



HAL
open science

Contribution à la modélisation de batteries lithium ion : optimisation des charges rapides par rapport à la réaction de dépôt de lithium métal

Karrick Mergo Mbeya

► To cite this version:

Karrick Mergo Mbeya. Contribution à la modélisation de batteries lithium ion : optimisation des charges rapides par rapport à la réaction de dépôt de lithium métal. Energie électrique. Université de Technologie de Compiègne, 2021. Français. NNT : 2021COMP2595 . tel-03706567

HAL Id: tel-03706567

<https://theses.hal.science/tel-03706567v1>

Submitted on 27 Jun 2022

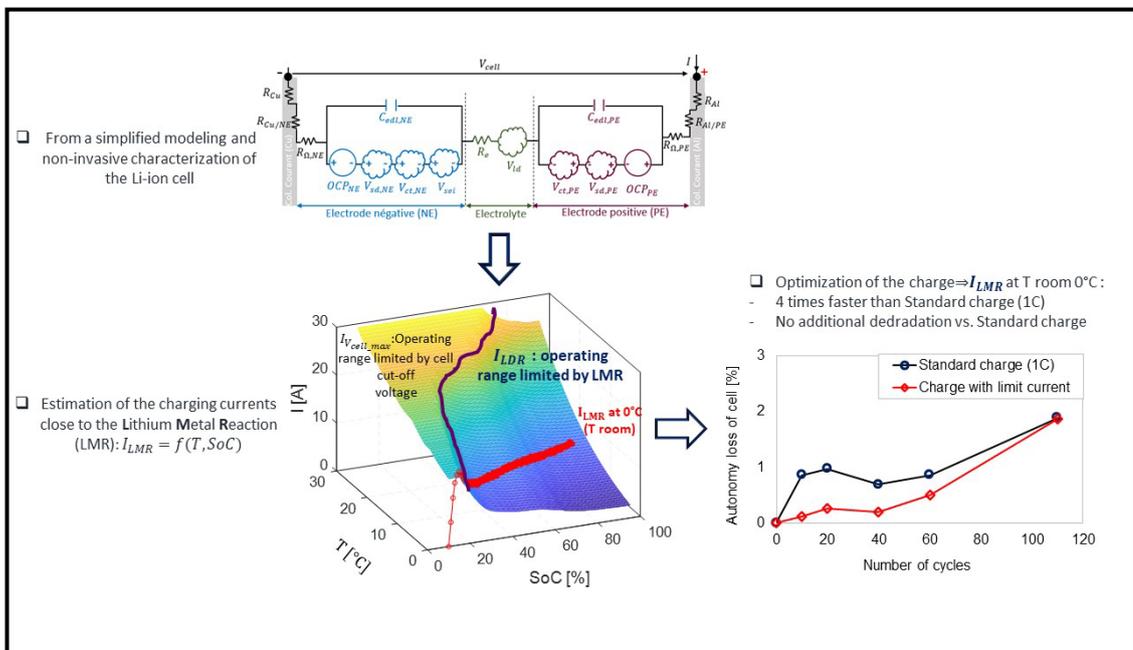
HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

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 **Karrick MERGO MBEYA**

Contribution à la modélisation de batteries lithium ion : optimisation des charges rapides par rapport à la réaction de dépôt de lithium métal

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



Soutenue le 24 février 2021

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

D2595



utc Recherche
Roberval

Université de Technologie de Compiègne

Thèse pour obtenir le grade de Docteur

Spécialité : Génie Électrique

Contribution à la modélisation de batteries lithium ion : optimisation des charges rapides par rapport à la réaction de dépôt de lithium métal

par Karrick MERGO MBEYA

Thèse soutenue publiquement le 24 février 2021,
devant le jury composé de :

Rapporteurs	Pr. Yann BULTEL	UGA, LEPMI, UMR 5279 CNRS
Rapporteurs	Pr. Stéphane RAEL	Université de Lorraine, GREEN - ENSEM
Membres du jury	Pr. Jerome FAVERGEON	UTC, CNRS, FRE 2012 Roberval
Membres du jury	Ing. Rech. Julien BERNARD	IFP Energies nouvelles
Membres du jury	Ing. Rech. Asmae EL MEJDOUBI	TIAMAT Energy
Membres du jury	MCF. Nicolas DAMAY	UTC, CNRS, FRE 2012 Roberval
Co-Directeur	Pr. Christophe FORGEZ	UTC, CNRS, FRE 2012 Roberval
Co-Directeur	Pr. Guy FRIEDICH	UTC, CNRS, FRE 2012 Roberval

Remerciements

Ce manuscrit est le fruit de trois années de thèse doctorale menée à l'Université de Technologie de Compiègne, au Laboratoire de Roberval.

Mes sincères remerciements s'adressent également à la Région des Hauts-de-France, qui a financé cette thèse de doctorat, avec l'UTC et le Laboratoire de Roberval où MM. Christophe FORGEZ et Guy FRIEDRICH m'ont encadré.

Je tiens à te remercier Christophe pour la qualité de ton encadrement dans ce travail. Je t'exprime ma gratitude pour ta rigueur scientifique, tes orientations dans la mise en œuvre expérimentale et ta pleine disponibilité tout au long de ce travail malgré tes multiples occupations. Je te remercie également pour ton encadrement dans le calme et la maîtrise.

Guy, je tiens à te remercier pour l'encadrement de cette thèse et pour tout ce dont j'ai eu à bénéficier. J'ai grandement bénéficié de ton expérience, de ta patience, mais surtout de ton grand sens de l'écoute et de sa remarquable capacité à synthétiser les résultats. Guy a été extrêmement disponible et je ne le remercierais jamais assez pour cela.

Je remercie également le Dr. Nicolas DAMAY, très actif dans l'équipe encadrante de la thèse, pour son immense contribution aux résultats de ce travail de thèse et des articles connexes. Nos nombreuses discussions m'ont aidé à garder le cap tout au long de mes travaux. Ce fut un plaisir de passer du temps avec toi et à discuter sur les phénomènes physiques au sein des accumulateurs électrochimiques.

Les professeurs Yan BULTEL de l'Université de Grenoble Alpes et Stéphane RAEL de l'Université de Lorraine m'ont fait l'honneur d'accepter d'examiner ce travail. J'espère qu'ils trouveront ici l'expression sincère de ma profonde gratitude. J'ai apprécié leurs remarques et questions, ainsi que celles de professeur Jérôme FARVERGEON, Drs. Julien BERNARD et Asmae EL MEJDOUBI au cours de ma soutenance.

La partie expérimentale de la thèse avec la carte de contrôle dSPACE a été réalisée avec l'aide précieuse de Dr. Khadija EL KADRI BENKARA. Je suis reconnaissant pour son immense contribution. Un grand merci à tous les membres du Laboratoire de Roberval de m'avoir consacré de leur le temps, de répondre à mes préoccupations et de me faire part de leurs connaissances. Ainsi, je suis particulièrement redevable à Arnaud HUBERT, vincent LANFRANCHI, Alejandro OSPINA, Nicolas PATIN Stéphane

Remerciements

VIVIER, Loic CHARBONIER et Caroline ZIMMERMANN. Je n'oublie pas tous les collègues thésards dont notamment, Maxime JUSTON, Séphora DIAMPOVESA et Iman KLEILAT.

Mes sincères remerciements s'adressent à Dieu, YHWH, le maître de temps et de circonstance. « C'est lui qui donne la sagesse aux sages et la science à ceux qui ont de l'intelligence ».

Je dois beaucoup à mes parents, Véronique BATANGA et Jacques Innocent MERGO MBEYA, pour leur sacrifice, détermination et implication qui n'ont jamais tari depuis mon parcours scolaire au Bas-Congo (au Congo) jusqu'à ma thèse doctorale en France. Où que vous soyez, j'ose croire que vous trouverez une fierté au travers de ce travail de recherche scientifique, dont l'aboutissement n'est en réalité qu'une expression de la curiosité que j'ai vous m'avez transmise depuis l'enfance.

Je dois également beaucoup à ma femme Huguette. Elle m'a donné de l'énergie et son soutien du début de cette aventure jusqu'au jour de soutenance. Merci Huguette pour tout.

Pour conclure, je dédie ce travail de thèse à ma très chère et pauvre maman Véronique BATANGA. Tu es partie 4 mois avant ma soutenance. Il m'a fallu beaucoup de courage pour aller au bout sans toi. Tu resteras à jamais dans mon cœur. Que ton âme repose en paix.

Table des matières

Introduction générale	9
1 Synthèse bibliographique	15
1.1 Rappels de notions de base sur les accumulateurs Li-ion	16
1.1.1 Constitution et fonctionnement des cellules Li-ion	16
1.1.2 Grandeurs thermodynamiques de base	21
1.2 Principaux processus liés au fonctionnement des batteries Li-ion	26
1.2.1 À l'état d'équilibre	26
1.2.2 Phénomènes à courant imposé non nul	36
1.2.3 Bilan des phénomènes au sein d'une cellule L-ion : tension d'une cellule	53
1.2.4 Différentes approches de modélisation	56
1.2.5 Choix de l'approche de modélisation de la thèse	60
1.3 Réaction indésirable de dépôt de lithium métal au sein des batteries Li-ion	61
1.3.1 Définition et survenance de la RDLM	61
1.3.2 Facteurs influents la présence de la RDLM	63
1.3.3 Conséquences de la RDLM	70
1.3.4 Méthodes de détection de la RDLM : État de l'art	73
1.3.5 Résumé sur la RDLM et technique de détection de la RDLM utilisée dans la thèse	85
1.4 Résumé sur l'étude bibliographique	87
2 Méthodologie de détermination du courant de charge à la limite de la RDLM	89
2.1 Positionnement de la démarche de l'étude par rapport à la littérature	90
2.2 Modèle du courant de charge d'une cellule à la limite de la RDLM	91
2.3 Méthode de séparation des OCP de deux électrodes : détermination de l'équilibrage des électrodes d'une cellule	93
2.3.1 Modèle d'OCV complet d'une cellule incluant ses paramètres d'équilibrage	93
2.3.2 Proposition d'une méthode d'identification des paramètres d'équilibrage des électrodes d'une cellule	94
2.4 Méthode de séparation des contributions de la SEI, du transfert de charge et de la diffusion solide de l'électrode graphite à la surtension globale d'une cellule	99
2.4.1 Construction de la méthode	99
2.4.2 Modèle de surtension globale d'une cellule	102

2.4.3	Démarche de séparation des contributions de SEI et transfert de charge de l'électrode graphite à la surtension de la cellule	106
2.4.4	Récapitulatif des hypothèses de différentes méthodes proposées pour séparer les contributions de l'électrode graphite à la tension de la cellule	108
2.4.5	Démarche de séparation de la surtension de diffusion solide de l'électrode graphite à la surtension de la cellule	109
2.5	Résumé de la méthodologie proposée	113
3	Mise en application de la méthodologie de détermination du courant de charge à la limite de la RDLM	115
3.1	Présentation de la cellule étudiée et des matériels utilisés	116
3.2	Séparation des OCP des électrodes des cellules A123Systems	118
3.2.1	Tests de pOCV en charge et en décharge	118
3.2.2	Résultats de l'équilibrage des électrodes des cellules A123Systems .	119
3.2.3	OCP de charge et décharge des électrodes des cellules A123Systems	121
3.3	Détermination des paramètres du modèle de surtension de la cellule en vue d'en extraire les parts globales du transfert de charge et de diffusion .	123
3.3.1	Simplification du modèle au regard de la dépendance en SoC en vue de gagner en durée et nombre des tests à réaliser	124
3.3.2	Caractérisations GITT et EIS de la cellule	125
3.3.3	Identification des paramètres avec une prise en compte de leurs évolutions avec la température durant les créneaux GITT	130
3.3.4	Conclusion sur la détermination des paramètres du modèle de surtension globale	135
3.4	Séparation de la résistance de diffusion solide de l'électrode graphite à la résistance de diffusion globale de la cellule	137
3.4.1	Rappels sur le modèle de courant de charge à la limite de la RDLM	137
3.4.2	Tests d'identification de la contribution de la diffusion solide de l'électrode graphite	138
3.4.3	Résultats des tests d'identification de la contribution de la diffusion solide de l'électrode graphite	141
3.5	Prédiction des courants des cellules A123Systems à la limite de la RDLM	144
3.5.1	Qualité des courants limites prédits	144
3.5.2	Prise en compte de la limitation par la tension maximale de charge en vue de la validation des courants limites prédits	145
3.6	Conclusion	149
4	Validation expérimentale	151
4.1	Déscription expérimentale	152
4.1.1	Dispositif expérimental de validation des courants limites	152
4.1.2	Conditions et objets des tests	153
4.1.3	Tests de caractérisation « <i>check-up</i> »	156

4.2	Résultats et discussions	157
4.2.1	Études préliminaires	157
4.2.2	Évaluation des courants limites prédits au regard de la « vraie » de la RDLM	164
4.2.3	Évaluation de l'impact des courants limites à long terme	166
4.3	Conclusion	168
	Conclusion générale et perspectives	169
5	Annexes	173
5.1	Annexes 1 : Profils du courant, de la température et de la tension durant le cyclage avec la charge à courants limites à T_{ini} 0 °C et SoC _{ini} 10% . . .	174
5.2	Annexes 2 : Profils du courant, de la température et de la tension durant le cyclage avec la charge à 1C, T_{ini} 0 °C et SoC _{ini} 10%	175

Introduction générale

En 2018, l'État français a signé un contrat stratégique national visant entre autres une multiplication par cinq des ventes de véhicules électriques VE ainsi qu'une augmentation des bornes de recharge à 100 000 pour l'horizon 2022 (<https://pfa-auto.fr/wp-content/uploads/2018/09/DP-SCF-Automobile.pdf>). D'après les chiffres de l'Avere-France (<http://www.aver-france.org>), les ventes des véhicules électriques ont été multipliées par 1,38 entre 2018 et 2019. De plus, jusqu'en juin 2020, les bornes de recharge ont été comptabilisées à 29 854 dont 6% seulement accessibles au public pour la charge rapide (chargeur $>50 \text{ kW}$). Un tel acte traduit le profond engagement de l'État français dans l'émergence de la mobilité électrique et ces chiffres montrent que d'importants efforts restent à déployer.

Le développement des batteries Li-ion est le facteur clé de l'émergence de la mobilité électrique. La représentation de différentes technologies d'accumulateurs électrochimiques et l'objectif souhaité pour les VE sur un diagramme de Ragone montre que la technologie Li-ion est celle qui offre le meilleur compromis au regard de cet objectif (figure 0.1).

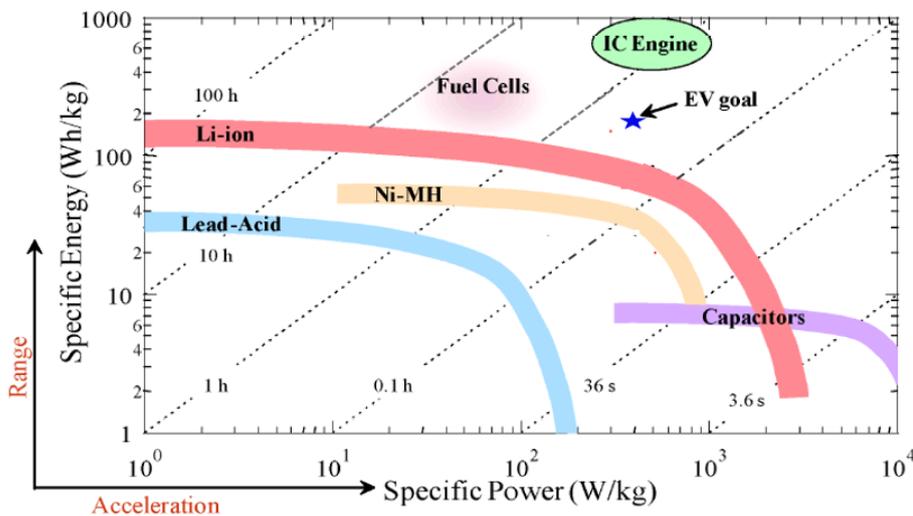


FIGURE 0.1 – Diagramme de Ragone présentant les principales technologies d'accumulateurs électrochimique de l'énergie à l'échelle élément, le moteur à combustion interne et l'objectif des VE [Damay 15].

À prix équivalent, un VE offre deux fois moins d'autonomie par rapport à une voiture thermique. De plus, la durée de recharge d'une voiture électrique est plus longue (0,5 à 10 h) que le remplissage d'une voiture thermique ($\pm 3 \text{ min}$) (figure 0.2). À long terme, la solution se tourne vers le développement de nouvelle génération des batteries (les batteries solides, par exemple). Pour le court ou moyen terme, l'une des solutions consiste à optimiser la charge rapide. Avec un déploiement adéquat des bornes de recharge rapide, cela permettrait aux usagers des VE de parcourir des longs trajets en effectuant des cycles de recharge rapide. Ainsi, le problème d'autonomie réduite des VE pourrait être compensé.

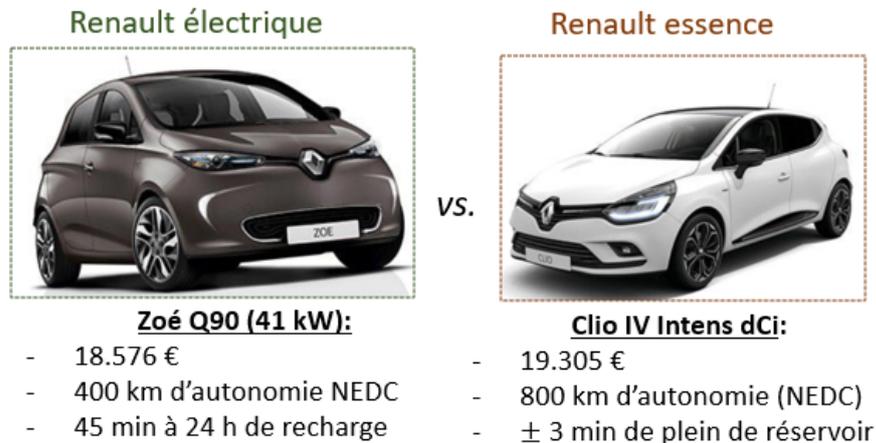


FIGURE 0.2 – Comparaison entre une voiture électrique et une voiture à combustion interne de même gamme (<http://www.automobile-propre.com/voitures>).

L'enjeu majeur de cette thèse, financée par la région de Hauts-de-France et l'UTC, est de contrôler le courant de la charge rapide des batteries Li-ion afin de parvenir à une charge « au plus juste » permettant d'injecter le maximum d'énergie possible dans la batterie, dans le minimum de temps et sans compromettre sa sécurité et sa durée de vie.

Les majeures causes de la limitation de la charge rapide des VE se situent au niveau de la batterie en plus de celles liées à l'installation électrique du chargeur. En effet, dans des conditions non contrôlées, la charge rapide réduit l'efficacité énergétique et déclenche des mécanismes indésirables internes, lesquels peuvent accélérer la perte de l'autonomie (la capacité) de la batterie ou mettre en défaut la sécurité de celle-ci. L'un de ces principaux mécanismes est la réaction de dépôt de lithium métal [Waldmann 18, Tomaszewska 19]. Ce mécanisme indésirable de la charge rapide est très dépendant des conditions opératoires, comme par exemple le niveau du courant de charge, de l'état de charge et la température de la batterie. Il est très marqué à froid et à état de chargé élevé.

Les travaux de la thèse visent de développer une méthodologie qui permet de prédire l'ensemble des conditions opératoires des batteries Li-ion à la limite de déclenchement de la réaction indésirable de dépôt de lithium métal et qui, exclusivement, privilégie l'usage

des méthodes applicables *in situ*. La finalité poursuivie est d'en autoriser l'applicabilité pour l'usage BMS (« *Battery Management System* »).

Il est démontré que la réaction de dépôt de lithium métal (RDLM) a lieu sur l'électrode graphite et lorsque le potentiel d'interface devient inférieur à 0 V par rapport au couple Li^+/Li [Li 14, Waldmann 18, Tomaszewska 19]. Le principal apport de la thèse est l'évolution d'un modèle électrique global vers un modèle dit à deux électrodes, dissociant les phénomènes apparaissant sur une électrode positive et l'électrode graphite, afin d'en extraire les contributions de l'électrode graphite nécessaires pour prédire les courants opératoires de la batterie à la limite de déclenchement de cette réaction indésirable. Nous nous plaçons en tant qu'utilisateur sans moyen de démonter les cellules. La difficulté consistera à établir ce modèle à deux électrodes à l'aide de méthodes non invasives et sans démontage de la cellule.

La démarche de la thèse se présente en quatre chapitres, lesquels sont résumés ci-dessous.

Le premier chapitre est dédié à une étude bibliographique permettant de comprendre finement les principaux phénomènes de fonctionnement des cellules Li-ion ainsi que la réaction de dépôt de lithium métal sur l'électrode graphite. Les principaux phénomènes de fonctionnement sont décrits à l'échelle locale et sont situés au niveau de chaque élément interne constituant une cellule Li-ion. De plus, les liens de chaque phénomène avec le courant imposé et la température sont également abordés. Par ailleurs, les causes, les facteurs influents et les conséquences de la RDLM dans les batteries Li-ion sont étudiés. De plus, un état de l'art des méthodes de détection de la RDLM est réalisée en mettant un accent sur les méthodes non invasives.

Les phénomènes physico-chimiques au sein d'une batterie, et notamment la RDLM, sont fortement influencés par la température. Par conséquent, la prise en compte de la température tant au niveau de la modélisation et de la détermination des courants limites est d'importance primordiale.

De cette étude bibliographique, l'objectif recherché est de déduire une méthodologie (incluant la modélisation et l'expérimentation) qui soit simple, précis et qui puisse permettre d'obtenir les courants limites de charge des cellules Li-ion comportant l'électrode graphite tout en privilégiant l'usage des méthodes de caractérisation *in situ* de la cellule.

Le second chapitre décrit la méthodologie développée pour déterminer les courants limites de charge. Celle-ci inclut un modèle de prédiction des courants de charge à la limite de la RDLM, lequel est basé sur le comportement « macroscopique » électrique émanant des phénomènes électrochimiques de l'électrode graphite. La détermination de différents composants du modèle fait appel à la séparation des contributions de l'électrode graphite à la tension de la cellule. Il est d'abord développé une méthode permettant de séparer les potentiels d'équilibre de deux électrodes de manière précise. Ensuite, il est décrit la démarche proposée pour séparer les surtensions de l'électrode graphite à la tension de la cellule.

Introduction générale

Les potentiels d'équilibre de deux électrodes sont séparés à l'aide d'un modèle d'OCV (« *Open Circuit Voltage* ») à deux électrodes incluant les paramètres de conception de chaque électrode de la cellule. Ces paramètres sont identifiés en combinant les mesures de tension de la cellule en charge lente et décharge lente avec les données des matériaux actifs des électrodes (données des potentiels d'équilibre de demi-piles). L'usage des mesures de décharge et charge permet de minimiser le biais apporté par la surtension de la cellule pour ainsi améliorer la précision avec laquelle les paramètres sont estimés.

Par ailleurs, un modèle de surtension globale de la cellule du type Randles est proposé et utilisé pour séparer les surtensions de l'électrode graphite à la tension de la cellule. En se basant sur le fait que les contributions de la SEI et de transfert de l'électrode graphite tendent à prédominer le transfert de charge global des cellules Li-ion, la surtension de transfert de charge global de l'ensemble de la cellule est attribuée à la SEI et au transfert de l'électrode graphite [Illig 13, Jow 18]. La méthode proposée pour déterminer la part de diffusion de l'électrode graphite à la diffusion globale de l'ensemble de la cellule repose une démarche empirique décrite dans le chapitre 2.

Le troisième chapitre est consacré à la mise en application de la méthodologie proposée à une cellule cylindrique comportant du LiFePO_4 à l'électrode positive et du graphite à l'électrode négative. Les potentiels d'équilibre de deux électrodes de la cellule sont d'abord séparés. Ensuite, les contributions de la SEI et du transfert de l'électrode graphite sont obtenues en supposant qu'elles représentent totalement le transfert de charge global de l'ensemble de la cellule. Enfin, la part de la diffusion de l'électrode graphite estimée représente 10% de la diffusion globale de la cellule.

Grâce à la détermination de différentes contributions de l'électrode graphite, les courants de charge de la cellule à la limite de la RDLM sont prédits. Ces courants limites sont globalement plus élevés que le courant de la charge standard et font appel à un protocole de charge où le courant évolue avec l'état de charge et la température de la cellule. En vue de la validation expérimentale des prédictions de ces conditions opératoires, la contrainte liée à la tension limite charge de la cellule est prise en compte.

Le dernier chapitre traite de la validation expérimentale des courants opératoires limites prédits du modèle. Étant donné que le courant limite prédit est fonction de l'état de charge et de la température de la cellule, un dispositif expérimental spécifique permettant d'appliquer ce courant est mis au point.

Grâce à ce dispositif, des charges sont réalisées avec les courants limites prédits à différentes températures initiales et plages d'état de charge de la cellule. Il est montré que ces courants conduisent à la charge ultra-rapide sans que la réaction de dépôt de lithium métal ne soit déclenchée.

D'autres charges sont également réalisées au-delà du courant limite prédit pour évaluer la précision des prédictions par rapport à la limite « réelle » de déclenchement de la réaction de dépôt de lithium métal. Il est montré que les courants limites prédits sont

très proches de cette limite « réelle », soit à moins de 10% près des courants limites prédits.

Enfin, le cyclage avec la charge à 1C est comparé au cyclage avec la charge à courant limite prédit pour évaluer les conséquences des prédictions obtenues à long terme. Il est montré que la charge à courant limite prédit n'induit pas un vieillissement supplémentaire de la cellule.

1 Synthèse bibliographique

La charge d'une batterie Li-ion fait intervenir des multiples processus physico-chimiques à l'intérieur de celle-ci. Avec une charge rapide non contrôlée, les limitations de certains processus physico-chimiques surviennent, ce qui conduit au déclenchement de la réaction indésirable de dépôt de lithium métal.

La présente étude bibliographique repose sur deux points essentiels.

Le premier point clé vise d'apporter une compréhension approfondie des phénomènes physico-chimiques au sein des batteries Li-ion. Ainsi, une description fine des principaux phénomènes physico-chimiques liés au fonctionnement d'une cellule Li-ion. Cette description est faite (i) en identifiant le lieu où chaque phénomène se déroule et (ii) en établissant les liens de chaque phénomène avec le courant imposé et la température de fonctionnement de la batterie Li-ion.

Le second point clé de l'étude bibliographique est d'apporter un éclairage sur la réaction indésirable de dépôt de lithium au sein des cellules Li-ion. Cela fait appel (i) à définir ce phénomène, (ii) à décrire les causes, les facteurs influents et les conséquences de cette réaction et (iii) à établir une revue des techniques non invasives de sa détection au sein des cellules Li-ion.

La finalité de ces points clés est de déduire une méthodologie incluant la modélisation et l'expérimentation, qui puisse permettre de déterminer les conditions opératoires de charge d'une cellule Li-ion à la limite de la réaction indésirable de dépôt de lithium métal et, de telle sorte que la mise en œuvre soit simple et privilégie l'usage des méthodes applicables *in situ*.

Le présent chapitre est essentiellement reparti en trois sections. La première section rappelle le principe de fonctionnement d'une cellule Li-ion, les rôles de ses éléments constitutifs et les grandeurs thermodynamiques de base. La seconde section décrit les principaux phénomènes de fonctionnement des cellules Li-ion, les différentes approches de modélisation des cellules Li-ion. La troisième section décrit la réaction indésirable de dépôt de lithium métal au sein des cellules Li-ion.

1.1 Rappels de notions de base sur les accumulateurs Li-ion

1.1.1 Constitution et fonctionnement des cellules Li-ion

1.1.1.1 Constitution

Une cellule Li-ion est principalement constituée des éléments suivants (figure 1.1) :

- une électrode négative poreuse;
- une électrode positive poreuse;
- un collecteur de courant sur l'électrode négative;
- un collecteur de courant sur l'électrode positive;
- un séparateur poreux;
- un liant.

Comme représenté sur la figure 1.1, l'électrode positive et l'électrode négative sont séparées par un séparateur. Ce dernier est électriquement neutre (isolant électrique) et perméable aux ions contenus dans l'électrolyte.

Les rôles de différents éléments ci-dessus sont décrits dans les paragraphes qui suivent.

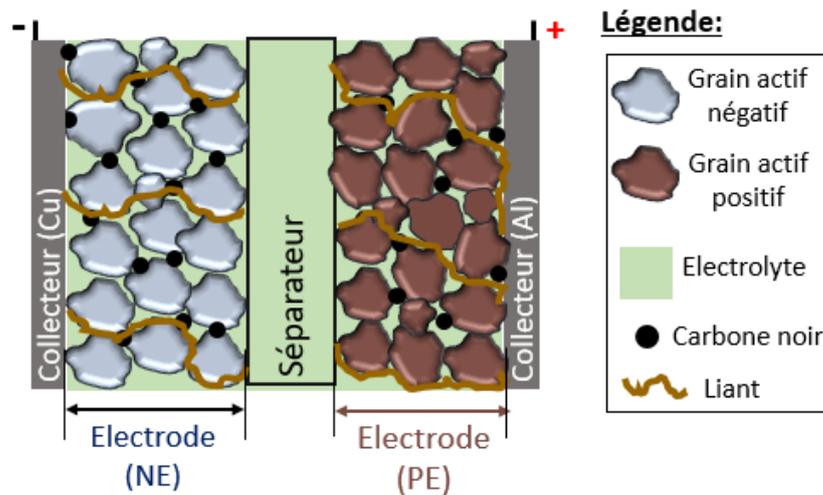


FIGURE 1.1 – Principaux éléments internes d'une cellule Li-ion.

a. Électrodes positives et négatives

Une électrode d'une cellule Li-ion est dite positive (PE) lorsque son potentiel électrique est plus élevé que l'électrode adjacente. Cette dernière est alors appelée électrode négative (NE).

1.1 Rappels de notions de base sur les accumulateurs Li-ion

Tel que montré sur la figure 1.2, les électrodes positives des batteries Li-ion ont typiquement des potentiels électriques compris entre 2 V et 4,5 V par rapport au couple Li^+/Li , tandis que les électrodes négatives ont des potentiels électriques compris entre 0 V et 2 V relativement au couple Li^+/Li .

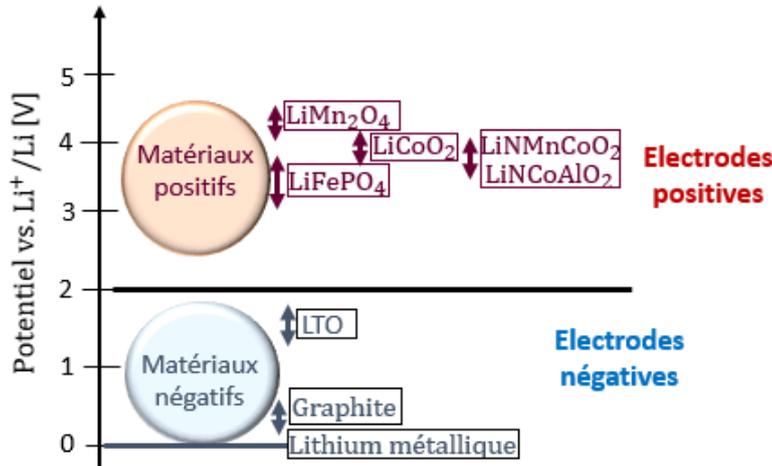


FIGURE 1.2 – Les potentiels électriques des différents matériaux des électrodes négatives et positives [Tarascon 01].

Les deux électrodes sont dites poreuses du fait qu'elles contiennent chacune une phase solide et une phase liquide (électrolyte). La phase solide de chaque électrode est constituée d'un composé d'intercalation d'ion lithium (matériau actif), d'un additif conducteur d'électrons et d'un liant qui assure la tenue mécanique de l'ensemble sur le collecteur de courant. Le rôle d'un additif conducteur d'électrons est d'améliorer la conductivité électrique de la phase solide. L'additif le plus utilisé est le carbone noir [Li 12b].

Les matériaux actifs sont des composés qui accueillent ou libèrent les atomes de lithium dans leurs structures selon le mode de fonctionnement de la batterie. La figure 1.3 montre une photographie de la microstructure poreuse d'une électrode. Les différents gros grains représentent les particules du matériau actif. Ces particules sont intégrées dans une structure solide, poreuse et constituée de carbone noir et de liant. Les pores de cette structure sont remplis de l'électrolyte.

Pour la conception des électrodes habiles à supporter des forts courants, les aspects ci-après sont essentiels : (i) une granulométrie fine des grains de matériaux actifs, c'est-à-dire, une porosité ou surface active élevée, et (ii) une fine couche des matériaux actifs sur les collecteurs de courant [Arora 99]. Un inconvénient majeur d'une telle conception est que la masse active de chaque électrode d'une cellule Li-ion, (la capacité de l'électrode), est faible. Par conséquent, on aboutit à des cellules de faible capacité ou autonomie.

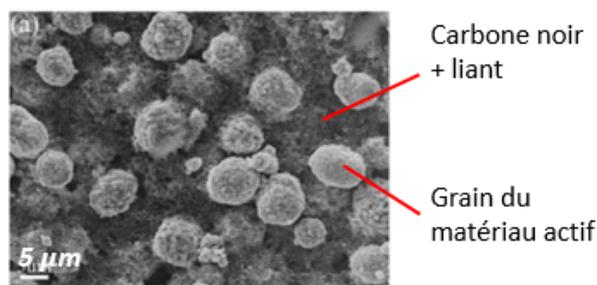


FIGURE 1.3 – Image microscopique montrant la structure poreuse d'une électrode [Xu 19].

La dénomination d'une électrode se réfère à la composition chimique de son matériau actif. La dénomination d'une cellule Li-ion réfère aux matériaux actifs positifs et négatifs de ses électrodes. La table 1.1 présente les différents matériaux actifs positifs et négatifs les plus courants. Plusieurs possibilités se présentent pour les matériaux actifs positifs, tandis que pour les matériaux actifs négatifs, il y en a typiquement que deux : le graphite ou le lithium-titanate. Le graphite se positionne en première place en terme d'usage, en raison de son coût faible et de densité énergétique élevée qu'il offre. Cependant, le graphite est le matériau actif qui est sujet à problème pour la charge rapide, du fait que la réaction indésirable de dépôt de lithium métal est susceptible de s'y déclencher en tout moment. Cet aspect est traité en détails dans la troisième section de chapitre.

Pour information, les batteries dites lithium métal polymère utilisent une électrode négative en lithium métallique et un électrolyte polymère solide. Cela permet de limiter le risque de la croissance de dendrites sur cette électrode négative et donc de minimiser le problème de sécurité qui en découle.

TABLE 1.1 – Différents matériaux actifs positifs et négatifs couramment utilisés

Types de matériau	Composition chimique	Formule chimique	Abréviation
Positives	Lithium oxyde de cobalt	LiCoO_2	LCO
	Lithium oxyde de manganèse	LiMn_2O_4	LMO
	Lithium nickel cobalt		
	oxyde d'aluminium	LiNiCoAlO_2	NCA
	Lithium nickel manganèse		
	oxyde de cobalt	LiNiMnCoO_2	NMC
Négatives	Lithium fer phosphate	LiFePO_4	LFP
	Graphite	LiC_6	C
	Lithium titanate	LiTi_2O_3	LTO

b. Les collecteurs de courant

Les collecteurs de courant assurent le passage du courant électrique entre les électrodes et le circuit extérieur. Leur résistivité électrique doit donc être la plus faible possible. De même, ils doivent posséder une bonne stabilité par rapport à l'électrolyte et les matériaux actifs utilisés. Ils doivent être mécaniquement légers et résistants, afin de contribuer le moins possible à la masse totale du dispositif. Pour une conception destinée à la charge rapide, leur section offerte au passage du courant doit être importante.

Les métaux les plus couramment utilisés comme collecteurs de courant sont : (i) l'aluminium du côté d'électrode positive et (ii) le cuivre du côté d'électrode négative. L'usage de ces deux métaux repose sur leurs stabilités électrochimiques en outre leurs coûts faibles et leurs conductivités électriques élevées [Myung 11].

c. L'électrolyte

L'électrolyte assure la continuité du courant électrique à travers le déplacement d'ions. Les électrolytes qui sont utilisés dans les batteries Li-ion comprennent un mélange de solvants organiques liquides dans lequel est dissous un ou plusieurs sels de lithium et des additifs. Les sels assurent la conductivité ionique de l'électrolyte. Les additifs ont pour rôles d'améliorer (i) les propriétés d'interface des électrodes, (ii) les performances des batteries à des températures extrêmes et (iii) la sécurité des batteries.

Le choix de l'électrolyte est déterminant pour la conception d'une cellule habile à la charge rapide. Il est crucial d'avoir un électrolyte avec des bonnes propriétés de transport d'ions pour minimiser les pertes électriques (résistance de l'électrolyte). De plus, la tension maximale de charge d'une cellule ($V_{cell,max}$) est liée, entre autre, à la stabilité électrochimique de l'électrolyte [Keil 15, Zhang 06b].

La stabilité électrochimique de l'électrolyte est typiquement comprise dans l'intervalle de potentiel électrique]0,3;4,5[*V vs. Li^+/Li* [Arora 98, Verma 10]. De ce fait, la tension maximale de charge des cellules Li-ion est généralement inférieure à 4,5 *V* pour éviter que l'électrolyte ne se dégrade. Il est à noter que la charge « au plus juste » peut être limitée par ce phénomène.

1.1.1.2 Fonctionnement

Le fonctionnement des batteries Li-ion est basé sur un échange réversible d'ion lithium entre le matériau actif d'électrode positive et le matériau actif d'électrode négative. Ce processus est appelé mécanisme d'intercalation de lithium. Ce mécanisme est décrit ci-dessous en considérant la batterie à l'état d'équilibre (Figure 1.4a) et en état de fonctionnement en charge (Figure 1.4b).

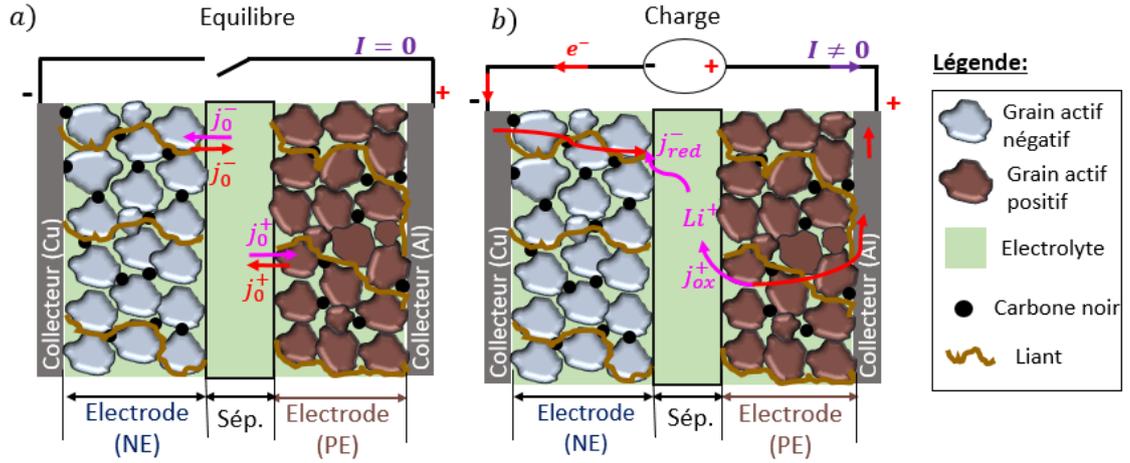


FIGURE 1.4 – Fonctionnement d'une batterie Li-ion : (a) à l'équilibre et (b) en charge.

a. À l'état d'équilibre

Lorsque la batterie est à l'équilibre ($I = 0$), il n'y a pas d'échange d'ion lithium entre les deux électrodes (Figure 1.4a). Selon la théorie de la cinétique électrochimique, il existe à l'équilibre un échange équitable des charges aux interfaces sièges des réactions d'oxydoréduction, c'est-à-dire, les densités de courant d'oxydation j_{ox} et de réduction j_{red} sont égales et non nulles ($j_{ox} = j_{red} \neq 0$) [Bard 44]. A ces échanges équitables, on associe la notion de courant d'échange, qui est le courant de la réaction d'oxydoréduction à l'équilibre (Éq. (1.1)).

$$I = 0 \Rightarrow \begin{cases} \text{À l'électrode positive} : j_{ox}^+ = j_{red}^+ = j_0^+, \\ \text{À l'électrode négative} : j_{ox}^- = j_{red}^- = j_0^-, \end{cases} \quad (1.1)$$

j_0 est la densité du courant d'échange local et les exposants + et - sont respectivement assignés à l'électrode positive et l'électrode négative.

Une densité de courant d'échange est une grandeur caractéristique de la cinétique d'une réaction électrochimique [Bard 44]. Par exemple, l'électrode d'une cellule Li-ion qui possède une densité de courant d'échange d'intercalation de lithium la plus élevée sera intrinsèquement l'électrode la plus habile vis-à-vis de cette réaction électrochimique.

Dans le cas des cellules Li-ion, les courants d'échanges ont lieu aux interfaces entre les grains de matériau actif et l'électrolyte au niveau de chaque électrode à l'équilibre (Figure 1.4a)

b. En charge

La figure 1.4b schématise le fonctionnement d'une cellule Li-ion en charge. Sous l'effet d'une tension extérieure, un courant est injecté dans l'électrode positive. Un déséquilibre

1.1 Rappels de notions de base sur les accumulateurs Li-ion

se crée au niveau des interfaces matériaux actifs/électrolyte de chaque électrode, c'est-à-dire, à l'électrode positive on a $j_{ox}^+ > j_0^+ > j_{red}^+$ et à l'électrode négative on a $j_{red}^- > j_0^- > j_{ox}^-$.

Au niveau de l'électrode positive, un ion Li^+ et un électron e^- sont extraits de la structure du matériau actif de l'électrode positive, ce qui correspond à la réaction d'oxydation. L'électron y sort de son collecteur de courant et parcourt le circuit externe, tandis que, l'ion Li^+ se transfère dans l'électrolyte et traverse le séparateur. L'électron et l'ion Li^+ se recombinaient sur le matériau actif de l'électrode négative et s'insèrent au sein de la structure de ce dernier, ce qui correspond à la réaction de réduction.

Avec ce fonctionnement, la concentration d'atomes de lithium dans le matériau actif de l'électrode positive baisse d'autant plus que celle dans le matériau actif de l'électrode négative augmente; par conséquent l'état de charge (*SoC*) et la tension de la cellule V_{cell} augmentent. Plus le courant imposé I est important, plus le mécanisme d'intercalation est rapide et plus le risque de déclencher une réaction secondaire indésirable s'amplifie.

Sans mention spécifique, la concentration normalisée d'atomes de lithium dans le matériau actif, (parfois appelée taux de lithiation), sera notée y pour une électrode positive et x pour une électrode négative. Le *SoC* de la cellule (en Ah ou %) s'obtient par comptage coulométrique du courant imposé I , soit la relation (1.2), où SoC_0 (Ah) l'état de charge initial, t (s) le temps, t_0 le temps initial, ΔSoC la variation du *SoC* et Δt le pas de temps. C_{bat} est la capacité de la batterie. C_{bat} est mesurée à 25 °C avec un courant de C/25.

$$\begin{aligned} SoC[Ah] &= SoC_0 + \frac{1}{3600} \int_{t_0}^{t_0+\Delta t} I(t) dt \\ SoC[\%] &= 100 \times \frac{SoC[Ah]}{C_{bat}} \end{aligned} \quad (1.2)$$

1.1.2 Grandeurs thermodynamiques de base

1.1.2.1 Potentiel chimique et électrochimique

Le potentiel électrochimique et chimique sont des grandeurs thermodynamiques qui permettent de définir les conditions d'équilibre d'un système électrochimique. Autrement dit, ces grandeurs représentent les forces électromotrices (« *driving force* ») qui gouvernent les mouvements des espèces (ions, électron, atome, etc.) au sein d'un système électrochimique.

Le potentiel chimique est une énergie associée aux espèces non chargées, comme par exemple un atome de lithium au sein du matériau actif. Il est calculé par la formule suivante :

$$\mu_i(c_i, T) = \mu_i^0 + RT \ln(c_i), \quad (1.3)$$

1 Synthèse bibliographique

avec μ_i (J/mol) le potentiel chimique l'espèce i , μ_i^0 (J/mol) le potentiel chimique standard de l'espèce i , R la constante de gaz parfait (égal à 8,314 J/mol.K), T (K) la température et c_i (mol/cm³) la concentration volumique de l'espèce i .

Le potentiel électrochimique est une énergie associée aux espèces chargées, comme par exemple un ion lithium dans l'électrolyte ou un électron dans la matrice conductrice d'électrode. Tel qu'il est défini dans Éq. (1.4), le potentiel électrochimique prend en compte le potentiel électrostatique (ϕ) induit par la charge d'une espèce. $\bar{\mu}_i$ (J/mol) est le potentiel électrochimique de l'espèce. z_i est la charge portée par l'espèce i et F est la constante de Faraday (égal à 96500 As/mol).

$$\bar{\mu}_i(c_i, T, \phi_i) = \mu_i(c_i, T) + z_i F \phi = \mu_i^0 + RT \ln(c_i) + z_i F \phi_i \quad (1.4)$$

Remarque : Le potentiel chimique d'un électron est nul, d'où son potentiel électrochimique est défini comme suit: $\bar{\mu}_{e^-} = -F \phi_{e^-}$.

1.1.2.2 Variation d'enthalpie libre et potentiel électrique absolu d'une électrode

L'énergie libre de Gibbs ou la variation d'enthalpie libre d'une électrode (ΔG) représente la somme des potentiels chimiques des espèces impliquées dans la réaction d'oxydoréduction à l'interface de l'électrode (Éq.(1.5)).

$$\Delta G = \sum_i v_i \mu_i \quad (1.5)$$

v_i est le coefficient stœchiométrique de l'espèce i .

Considérons, à titre d'illustration, une électrode métallique dont l'interface est siège de la réaction d'oxydoréduction représentée sur la figure. 1.5. L'espèce oxydante Ox se trouve du côté de l'électrolyte et l'espèce réductrice Red et l'électron e^- se trouvent du

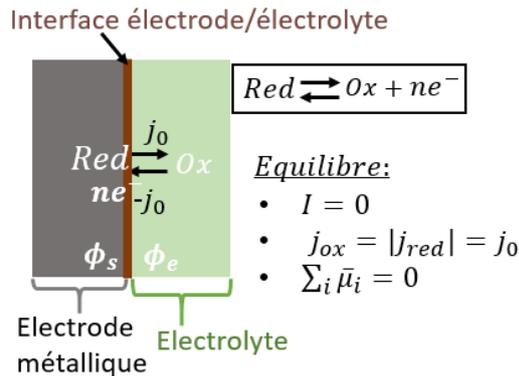


FIGURE 1.5 – Représentation d'une réaction d'oxydoréduction à l'équilibre sur l'interface d'une électrode métallique et l'électrolyte.

1.1 Rappels de notions de base sur les accumulateurs Li-ion

coté de l'électrode. En supposant que $v_{Red} = 1$ et $v_{Ox} = -1$, la variation de l'enthalpie libre de cette électrode (ΔG^{eq}) est donnée par la relation ci-après à l'équilibre :

$$\begin{aligned}\Delta G^{eq} &= v_{Red}\mu_{Red} + v_{Ox}\mu_{Ox} \\ &= (\mu_{Red}^0 + RT\ln(c_{Red})) - (\mu_{Ox}^0 + RT\ln(c_{Ox})) \\ &= (\mu_{Red}^0 - \mu_{Ox}^0) + RT(\ln(c_{Red}) - \ln(c_{Ox})) \\ &= \Delta G^0 + RT\ln\left(\frac{c_{Red}}{c_{Ox}}\right)\end{aligned}\quad (1.6)$$

La condition d'équilibre « thermodynamique » de l'électrode correspond à l'annulation de la somme des potentiels électrochimiques de différentes espèces de la réaction d'oxydoréduction, soit l'équation (1.7).

$$\begin{aligned}\sum_i v_i \bar{\mu}_i &= 0 \\ v_{Red}\bar{\mu}_{Red} + v_{Ox}\bar{\mu}_{Ox} + v_{e^-}\bar{\mu}_{e^-} &= 0\end{aligned}\quad (1.7)$$

Puisque l'espèce Ox se trouve dans l'électrolyte, il est donc au même potentiel électrostatique avec l'électrolyte. L'espèce Red et l'électron e^- sont sur l'électrode, ils sont donc au même potentiel électrostatique avec l'électrode. En considérant ϕ_s et ϕ_e les potentiels électrostatiques de l'électrode et l'électrolyte respectivement (Figure 1.5), l'équation (1.7) se développe comme suit :

$$(\mu_{Red}^0 + RT\ln(c_{Red}) + z_{Red}F\phi_s) - (\mu_{Ox}^0 + RT\ln(c_{Ox}) + z_{Ox}F\phi_e) - n(z_{e^-}F\phi_s) = 0, \quad (1.8)$$

où v_{e^-} est égal à $-n$ et z_{e^-} est égal à -1 . Dans le cas où on considère la charge de Red (z_{Red}) nulle, la charge de Ox (z_{Ox}) vaut $+n$. Ainsi, l'équation ci-dessus (Éq. (1.8)) peut être exprimée comme suit :

$$\phi_s - \phi_e = \frac{\mu_{Ox}^0 - \mu_{Red}^0}{nF} + \frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{c_{Ox}}{c_{Red}}\right) \quad (1.9)$$

En posant $E_{Ox/Red}^0 = \frac{\mu_{Ox}^0 - \mu_{Red}^0}{nF}$, on obtient l'équation (1.10), laquelle correspond donc à la relation de Nernst à l'équilibre. Cette relation permet d'établir le lien entre le potentiel « électrique absolu » d'une électrode et les concentrations des espèces de la réaction d'oxydoréduction.

$$E_{Ox/Red}^{eq} = \phi_s - \phi_e = E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{c_{Ox}}{c_{Red}}\right) \quad (1.10)$$

D'une manière générale, grâce à l'équation de Nersnt, le potentiel d'équilibre d'une électrode k (E_k^{eq}) peut être défini à partir de différentes grandeurs qui sont : (i) la varia-

1 Synthèse bibliographique

tion d'enthalpie libre (ΔG_k^{eq}), (ii) les potentiels chimiques des espèces d'oxydoréduction (μ_k) et (iii) les potentiels électrostatiques ϕ_s et ϕ_e ($\phi_s - \phi_e$)_k. De plus, ces différentes grandeurs sont liées entre elles par la relation (1.11), où l'indice k désigne une électrode donnée.

$$E_k^{eq} = -\frac{\Delta G_k^{eq}}{nF} = -\frac{\mu_k}{nF} = (\phi_s - \phi_e)_k \quad (1.11)$$

D'une manière particulière, les potentiels d'équilibre des électrodes à matériaux d'intercalation au lithium se décrivent mieux par des modèles qui diffèrent de la relation (1.10). Cet aspect est décrit dans le paragraphe 1.2.1.2.

1.1.2.3 Potentiel d'équilibre relatif d'une électrode et tension d'une cellule à l'équilibre

Du point de vue numérique, le potentiel d'équilibre d'une électrode n'a de sens que lorsqu'il est défini par rapport à une référence. Une électrode dont le potentiel d'équilibre est constant, quelles que soient les valeurs des concentrations espèces d'oxydoréduction, peut servir de référence. Une telle électrode est généralement qualifiée d'électrode de référence (RE). Pour les électrodes des batteries Li-ion, le lithium métallique est typiquement utilisé comme électrode de référence. Cette électrode possède un potentiel d'équilibre de 0 V par rapport à la réaction d'oxydoréduction du couple Li^+/Li ($E_{Li^+/Li}^{eq} = 0$ V *vs.* Li^+/Li).

Du point de vue expérimental, on distingue deux dispositifs de mesure de potentiel d'une électrode (Figure 1.6). D'un côté (Figure 1.6a), on trouve le montage dit à deux électrodes, lequel comporte l'électrode de travail (WE) et l'électrode de référence (RE). L'électrode dite de travail est celle qui est adjacente à l'électrode de référence et dont on souhaite mesurer le potentiel. D'un autre côté (Figure 1.6b), on distingue le montage dit à trois électrodes. Ce montage correspond, par exemple, à une cellule Li-ion dans laquelle est insérée une électrode de référence (RE) lithium métallique dans le séparateur (Figure 1.6b). Avec ce montage, lorsque le courant imposé (I) est non nul et rentre par l'électrode positive, celle-ci joue le rôle de la contre-électrode et l'électrode négative joue le rôle de l'électrode de travail. Les rôles de deux électrodes s'inversent lorsque I est non nul et rentre par l'électrode négative.

