuhic, Tarik Terzimehic, Thomas Soczka-Guth, Michael Buchholz & Klaus Dietmayer. *Health diagnosis and remaining useful life prognostics of lithium-ion batteries using data-driven methods*. Journal of Power Sources, vol. 239, pages 680–688, 2013.
- [Omar 14] Noshin Omar, Mohamed Abdel Monem, Yousef Firouz, Justin Salminen, Jelle Smekens, Omar Hegazy, Hamid Gaulous, Grietus Mulder, Peter Van den Bossche, Thierry Coosemans & Joeri Van Mierlo. *Lithium iron phosphate based battery - Assessment of the aging parameters and development of cycle life model*. Applied Energy, vol. 113, 2014.
- [Onori 12] Simona Onori, Pierfrancesco Spagnol, Vincenzo Marano, Yann Guezennec & Giorgio Rizzoni. *A new life estimation method for lithium-ion batteries in plug-in hybrid electric vehicles applications*. International Journal of Power Electronics, vol. 4, no. 3, page 302, 2012.
- [Ouvrard 13] Guy Ouvrard, Miloud Zerrouki, Patrick Soudan, Bernard Lestriez, Christian Masquelier, Mathieu Morcrette, Stéphane Hamelet, Stéphanie Belin, Anne Marie Flank & François Baudelet. *Heterogeneous behaviour of the lithium battery composite electrode LiFePO₄*. Journal of Power Sources, vol. 229, pages 16–21, 2013.
- [Park 18] Seong Yong Park, Woon Joong Baek, Seung Yeon Lee, Jin Ah Seo, Yoon Sok Kang, Meiten Koh & Seong Heon Kim. *Probing electrical degradation of cathode materials for lithium-ion batteries with nanoscale resolution*. Nano Energy, vol. 49, no. February, pages 1–6, 2018.
- [Pastor-Fernández 17] Carlos Pastor-Fernández, Kotub Uddin, Gael H. Chouchelamane, W. Dhammika Widanage & James Marco. *A Comparison between Electrochemical Impedance Spectroscopy and Incremental Capacity-Differential Voltage as Li-ion Diagnostic Techniques to Identify and Quantify the Effects of Degradation Modes within Battery Management Systems*. Journal of Power Sources, vol. 360, pages 301–318, 2017.
- [Petzl 13] Mathias Petzl & Michael A. Danzer. *Advancements in OCV measurement and analysis for lithium-ion batteries*. IEEE Transactions on Energy Conversion, vol. 28, no. 3, pages 675–681, 2013.
- [Petzl 14] Mathias Petzl & Michael A. Danzer. *Nondestructive detection, characterization, and quantification of lithium plating in commercial lithium-ion batteries*. vol. 254, pages 80–87, 2014.

Bibliographie

- [Piller 01] Sabine Piller, Marion Perrin & Andreas Jossen. *Methods for state-of-charge determination and their applications*. Journal of Power Sources, vol. 96, no. 1, pages 113–120, 2001.
- [Pinson 12] Matthew B. Pinson & Martin Z. Bazant. *Theory of SEI Formation in Rechargeable Batteries: Capacity Fade, Accelerated Aging and Lifetime Prediction*. Journal of The Electrochemical Society, vol. 160, no. 2, pages A243–A250, dec 2012.
- [Remmlinger 11] Jürgen Remmlinger, Michael Buchholz, Markus Meiler, Peter Bernreuter & Klaus Dietmayer. *State-of-health monitoring of lithium-ion batteries in electric vehicles by on-board internal resistance estimation*. Journal of Power Sources, vol. 196, no. 12, pages 5357–5363, 2011.
- [Reynier 04] Y. F. Reynier, R. Yazami & B. Fultz. *Thermodynamics of Lithium Intercalation into Graphites and Disordered Carbons*. Journal of The Electrochemical Society, vol. 151, no. 3, page A422, 2004.
- [Riviere 16] Elie Riviere. *Détermination in-situ de l'état de santé de batteries lithium-ion pour un véhicule électrique*. PhD thesis, 2016.
- [Roscher 11] Michael A. Roscher, Oliver Bohlen & Jens Vetter. *OCV Hysteresis in Li-Ion Batteries including Two-Phase Transition Materials*. International Journal of Electrochemistry, vol. 2011, pages 1–6, 2011.
- [Saha 09] B. Saha, K. Goebel, S. Poll & J. Christophersen. *Prognostics Methods for Battery Health Monitoring Using a Bayesian Framework*. Instrumentation and Measurement, IEEE Transactions on, vol. 58, no. 2, pages 291–296, 2009.
- [Santhanagopalan 06] Shriram Santhanagopalan & Ralph E. White. *Online estimation of the state of charge of a lithium ion cell*. Journal of Power Sources, vol. 161, no. 2, pages 1346–1355, 2006.
- [Satyavani 16] T. V.S.L. Satyavani, B. Ramya Kiran, V. Rajesh Kumar, A. Srinivas Kumar & S. V. Naidu. *Effect of particle size on dc conductivity, activation energy and diffusion coefficient of lithium iron phosphate in Li-ion cells*. Engineering Science and Technology, an International Journal, vol. 19, no. 1, pages 40–44, 2016.
- [Schuster 15] Simon F. Schuster, Martin J. Brand, Philipp Berg, Markus Gleissenberger & Andreas Jossen. *Lithium-ion cell-to-cell variation during battery electric vehicle operation*. Journal of Power Sources, vol. 297, pages 242–251, 2015.
- [Schuster 16] Simon F. Schuster, Martin J. Brand, Christian Campestrini, Markus Gleissenberger & Andreas Jossen. *Correlation between capacity and impedance of lithium-ion cells during calendar and cycle life*. Journal of Power Sources, vol. 305, pages 191–199, 2016.
- [Scipioni 17] Roberto Scipioni, Peter S. Jørgensen, Christopher Graves, Johan Hjelm & Søren H. Jensen. *A Physically-Based Equivalent Circuit Model for the Impedance of a LiFePO₄ /Graphite*