Quel que soit le montage expérimental utilisé, les potentiels d'équilibre de l'électrode négative (NE) et l'électrode positive (PE) relativement à l'électrode de référence lithium métallique seront respectivement définis comme suit :

$$E_{NE}^{eq} \text{ vs. } Li^+/Li = E_{NE}^{eq} - E_{RE}^{eq} \text{ et } E_{PE}^{eq} \text{ vs. } Li^+/Li = E_{PE}^{eq} - E_{RE}^{eq} \quad (1.12)$$

1.1 Rappels de notions de base sur les accumulateurs Li-ion

A partir de la figure 1.6b, il est plus simple de définir la tension d'équilibre d'une cellule (U_{cell}) en fonction de potentiels d'équilibre « absolus » de l'électrode positive (E_{PE}^{eq}) et l'électrode négative (E_{NE}^{eq}), soit l'équation (1.13). La tension d'équilibre d'une batterie (U_{cell}) correspond donc à la différence de potentiel E_{PE}^{eq} et E_{NE}^{eq} comme le montre la figure 1.7.

$$\begin{aligned}
 U_{cell} = V_{cell}(I = 0) &= E_{PE}^{eq} \text{ vs. } Li^+/Li - E_{NE}^{eq} \text{ vs. } Li^+/Li \\
 &= (E_{PE}^{eq} - E_{RE}^{eq}) - (E_{NE}^{eq} - E_{RE}^{eq}) \\
 &= E_{PE}^{eq} - E_{NE}^{eq}
 \end{aligned}
 \tag{1.13}$$

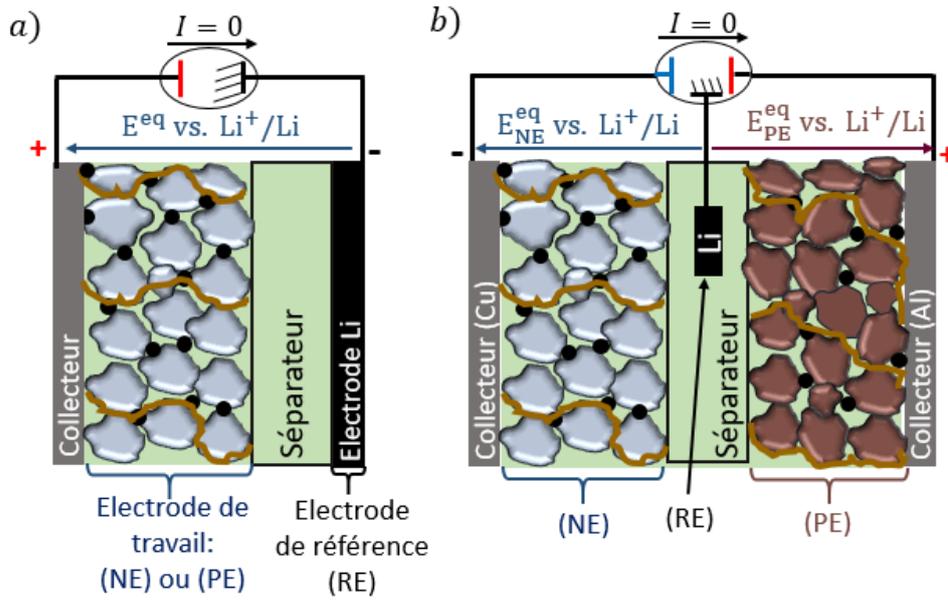


FIGURE 1.6 – Illustration de mesure de potentiel d'une électrode avec un montage (a) à deux électrodes et (b) à 3 électrodes.

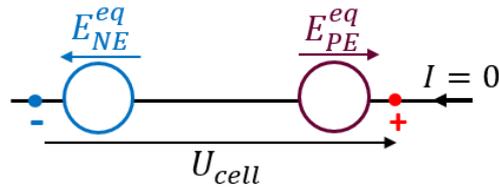


FIGURE 1.7 – Représentation de la tension d'équilibre d'une cellule en fonction des potentiels d'équilibre d'électrode positive et négative.

1.2 Principaux processus liés au fonctionnement des batteries Li-ion

1.2.1 À l'état d'équilibre

1.2.1.1 Description des comportements thermodynamiques d'une électrode à matériau d'intercalation lithium

Une électrode poreuse à matériau d'intercalation contient, entre autres, un composé qui accueille une espèce invitée au sein de sa structure hôte. Pour rappel, dans le cas des batteries Li-ion, le matériau actif, noté $[Host]$, représente le composé d'intercalation et l'atome de lithium, (ion lithium Li^+ intercalé), est l'espèce invitée. L'intercalation d'ion Li^+ dans la structure des matériaux $[Host]$ met en jeu un transfert d'électron e^- , ce qui veut dire qu'une réaction d'oxydoréduction a lieu (Éq. (1.14)). Cette réaction entraîne une augmentation de taux d'atomes de lithium (x) dans la structure du matériau $[Host]$.



a. Changement des phases du matériau actif

En fonction du type des matériaux $[Host]$, l'augmentation de taux d'atomes de lithium peut ou ne pas s'accompagner des changements structurels du matériau $[Host]$. Ces changements structurels amènent à caractériser les comportements des matériaux $[Host]$ en différentes catégories. Suivant la classification de Armand [Armand 80], on distingue trois comportements des matériaux actifs, lesquels sont respectivement typés I, II et III.

Pour les matériaux $[Host]$ du type I, les changements structurels sont marginaux avec l'augmentation d'atomes de lithium. L'intercalation d'ion Li^+ dans ce type de matériau donne lieu à une composition monophasée quel que soit le taux d'atomes de lithium. Les matériaux $[Host]$ se comportent comme une solution solide, ce qui veut dire que le potentiel d'équilibre de l'électrode change continuellement en fonction du taux d'atomes de lithium (Figure 1.8a). Le matériau actif positif $LiTiS_2$ (Sulfure de titane lithié) fait parti de cette catégorie [Dubois 17].

Dans le cas des matériaux $[Host]$ du type II, le changement des phases sont considérables avec l'augmentation d'atomes de lithium. L'intercalation d'ion Li^+ donne lieu à plusieurs compositions biphasées, lesquelles se caractérisent par plusieurs plateaux sur le profil du potentiel d'équilibre d'électrode (Figure 1.8b). Les matériaux $[Host]$ du type II ont des profils de potentiel d'équilibre d'électrode hybrides entre les types I et III. Le matériau actif négatif graphite et les matériaux actifs positifs $LiMnO_4$ et $LiCoO_2$ font parti de cette catégorie [Armand 77, Ohzuku 97].

1.2 Principaux processus liés au fonctionnement des batteries Li-ion

La figure 1.8c illustre le profil typique du potentiel d'équilibre d'une électrode comportant un matériau [*Host*] du type III. Les matériaux actifs du type III ont un profil de potentiel d'équilibre d'électrode avec un seul plateau. Cela est dû au fait que l'intercalation d'ions Li^+ donne lieu à une seule composition biphasée mettant en jeu une phase lithiée (riche en lithium) et une autre non lithiée (dépourvue en lithium). Par conséquent, la variation d'atomes de lithium dans ce type de [*Host*] s'accompagne simplement soit

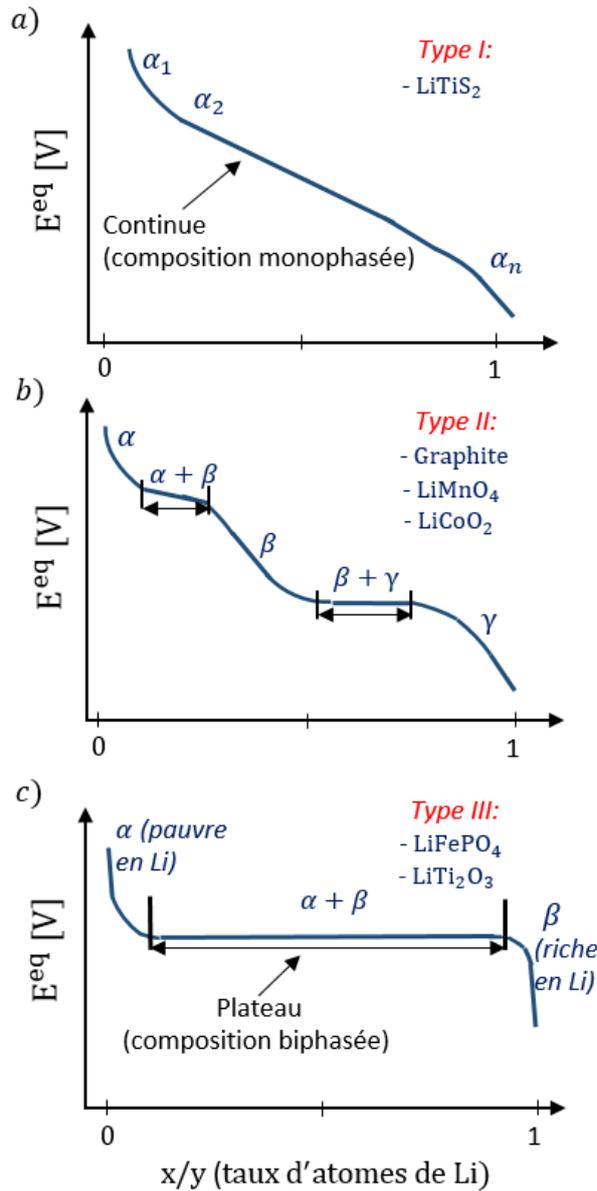


FIGURE 1.8 – Représentation qualitative des comportements thermodynamiques des matériaux actifs du: (a) type I (b) type II et (c) type III.

d'une augmentation de la phase riche en lithium soit d'une baisse de la phase pauvre en lithium (Fig. 1.8c). Le matériau actif négatif LiTi_2O_3 et le matériau actif positif LiFePO_4 font parti de cette catégorie [Dreyer 10].

b. Hystéresis du potentiel d'équilibre

Selon le sens d'insertion ou extraction d'ions lithium au sein des électrodes, la valeur du potentiel d'équilibre des électrodes est parfois différente pour un même taux d'atomes de lithium (Figure 1.9). On parle alors de l'hystéresis du potentiel d'équilibre d'électrode. D'une manière particulière, ce phénomène est très prononcé avec les électrodes mettant en jeu une transition biphasée. Il s'agit notamment de matériaux LiFePO_4 et LiTi_2O_3 (matériaux du type III) [Dreyer 10, Nicolazzi 18]. Cela est expliqué par un fonctionnement hétérogène de ces électrodes, lequel fait qu'à la suite de l'insertion ou extraction d'ions lithium, les différentes particules actives évoluent vers des multiples états d'équilibre. L'évolution de ces derniers s'inverse suivant l'historique du fonctionnement de l'électrode [Dreyer 10].

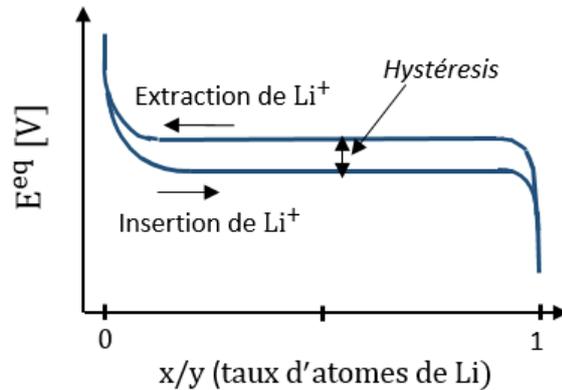


FIGURE 1.9 – Représentation schématique de l'hystéresis du potentiel d'équilibre.

1.2.1.2 Modélisation des comportements thermodynamiques des électrodes des batteries Li-ion

a. Modèles de Nernst simple et reformulé

Nous avons vu que le potentiel d'équilibre d'une électrode à matériau d'intercalation d'ion lithium dépend du taux d'atomes de lithium présent dans la structure du matériau hôte. Cette dépendance se traduit par différents comportements thermodynamiques selon le type du matériau actif. La modélisation de cette dépendance est utile pour comprendre les origines de ces comportements thermodynamiques.

Rappelons tout d'abord que le potentiel d'équilibre « absolu » d'une électrode (E^{eq}) est lié aux potentiels chimiques des espèces impliquées dans la réaction d'oxydoréduction.

1.2 Principaux processus liés au fonctionnement des batteries Li-ion

Dans le cas d'une électrode à matériau d'intercalation d'ion lithium, le potentiel E^{eq} est défini par rapport au potentiel chimique d'ion Li^+ intercalé dans le matériau actif ($\mu_{[Host]}^{Li}$), soit l'équation (1.15). n est considéré égal à 1 du fait que l'intercalation d'un ion Li^+ implique le transfert d'un électron.

$$E_{[Host]}^{eq}(x) = -\frac{\mu_{[Host]}^{Li}}{nF} \quad (1.15)$$

Considérons le schéma présenté précédemment sur la figure 1.6a, lequel correspond à la mesure du potentiel d'équilibre d'une électrode par rapport à l'électrode de référence (RE) lithium métallique. Dans ce cas, le potentiel d'équilibre relatif de l'électrode peut s'écrire comme suit :

$$\begin{aligned} E_{[Host]}^{eq} \text{ vs. } Li^+/Li(x) &= E_{[Host]}^{eq}(x) - E_{RE}^{eq} \\ &= -\frac{\mu_{[Host]}^{Li}(x) - \mu_{[RE]}^{Li}}{F}, \end{aligned} \quad (1.16)$$

avec $\mu_{[RE]}^{Li}$ le potentiel chimique de l'électrode de référence lithium métallique.

La réaction électrochimique associée à l'électrode lithium métallique est donnée par la relation (1.17). Étant donnée que le potentiel d'équilibre de cette électrode est égal à zéro par rapport au couple Li^+/Li , son potentiel chimique ($\mu_{[RE]}^{Li}$) est donc égal à zéro par rapport au couple Li^+/Li (Éq. (1.18)).



$$\mu_{[RE]}^{Li} = -FE_{RE}^{eq} = 0 \text{ J/mol vs. } Li^+/Li \quad (1.18)$$

L'expression du potentiel $\mu_{Li}^{[RE]}$ étant définie, maintenant il ne reste qu'à définir l'expression de $\mu_{[Host]}^{Li}$.

Nous savons que le potentiel $\mu_{[Host]}^{Li}$ varie avec la concentration d'atomes de lithium au sein du matériau actif (x). Un modèle basique donnant $\mu_{[Host]}^{Li}$ en fonction x s'obtient à partir de la relation Nernst appliquée à la réaction électrochimique de l'équation (1.14) [Bergveld 01, Birkel 15].

$$\mu_{[Host]}^{Li} = -FE_{[Host]}^0 + RT \ln \left(\frac{x}{1-x} \right) + RT \ln(c_{Li^+}) \quad (1.19)$$

- $x \in]0 : 1[$,
- c_{Li^+} est la concentration d'ions lithium à l'interface $[Host]/\text{électrolyte}$,
- $E_{[Host]}^0$ est le potentiel standard redox de l'électrode qui est une constante.

1 Synthèse bibliographique

$E_{[Host]}^0$ reflète l'énergie d'un site d'occupation d'atome lithium dans la structure du matériau hôte $[Host]$. À l'équilibre, la concentration c_{Li^+} est égale à la concentration moyenne de l'électrolyte ($c_{Li^+} = c_e^{moy}$).

L'équation ci-dessus (Éq. (1.19)) correspond au modèle dit « réseau de gaz », pour « *lattice gas* » en anglais [Birkl 15, McKinnon 83] (Fig. 1.10.a). Ce modèle se base sur les hypothèses suivantes : (i) les atomes de lithium et les atomes du matériau $[Host]$ n'interagissent pas entre eux et (ii) tous les sites d'accueil d'atomes de lithium dans le matériau $[Host]$ ont des énergies d'occupations $E_{[Host]}^0$ équivalentes.

Un modèle basé sur des telles hypothèses est loin de la réalité observée et demeure essentiellement qualitatif. Dans un soucis de prise en compte des aspects précités, Ohzuku et Ueda [Ohzuku 97] ont proposé un modèle un peu plus complexe, mais proche de la réalité observée (Fig. 1.10b). Ce modèle est défini par l'Équation (1.20), où $E_{[Host],i}^0$ désigne l'énergie du site i , γU_i est l'énergie d'interaction entre différents atomes présents dans le site i du $[Host]$.

$$\mu_{[Host]}^{Li} = -FE_{[Host],i}^0 + (1 - 2x)\gamma U_i + RT \ln \left(\frac{x}{1-x} \right) + RT \ln(c_{Li^+}) \quad (1.20)$$

Si γU_i positif, les interactions entre différents atomes dans le site du $[Host]$ sont répulsives tandis qu'avec γU_i négatif, les interactions sont attractives (Figure 1.10.b) [Ohzuku 97].

Les interactions attractives ($\gamma U_i > 0$) ont tendance à générer l'hétérogénéité des phases au sein du matériau actif, c'est-à-dire, une séparation entre les phases riche et pauvre en lithium (cas des matériaux du type III). Les interactions répulsives ($\gamma U_i < 0$) ont tendance à maintenir l'homogénéité au sein du matériau (cas des matériaux du type I) [Rocquefelte 01].

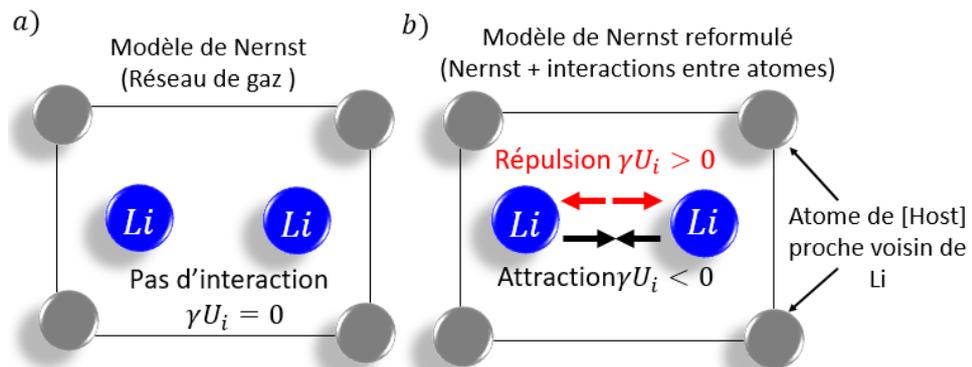


FIGURE 1.10 – Représentation schématique des modèles de Nernst simple (réseau de gaz) et reformulé dans le cas d'une électrode à matériau d'intercalation au lithium.

1.2 Principaux processus liés au fonctionnement des batteries Li-ion

Au final, en substituant les équations (1.18) et (1.20) dans l'équation (1.16), on obtient le modèle décrivant comportement d'équilibre d'une électrode à matériau d'intercalation au lithium (Éq. (1.21)).

$$E_{[Host]}^{eq} \text{ vs. } Li^+/Li = E_{[Host],i}^0 - RT \ln(c_{Li^+}) - \gamma(1-2x)U_i - \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{x}{1-x}\right) \quad (1.21)$$

b. Application du modèle de Nersnt reformulé dans le cas des matériaux graphite et LiFePO₄

Un exemple d'application de ce modèle est réalisé avec les mesures d'OCP de matériau graphite (matériau du type II) (Fig. 1.11a) et de matériau LiFePO₄ (matériau type III) (Fig. 1.10b) issues de la littérature [Prada 12]. Ces mesures ont été réalisées à 25 °C.

- **Cas de matériau graphite** Dans le cas du graphite, on distingue quatre transitions des phases, notées (4), (3), (2) et (1), qui sont respectivement identifiables en fonction de taux de lithiation (voir Fig 1.10a) [Allart 18]. Chaque transition de phase est associée à une valeur de $E_{[Host],i}^0 \text{ vs. } Li^+/Li^0$ et de γU_i . Soient γU_4 , γU_3 , γU_2 et γU_1 les énergies d'interaction associées respectivement aux transitions des phases (4), (3), (2) et (1).

Les transitions (4) et (3) (à $x \leq 0,25$) ont respectivement des énergies d'interaction négatives : $\gamma U_4 = -689 \text{ mV}$ et $\gamma U_3 = -96 \text{ mV}$. Ceci veut dire que les interactions entre atomes de Li dans la structure hôte sont répulsives. Les transitions (2) et (1) (à $x \leq 0,25$), ont respectivement des énergies d'interaction positives ($\gamma U_2 = 7 \text{ mV}$ et $\gamma U_1 = 18 \text{ mV}$), ce qui veut dire que les interactions entre atomes de Li dans la structure hôte sont attractives.

Dans les zones où les interactions sont répulsives (à $x \leq 0,25$), le graphite se comporte comme une solution solide, c'est-à-dire, il a tendance à se maintenir homogène. Dans les zones où les interactions sont attractives (à $x > 0,25$), il y a tendance à générer l'hétérogénéité des phases au sein de graphite, c'est-à-dire, deux phases distinctes coexistent au sein dans le graphite. En particulier, dans la zone de transition (1) (à $x > 0,5$), il y a coexistence des phases ci-après : LiC₁₂ et LiC₆.

- **Cas de matériau LiFePO₄** Dans le cas du LiFePO₄, il n'existe qu'une seule transition des phases. Par conséquent, il n'y a qu'un seul terme d'énergie d'interaction (γU_1) (Fig. 1.10b). Ce terme est positif ($\gamma U_1 = 20 \text{ mV}$), ce qui correspond aux interactions attractives. Ceci explique en partie le comportement de séparation de deux phases de ce matériau actif. Ces deux phases sont : FePO₄ et Li_yFePO₄.

A partir de la figure 1.11b, il peut être observé que le modèle ne reproduit pas exactement la forme de la courbe des mesures d'OCP de LiFePO₄, en particulier, le plateau de transition des phases FePO₄ et Li_yFePO₄. Ceci permet de rendre compte de la limite de ce modèle, qui en réalité ne se limite qu'à une description des comportements thermodynamiques à l'échelle macroscopique.

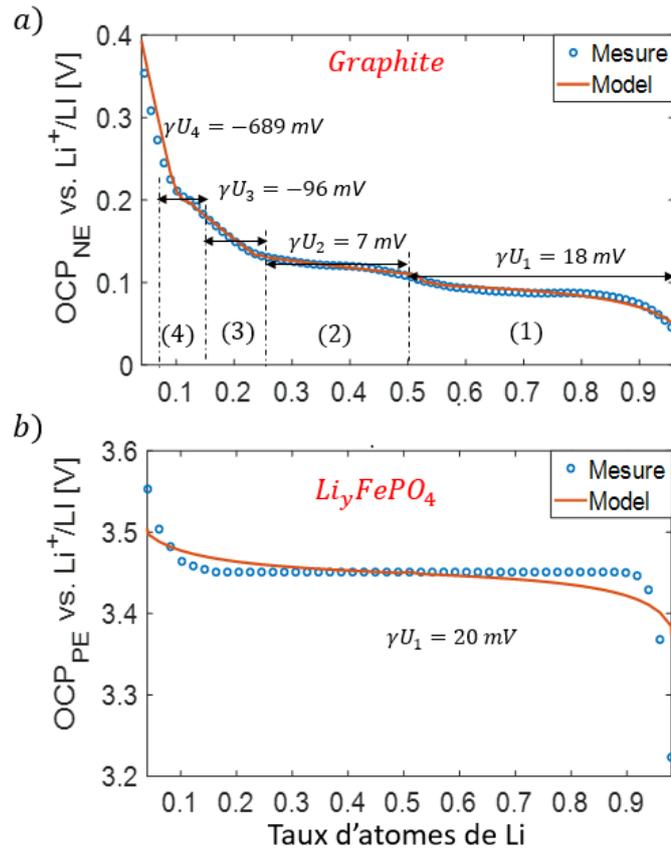


FIGURE 1.11 – Exemple d’application du modèle de Nernst reformulé avec les mesures d’OCP des matériaux actifs: a) graphite *vs.* Li^+/Li et b) $LiFePO_4$ *vs.* Li^+/Li . Ces mesures sont issues de la ref. [Prada 12].

Il existe d’autres modèles encore plus avancés qui reproduisent de manière précise les mesures d’OCP de ce matériau [Dreyer 10, Farkhondeh 14]. En l’occurrence, le modèle mésoscopique proposé Farkhondeh et *al.* [Farkhondeh 14], lequel tient compte des comportements de ce matériau à l’échelle élémentaire, peut être cité (Fig. 1.12). En effet, ce modèle considère qu’un grain de $LiFePO_4$ est constitué de différentes unités élémentaires, « *Unit* », qui peuvent avoir chacun un potentiel d’équilibre individuel selon le taux de lithiation local (Fig. 1.12 à gauche). Le potentiel d’équilibre de l’électrode est défini comme la résultante des potentiels d’équilibre de différentes unités élémentaires au sein de l’électrode (Fig. 1.12 à droite) [Farkhondeh 14].

c. Lien avec la température

Les modèles de Nernst décrits dans le paragraphe ci-dessous permettent d’établir un lien de linéarité entre le potentiel d’équilibre des batteries Li-ion et la température.

1.2 Principaux processus liés au fonctionnement des batteries Li-ion

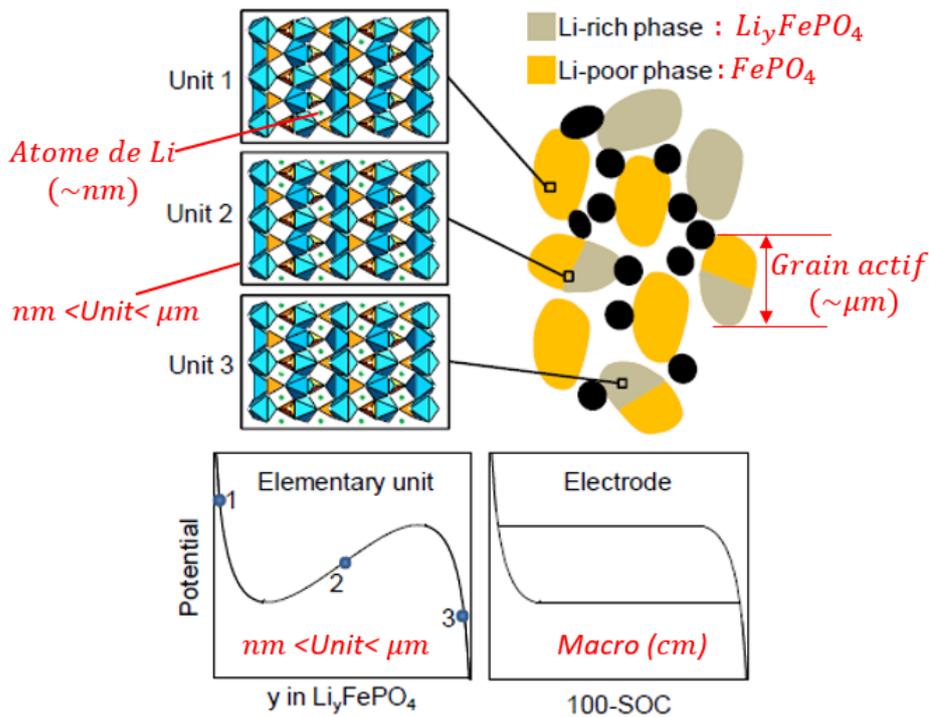


FIGURE 1.12 – Représentation schématique de différentes échelles de modélisations d’un matériau d’insertion du type III (Li_yFePO_4). Cette figure provient de [Farkhondeh 14]. Les textes en rouge ont été rajoutés.

Les mesures expérimentales montrent également une relation de linéarité entre l’OCP et la température. Cela est représenté sur la figure 1.13, avec les mesures d’OCP de la littérature [Reynier 04, Dodd 07]. Ces mesures ont été obtenues à des températures comprises entre 0 °C et 25 °C. On observe une diminution du potentiel d’équilibre d’une électrode avec l’élévation de la température.

En général, pour un taux de lithiation constant, le potentiel d’équilibre d’électrode ne varie pas de manière importante avec la température. À titre d’exemple, pour l’électrode graphite, on observe une variation d’environ 2 mV entre 0 °C et 25 °C à un taux de lithiation $x = 0,6$ (Figure 1.13a). Pour l’électrode LFP, la variation d’OCP est d’environ 0,8 mV entre 12 °C et 25 °C à un taux de lithiation $y = 0,75$ (Figure 1.13b).

1.2.1.3 Description de la tension d’équilibre d’une cellule Li-on

a. Equilibrage des électrodes

Le concept « équilibrage des électrodes » découle des règles de conception des cellules Li-ion [Ekström 19, Kleiner 16]. Grâce à ces règles, les trois courbes ci-après peuvent être

1 Synthèse bibliographique

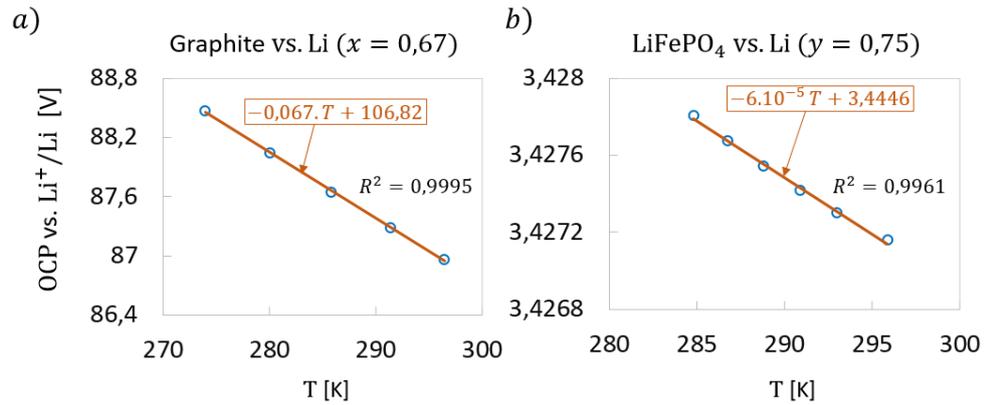


FIGURE 1.13 – Dépendance d’OCP avec la température: (a) graphite *vs.* Li^+/Li (mesures issues de [Reynier 04]) et (b) $LiFePO_4$ *vs.* Li^+/Li (mesures issues de [Dodd 07]).

positionnées entre elles : (i) courbe de potentiel d’équilibre de l’électrode graphite (ii) courbe de potentiel d’équilibre de l’électrode positive et (iii) courbe de tension d’équilibre de la cellule. Les potentiels d’équilibre d’électrode positive et d’électrode négative seront respectivement notés OCP_{PE} et OCP_{NE} . La tension d’équilibre d’une cellule sera notée OCV « *Open-Circuit Voltage* ».

La Figure 1.14 représente la courbe d’OCV d’une cellule $LiFePO_4$ /graphite en fonction du *SoC* de la cellule ainsi que le taux lithiation de chaque électrode, ce qui fait au total trois échelles de représentation différentes et liées entre-elles. La courbe d’OCP de l’électrode positive $LiFePO_4$ est inversée de manière à ce que son taux de lithiation ($1-y$) évolue inversement par rapport à celui de l’électrode graphite (x). Par exemple, lorsque le taux de lithiation y de l’électrode positive diminue, tandis que le taux de lithiation de l’électrode graphite augmente x , ainsi que le *SoC* de la cellule.

Le point d’abscisse nul de la courbe d’OCP de l’électrode graphite ($x = 0$) est décalé à droite par rapport à celui de l’électrode positive. Ce décalage est la conséquence de la perte d’ions lithium cyclable qui a contribué à la création de la SEI, « *Solid Electrolyte Interface* », lors de la toute première opération de recharge de la cellule.

Une cellule Li-ion est initialement fabriquée à l’état complètement déchargé, c’est-à-dire, tous les ions lithium d’échange (lithium cyclable) sont initialement insérés dans le matériau actif de l’électrode positive. Après la fabrication, une opération de recharge lente de la cellule est effectuée. Durant cette opération, une partie d’ions lithium qui provient de l’électrode positive est insérée dans le graphite, et une autre partie est consommée par la réaction de décomposition de l’électrolyte sur le graphite. Cette réaction résulte à la création de la SEI sur ce matériau actif.

1.2 Principaux processus liés au fonctionnement des batteries Li-ion

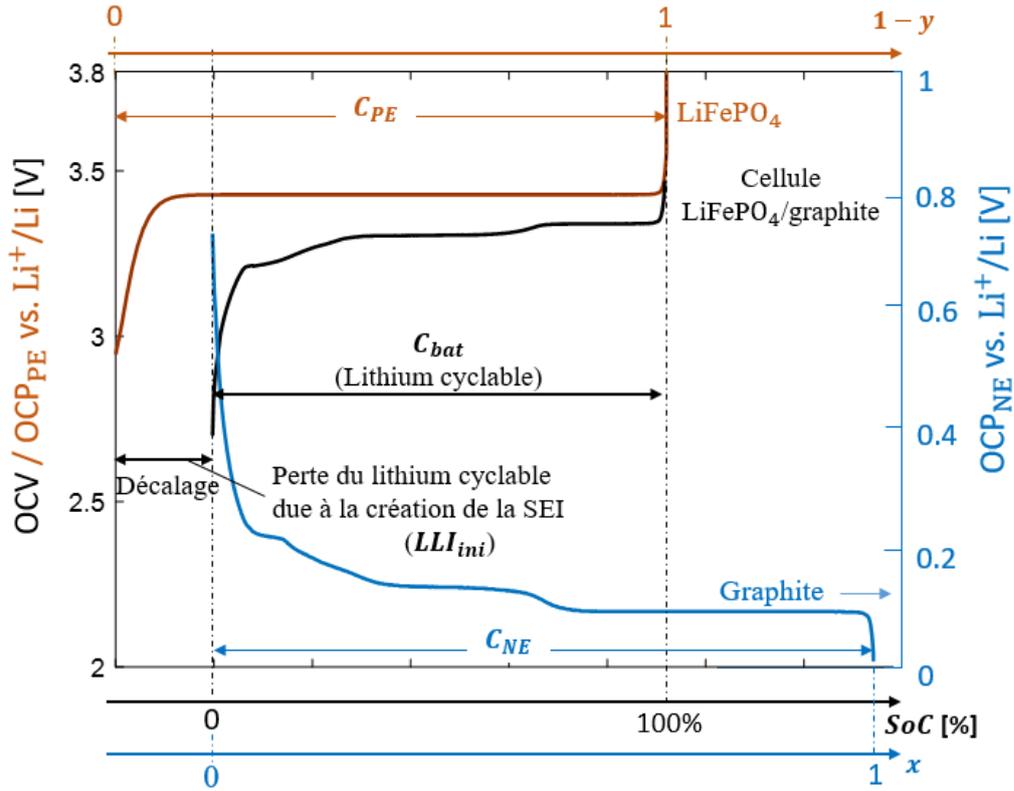


FIGURE 1.14 – Courbe d’OCV d’une cellule LiFePO₄/graphite en fonction des taux de lithiation de deux électrodes et du SoC de la cellule en pourcentage.

La création de la SEI a pour objectif de protéger le graphite des réactions ultérieures de décomposition de l’électrolyte, lesquelles conduisent à la corrosion de graphite. En ce sens, la SEI film joue le rôle d’un film de passivation de graphite [Broussely 05, Vetter 05]. La création de la SEI conduit au deux aspects ci-après : (i) la perte irréversible d’une partie du lithium cyclable (noté LLI_{ini}), donc une réduction de la capacité de la cellule C_{bat} et (ii) l’électrode positive ne reviendra jamais à son taux de lithiation maximal initial. Tout ceci résulte au décalage de la courbe d’OCP de l’électrode graphite qui est représenté sur la Figure 1.14.

Sur la figure 1.14 on remarque que la courbe d’OCP de l’électrode graphite est plus large que celle de l’électrode positive. Ceci est dû au fait que dans une cellule Li-ion l’électrode graphite est généralement conçue avec une capacité plus élevée que l’électrode positive [Birkel 17]. D’après Berg [Berg 15], l’ordre de grandeur est autour d’un facteur de 1,2 : $C_{NE} \simeq 1,2C_{PE}$. C_{NE} et C_{PE} désignent respectivement les capacités de l’électrode positive et l’électrode négative. Le surdimensionnement de la capacité de l’électrode graphite évite le risque que son OCP descende trop bas vers le potentiel d’équilibre de la réaction de dépôt de lithium métal (0 V vs. Li⁺/Li) [Arora 99, Kim 15].

1 Synthèse bibliographique

La capacité d'une électrode est liée aux paramètres physico-chimiques et géométriques de conception de l'électrode (Éq. (1.22)), notamment sa concentration maximale en atome de lithium $c_{s,k}^{max}$ (mol/cm³), sa surface A_k (cm²), son épaisseur L_k (cm) et la fraction volumique de la matière active ε_k [Prada 12]. L'indice k désigne l'électrode positive ou négative : $k = PE$ ou NE .

La capacité théorique de LiFePO₄ est de 0,170 Ah par gramme et celle du graphite est de 0,372 Ah par gramme.

$$C_k = F \cdot A_k \cdot L_k \cdot \varepsilon_k \cdot c_{s,k}^{max} \quad (1.22)$$

En somme, la courbe d'OCV d'une cellule est riche en informations. Elle donne des informations pertinentes sur des grandeurs liées aux états de chaque électrode. Les différents aspects relevés dans cette partie sont exploités plus loin dans ce document dans un but de séparer les deux courbes d'OCP des électrodes d'une cellule Li-ion de manière non invasive.

b. Lien avec la température

Le lien entre l'OCV d'une cellule et la température découle de la dépendance en température des OCP de ses électrodes. Du fait des faibles variations de températures des OCP des électrodes, la dépendance de l'OCV en température est également marginale. Par exemple, Allard [Allart 17] a observé une variation 2 mV est observée entre 10 °C et 40 °C.

1.2.2 Phénomènes à courant imposé non nul

La description de différents phénomènes qui apparaissent au sein des cellules Li-ion à courant non nul est essentiellement basée sur la théorie des solutions concentrées [Newman 83] et la théorie des électrodes poreuses [Newman 62, Newman 74]. La théorie des solutions concentrées peut se résumer à ce qui suit : le potentiel électrochimique est la force motrice, « *driving force* », des flux de matière au sein de la solution.

La figure 1.15 schématise la vue d'une électrode selon la théorie des électrodes poreuses, c'est-à-dire, la phase liquide (l'électrolyte) de l'électrode est séparée de sa phase solide. De plus, les deux phases de l'électrode poreuse sont considérées comme superposées l'une sur l'autre. La phase solide est traversée par les électrons dont la densité de courant est j_s , tandis que la phase liquide est traversée par les ions dont la densité de courant est j_e (Fig. 1.15).

Comme il est représenté sur la figure 1.15, de part et d'autre d'une électrode poreuse il y a le collecteur de courant et le séparateur dont le matériau est imbibé d'électrolyte. Sans mention spécifique, la description des phénomènes est la même pour l'électrode positive et l'électrode négative de la cellule; par conséquent le schéma sur la Figure 1.15 s'applique aux deux électrodes.

1.2 Principaux processus liés au fonctionnement des batteries Li-ion

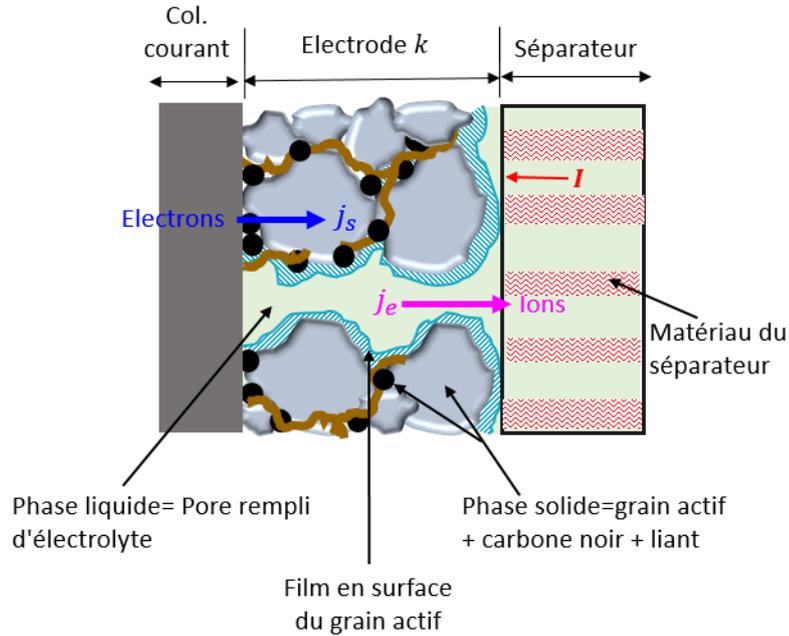


FIGURE 1.15 – Représentation d'une électrode poreuse dans son environnement au sein d'une cellule Li-ion. La phase solide et la phase liquide de l'électrode sont considérées comme superposées.

1.2.2.1 Au sein de l'électrolyte du séparateur et d'électrode poreuse

a. Description des phénomènes présents

Comme il est schématisé sur la figure 1.15, l'électrolyte est présent dans les pores de matériau actif de l'électrode et dans le séparateur. Il est à noter que l'électrolyte n'est pas idéalement le siège des réactions électrochimiques. Son rôle idéal est de faciliter le transport ionique entre l'électrode positive et l'électrode négative.

Dans l'électrolyte, les sels présents se dissocient en différentes espèces ioniques. Ces espèces ioniques portent des charges positives (cations) et négatives (anions), de manière à assurer la neutralité ou l'électronéutralité de l'électrolyte. Par exemple, pour un électrolyte utilisant le sel LiPF_6 , l'espèce ionique chargée positivement est l'ion Li^+ et l'espèce ionique chargée négativement est l'ion PF_6^- .

Lorsqu'un courant extérieur I est imposé à la cellule Li-ion, le potentiel électrochimique de chaque espèce ionique devient non-homogène au sein de l'électrolyte. Des gradients des potentiels électrochimiques de différentes espèces ioniques s'établissent au sein de l'électrolyte (Fig. 1.16). Cela génère des déplacements des ions (flux de matière) dans le sens de minimiser les gradients des potentiels électrochimiques respectifs. Les déplacements des ions se font principalement par les phénomènes de transport de masse ci-après : la diffusion en phase liquide (ld) et la migration en phase liquide.

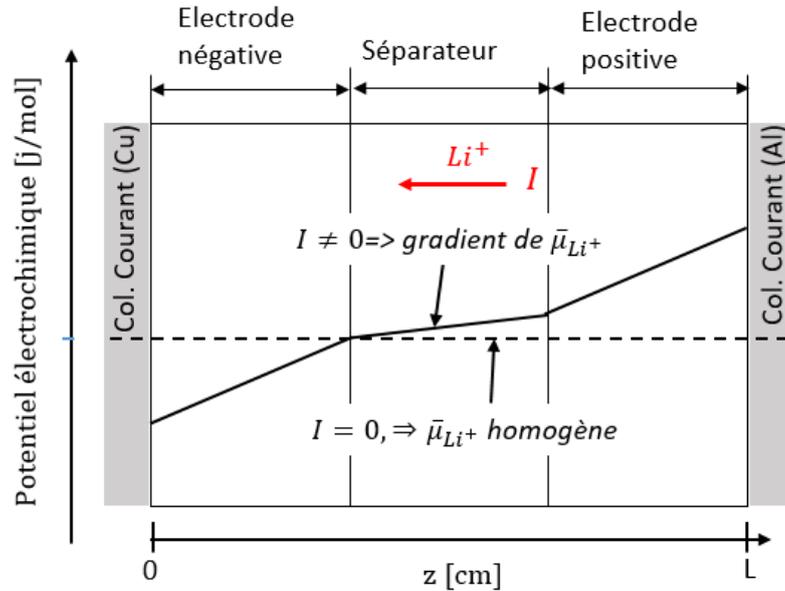


FIGURE 1.16 – Schématisation du gradient de potentiel électrochimique d'ion lithium à travers l'électrolyte d'une cellule pendant la charge d'une la cellule Li-ion.

Pour rappel, le potentiel électrochimique d'une espèce est lié à sa concentration et à son potentiel électrostatique (Éq. (1.4)). La diffusion en phase liquide (ld) représente le gradient de concentration d'ions de l'électrolyte (c_e). La migration en phase liquide correspond au gradient du potentiel électrostatique de l'électrolyte (ϕ_e) (Fig. 1.17).

Le processus de migration est modélisé par la loi d'ohm, laquelle est localement décrite par le premier terme du second membre de l'équation (1.23). Le processus de diffusion est localement modélisé par la première loi de Fick, soit le deuxième terme du second membre de l'équation (1.23). Il est à noter qu'il existe principalement trois comportements de diffusion. Cet aspect est décrit en détail ultérieurement dans ce document, avec le processus de diffusion au sein de matériau actif.

$$j_e = -\kappa \nabla \phi_e - F \sum_i z_i D_i \nabla c_e \quad (1.23)$$

j_e (A/cm) est la densité du courant ionique. κ (mS/cm) représente la conductivité ionique effective de l'électrolyte. D_i est (cm^2/s) le coefficient de diffusion effective d'ion i dans l'électrolyte. Les paramètres κ et D_i sont étroitement liés avec la porosité du matériau d'électrode ou du séparateur. Pour un matériau de porosité élevée, la conductivité et la diffusivité ionique sont élevées et proches de l'électrolyte à l'état intrinsèque. L'ordre de grandeur de conductivité ionique des électrolytes organiques est de 1,7 à 10, 7 mS/cm [Park 10]. Pour le coefficient de diffusion liquide, l'ordre de grandeur est de 10^{-6} mS/cm [Jossen 06].

La figure 1.17 représente qualitativement la migration ionique et la diffusion liquide

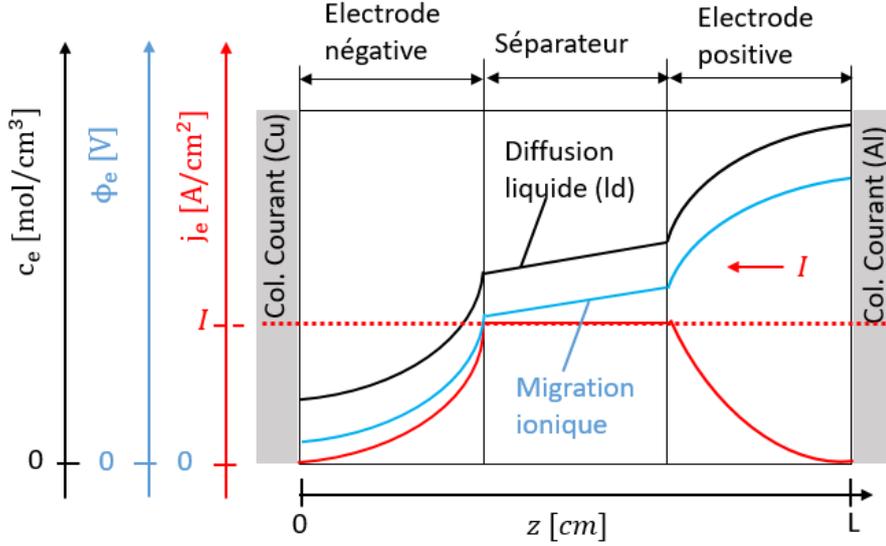


FIGURE 1.17 – Représentation qualitative de la diffusion 1D et migration 1D au sein de l'électrolyte ainsi que l'évolution de la densité du courant ionique à un instant donné de la charge d'une cellule Li-ion.

au sein d'une cellule Li-ion en charge, dans le cas d'un flux ionique est unidirectionnel. L'évolution de la densité du courant ionique j_e est également représentée sur la même figure. Dans le domaine du séparateur, le courant ionique est maximal (égal à I) [Newman 62]. Par conséquent, c_e et ϕ_e évoluent de manière quasi-linéaire dans le domaine du séparateur. Au sein des électrodes poreuses, le courant ionique diverge et s'annule aux points qui délimitent l'électrode et collecteur de courant ($z = 0$ et $z = L$) (Figure 1.17).

b. Liens avec la température

Les performances de l'électrolyte varient fortement avec la température. A basses températures, la viscosité de l'électrolyte augmente, ce qui entraîne une diminution de la conductivité et diffusivité d'ions dans l'électrolyte. Le comportement inverse est observé à des températures élevées [Bolloli 14].

La loi d'Arrhenius (Éq. (1.24)) est une approximation correcte pour reproduire les comportements thermiques de la conductivité ionique de l'électrolyte pré-décrits [Valøen 05, Bolloli 14, Lundgren 14].

$$\psi(T) = \psi_0 \exp \left\{ -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right\} \quad (1.24)$$

Le facteur pré-exponentiel ψ_0 est la valeur du paramètre défini à une température de référence T_{ref} : $\psi_0 = \psi(T_{ref})$. E_a (kJ/mol) représente l'énergie d'activation associée au

1 Synthèse bibliographique

phénomène. Une énergie d'activation représente l'énergie nécessaire, (la barrière énergétique), à franchir pour que le phénomène ait lieu (Fig. 1.18). D'où, le terme exponentiel de loi d'Arrhenius représente la probabilité de franchir cette barrière énergétique.

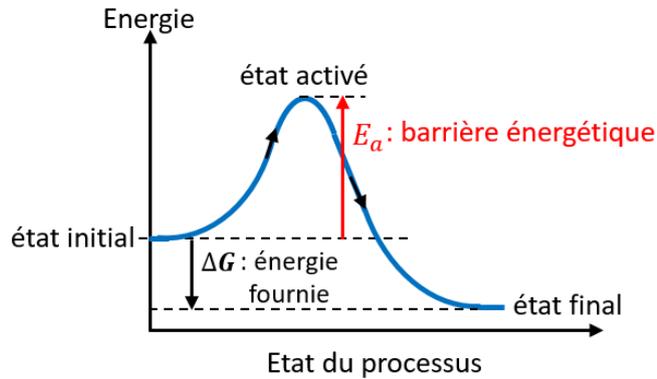


FIGURE 1.18 – Illustration de la définition de l'énergie d'activation.

Pour la dépendance du coefficient de diffusion liquide en température, certains auteurs [Valøen 05, Lundgren 14] utilisent la loi d'Arrhenius et d'autres auteurs [Park 10, Cussler 97, Wilkinson 00] utilisent la relation de Einstein-Stokes (Éq. (1.25)). Cette dernière est physiquement la plus appropriée, car elle décrit le coefficient de diffusion des particules dans un liquide.

$$D_i(T) = \frac{k_B T}{6\pi\mu^* r_i^0} \quad (1.25)$$

k_B (J/K) est la constante de Boltzmann. μ^* est le coefficient de viscosité. r_i^0 (cm) est le rayon de l'ion i .

1.2.2.2 Aux interfaces matière active/électrolyte

a. Description des phénomènes présents

L'interface matière active/électrolyte des électrodes des batteries Li-ion est en réalité très complexe, du fait de la présence d'un film qui sépare l'électrolyte et la matière active [Balbuena 04]. En toute rigueur, entre l'électrolyte et la matière active, il y a existence de deux interfaces distinctes qui sont : l'interface électrolyte/film de surface et l'interface film de surface/matière active. Sans mention spécifique, on restera dans une description simplifiée qui consiste à assimiler le film d'interface comme une continuité du milieu électrolytique. Ainsi, on parlera tout simplement de l'interface matière active/électrolyte.

Nous avons précédemment vu que le courant ionique diverge au sein d'une électrode poreuse lorsqu'on impose un courant non nul à la cellule (Fig. 1.17). Ceci est la conséquence des processus de transfert de charge (ct) et de double couche électrochimique

(edl). Le premier a lieu uniquement aux interfaces matière active/électrolyte et le second a lieu aux interfaces entre la phase solide conductrice, (mélange matière active-carbone noir), et l'électrolyte.

- **La double couche électrique** : la double couche électrique (ou électrochimique) (edl) est causée par un excès de charges (électrons) en surface de la phase solide. Cet excès de charges attire des ions de l'électrolyte de signe opposé. Les charges de la phase solide et les ions de l'électrolyte se positionnent de part et d'autre de cette surface de manière analogue aux armatures d'un condensateur chargé (effet diélectrique) (Fig. 1.19).

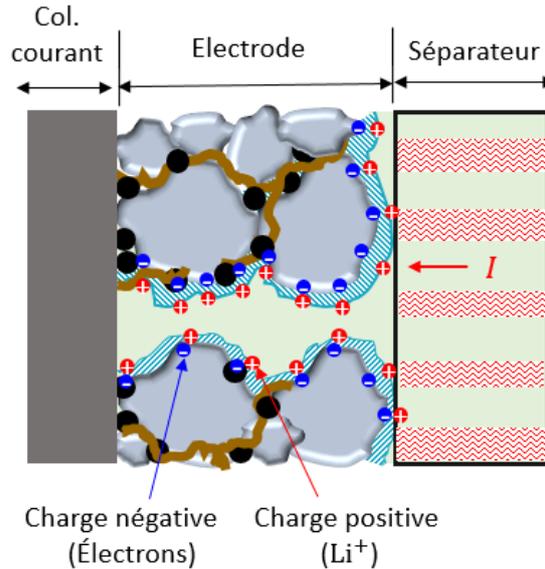


FIGURE 1.19 – Accumulation des charges positives et négatives à l'interface électrolyte/phase solide due au processus de la double couche électrochimique.

Le flux des charges de la double couche électrique est localement défini par l'équation ci-après [Doyle 00] :

$$j_{edl} = c_{edl} \frac{\partial(\phi_s - \phi_e)}{\partial t}, \quad (1.26)$$

avec j_{edl} (A/cm^2) la densité de courant des charges impliquées de la double couche électrique et c_{edl} (F/cm^2) la capacité de la double couche électrique locale. j_{edl} est parfois appelée la densité du courant non faradique, du fait qu'elle représente la part des charges qui ne participent pas à la réaction d'oxydoréduction.

Il existe fondamentalement trois modèles de représentation de capacité de la double couche électrique (Fig. 1.20), lesquels sont : le modèle de Helmholtz [Helmholtz 79], le modèle Gouy et Chapman [Gouy 09, Chapman 09] et le modèle de Stern [Stern 24]. La capacité de Helmholtz, (notée C_H), est considérée comme un condensateur à deux

plaques parallèles, où le potentiel ϕ_e varie linéairement à la distance d_H entre les deux plaques (Fig. 1.20a).

La capacité de Gouy-Chapman, (notée C_{GC}), est non linéaire au potentiel ϕ_e . Cette capacité se rapporte à une couche diffuse d_{GC} , où les ions positifs et négatifs sont présents (Fig. 1.20b). La capacité de Gouy et Chapman dépend de la température contrairement à celle de Helmholtz (Éq. (1.35)).

Par ailleurs, la capacité de Stern est une association en série de deux capacités susmentionnées (Éq. (1.27)) (Fig. 1.20c).

$$c_{edl} = \left(\frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \right)^{-1} \quad (1.27)$$

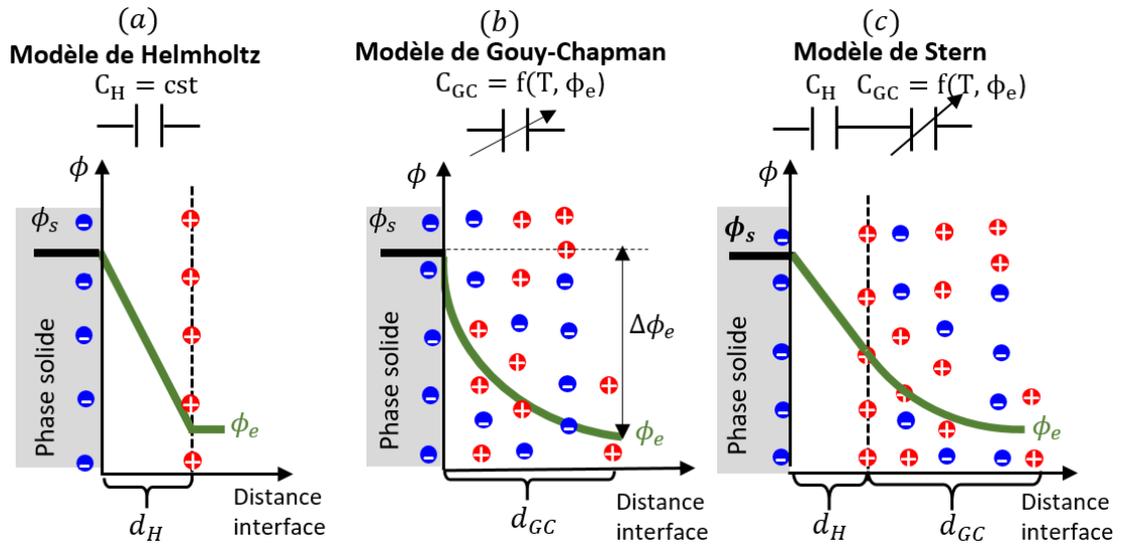


FIGURE 1.20 – Représentation des modèles de capacité de la double couche électrochimique: a) modèle de Helmholtz, b) modèle de Gouy et Chapman et c) modèle de Stern.

- **Le phénomène de transfert de charge:** le transfert de charge est par définition le processus électrochimique par lequel le cation Li^+ se combine ou se sépare avec un électron en surface du matériau actif. Ce processus est donc la réaction d'oxydoréduction, c'est-à-dire le mécanisme d'intercalation d'ion lithium sur le matériau actif.

D'une part, en se basant sur le principe de conservation des charges, la densité de courant de transfert de charge j_{ct} (A/cm^2) peut être définie comme suit [Doyle 00]:

$$j_{ct} = \frac{\text{div}(j_e)}{a_s} - j_{edl}, \quad (1.28)$$

avec a_s (cm^2/cm^3) surface active par unité de volume d'électrode.

1.2 Principaux processus liés au fonctionnement des batteries Li-ion

D'autre part, en se basant sur la théorie de la cinétique électrochimique, la densité de courant de transfert de charge j_{ct} est définie par la loi de Butler-Volmer [Bard 44]. Cette loi est donnée par Éq. (1.29), avec η_{ct} (V) la surtension locale de transfert de charge et α le coefficient de transfert de charge.

$$j_{ct} = j_{ox} - j_{red} = j_0 \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta_{ct}\right) - j_0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha)n F}{RT} \eta_{ct}\right) \quad (1.29)$$

La valeur du coefficient α est comprise entre 0 et 1. Généralement, on la considère égale à 0,5 [Bard 44, Farkhondeh 12].

Il semble intéressant d'étudier la caractéristique du processus de transfert d'une électrode poreuse, (désignée par k), par rapport au courant imposé I . Puisqu'au sein d'une électrode poreuse le transfert de charge est distribué de manière non homogène, il faudrait donc mettre en place des hypothèses simplificatrices. Pour cela, nous considérons les hypothèses ci-après :

- le transport d'ions au sein de l'électrode est unidirectionnel suivant l'axe z (Fig 1.22);
- la charge/décharge de la double couche électrique se fait très rapidement, de telle sorte que le courant volumique $div(j_e)$ est majoritairement consacré au processus de transfert de charge. Par conséquent, j_{edl} dans l'équation (1.28) peut être négligé devant j_{ct} ($j_{edl} \simeq 0$).

Sur la base de ces hypothèses, Éq. (1.28) peut être réécrite comme suit:

$$j_{ct} = \frac{1}{a_s} \frac{dj_e}{dz} \quad (1.30)$$

En intégrant Éq. (1.30) avec les conditions limites qui apparaissent sur la figure 1.22, on obtient l'expression suivante pour une électrode notée k :

$$\begin{aligned} \int_{z=0}^{z=L} a_{s,k} j_{ct,k} dz &= \int_{j_e|_{z=0}}^{j_e|_{z=L}} dj_e \\ a_{s,k} \int_{z=0}^{z=L} j_{ct,k} dz &= \frac{I}{A_k} \\ \frac{a_{s,k}}{L_k} \int_{z=0}^{z=L} j_{ct} dz &= \frac{I}{A_k L_k} \end{aligned} \quad (1.31)$$

où, le terme à gauche représente la densité du courant de transfert de charge moyen de l'électrode qu'on note $J_{ct,k}$. L'expression de la cinétique électrochimique équivalent à $J_{ct,k}$ est donnée par Éq. (1.32), avec comme hypothèse $j_{0,k}$ constant, avec V_{ct} la surtension

1 Synthèse bibliographique

moyenne de transfert de charge de l'électrode k [Di Domenico 10, Edouard 15].

$$\begin{aligned} \frac{I}{A_k L_k} &= a_{s,k} J_{ct,k} = a_{s,k} (J_{ox,k} - J_{red,k}) \\ &= a_{s,k} j_{0,k} \left[\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} V_{ct,k}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} V_{ct,k}\right) \right] \end{aligned} \quad (1.32)$$

Soit, $I_{0,k} = a_{s,k} A_k L_k j_{0,k}$ le courant d'échange de l'électrode k .

L'équation ci-dessus (Éq. (1.32)) est utilisée pour étudier la caractéristique de transfert de charge d'une électrode poreuse par rapport au courant I normalisé, soit la courbe $I/I_{0,k}$ vs. $V_{ct,k}$. Les résultats de simulation sont représentés sur la figure 1.21 en considérant $T=25^\circ\text{C}$, $n=1$ et $\alpha=0,5$. Cette figure (Fig. 1.21) fait appel aux multiples commentaires qui sont présentés ci-dessous.

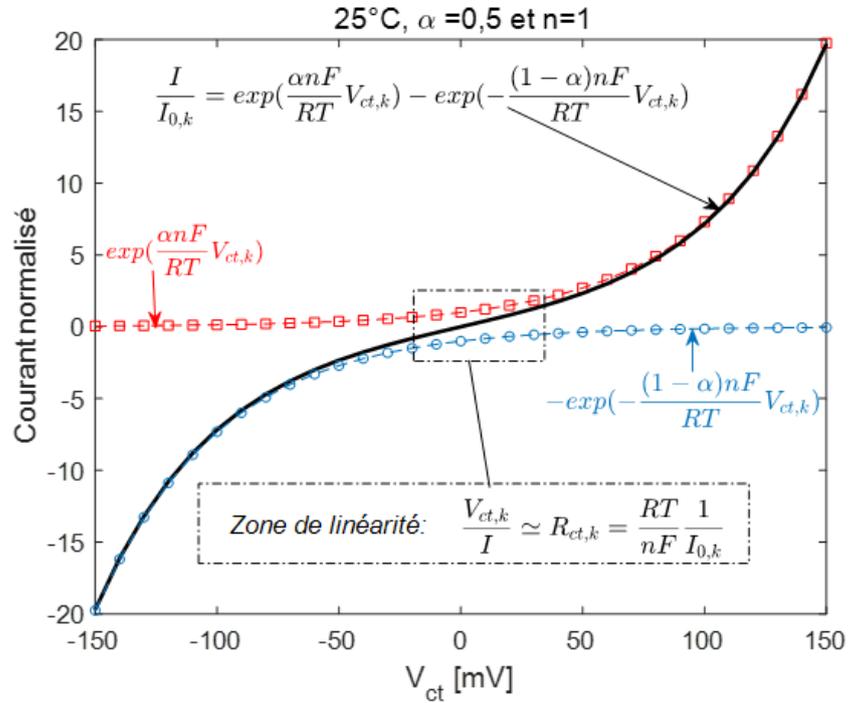


FIGURE 1.21 – Courbe normalisée de la caractéristique de transfert de charge pour $T=25^\circ\text{C}$, $n=1$ et $\alpha=0,5$.

- Si $|I| \leq I_{0,k}$: dans ce cas, le courant imposé I évolue de manière linéaire avec la surtension $V_{ct,k}$ (voir le rectangle sur Fig. 1.21). Le transfert de charge peut être approximé à une résistance qu'on note R_{ct} (Éq. (1.33)).

$$\frac{V_{ct,k}}{I} \simeq R_{ct,k} = \frac{RT}{nF} \frac{1}{I_{0,k}} \quad (1.33)$$

1.2 Principaux processus liés au fonctionnement des batteries Li-ion

- Si $|I| > I_{0,k}$: dans ce cas, l'un des termes exponentiels de Éq. (1.32) devient négligeable par rapport à l'autre. L'équation qui en résulte correspond à la loi de Tafel (Éq. (1.34)).

$$\begin{cases} \text{Pour } J_{ox,k} \gg |J_{red,k}| (I > 0), V_{ct,k} = \frac{2RT}{nF} \ln\left(\frac{I}{I_{0,k}}\right) \\ \text{Pour } J_{ox,k} \ll |J_{red,k}| (I < 0), V_{ct,k} = -\frac{2RT}{nF} \ln\left(-\frac{I}{I_{0,k}}\right) \end{cases} \quad (1.34)$$

- **Le film d'interface:** Avant que la combinaison de l'ion Li^+ avec un électron ait lieu, l'ion Li^+ passe par deux étapes principales au niveau de l'interface électrolyte/matériau actif (Fig. 1.22). La première étape correspond à la désolvatation de l'ion Li^+ à l'interface film d'interfacial/électrolyte. Cette désolvatation correspond à la séparation de l'ion Li^+ d'avec les molécules des solvants de l'électrolyte (Fig. 1.22). Une fois que cette étape est franchie, la seconde étape correspond au transport de l'ion Li^+ désolvaté à travers le film d'interface (Fig. 1.22). La combinaison de l'ion Li^+ avec un électron, a lieu une fois que l'ion Li^+ arrive en surface d'un grain actif.

Lorsque le transfert de charge se fait dans le sens d'extraction de l'ion Li^+ du grain actif, l'atome de lithium se sépare d'abord avec l'électron en surface du grain actif, ensuite, l'ion Li^+ résultant est transporté à travers le film d'interface et sa solvation a lieu une fois qu'il arrive à l'interface film de surface/électrolyte [Jow 18].

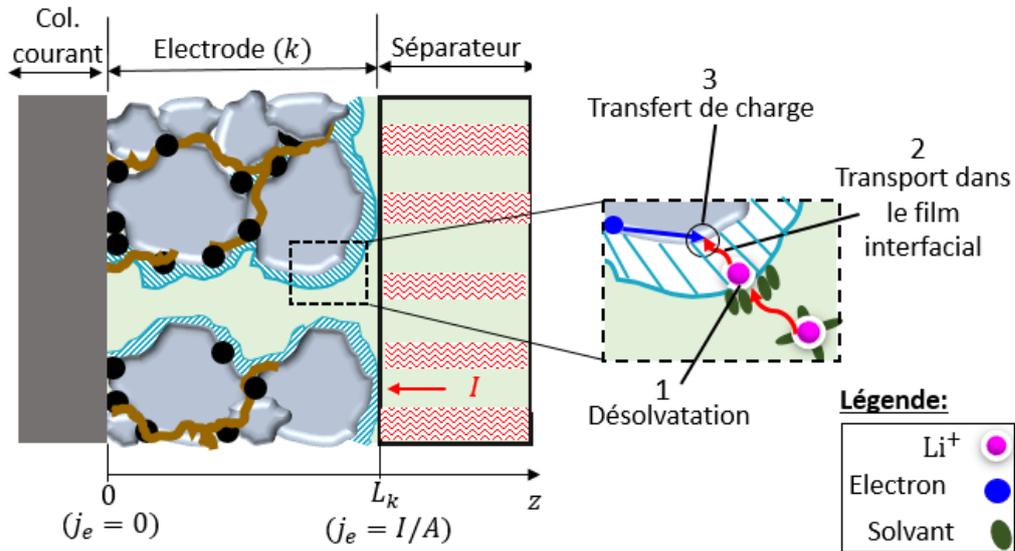


FIGURE 1.22 – Différentes étapes par lesquelles passe un ion lithium une fois arrivé au niveau de l'interface matériau actif/électrolyte: étape (1) la désolvatation à l'interface film interfacial/électrolyte, étape (2) le transport dans le film de surface et (3) le transfert de charge.

1 Synthèse bibliographique

L'étape de désolvatation/solvatation est très rapide et moins énergétique à franchir comparée aux étapes de transport dans le film d'interface et de transfert de charge [Abe 04, Abe 05].

Selon la nature du film de surface, l'étape de transport à travers le film d'interface peut avoir un effet déterminant sur le transfert de charge [Park 10, Smart 11]. En effet, si le transport d'ions Li^+ dans ce film est très impédant et très énergétique à franchir, la vitesse à laquelle les ions Li^+ traversent ce film pour arriver en surface du matériau actif sera réduite. Cela est susceptible d'entraîner une accumulation d'ions Li^+ à l'interface entre l'électrolyte et le matériau actif.

D'une manière particulière, de nombreuses études ont mis en évidence le fait que la SEI se caractérise intrinsèquement par un effet impédant [Abe 04, Smart 11, Jow 12, Jow 18]. De plus, elle augmente de manière significative l'énergie d'activation de transfert de charge du graphite (Fig. 1.23) [Abe 04, Liu 17]. Abe et *al.* [Abe 04] ont montré que l'énergie d'activation de transfert de charge sur le graphite est quasiment doublée en présence de la SEI.

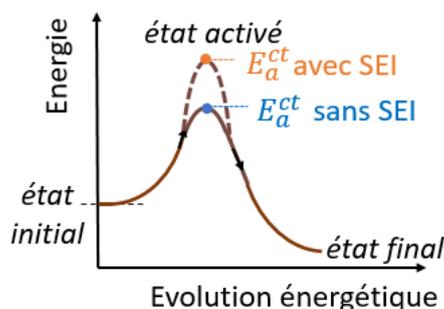


FIGURE 1.23 – Schématisation de l'augmentation de la barrière énergétique de transfert de charge causée par la SEI.

Le transport d'ions Li^+ dans le film d'interface se fait par les processus de migration et de diffusion. Dans le cas de la SEI sur le graphite, les connaissances sur la diffusivité d'ions Li^+ sont insuffisantes dans la littérature. La résistance de la SEI, laquelle est supposée être celle de la migration d'ions Li^+ , est typiquement comprise entre 10 et $1000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ [Peled 97, Balbuena 04]. Pour les matériaux actifs d'électrodes positives, les caractéristiques de films d'interface ne sont bien connues comme dans le cas de la SEI sur le graphite.

b. Liens avec la température

- **Le processus de double couche électrochimique** : le lien entre la capacité de la double couche électrique et la température est non linéaire. Il s'obtient à l'aide de l'expression de la capacité double de Gouy-Chapman (Éq. (1.35)). Par cette expression (Éq. (1.35)), on constate que la capacité de la double couche électrique diminue avec l'élévation de la température. Le comportement inverse s'observe à basse température.

$$C_{GC}(T) = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d_{GC}(T)} \cosh \left(-\frac{z_i F}{2RT} (\phi_s - \phi_e) \right) \quad (1.35)$$

- $d_{GC}(T) = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r RT}{2z_i^2 F^2 c_e^{bulk}}}$;
- ϵ_0 (F/cm) : la permittivité électrique du vide;
- ϵ_r (F/cm) : la permittivité électrique de l'électrolyte;
- c_e^{bulk} (mol/cm³) : la concentration de l'électrolyte loin de l'interface (au cœur de l'électrolyte).

- **Le transfert de charge** : le phénomène de transfert de charge est fortement dépendant de la température. Il est très limité, (très impédant), à basses températures. Le comportement inverse s'observe à des températures élevées. Le transfert de charge est lié à la température par la loi de Butler-Volmer (Éq. (1.29)). De plus, la densité de courant d'échange est fondamentalement liée à la constante de vitesse de transfert de charge, laquelle varie avec la température suivant la loi d'Arrhenius (Éq. (1.24)) [Bard 44, Takahashi 02, Ge 17].

- **Le transport dans le film d'interface** : la conductivité et la diffusivité ionique à travers le film d'interface dépendent de la température au même titre que la conductivité et diffusivité ionique dans l'électrolyte. La loi d'Arrhenius (Éq. (1.24)) peut donc être utilisée dans l'une ou l'autre cas.

1.2.2.3 Au sein de la phase solide d'électrode

a. Description des phénomènes

- **Le processus de diffusion solide**. Une fois inséré au sein du matériau actif [Host], les atomes de lithium s'y déplacent de manière à minimiser le gradient du potentiel chimique au sein du matériau actif, ce qui se traduit par le phénomène de diffusion solide (Fig. 1.24). Ce processus est localement décrit par les lois de Fick, lesquelles sont définies par les équations ci-après :

$$N_{Li} = -D_s \nabla c_s \quad \text{et} \quad \frac{\partial N_{Li}}{\partial t} = -D_s \nabla c_s. \quad (1.36)$$

1 Synthèse bibliographique

N_{Li} (mol/cm²s) est le flux d'atomes de lithium. c_s (mol/cm³) est la concentration d'atomes de lithium dans le $[Host]$. D_s représente le coefficient de diffusion d'atomes de lithium au sein du matériau actif.

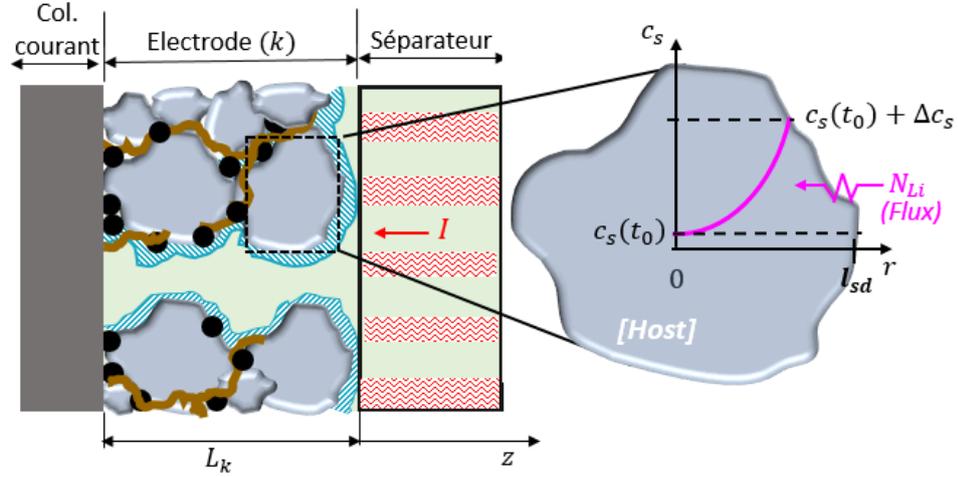


FIGURE 1.24 – Représentation du processus de diffusion solide.

En général, le coefficient de diffusion solide (sd) est très faible par rapport au coefficient de diffusion liquide (ld) : l'ordre de grandeur de D_s est de 10^{-7} à 10^{-20} cm²/s contre 10^{-6} cm²/s pour la diffusion liquide [Jossen 06, Park 10].

La diffusion solide est fortement influencée par la structure $[Host]$. En effet, la diffusion solide est moins limitée avec une structure $[Host]$ qui permet aux atomes de lithium de diffuser par plusieurs chemins ou directions (Fig. 1.25). Par exemples, les structures de graphite et de LiCoO₂ permettent une diffusion en deux directions (Fig. 1.25b) et celle de LiMn₂O₄ permet une diffusion en trois directions (Fig. 1.25c). Ces différents matériaux ont intrinsèquement une diffusivité élevée [Mikhael 05, Park 10]. Le LiFePO₄ possède une structure qui permet une diffusion unidirectionnelle (Fig. 1.25a), ce qui entraîne une faible diffusivité de lithium dans ce matériau. Ainsi, le matériau LiFePO₄ est réputé d'avoir une limitation intrinsèque accrue vis-à-vis de la diffusion solide [Come 12].

La combinaison des équations de Fick ci-dessus (Éq. (1.36)) donne l'évolution spatio-temporelle de la concentration (Éq. (1.37)) (seconde loi de Fick).

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = -\nabla(D_s \nabla c_s) \quad (1.37)$$

Une première condition limite de cette équation permet d'associer la concentration c_s au flux d'apparition (ou de disparition) d'atomes de lithium en surface de $[Host]$. Sous l'hypothèse d'un flux unidirectionnel suivant r (Fig. 1.24), cette condition limite s'écrit

1.2 Principaux processus liés au fonctionnement des batteries Li-ion

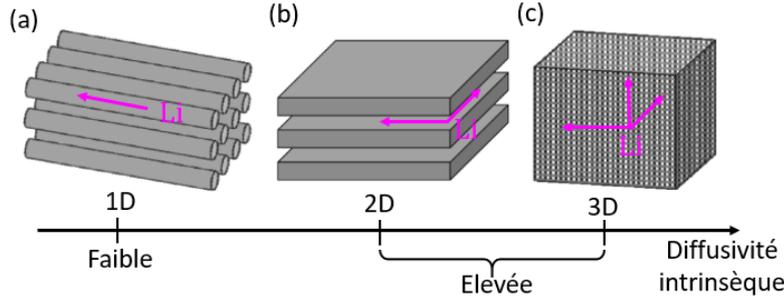


FIGURE 1.25 – Illustration schématique de différentes structures $[Host]$ et leurs impacts sur la diffusivité de Li : a) structure 1D, b) structure 2D et c) structure 3D [Berg 15].

comme suit :

$$N_{Li} = -D_s \frac{\partial c_s(r, t)}{\partial r} \Big|_{r=l_{sd}} \quad (1.38)$$

En plus de Éq. (1.38), une autre condition limite, (au point $r = 0$), est nécessaire pour la résolution de Éq. (1.37). Il existe généralement trois possibilités, lesquelles résultent à trois différents cas particuliers de diffusion. On distingue :

- *la diffusion finie* ou *limitée* ou *encore diffusion de Nernst* : ce type de diffusion considère que la longueur de diffusion l_{sd} est finie et qu'au point $r = 0$, la concentration est constante (Éq. (1.39)). De plus, pour un flux constant, l'état stationnaire s'établit à un moment donné, ce qui veut dire que gradient de concentration devient constant : $\partial c_s / \partial r = cst \Leftrightarrow \partial c_s / \partial t = 0$ (Fig. 1.26b).

$$c_s(0, t) = c_s^* \quad (1.39)$$

- *la diffusion semi-infinie* : avec ce type de diffusion, il est considéré que la longueur de diffusion l_{sd} infinie. La concentration est constante à la distance considérée (Éq. (1.40)). Contrairement à la diffusion limitée, pour un flux constant, le gradient de concentration varie continuellement dans le temps (Fig. 1.26a).

$$c_s(0, t) = c_s^* \quad (1.40)$$

- *la diffusion restreinte* : ce type de diffusion considère que le matériau $[Host]$ est impénétrable aux atomes de lithium à partir d'une distance l_{sd} , ce qui implique que le flux de matière est nul à point au point $r = 0$ (Éq. (1.41)). La concentration évolue en tout point à chaque instant (Fig. 1.26c).

$$N_{Li}(0, t) = 0 \quad (1.41)$$

Pour chaque cas de diffusion décrit ci-dessus, il correspond une caractéristique électrique bien spécifique. La figure 1.27 représente ces différentes caractéristiques dans le

domaine fréquentiel avec le diagramme de Nyquist. Pour la diffusion semi-infinie, la caractéristique électrique se traduit par une impédance qui prend la forme d'une demi-droite avec un angle de 45° . Cette impédance est connue sous le nom de l'impédance de Warburg. Pour la diffusion limitée, la caractéristique correspondante est le retour de la courbe d'impédance vers l'axe des réels, ce qui se traduit par un comportement résistif à basses fréquences. Pour la diffusion restreinte, l'impédance tend asymptotiquement vers les imaginaires négatifs, ce qui se traduit par un comportement capacitif à basses fréquences.

Par ailleurs, un gradient de concentration de lithium entre la surface et le cœur d'une particule active induit une surtension locale de concentration ou surtension de diffusion solide que l'on note η_{sd} . Cette surtension est définie par l'équation (1.42), avec c_s^{surf} la concentration de lithium en surface d'un grain graphite et c_s^{bulk} la concentration de lithium au cœur d'un grain graphite [Berg 15, Poux 10, Bergveld 01, Landolt 93].

$$\eta_{sd} = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{c_s^{surf}}{c_s^{bulk}} \right) \quad (1.42)$$

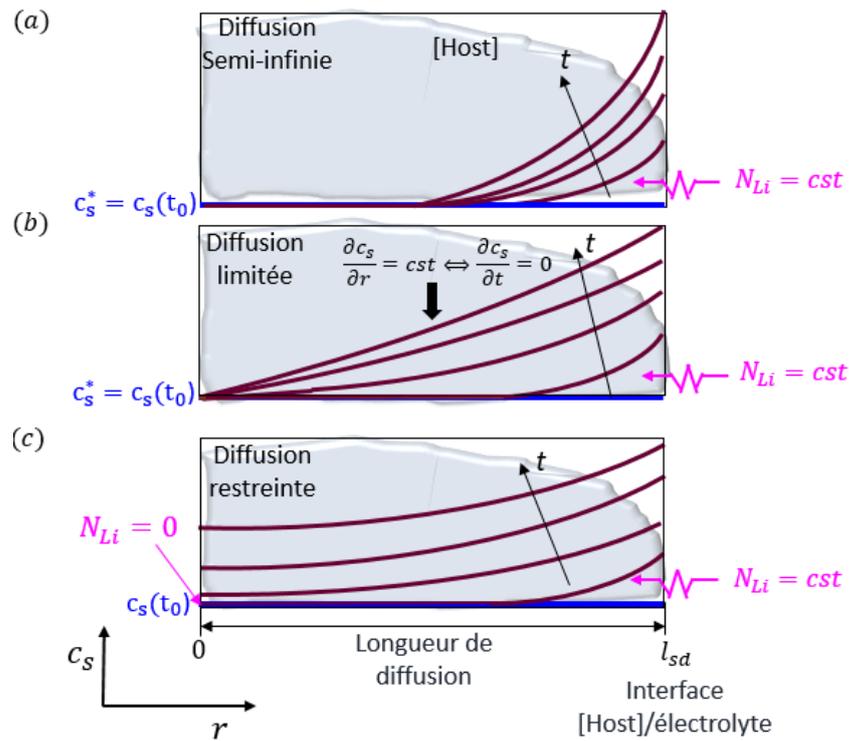


FIGURE 1.26 – Représentation 1D des profils de concentration de lithium dans le matériau actif à différents instants pour un échelon de flux : (a) cas de la diffusion semi-infinie, (b) cas de la diffusion limitée et (c) cas de la diffusion restreinte.

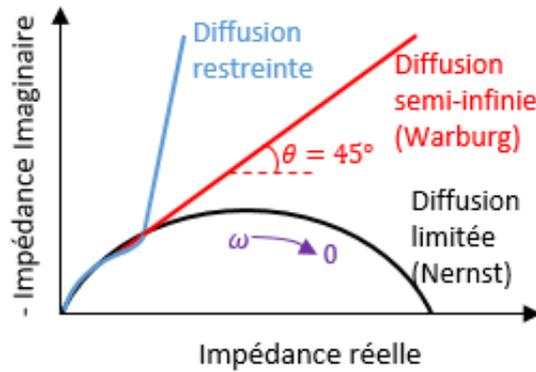


FIGURE 1.27 – Profils des impédances basses fréquences, sur le diagramme de Nyquist, traduisant les caractéristiques électriques de la diffusion semi-infinie, diffusion limitée et diffusion restreinte [Damay 15].

- **Le processus de conduction électronique.** Lorsqu'on impose un courant non nul I à la cellule, la phase solide d'électrode poreuse est traversée par les électrons. Le déplacement d'électrons se fait de manière à minimiser le champs électrostatique créée au sein de la phase solide d'électrode poreuse. Le phénomène qui intervient est la conduction électronique ou la migration électronique. Ce phénomène est décrit par la loi d'ohm, laquelle est localement définie comme le gradient du potentiel électrostatique de la phase solide d'une électrode poreuse (Éq. (1.43)).

$$j_s = -\sigma_s \nabla \phi_s \quad (1.43)$$

j_s (A/cm²) désigne la densité du courant électronique et σ_s (S/cm) représente la conductivité électrique de la phase solide d'électrode. Ce dernier est étroitement lié avec la porosité de l'électrode. La conductivité électrique des électrodes des batteries Li-ion est comprise dans l'intervalle]10 - 1500[S/cm [Hardy 18].

La figure 1.28 représente qualitativement l'évolution de j_s et j_e au sein d'une électrode poreuse en supposant un transport unidirectionnel d'ions et d'électrons [Newman 62]. Dans le domaine de l'électrode, les deux densités de courant se compensent et leur somme est proportionnelle au courant imposé I ($j_s + j_e \propto I$). A la limite entre l'électrode et le collecteur de courant, la densité j_s est maximale ($j_e = 0$). A la limite entre l'électrode et le séparateur, j_s est nul et la totalité de courant I est ionique.

b. Liens avec la température

- **Le processus de diffusion solide.** Il est annoncé que la dépendance à la température de la diffusion solide est plus marquée par rapport à la diffusion liquide [Park 10]. La limitation de la diffusion solide est accrue à basse température. La loi d'Arrhenius (Éq. (1.24)) peut être utilisée pour représenter l'évolution du coefficient de diffusion solide avec la température [Park 10].

- **Le processus de migration électronique.** Pour un matériau composite tel que le mélange matériau actif et carbone noir, l'évolution de la conductivité électrique avec la température peut être donnée par la relation (1.44), où ρ ($\Omega.cm$) est la résistivité électrique et k ($1/^\circ C$) le coefficient de température [Lalonde 11].

$$\sigma_s(T) = \frac{1}{\rho(T)} \text{ avec, } \rho(T) = \rho(T_{ref}) (1 + (T - T_{ref})k) \quad (1.44)$$

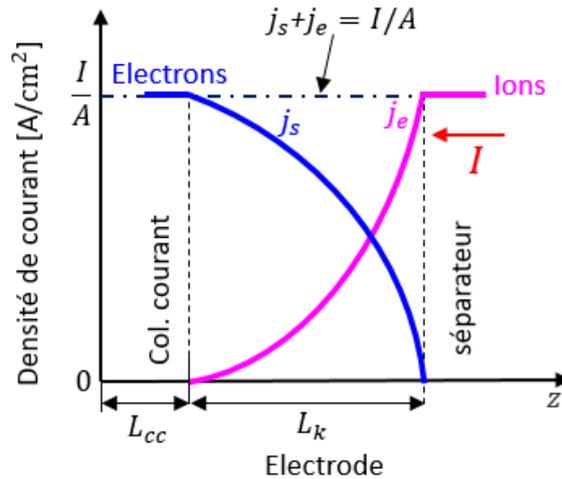


FIGURE 1.28 – Représentation qualitative de l'évolution 1D des densités de courant électronique et ionique du collecteur de courant au séparateur.

1.2.2.4 Aux collecteurs de courant

a. Description des phénomènes

- **La conduction électronique aux collecteurs de courant.** Les collecteurs de courant sont des conducteurs électriques métalliques qui ont pour rôle de faciliter le passage des électrons à l'intérieur ou extérieur des électrodes. Le phénomène par lequel le transport d'électrons s'effectue est la conduction électronique dans un métal.

Sur la base de la théorie des électrodes poreuses, le courant électronique qui traverse les collecteurs de courant est égal au courant imposé I (Figure 1.28) [Newman 62]. De ce fait, la conduction électronique au niveau d'un collecteur de courant est donnée par l'équation ci-après (loi d'ohm) :

$$V_{cc} = \frac{L_{cc}}{\sigma_{cc}} I = R_{cc} I \quad (1.45)$$

1.2 Principaux processus liés au fonctionnement des batteries Li-ion

où, V_{cc} (V) est la surtension due au passage de courant I au collecteur de courant (cc), L_{cc} (cm) son épaisseur, σ_{cc} (S/cm) sa conductivité électrique et R_{cc} (Ω) sa résistance.

- **Les résistances de contacts aux interfaces collecteur de courant/matériau actif.** Les interfaces collecteurs de courant/matériaux actif apportent des résistances de contact qui peuvent contribuer de façon importante à la résistance interne d'une cellule Li-ion [Wu 10, Yoshihara 11, Nara 19]. Comme toute résistance de contact, elles peuvent être non linéaires et sont difficiles à caractériser.

b. Lien avec la température

- **La conductivité électrique d'un collecteur de courant.** La conductivité d'un métal diminue linéairement avec la température. L'équation (1.44) peut être utilisée pour représenter ce comportement.

- **Le contact collecteur de courant/matériau actif.** Une récente étude de Nara et al. [Nara 19] a montré que la résistance de contact collecteur de courant/matériau actif ne varie pas avec la température.

1.2.3 Bilan des phénomènes au sein d'une cellule L-ion : tension d'une cellule

Les différents phénomènes physico-chimiques décrits précédemment peuvent être résumés à partir de la description de la tension mesurée aux bornes d'une cellule Li-ion lors du passage de courant. Avant de décrire cela, nous rappelons tout d'abord la définition de la tension d'équilibre d'une cellule Li-ion avec les potentiels électrostatiques ϕ_s et ϕ_e (figure 1.29a).

Comme représenté sur la figure 1.29a, la tension d'équilibre d'une batterie Li-ion (OCV) est définie par la différence de potentiel d'interface de l'électrode positive ($OCP_{PE} = (\phi_s - \phi_e)_{PE}$) et l'électrode négative ($OCP_{NE} = (\phi_s - \phi_e)_{NE}$). À l'équilibre ($I = 0$), le potentiel d'interface de chaque électrode est donc homogène (figure 1.29a).

A courant imposé non nul, la tension d'une batterie (V_{cell}) représente l'ensemble des contributions allant du collecteur de courant positif (Al) au collecteur de courant négatif (Cu) (Figure 1.29b). Elle peut être définie par la relation ci-après :

$$V_{cell} = V_+ - V_- = [V_{Al} + V_{Al/PE} + \Delta\phi_s^{PE} + \Delta\phi_e^{PE} + (\bar{\phi}_s - \bar{\phi}_e)_{PE}] + \Delta\phi_e^{sep} - [V_{Cu} + V_{Cu/NE} + \Delta\phi_s^{NE} + \Delta\phi_e^{NE} + (\bar{\phi}_s - \bar{\phi}_e)_{NE}], \quad (1.46)$$

avec

- V_{Al} : la surtension due à la conduction électronique au collecteur de courant positif;
- V_{Cu} : la surtension due à la conduction électronique au collecteur de courant négatif;

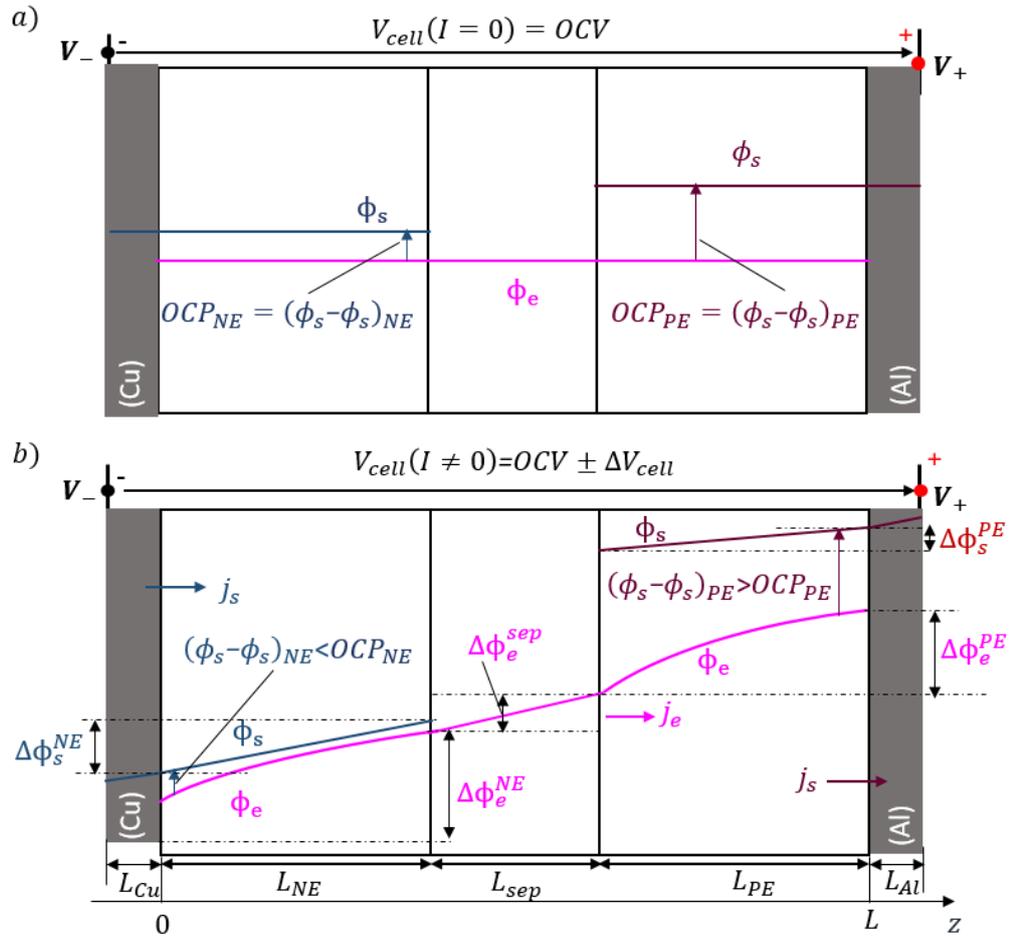


FIGURE 1.29 – Illustration schématique de l'évolution des potentiels électrostatiques ϕ_s et ϕ_e au sein d'une cellule Li-ion : a) à l'équilibre et b) en charge.

- $V_{Al/PE}$: la surtension due aux contacts entre le collecteur de courant positif (Al) et le matériau actif de l'électrode positive;
- $V_{Cu/NE}$: la chute de tension due aux contacts entre le collecteur de courant négatif (Cu) et le matériau actif de l'électrode négative;
- $\Delta\phi_e^{PE}$: la surtension due à la migration ionique de l'électrolyte, (chute ohmique et diffusion liquide), de l'électrode positive;
- $\Delta\phi_e^{NE}$: la surtension due à la migration ionique de l'électrolyte, (chute ohmique et diffusion liquide), de l'électrode négative;
- $\Delta\phi_e^{sep}$: la surtension due à la migration ionique de l'électrolyte, (chute ohmique et diffusion liquide), du séparateur;
- $(\bar{\phi}_s - \bar{\phi}_e)_{NE}$: le potentiel d'interface « macroscopique » de l'électrode négative;
- $(\bar{\phi}_s - \bar{\phi}_e)_{PE}$: le potentiel d'interface « macroscopique » de l'électrode positive.

1.2 Principaux processus liés au fonctionnement des batteries Li-ion

Comme schématisé sur la figure 1.29b, à courant I non nul les potentiels électrostatiques ϕ_s et ϕ_e sont non homogènes au sein de chaque électrode. Par conséquent, le potentiel d'interface local ($\phi_s - \phi_e$) est distribué de manière non uniforme dans chaque électrode. De plus, le potentiel d'interface diffère du potentiel d'équilibre. En se basant sur la figure 1.29b, au niveau de l'électrode négative, le potentiel d'interface devient inférieur au potentiel d'équilibre OCP_{NE} , tandis qu'au niveau de l'électrode positive, il devient supérieur au potentiel d'équilibre OCP_{PE} .

L'écart existant entre le potentiel d'interface et le potentiel d'équilibre résulte de différentes surtensions locales liées aux phénomènes d'interface électrolyte/matériau actif ainsi que le phénomène de diffusion solide [Srbik 16]. La figure 1.30 présente le circuit électrique équivalent donnant les différents composants locaux de potentiel d'interface d'une électrode des batteries Li-ion à courant non nul I , avec η_f la surtension locale causée par le film d'interface électrolyte/matériau actif (soit, la SEI pour le graphite). Les différentes surtensions locales sont représentées par des nuages du fait de leurs caractéristiques complexes et non linéaires par rapport au courant imposé I .

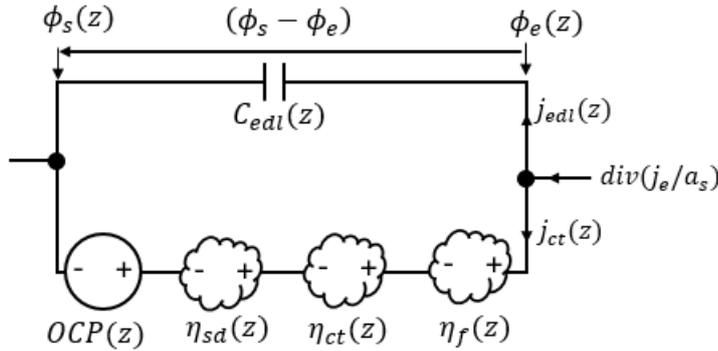


FIGURE 1.30 – Schéma circuit électrique équivalent définissant le potentiel d'interface local ($\phi_s - \phi_e$) d'une électrode poreuse à courant I non nul.

Remarque : Il semble peu habituel de séparer la surtension de diffusion liquide du potentiel d'interface locale, puisque la relation de Nernst (Eq. (1.21)), établit un lien entre le potentiel d'interface et la concentration de l'électrolyte à l'état d'équilibre. Cela suggère d'une certaine manière que la variation de la concentration de l'électrolyte près de l'interface électrolyte/matériau actif influe sur le potentiel d'interface local à courant I non nul ([Srbik 16]). Bien que cela, la séparation de la surtension de diffusion liquide du potentiel d'interface locale se justifie dès lors qu'on souhaite dissocier les contributions de phénomènes se déroulant au niveau du matériau actif de celles de l'électrolyte.

1.2.4 Différentes approches de modélisation

Il existe plusieurs types de modèles qui permettent de représenter les comportements physico-chimiques des batteries Li-ion pré-décrits. Dans cette partie, trois différents types de modèles sont décrits. Il s'agit des modèles ci-après : (i) modèle Pseudo-2D de Newman (P2D), (ii) modèles à particule unique et (iii) modèles à constantes localisées.

1.2.4.1 Modèle Pseudo-2D

Le modèle Pseudo-2D (P2D) de Newman est la base de la modélisation électrochimique des batteries Li-ion [Doyle 93, Fuller 94]. La physique prise en compte dans ce modèle se base sur la théorie des électrodes poreuses [Newman 62, Newman 74] et la théorie des solutions concentrées [Newman 83] abordées précédemment.

Le modèle de base a été présenté par Doyle [Doyle 93], puis Fuller [Fuller 94]. Ce modèle considère deux échelles distinctes : échelle de la cellule et échelle des particules des électrodes. La figure 1.31 schématise le modèle P2D. L'échelle de la cellule est subdivisée en 5 domaines, dont 3 seulement sont considérés essentiels pour la physique. Ces trois domaines sont : l'électrode négative avec une épaisseur L_{NE} , le séparateur avec une épaisseur L_{sep} et l'électrode positive avec une épaisseur L_{PE} (Figure 1.31).

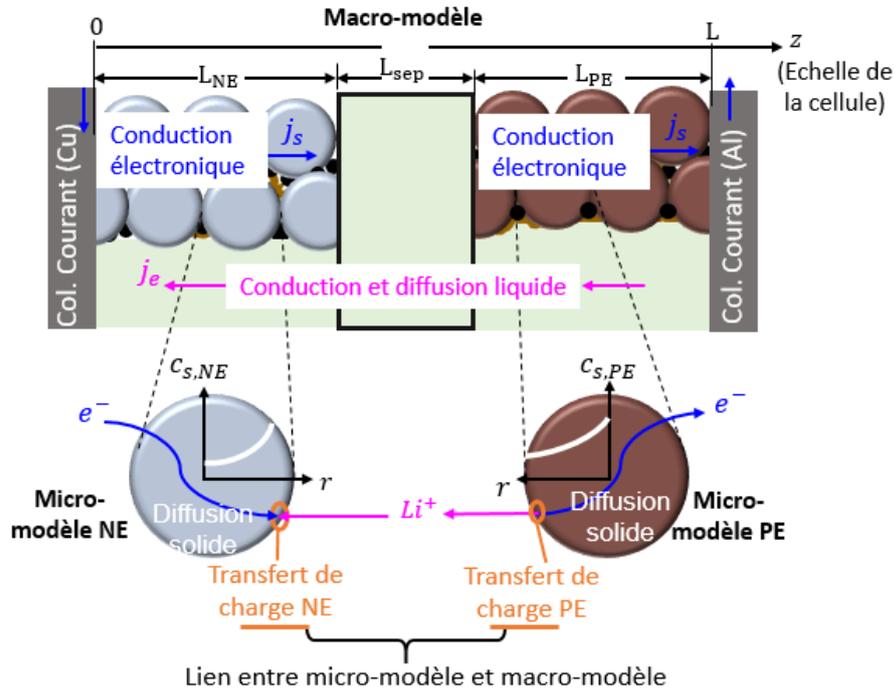


FIGURE 1.31 – Schéma du modèle P2D de Newman.

1.2 Principaux processus liés au fonctionnement des batteries Li-ion

Un macro-modèle est associé à chaque domaine suivant la dimension z . Ce macro-modèle décrit (i) la migration électronique dans la phase solide de chaque électrode, (ii) la migration ionique et la diffusion liquide dans l'ensemble de l'électrolyte de la cellule et (iii) le transfert de charge en surface des grains actifs de chaque électrode (Fig. 1.31). Le transfert de charge est considéré non homogène dans le domaine de chaque électrode poreuse.

Un micro-modèle est associé à l'échelle des particules de chaque électrode. Ce micro-modèle décrit la diffusion d'atomes de lithium au sein des grains actifs. Chaque grain actif est assimilé à une sphère dont le rayon définit la longueur de diffusion solide. Au cœur de chaque grain, le flux d'atomes de lithium est considéré nul (diffusion restreinte). En surface de chaque grain actif, le flux d'apparition/disparition d'atomes de lithium correspond à la densité de courant de transfert de charge. Cette dernière définit donc le lien entre le micro-modèle et le macro-modèle (Éq. (1.47)) (Fig. 1.31).

$$\frac{\partial j_e}{a_s \partial z} = j_{ct} = -nFD_s \frac{\partial c_s}{\partial r} \Big|_{r=l_{sd}} \quad (1.47)$$

Dans chaque volume élémentaire, c'est-à-dire à chaque point le long du sandwich représenté sur la figure 1.31, la condition d'électroneutralité est vérifiée. Six variables indépendantes sont définies, lesquelles sont : $c_e(z, t)$, $\phi_e(z, t)$, $j_e(z, t)$, $j_{ct}(z, t)$, $c_s^{surf}(z, t) = c_s(l_{sd}, z, t)$ et $\phi_s(z, t)$. Les six variables sont obtenues en résolvant simultanément l'ensemble des équations analytiques et aux dérivées partielles, lequel est décrit dans [Fuller 94].

L'un des principaux soucis du modèle P2D ou de ses extensions vient du nombre important de paramètres d'entrée et de la difficulté d'obtention de ces paramètres. Dans la littérature, les chercheurs utilisent souvent des paramètres d'autres groupes. Cependant, pour un même paramètre, la dispersion entre différents auteurs peut être de plusieurs ordre de grandeur. Falconi [Falconi 17] a recensé les données de coefficient de diffusion solide de différents matériaux. Par exemple, une dispersion maximale d'un facteur $\sim 10^{-8}$ est constaté avec le coefficient de diffusion solide du graphite. Cette différence est non négligeable pour un paramètre intrinsèque du matériau.

Le modèle P2D ou ses extensions peuvent aider à la compréhension des phénomènes internes d'une batterie Li-ion, et notamment la réaction indésirable de dépôt de lithium métal durant charge rapide [Arora 99].

1.2.4.2 Modèles à particule unique

Un modèle à particule unique (SP : « *Single Particle* »), est une simplification du modèle P2D. D'une manière générale, les modèles SP se basent sur l'hypothèse d'homogénéité de transfert de charge au sein d'une électrode poreuse ($j_{ct}(z, t) = J_{ct}(t) \propto I(t)$). De plus, la conduction électronique de la phase solide de l'électrode poreuse est considérée négligeable. Par conséquent, la phase solide de l'électrode poreuse est simplifiée à un

1 Synthèse bibliographique

grain actif unique. Dans la plupart des cas, la géométrie de ce grain actif est assimilée à une sphère [Di Domenico 10, Moura 16, Pozzi 19].

Nous avons tiré de la littérature deux formulations principales des modèles SP, dont l'une est présentée comme le modèle SP classique [Santhanagopalan 07, Bizeray 17] et l'autre est présenté comme le modèle SP dérivé [Di Domenico 10, Moura 16, Pozzi 19]. Les principaux aspects de ces deux formulations sont résumés dans la Table 1.2.

TABLE 1.2 – Comparaison entre deux formulations de modèles SP tirées de la littérature.