- 26650 Cylindrical Cell*. Journal of The Electrochemical Society, vol. 164, no. 9, pages A2017–A2030, 2017.
- [Shin 13] Donghwa Shin, Massimo Poncino, Enrico Macii & Naehyuck Chang. *A statistical model of cell-to-cell variation in Li-ion batteries for system-level design*. In International Symposium on Low Power Electronics and Design (ISLPED), numéro i, pages 94–99. IEEE, sep 2013.
- [Stiaszny 14] Barbara Stiaszny, Jörg C. Ziegler, Elke E. Krauß, Mengjia Zhang, Jan P. Schmidt & Ellen Ivers-Tiffée. *Electrochemical characterization and post-mortem analysis of aged LiMn 2O₄-NMC/graphite lithium ion batteries part II: Calendar aging*. Journal of Power Sources, vol. 258, pages 61–75, 2014.
- [Svens 14] Pontus Svens, Rickard Eriksson, Jörgen Hansson, Mårten Behm, Torbjörn Gustafsson & Göran Lindbergh. *Analysis of aging of commercial composite metal oxide - Li₄Ti₅O₁₂ battery cells*. Journal of Power Sources, vol. 270, pages 131–141, 2014.
- [Takeno 04] Kazuhiko Takeno, Masahiro Ichimura, Kazuo Takano, Junichi Yamaki & Shigeto Okada. *Quick testing of batteries in lithium-ion battery packs with impedance-measuring technology*. Journal of Power Sources, vol. 128, no. 1, pages 67–75, 2004.
- [Tennessee 11] Peter Thomas Tennessee, Jeffrey C. Weintraub & Weston Arthur Hermann. *Patent Application Publication (10) Pub . No .: US 2011 / 0230501 A1*, 2011.
- [Torai 16] Soichiro Torai, Masaru Nakagomi, Satoshi Yoshitake, Shuichiro Yamaguchi & Noboru Oyama. *State-of-health estimation of Li-FePO₄/graphite batteries based on a model using differential capacity*. Journal of Power Sources, vol. 306, pages 62–69, 2016.
- [Uddin 16] Kotub Uddin, Surak Perera, W. Widanage, Limhi Somerville & James Marco. *Characterising Lithium-Ion Battery Degradation through the Identification and Tracking of Electrochemical Battery Model Parameters*. Batteries, vol. 2, no. 2, page 13, 2016.
- [Verma 10] Pallavi Verma, Pascal Maire & Petr Novák. *A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries*. Electrochimica Acta, vol. 55, no. 22, pages 6332–6341, 2010.
- [Vetter 05] J. Vetter, P. Novák, M. R. Wagner, C. Veit, K. C. Möller, J. O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler & A. Hammouche. *Ageing mechanisms in lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, vol. 147, no. 1-2, pages 269–281, 2005.
- [Waag 13] Wladislaw Waag & Dirk Uwe Sauer. *Adaptive estimation of the electromotive force of the lithium-ion battery after current interruption for an accurate state-of-charge and capacity determination*. Applied Energy, vol. 111, pages 416–427, 2013.