Type	Modèle SP classique (1D)	Modèle SP dérivé (2D)
	<i>Micro modèle</i>	<i>Micro modèle+Macro modèle</i>
Hyp. de bases	-Transfert de charge homogène -Limitations de l'électrolyte négligées	-Transfert de charge homogène -Limitations de l'électrolyte considérées
Validité	-Faibles courants ($I \leq 0,5C$) -Électrodes de très faible épaisseur	- Faibles et forts courants - Tout type d'électrodes

Le modèle SP classique néglige les limitations causées par l'électrolyte de la batterie. Autrement dit, la migration ionique et la diffusion liquide sont négligées devant le transfert de charge et la diffusion solide. Ceci aboutit donc à un modèle 1D correspondant à la diffusion solide au sein de chaque grain actif unique (Table 1.2)(Fig. 1.32.a) [Bizeray 17]. Dans la littérature, il est souvent mentionné que le modèle SP classique n'est valable que pour des faibles courants ($I < 1C$) [Santhanagopalan 07, Moura 16]. Par ailleurs, d'autres études ont montré que même à des courants faibles, la dynamique de la diffusion liquide peut prévaloir sur celle de la diffusion solide. Ceci dès lors que l'épaisseur effective de l'électrode (longueur de diffusion liquide) est conséquente [Huang 15, Yu 06]. Par conséquent, la validité de modèle SP classique se limite également dans le cas des électrodes poreuses de très faibles épaisseurs.

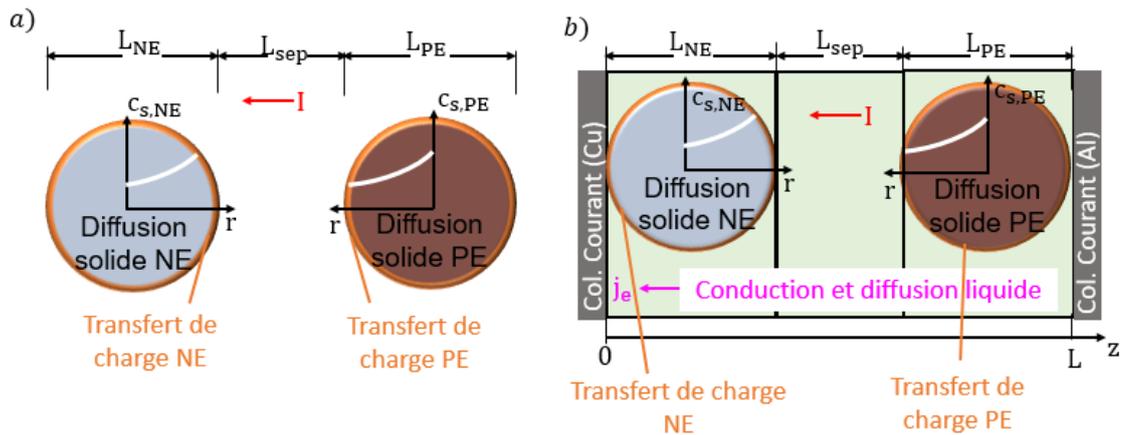


FIGURE 1.32 – Schéma des modèles à particule unique (SP) : (a) classique et (b) dérivé.

Dans le cas de modèle SP dérivé, les limitations causées par l'électrolyte de la batterie sont prises en compte [Edouard 15]. Comme pour le modèle P2D de Newman, ces limitations sont traduites par la migration ionique et la diffusion liquide. La formulation SP dérivé correspond donc à une modélisation pseudo-2D, à cette différence près que la phase solide d'une électrode poreuse est réduite à un grain actif unique (Fig. 1.32.b). Dans la littérature, il est souvent mentionné que la formulation SP dérivé s'adapte aussi bien à des courants forts ou faibles ($I < 1C$ ou $I \geq 1C$) [Moura 16, Pozzi 19] (Table 1.2). Tout comme pour le modèle P2D, la détermination précise de nombreux paramètres d'entrée constitue un inconvénient de ce type de modèle.

1.2.4.3 Modèles à constantes localisées

Un modèle à constantes localisées se base sur l'hypothèse d'homogénéité des propriétés physiques du système étudié. De cette simplification, le comportement d'une électrode poreuse peut être modélisé par une association d'éléments des circuits électriques. Généralement, les choix de ces derniers emmenant des analogies entre les comportements des dipôles électriques et les phénomènes physico-chimiques mis en jeu. La figure 1.33 représente un modèle électrique à deux électrodes d'une cellule Li-ion (LFP/graphite par exemple) du type Randles, avec une séparation des contributions de deux électrodes.

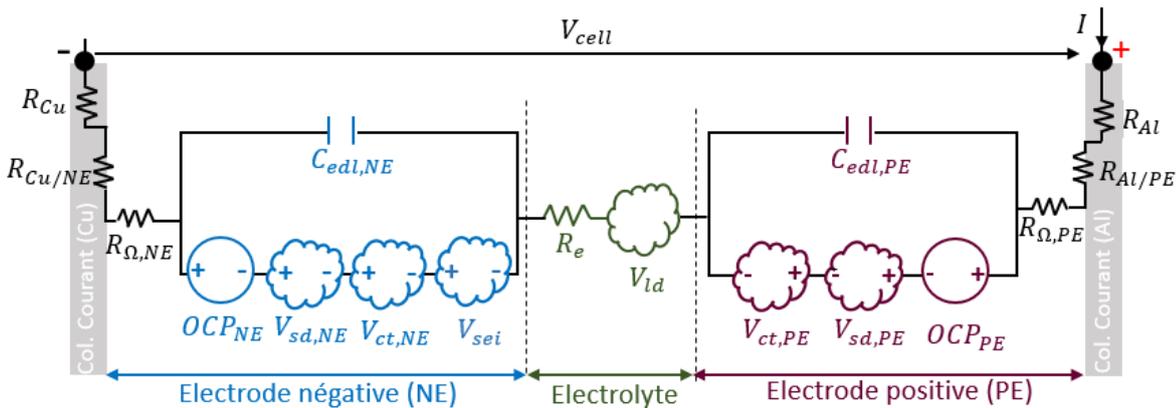


FIGURE 1.33 – Modèle électrique à deux électrodes d'une cellule Li-ion avec une séparation des contributions de deux électrode du type Randles, où les nuages représentent les surtensions des phénomènes ayant une caractéristique non linéaire par rapport au courant imposé I [Damay 15, Kuhn 04].

La conduction électronique au niveau de deux collecteurs de courant est représentée par les résistances R_{Cu} et R_{Al} . Les résistances de contacts matières actives/collecteurs de courant sont définies par $R_{Al/PE}$ et $R_{Cu/NE}$. La conduction électronique de la phase solide de l'électrode positive est décrite par la résistance $R_{\Omega,PE}$ et celle de l'électrode

1 Synthèse bibliographique

négative est décrite par la résistance $R_{\Omega,NE}$. La chute ohmique au niveau de l'électrolyte est représentée par la résistance R_e .

Les potentiels d'équilibre des électrodes sont décrits par des sources de tension OCP_{PE} et OCP_{NE} . Les capacités de double couche électrique des électrodes sont respectivement définies par $C_{edl,PE}$ et $C_{edl,NE}$.

Les différents nuages représentent les phénomènes qui se caractérisent par un comportement non-linéaire par rapport au courant imposé I . Il s'agit des phénomènes ci-après :

- le transfert de charge de l'électrode positive et l'électrode négative, lesquels sont respectivement représentés par les surtensions $V_{ct,PE}$ et $V_{ct,NE}$;
- la migration ionique à travers la SEI, laquelle est définie par la surtension V_{sei} ;
- la diffusion solide de l'électrode positive et l'électrode négative, lesquelles sont respectivement représentées par $V_{sd,PE}$ et $V_{sd,NE}$;
- la diffusion liquide de l'ensemble de l'électrolyte, laquelle est décrite par la surtension V_{ld} .

1.2.5 Choix de l'approche de modélisation de la thèse

L'étude de cette thèse vise d'usage un modèle *in situ* des batteries Li-ion simple, précis, rapide à mettre en œuvre et qui permet de séparer les contributions de deux électrodes d'une batterie Li-ion. Ceci afin de prédire les conditions de fonctionnement d'une cellule Li-ion à la limite de la réaction indésirable de dépôt de lithium métal. Dans ce cadre, le choix de la thèse est porté sur l'usage d'un modèle du type circuit électrique équivalent.

La réaction de dépôt de lithium métal est un phénomène qui se déclenche localement au sein d'une batterie Li-ion. Pour pouvoir utiliser un modèle décrivant le comportement macroscopique à des fins de prédiction d'un tel phénomène, il est essentiel de bien comprendre ce phénomène et de disposer des méthodes expérimentales qui permettent de le détecter. Ainsi, La partie suivante du chapitre est consacrée à la description de la réaction de dépôt de lithium métal, et notamment aux revues des méthodes de la littérature qui permettent de détecter cette réaction.

1.3 Réaction indésirable de dépôt de lithium métal au sein des batteries Li-ion

1.3.1 Définition et survenance de la RDLM

Considérons une cellule électrochimique « élémentaire » constituée (i) d'un électrolyte contenant un sel de lithium (LiPF_6), (ii) d'une cathode, c'est-à-dire, l'électrode siège de la réduction électrochimique (iii) et d'une anode, c'est-à-dire, l'électrode siège de l'oxydation électrochimique (Figure 1.34).

Sous l'effet d'un courant imposé I , la réaction de dépôt de lithium métal (RDLM) correspond à la réduction électrochimique d'ions Li^+ sur la cathode. Cette réduction donne lieu au lithium métallique, lequel se trouve sous forme d'une masse solide sur la cathode (Figure 1.34).

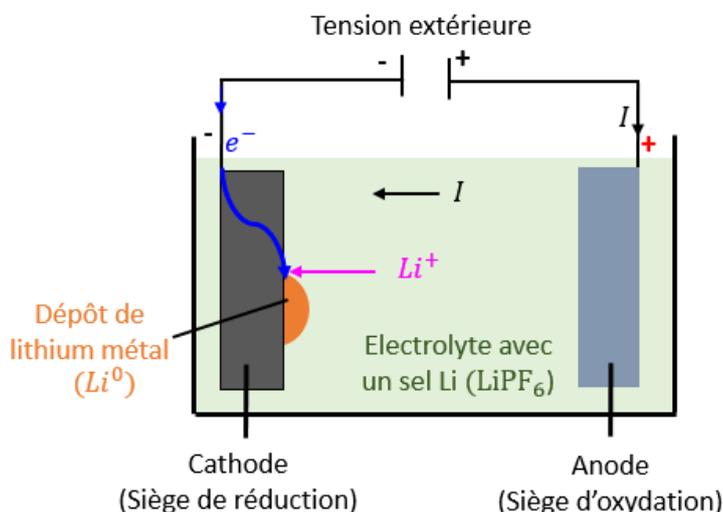


FIGURE 1.34 – Représentation schématique de dépôt de lithium métal avec une cellule électrochimique de base.

Au sein d'une batterie Li-ion, la RDLM correspond aux ions lithium (ou lithium cyclable) réduits en lithium métal en surface du graphite. Ce lithium métal reste en surface du graphite sans diffuser au sein de ce dernier, on parle parfois de placage d'ions lithium ou « *lithium plating* » en anglais.

La RDLM est indésirable au fonctionnement des batteries Li-ion, mais cependant elle est inhérente au fonctionnement de l'électrode lithium métallique. Ainsi, pour mieux comprendre les conditions et les causes de la RDLM sur l'électrode graphite, il est essentiel d'aborder le fonctionnement d'une électrode lithium métallique.

1.3.1.1 Fonctionnement d'une électrode lithium métallique

Pour rappel, une électrode Li métallique possède un potentiel d'équilibre ($E_{Li^+/Li}^{eq}$) constant et égal à 0 V *vs.* Li^+/Li .

Afin de comprendre l'évolution du potentiel de l'électrode Li métallique, le schéma de la figure 1.34 peut être considéré, avec cette fois-ci l'électrode Li métallique comme cathode.

Suivant le sens du courant I indiqué sur la figure 1.34, les ions Li^+ de l'électrolyte vont se déposer sur l'électrode Li métallique avec un potentiel d'interface ($\phi_s - \phi_e$) inférieur à $E_{Li^+/Li}^{eq}$. Autrement dit, dans ce cas le potentiel d'interface ($\phi_s - \phi_e$) va se polariser négativement par rapport au couple Li^+/Li . Cette polarisation va dépendre, entre autres, du courant imposé, de la température et de la concentration d'ions Li^+ à cette interface. Plus le courant sera élevé et la température sera basse, le potentiel d'interface va se polariser davantage négativement (*vs.* Li^+/Li), ce qui veut dire que le lithium métal sera déposé en grande quantité sur cette électrode.

L'équation (1.48) définit donc les conditions « électrochimiques » auxquelles la RDLM a lieu, avec $\eta_{Li^+/Li}$ la surtension locale de l'interface entre l'électrolyte et l'électrode Li métallique.

$$(\phi_s - \phi_e) = E_{Li^+/Li}^{eq} - \eta_{Li^+/Li} < 0 \text{ V } \textit{vs.} \textit{ } Li^+/Li \quad (1.48)$$

En théorie, la réversibilité de la RDLM est possible lorsqu'on impose un courant I qui ramène le potentiel d'interface ($\phi_s - \phi_e$) à des valeurs positives par rapport au couple Li^+/Li^0 [Lüders 17]. En réalité, la réversibilité de cette réaction n'est que partielle en présence des électrolytes organiques utilisés dans les batteries Li-ion [Sagane 13]. Cet aspect est abordé ultérieurement dans cette section (voir sous-section 1.3.3).

1.3.1.2 Survenance de la RDLM au sein d'une batterie Li-ion

En théorie, la RDLM peut survenir au niveau de n'importe quelle électrode au sein d'une batterie Li-ion dès lors que le potentiel d'interface local ($\phi_s - \phi_e$) devient inférieur à 0 V *vs.* Li^+/Li (Éq. (1.48)). En réalité, cette réaction indésirable des batteries Li-ion ne survient que sur l'électrode graphite. Derrière cela, ce qui suit rentre en compte : (i) la proximité entre le potentiel d'équilibre de l'électrode graphite et le potentiel de l'équilibre de l'électrode lithium métallique, (ii) la limitation de transfert de charge et (iii) la limitation de diffusion solide à l'électrode graphite [Legrand 14, Uhlmann 15].

Le potentiel d'équilibre de l'électrode graphite varie dans l'intervalle]0,8-0] V *vs.* Li^+/Li , ce qui confère à l'électrode graphite une marge de polarisation très réduite pour que la RDLM se déclenche lors d'une charge. Comme il peut être constaté sur la figure 1.35, cette marge est réduite davantage à des taux de lithiation élevés, c'est-à-dire, à des états de charge élevés d'une batterie Li-ion. Pour peu qu'au cours d'une charge les limitations de transfert de charge et de diffusion solide à l'électrode graphite génèrent

1.3 Réaction indésirable de dépôt de lithium métal au sein des batteries Li-ion

des surtensions supérieures au potentiel d'équilibre de l'électrode graphite, le potentiel d'interface de cette électrode évoluera donc dans la zone où la RDLM est plus favorable que l'intercalation d'ions lithium (Figure 1.35).

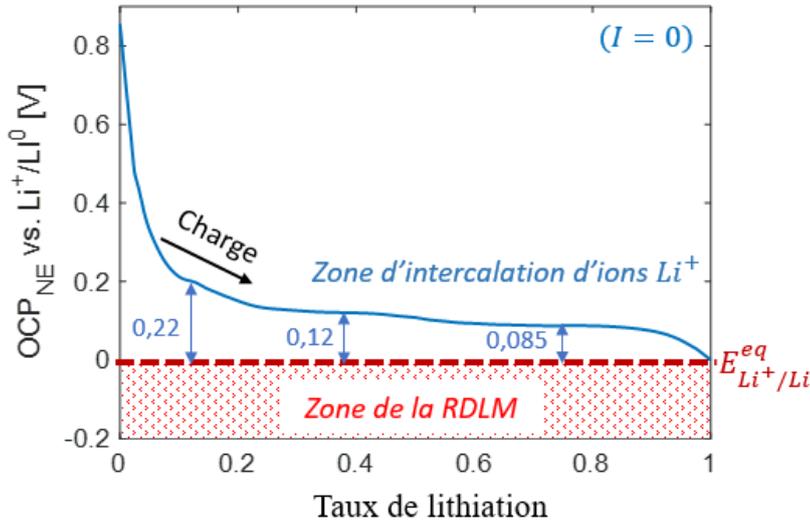


FIGURE 1.35 – Représentation de la proximité entre l'OCP de l'électrode graphite et l'OCP de l'électrode lithium métallique ($E_{\text{Li}^+/\text{Li}}^{\text{eq}}$).

Par ailleurs, de nombreuses études de modélisation [Arora 99, Smith 06, Hein 16, Lüders 17] ont démontré qu'au cours d'une charge qui induit la RDLM, celle-ci se déclenche plus tôt sur des particules graphites les plus proches du séparateur, c'est-à-dire, à la jonction entre l'électrode graphite et le séparateur. Elle peut ensuite se propager au sein de l'électrode graphite sur les particules les plus proches du collecteur de courant [Arora 99, Lüders 17].

La jonction l'électrode graphite/séparateur est donc l'endroit où l'intercalation d'ions Li^+ devient critique en premier lieu dans le cas d'une charge qui induit la RDLM. Cela est dû au fait que le potentiel d'interface de l'électrode à cet endroit se polarise toujours de manière plus importante en charge. Par conséquent, les conditions d'occurrence de la RDLM sont rapidement atteintes à cet endroit avant tout.

La figure 1.36 schématise la densité de courant d'intercalation (j_{ct}) et le potentiel d'interface ($\phi_s - \phi_e$) au sein de l'électrode graphite à un instant de présence de la RDLM. La jonction électrode graphite/séparateur, qui est donc l'endroit critique vis-à-vis de la charge rapide, est également montré.

1.3.2 Facteurs influents la présence de la RDLM

Au sein d'une batterie Li-ion, la RDLM est favorisée par des facteurs qui limitent le processus d'insertion d'ions Li^+ à l'électrode graphite, c'est-à-dire, le transfert de charge

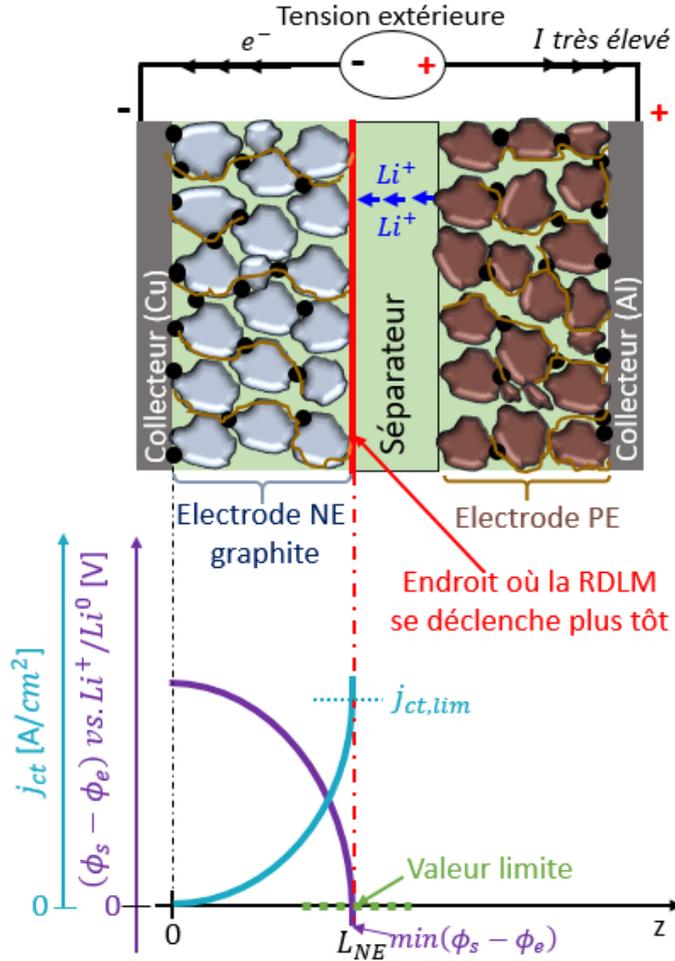


FIGURE 1.36 – Schématisation des profils de densité de courant d’intercalation et de potentiel d’interface au sein de l’électrode graphite, à un instant de présence de la RDLM à la jonction NE/séparateur.

et la diffusion solide à l’électrode graphite. Ces facteurs sont de diverses origines, lesquelles peuvent être catégorisées de manière suivante : (i) les facteurs liés à la conception et (ii) les facteurs liés aux conditions opératoires de la batterie.

1.3.2.1 Facteurs d’origine conceptuelle des cellules Li-ions

Parmi les facteurs liés à la conception des cellules Li-ions qui influent sur la RDLM, on distingue ce qui suit :

- la porosité de l’électrode graphite [Arora 99],
- l’épaisseur de l’électrode graphite [Arora 99, Gallagher 15, Li 14],

1.3 Réaction indésirable de dépôt de lithium métal au sein des batteries Li-ion

- la nature de la SEI, laquelle dépend des constituants de l'électrolyte [Smart 10, Smart 11, Liu 18].

a. Impacts de la porosité de l'électrode graphite

Une électrode graphite conçue avec une forte porosité permet aux ions Li^+ de pénétrer facilement au sein de l'électrode et tend à rendre l'insertion d'ions Li^+ homogène au sein de l'électrode (Figure 1.37a).

La porosité d'une électrode est augmentée en diminuant la taille des grains actifs. Cela permet de réduire la longueur de diffusion solide (ou baisse la constante de temps de diffusion solide), ce qui conduit donc à minimiser la limitation de la diffusion solide. La RDLM est donc moins marquée dans le cas d'une électrode graphite conçue avec une forte porosité.

Une électrode graphite conçue avec une faible porosité aura donc des caractéristiques contraires à celles évoquées ci-dessus (Figure 1.37b). Par conséquent, elle est facilement favorable à la RDLM [Arora 99].

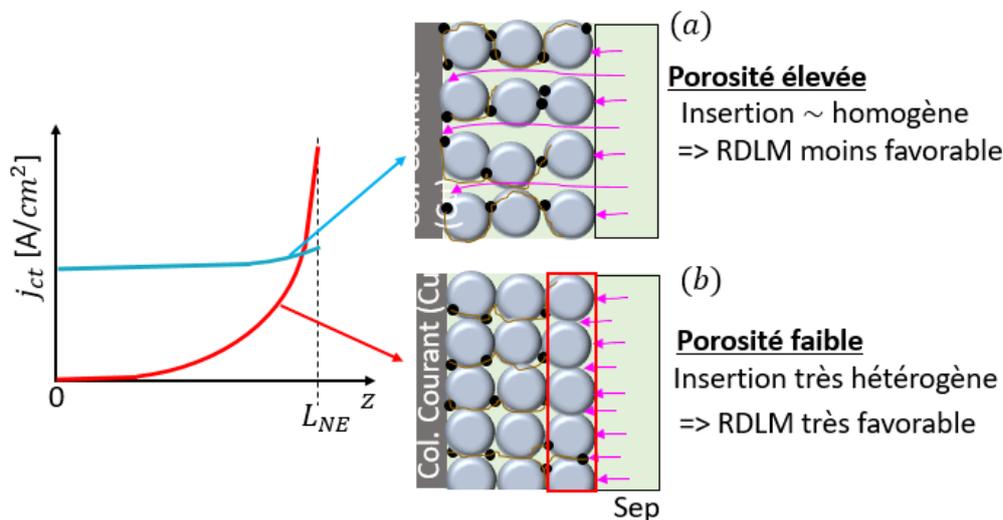


FIGURE 1.37 – Schématisation de l'influence de la porosité de l'électrode graphite sur la RDLM.

b. Influence de l'épaisseur de l'électrode graphite

Une électrode graphite constituée d'une fine couche de matière active écourte les chemins d'ions Li^+ et d'électrons. Elle permet également de rendre la plupart de sites d'insertion facilement accessibles (Figure 1.38a).

Une électrode graphite conçue avec une couche épaisse allonge les chemins d'ions et d'électrons. De plus, elle promeut un fonctionnement hétérogène de l'électrode en rendant

1 Synthèse bibliographique

l'insertion d'ions Li^+ très favorable au niveau de sites d'insertion qui sont au voisinage du séparateur (Figure 1.38b). Cette conception favorise la RDLM [Arora 99, Gallagher 15].

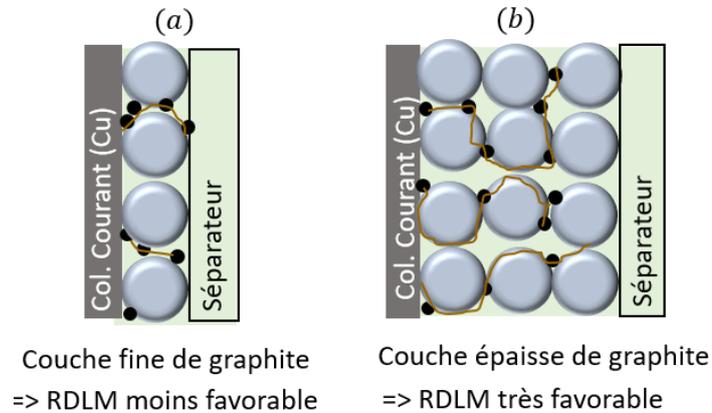


FIGURE 1.38 – Schématisation de l'influence de l'épaisseur de l'électrode graphite sur la RDLM.

Bien qu'une électrode graphite d'épaisseur fine soit bénéfique pour l'inhibition de la RDLM, cela a pour conséquence la réduction de la capacité de l'électrode (C_{NE}). Or, une capacité C_{NE} plus faible que celle de l'électrode positive (C_{PE}) favorise la RDLM [Arora 99, Gallagher 15]. Il est donc important de limiter l'épaisseur de l'électrode graphite par rapport à celle de l'électrode positive de manière à avoir un rapport C_{NE}/C_{PE} supérieur à 1 pour éviter la RDLM [Arora 99, Gallagher 15, Berg 15].

c. Influence de la SEI

Comme mentionné auparavant, selon sa nature, la SEI inhibe la cinétique d'intercalation d'ions Li^+ à l'électrode graphite et augmente la barrière énergétique de transfert de charge [Ratnakumar 01, Smart 03, Smart 11, Liu 17]. La nature de la SEI est contrôlée par les constituants de l'électrolyte, c'est à-dire, la quantité et le type des solvants et additifs utilisés. Il est montré qu'une SEI hautement résistive augmente la propension de la RDLM à l'électrode graphite [Liu 18].

Les nombreuses études de Smart et Ratnakumar [Smart 10, Smart 11, Ratnakumar 01] ont montré que les électrolytes qui contiennent le solvant carbonate d'éthylène en grande proportion conduisent à une formation excessive de la SEI, laquelle réduit considérablement la densité de courant d'échange de l'électrode graphite. Une réduction de la densité de courant d'échange de l'électrode graphite est synonyme de l'augmentation de sa résistance d'interface. Cela conduit à une forte polarisation de l'électrode graphite et augmente donc la propension de la RDLM. Il est à noter que le solvant carbonate d'éthylène est connu pour être le principal composant responsable de la formation de la SEI sur le graphite.

1.3 Réaction indésirable de dépôt de lithium métal au sein des batteries Li-ion

Les mêmes auteurs ont également montré que l'additif carbonate de vinylène a un effet inhibitif sur la cinétique d'intercalation d'ions Li^+ à l'électrode graphite et favorise la RDLM à basse température [Smart 10, Smart 11]. Cet additif est utilisé pour rendre la SEI épaisse, compacte et résiliente lors de cyclages et stockages des batteries Li-ion à haute température [Liu 17, Liu 18].

Par ailleurs, Liu et *al.* [Liu 17] ont confirmé les observations précédentes en étudiant différentes formulations d'électrolyte. Les auteurs ont observé la RDLM à des courants de charge relativement faibles dans les cas des électrolytes qui conduisent à la formation d'une SEI possédant les caractéristiques précitées (hautement résistives) [Liu 17].

1.3.2.2 Facteurs liés aux conditions opératoires des batteries

Parmi les facteurs de conditions opératoires d'une batterie qui favorisent la RDLM, on distingue ce qui suit :

- la charge à des forts régimes;
- la charge à basses températures;
- la charge à des *SoC* élevés;
- les changements de l'état interne d'une cellule avec la dégradation de son état de santé.

a. Influence de la température de recharge

Suivant la loi d'Arrhenius (Éq. (1.24)), le transfert de charge et la diffusion solide sont fortement limités à basses températures. Cela conduit à des fortes surtensions, et donc à des fortes polarisations de potentiel d'interface au sein de l'électrode graphite [Ecker 15, Ge 17, Carelli 20].

Dans la littérature, il est souvent coutume de comparer les cinétiques de la RDLM et d'intercalation d'ions Li^+ sur le graphite à travers leurs densités de courant d'échange et leurs énergies d'activation respectives. En ce qui concerne la comparaison des énergies d'activation, l'étude de Ecker [Ecker 16] et celle de Ge *al.* [Ge 17] tendent à montrer que ces énergies d'activation sont du même ordre de grandeur, soit $E_a(\text{RDLM}) = 0,8E_a(\text{intercalation})$ [Ge 17].

En ce qui concerne la comparaison des densités de courant d'échange, la récente étude de Carelli et *al.* [Carelli 20] mentionne que la densité du courant d'échange de la RDLM est environ 10 à 25 fois supérieure, (resp. de 25 °C à -10 °C), à celle du graphite. Cela veut dire que dans des conditions équivalentes, la RDLM est considérablement plus rapide que l'intercalation, plus particulièrement à basses températures.

La figure 1.39 présente la gamme de températures où la RDLM est favorisée, ainsi que différents aspects et différentes causes de dégradation des batteries Li-ion en fonction de

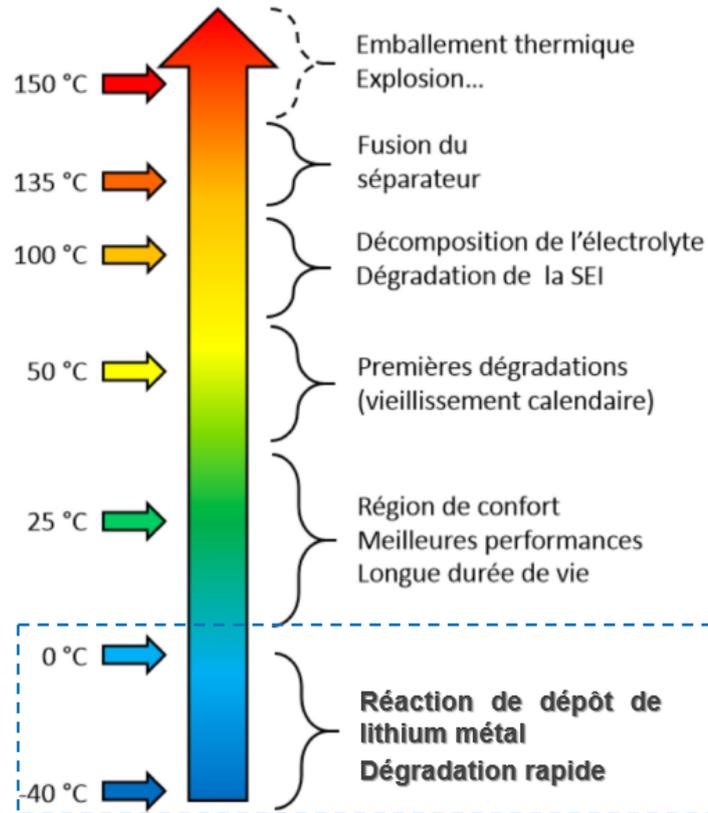


FIGURE 1.39 – Représentation de la gamme de températures où la RDLM est favorisée et positionnement de la RDLM par rapport aux différentes conséquences qui sont liées à la température [Allart 17].

la température. Il peut être noté que la RDLM est le mécanisme de dégradation dominant des batteries Li-ion pour des températures inférieures à 25 °C [Waldmann 14].

b. Influence du niveau de courant de charge

Les forts régimes de courant de charge entraînent des flux ioniques importants d'ions Li^+ au sein de l'électrolyte. Avec une diffusion liquide plus rapide que le transfert de charge et la diffusion solide à l'électrode graphite, il survient une accumulation importante de lithium en surface des grains actifs de l'électrode graphite [Liu 16]. Cela conduit à une limitation d'intercalation d'ions Li^+ à l'électrode graphite et donc à une forte polarisation du potentiel d'interface de cette électrode. Par conséquent, l'électrode graphite peut alors fonctionner facilement dans des conditions où la RDLM favorable.

La figure 1.40 représente qualitativement le niveau de courant de charge où la RDLM est favorable ainsi que d'autres conséquences ou aspects relatifs au niveau de courant.

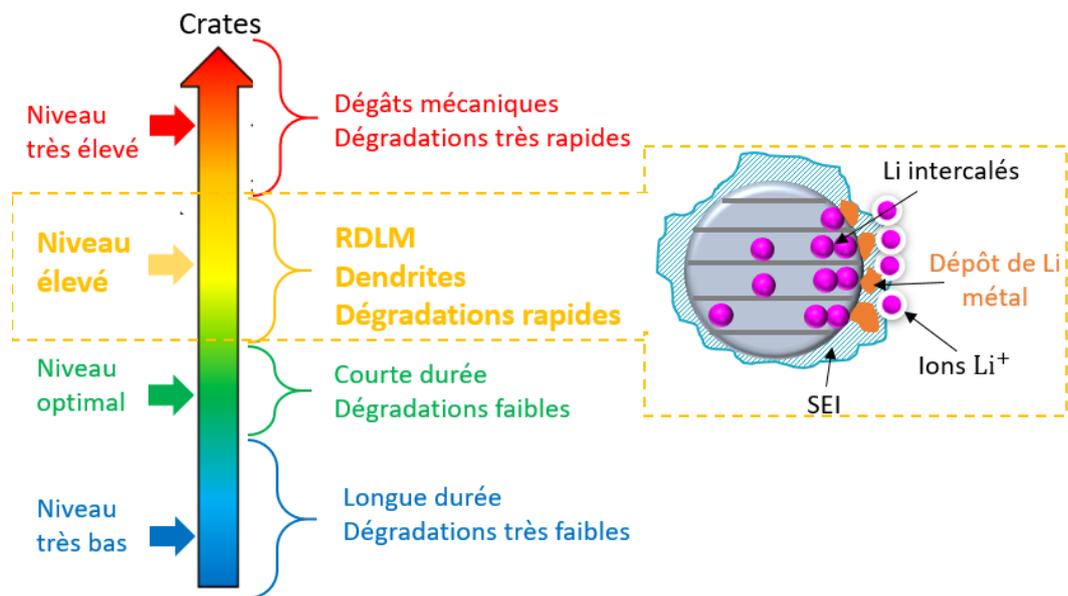


FIGURE 1.40 – Représentation qualitative des niveaux de courant où la RDLM est favorable ainsi que d'autres conséquences ou aspects.

c. Influence de l'état de charge d'une batterie

Plus le *SoC* est élevé, l'OCP de l'électrode graphite se rapproche davantage de l'OCP de l'électrode lithium métallique, ce qui implique une réduction de la marge relative au déclenchement de la RDLM.

Par ailleurs, dans la gamme de concentrations du graphite allant de 0,5 à 1, c'est-à-dire à des *SoC* élevés, il existe des interactions répulsives entre les atomes de lithium dans la structure du graphite. Ces interactions résultent à (i) une baisse de la diffusivité du graphite et (ii) une augmentation de la barrière énergétique de diffusion d'atomes de Li dans le graphite [Persson 10a, Persson 10b]. Toujours dans la même gamme de concentrations, les données de Ecker et *al.* [Ecker 15] montrent une diminution de la densité du courant d'échange du graphite d'un facteur d'environ 4.

Tous ces facteurs contribuent à la limitation de l'insertion d'ions Li⁺ à l'électrode graphite lors d'une charge qui induit la RDLM.

d. Changements de l'état interne d'une batterie avec le vieillissement

En général, la dégradation de l'état de santé (*SoH*) des cellules Li-ion provient des mécanismes indésirables qui ont lieu au niveau des électrodes. Ces mécanismes peuvent modifier l'état interne d'une cellule de manière à occasionner la RDLM ultérieurement lors de recharges nominales. Parmi les conséquences ultérieures qui

peuvent induire la RDLM, on compte : une perte excessive de matière active à l'électrode négative (LAM_{NE}) [Anseán 17, Matadi 17], une croissance abusive de la SEI [Broussely 05, Yang 17], une élévation de la pression interne de la cellule [Bach 16] et un fonctionnement hétérogène accru.

Les changements internes précités peuvent même induire la RDLM dans des conditions nominales de fonctionnement des cellules Li-ions [Anseán 17, Matadi 17]. Souvent, cela se manifeste par une décroissance abrupte de la capacité d'une batterie en fonction de nombre des cycles (Fig. 1.41). Dans une étude de Matadi et *al.* [Matadi 17], la RDLM a été observée ultérieurement à la suite d'une importante perte de matière active à l'électrode graphite dans des conditions de recharge nominale (à 1C et 25 °C) d'une cellule NMC/C 14 Ah. Dans une étude de Anseán et *al.* [Anseán 17], il a été observé la même chose sur une cellule LFP/C 2,3 Ah.

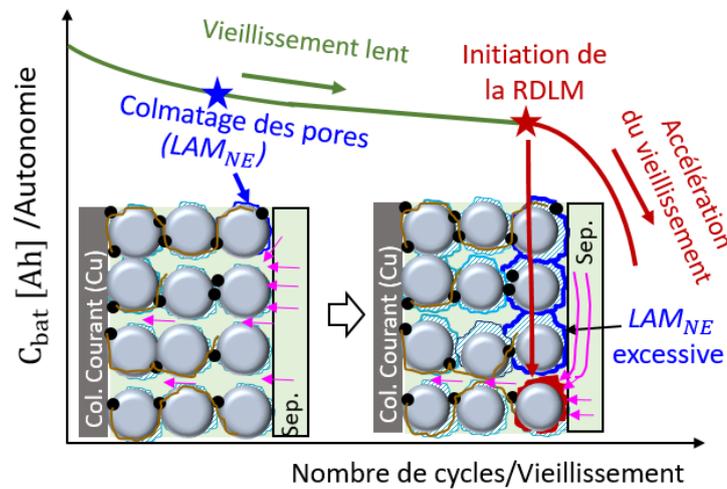


FIGURE 1.41 – Représentation schématique d'une LAM_{NE} induisant la RDLM ultérieurement.

1.3.3 Conséquences de la RDLM

A l'échelle d'un grain graphite, le dépôt de lithium métal commence à l'interface graphite/SEI et peut ensuite s'accumuler dans la SEI jusqu'à l'électrolyte. Dans ce cas, quatre réactions possibles peuvent s'en suivre ultérieurement. Ces réactions sont : (1) une ré-intercalation du dépôt de lithium métal dans le graphite, (2) une oxydation du dépôt de lithium métal, (3) une réaction chimique avec l'électrolyte ou (4) une formation de lithium inactif (Figure 1.42).

Les réactions (1) et (2) sont associées à la caractéristique réversible de la RDLM, tandis que les réactions (3) et (4) représentent plutôt la caractéristique irréversible de

1.3 Réaction indésirable de dépôt de lithium métal au sein des batteries Li-ion

la RDLM. Les majeures implications de ces dernières au sein de la batterie sont : (i) une perte de lithium cyclable (*LLI*), (ii) une augmentation de l'impédance de la batterie et (iii) dans des cas extrêmes, des problèmes de sécurité : court-circuit interne et emballement thermique.

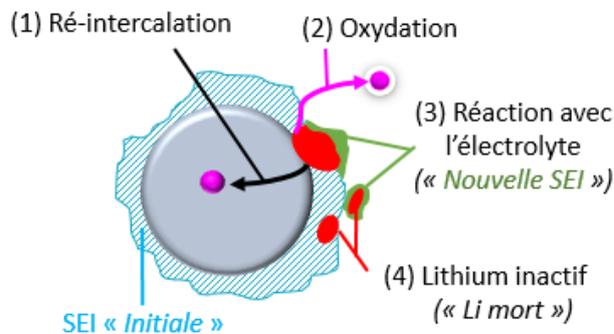


FIGURE 1.42 – Illustration schématique de possibles conséquences ultérieures de la RDLM sur un grain graphite.

1.3.3.1 Réversibilité

A la fin d'une charge ayant entraîné la RDLM, la réversibilité partielle de celle-ci est possible durant la relaxation ou la décharge immédiate de la cellule.

Dans le cas de la relaxation de la cellule, cette réversibilité se traduit par la ré-intercalation du dépôt de lithium métal au sein du grain graphite. Lors de la relaxation de la cellule, les lithium intercalés tendent à se répartir uniformément au sein du grain, ce qui permet en même temps la ré-intercalation de dépôt de lithium métal présent en surface du grain graphite. Cela afin d'homogénéiser le potentiel chimique du grain graphite [Zinth 14, Uhlmann 15]. Il est à noter que la ré-intercalation de dépôt de lithium métal ne survient que lorsque (i) le dépôt de lithium métal reste en contact avec le grain graphite et (ii) lorsque le grain graphite n'est pas complètement saturé en lithium à la fin de la charge.

Dans le cas d'une décharge immédiate de la cellule, la réversibilité de la RDLM se traduit par l'oxydation électrochimique du dépôt de lithium métal présent sur le graphite. Cette oxydation est parfois appelée « *stripping* ». Dans ce cas, si la décharge est faite à faible courant, l'oxydation du dépôt de lithium métal va précéder la dés-intercalation du lithium dans le graphite [Zinth 14, Carelli 20]. L'oxydation de dépôt de lithium métal ne survient que lorsque ce dernier reste en contact avec le grain graphite [Petzl 14].

1.3.3.2 Irréversibilité

L'irréversibilité de la RDLM est une conséquence de la perte de contact entre le dépôt de lithium métal et le grain graphite, ce qui entraîne la formation des lithium inactif ou « lithium mort », (« *dead lithium* » en anglais) [Waldmann 18]. Ce dernier reste isolé et ne participe plus au fonctionnement de la batterie, ce qui se traduit donc par une perte de Li cyclable (*LLI*).

La réaction entre le dépôt de Li métal et l'électrolyte est l'une des principales causes de formation des lithium inactif [Petzl 14, Müller 19]. En effet, le lithium métal est thermodynamiquement instable en présence d'un électrolyte organique. Ainsi, les deux composés réagissent pour former une nouvelle SEI. Cette SEI isole donc le lithium métal de manière à le rendre inactif dans le fonctionnement de la cellule [Arora 99, Legrand 14]. Elle possède des propriétés différentes par rapport à la SEI créée durant les cycles de formation de la cellule [Legrand 14, Ecker 17, Waldmann 18]. La présence excessive d'une nouvelle SEI peut entraîner un bouchage des pores de l'électrode graphite (*LAM_{NE}*) [Legrand 14].

Par ailleurs, de nombreuses études [Petzl 14, Ouyang 15, Waldmann 18] mentionnent que la ré-intercalation et l'oxydation de dépôt de lithium métal en soi promeuvent la formation de lithium inactif. Zinth et *al.* [Zinth 14] ont détecté cela avec leur étude tomographique par diffraction des neutrons. Sagane et *al.* [Sagane 13] ont confirmé cela à l'aide des observations microscopiques *in situ*. Les auteurs ont observé que lors de ces processus, les masses de Li métal se désagrégeaient et entraînaient une part importante de lithium inactif [Sagane 13]. La figure 1.43 schématise la formation de lithium mort entraînée par la ré-intercalation et de l'oxydation de dépôt de lithium métal sur le graphite. Ceci montre la nécessité de la mise en place de précautions pour éviter la présence de la RDLM au sein des cellules Li-ion.

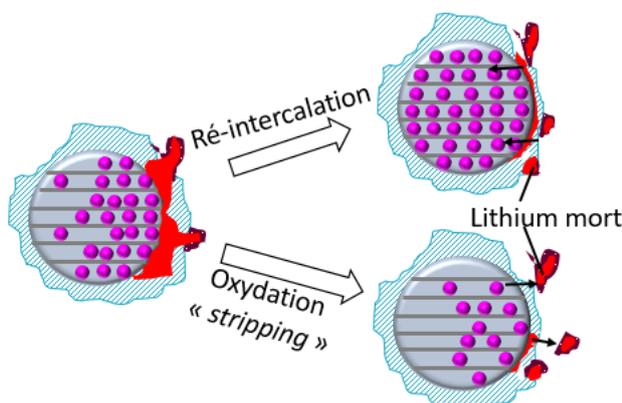


FIGURE 1.43 – Illustration de formation de Li mort à la suite de la ré-intercalation et de l'oxydation de dépôt de lithium métal sur un grain graphite.

1.3.3.3 Aspects sécuritaires

Le dépôt de lithium métal peut se présenter sous différentes morphologies, dont notamment (i) la forme moussue, (ii) la forme dendritique et (iii) la forme compacte [Petzl 15, Li 14]. Dans un cas extrême, le dépôt de lithium dendritique peut croître jusqu'à percer le séparateur et entraîner un court-circuit interne entre les deux électrodes. Ceci peut alors générer de la chaleur et conduire donc à l'activation de la boucle qui donne lieu à l'emballement thermique des batteries (*génération de chaleur* → *élévation de la température* → *activation des réactions exothermiques*) [Abada 16, Feng 17].

Par ailleurs, une étude de Fleischhammer et *al.* [Fleischhammer 15] a montré que, dans des conditions adiabatiques, la température d'emballement thermique d'une cellule comportant les dépôts de Li métal est abaissée à ~ 30 °C contre ~ 100 °C pour une cellule sans dépôts de Li métal. Cela a été attribué aux réactions exothermiques entre les dépôts de Li métal et l'électrolyte. Ces résultats ont été confirmés plus tard par d'autres auteurs sur différentes cellules [Friesen 16, Waldmann 17a, Waldmann 17b]. Bien qu'en réalité le fonctionnement des cellules Li-ion en adiabatique soit improbable, cela démontre à quel point la RDLM est susceptible de poser de sérieux problèmes de sécurité.

Il est donc clair que la présence de la RDLM au sein des cellules Li-ion doit être évitée. Pour cela, il est nécessaire de disposer de méthodes qui permettent de la détecter. La prochaine sous-section traite de différentes méthodes de détection de la RDLM au sein des batteries Li-ion.

1.3.4 Méthodes de détection de la RDLM : État de l'art

Différentes méthodes de détection de la RDLM au sein des batteries Li-ion existent dans la littérature. Ces méthodes peuvent être catégorisées comme suit : les méthodes (i) invasives et (ii) non invasives. Les méthodes invasives impliquent l'ouverture de la batterie et pour la plupart nécessitent les compétences spécifiques du chimiste de solide ou d'un électrochimiste. De plus, elles sont applicables *ex situ* sur une batterie (au laboratoire). Les méthodes non invasives permettent la détection de la RDLM sans aucune effraction de la batterie. De plus, certaines de ces méthodes peuvent être applicables *in situ* sur une batterie. Ces dernières conviennent le mieux dans le contexte de la thèse.

Dans la suite de cette partie, différentes méthodes de détection de la RDLM sont décrites en commençant par les méthodes invasives et en finissant par les méthodes non invasives. Un accent est particulièrement mis sur les méthodes de détection non invasives.

1.3.4.1 Méthodes invasives

Les méthodes invasives comprennent les techniques ci-après :

1 Synthèse bibliographique

- la mesure du potentiel de l'électrode graphite à l'aide d'une électrode de référence [Waldmann 16, Sieg 19, Rangarajan 19],
- les analyses physico-chimiques « *post-mortem* » basées sur la microscopie [Ouyang 15, Uhlmann 15, Ecker 17],
- les analyses physico-chimiques « *post-mortem* » basées sur la spectroscopie chimique [Zier 14, Ghanbari 15, Matadi 17].

a. Mesure du potentiel d'électrode graphite à l'aide d'une électrode de référence

La mesure du potentiel de l'électrode graphite avec une électrode de référence est une technique de détection macroscopique de la RDLM très répandue dans la littérature [Zhang 06a, Waldmann 16, Sieg 19, Rangarajan 19]. Souvent, l'électrode lithium métallique est utilisée comme électrode de référence. Avec cette technique, la RDLM est déterminée lorsqu'en chargeant la cellule, c'est-à-dire en insérant le lithium dans l'électrode graphite, le potentiel « macroscopique » mesuré entre l'électrode graphite et l'électrode de référence devient inférieur à 0 V [Waldmann 16].

Deux configurations expérimentales sont possibles avec cette technique : (i) l'insertion de l'électrode de référence directement dans la batterie [Belta 14, McTurk 15, Rangarajan 19] ou (ii) l'extraction de l'électrode graphite de la batterie pour reconstituer des cellules graphite/Li-métallique de laboratoire [Waldmann 15, Waldmann 16, Sieg 19]. Dans le premier cas, il est nécessaire de s'assurer que l'électrode de référence ne perturbe de manière significative les chemins ioniques entre l'électrode positive et l'électrode négative. Dans le second cas, il est nécessaire de s'assurer que (i) le remplacement de l'électrolyte de la batterie n'apporte pas de différences majeures et (ii) les différences géométriques entre les cellules expérimentales et la batterie ne puissent pas avoir un impact significatif.

Dans les deux cas, le potentiel « macroscopique » mesuré comporte la contribution de l'électrode de référence (V_{RE}) et celle de l'électrolyte [Li 21]. De ce fait, la limite 0 V *vs.* électrode lithium métallique mesurée est plus ou moins biaisée par rapport à la « vraie » limite de la RDLM. Par exemple, dans une étude de Verbrugge et Koch, le déclenchement de la RDLM a été observée sur l'électrode graphite à partir de -200 mV par rapport à l'électrode lithium métallique [Verbrugge 97]. Dans une étude de Smart et Ratnakumar [Smart 11], la RDLM n'a pas été observée sur l'électrode graphite aux environs de -70 mV par rapport à l'électrode lithium métallique.

b. Techniques d'analyses microscopiques

La détection de la RDLM par des analyses microscopiques repose sur l'identification de la morphologie de dépôt de lithium métal sur un échantillon de l'électrode graphite. Comme mentionné auparavant, le dépôt de lithium métal peut être observé sous plusieurs morphologies dont parmi lesquelles on distingue : la forme moussue et la forme

1.3 Réaction indésirable de dépôt de lithium métal au sein des batteries Li-ion

dendritique [Petzl 15, Li 14]. La forme mousseuse ressemble à un film pâteux (Fig. 1.44b), tandis que la forme dendritique ressemble à des structures pointues (Fig. 1.44c)

Ecker et *al.* [Ecker 17] ont utilisé un microscope à laser et ont observé un dépôt de lithium métal sous la forme dendritique. Ouyang et *al.* [Ouyang 15] ont utilisé un microscope électronique à balayage et ont observé un dépôt de lithium métal sous une forme mousseuse proche de celle observée par Uhlmann et *al.* [Uhlmann 15] à l'aide d'un microscope optique.

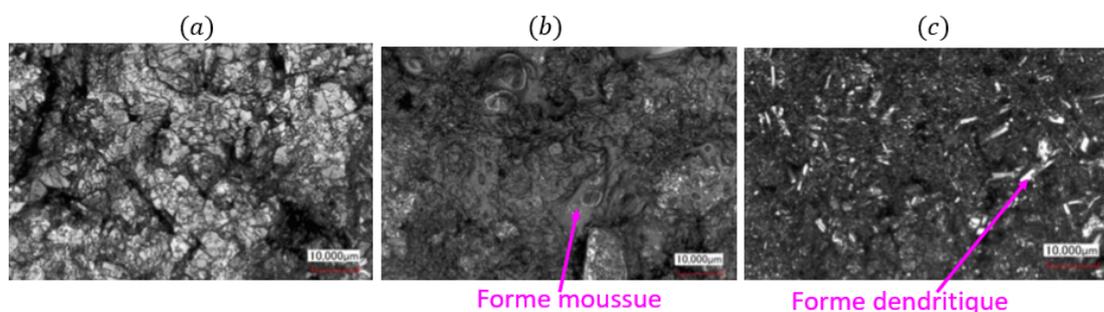


FIGURE 1.44 – Images d'un microscope à laser montrant une électrode graphite : (a) neuve (b) avec le dépôt de Li métal moussu et (c) avec dépôt de Li métal dendritique de dépôt de Li métal sur le graphite [Ecker 17].

La manipulation d'un échantillon de l'électrode graphite ayant un dépôt de lithium métal doit se faire avec beaucoup de soin, car les conditions expérimentales peuvent faire évoluer la morphologie de dépôt de lithium métal, et donc biaiser les résultats d'analyses microscopiques. Par exemple, Ecker et *al.* [Ecker 17] ont observé la disparition complète des dendrites après une exposition de l'électrode graphite à l'air durant 5 minutes.

c. Techniques d'analyses par spectroscopie chimique

La détection de la RDLM par des analyses de spectroscopie chimiques permet une identification et une quantification, (i) soit indirecte à partir d'un ou plusieurs produits résultant d'une réaction entre le dépôt de lithium métal et un autre réactif, (ii) soit directe à partir de propriétés magnétiques du noyau atomique du lithium.

La spectroscopie d'émission optique à décharge lumineuse (GD-OES) et la spectroscopie photoélectronique X (XPS) sont des techniques de détection indirectes de dépôt de lithium métal. Par exemple, le dépôt de lithium métal peut-être détecté à partir du composé Li_2O [Ghanbari 15, Zier 14]. Ce composé est également présent dans la SEI créée durant les cycles de formation des cellules Li-ion, ce qui nécessite donc des analyses complémentaires pour isoler la part représentative de la RDLM lors de la mise en œuvre de ces techniques [Klett 15].

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) est la technique qui permet une détection directe de dépôt de lithium métal [Waldmann 18]. Elle permet

1 Synthèse bibliographique

d'identifier et de quantifier de manière précise le lithium métal et le lithium de la SEI créée lors de la formation de la cellule [Friesen 16, Ge 17, Matadi 17].

1.3.4.2 Méthodes non invasives

Les différentes méthodes non invasives de détection de la signature de la RDLM que nous avons tirées de la littérature sont basées sur les aspects ou techniques ci-après :

- Prédiction du potentiel local ou concentration locale de l'électrode graphite par modélisation,
- la baisse du rendement coulométrique,
- la diffraction des neutrons,
- le plateau de RDLM réversible sur le profil de tension de la batterie,
- la variation du volume d'une cellule poche,
- l'analyse calorimétrique,
- Analyse impédancemétrique d'une cellule,
- l'analyse incrémentale de la capacité.

a. Prédiction du potentiel ou concentration locale de l'électrode graphite avec un modèle

La RDLM peut être détectée, voire même prédite, à l'aide de la modélisation. Ceci en surveillant le potentiel d'interface de l'électrode graphite au niveau de la jonction avec le séparateur. Des modèles électrochimiques sont classiquement utilisés dans ce contexte, en l'occurrence le modèle P3D [Hein 15, Carelli 20], le modèle P2D [Arora 99, Legrand 14, Ge 17] ou le modèle SP dérivé de contrôle prédictif [Perkins 12, Chu 17a].

Avec ces différents modèles, la RDLM est parfois prédite lorsque la concentration de lithium en surface d'une particule graphite atteint son niveau de saturation (Figure 1.45) [Purushothaman 06].

b. Baisse du rendement coulométrique

Le rendement coulométrique ou le rendement faradique décrit l'efficacité par laquelle les électrons sont transférés dans une batterie au cours d'une recharge. Il se calcule à partir du rapport entre la charge totale extraite de la batterie (capacité en décharge) et celle injectée dans la batterie (capacité en charge) sur un cycle complet (Éq. 1.49). Dans des conditions nominales, une batterie Li-ion a typiquement un rendement coulométrique supérieur à 0,99. En cas de RDLM, celle-ci offre un rendement coulométrique inférieur à 0,99 [Downie 13, Petzl 14, Burns 15].

$$\text{Rendement coulométrique} = \frac{\text{Capacité en décharge}}{\text{Capacité en charge}} \quad (1.49)$$

1.3 Réaction indésirable de dépôt de lithium métal au sein des batteries Li-ion

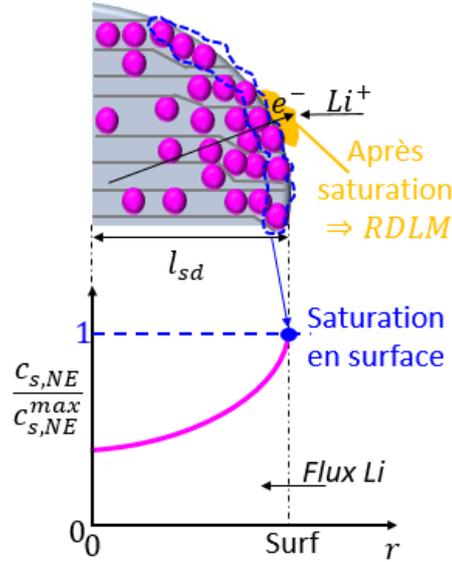


FIGURE 1.45 – Illustration schématique de la détection de la RDLM par la sursaturation de lithium en surface d'un grain graphite.

En mesurant le rendement coulométrique, Burns et *al.* [Burns 15] ont déterminé les courants limites de la RDLM d'une cellule poche NMC/C 0,222 Ah et d'une cellule cylindrique NCA/C 3,4 Ah à différentes températures. Par exemple, dans le cas de la cellule poche, les courants limites à 12 °C et 50 °C ont été respectivement estimés à environ C/3 et 2C.

En étudiant l'influence de *SoC*, courant et température sur la RDLM au sein d'une cellule cylindrique (LFP/C 2,5 Ah), Petzl et *al.* [Petzl 14] ont noté une baisse du rendement coulométrique à des *SoC* élevés, forts courants et basses températures. Cela a été attribuée à une augmentation de perte de lithium cyclable [Petzl 14].

La détermination de la RDLM par la baisse du rendement coulométrique nécessite un système de mesure de haute précision, avec une erreur inférieure à 0,01% sur les mesures de rendement coulométrique [Downie 13]. Très peu des systèmes de tests sont capables d'atteindre ce niveau de précision [Smith 12]. Par exemple, la précision du système Biologic VMP300 ne dépasse pas 0,1%.

c. Diffraction des neutrons

La diffraction des neutrons est une technique qui permet d'avoir des informations structurales des matériaux à partir des interactions entre les neutrons et les noyaux atomiques des matériaux. Le principe consiste à envoyer un faisceau de neutrons sur un matériau et l'intensité d'absorption de neutrons que l'on mesure est caractéristique du matériau. En particulier, dans le cas de l'électrode graphite, cette intensité diffère selon la phase LiC_6 ou la phase LiC_{12} .

1 Synthèse bibliographique

La figure 1.46 schématise le principe de mise en œuvre de la technique de diffraction des neutrons *in situ* sur une cellule cylindrique. Un faisceau de neutrons est envoyé à l'entrée d'une jauge de volume collée à la cellule. La réflexion de neutrons est dispersée vers le détecteur. Ainsi, l'intensité d'absorption de neutrons peut-être déterminée [Lüders 17].

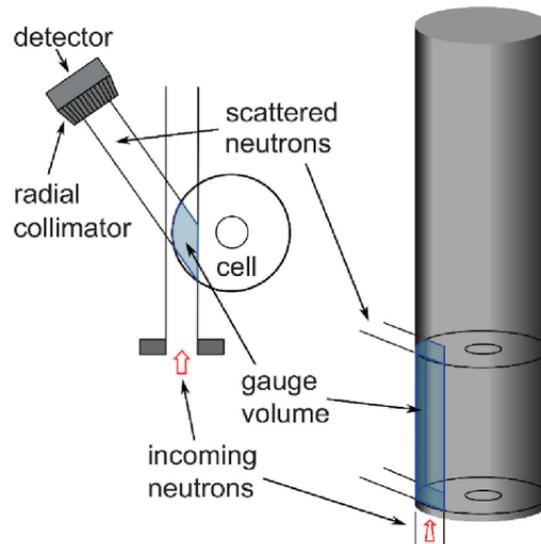


FIGURE 1.46 – Schéma du principe des mesures de diffraction des neutrons *in situ* sur une cellule cylindrique [Lüders 17].

Zinth et *al.* [Zinth 14, Lüders 17] ont utilisé cette technique *in situ* pour détecter la RDLM réversible au sein d'une cellule cylindrique (NMC/C 1,95 Ah) à basses températures. Cela à partir de l'évolution des phases LiC_6 et LiC_{12} en relaxation et en décharge. Durant la relaxation d'une cellule comportant un dépôt de Li métal réversible, Zinth et *al.* [Zinth 14, Lüders 17] ont observé que l'intensité de la phase LiC_{12} diminuait tandis que celle de la phase LiC_6 augmentait. Cela a été attribué à la re-intercalation de dépôt de lithium métal à l'électrode graphite.

Lors d'une décharge lente réalisée juste après une charge ayant entraîné la RDLM, les auteurs ont observé que les intensités de LiC_{12} et de LiC_6 sont restées constantes jusqu'à un moment donné, ce qui suggérait que les ions Li^+ qui s'intercalaient à l'électrode positive provenaient de l'oxydation de dépôt de Li métal et non de la des-intercalation des lithium insérés dans le graphite [Zinth 14, Lüders 17].

La diffraction des neutrons *in situ* est une technique prometteuse pour détecter la RDLM au sein des batteries Li-ion ainsi que ses réactions ultérieures, avec une moindre complexité de mise en œuvre. Cependant, l'usage de cette technique est limitée par les coûts exorbitants des réacteurs des neutrons.

d. Plateau de RDLM réversible sur le profil de tension de la batterie

Comme décrit précédemment, à la fin d'une charge ayant entraîné la RDLM, le dépôt de lithium métal peut partiellement (i) se re-intercaler sur l'électrode graphite durant la relaxation ou (ii) s'oxyder de l'électrode graphite pour s'intercaler sur l'électrode positive en appliquant une décharge immédiate de la batterie. Cela fait parfois apparaître un plateau sur le profil de tension de la batterie, lequel est utilisé comme une indication de la RDLM. La figure 1.47 schématise ce plateau en relaxation et en décharge d'une batterie Li-ion.

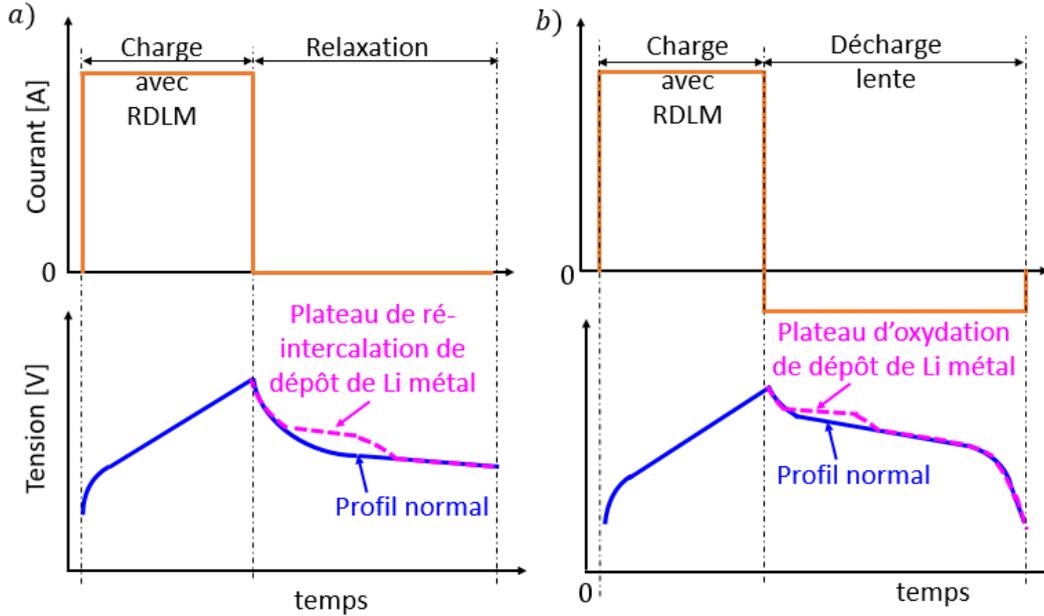


FIGURE 1.47 – Illustration schématique de la détection de la RDLM sur le profil de tension durant : (a) une relaxation et (b) une décharge.

Bugga et *al.* [Bugga 10] ont été les premiers à observer ce plateau en étudiant l'influence de la SEI formée à partir de différents électrolytes sur la RDLM au sein des cellules expérimentales C/Li-métallique à $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Uhlmann et *al.* [Uhlmann 15] ont observé ce plateau avec des cellules expérimentales C/Li-métallique après différentes charges à $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Schindler et *al.* [Schindler 16] ont utilisé ce plateau pour étudier la RDLM au sein d'une batterie cylindrique (LFP/C 1,1 Ah) à différentes températures entre $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Les auteurs ont estimé la quantité de la RDLM réversible à partir de la longueur de ce plateau.

Plusieurs autres auteurs [Petzl 14, Waldmann 17b, Zinth 14, Lüders 17] ont également utilisé l'apparition de ce plateau pour détecter le dépôt de Li métal au sein de différentes batteries entre $-26\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$. En l'occurrence, Zinth et *al.* [Zinth 14, Lüders 17] ont donc confirmé les caractéristiques de ce plateau avec leurs études de diffraction des

1 Synthèse bibliographique

neutrons. De plus, sur la même batterie, Lüders et *al.* [Lüders 19] ont étudié ce plateau à 0 °C à l'aide d'un modèle P2D couplé à la thermique et ont conclu que la quantité ce plateau varie avec le courant local de ré-intercalation ou d'oxydation de dépôt de lithium métal en surface du graphite.

Dans la plupart d'études précitées, ce plateau est plutôt observée à basses températures ($< 25^\circ\text{C}$) qu'à des températures élevées ($\geq 25^\circ\text{C}$). Il est à noter que l'absence évidente de ce plateau ne doit pas être considérée comme une absence de la RDLM. En effet, une hétérogénéité importante au sein de la batterie pourrait effectivement masquer ce plateau. De plus, avec une part de dépôt de Li métal irréversible plus élevée que la part réversible, cette dernière peut être en deçà des limites de détection à l'aide de ce plateau.

e. Variation du volume d'une cellule poche

De nombreux auteurs dans la littérature se sont intéressés à étudier la RDLM au sein des cellules poches en se basant sur les variations de l'épaisseur de ce type des cellules Li-ion [Bitzer 14, Birkenmaier 15, Bauer 16, Rieger 16, Grismann 17, Hovestadt 20]. Du point de vue théorique, cette méthode repose sur le principe selon lequel la présence de la RDLM s'accompagne d'une augmentation additionnelle du volume de la cellule en comparaison d'une charge sans RDLM [Hovestadt 20]. Par exemple, en cas d'un dépôt de lithium métal correspondant à 1 Ah, il survient théoriquement une expansion additionnelle de 0,37 cm³ de la cellule [Bitzer 14, Birkenmaier 15].

À l'aide d'un capteur mécanique, Bitzer et *al.* [Bitzer 14] ont effectué des mesures localisées de l'épaisseur d'une cellule poche NMC/C 20 Ah sous différentes charges à -5 °C. La RDLM a été détectée à partir de variations additionnelles observées après comparaison entre les mesures à -5 °C avec celles obtenues dans des conditions de référence à 25 °C et C/4.

Bauer et *al.* [Bauer 16] ont utilisé un dispositif expérimental similaire à celui de Bitzer et *al.* [Bitzer 14], avec une cellule poche NMC/C 16 Ah chargée à différentes températures entre -5 °C et 27,5 °C. Durant la relaxation ayant suivie une charge à -5 °C, une diminution remarquable de l'épaisseur de la cellule a été observée. Cette diminution a été attribuée à la ré-intercalation de dépôt de Li métal sur le graphite [Bauer 16].

Birkenmaier et *al.* [Birkenmaier 15] ont utilisé un montage avec la triangulation laser avec une cellule NMC/C 20 Ah. Ils ont détecté la RDLM à 0 °C à partir des variations irréversibles de l'épaisseur de la cellule poche étudiée. Ce dispositif expérimental leur a permis de détecter des dépôts hétérogènes de lithium métal.

Grismann et *al.* [Grismann 17] ont utilisé des jauges de contraintes pour étudier la RDLM au sein d'une cellule poche NMC/C de 20 Ah à différentes températures entre 0 °C et 25 °C. Les auteurs ont détecté la RDLM à partir d'augmentation irréversible de l'épaisseur de la cellule avec le nombre de cycles de recharge. Grâce à cela, les auteurs

1.3 Réaction indésirable de dépôt de lithium métal au sein des batteries Li-ion

ont pu déterminer les courants limites de charge de la cellule à différentes températures [Grismann 17].

La détection de la RDLM par la variation d'épaisseur n'est limitée qu'à des cellules poches. De plus, la nécessité d'un dispositif de mesure de précision accrue s'impose du fait des variations d'épaisseur de l'ordre de quelques μm . Enfin, une mise en œuvre expérimentale simple et aisée n'est pas garantie.

f. Analyse thermique d'une cellule

Très peu d'études se sont intéressées à la détection de la RDLM à partir de l'analyse du comportement thermique d'une cellule. Une étude de Downie et *al.* [Downie 13] a démontré qu'une baisse significative du flux thermique des cellules se produit juste avant que la RDLM se déclenche au sein de la cellule. Cette baisse du flux thermique est due à la saturation de l'électrode graphite en lithium. Ainsi, en mesurant le flux thermique d'une cellule NMC/C à l'aide d'un micro-calorimètre isotherme, Downie et *al.* [Downie 13] ont proposé cette baisse du flux thermique comme un indicateur de prédiction de la RDLM en charge.

Il est à noter que la détection de la RDLM par l'analyse du comportement thermique d'une cellule est limitée par les exigences d'un calorimètre isotherme de haute précision et des conditions adiabatiques. De plus, la complexité des comportements thermiques des batteries de tailles importantes rend donc cette méthode délicate.

g. Analyse impédancemétrique d'une cellule

De nombreux auteurs ont utilisé l'impédancemétrie pour étudier la RDLM [Petzl 15, Schindler 16, Harting 18, Koleti 20].

Certains auteurs ont étudié les effets immédiats de la RDLM à l'aide de l'impédancemétrie. En effet, Schindler et *al.* [Schindler 16] ont réalisé des mesures d'EIS le long du plateau de la RDLM réversible lors de la relaxation d'une cellule cylindrique LFP/C de 1,1 Ah entre -25 et 5 °C. Comme schématisé sur la figure 1.48a, les auteurs ont démontré que la ré-intercalation de dépôt de Li métal conduit à (i) un rétrécissement du demi-cercle apparent tout au long de ce plateau et (ii) une translation de la courbe d'impédance.

Koleti et *al.* [Koleti 20] ont mesuré, entre de 10 et 30 °C, l'impédance d'une cellule NCA/C 3,1 Ah en relaxation, après différents créneaux de courant de charge appliqués sur toute la plage de *SoC* de la cellule. Comme montré la figure 1.48b, la baisse de l'impédance vers des *SoC* élevés a été corrélée avec la RDLM réversible [Koleti 20]. L'analyse impédancemétrique semble prometteuse pour étudier la RDLM au sein des batteries Li-on.

D'autres auteurs [Petzl 15, Harting 18] ont étudié les effets de la RDLM à long terme à l'aide de l'impédancemétrie. En effet, l'étude Petzl et *al.* [Petzl 15] sur une

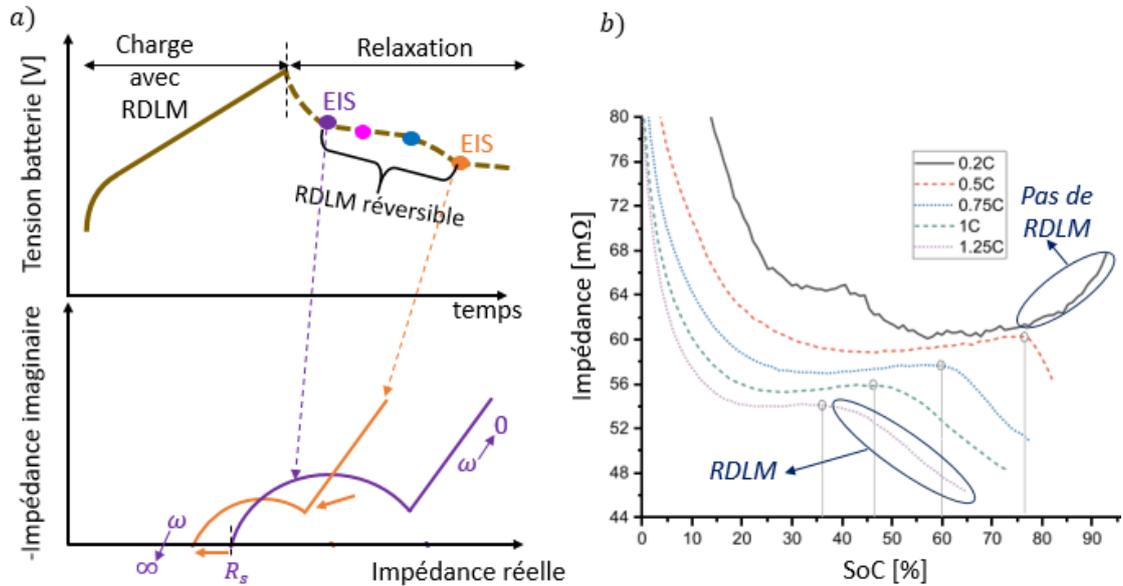


FIGURE 1.48 – Schématisation de la détection de la RDLM par l’analyse impédancemétrique en relaxation : (a) domaine fréquentiel [Schindler 16] et (b) domaine temporel [Koleti 20].

cellule cylindrique LFP/C de 2,5 Ah à -22 °C a résulté d’une élévation de la résistance à haute fréquence R_s , représentant l’intersection entre la courbe d’impédance et l’axe des réels. Cela a été attribué à la dégradation de l’électrolyte sur le dépôt de lithium métal sur l’électrode graphite.

Harting et al. [Harting 18] ont observé, avec des cellules expérimentales NMC/C à -10 °C, une augmentation de la résistance R_s et du demi-cercle apparent en étudiant les effets de la RDLM à long terme. De plus, en utilisant une spectroscopie d’impédance non linéaire NFRA (« *Nonlinear Frequency Response Analysis* »), les auteurs ont démontré que la RDLM s’identifie par une augmentation de la réponse en tension de la troisième harmonique de la fréquence fondamentale relativement à celle de la deuxième harmonique (entre 1 Hz et 720 Hz) [Harting 18].

h. Analyse de la capacité incrémentale/tension différentielle

L’analyse de la capacité incrémentale, appelée ICA (« *Incremental Capacity Analysis* »), est un outil de diagnostic qualitatif et non invasif des batteries Li-ion. Elle s’obtient en traçant la courbe donnée par l’équation ci-dessous (Éq. (1.50)). En générale, elle est utilisée sur la tension mesurée à très faible courant constant, c’est-à-dire très proche de

1.3 Réaction indésirable de dépôt de lithium métal au sein des batteries Li-ion

l'équilibre (à $I \leq C/25$, idéalement) [Dubarry 12, Han 14].

$$ICA [Ah/V] = \frac{dQ}{dV_{cell}} = f(V_{cell}) \quad (1.50)$$

Dans le cas d'une batterie LFP/C, la courbe d'ICA fait apparaître au moins trois pics, lesquels correspondent tous aux plateaux de transition des phases observés sur une courbe d'OCP du graphite. Cela est dû au fait que la courbe d'OCP du LiFePO_4 est majoritairement constante.

L'inverse de l'ICA est appelé DVA (« *Differential Voltage Analysis* »). La DVA s'obtient en traçant la courbe $dV_{cell}/dQ = f(Q)$. Les deux outils sont équivalents, à cette différence près que, sur la courbe de DVA, les pics correspondent aux pentes qui séparent successivement deux plateaux de transition des phases.

La RDLM, par sa caractéristique irréversible, entraîne une perte de lithium cyclable immédiate (*LLI*). Comme illustré sur la figure 1.49, en comparant les courbes d'ICA d'une batterie LFP/C, la perte de lithium cyclable s'identifie par une baisse d'intensité du pic P_1 exclusivement.

Comme schématisé sur la figure 1.50, la baisse d'intensité du pic P_1 est corrélée à un décalage horizontal de la courbe d'OCP de l'électrode graphite.

Par ailleurs, une perte de lithium cyclable peut être quantifiée la relation suivante :

$$\begin{aligned} LLI[Ah] &= C_{bat}(t_0) - C_{bat}(t_1) \\ LLI[\%] &= \frac{LLI[Ah]}{C_{bat}(t_0)}, \end{aligned} \quad (1.51)$$

où t_0 et t_1 désignent respectivement l'état précédent et l'état actuel de la batterie.

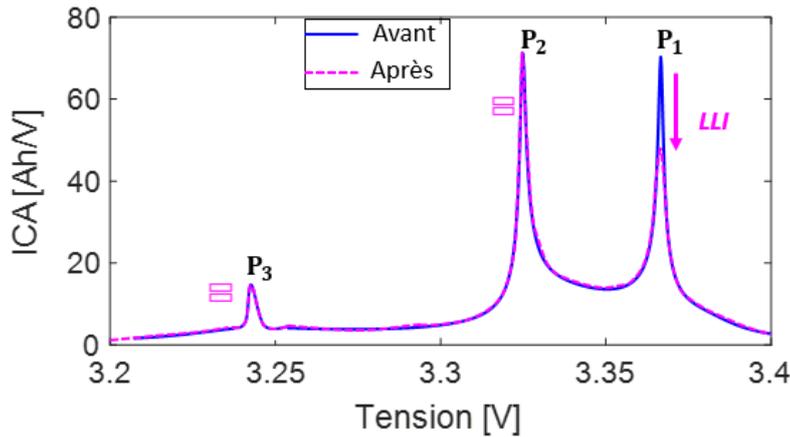


FIGURE 1.49 – Illustration de la signature d'une perte de lithium cyclable avec l'analyse de la capacité incrémentale d'une cellule LFP/C [Dubarry 12, Han 14].

1 Synthèse bibliographique

À long terme, la RDLM peut être à l'origine d'une perte de matière active à l'électrode graphite (LAM_{NE}). Cela est possible lorsque le dépôt de lithium métal conduit à la formation d'une SEI qui obstrue les pores de l'électrode graphite en les rendant inaccessibles [Yang 17, Ecker 17].

En cas d'une perte de matière active à l'électrode graphite, la courbe de la capacité incrémentale d'une batterie LFP/C manifeste une baisse simultanée de tous les pics [Dubarry 12, Anseán 17]. Derrière cela, il est associé une compression de la courbe d'OCP de l'électrode graphite, et donc une réduction de la capacité de l'électrode graphite [Birkel 17].

Une perte de matière active à l'électrode graphite (LAM_{NE}) peut être quantifiée par la relation ci-après :

$$LAM_{NE}[Ah] = C_{NE}(t_0) - C_{NE}(t_1)$$

$$LLI[\%] = \frac{LAM_{NE}[Ah]}{C_{NE}(t_0)}, \quad (1.52)$$

où t_0 et t_1 désignent respectivement l'état précédent et l'état actuel de la batterie.

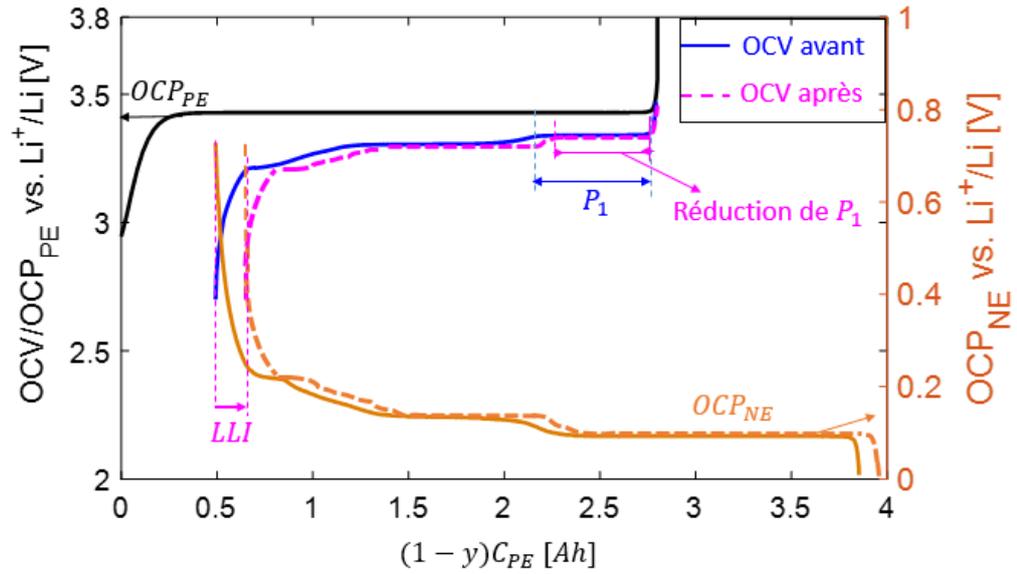


FIGURE 1.50 – Illustration du décalage de la courbe d'OCP de l'électrode graphite suite à une perte de lithium cyclable.

De nombreux auteurs ont utilisé l'ICA (la DVA) pour étudier la RDLM [Ouyang 15, Petzl 15, Ecker 17, Legrand 14]. Ouyang et *al.* [Ouyang 15] ont utilisé l'ICA pour étudier la RDLM au sein d'une cellule LFP/C 11,5 Ah à -10 °C. La perte de lithium cyclable a été confirmée comme principale mode de dégradation [Ouyang 15]. Petzl et *al.* [Petzl 15]

1.3 Réaction indésirable de dépôt de lithium métal au sein des batteries Li-ion

ont obtenu des résultats similaires en étudiant les effets à long terme de la RDLM au sein d'une cellule LFP/C 2,5 Ah.

Ecker et *al.* [Ecker 17] ont étudié le vieillissement induit par la RDLM au sein d'une cellule NMC/C 40 Ah à -10 °C. L'usage de la DVA a révélé la perte de lithium cyclable comme conséquence de la RDLM, en plus de la perte de matière active à l'électrode graphite [Ecker 17].

Legrand et *al.* [Legrand 14] ont utilisé la DVA pour évaluer les effets à long terme des courants limites de la RDLM d'une cellule NCA/C 40 Ah. La RDLM a été évaluée à partir de la perte de lithium cyclable et la perte de matière active à l'électrode graphite [Legrand 14].

L'ICA/DVA offre une possibilité d'étudier la RDLM sans la moindre complexité de mise en œuvre expérimentale. Cependant, la différentielle numérique apporte parfois des bruits qui masquent la visualisation de différents pics. Cela peut être résolu en utilisant un filtre de Kalman ou en effectuant une régression polynomiale sur les mesures [Han 19].

1.3.5 Résumé sur la RDLM et technique de détection de la RDLM utilisée dans la thèse

La réaction de dépôt de lithium métal a lieu à l'électrode graphite dans des conditions de charge rapide non contrôlées. Elle survient localement lorsque le potentiel d'interface local de l'électrode graphite devient inférieure à 0 V par rapport au couple Li^+/Li . Les principales contributions qui rentrent en compte dans l'occurrence de cette réaction indésirable sont : le potentiel d'équilibre, la SEI, le transfert de charge et la diffusion solide de l'électrode graphite. Les conditions de fonctionnement telles que la charge à fort courant, à basse température ou à état de charge élevé favorisent la présence de cette réaction.

L'indésirabilité de la réaction de dépôt de lithium métal découle de son irréversibilité, laquelle peut être totale ou partielle. De plus, elle est susceptible de poser des problèmes sécuritaires : un court-circuit interne entre les deux électrodes ou un emballement thermique au pire des cas. Ceci montre la nécessité de prendre les précautions et moyens nécessaires pour éviter cette réaction au sein des cellules Li-ion.

Différentes techniques, invasives et non invasives, permettant la détection de la RDLM au sein des batteries Li-ion ont été revues. Un intérêt particulier a été porté sur les techniques non invasives, du fait de leurs potentialités d'usage *in situ* et de leur adéquation au contexte de la thèse. Ces techniques sont résumées dans la table 1.3. L'analyse de la capacité incrémentale (ICA) est donc la technique et l'outil de choix de la thèse pour étudier la charge rapide au regard de la réaction de dépôt de lithium métal.

TABLE 1.3 – Méthodes de détection de la RDLM non invasives de la batterie

Méthodes	<i>Principes physiques / critères de détection</i>
Modélisation	<i>Basé sur le suivi de l'électrode graphite.</i>
	- Potentiel local d'interface de l'électrode graphite ($\phi_s - \phi_e$) < 0 vs. Li^+/Li [Arora 99, Legrand 14]. - Sursaturation de concentration locale de surface d'un grain graphite : $c_{s,NE}^{surf} > c_s^{maxs,NE}$ [Purushothaman 06]
Rendement coulométrique (CE)	<i>Basé sur l'irréversibilité de la RDLM (LLI)</i> - Baisse du CE à forts courants [Burns 15, Petzl 14]
Diffraction des neutrons <i>in situ</i>	<i>Basé sur la réversibilité de la RDLM</i> [Zinth 14, Lüders 17]. - En relaxation : augmentation de l'intensité de LiC_6 . - En décharge : pas d'évolution des intensités de LiC_6 et LiC_{12} .
Plateau sur Profil de tension des batteries	<i>Basé sur la réversibilité de la RDLM.</i> - En relaxation : plateau de ré-intercalation de dépôt de Li métal. - En décharge : plateau d'oxydation de dépôt de Li métal [Petzl 14, Waldmann 17b, Zinth 14, Lüders 17, Koleti 20]
Mesure de l'épaisseur des cellule poches	<i>Basé sur le fait que le dépôt de Li métal entraîne une expansion additionnelle des cellules poches</i> - Augmentation importante de l'épaisseur des cellules poches [Bitzer 14, Birkenmaier 15, Bauer 16, Rieger 16]. [Grismann 17].
Analyse du compor- tement thermique d'une cellule	<i>Basé sur la saturation de la concentration de NE graphite en Li</i> - Baisse remarquable sur le profil du flux thermique de la cellule en charge [Downie 13]. - EIS en relax après charge : Retrait et baisse du demi-cercle de la cellule [Schindler 16]. - Domaine temporelle avec charge pulsée : baisse de l'impédance (à 3 s de relax) à des SoC élevés [Koleti 19].
Analyse impédance- métrique	- <i>NFRA</i> (EIS non linéaire) : Augmentation de la réponse de l'harmonique 3 vs. harmonique 2 [Harting 18]. - Effets à long terme avec l'EIS : Augmentation du demi-cercle et la résistance HF [Petzl 15, Harting 18].
Analyse de la capacité Incrémentale (ICA)	<i>Basé sur l'irréversibilité de la RDLM</i> [Ouyang 15, Petzl 15] - <i>LLI</i> : baisse du pic de plateau de LiC_6 et LiC_6 - <i>LAM_{NE}</i> possible effets à long terme : baisse de tous les pics [Legrand 14, Ecker 17, Yang 17, Anseán 17, Koleti 20].

1.4 Résumé sur l'étude bibliographique

Les objectifs du présent chapitre étaient de décrire finement (i) les principaux phénomènes physico-chimiques de fonctionnement des cellules Li-ion et (ii) la réaction de dépôt de lithium métal.

Concernant les phénomènes physico-chimiques de fonctionnement des cellules Li-ion, les points suivants peuvent être retenus. À l'équilibre (courant imposé nul), les réactions d'oxydoréduction se font de manière équitable aux interfaces entre le matériau actif et l'électrolyte dans chaque électrode, il y existe des courants d'échange. De plus, la tension de la cellule est définie par les potentiels d'équilibre de l'électrode positive et l'électrode négative. Chaque potentiel d'équilibre varie (i) non linéairement avec la quantité d'atomes de lithium présente dans le matériau actif et (ii) linéairement avec la température.

En charge/décharge (courant imposé non nul), les principaux phénomènes physico-chimiques présents peuvent être résumés comme suit :

- la conduction électronique aux collecteurs de courant;
- les résistances de contact entre les collecteurs de courant et les matériaux actifs;
- la conduction électronique au sein de la phase solide des électrodes poreuses;
- la diffusion solide au sein de matériaux actifs de chaque électrodes;
- la diffusion liquide et conduction ionique dans l'électrolyte du séparateur et des électrodes poreuses;
- le transfert de charge, le transport ionique à travers le film de surface et la double couche électrique aux interfaces matériaux actifs/électrolyte.

Ces différents phénomènes sont intimement liés avec la température. Les liens avec la température sont non linéaires pour la plupart. Leur limitation devient en générale très marquée à basses températures, ce qui généralement explique la baisse des performances des batteries Li-ion dans ces conditions de température. Par ailleurs, trois types de modélisation de ces phénomènes ont été décrits. Il s'agit du modèle pseudo-2D de Newman, des modèles à particule unique et des modèles à constantes localisées. Le choix de la thèse est porté sur le dernier du fait de la simplicité de mise en œuvre et de la compatibilité de son usage *in situ* sur les batteries Li-ion.

En ce qui concerne la réaction de dépôt de lithium métal, il peut être noté que cette réaction survient sur l'électrode graphite lorsque le potentiel d'interface local de l'électrode graphite devient inférieure à 0 V par rapport au couple Li^+/Li . Elle entraîne une déclinaison rapide des performances des batteries Li-ion et peut même mettre en défaut leur sécurité. Les conditions de fonctionnement telles que la charge à fort courant, à basse température ou à état de charge élevé favorisent la survenance de cette réaction. Une revue des techniques de détection invasive et non invasives de la réaction de dépôt de lithium métal a été réalisée. L'analyse de la capacité incrémentale (ou analyse de la

1 Synthèse bibliographique

tension différentielle) est la technique choisie dans la thèse pour détecter cette réaction (cf. chapitres 3 et 4).

Au final, l'étude synthétisée dans le présent chapitre nous a permis ce qui suit : (i) l'enrichissement de connaissances sur les phénomènes de fonctionnement des batteries Li-ion, (ii) la bonne compréhension de la réaction de dépôt de lithium métal et (iii) la mise en place d'une méthodologie permettant la détermination de conditions opératoires des batteries Li-ion à la limite de cette réaction. Le prochain chapitre traite de cette méthodologie.

2 Méthodologie de détermination du courant de charge à la limite de la RDLM

Précédemment, il a été mentionné que la réaction de dépôt de lithium métal survient, localement, à la jonction entre l'électrode graphite et le séparateur lors d'une charge trop rapide. Étant donné la complexité d'accéder à ce potentiel local, nous proposons une méthodologie qui se base sur l'usage d'un modèle macroscopique représentant le comportement électrique de l'électrode graphite afin de prédire le courant de charge d'une cellule à la limite de la réaction de dépôt de lithium métal. Pour paramétrer ce modèle, nous proposons une démarche expérimentale non invasive, simple et utilisant uniquement les relations entre le courant et la tension des batteries.

La méthodologie proposée dans ce chapitre permet donc de déterminer le courant de charge de la cellule à la limite de la de la réaction de dépôt de lithium métal à différents points de fonctionnement (*SoC* et température) d'une cellule. Elle peut être appliquée à tout type des cellules Li-ion comportant une électrode négative en graphite.

2.1 Positionnement de la démarche de l'étude par rapport à la littérature

La détermination de l'ensemble des conditions opératoires des batteries Li-ion à la limite de la RDLM a été abondamment traitée dans la littérature. La plupart d'études existantes dans la littérature reposent sur des approches invasives de caractérisation des batteries. Les auteurs recourent à l'usage d'une électrode de référence [Waldmann 15, Waldmann 16, Sieg 19] ou d'un modèle électrochimique impliquant préalablement des tests invasifs [Legrand 14, Klein 11, Perkins 12, Remmlinger 14, Liu 15, Chu 17a, Chu 17b]. A notre connaissance, il existe très peu d'études qui reposent essentiellement sur des approches non invasives de caractérisation des batteries [Burns 15, Grismann 17].

Concernant l'usage d'une électrode de référence, nous pouvons citer par exemple, les études de Zhang et *al.* [Zhang 06a, Zhang 06b] dans lesquelles les auteurs ont élaboré des cellules à trois électrodes avec une électrode de référence en lithium métallique pour étudier la RDLM et mettre en place des protocoles de charges appropriés qui évitent cette réaction. Waldmann et *al.* [Waldmann 15, Waldmann 16] ainsi que Sieg et *al.* [Sieg 19] ont également utilisé des approches similaires pour parvenir à proposer des protocoles de charge qui évitent la RDLM. En mesurant l'impédance des cellules expérimentales graphite/Li, Liu et *al.* [Liu 17, Liu 18] ont proposé un modèle de prédiction du courant limite de la RDLM basé sur la résistance d'interface de l'électrode graphite.

En ce qui concerne l'usage des modèles électrochimiques, nous pouvons citer par exemple, l'étude de Legrand et *al.* [Legrand 14], où un modèle P2D a été utilisé pour estimer les courants limites théoriques pour des sollicitations de durée d'une seconde. Ces courants ont été validés avec une méthode de diagnostic de la RDLM non invasive (la DVA). Le calibrage de ce modèle a impliqué des tests invasifs de la cellule [Legrand 14]. Par ailleurs, certains auteurs ont présenté des modèles SP dérivés de contrôle prédictif de potentiel d'électrode graphite pendant la charge pour éviter la RDLM [Klein 11, Perkins 12, Remmlinger 14, Liu 15, Chu 17a, Chu 17b]. L'usage de ces modèles sur une cellule Li-ion différente de celles étudiées par les auteurs implique donc des tests invasifs pour calibrer ces modèles.

À propos de l'usage des approches non invasives, il peut être cité l'étude de Grismann et *al.* [Grismann 17], dans laquelle les auteurs ont procédé par des mesures de variation d'épaisseur de la cellule et ont proposé un modèle empirique des courants limites par rapport à la RDLM (I_{lim_RDLM}). Il peut être également cité l'étude de Burns et *al.* [Burns 15], où les courants limites ont été déterminés à différentes températures à partir de profil des mesures de rendement coulométrique en fonction du courant. L'approche développée dans cette étude repose sur une démarche de séparation non invasive des contributions de l'électrode positive et de l'électrode négative.

2.2 Modèle du courant de charge d'une cellule à la limite de la RDLM

Comme mentionné auparavant, la présence de la RDLM au sein d'une batterie Li-ion dépend du potentiel d'interface de l'électrode graphite. Ce potentiel d'interface localement comprend l'OCP local de l'électrode graphite et les surtensions locales de la SEI, de transfert de charge et diffusion solide de l'électrode graphite (Figure 1.29). Dans cette étude, un modèle représentant le potentiel macroscopique d'interface de l'électrode graphite est proposé pour déterminer l'ensemble des courants opératoires à la limite de la RDLM (I_{lim_RDLM}).

Le modèle proposé est schématisé sur la figure 2.1, où le courant I_{lim_RDLM} est défini comme le courant imposé auquel la somme des surtensions $V_{ct,NE}$, V_{sei} et $V_{sd,NE}$ annule le potentiel d'équilibre de l'électrode graphite. En d'autres termes, le courant I_{lim_RDLM} permet de charger rapidement la cellule en maintenant le potentiel macroscopique d'interface de l'électrode graphite à 0 V *vs.* Li^+/Li . Il est à noter que la capacité de la double couche électrique de l'électrode graphite n'est pas prise en compte.

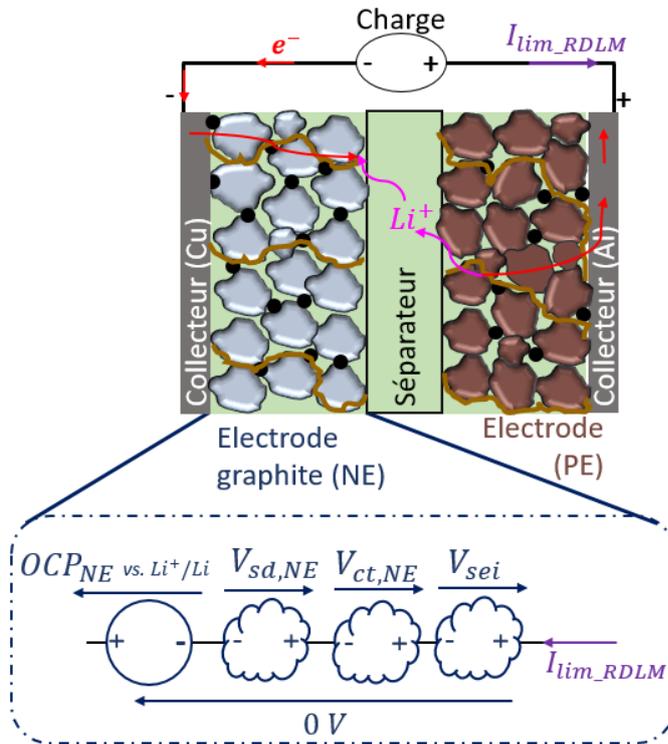


FIGURE 2.1 – Modèle CEE de l'électrode graphite donnant le courant de charge de la cellule à la limite de la RDLM.

La détermination du courant I_{lim_RDLM} repose sur l'estimation du potentiel d'équi-

2 Méthodologie de détermination du courant de charge à la limite de la RDLM

libre OCP_{NE} (*vs.* Li^+/Li) et des surtensions $V_{ct,NE}$, V_{sei} et $V_{sd,NE}$. Pour cela, l'approche mise en place repose sur la séparation non invasive de ces contributions à la tension de la batterie. Cette approche est décrite ci-dessous en commençant d'abord par la méthode de séparation d'OCP de l'électrode graphite à la tension d'équilibre de la cellule et en finissant par les méthodes de séparation de surtensions de $V_{ct,NE}$, V_{sei} et $V_{sd,NE}$ à la tension de la cellule hors-équilibre (à courant imposé).

2.3 Méthode de séparation des OCP de deux électrodes : détermination de l'équilibrage des électrodes d'une cellule

2.3.1 Modèle d'OCV complet d'une cellule incluant ses paramètres d'équilibrage

La tension d'équilibre d'une cellule (OCV) a été précédemment définie comme étant la différence entre l'OCP de l'électrode positive et l'OCP de l'électrode négative. De plus, les courbes d'OCV et d'OCP des électrodes ont été déjà représentées en les positionnant entre elles. Afin de pouvoir établir des équations mathématiques entre ces trois grandeurs, nous représentons à nouveau les trois courbes sur la figure 2.2. Sur cette figure, $y_{bat100\%}$ représente le taux de lithiation de l'électrode positive à la limite maximale d'OCV ou à SoC égal à 100% et $x_{bat0\%}$ représente le taux de lithiation de l'électrode graphite à la limite minimale d'OCV ou à SoC égal à 0%. $y_{bat100\%}$ et $x_{bat0\%}$ sont généralement très proches de zéro.

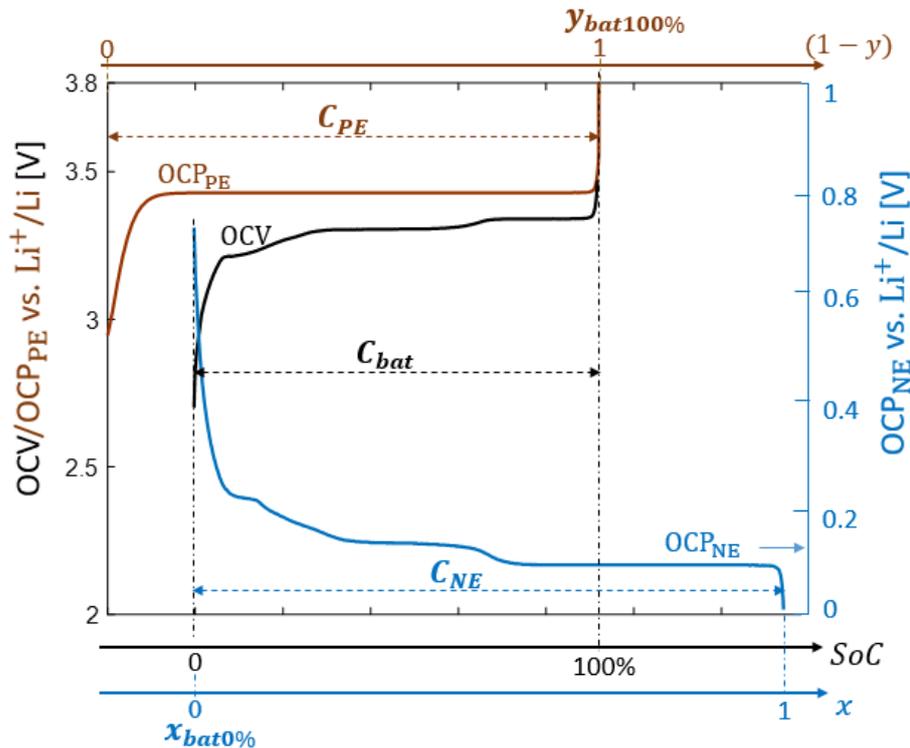


FIGURE 2.2 – Représentation d'une courbe d'OCV en fonction des courbes d'OCP des électrodes.

Les liens entre l'état de charge de la batterie et le taux de lithiation de chaque électrode peuvent être établis par des simples relations de mise en échelle. Cela donne

l'équation (2.1) pour l'électrode graphite et l'équation (2.2) pour l'électrode positive.

$$SoC = (x - x_{bat,0\%}) \times C_{NE} \quad (2.1)$$

$$C_{bat} - SoC = (y - y_{bat,100\%}) \times C_{PE} \quad (2.2)$$

A partir des équations ci-dessus, en exprimant les taux de lithiation x et y en fonction de SoC et des autres paramètres, on obtient les équations ci après :

$$x = x_{bat,0\%} + \frac{SoC}{C_{NE}} \quad (2.3)$$

$$y = y_{bat,100\%} + \frac{C_{bat} - SoC}{C_{PE}} \quad (2.4)$$

Enfin, le modèle d'OCV complet d'une cellule est donné par l'équation ci-après :

$$\begin{aligned} OCV(SoC) &= OCP_{PE}(y) - OCP_{NE}(x) \\ &= OCP_{PE}\left(y_{bat,100\%} + \frac{C_{bat} - SoC}{C_{PE}}\right) - OCP_{NE}\left(x_{bat,0\%} + \frac{SoC}{C_{NE}}\right) \end{aligned} \quad (2.5)$$

Il est intéressant de remarquer qu'au-delà de définir l'OCV en fonction des OCP de l'électrode positive et de l'électrode négative, l'équation (2.5) établit un lien entre l'OCV d'une cellule et les capacités des électrodes (C_{PE} et C_{NE}) ainsi que leurs taux de lithiation minimaux ($y_{bat,100\%}$ et $x_{bat,0\%}$).

Nous avons, d'une part, C_{bat} , C_{PE} , C_{NE} , $y_{bat,100\%}$ et $x_{bat,0\%}$ qui sont des paramètres liés à la conception d'une cellule Li-ion, et d'autre part, les courbes OCP_{PE} vs. $Li^+/Li = f(y)$ et OCP_{NE} vs. $Li^+/Li = f(x)$ qui sont des caractéristiques intrinsèques des matériaux actifs des électrodes. En identifiant donc ces cinq paramètres, il est possible d'obtenir l'équilibre de la cellule, c'est-à-dire les courbes d'OCP de l'électrode graphite et l'électrode positive individuellement suivant la configuration de la cellule. De plus, l'évolution d'OCP de chaque électrode pourrait être directement obtenu en fonction du SoC de la cellule. Par ailleurs, le suivi des capacités C_{PE} et C_{NE} avec le vieillissement de la cellule peut être utile pour quantifier les états de santé individuels des électrodes.

L'identification de paramètres déterminant l'équilibre d'une cellule peut être faite à l'aide d'une routine d'optimisation où on combine les courbes des OCP avec une courbe d'OCV mesuré de la cellule. Une méthode permettant de réaliser cela est proposée dans la sous-section suivante.

2.3.2 Proposition d'une méthode d'identification des paramètres d'équilibre des électrodes d'une cellule

Comme introduit ci-dessus, l'identification des paramètres d'équilibre d'une cellule (C_{bat} , C_{PE} , C_{NE} , $y_{bat,100\%}$ et $x_{bat,0\%}$) nécessite de se disposer des courbes d'OCP

des électrodes et d'une courbe d'OCV mesuré. Les courbes des OCP peuvent être obtenues à partir de la littérature, en particulier celles du graphite et de LiFePO_4 sont données par Pradda et *al.* [Prada 12]. Quant à l'obtention de la courbe d'OCV mesuré, plusieurs possibilités s'offrent au regard de la littérature. Trois possibilités sont présentées ci-dessous.

Une courbe d'OCV peut être obtenue en chargeant ou déchargeant progressivement la cellule avec un pas de *SoC* bien défini et ensuite mesurer la tension à chaque fois après des heures de relaxation de la cellule [Forgez 10]. Une deuxième possibilité, qui réduit la durée de tests et améliore la qualité de la résolution de la courbe, consiste à réaliser quelques mesures d'OCV à des *SoC* spécifiques, puis de recaler ensuite une courbe de tension obtenue à très faible courant sur ces points [Damay 15]. Une troisième possibilité, encore plus économe en terme de durée de tests, consiste à simplement utiliser une courbe de tension obtenue à très faible courant constant ($\leq C/25$) [Dubarry 07, Dubarry 12]. Cette dernière nous intéresse particulièrement, car la plupart des méthodes d'identification d'équilibrage de la littérature procèdent de cette manière pour obtenir la courbe d'OCV mesuré [Dubarry 14, Han 14, Lu 17, Birkl 17].