Bibliographie

- [Waldmann 14] Thomas Waldmann, Marcel Wilka, Michael Kasper, Meike Fleischhammer & Margret Wohlfahrt-Mehrens. *Temperature dependent ageing mechanisms in Lithium-ion batteries - A Post-Mortem study*. Journal of Power Sources, vol. 262, pages 129–135, 2014.
- [Waldmann 16] Thomas Waldmann, Golnar Geramifard & Margret Wohlfahrt-Mehrens. *Influence of current collecting tab design on thermal and electrochemical performance of cylindrical Lithium-ion cells during high current discharge*. Journal of Energy Storage, vol. 5, pages 163–168, 2016.
- [Wang 16] Qian Wang, Bin Jiang, Bo Li & Yuying Yan. *A critical review of thermal management models and solutions of lithium-ion batteries for the development of pure electric vehicles*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 64, pages 106–128, 2016.
- [Wang 17] Shunli Wang, Carlos Fernandez, Liping Shang, Zhanfeng Li & Jianchao Li. *Online state of charge estimation for the aerial lithium-ion battery packs based on the improved extended Kalman filter method*. Journal of Energy Storage, vol. 9, pages 69–83, 2017.
- [Weng 13] Caihao Weng, Yujia Cui, Jing Sun & Huei 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, pages 36–44, 2013.
- [Weng 14] Caihao Weng, Jing Sun & Huei Peng. *A unified open-circuit-voltage model of lithium-ion batteries for state-of-charge estimation and state-of-health monitoring*. Journal of Power Sources, vol. 258, pages 228–237, 2014.
- [Weng 16] Caihao Weng, Xuning Feng, Jing Sun & Huei Peng. *State-of-health monitoring of lithium-ion battery modules and packs via incremental capacity peak tracking*. Applied Energy, vol. 180, pages 360–368, 2016.
- [Winter 98] Martin Winter, Jürgen O. Besenhard, Michael E. Spahr & Petr Novák. *Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries*. Advanced Materials, vol. 10, no. 10, pages 725–763, 1998.
- [Wu 16] Chao Wu. *A Diagnosis Approach for Typical Faults of Lithium-ion Battery Based on Extended Kalman Filter*. International Journal of Electrochemical Science, vol. 11, pages 5289–5301, 2016.
- [Xu 19] Rong Xu, Yang Yang, Fei Yin, Pengfei Liu, Peter Cloetens, Yijin Liu, Feng Lin & Kejie Zhao. *Heterogeneous damage in Li-ion batteries: Experimental analysis and theoretical modeling*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, vol. 129, no. 2019, pages 160–183, 2019.

- [Yang 16] Naixing Yang, Xiongwen Zhang, Binbin Shang & Guojun Li. *Unbalanced discharging and aging due to temperature differences among the cells in a lithium-ion battery pack with parallel combination*. Journal of Power Sources, vol. 306, pages 733–741, 2016.
- [Yang 17] Xiao Guang Yang, Yongjun Leng, Guangsheng Zhang, Shanhai Ge & Chao Yang Wang. *Modeling of lithium plating induced aging of lithium-ion batteries: Transition from linear to nonlinear aging*. Journal of Power Sources, vol. 360, pages 28–40, 2017.
- [Yuan 17] Shifei Yuan, Lei Jiang, Chengliang Yin, Hongjie Wu & Xi Zhang. *A transfer function type of simplified electrochemical model with modified boundary conditions and Padé approximation for Li-ion battery: Part 1. lithium concentration estimation*. Journal of Power Sources, vol. 352, pages 245–257, 2017.
- [Zhang 13] G. Zhang, C. E. Shaffer, C.-Y. Wang & C. D. Rahn. *In-Situ Measurement of Current Distribution in a Li-Ion Cell*. Journal of the Electrochemical Society, vol. 160, no. 4, pages A610–A615, 2013.
- [Zhang 17] Xi Zhang, Jinling Lu, Shifei Yuan, Jun Yang & Xuan Zhou. *A novel method for identification of lithium-ion battery equivalent circuit model parameters considering electrochemical properties*. Journal of Power Sources, vol. 345, pages 21–29, 2017.
- [Zhao 14] Wei Zhao, Gang Luo & Chao Yang Wang. *Effect of tab design on large-format Li-ion cell performance*. Journal of Power Sources, vol. 257, pages 70–79, 2014.
- [Zinth 14] Veronika Zinth, Christian Von Lüders, Michael Hofmann, Johannes Hattendorff, Irmgard Buchberger, Simon Erhard, Joana Rebelo-Kornmeier, Andreas Jossen & Ralph Gilles. *Lithium plating in lithium-ion batteries at sub-ambient temperatures investigated by in situ neutron diffraction*. Journal of Power Sources, vol. 271, pages 152–159, 2014.