La tension d'une batterie mesurée à très faible courant constant est parfois appelée tension de pseudo-équilibre ou pseudo-OCV (pOCV). Une courbe de pOCV présente des caractéristiques distinctes par rapport à l'OCV. Comme il peut être remarqué sur la figure 2.3, la courbe de pOCV ($C/50$) est décalée verticalement et horizontalement par rapport à la courbe d'OCV, notamment le décalage des plateaux et pentes séparant plateaux. Or, dans le cas présent, les plateaux de la courbe d'OCV ainsi les pentes entre ces plateaux donnent des informations pertinentes sur la capacité de l'électrode graphite, laquelle est l'un des paramètres qu'on cherche à identifier. Le décalage de la courbe de

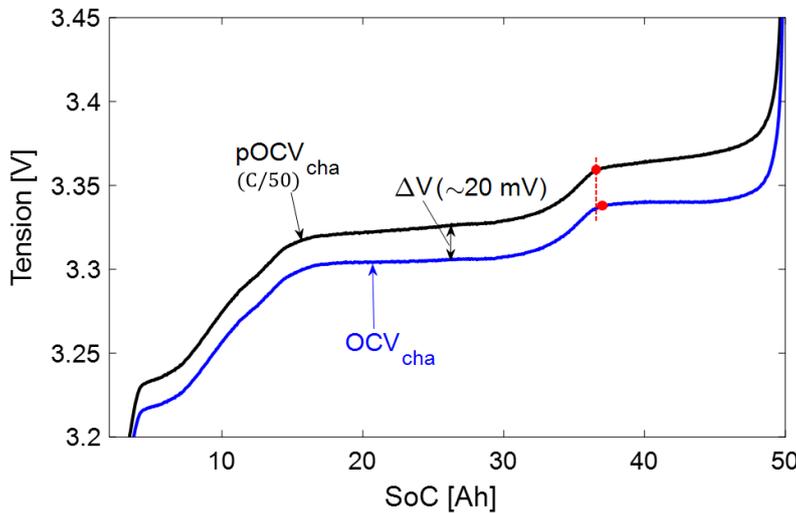


FIGURE 2.3 – Courbes de pOCV ($C/50$) et d'OCV de charge d'une cellule LiFePO_4/C 50 Ah ayant été étudiée par Damay [Damay 15].

pOCV est causé par la surtension de la cellule (ΔV) dont l'ordre de grandeur est des dizaines de millivolts. Ainsi, en utilisant simplement une courbe de pOCV pour identifier les paramètres liés à l'équilibrage d'une cellule, il est évident que la surtension apparaît comme une source de biais non négligeable. Une possibilité pour minimiser la surtension consiste donc à travailler avec les courbes de pOCV de la décharge et de la charge de la cellule.

2.3.2.1 Hypothèse de la méthode

En observant la courbe de pOCV moyen entre la décharge et la charge sur la figure 2.4, il peut être constaté que cette courbe est très proche de celle de l'OCV moyen. En particulier les décalages horizontaux des plateaux de transition des phases du graphite observé sur la figure 2.3 sont quasi inexistantes. Cela s'explique par le fait que la surtension incluse dans le pOCV de charge est presque symétrique à celle incluse dans le pOCV de décharge. Par conséquent, la moyenne entre $pOCV_{cha}$ et $pOCV_{dch}$ comprend une surtension ΔV_{moy} considérablement négligeable. De ce fait, nous faisons donc l'hypothèse que l' OCV_{moy} est égal à $pOCV_{moy}$ afin d'obtenir la courbe d'OCV mesuré (Éq. (2.6)).

$$\begin{aligned}
 pOCV_{moy} &= \frac{pOCV_{cha} + pOCV_{dch}}{2} \\
 &= \frac{OCV_{cha} + OCV_{dch}}{2} + \frac{\Delta V_{cha} + \Delta V_{dch}}{2} \\
 &= \frac{OCV_{cha} + OCV_{dch}}{2} + \frac{\Delta V_{cha} + \Delta V_{dch}}{2} \\
 &= OCV_{moy} + \Delta V_{moy} \\
 &\approx OCV_{moy}, \quad (\text{avec } \Delta V_{moy} \simeq 0).
 \end{aligned} \tag{2.6}$$

2.3.2.2 Algorithme d'identification des paramètres d'équilibrage des électrodes d'une cellule

Les données d'entrée de la méthode d'identification des paramètres d'équilibrage des électrodes proposée se présentent comme suit :

- les mesures de pOCV de la cellule de décharge et de charge, ce qui permet d'obtenir la courbe d'OCV moyen ($OCV_{moy}^{mes} = pOCV_{moy}^{mes} = f(SoC)$),
- les courbes des OCP de charge et de décharge pour chaque électrode, ce qui permet d'avoir les courbes d'OCP moyen des électrodes ($OCP_{PE,moy}$ vs. $Li^+/Li = f(y)$ et $OCP_{NE,moy}$ vs. $Li^+/Li = f(x)$). A partir de ces données, le modèle d'OCV est défini comme suit :

$$OCV_{moy}^{mod}(SoC) = OCP_{PE,moy}(y) - OCP_{NE,moy}(x)$$

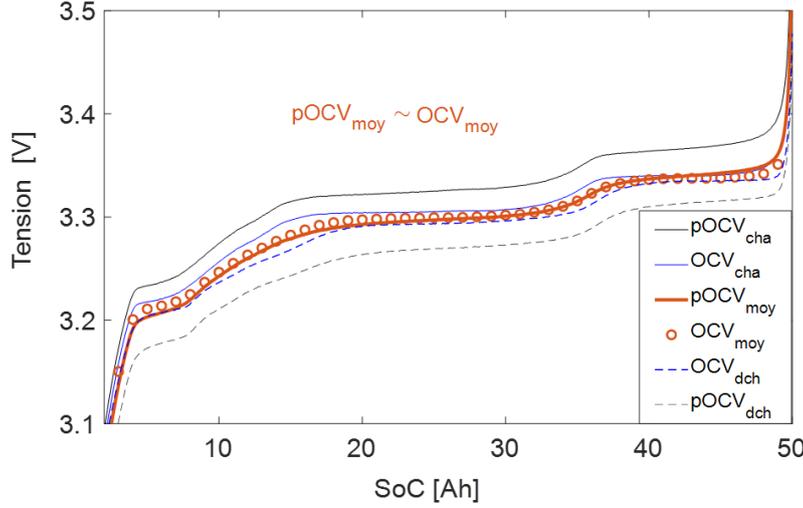


FIGURE 2.4 – Comparaison de différentes courbes de pOCV (C/50) et d’OCV, avec les mesures d’une cellule LiFePO_4/C issues de la thèse de Damay [Damay 15].

Le problème d’optimisation est posé de manière suivante :

$$\begin{aligned} \min f_\chi &= |OCV_{moy}^{mes}(SoC) - OCV_{moy}^{mod}(SoC)| \\ &= |OCV_{moy}^{mes}(SoC) - \{OCP_{PE,moy}(y) - OCP_{NE,moy}(x)\}|, \end{aligned} \quad (2.7)$$

avec $\chi = [x_{bat,0\%}, y_{bat,100\%}, C_{NE}, C_{PE}]$ sujet aux contraintes suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} - x = x_{bat,0\%} + \frac{SoC}{C_{NE}}, \\ - y = y_{bat,100\%} + \frac{C_{bat} - SoC}{C_{PE}}, \\ - C_{bat} \text{ connu, c'est-à-dire, il est à mesurer lors de tests de pOCV de la cellule.} \end{array} \right.$$

L’algorithme d’identification des paramètres d’équilibrage des électrodes a été implémenté sur Matlab. Le diagramme qui représente les principales étapes de l’algorithme est schématisé sur la figure 2.5. La fonction d’optimisation non linéaire *lsqnonlin* de Matlab est utilisée. Cette dernière utilise le principe des moindres carrés. Les paramètres $x_{bat0\%}$ et $y_{bat100\%}$ sont initialisés à 0. Les capacités C_{NE} et C_{PE} sont respectivement initialisés à $1,4C_{bat}$ et C_{bat} .

Les bornes de contraintes de ces différents paramètres sont définies comme suit :

- $0 \leq x_{bat0\%} \leq 0,2$,
- $0 \leq y_{bat100\%} \leq 0,2$,

2 Méthodologie de détermination du courant de charge à la limite de la RDLM

- $C_{bat} < C_{NE} \leq 1,4C_{bat}$,
- $C_{bat} < C_{PE} \leq 1,1C_{bat}$.

Une fois que les quatre paramètres sont identifiés, les courbes d'OCP de deux électrodes peuvent donc être séparées. Les courbes d'OCP de charge et de décharge de chaque électrode, notamment celles de l'électrode graphite, peuvent être obtenues en fonction du *SoC* de la cellule.

La prochaine sous-section est consacrée à la description des méthodes de séparation non invasive des surtensions de la SEI, de transfert de charge et de diffusion de l'électrode graphite à la surtension globale de la cellule.

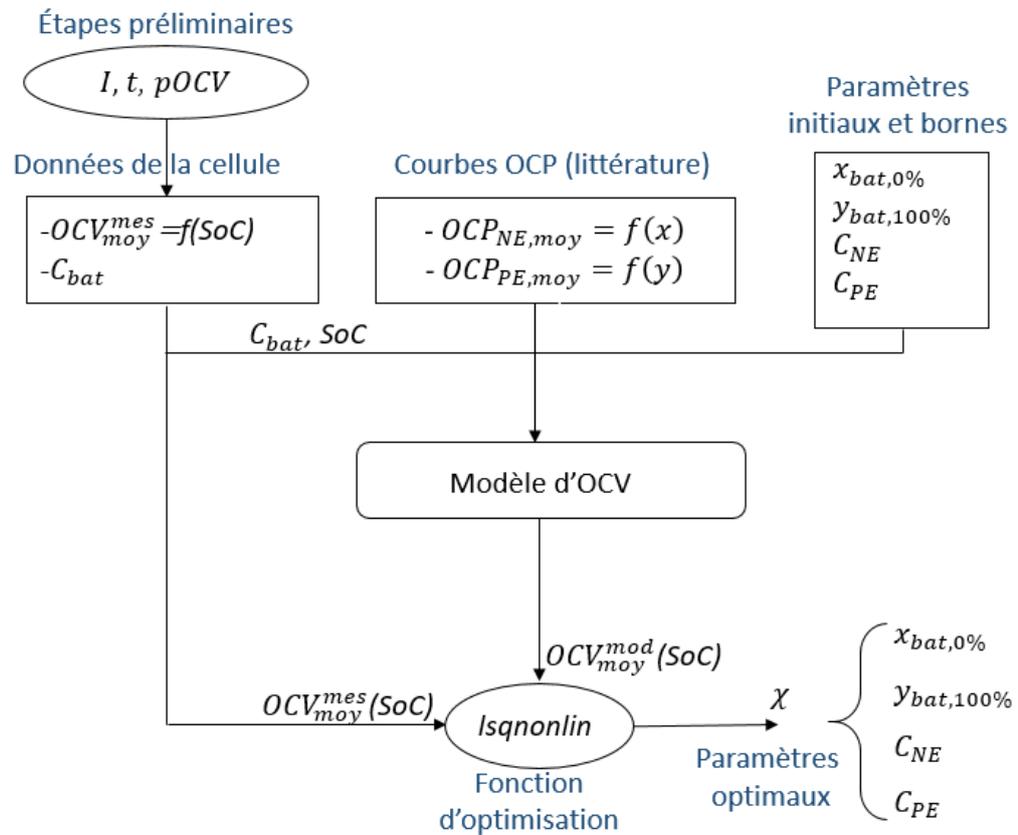


FIGURE 2.5 – Diagramme de l'algorithme d'équilibrage d'une cellule.

2.4 Méthode de séparation des contributions de la SEI, du transfert de charge et de la diffusion solide de l'électrode graphite à la surtension globale d'une cellule

2.4.1 Construction de la méthode

La démarche pour séparer les surtensions de transfert de charge, de la SEI et de la diffusion solide de l'électrode graphite à la tension d'une cellule repose sur l'usage d'un modèle électrique de la cellule qui émane de phénomènes physico-chimiques inhérents à son fonctionnement. La figure 2.6 présente le modèle électrique complet décrivant la surtension de la cellule (ΔV_{cell}), où les différents composants ont été présentés bien avant (voir Fig. 1.33).

Il peut être constaté que le modèle contient un nombre important de contributions, dont notamment les surtensions $V_{ct,NE}$, V_{sei} et $V_{sd,NE}$. Toutes ces contributions ne sont pas simples à déterminer à partir de relations directes entre le courant imposé et la tension mesurée aux bornes d'une cellule. Il est possible de simplifier le problème en procédant par la combinaison des contributions en fonction de leur dynamique.

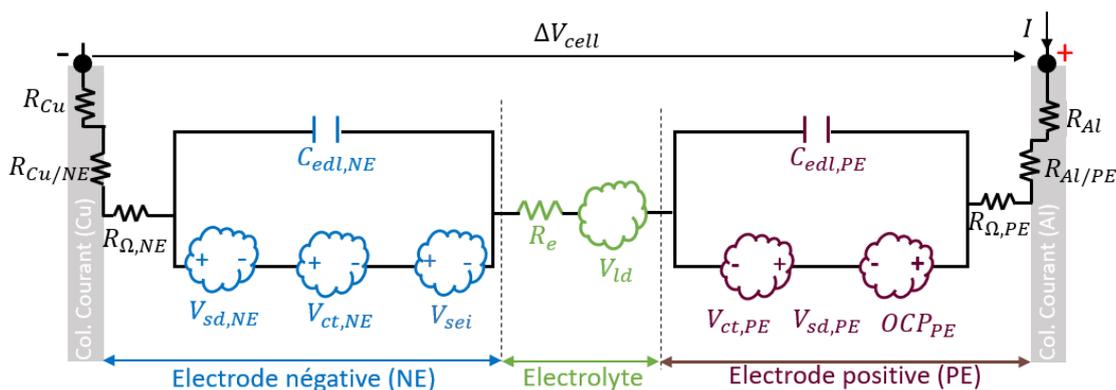


FIGURE 2.6 – Modèle électrique à deux électrodes représentant la surtension d'une cellule Li-ion.

2.4.1.1 Combinaisons de dynamiques de deux électrodes

Les dynamiques de différents phénomènes physico-chimiques de fonctionnement des batteries Li-ion sont variées. Elles vont de l'instantané à quelques heures [Jossen 06, Krewer 18]. La figure 2.7.a représente les dynamiques de différents phénomènes physico-chimiques de fonctionnement des batteries Li-ion avec leurs plages de fréquences et constantes de temps caractéristiques.

2 Méthodologie de détermination du courant de charge à la limite de la RDLM

La combinaison de différentes contributions en fonction de leur dynamique donne lieu au modèle de surtension globale représenté sur la figure 2.7b. Derrière ce modèle global, trois simplifications sont mises en places.

Une première simplification conduit au regroupement de différents phénomènes instantanés. Ainsi, les différentes contributions ohmiques apparaissant sur la figure 2.6 sont combinées dans la résistance R_s (Éq. (2.8)). Cette dernière représente l'intersection de la courbe d'impédance de la cellule avec l'axe des réels (Fig. 2.7a).

$$R_s = R_e + R_{Cu} + R_{Cu/NE} + R_{\Omega,NE} + R_{Al} + R_{Al/PE} + R_{\Omega,PE} \quad (2.8)$$

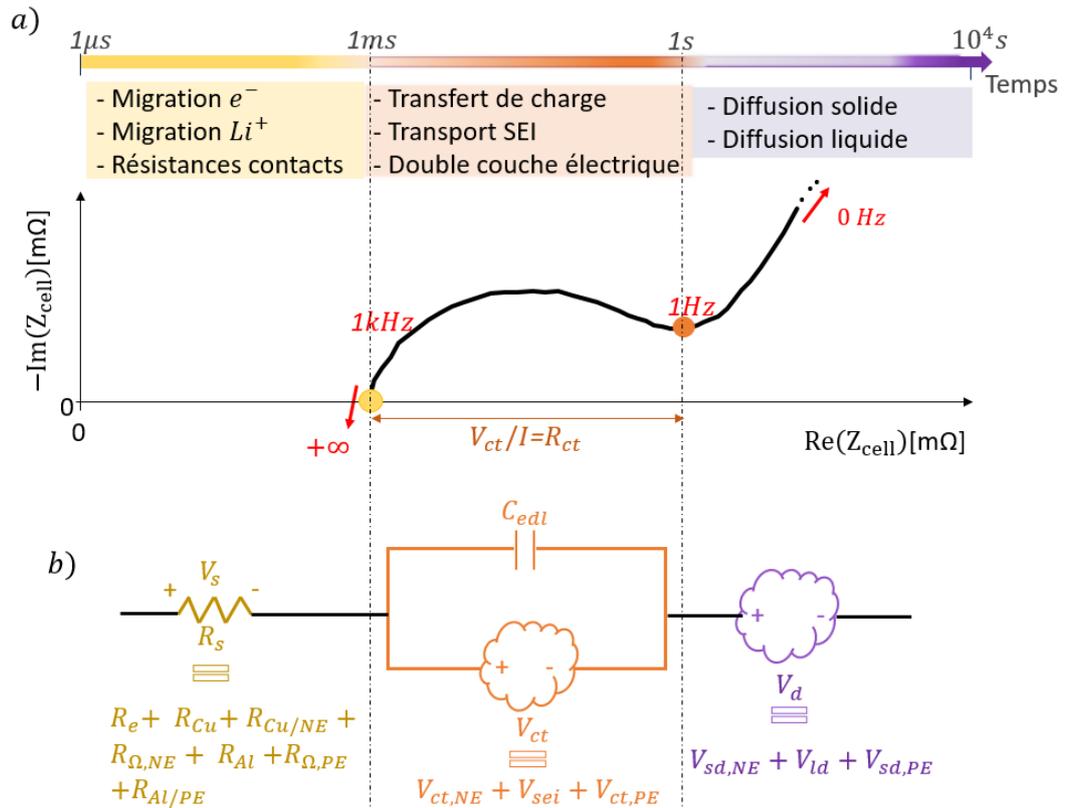


FIGURE 2.7 – a) Dynamiques des processus physico-chimiques de fonctionnement des batteries Li-ion avec leurs plages de constantes de temps et de fréquences [Jossen 06, Krewer 18]. b) Modèle de surtension globale d'une cellule combinant les contributions de deux électrodes.

Les phénomènes d'interface, c'est-à-dire la capacité de la double couche électrique, le transfert de charge et la SEI, se caractérisent par une dynamique rapide, dont la constante de temps va de quelques millisecondes à quelques secondes [Jossen 06, Krewer 18].

Sur le spectre d'impédance d'une batterie Li-ion, l'ensemble de ces processus d'interface est associé au demi-cercle apparent (Fig. 2.7a). Dans certains cas (à basse température ou suivant l'épaisseur de la SEI), la dynamique de la SEI se distingue en faisant apparaître un autre demi-cercle à haute fréquence [Mikhael 04, Yang 08]. Dans de nombreux cas, comme sur la figure 2.7a, un seul demi-cercle est observé. Ceci fait appel à une deuxième simplification, laquelle consiste à combiner le transfert de charge de deux électrodes ainsi que la contribution de la SEI (Figure 2.7b).

La combinaison de transfert de charge de deux électrodes ainsi que la contribution de la SEI représente le diamètre du demi-cercle apparent de la cellule dans le cas des faibles courants (cas linéaire) (Figure 2.7b), soit la résistance R_{ct} (Éq. (2.9)) [Prada 12]. Dans le cas des forts courants (cas non linéaire), la combinaison de ces contributions est définie par la surtension de transfert de charge global, notée V_{ct} (Éq. (2.10)).

$$R_{ct} = R_{ct,NE} + R_{sei} + R_{ct,PE} \quad (2.9)$$

$$V_{ct} = V_{ct,NE} + V_{sei} + V_{ct,PE} \quad (2.10)$$

La diffusion liquide et la diffusion solide se caractérisent par des dynamiques lentes [Jossen 06, Huang 15]. Comme représenté sur la figure 2.7a, les dynamiques de ces phénomènes vont de quelques secondes (ou Hz) à plusieurs heures (ou μHz). Par conséquent, une troisième simplification consiste à combiner les surtensions $V_{sd,PE}$, $V_{sd,NE}$ et V_{ld} (Fig. 2.7b). La somme de ces surtensions est définie par V_d , laquelle désigne la surtension de la diffusion globale de la cellule (Éq. (2.11)).

$$V_d = V_{sd,PE} + V_{sd,NE} + V_{ld} \quad (2.11)$$

2.4.1.2 Hypothèses de base de la méthode

Pour rappel, nous souhaitons séparer les contributions de SEI, transfert de charge et diffusion solide de l'électrode en graphite de la tension batterie afin de déterminer les courants de fonctionnement à la limite de la RDLM. Une reformulation des équations (2.10) et (2.11) est adoptée pour y parvenir.

À partir de l'équation (2.10), les surtensions de la SEI et de transfert de charge de l'électrode graphite peuvent uniquement être exprimées en fonction de la surtension V_{ct} . Cela en procédant tel qu'il est montré à partir de l'équation (2.12). La même procédure peut s'appliquer pour la surtension de la diffusion solide de l'électrode graphite (Éq. (2.13)). Le coefficient β_1 détermine les contributions de la SEI et de transfert de charge de l'électrode graphite dans la surtension de transfert de charge global. Le coefficient β_2 détermine la part de la diffusion solide de l'électrode graphite à la surtension de diffusion

globale. Les valeurs respectives de ces coefficients appartiennent donc à l'intervalle [0:1].

$$\begin{aligned}
 V_{ct,NE} + V_{sei} &= V_{ct} - V_{ct,PE} \\
 &= \left(1 - \frac{V_{ct,PE}}{V_{ct}}\right) V_{ct} \\
 &= \beta_1 V_{ct}, \text{ avec } \beta_1 = 1 - \frac{V_{ct,PE}}{V_{ct}}.
 \end{aligned} \tag{2.12}$$

$$\begin{aligned}
 V_{sd,NE} &= V_d - V_{sd,PE} - V_{ld} \\
 &= \left(1 - \frac{V_{sd,PE} - V_{ld}}{V_d}\right) V_d \\
 &= \beta_2 V_d, \text{ avec } \beta_2 = 1 - \frac{V_{sd,PE} - V_{ld}}{V_d}.
 \end{aligned} \tag{2.13}$$

Au final, en se basant sur la relation (2.12), il apparaît donc nécessaire de connaître la surtension V_{ct} et le coefficient β_1 afin de déterminer les contributions de la SEI et de transfert de charge de l'électrode graphite. Sur la base de la relation (2.13), la connaissance de la surtension V_d et du coefficient β_2 apparaît nécessaire pour déterminer la surtension de diffusion solide de l'électrode graphite. Le modèle de surtension globale de la cellule donnant les expressions de surtensions V_{ct} et V_d est décrit ci-dessous avant de présenter les démarches d'identification des coefficients β_1 et β_2 .

2.4.2 Modèle de surtension globale d'une cellule

Comme évoqué ci-avant, le schéma circuit électrique équivalent qui modélise la surtension globale de la cellule est représenté sur la figure 2.7b. Les équations modélisant les différentes surtensions qui y apparaissent sont décrites dans les paragraphes suivants ainsi que leurs liens avec la température, le courant et le SoC .

2.4.2.1 Surtension de la chute ohmique

La surtension ohmique (V_s) est calculée à partir de la résistance série R_s avec la loi d'ohm (Éq. (2.14)).

La résistance R_s est indépendante du SoC et dépendante de la température [Pilatowicz 15, Merla 18, Mathieu 20]. De plus, la contribution de l'électrolyte est typiquement dominante dans R_s , avec une part qui peut aller jusqu'à environ 80% [Merla 18]. De ce fait et par choix, la dépendance en température de la résistance R_s est modélisée avec la loi d'Arrhenius (Éq. (2.15)).

$$V_s = R_s I \tag{2.14}$$

$$R_s(T) = R_s(25^\circ C) \times e^{\left(-\frac{E_a^{Rs}}{R} \left(\frac{1}{293} - \frac{1}{T+273}\right)\right)} \quad (2.15)$$

E_a^{Rs} [kJ/mol] est l'énergie d'activation associée à la résistance série R_s .

2.4.2.2 Surtension de l'association transfert de charge global et double couche globale

L'association de la capacité de double couche électrique globale (C_{edl}) avec la surtension de transfert de charge global (V_{ct}) est définie par la surtension $V_{ct/edl}$, laquelle est calculée de manière suivante :

$$V_{ct/edl} = V_{ct} \left(1 - e^{\left(-\frac{t}{\tau_{edl}}\right)}\right), \quad (2.16)$$

où τ_{edl} est la constante de temps associée à la combinaison de la capacité de double couche électrique et de transfert de charge global de la cellule. τ_{edl} caractérise la dynamique rapide de la cellule [Josson 06]. Il est également probable qu'elle tient également compte d'une dynamique liée à la SEI [Balbuena 04, Kranz 19].

La constante de temps τ_{edl} varie en fonction de la température [Damay 15, Mathieu 20]. Elle est calculée comme suit :

$$\tau_{edl}(T) = \tau_{edl}(25^\circ C) \theta_{\tau_{edl}}(T), \quad (2.17)$$

où le coefficient $\theta_{\tau_{edl}}$ varie non linéairement avec la température. Pour une température donnée, la valeur de $\theta_{\tau_{edl}}$ est estimée par interpolation/extrapolation linéaire entre les valeurs mesurées les plus proches.

L'expression de la surtension V_{ct} est définie à partir de la loi de Butler-Volmer (Éq. (2.18)). Avec les simplifications α égal à 0,5 et n égal à 1, la surtension V_{ct} est donnée par la relation (2.19) [Juang 14, Damay 18].

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} V_{ct}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)n F}{RT} V_{ct}\right) \right] \quad (2.18)$$

$$V_{ct} = \frac{2RT}{F} \sinh^{-1} \left(\frac{I}{2I_0} \right) \quad (2.19)$$

Dans le cas particulier des faibles courants, comme les signaux d'excitation EIS par exemple, la surtension V_{ct} est donnée par la relation ci-après :

$$V_{ct} \approx \frac{RT}{FI_0} I = R_{ct} I \quad (2.20)$$

Le courant d'échange global de la cellule I_0 est dépendant de la température et du SoC . Sa dépendance en température est particulièrement définie par une loi du type Ar-

rhenius (Éq. (2.21)) [Ecker 15]. Son lien avec le *SoC* n'est pas direct, car à l'échelle locale, le courant d'échange varie non linéairement avec la concentration d'atomes de lithium dans le matériau actif [Ecker 15]. La valeur de I_0 à un *SoC* donné peut être calculée par interpolation/extrapolation linéaire du coefficient Γ_{I_0} entre les valeurs mesurées les plus proches.

$$I_0(T, SoC) = \underbrace{I_0(25^\circ C, SoC50\%) \times e^{\left(-\frac{E_a^{ct}}{R} \left(\frac{1}{293} - \frac{1}{T+273}\right)\right)}}_{Arrhenius} \times \Gamma_{I_0}(SoC) \quad (2.21)$$

E_a^{ct} [kJ/mol] est l'énergie d'activation associée au processus de transfert de charge global de la cellule.

2.4.2.3 Surtension de diffusion globale V_d

La diffusion globale de la cellule est assimilée à une diffusion de Nernst (diffusion limitée). Dans le domaine temporel, cela suppose que la surtension de la cellule atteint un régime stationnaire en appliquant un créneau de courant suffisamment long (≥ 3 fois sa constante de temps de diffusion) (Fig. 2.8a) [Damay 15]. Autrement dit, le comportement de la cellule devient quasi ou purement résistif dans ces conditions.

Dans le domaine de Laplace, la diffusion limitée est définie par l'impédance de Nernst, laquelle peut être écrite comme suit :

$$Z_d(s) = R_d \frac{\tanh(\sqrt{\tau_d s})}{\sqrt{\tau_d s}}, \quad (2.22)$$

avec R_d la résistance de diffusion globale de la cellule et τ_d la constante de temps de la diffusion globale de la cellule. La résistance R_d prend donc en compte les contributions de diffusion liquide et solide de l'électrode positive et négative. La constante de temps τ_d caractérise la dynamique lente de la cellule [Jossen 06, Huang 15].

En appliquant le théorème de Mittag-Leffler dans un premier temps et ensuite en procédant par des simplifications, l'équation (2.22) peut être approximée par une décomposition en série infinie de circuits RC parallèles, ce qui donne l'expression (2.23) [Kuhn 06, Damay 15]. Dans la pratique, un nombre fini de circuits RC est utilisé suivant le temps de calcul et la précision souhaitée [Kuhn 06]. Comme il est montré sur la figure 2.8b, la surtension de diffusion globale se représente comme la somme des surtensions de N circuits R//C.

$$Z_d(s) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{R_{d,k}}{1 + \tau_{d,k} s} \quad (2.23)$$

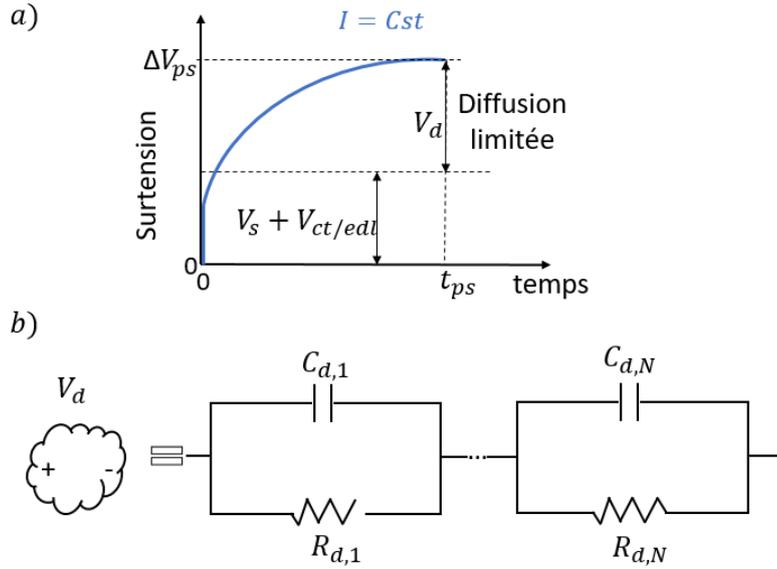


FIGURE 2.8 – a) Réponse en surtension de la cellule d'un créneau de courant dans le cas de diffusion limitée. b) Modélisation de la diffusion globale de la cellule.

La résistance $R_{d,k}$ et la constante de temps $\tau_{d,k}$ sont respectivement reliées à la résistance R_d et à la constante de temps τ_d par les relations respectives ci-après [Damay 15] :

$$R_{d,k} = \frac{8R_d}{\pi^2(2k-1)^2} \text{ et } \tau_{d,k} = \frac{4\tau_d}{\pi^2(2k-1)^2}. \quad (2.24)$$

La constante de temps τ_d varie avec la température (Éq. (2.25)) [Damay 15, Mathieu 20].

$$\tau_d(T) = \tau_d(25^\circ C) \times \theta_{\tau_d}(T) \quad (2.25)$$

La résistance R_d varie avec la température et l'état de charge de la cellule (Éq. (2.26)) [Damay 15, Mathieu 20]. Des fonctions d'interpolation sont choisies pour calculer les coefficients θ_{τ_d} , θ_{R_d} et Γ_{R_d} à un point de fonctionnement différent de celles correspondant aux conditions expérimentales.

$$R_d(T, SoC) = R_d(25^\circ C) \times \theta_{R_d}(T) \times \Gamma_{R_d}(SoC) \quad (2.26)$$

2.4.2.4 Résumé sur le modèle de surtension globale de la cellule

Le modèle de surtension globale de la cellule contient les principaux paramètres ci-après : R_s , I_0 , τ_{edl} , R_d et τ_d . La table 2.1 répertorie les dépendances de chaque paramètre par rapport à l'état de charge et la température de fonctionnement d'une batterie.

Par ailleurs, l'identification de différents paramètres est faite à partir de mesures de GITT et d'EIS. Cette identification est décrite dans le prochain chapitre (voir section 3.3).

TABLE 2.1 – Principaux paramètres du modèle de surtension globale et dépendances physiques *a priori*.

Paramètres	Température	État de charge
R_s	Oui	Non
I_0	Oui	Oui
τ_{edl}	Oui	Non
R_d	Oui	Oui
τ_d	Oui	Non

2.4.3 Démarche de séparation des contributions de SEI et transfert de charge de l'électrode graphite à la surtension de la cellule

2.4.3.1 Littérature sur les contributions de SEI et transfert de charge de l'électrode graphite

De nombreuses études de la littérature tendent à montrer que la contribution mixte de la SEI et de transfert de charge de l'électrode graphite domine le transfert de charge global des cellules Li-ion [Illig 13, Yamada 13, Li 12a, Smart 12, Jones 17, Yang 17, Jow 12, Jow 18]. Ces études sont brièvement présentées ci-dessous.

En étudiant l'impédance d'une cellule cylindrique LiFePO₄/C à 25°C et à différents *SoC* avec une électrode de référence en lithium métallique, Illig et *al.* [Illig 13] ont observé que l'impédance de transfert de charge de la cellule était dominée par la contribution de SEI et transfert de charge de l'électrode graphite. Le rapport entre la résistance d'interface de l'électrode graphite, (c'est-à-dire $R_{ct,NE} + R_{sei}$), et celle de l'électrode LiFePO₄ donne un facteur d'environ 4. L'électrode graphite contribuait à environ 80 % dans le transfert de charge globale de la cellule [Illig 13].

Yamada et *al.* [Yamada 13] ont comparé les performances des cellules de laboratoire C/Li et LiFePO₄/C dans un électrolyte fortement concentré à 25 °C et à des courants allant de C/20 à 2C. Les résultats de l'étude ont montré que le transfert de charge à l'électrode graphite était plus dominant par rapport à celle de l'électrode LiFePO₄

[Yamada 13] et, par conséquent, limitant le transfert de charge de l'ensemble de deux électrodes.

Li et *al.* [Li 12a] ont étudié les facteurs limitant les performances à basse température des cellules de laboratoires LFP/Li et C/Li comportant les sels d'électrolyte LiBF_4 et LiPF_6 entre $-40\text{ }^\circ\text{C}$ et $25\text{ }^\circ\text{C}$. Dans le cas des cellules C/Li, les auteurs ont observé que les contributions de SEI et transfert de charge ont été le facteur limitant, tandis que dans le cas des cellules LFP/Li, la conductivité ionique a été observée comme le facteur limitant [Li 12a].

Dans une étude de Smart et *al.* [Smart 12], l'impédance interfaciale des cellules de laboratoire $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2/\text{C}$ comportant une électrode de référence en lithium métallique ont été comparées. Il a été observé qu'avant la formation de la SEI, la résistance interfaciale de l'électrode $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ dominait celle de l'électrode graphite, tandis qu'après formation de la SEI, les résistances interfaciales de deux électrodes étaient presque équivalentes [Smart 12]. Cela démontre à quel point la SEI peut impacter sur l'interface du graphite, car l'électrode lithium nickel oxyde de cobalt est connue pour avoir un film interfacial très impédant [Vetter 05].

Jones et *al.* [Jones 17] ont étudié l'impédance d'interface des cellules NCA/C comportant une électrode de référence en lithium métallique, avec différents additifs de l'électrolyte qui impactent sur la nature du film d'interface des électrodes. Dans tous les cas, la résistance d'interface de l'électrode graphite a été plus élevée par rapport à celle de l'électrode NCA, avec des facteurs d'environ 3 et 10 à $23\text{ }^\circ\text{C}$ et $-30\text{ }^\circ\text{C}$ respectivement [Jones 17].

Yang et *al.* [Yang 17] ont analysé les surtensions de différents phénomènes de deux électrodes d'une cellule poche NMC/C à l'aide d'un modèle P2D intégrant la RDLM à $25\text{ }^\circ\text{C}$ et 3C. Les données des auteurs montrent que la surtension de transfert de charge de l'électrode graphite représente quasiment la surtension de transfert de charge global de la cellule sur toute la plage de *SoC* à l'état neuf et vieille de la cellule (3300 cycles) [Yang 17].

À l'aide de mesures d'EIS, Jow et *al.* [Jow 12] ont étudié le transfert de charge et le film d'interface des cellules NCA/graphite et LiFePO_4 /graphite comportant une électrode de référence en lithium métallique. En comparant la résistance de transfert de charge de l'électrode graphite par rapport à celles des électrodes LFP et NCA, la contribution de l'électrode graphite était dominante à basse température ($< 0\text{ }^\circ\text{C}$) et presque similaire à des températures supérieures ou égales à $0\text{ }^\circ\text{C}$ [Jow 12]. De plus, l'énergie d'activation de transfert de charge de l'électrode graphite a été deux fois plus élevée que celle de l'électrode LiFePO_4 ($\sim 67\text{ kJ/mol}$ vs. 33 kJ/mol) [Jow 12].

Dans leur récente revue portant sur l'étude des phénomènes limitant le transfert de charge dans les batteries Li-ion, Jow et *al.* [Jow 18] ont conclu que le transfert de charge dans les batteries Li-ion est principalement dominée par la SEI à l'électrode graphite.

Les différentes études précitées montrent donc que l'interface graphite/électrolyte apporte une part importante dans le transfert de charge global des batteries Li-ion. Ces études laissent croire que les contributions de la SEI et de transfert de charge de l'électrode graphite domineraient complètement le transfert de charge global des batteries Li-ion à des températures inférieures ou égales à 25 °C, ce qui particulièrement coïncide aux conditions où la RDLM est plus marquée [Waldmann 14].

2.4.3.2 Hypothèse simplificatrice menant à l'estimation de la contribution mixte de la SEI et du transfert de charge de l'électrode graphite

Sur la base de différentes études présentées ci-dessus, nous faisons donc l'hypothèse que la limitation de transfert de charge global de la cellule résulte essentiellement de la contribution mixte de la SEI et de transfert de charge à l'électrode graphite quelle que soit la température de fonctionnement de la cellule. Cela revient donc à considérer le coefficient β_1 est égal à 1 (Éq. (2.27)).

$$\begin{aligned} V_{ct,NE} + V_{sei} &= \beta_1 V_{ct}(SoC, T, I) \\ &\approx V_{ct}(SoC, T, I) \\ &\approx \frac{2RT}{F} \sinh^{-1} \left(\frac{I}{2 \times I_0(SoC, T)} \right), \text{ avec } \beta_1 \simeq 1. \end{aligned} \quad (2.27)$$

2.4.4 Récapitulatif des hypothèses de différentes méthodes proposées pour séparer les contributions de l'électrode graphite à la tension de la cellule

La table 2.2 récapitule les hypothèses de base adoptées pour séparer les différentes contributions de l'électrode graphite à la tension de la cellule.

Comme résumé sur la table 2.2, la méthode pour estimer l' OCP_{NE} repose sur l'identification des paramètres de conception de deux électrodes définies dans un modèle d'OCV à deux électrodes. Le principe d'identification de ces paramètres repose sur la combinaison d'une courbe d'OCV mesuré et des courbes des OCP de références des électrodes. L'hypothèse de base de la méthode proposée est donc l'obtention de la courbe d'OCV mesuré à partir de la courbe de pOCV moyen entre charge et décharge. Par ailleurs, il est considéré que l' OCP_{NE} varie uniquement en fonction de l'état de charge de la cellule. Sa dépendance en température est négligée, ainsi que l'effet de l'hystérésis, en raison de faibles variations observées *a priori* ([Prada 12, Reynier 04]).

La surtension de transfert de charge global de la cellule, (c'est-à-dire la somme $V_{ct,NE} + V_{sei} + V_{ct,PE}$), est modélisée par la loi de Butler-Volmer. Nous avons considéré que les contributions de SEI et transfert de charge de l'électrode graphite dans la surtension de transfert de charge global de la cellule sont définies par le coefficient β_1 , dont la valeur appartient à l'intervalle [0:1]. En se basant sur le fait que le transfert de charge de

l'électrode graphite et la SEI tendent à représenter une part majoritaire du transfert de charge de l'ensemble d'une cellule Li-ion [Illig 13, Yang 17, Jow 18], nous avons négligé le transfert de charge de l'électrode positive avec l'hypothèse simplificatrice ci-après : $\beta_1 \simeq 1, \forall T$ et SoC (Table 2.2).

Il est à noter que la prédominance de la SEI et transfert de charge de l'électrode graphite dans les batteries Li-ion semble se confirmer sur des cellules Li-ion comportant du LFP [Illig 13, Yamada 13, Li 12a, Jow 18], NCA [Jow 12, Jow 18] ou NMC [Yang 17]. Pour d'autres types d'électrodes positives, cela reste à confirmer compte tenu du manque de données dans la littérature. De plus, il est tout de même possible que cette tendance puisse évoluer à des températures de fonctionnement supérieures ou égales à 25 °C.

La diffusion de l'ensemble d'une cellule, (c'est-à-dire la somme $V_{sd,NE} + V_{sd,PE} + V_d$), est modélisée une impédance du type diffusion limitée. La contribution de diffusion solide de l'électrode graphite dans l'impédance de diffusion globale est définie par le coefficient β_2 , dont la valeur est considérée appartenir à l'intervalle [0:1] (Table 2.2). Comme mentionné sur la table 2.2, nous considérons que ce coefficient est indépendant de la température et l'état de charge de la cellule.

L'étude de Yang et *al.* [Yang 17] sur une cellule NMC/C a montré que la surtension de diffusion solide de l'électrode graphite était dépendant du SoC de la cellule, ce qui veut dire la non prise en compte de la dépendance en SoC du coefficient β_2 semble être une forte hypothèse. Il en est de même pour la non prise en compte de la dépendance en température.

2.4.5 Démarche de séparation de la surtension de diffusion solide de l'électrode graphite à la surtension de la cellule

Comme évoqué précédemment, la détermination de contribution de la diffusion solide de l'électrode graphite repose sur l'identification du coefficient β_2 . De plus, la valeur de ce dernier est définie dans l'intervalle [0:1]. Pour pour l'identifier, la méthode proposée repose sur la recherche empirique de la plus petite valeur comprise entre 0 et 1, tel qu'en chargeant la cellule avec le courant I_{lim_RDLM} correspondant à cette valeur, la charge n'entraîne pas la réaction de dépôt de lithium métal.

La méthode expérimentale proposée pour identifier le coefficient β_2 est représentée sur la figure 2.9. Tout d'abord, on part du fait que les composantes du modèle de courant I_{lim_RDLM} ci-après, OCP_{NE} , V_d , $V_{ct,NE}$ et V_{sei} ($V_{ct,NE} + V_{sei} = V_{ct}$) sont préalablement déterminés. Ensuite, les opérations ci-après sont réalisées pour identifier la valeur minimale recherchée :

1. β_2 est considérée égale à 0;
2. le courant I_{lim_RDLM} est pré-calculé avec la valeur de β_2 considérée;
3. la cellule est chargée avec le courant I_{lim_RDLM} pré-calculé;

TABLE 2.2 – Récapitulatif de l’ensemble des hypothèses des méthodes développées pour estimer les grandeurs du modèle de courant limite proposé.

Grandeurs du modèle de I_{RDLM}	Hypothèses/ <i>principes</i> des méthodes
	<i>Modélisation de l’OCV de la cellule</i>
Potentiel d’équilibre OCP_{NE}	$OCV(SoC) = OCP_{PE} \left(y_{bat,100\%} + \frac{C_{bat}-SoC}{C_{PE}} \right) - OCP_{NE} \left(x_{bat,0\%} + \frac{SoC}{C_{NE}} \right)$
	<i>Identification de $y_{bat,100\%}$, $x_{bat,0\%}$, C_{PE}, C_{NE} en combinant la courbe d’OCV mesuré avec les courbes de référence des OCP des électrodes</i>
	-Hypothèse de base : Obtention de la courbe d’OCV mesuré via la courbe de pOCV issue de la moyenne entre charge et décharge
	-Autres hypothèses : Impacts de température et hystérésis sur OCP_{NE} négligés
	<i>Modélisation de la surtension de transfert de charge global de la cellule</i>
Surtensions $V_{ct,NE}$ et V_{sei}	$V_{ct} = V_{ct,NE} + V_{sei} + V_{ct,PE} = \frac{2RT}{F} \sinh^{-1} \left(\frac{I}{2 \times I_0(SoC,T)} \right)$ (Butler-volmer)
	-Hypothèse de base : $V_{ct,NE} + V_{sei} = \beta_1 V_{ct}$ avec $\beta_1 \in [0 : 1]$.
	-Hypothèse simplificatrice: Contributions de SEI et transfert de charge du graphite dominant le transfert de charge global $\Rightarrow \beta_1 \simeq 1, \forall T$ et SoC
	<i>Modélisation de l’impédance de diffusion globale de la cellule</i>
Surtension $V_{sd,NE}$	$V_d = V_{sd,NE} + V_{sd,PE} + V_{ld} = IZ_d$ (Z_d : impédance diffusion limitée cf. Éq. 2.23)
	-Hypothèse de base : $V_{ct,NE} = \beta_2 V_d$, avec $\beta_2 \in [0 : 1]$.
	-Hypothèse simplificatrice : $\forall T$ et SoC , $\beta_2 = constante$ dont la valeur est à identifier de manière expérimentale (cf. sous-section 2.4.5)

4. le test de pOCV est réalisé pour diagnostiquer la présence de la RDLM avec la technique DVA ;
 - si la RDLM est détectée, on incrémente la valeur de β_2 d’un pas de 0,1 et on retourne à l’étape 2.
 - Au cas contraire, deux possibilités se présentent.

La première possibilité concerne le cas où β_2 est égal à 0 ou 1. Dans ce cas, on tomberait exactement sur la valeur minimale recherchée.

La deuxième possibilité correspond au cas où la valeur de β_2 est différente de 0 ou 1. Comme indiqué sur la figure 2.9, dans ce cas, un nouvel intervalle, très réduit, d’appartenance de la valeur minimale recherchée sera défini. Cet intervalle sera du type $]0, 1 - \beta_2 : \beta_2]$, où β_2 est différent de 0 et 1. Autrement dit, la valeur minimale recherchée se trouve à -0,1 près de β_2 considérée. Il est alors envisageable soit (i) de poursuivre les différentes opérations présentées sur la figure 2.9 dans le nouvel intervalle ($]0, 1 - \beta_2 : \beta_2]$) pour se rapprocher davantage de la valeur minimale recherchée, soit (ii) de considérer la valeur maximale du nouvel intervalle comme étant la valeur minimale recherchée. Cela dépend à quel point on souhaite être précis et de la prise en compte d’une marge

d'incertitude possiblement liée à la méthode elle-même ou au dispositif expérimental utilisé.

Afin de simplifier les calculs du courant I_{lim_RDLM} , nous considérons que la surtension $V_{sd,NE}$ est statique (Éq. (2.28)). Par rapport au modèle du courant limite, cela se traduit par une considération plus optimiste au regard de la survenance de la RDLM dans le temps, c'est-à-dire, on néglige le retard apporté par l'effet capacitif de la diffusion solide sur la présence de la RDLM à l'électrode graphite.

$$V_{sd,NE}(SoC, T) = \beta_2 \times R_d(SoC, T) \times I = R_{sd,NE}(SoC, T) \times I \quad (2.28)$$

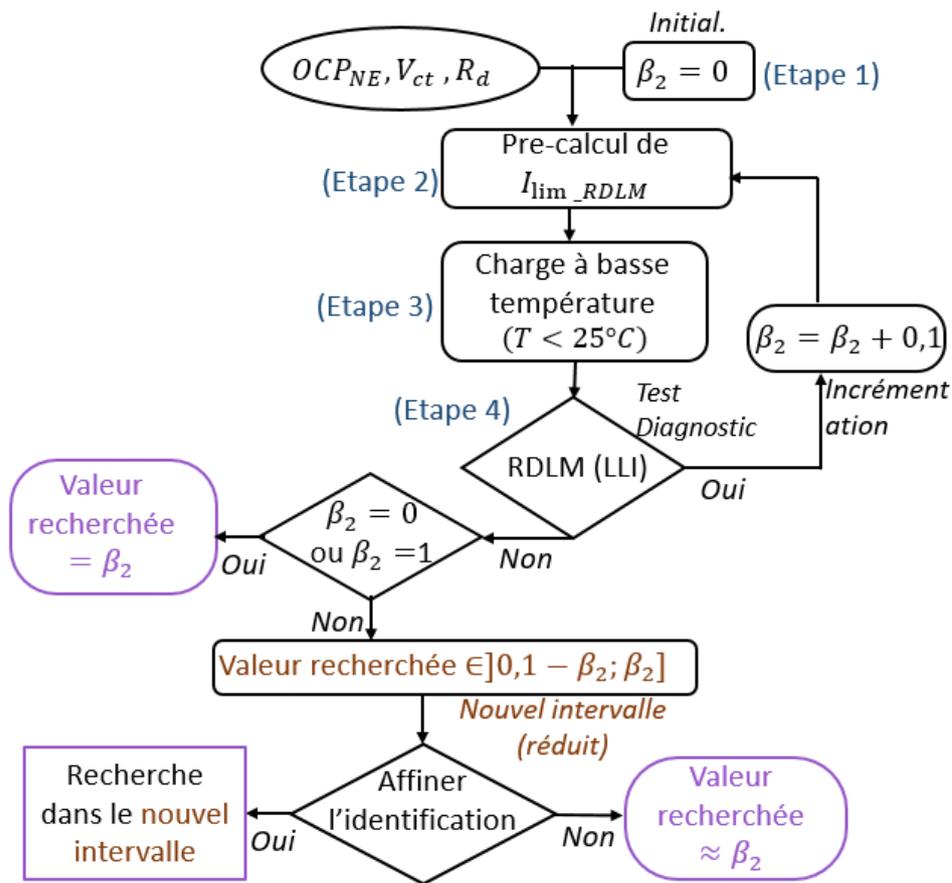


FIGURE 2.9 – Schéma de la démarche de détermination de la contribution de la diffusion solide de l'électrode graphite à la résistance de diffusion globale de la cellule.

Il est convenable de réaliser les tests d'identification du coefficient β_2 à basse température ($< 25^\circ C$), puisque la RDLM est très favorisée dans ces conditions. De plus,

2 Méthodologie de détermination du courant de charge à la limite de la RDLM

à basse température les effets des autres phénomènes indésirables dépendant de la température, comme par exemple la croissance de la SEI [Broussely 01, Broussely 05] ou dégradation de la structure des matériaux actif [Kolytyn 07, Waldmann 14, Li 17], sont négligeables.

Comme évoqué précédemment, la technique ICA ou son inverse (la DVA) est donc utilisée pour identifier la présence de la RDLM et cela à travers la perte de lithium cyclable (*LLI*) [Legrand 14, Petzl 15, Ecker 17]. En cas d'une survenance de perte de matière active, il sera considéré qu'une délamination de la matière active à l'électrode graphite a lieu, car la RDLM est susceptible d'induire une *LAM_{NE}* à long terme seulement [Legrand 14, Yang 17].

2.5 Résumé de la méthodologie proposée

Nous avons décrit la méthodologie proposée dans cette thèse pour déterminer les conditions opératoires d'une batterie Li-ion à la limite de la RDLM. Cette méthodologie repose sur la mise en place d'un modèle macroscopique représentant le comportement électrique de l'électrode graphite. Le modèle comprend le potentiel d'équilibre de l'électrode graphite, sa surtension de transfert de charge, sa surtension de diffusion solide et la surtension de la SEI. Les méthodes proposées pour déterminer ces différents composants sont basées sur la séparation non invasive de ces derniers à la tension de la cellule.

Dans un premier temps, il est proposé une méthode pour séparer les potentiels d'équilibre de l'électrode graphite et de l'électrode positive d'une cellule Li-ion. La méthode proposée utilise un modèle d'OCV à deux électrodes incluant les paramètres de conception de chaque électrode. Ces paramètres sont identifiés en combinant les mesures de tension d'une cellule Li-ion à très faible courant, en charge et décharge, avec les données de référence des électrodes (courbes d'OCP de deux électrodes en fonction de leurs taux de lithiation respectifs).

Ensuite, un modèle électrique décrivant la surtension globale d'une cellule est proposé et puis utilisé pour séparer les contributions de la SEI, de transfert de charge et de la diffusion solide de l'électrode graphite. Avec ce modèle global, le transfert de charge global d'une cellule Li-ion est modélisé par la loi de Butler-Volmer et la diffusion globale d'une cellule Li-ion est modélisée par une impédance de diffusion limitée. De plus, il est considéré que les contributions de transfert de charge de l'électrode graphite et de la SEI dans le transfert de charge global sont définies par le coefficient β_1 , dont la valeur appartient à l'intervalle $[0:1]$. La contribution de la diffusion solide de l'électrode graphite dans la diffusion globale de l'ensemble d'une cellule est définie par le coefficient β_2 , lequel est considéré appartenant à l'intervalle $[0:1]$.

En se basant sur le fait que le transfert de charge de l'électrode graphite et la SEI tendent à représenter une part majoritaire du transfert de charge de l'ensemble d'une cellule Li-ion [Illig 13, Jow 18], le coefficient β_1 est approximé par 1. Quant à l'identification du coefficient β_2 , le principe de la méthode proposée repose sur une recherche empirique de la valeur minimale comprise entre 0 et 1 et dont la charge n'entraîne pas la réaction de dépôt de lithium métal.

Notre prochaine étape consiste à appliquer la méthodologie développée sur une cellule Li-ion. Notre étude va s'intéresser à présent à une cellule Li-ion LiFePO₄/graphite. La justification de ce choix se décline en plusieurs points : la disponibilité commerciale de cette chimie et la disponibilité en quantité suffisante des cellules cylindriques LiFePO₄/graphite 2,3 Ah au niveau du laboratoire Roberval pour bien mener notre étude.

3 Mise en application de la méthodologie de détermination du courant de charge à la limite de la RDLM

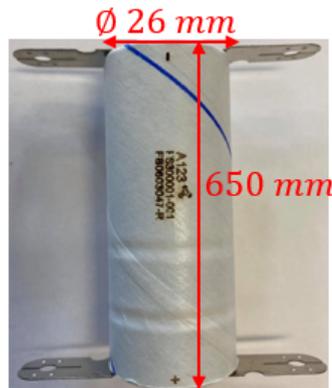
Le présent chapitre est consacré à l'application de la méthodologie de détermination du courant de charge à la limite de la RDLM décrite dans le chapitre précédent. Cette mise en application se décline en trois parties essentielles, à savoir (i) la séparation des potentiels d'équilibre de l'électrode positive et de l'électrode négative en graphite (voir section 3.2) (ii) l'identification des paramètres du modèle de surtension globale, dont notamment les paramètres de transfert de charge global et de diffusion globale de la cellule (voir section 3.3) et enfin (iii) la séparation non invasive de la contribution de diffusion solide de l'électrode graphite à la part globale de diffusion de la cellule (voir section 3.4).

A la suite de l'obtention de différentes contributions de l'électrode graphite, le courant de la cellule à la limite de la réaction de dépôt de lithium métal est prédit et discuté dans la dernière section du chapitre (voir section 3.5).

3.1 Présentation de la cellule étudiée et des matériels utilisés

Comme il a été évoqué auparavant, l'étude est réalisée sur les cellules LiFePO_4 /graphite de format cylindrique (26650) de première génération de la firme A123Systems. Les spécifications de ces cellules sont rapportées à la Table 3.1.

TABLE 3.1 – Spécifications de la cellule A123Systems cylindrique 26650 étudiée



Capacité nominale (C_{nom})	2,3 Ah
Tension nominale	3,3 V
Résistance AC à 1 kHz	8 m Ω
Résistance DC à 10 A et 1s	10 m Ω
Charge standard (CC-CV)	Phase CC 3 A ($\sim 1,3C$) à 3,6 V (45 min)
Charge rapide (CC-CV)	Phase CC 10 A ($\sim 4,3C$) à 3,6 V (15 min)
Tension <i>min</i> - <i>max</i>	2,0 V - 3,6 V à 25 °C 0,5 V - 3,8 V en dessous de 0 °C
Température opératoire	-30 °C à 60 °C
Température de stockage	-50 °C à 60 °C
Durée de vie avec décharge 10 C et DoD100%	1000 cycles
Poids de la cellule	70 g

Les principaux matériels utilisés lors de différentes expérimentations décrites dans ce chapitre sont présentés sur la figure 3.1. Un banc Bio-Logic VSP-300 a été utilisé. Ce banc peut piloter cinq amplificateurs de courant parmi quatre de 20 A, deux de 2 A et un de 100 A, avec un calibre en tension allant de -20 V à +20 V. La précision des mesures de courant et de tension est autour de 0.1 % de la pleine échelle. Le système Bio-Logic offre, entre autres, la possibilité de réaliser des mesures d'EIS.

Une enceinte climatique (Binder) a été utilisée pour contrôler la température des cellules. Les mesures de température ont été réalisées avec des thermocouples du type T, (d'une incertitude < 1 °C), et un data logger GL220 (Graphtec) ayant une résolution de 0,1 °C (Fig 3.1).

3.1 Présentation de la cellule étudiée et des matériels utilisés

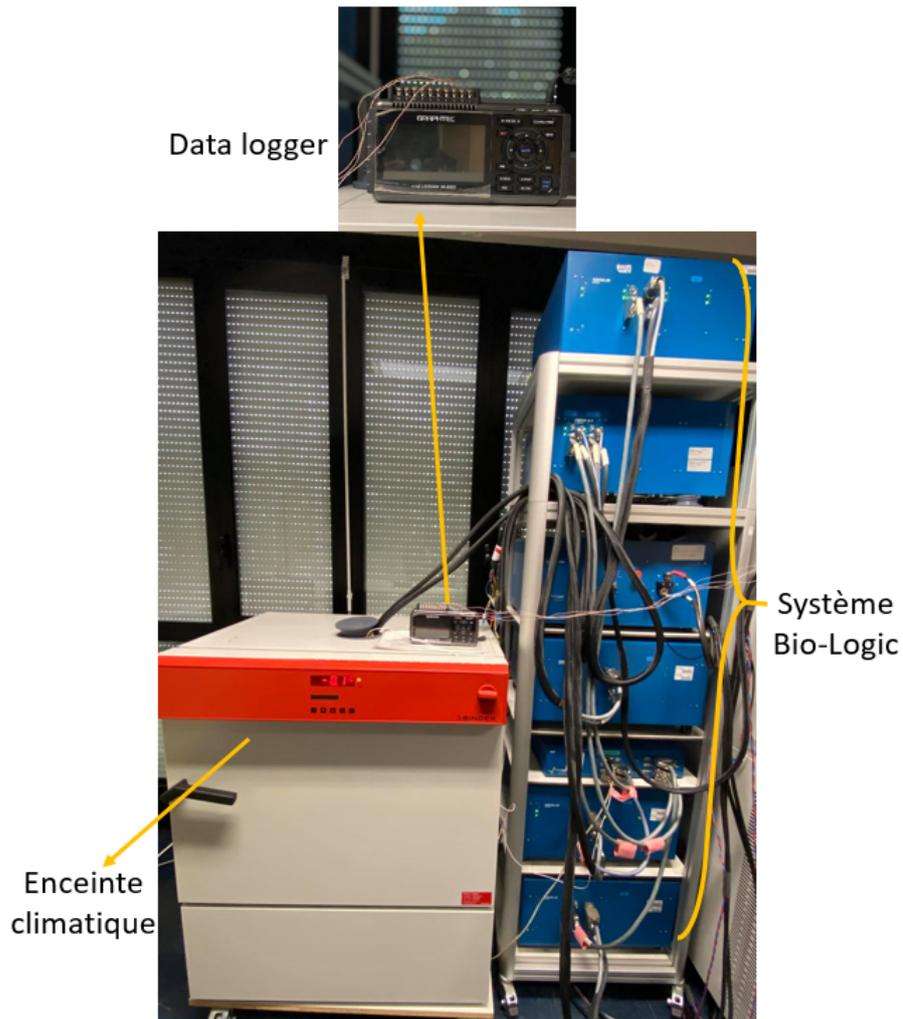


FIGURE 3.1 – Photos montrant les principaux matériels utilisés pour les expérimentations : système Bio-Logic, Data logger et enceinte climatique.

3.2 Séparation des OCP des électrodes des cellules A123Systems

3.2.1 Tests de pOCV en charge et en décharge

Pour rappel, la séparation des OCP des électrodes de la cellule nécessite donc l'identification des paramètres $x_{bat,0\%}$, $y_{bat,100\%}$, C_{NE} et C_{PE} . Pour cela, avec la méthode proposée (Section 2.3), nous avons besoin de la courbe moyenne d'OCV mesurée de la cellule. Dans ce cadre, les mesures de pOCV en charge à C/25 et en décharge à C/25 ont été réalisées sur une cellule A123Systems placée dans l'enceinte climatique maintenue à 25 °C. Les différentes étapes de ces mesures se présentent respectivement comme suit :

- une pause de 4 heures de mise en température de la cellule à 25 °C,
- la décharge résiduelle à C/25 jusqu'à 2,5 V,
- la relaxation de 3 heures,
- la charge à C/25 jusqu'à 3,6 V,
- la relaxation de 3 heures,
- et la décharge à C/25 jusqu'à 2,5 V.

La figure 3.2 montre les courbes de pOCV de la cellule obtenues en charge et en décharge ainsi que la moyenne entre les deux. Cette dernière est donc assimilée à l'OCV moyen mesuré, en rappel de l'hypothèse de la méthode proposée.

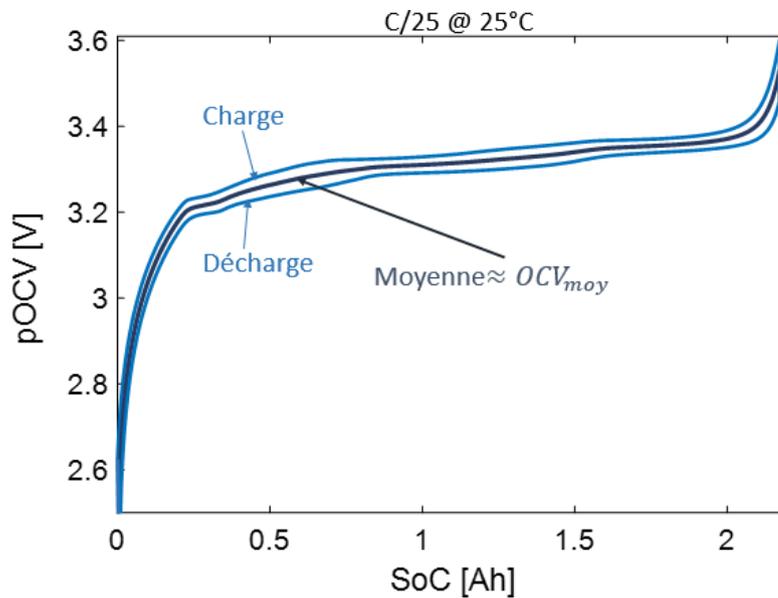


FIGURE 3.2 – pOCV de la cellule A123Systems de charge et de décharge ainsi que la moyenne entre les deux, assimilée à l'OCV moyen mesuré.

3.2.2 Résultats de l'équilibrage des électrodes des cellules A123Systems

3.2.2.1 Qualité de l'ajustement de la courbe d'OCV moyen estimé à la courbe mesurée

La figure 3.3 montre les courbes d'OCV moyen estimé (OCV_{moy}^{mod}) et d'OCV moyen mesuré (OCV_{moy}^{mes}) ainsi que les courbes d'OCP moyens de l'électrode LFP ($OCP_{PE,moy}$) et de l'électrode graphite ($OCP_{NE,moy}$). La courbe d'OCV moyen estimé représente la différence entre les OCP moyens de l'électrode LFP et de l'électrode graphite dans la zone comprise entre les deux lignes verticales.

Le temps de calcul d'optimisation a été d'environ 2 s.

En comparant l'OCV moyen mesuré avec l'OCV moyen estimé, il peut être remarqué que l'OCV moyen estimé est légèrement surestimé dans la zone délimitée par le rectangle (voir Fig. 3.3), avec un écart maximal correspondant à 11 mV. Dans cette zone, l'hystérésis d'OCP du graphite atteint son niveau maximal, ce qui pourrait expliquer cette surestimation de l'OCV moyen estimé. D'une manière générale, la forme de la courbe d'OCV moyen estimé est similaire à celle mesurée. De plus, les deux courbes sont proches, avec une erreur quadratique moyenne (RMSE) de 6,6 mV essentiellement dans la région comprenant les trois plateaux.

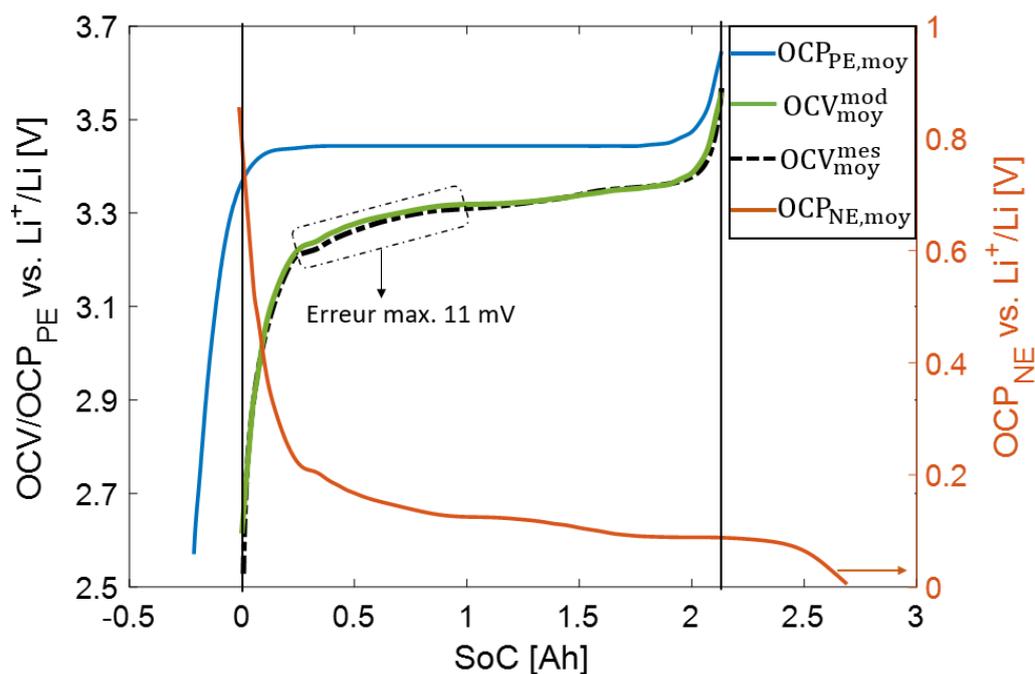


FIGURE 3.3 – Résultat de l'ajustement du modèle d'OCV moyen aux mesures d'OCV moyen des cellules A123Systems 2,3 Ah.

3.2.2.2 Qualité des paramètres d'équilibrage des électrodes

Les paramètres d'équilibrage des électrodes de la cellule A123Systems estimés sont rapportées dans la table 3.2 ainsi que leurs initialisations. Il peut être constaté que les valeurs estimées sont différentes des valeurs initiales. Sauf pour $y_{bat,100\%}$, une valeur de $2,22 \times 10^{-14}$ a été obtenue, laquelle est arrondie à 0. $x_{bat,0\%}$, (la concentration de l'électrode graphite à 0 % de SoC), est très proche de 0 comme attendu.

TABLE 3.2 – Paramètres d'équilibrage des électrodes de la cellule A123Systems 2,3 Ah

Paramètres	$x_{bat,0\%}$	$y_{bat,100\%}$	C_{NE} [Ah]	C_{PE} [Ah]
Initialization	0	0	2,98	2,13
Estimation	0,0046	0	2,70	2,35

Il est à noter qu'avec l'algorithme d'optimisation, des pondérations ont été appliquées afin d'obtenir le meilleur ajustement possible de OCV_{moy}^{mod} sur la zone comprenant les plateaux plutôt qu'aux points $x_{bat,0\%}$ et $y_{bat,100\%}$. Comme il a été évoqué précédemment, la zone comprenant les plateaux apporte des informations pertinentes sur l'ordre de grandeur de la capacité de l'électrode graphite. En effet, comme indiqué sur la figure 3.4, le milieu de la pente entre les plateaux P_1 et P_2 correspond avec la moitié de la capacité théorique de l'électrode graphite [Legrand 14]. Pour information, à ce point, le matériau actif graphite est sous la forme LiC_{12} .

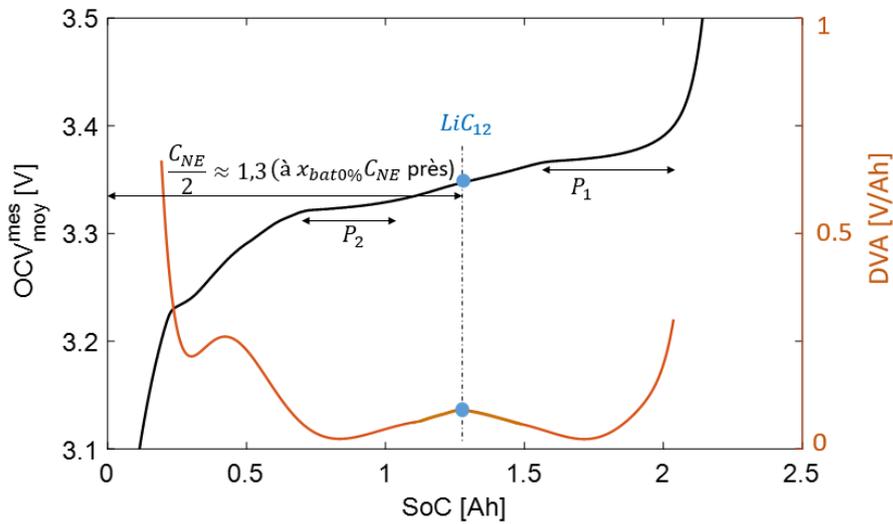


FIGURE 3.4 – Estimation de la capacité théorique de l'électrode graphite à partir de la courbe d'OCV moyen mesuré.

3.2 Séparation des OCP des électrodes des cellules A123Systems

À partir de la courbe d' OCV_{moy}^{mes} de la cellule (Fig. 3.4), la capacité théorique de l'électrode graphite peut être estimée à $2,6 \text{ Ah}$ à $x_{bat,0\%} \times C_{NE}$ près. Cette valeur théorique est proche de celle obtenue par ajustement (voir Table 3.2), soit un écart de 4% seulement. Ceci veut dire que l'erreur sur la capacité de l'électrode graphite obtenue par ajustement est supposée être faible.

Pour l'électrode LiFePO_4 , il est possible que l'erreur sur la capacité estimée soit élevée. Cela à cause de sa courbe de potentiel d'équilibre qui est majoritairement plate, ce qui ne permet pas d'avoir des informations sur sa capacité théorique. Cependant, les règles de conception appliquées aux cellules commerciales limitent le rapport entre la capacité de l'électrode graphite et celle d'une électrode positive [Arora 99, Berg 15, Birkel 17]. Selon Berg [Berg 15], le ratio des capacités C_{NE}/C_{PE} est typiquement autour de 1,2. Avec les capacités C_{NE} et C_{PE} estimées, le ratio obtenu est de 1,15, ce qui fait écho à la valeur annoncée par Berg [Berg 15]. Par ailleurs, on s'attend à une meilleure estimation de la capacité C_{PE} avec les électrodes positives ayant des courbes de potentiel d'équilibre moins plates que celle du LiFePO_4 .

Dans une étude précédente [Mergo 20], nous avons comparé les paramètres identifiés par la méthode proposée avec ceux obtenus par une méthode de la littérature [Han 14, Feng 15, Ouyang 15]. Pour identifier les paramètres, la méthode de la littérature combinait la courbe de pOCV de charge avec les courbes des OCP de référence des électrodes. De plus, un modèle de pOCV à deux électrodes a été utilisé pour compenser le biais de la surtension incluse dans les mesures de pOCV de charge [Han 14].

Avec la méthode de littérature, la capacité du graphite C_{NE} a été surestimée de 11 % par rapport à celle obtenue avec la méthode proposée. Il a été démontré que cette surestimation était due à une prise en compte insuffisante de la surtension incluse dans les mesures de pOCV de charge, nonobstant l'usage du modèle de pOCV [Mergo 20]. Les capacités C_{PE} obtenues avec les deux méthodes ont été très proches pour des raisons particulières susmentionnées du matériau LiFePO_4 .

Il peut donc être conclu que la méthode proposée conduit à une meilleure estimation des paramètres de conception des électrodes dont notamment les capacités des électrodes. Par ailleurs, en réalisation le suivi des capacités de deux électrodes il est possible de quantifier individuellement les états de santé capacitifs des électrodes avec la méthode proposée.

3.2.3 OCP de charge et décharge des électrodes des cellules A123Systems

Grâce aux paramètres d'équilibrage des électrodes estimés (cf. Table 3.2), les potentiels d'équilibre de chaque électrode des cellules A123Systems peuvent être déterminés en fonction du SoC (Fig. 3.5a et c). De plus, leurs OCV peuvent être déduits à partir de la différence entre les OCP de l'électrode LFP et l'électrode graphite (Fig. 3.5b).

D'une manière particulière, nous nous intéressons aux OCP de charge de l'électrode graphite pour la détermination du courant I_{RDLM} . Par ailleurs, les OCV estimés sont utilisés dans la section 3.3 pour obtenir les mesures de surtension globale de la cellule, lesquelles sont exploitées pour identifier les paramètres du modèle de surtension globale de la cellule, en particulier les parts globales du transfert de charge et diffusion de la cellule.

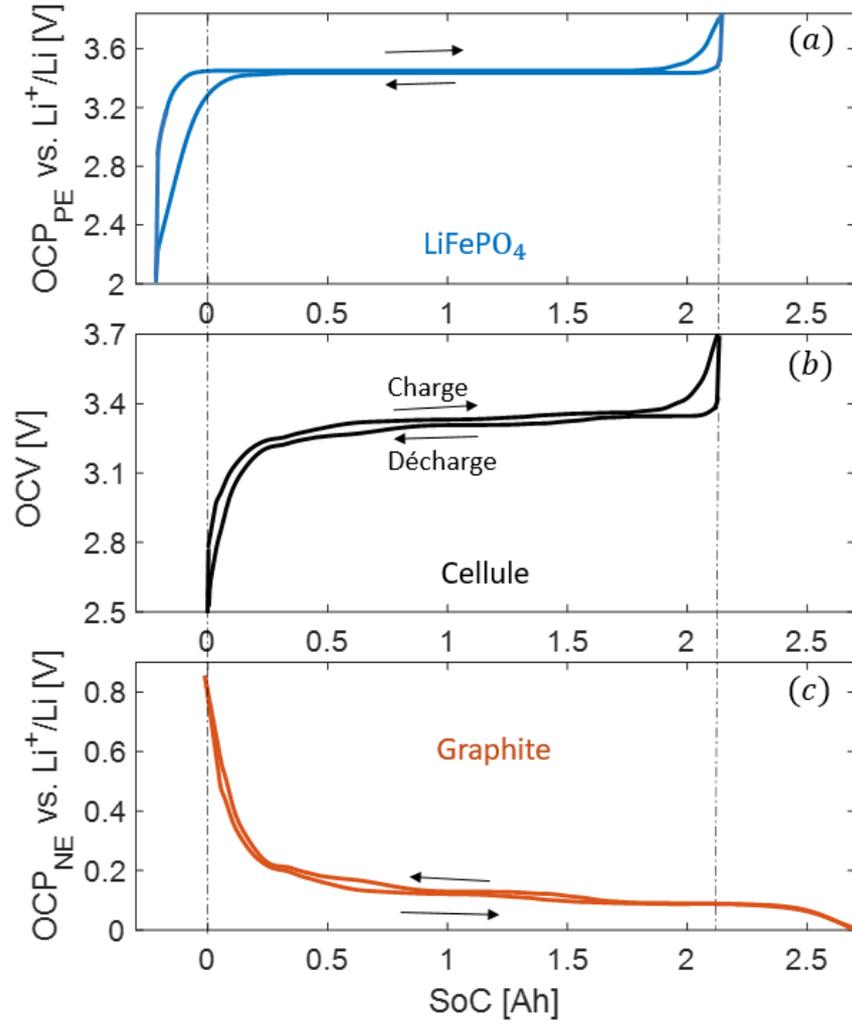


FIGURE 3.5 – Courbes d'OCP des électrodes et d'OCV de la cellule A123Systems.

3.3 Détermination des paramètres du modèle de surtension de la cellule en vue d'en extraire les parts globales du transfert de charge et de diffusion

Le modèle décrivant la surtension globale de la cellule en fonction du courant imposé et de la température a été décrit dans le chapitre précédent (Sous-section 2.4.2). La structure du schéma électrique équivalent de ce modèle est rappelée sur la figure 3.6.

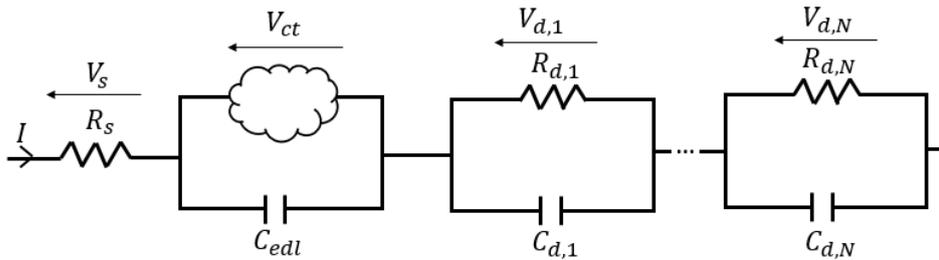


FIGURE 3.6 – Schéma électrique équivalent modélisant la surtension de la cellule A123Systems.

Les cinq principaux paramètres du modèle se présentent comme suit :

- la résistance R_s décrivant (i) la migration ionique à travers l'ensemble de l'électrolyte de la cellule, (ii) la migration électronique à travers la phase solide de chaque électrode, (iii) la migration électronique à travers les collecteurs de courant et (iv) les contacts collecteurs de courant/matière active;
- le courant d'échange I_0 , lequel est lié à la surtension de transfert de charge (V_{ct}) de l'ensemble de la cellule (cf. Éq. (2.19));
- la constante de temps τ_{edl} , laquelle caractérise la dynamique rapide de la cellule, c'est-à-dire l'association entre la capacité de double électrique globale C_{edl} et le transfert de charge global (V_{ct}) (cf. Éq. (2.16));
- la constante de temps τ_d , laquelle est associée à la dynamique lente de la cellule, c'est-à-dire à la diffusion solide de l'électrode positive et de l'électrode négative ainsi que la diffusion liquide;
- la résistance R_d représentant la diffusion globale de la cellule.

L'objectif majeur de cette section est de déterminer les contributions globales du transfert de charge (V_{ct}) et de diffusion (R_d) de la batterie. Étant donné que ces dernières sont combinées à d'autres contributions dans la surtension/impédance de la batterie, la détermination de toutes les contributions est importante afin d'en extraire la surtension V_{ct} et la résistance R_d .

La détermination de l'ensemble des paramètres est faite en exploitant les mesures couplées d'EIS (en fréquentiel) et de GITT (en temporel). Avant d'aborder cela, une simplification visant à réduire le temps et le nombre de ces caractérisations est présentée.

3.3.1 Simplification du modèle au regard de la dépendance en SoC en vue de gagner en durée et nombre des tests à réaliser

La limitation de nombre des tests pour le paramétrage du modèle est essentielle pour un usage optimal des ressources et de temps. Ainsi, en examinant les dépendances en SoC des paramètres électriques obtenues par Do [Do 10], Damay [Damay 15] et Mathieu [Mathieu 20], il apparaît que ces dépendances sont faibles, voire inexistantes entre 10% et 90% de SoC dans le cas des cellules LFP/C. Sur ce, nous avons fait le choix de simplifier le modèle en négligeant les dépendances des paramètres en SoC ($\Gamma_{R_d}(SoC) = \Gamma_{I_0}(SoC) = 1$). Il est noté que cette simplification implique donc que l'usage du modèle en dehors de la plage de SoC comprise entre 10% à 90% devra tout de même se faire avec beaucoup de réserve.

En négligeant les dépendances en SoC des paramètres du modèle de la surtension globale de la cellule, un gain considérable du nombre et temps des essais est donc rendu possible. Pour cela, il suffira donc de réaliser les tests de paramétrage du modèle à différents points de fonctionnement en courant et température dans une plage de SoC bien définie. D'une manière particulière, la plage de SoC devra être choisie de manière à permettre que la cellule atteigne son régime pseudo-stationnaire lors des essais afin d'aboutir à une détermination précise de l'impédance de diffusion limitée.

Dans une thèse précédente ayant eu lieu au sein de notre laboratoire, il a été démontré que la caractérisation de l'impédance de diffusion limitée peut se faire de manière précise sur une plage de SoC où l'OCV est quasi linéaire en GITT [Damay 15]. Ainsi, la plage de SoC indiquée sur la figure 3.7 est choisie pour réaliser les caractérisations en GITT et EIS. Le SoC initial (SoC_{ini}) de cette zone correspond à 35% et le SoC final (SoC_{fin}) correspond à 51%.

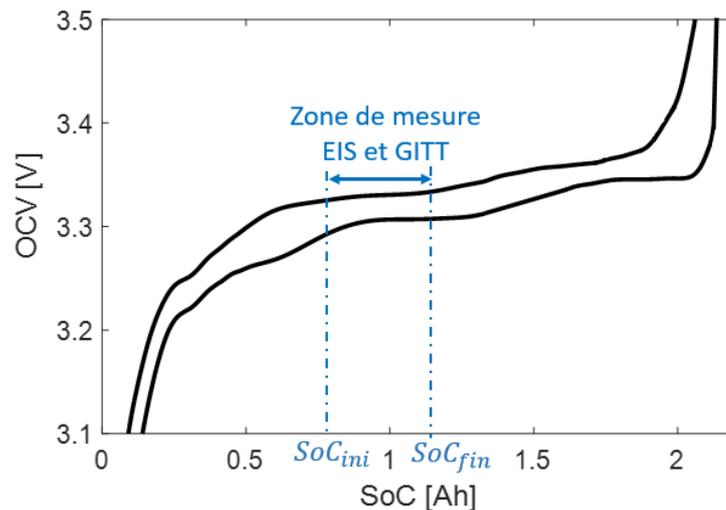


FIGURE 3.7 – Zone de caractérisations EIS et GITT, repérée sur l'OCV de la cellule.

3.3.2 Caractérisations GITT et EIS de la cellule

3.3.3.1 Conditions et résultats de caractérisations EIS

Les caractérisations EIS ont été effectuées à SoC_{ini} ($SoC = 35\%$) dans la gamme de fréquences $10\text{ kHz} - 100\text{ mHz}$. Un courant d'amplitude $C/10$ a été appliqué à l'aide de Bio-Logic VSP300 en utilisant un booster 2 A. Les tests ont été réalisés à $0\text{ }^\circ\text{C}$, $15\text{ }^\circ\text{C}$ et $25\text{ }^\circ\text{C}$. Les mesures d'EIS obtenues sont représentées sur la figure 3.8.

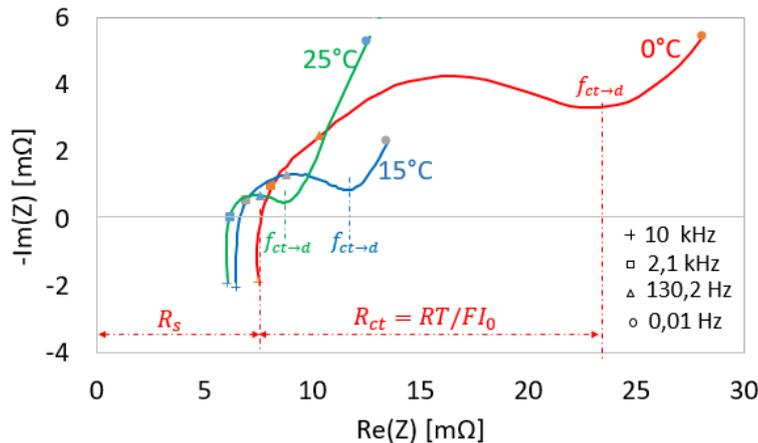


FIGURE 3.8 – Mesures d'EIS à 0, 15 et 25 °C et exemple d'extraction de R_s et I_0 .

Les tests d'EIS ont été réalisés pour extraire (i) la résistance R_s et (ii) le courant d'échange I_0 à très faible courant ($I \rightarrow 0$). L'extraction de ces paramètres est illustrée sur la figure 3.8 avec les mesures à $0\text{ }^\circ\text{C}$. Les données de R_s et I_0 extraites à partir de mesures d'EIS sont respectivement présentées sur les figures 3.9a et b.

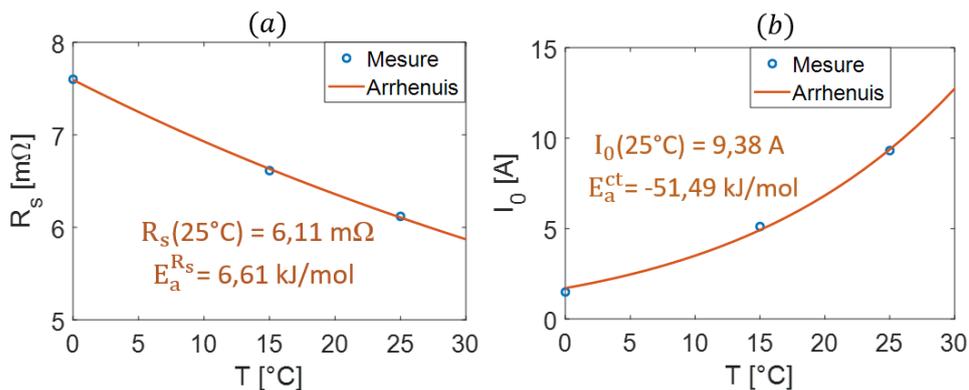


FIGURE 3.9 – Résistance R_s (a) et courant d'échange I_0 (b) identifiés à partir de mesures d'impédance en fonction de la température.

La résistance R_s étant identifiée, elle est donc fixée dans la suite de l'étude pour le traitement des caractérisations GITT. Le courant d'échange I_0 obtenu en fréquentiel est considéré différent de celui en temporel, car le premier s'obtient dans un cas particulier où le courant tend vers zéro (le transfert de charge est supposé linéaire), ce qui est tout le contraire du second. Une brève étude comparative de I_0 obtenue en fréquentiel et temporel est présentée ultérieurement à la suite de l'identification de I_0 en temporel (voir paragraphe 3.3.3.4).

Par ailleurs, la fréquence de transition entre le demi-cercle et la droite ($f_{ct \rightarrow d}$) vaut 1,05 Hz, 3,39 Hz et 4 Hz respectivement à 0 °C, 15 °C et 25 °C (Figure 3.8). Cela correspond à un temps $t_{ct \rightarrow d}$ de 0,95 s, 0,29 s et 0,25 s à 0 °C, 15 °C et 25 °C respectivement. Ces temps sont utilisés comme des bornes de contrainte d'identification des paramètres en temporel pour délimiter le transfert de charge et la diffusion (voir sous-section 3.3.3).

3.3.3.2 Conditions, protocole et résultats de caractérisations GITT

a. Conditions expérimentales

Les caractérisations GITT ont été réalisées avec un booster de 20 A du banc Bio-Logic VSP300. La cellule caractérisée a été placée dans l'enceinte climatique en l'équipant d'un thermocouple permettant de mesurer sa température de surface.

Les créneaux de courant ont été appliqués dans le sens de la charge uniquement pour différents points de fonctionnement de la cellule. Ces points de fonctionnement sont rapportés sur la table 3.3. Cela correspond à un total de 12 conditions.

D'une manière particulière, à 0 °C la tension de la cellule atteint rapidement 3,8 V en appliquant un courant supérieur à 10 A (courant maximal autorisé par le fabricant). Cela explique particulièrement les manques de données à 15 A et à 20 A pour cette température.

TABLE 3.3 – Conditions expérimentales de tests GITT

Courant	Température		
	0 °C	15 °C	25 °C
2 A (0,86C)	✓	✓	✓
6 A (2,6C)	✓	✓	✓
10 A (4,3C)	✓	✓	✓
15 A (6,5C)	✗	✓	✓
20 A (8,7C)	✗	✓	✗

✓ : Réalisé ✗ : Non réalisé

b. Description du protocole expérimental

Le protocole de tests consiste, pour une température donnée, à appliquer un créneau de courant de 2 A en charge entre SoC_{ini} et SoC_{fin} (étape 1). Une fois le SoC_{fin} atteint, la cellule est relaxée pendant une demi-heure (étape 2). Après cela, une décharge est faite jusqu'à 27% de SoC avec un courant de 1 A (étape 3).

Après une heure de relaxation (étape 4), un créneau de courant de charge de 6 A est appliqué pour remettre l'état de charge de la cellule à SoC_{ini} (étape 5). L'intérêt de décharger jusqu'à un état de charge inférieur à SoC_{ini} et puis de recharger jusqu'à SoC_{ini} est de minimiser l'influence de l'hystérésis de décharge.

Après l'étape 5, la cellule est relaxée d'une demi-heure (étape 6) et par la suite la boucle recommence avec le créneau de courant de 6 A (étape 1).

Les différentes étapes présentées ci-dessus ont été répétées en changeant uniquement le niveau du courant des étapes 1 et 5, en commençant d'abord par le courant de 10 A, puis de 15 A et enfin de 20 A dans la mesure du possible.

c. Qualité des mesures

Afin d'évaluer la qualité des tests GITT, seules les mesures obtenues à la température de test de 15 °C sont présentées. Il est à noter que les observations présentées ci-dessous sont également valides pour les mesures obtenues à des températures de test de 0 °C et 25 °C.

Les figures 3.10a et b représentent respectivement les réponses en tension et en température des tests GITT à 15 °C.

- **Tension de la cellule.** Sur la figure 3.10a, la courbe d'OCV de charge est également représentée. De plus, les tensions mesurées en relaxation (étape 6 du protocole) apparaissent sous la forme de lignes verticales à cause de l'échelle en SoC . Les marqueurs en cercle représentent les mesures de tension de relaxation initiale (juste avant les créneaux) et finale (juste après 30 minutes de relaxation). Ces mesures sont légèrement en dessous de la courbe d'OCV continu (en noir) et proches les unes des autres. Il peut donc être considéré que le temps de relaxation appliquée dans le protocole est suffisant pour considérer que la tension de la cellule s'approche suffisamment des valeurs de repos.

Par ailleurs, il peut être constaté que les profils de tension obtenus durant les créneaux de courant font apparaître un régime pseudo stationnaire, en particulier avec des courants élevés (20 A et 15 A) (figure 3.10a). De plus, à forts régimes de courant, la surtension de la cellule est importante.

La surtension mesurée est déterminée à partir de l'équation (3.1). L'OCV utilisé dans le calcul est obtenu en recalant la portion entre SoC_{ini} et SoC_{fin} de la courbe d'OCV continue (cf. figure 3.10a) sur l'OCV initial et l'OCV final du créneau (voir marqueurs en cercle sur la figure 3.10a).

$$\Delta V_{mes} = V_{cell} - OCV \quad (3.1)$$

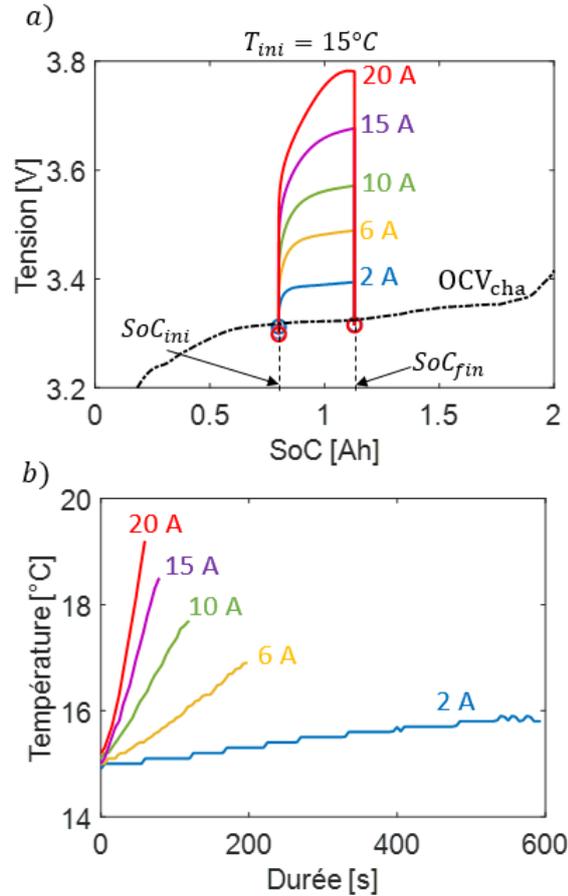


FIGURE 3.10 – Réponses des créneaux GITT à 15 °C en : (a) tension et (b) température.

Les mesures de surtension de différents créneaux sont utilisées pour extraire les paramètres ci-après :

- I_0 à 25 °C et E_a^{ct} (en temporel);
- τ_{edl} à 25 °C et ses coefficients de dépendance en température $\theta_{\tau_{edl}}(T)$;
- τ_d à 25 °C et ses coefficients de dépendance en température $\theta_{\tau_d}(T)$;
- R_d à 25 °C et ses coefficients de dépendance en température $\theta_{R_d}(T)$.

- **Température de la cellule durant les créneaux GITT.** Sur la figure 3.10b, il peut être noté que la température mesurée en surface de la cellule lors des créneaux GITT varie de manière importante d'autant plus que le courant est élevé. L'impact de telles variations de température sur les paramètres électriques que nous cherchons à identifier est analysé ci-dessous.

En se basant sur les données de Forgez et *al.* [Forgez 10], la constante de temps thermique de la cellule A123Systems est environ 16 minutes. Cette dernière plus élevée que les durées de créneaux GITT réalisés, lesquelles sont comprises entre 1 et 10 minutes.

Il peut donc être considéré que la cellule fonctionne en quasi adiabatique durant les créneaux GITT, soit la montée linéaire de la température pour preuve (voir figure 3.10b). Dans ce cas, Damay [Damay 15] a proposé l'équation thermique ci-dessous (Éq. (3.2)) pour obtenir une meilleure estimation de l'état d'une cellule.

$$C_{th} \frac{dT}{dt} = I\Delta V_{mes} + IT \frac{\partial OCV}{\partial T} \quad (3.2)$$

C_{th} est la capacité thermique de la cellule, et $\partial OCV/\partial T$ est le coefficient d'entropie de la cellule. Les données de C_{th} et $\partial OCV/\partial T$ de la cellule A123Systems sont fournies par Forgez et *al.* [Forgez 10].

La température calculée à partir de l'Éq. (3.2) est représentée sur la figure 3.11, ainsi que la température correspondante mesurée en surface de la cellule, afin d'appréhender l'état « réel » de la cellule et son impact sur les paramètres de la surtension globale de la cellule. Comme pressenti, la température calculée révèle un peu plus d'échauffement de la cellule par rapport à la température mesurée, avec un écart final de 4 °C.

La température calculée donne une variation de 8 °C entre le début et la fin du créneau pour le cas considéré (Figure 3.11). À titre d'illustration, une telle variation de la température entrainerait une augmentation de 60% de la valeur du paramètre I_0 obtenu en fréquentiel (cf. figure 3.9b). Ceci veut dire que, *a priori*, les paramètres I_0 , τ_{ed} , R_d et τ_d que nous souhaitons identifier en temporel évoluent de manière non négligeable avec la température entre le début et la fin des créneaux GITT.

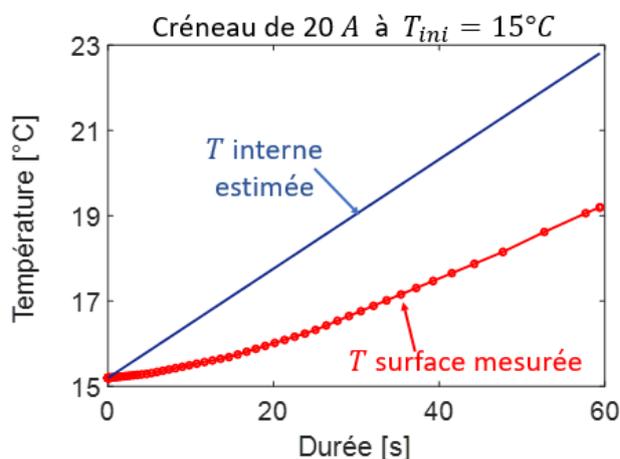


FIGURE 3.11 – Température de la cellule calculée et mesurée en surface durant le créneau de 15 A à T_{ini} 15 °C.

L'analyse du comportement thermique de la cellule ci-dessus montre la nécessité de prévenir, pour une détermination précise des paramètres du modèle de surtension, les évolutions des paramètres avec la variation de la température durant le processus

d'ajustement du modèle aux mesures de surtension. Autrement dit, la prise en compte d'un fort couplage entre la température et les paramètres est nécessaire dans le processus d'ajustement pour une meilleure détermination des paramètres du modèle de surtension. Une méthode est proposée dans la sous-section ci-après pour parvenir à cela (sous-section 3.3.3).

3.3.3 Identification des paramètres avec une prise en compte de leurs évolutions avec la température durant les créneaux GITT

3.3.3.1 Proposition d'une méthode d'ajustement du modèle aux mesures combinant différents points de fonctionnement en courant et température

Pour identifier les paramètres du modèle de surtension de la cellule mentionnés ci-dessus, nous proposons une méthode d'ajustement du modèle aux mesures en combinant toutes les données des créneaux simultanément. Comme indiqué sur la figure 3.12, les données d'entrée du modèle (le temps t , le courant I et la température T) ainsi que la surtension mesurée ont été respectivement et préalablement concaténées. La table 3.4 illustre la concaténation de ces données pour les 12 conditions de tests GITT (cf. Table 3.3). Il est à noter que la température utilisée comme entrée est calculée à partir de l'équation (3.2).

TABLE 3.4 – Illustration de la concaténation de données d'entrée (temps, courant, température) et surtensions mesurées dans le but d'ajuster le modèle à l'ensemble des données simultanément.

N° Créneau	t	I	T	Surtension
1	$t_{ini} - t_{ini}$	I_{ini}	T_{ini}	$\Delta V_{mes,ini}$

	$t_{fin} - t_{ini}$	I_{fin}	T_{fin}	$\Delta V_{mes,fin}$
...	$t_{ini} - t_{ini}$	I_{ini}	T_{ini}	$\Delta V_{mes,ini}$

	$t_{fin} - t_{ini}$	I_{fin}	T_{fin}	$\Delta V_{mes,fin}$
12	$t_{ini} - t_{ini}$	I_{ini}	T_{ini}	$\Delta V_{mes,ini}$

	$t_{fin} - t_{ini}$	I_{fin}	T_{fin}	$\Delta V_{mes,fin}$

Le processus d'ajustement est fait en simulant les données d'entrée concaténées à chaque pas de temps. La température étant différente à chaque instant, les paramètres évoluent donc avec la température durant le processus d'ajustement et suivant les différentes lois de dépendance en température implémentées dans le modèle. Pour rappel, ces lois de dépendance en température sont (i) la loi d'Arrhenius pour le courant d'échange

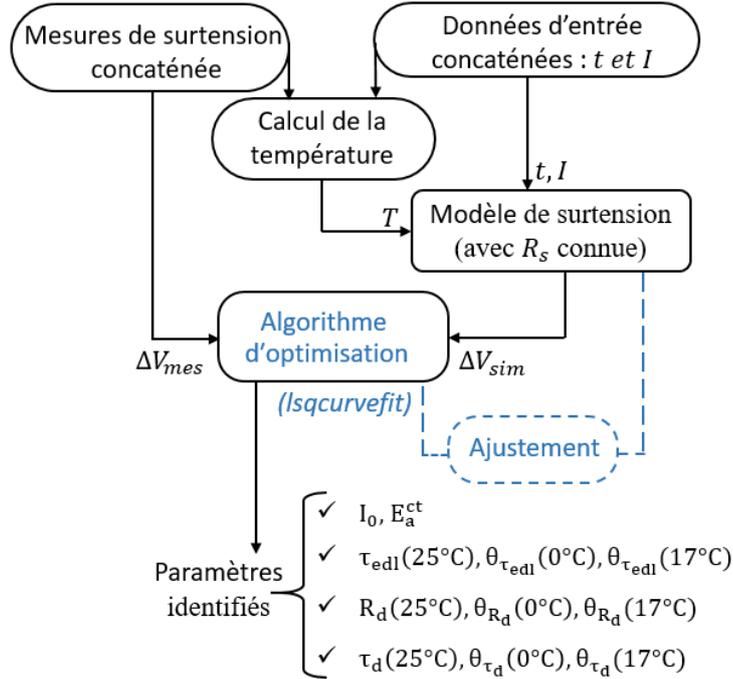


FIGURE 3.12 – Diagramme schématisant l'identification des paramètres avec un ajustement du modèle aux mesures de tous les créneaux simultanément.

I_0 et (ii) les fonctions d'interpolation/extrapolation pour les paramètres τ_{edl} , τ_d et R_d avec des points de contrôle définis aux températures ci-après : 0 °C, 17 °C et 25 °C.

Comme montré sur la figure 3.12, en plus des paramètres E_a^{ct} , $I_0(25^\circ C)$, $\tau_{edl}(25^\circ C)$, $\tau_d(25^\circ C)$ et $R_d(25^\circ C)$, les six autres paramètres identifiés sont donc les coefficients :

- $\theta_{\tau_{edl}}(17^\circ C)$ et $\theta_{\tau_{edl}}(0^\circ C)$;
- $\theta_{\tau_d}(17^\circ C)$ et $\theta_{\tau_d}(0^\circ C)$;
- $\theta_{R_d}(17^\circ C)$ et $\theta_{R_d}(0^\circ C)$;

avec, $\theta_{\tau_{edl}}(25^\circ C) = \theta_{\tau_d}(25^\circ C) = \theta_{R_d}(25^\circ C) = 1$. Pour rappel, la résistance R_s a été préalablement identifiée à partir de mesures d'EIS (cf. Figure 3.9a).

Les mesures d'EIS ont permis d'identifier le temps de transition $t_{ct \rightarrow d}$ à 0,95 s, 0,29 s et 0,25 s respectivement à 0 °C, 15 °C et 25 °C. Par conséquent, les bornes de contrainte inférieure et supérieure de τ_{edl} ont été respectivement définies à 0 et $t_{ct \rightarrow d}$ de sorte que les mesures de surtension correspondantes représentent essentiellement la somme $V_s + V_{ct/edl}$. La borne de contrainte inférieure de τ_d a été fixée à $t_{ct \rightarrow d}$ de telle sorte que les mesures correspondent essentiellement à la surtension V_d au-delà de $t_{ct \rightarrow d}$. Par ailleurs, 50 blocs R//C ont été utilisés pour le calcul de l'impédance équivalente de diffusion limitée (Z_d).

Les résultats de l'ajustement du modèle aux mesures avec la méthode proposée sont évalués dans les paragraphes suivants.

3.3.3.2 Qualité de l'ajustement du modèle aux mesures

Les surtensions mesurées et simulées de différents créneaux sont représentées sur les figures 3.13-3.15 ainsi que leurs températures respectives. Pour rappel, les surtensions mesurées ont été obtenues à partir de l'équation (3.1) en considérant que l'OCV de chaque créneau varie linéairement entre le début et la fin d'un créneau GITT.

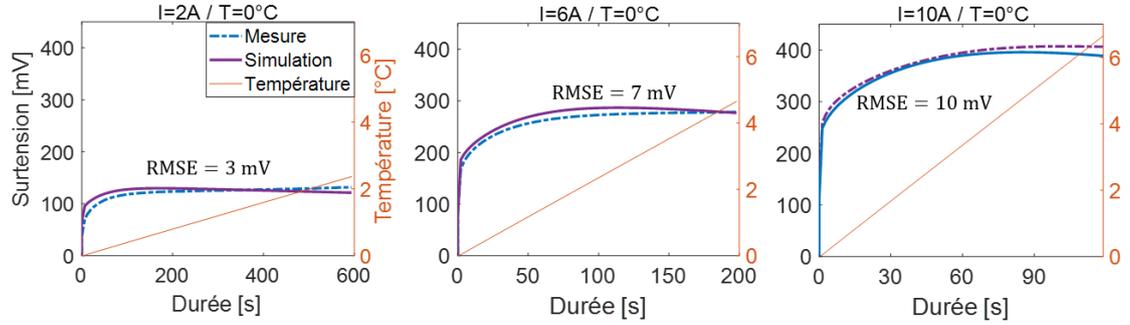


FIGURE 3.13 – Surtensions mesurées et simulées de différents créneaux à T_{ini} égal à 0 °C ainsi que les températures correspondantes.

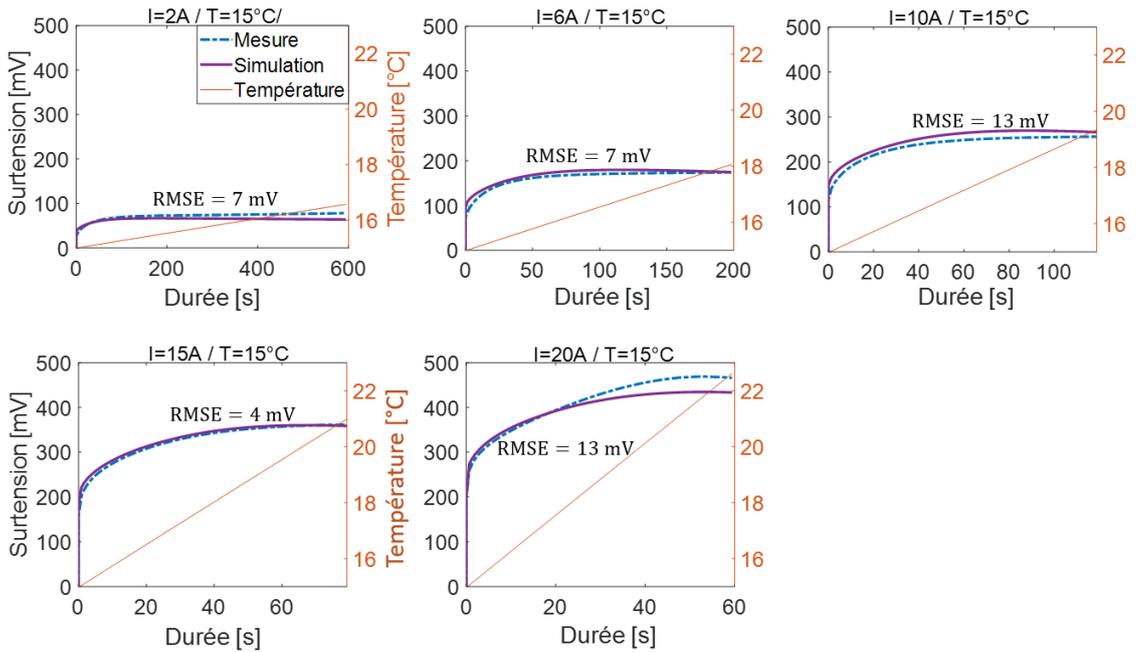


FIGURE 3.14 – Surtensions mesurées et simulées de différents créneaux à T_{ini} égal à 15 °C ainsi que les températures correspondantes.

En général, les simulations sont proches de mesures, avec une erreur quadratique moyenne ($RMSE$) comprise entre 1 mV et 13 mV . La valeur maximale de $RMSE$ (13

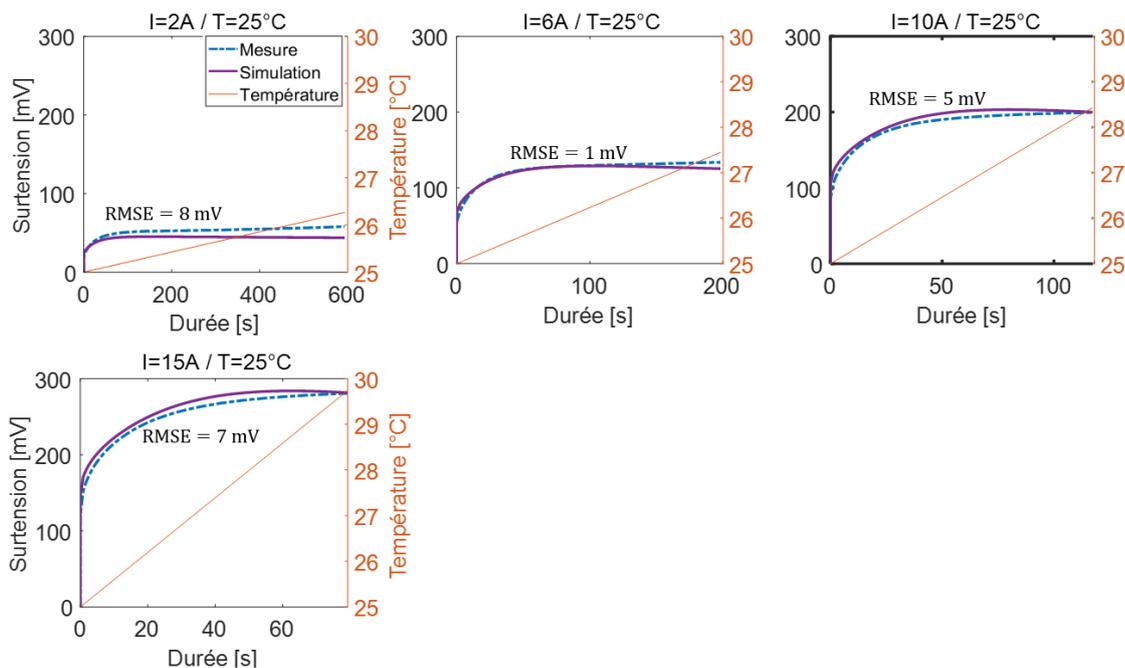


FIGURE 3.15 – Surtensions mesurées et simulées de différents créneaux à T_{ini} égal à 25 °C ainsi que les températures correspondantes.

mV) est observée avec les créneaux à T_{ini} égal à 15 °C pour les courants de 10 A et 20 A (figures tout à droite sur figure. 3.14). Il est à noter qu'au-delà de $RMSE$, l'erreur absolue entre les mesures et les simulations n'excède pas 34 mV , soit environ 7%.

Au vu de ces résultats, il peut être noté que les paramètres du modèle de surtension globale de la cellule sont déterminés avec une bonne précision.

3.3.3.3 Qualité de paramètres obtenus

Les paramètres électriques obtenus sont représentés sur les figures 3.16a-d. Les coefficients $\theta_{\tau_{edl}}$ et θ_{τ_d} diminuent respectivement à haute température (Fig 3.16b et d), ce qui veut dire que les dynamiques des phénomènes qui leur sont respectivement associées deviennent rapides avec l'élévation de la température. À 25 °C, les constantes de temps τ_{edl} et τ_d valent respectivement 1,77 ms et 31,05 s . En particulier, cette valeur de τ_d est proche de celle obtenue par Damay [Damay 15] (36 $s \pm 5 s$).

La résistance R_d vaut 12,33 $m\Omega$ à 25 °C. Le coefficient θ_{R_d} augmente à basse température. Relativement à 25 °C, θ_{R_d} augmente d'un facteur 2,1 à 0 °C (figure 3.16c). Comme mentionné auparavant, la diffusion liquide et la diffusion solide sont des processus thermiquement activés. Il pourrait être envisageable de considérer que le coefficient

$\theta_{R_d}(T)$ suit la loi d'arrhenius afin de minimiser le nombre des paramètres à déterminer. D'ailleurs, cela est légèrement suggéré par la tendance observée sur la Fig. 3.16c.

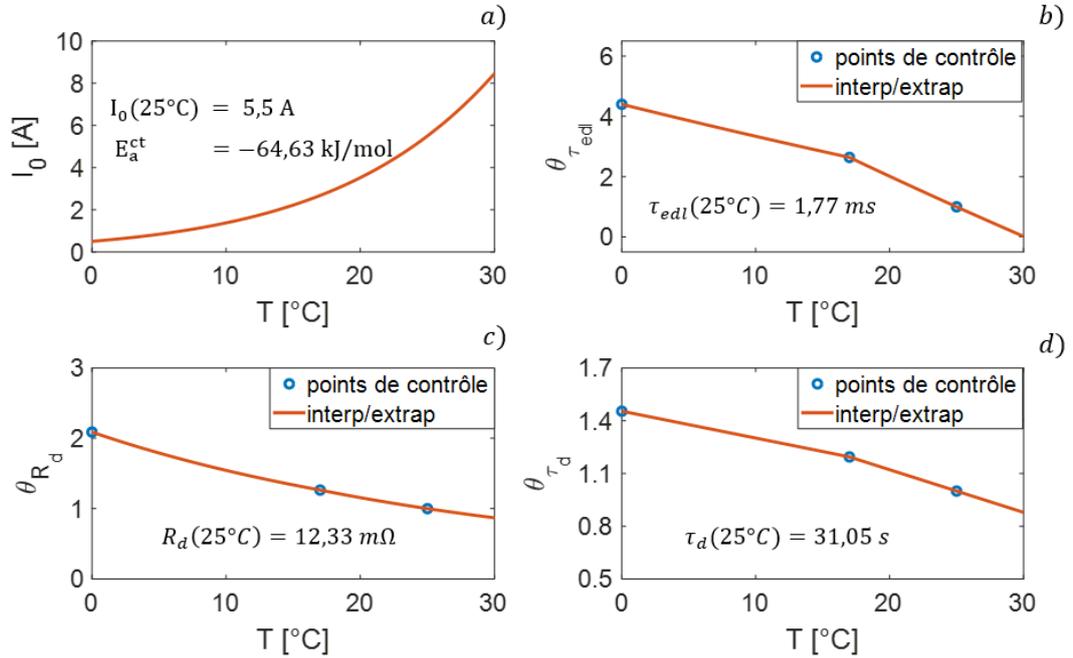


FIGURE 3.16 – Paramètres du modèle de surtension de la cellule identifiés : (a) le courant d'échange I_0 , (b) la constante de temps τ_{edl} , (c) la résistance R_d et (d) la constante de temps τ_d .

Le courant d'échange I_0 à 25°C est égal à $5,5 \text{ A}$. Comme attendu, le courant d'échange I_0 est très sensible à la température. A 0°C , I_0 diminue d'un facteur d'environ 0,1 (Fig 3.16a).

Par ailleurs, les courants d'échange I_0 obtenues sont utilisées pour calculer les caractéristiques de transfert de charge global de la cellule, c'est-à-dire les courbes $I = f(V_{ct})$. Ces caractéristiques sont représentées sur la figure 3.17 à pour 0 , 17 et 25°C .

3.3.3.4 Comparaison entre les courants d'échange issus de GITT et EIS

Une comparaison de courants d'échange I_0 issus de GITT et EIS est faite sur la table 3.5. Le courant d'échange obtenu en fréquentiel est plus élevé que celui obtenu en temporel, soit un facteur de 1,7 à 25°C . Ce facteur augmente à température, soit un facteur de 3 à $^{\circ}\text{C}$ (Table 3.5). Cela est dû au fait que l'énergie d'activation E_a^{ct} obtenue à partir de mesures GITT ($64,63 \text{ kJ/mol}$) est plus élevée que celle issue de mesures d'EIS ($51,49 \text{ kJ/mol}$).

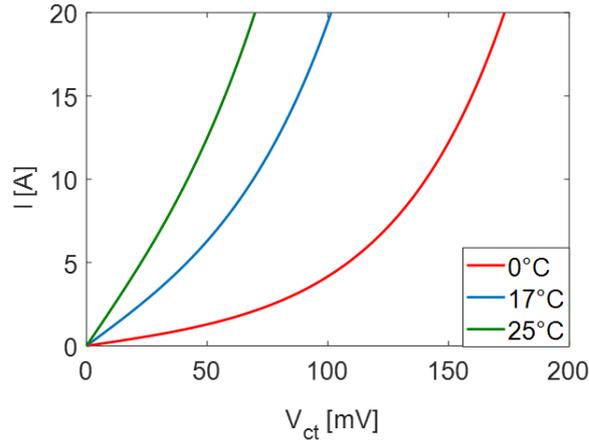


FIGURE 3.17 – Courbes caractéristiques de transfert de charge global de la cellule ($I = f(V_{ct})$) à 0 °C, 17 °C et 25 °C.

Les différences observées entre les résultats de GITT et de EIS pourraient être liées aux différences de niveau de courant de sollicitation de ces deux techniques. Dans le cadre de l'étude, le courant d'échange I_0 issu de GITT convient à une modélisation à courant élevé, et donc est utilisé pour la suite de l'étude.

TABLE 3.5 – Comparaison entre les courants d'échange I_0 obtenus en GITT et EIS

Température [°C]	$I_0(EIS)$ [A] ($E_a^{ct} = -51,49$ kJ/mol)	$I_0(GITT)$ [A] ($E_a^{ct} = -64,63$ kJ/mol)	$I_0(EIS)/I_0(GITT)$
0	1,5	0,50	3
15	5,12	2,22	2,3
25	9,38	5,50	1,7

3.3.4 Conclusion sur la détermination des paramètres du modèle de surtension globale

Les différents paramètres du modèle de surtension globale ont été déterminés en exploitant les mesures couplées d'EIS et de GITT de la batterie. La résistance série R_s est déterminée à partir des mesures d'EIS. Les paramètres I_0 , τ_{edl} , R_d et τ_d sont identifiés à partir des mesures de GITT. L'identification de ces paramètres est faite en considérant un fort couplage de ces derniers avec la température. Cela est rendu possible en faisant l'ajustement du modèle sur l'ensemble des mesures GITT simultanément, avec les lois de dépendance en température des paramètres étant directement intégrées.

Enfin, les paramètres du modèle de surtension globale de la cellule, dont notamment les paramètres du transfert de charge global et de la diffusion globale de la cellule sont déterminés de manière précise.

La section suivante traite de la séparation de la résistance de diffusion solide de l'électrode graphite à la résistance de diffusion globale déterminée.

3.4 Séparation de la résistance de diffusion solide de l'électrode graphite à la resistance de diffusion globale de la cellule

3.4.1 Rappels sur le modèle de courant de charge à la limite de la RDLM

A titre de rappel, le courant de charge de la cellule à la limite de la RDLM se définit à partir du modèle de l'électrode graphite correspondant à l'équation suivante :

$$OCP_{NE} - V_{ct,NE} - V_{sei} - V_{sd,NE} = 0, \quad (3.3)$$

où :

- $OCP_{NE} = f(SoC)$;
- $V_{ct,NE} + V_{sei} = \beta_1 \times V_{ct} = \beta_1 \times \frac{2RT}{F} \sinh^{-1} \left(\frac{I_{lim_RDLM}}{2I_0} \right)$;
- $V_{sd,NE} = R_{sd,NE} \times I_{lim_RDLM} = \beta_2 \times R_d \times I_{lim_RDLM}$.

En remplaçant les relations ci-dessus dans l'équation (3.3), on obtient l'expression analytique permettant de calculer le courant I_{lim_RDLM} à différents points de fonctionnement de la cellule (Éq. (3.4)).

$$OCP_{NE}(SoC) - \beta_1 \times \frac{2RT}{F} \sinh^{-1} \left(\frac{I_{lim_RDLM}}{2I_0(T)} \right) - \beta_2 \times R_d(T) \times I_{lim_RDLM} = 0 \quad (3.4)$$

Le calcul du courant I_{lim_RDLM} à partir de l'équation (3.4) repose essentiellement sur la détermination des termes ci-après : OCP_{NE} , I_0 , R_d , β_1 et β_2 .

Le terme OCP_{NE} a été déterminé dans la section 3.2. Pour rappel, le principe de la méthode consiste à identifier les paramètres de conception des électrodes de la cellule, inclus dans un modèle d'OCV à deux électrodes, en combinant la courbe moyenne de pOCV mesuré avec les courbes moyennes d'OCP de référence des électrodes (Figure 3.18a).

Comme schématisé sur la figure 3.18b, un modèle de surtension globale de la cellule a été utilisé pour extraire les paramètres I_0 et R_d de mesures d'EIS et de GITT de la cellule (cf. section 3.3).

La valeur du coefficient β_1 est approximée à 1 grâce à l'hypothèse simplificatrice consistant à négliger la contribution du transfert de charge de l'électrode positive (LFP) devant les contributions du transfert de charge de l'électrode graphite et de la SEI (Figure 3.18c).

Enfin, le coefficient β_2 s'obtient de manière empirique à l'aide de la procédure qui est rappelée et mise en œuvre dans la sous-section suivante.

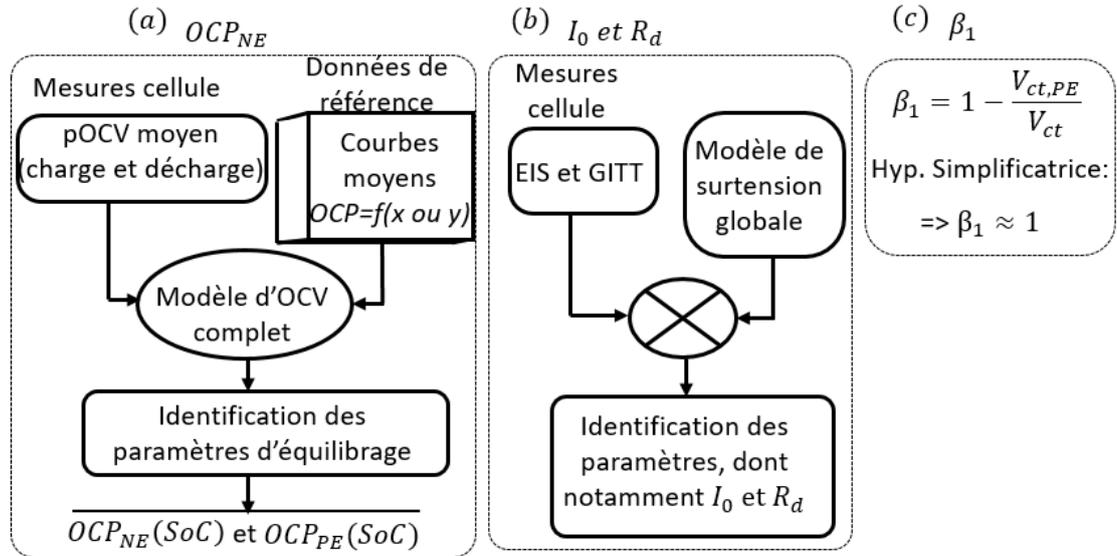


FIGURE 3.18 – Procédure de détermination de : (a) OCP_{NE} par séparation des OCP des électrodes, (b) I_0 et R_d à l'aide du modèle de surtension globale de la cellule et (c) β_1 en négligeant la contribution du transfert de charge à l'électrode LFP.

3.4.2 Tests d'identification de la contribution de la diffusion solide de l'électrode graphite

Pour rappel, le coefficient β_2 détermine la contribution de la diffusion solide de l'électrode graphite $R_{sd,NE}$ dans la résistance de diffusion globale R_d . La valeur de β_2 est définie dans l'intervalle $[0:1]$. L'identification de β_2 est faite expérimentalement en recherchant la plus petite valeur comprise dans l'intervalle $[0:1]$ et dont le courant I_{lim_RDLM} n'entraîne pas la RDLM.

Comme rappelé sur la figure 3.19, la recherche de β_2 est faite empiriquement dans l'intervalle $[0:1]$. Cela veut dire que, dans un premier temps, on charge la cellule avec un courant I_{lim_RDLM} correspondant à β_2 égal à 0. Si cette charge entraîne la RDLM, la charge sera réalisée avec un courant I_{lim_RDLM} , (plus petit), correspondant à β_2 égal à 0,1. Si cette dernière entraîne la RDLM, la charge sera faite avec un courant I_{lim_RDLM} correspondant à un β_2 encore plus élevé jusqu'à ce que valeur minimale recherchée soit identifiée.

Le courant I_{lim_RDLM} dépend du SoC et de la température de la cellule. Ainsi, la réalisation des tests d'identification du coefficient β_2 sur une large plage de SoC nécessiterait un dispositif expérimental complexe pour la prise en compte de ces dépendances. Afin de simplifier la réalisation de ces tests, le choix est fait de travailler sur une courte plage de SoC où l'OCP de l'électrode graphite est quasi constant. Ainsi, la variation du courant I_{lim_RDLM} par rapport à la température et au SoC peut être négligée et, par

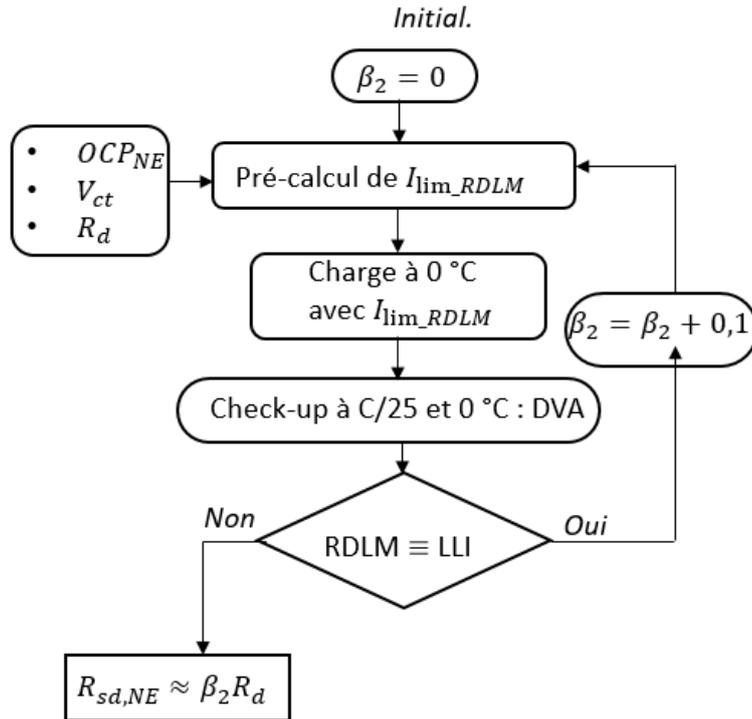


FIGURE 3.19 – Synthèse de la procédure expérimentale pour identifier le coefficient β_2 .

conséquent, on peut travailler à courant I_{lim_RDLM} constant. La figure 3.20 montre la plage de SoC choisie. L'OCP de l'électrode graphite qui y correspond est quasiment égal à 0,12 V *vs.* Li^+/Li (figure 3.20).

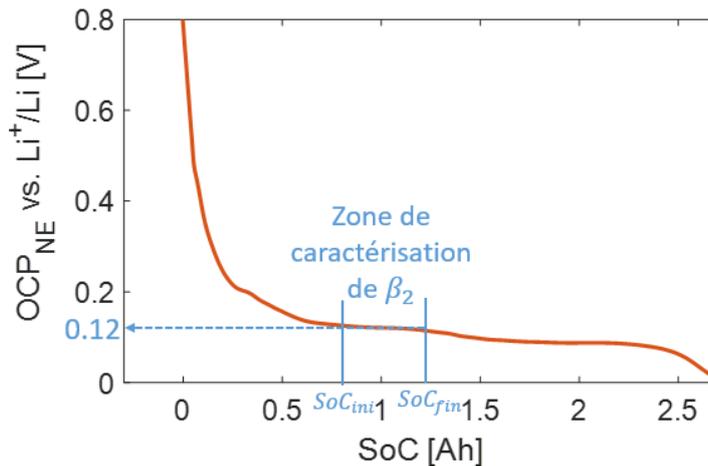


FIGURE 3.20 – Représentation de la plage de SoC d'identification du coefficient β_2 sur la courbe d'OCP (*vs.* Li^+/Li) de charge de l'électrode graphite.

Par ailleurs, nous avons choisi d'effectuer ces tests à 0 °C étant donné que la RDLM est le mécanisme de dégradation prépondérant qui peut induire la perte du lithium cyclable à cette température [Waldmann 14, Waldmann 18]. De plus, d'autres mécanismes indésirables pouvant induire la perte du lithium cyclable, comme par exemple la croissance de la SEI [Broussely 01, Broussely 05] ou la dissolution du fer de l'électrode LFP [Koltypin 07, Li 17], sont négligeables à cette température [Waldmann 14].

Le protocole expérimental appliqué est schématisé sur la figure 3.21. Le courant de charge est appliqué de SoC_{ini} à SoC_{fin} . Une décharge à 1 A est réalisée ultérieurement pour remettre l'état de charge de la cellule à SoC_{ini} . Des phases de pause d'une heure sont insérées entre les étapes de charge et de décharge. Les différentes opérations ont été répétées 22 fois dans l'éventualité d'avoir une quantité de RDLM détectable.

Avant et après l'application de ce protocole, la cellule a été chargée (à C/25) et déchargée (à C/25) à la température du test (0 °C) afin de réaliser le diagnostic de la RDLM à l'aide de la DVA. Pour rappel, en cas d'une présence de perte de matière active, cette dernière sera attribuée à une délamination de la matière active à l'électrode graphite, car une telle conséquence de la RDLM n'est susceptible de survenir qu'à long terme en cas d'entraînement d'une SEI résultant de lithium mort et obstruant les sites actifs du graphite [Legrand 14, Yang 17].

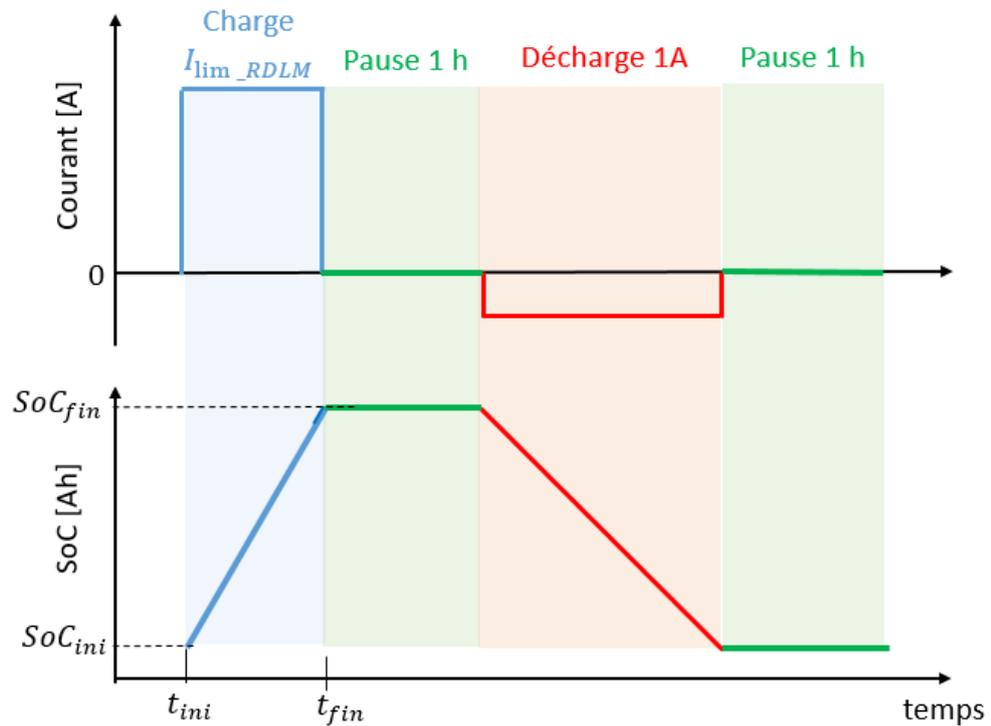


FIGURE 3.21 – Schématisation du protocole des tests permettant d'identifier β_2 .

3.4.3 Résultats des tests d'identification de la contribution de la diffusion solide de l'électrode graphite

Le protocole décrit précédemment a été appliqué en considérant β_2 égal à 0 dans un premier temps et 0,1 ensuite. Nous nous sommes limités à β_2 égal à 0,1, car il a été trouvé qu'en travaillant avec la valeur de 0, la charge a entraîné la RDLM tandis qu'avec la valeur 0,1, la charge n'a pas entraîné la RDLM.

Les résultats obtenus avec les deux valeurs de β_2 susmentionnées sont présentés et discutés en détails dans les paragraphes suivants. Avant cela, il peut être noté que les courants I_{lim_RDLM} appliqués durant ces tests correspondaient respectivement à 6,5 A ($\sim 3 C$) pour $\beta_2 = 0$ et 5 A ($\sim 2 C$) pour $\beta_2 = 0,1$.

3.4.2.1 Avec le coefficient β_2 égal à 0

En travaillant avec β_2 égal à 0, au regard du modèle de courant I_{lim_RDLM} (Éq. (3.4)), il revient à considérer que la contribution de la diffusion solide de l'électrode graphite est nulle et que la diffusion solide de la cellule est celle de l'électrode LFP. Dans cette configuration, la RDLM a été détectée.

La figure 3.22 (au-dessus) montre les profils de la tension différentielle obtenus avant et après le test de recharge avec cette valeur de β_2 . Les différents profils de tension différentielle ne montrent qu'un seul pic du fait que sur les profils de pOCV correspondant

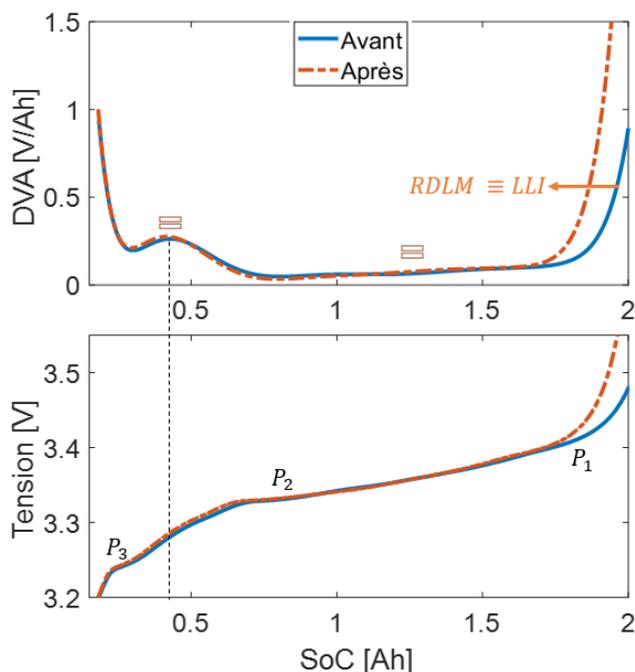


FIGURE 3.22 – Profils de tension différentielle à C/25 et 0 °C obtenus avant et après charge à β_2 égal à 0 et profils de tension correspondant.

(figure 3.22 en-dessous), les trois plateaux de transition de l'électrode graphite ne sont pas tous clairement visibles à 0 °C. Seuls les plateaux P_3 et P_2 sont clairement visibles. Ainsi donc, la transition entre les deux plateaux correspond au seul pic visible sur les deux profils de tension incrémentale.

En comparant les deux profils de tension incrémentale, il peut être remarqué que : (i) la remontée de la courbe vers les hauts SoC ($>1,5 Ah$) survient plus tôt avec le profil obtenu après le test de charge et (ii) les deux profils sont identiques sur la plage de SoC restante ($\leq 1,5 Ah$). Par conséquent, il peut être noté qu'il y a eu perte de lithium cyclables et donc, la RDLM a eu lieu durant le test de charge avec la valeur de β_2 considérée. La RDLM survenue a été estimée à environ 4 % de perte du lithium cyclable ou de capacité de la cellule.

Il peut donc être conclu que la valeur β_2 considérée (zéro) n'est donc pas la bonne pour estimer la part de la diffusion solide de l'électrode graphite dans la résistance de diffusion globale de la cellule (R_d).

3.4.2.2 Avec le coefficient β_2 égal à 0,1

En travaillant avec β_2 égal à 0,1, au regard du modèle de courant I_{lim_RDLM} , il revient à considérer que la contribution de la diffusion solide de l'électrode graphite représente 10 % de la diffusion globale de la cellule. Dans cette configuration, la RDLM n'a pas été détectée.

La figure 3.23 (au-dessus) montre les profils de la tension différentielle (DVA) obtenus avant et après le test de recharge avec β_2 égal à 0,1. Il peut être remarqué que les deux profils sont identiques, ce qui veut dire qu'il n'y a pas eu perte du lithium cyclable. Ainsi il peut donc être conclu qu'il n'y a pas eu survenance de la RDLM durant le test de charge avec la valeur de β_2 considérée.

Il peut donc être conclu que, pour la cellule étudiée, la valeur de β_2 permettant d'estimer la part de la diffusion solide de l'électrode graphite devrait plutôt particulièrement être identifiée dans le petit intervalle $]0 : 0,1]$ au lieu du grand intervalle $[0 : 0,1]$ défini initialement. Nous avons donc fait le choix d'estimer la contribution de diffusion solide de l'électrode graphite en considérant β_2 égal à 0,1 (Éq. (3.5)) afin d'éventuellement préserver une marge adéquate par rapport aux diverses sources d'incertitude de la méthode. Pour rappel, avec la valeur de β_2 considérée, ça signifie que la résistance de diffusion solide de l'électrode graphite contribue à environ 10 % de la résistance de diffusion globale de la cellule A123Systems.

La faible contribution de l'électrode graphite dans la résistance de diffusion globale fait écho aux résultats obtenus par Illig et *al.* [Illig 13] sur une cellule LFP/graphite où la contribution de diffusion solide du graphite était très faible face à celle du LFP. De plus, il est souvent mentionné que la limitation de la diffusion solide est intrinsèquement très marquée dans le LFP à cause de sa structure en dimension 1D [Park 10, Come 12]. Ainsi,

il est donc probable que la résistance de diffusion globale de la cellule A123Systems soit majoritairement dominée par la contribution de l'électrode LFP.

$$\begin{aligned}
 R_{sd,NE}(T) &= \beta_2 R_d(T) \\
 &\simeq 0,1 R_d(T)
 \end{aligned}
 \tag{3.5}$$

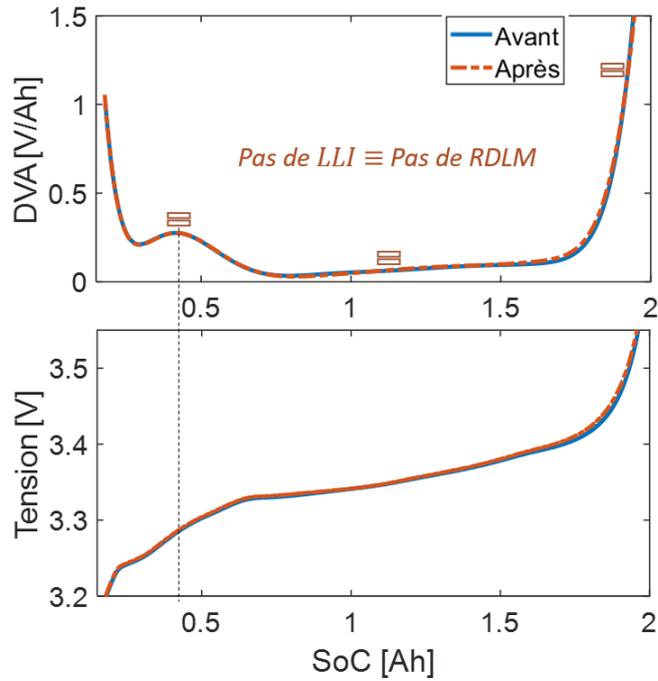


FIGURE 3.23 – Profils de la tension différentielle à C/25 et 0 °C obtenus avant et après charge à β_2 égal à 0,1 et profils de tension correspondant.

3.5 Prédiction des courants des cellules A123Systems à la limite de la RDLM

3.5.1 Qualité des courants limites prédits

Les différents paramètres du modèle de courant I_{lim_RDLM} (cf. Éq. (3.4)) étant déterminés, le courant I_{lim_RDLM} peut être calculé à différents points de fonctionnement de la batterie.

La figure 3.24 montre les courants I_{lim_RDLM} isothermes calculés à 0 °C, 15 °C et 25 °C ainsi que le courant de la charge standard du fabricant. À des SoC inférieurs à 10%, les courants I_{lim_RDLM} ne sont pas pris en compte et représentés, car l'incertitude sur I_{lim_RDLM} est considérée trop importante dans cette zone. Cette incertitude provient du fait de la non-prise en compte de dépendances en SoC du transfert charge et de la diffusion solide, essentiellement dans le modèle de surtension globale et éventuellement dans le modèle de courant limite.

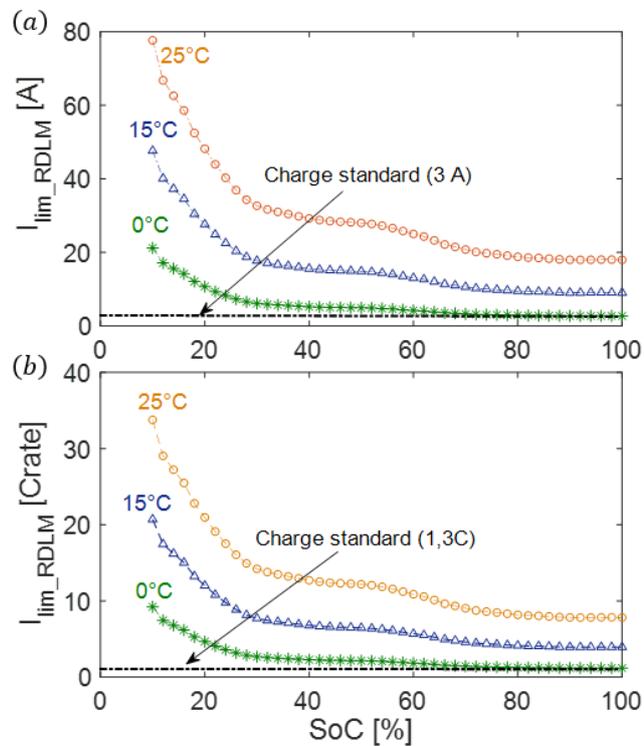


FIGURE 3.24 – Courant calculés des cellules A123Systems à la limite de la RDLM à 0 °C, 15 °C et 25 °C et courant de la charge standard : (a) en Ampère et (b) en Crate.

À partir de la figure 3.24, il peut être noté que les courants limites prédits par le modèle (i) décroissent avec l'élévation du SoC et (ii) croissent avec l'élévation de la température. De plus, les courants limites prédits sont plus élevés que le courant de la

3.5 Prédiction des courants des cellules A123Systems à la limite de la RDLM

charge standard du fabricant (3 A = 1,3C), sauf pour la courbe à 0 °C, où les deux courants deviennent comparables à partir de 70% de *SoC*. Dans la pratique, au cours d'une charge initialement à 0 °C avec I_{lim_RDLM} , on s'attend à avoir un courant plus élevé que le courant de la charge standard sur toute la plage de *SoC* grâce à l'échauffement de la batterie.

D'une manière particulière, les niveaux de courant I_{lim_RDLM} prédits à 25 °C suggèrent que la mise en application de ces courants pourrait être limitée par l'élévation de la température pour des recharges à des températures initialement élevées. Pour appréhender cela, il faudrait un modèle thermique permettant d'estimer un courant limite relatif à une température maximale. Cet aspect est au-delà du cadre de la présente étude, car ici nous travaillons avec des températures initiales inférieures à 25 °C.

D'une manière générale, au vu des niveaux de courants prédits par le modèle, la tension limite de charge de la batterie apparaît comme une contrainte majeure à prendre en compte pour la mise en application de ces courants. Cet aspect est abordé dans la sous-section suivante.

3.5.2 Prise en compte de la limitation par la tension maximale de charge en vue de la validation des courants limites prédits

Généralement, les batteries Li-ion sont chargées de manière à ne pas dépasser la tension $V_{cell,max}$. D'après les réf. [Keil 15, Keil 16], la tension $V_{cell,max}$ vise entre autres à éviter la réaction d'oxydation de l'électrolyte au niveau de l'électrode positive. Cette réaction survient lorsque le potentiel l'électrode positive fonctionne à un potentiel supérieur à 4,5 V *vs. Li⁺/Li* pour la plupart des électrolytes des batteries Li-ion [Arora 98]. La présence d'une telle réaction se traduirait par une augmentation de la résistance R_s .

Pour valider les courants I_{lim_RDLM} prédits, il serait nécessaire de définir une valeur appropriée de $V_{cell,max}$. Pour cela, nous nous proposons de définir un courant limite relatif à $V_{cell,max}$ ($I_{lim_V_{cell,max}}$), lequel est calculé en utilisant le modèle électrique global en statique (voir relation (3.6)).

$$V_{cell,max} = OCP_{PE}(SoC) - OCP_{NE}(SoC) + (R_d(T) + R_s(T)) \times I_{lim_V_{cell,max}} + \frac{2RT}{F} \sinh^{-1} \left(\frac{I_{lim_V_{cell,max}}}{2I_0(T)} \right) \quad (3.6)$$

Le courant $I_{lim_V_{cell,max}}$ est comparé au courant I_{lim_RDLM} ci-dessous (Fig. 3.25), avec les trois valeurs de $V_{cell,max}$ ci-après : 3,6V, 3,9 V et 4,2 V. Le choix de 3,6 V est fait par rapport à la spécification du fabricant et celui de 4,2 V est fait par rapport aux réf. [Srinivasan 06, Come 12, PowerStream 19]. Pour information, dans [Srinivasan 06, Come 12], il est montré qu'une électrode LiFePO₄ peut être sollicitée jusqu'à 4,2 V *vs. Li⁺/Li* et dans [PowerStream 19], il est mentionné qu'une cellule LiFePO₄/graphite a une tolérance de charge jusqu'à 4,2 V.

Les différents courants $I_{lim_V_{cell,max}}$ calculés à 20 °C (à partir de l'Éq. (3.6)) ainsi que le courant I_{lim_RDLM} à la même température sont présentés sur la figure 3.25. Il peut être constaté qu'avec une tension $V_{cell,max}$ égale à 3,6 V, le courant $I_{lim_V_{cell,max}}$ est en dessous du courant I_{lim_RDLM} sur toute la plage de SoC , ce qui théoriquement veut dire que le courant I_{lim_RDLM} ne pourra donc pas être appliqué du fait que la tension $V_{cell,max}$ est limitant. En considérant $V_{cell,max}$ égal à 3,9 V, le courant I_{lim_RDLM} n'est pas applicable à des SoC inférieurs à 35% contrairement à des SoC compris entre à 35% jusqu'à 97%. Avec une tension $V_{cell,max}$ égale à 4,2 V, le courant I_{lim_RDLM} est applicable à des SoC supérieurs 20%.

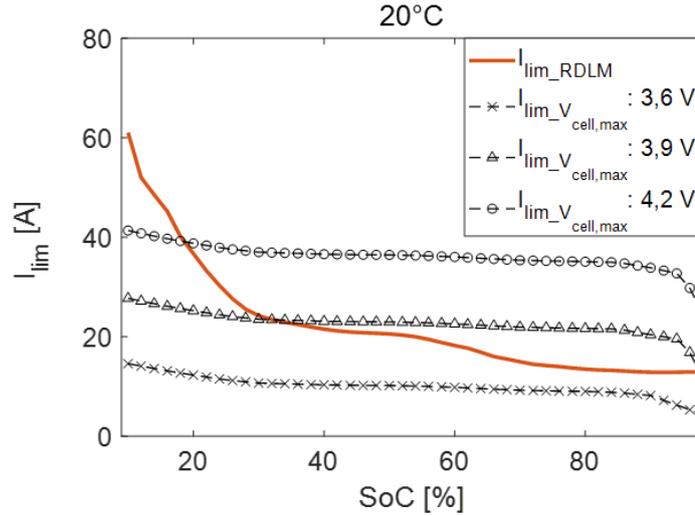


FIGURE 3.25 – Simulations des courants I_{lim_RDLM} et $I_{lim_V_{cell,max}}$ à 20 °C. Le courant $I_{lim_V_{cell,max}}$ est calculé avec les trois valeurs de $V_{cell,max}$ suivantes : 3,6 V, 3,9 V et 4,2 V.

Pour valider expérimentalement les courants I_{lim_RDLM} , nous avons retenu la tension limite de charge de 3,9 V. La table 3.6 présente les plages de SoC où le courant I_{lim_RDLM} est théoriquement applicable sans dépasser cette tension limite pour différentes températures.

TABLE 3.6 – Plages de SoC où le courant I_{lim_RDLM} est théoriquement applicable sans dépasser la tension limite de charge de 3,9 V pour différentes températures

Température [°C]	Plage de SoC en % d'application de I_{lim_RDLM}
0	15-100
10	22-99
20	36-98
30	70-96
≥ 32	<i>Non applicable : Pas de RDLM</i>

3.5 Prédiction des courants des cellules A123Systems à la limite de la RDLM

Il peut être noté que la plage de SoC où le courant I_{lim_RDLM} est théoriquement applicable est réduite au fur et à mesure que la température augmente. À des températures supérieures ou égales à 32 °C , le courant I_{lim_RDLM} n'est pas applicable. Autrement dit, le modèle proposé prédit qu'il ne peut pas y avoir de RDLM si la cellule est initialement à au moins 32 °C et tant qu'une tension limite de charge de 3.9 V est respectée. La figure 3.26 montre la délimitation entre la zone où la RDLM est limitante et la zone où la tension maximale charge est limitante.

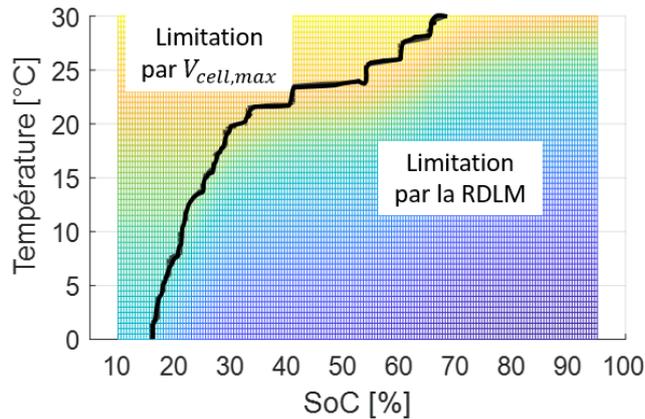


FIGURE 3.26 – Délimitation de zones de fonctionnement où la RDLM et la tension maximale charge sont respectivement limitantes.

Comme montré sur la figure 3.27, le courant I_{lim_RDLM} est écrêté à sa valeur d'intersection avec le courant $I_{lim_V_{cell,max}}$ dans la plage de SoC où la tension maximale de charge est limitante. La cartographie du courant limite, (en fonction de SoC et T), qui en découle est représentée sur la figure 3.28.

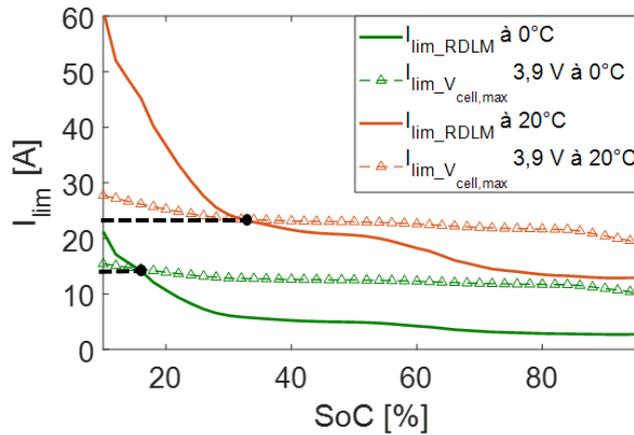


FIGURE 3.27 – Écrêtage du courant limite dans la plage de SoC où la tension maximale de charge limite la charge rapide.

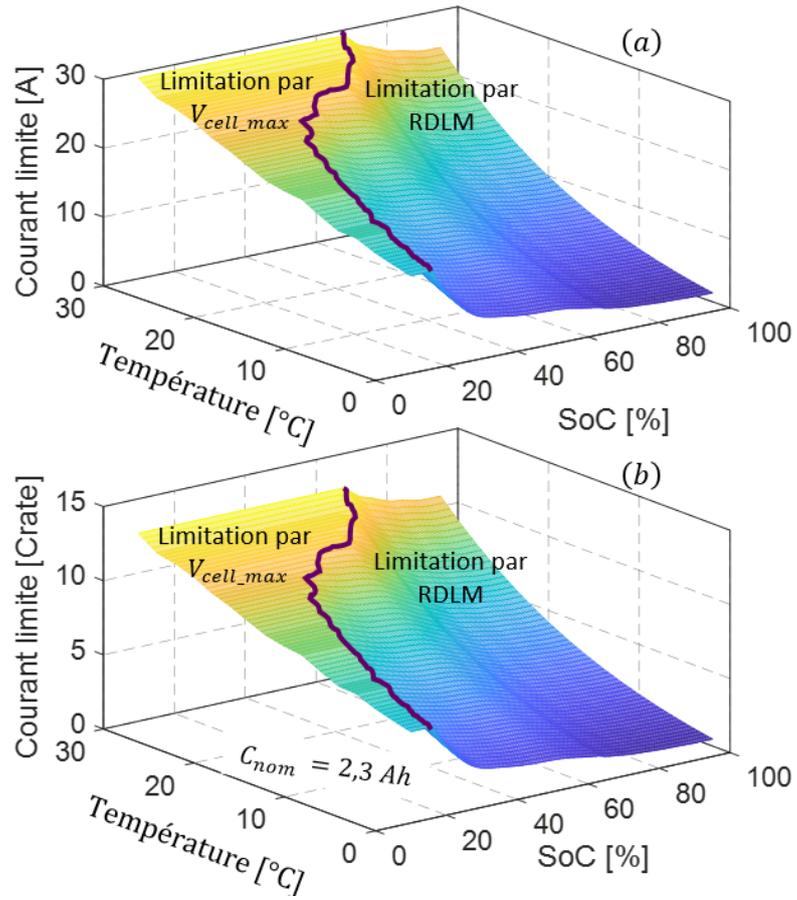


FIGURE 3.28 – Cartographie du courant limite de la RDLM, en Ampère (a) et en C_{rate} (b), prenant en compte la contrainte liée à tension limite de charge.

3.6 Conclusion

À l'aide d'un modèle électrique décrivant le comportement macroscopique de l'électrode graphite, les courants opératoires d'une cellule cylindrique $\text{LiFePO}_4/\text{graphite}$ à la limite de la RDLM ont été prédits. Le modèle comprend le potentiel d'équilibre de l'électrode graphite, sa surtension de transfert de charge, sa surtension de diffusion solide et la surtension de la SEI. Des méthodes non invasives de la cellule ont été mises en œuvre pour séparer ces grandeurs à la tension de la cellule. Ces méthodes ont fait appel à une triple identification des paramètres.

La première identification a permis de séparer les potentiels d'équilibre de l'électrode LiFePO_4 et de l'électrode graphite grâce à un modèle d'OCV à deux électrodes incluant les paramètres de conception de chaque électrode. Ces paramètres ont été identifiés en combinant les mesures de tension de la cellule de charge (à C/25) et de décharge (à C/25) avec les données de référence de chaque électrode (courbes des OCP de deux électrodes en fonction de leurs taux de lithiation respectifs).

Il est montré que la méthode proposée donne une bonne estimation des paramètres de conception des électrodes. En particulier, la capacité de l'électrode graphite est estimée à environ 4 % d'écart par rapport à la valeur théorique. Pour l'électrode LiFePO_4 , il est estimé que la méthode n'apporte pas plus de précision sur l'estimation de sa capacité à cause de la caractéristique intrinsèque (courbe d'OCP majoritairement plate). On s'attend à une meilleure estimation pour les électrodes positives ayant des courbes de potentiel d'équilibre moins plates que celle du LiFePO_4 .

La seconde identification a permis de déterminer les paramètres du modèle de surtension globale de la cellule, lequel a été proposé et utilisé pour séparer les contributions de la SEI, de transfert de charge et de la diffusion solide de l'électrode graphite. Avec ce modèle global, le transfert de charge global d'une cellule Li-ion a été modélisé par la loi de Butler-Volmer et la diffusion globale d'une cellule Li-ion a été modélisée par une impédance de diffusion limitée.

La résistance dite série a été déterminée à partir de mesures de caractérisation EIS. Les paramètres de transfert de charge global (courant d'échange global), d'impédance de diffusion globale (résistance de diffusion globale et sa constante de temps) et la constante de temps dite de double couche électrique globale ont été identifiés à partir de mesures issues de caractérisation GITT. L'identification de ces paramètres est faite en considérant un fort couplage de ces derniers avec la température. Cela est rendu possible en faisant l'ajustement du modèle sur l'ensemble des mesures GITT simultanément, avec les lois de dépendance en température des paramètres étant directement intégrées. La comparaison entre simulations et mesures a montré que la méthode d'identification développée aboutit à une détermination précise des paramètres. Une erreur maximale d'environ 7% a été notée sur la surtension globale de la cellule.

Les contributions de SEI et transfert de l'électrode graphite ont été obtenues à l'aide d'une hypothèse simplificatrice consistant à attribuer le transfert de charge global de l'ensemble de la cellule à ces contributions.

Par ailleurs, la troisième identification a permis de séparer la contribution de la diffusion solide de l'électrode graphite à la diffusion globale de la cellule. Cela a été fait avec la méthode expérimentale proposée, laquelle a consisté à réaliser différents tests de charge de la cellule. Il a été estimé que cette contribution représente 10 % de la diffusion globale de la cellule. Les résultats obtenus font écho à ceux obtenus par Illig et *al.* [Illig 13] sur une cellule cylindrique $\text{LiFePO}_4/\text{graphite}$ où (i) la contribution de diffusion du LiFePO_4 dominait celle du graphite et (ii) les contributions de SEI et transfert du graphite dominaient celle de transfert de charge du LiFePO_4 .

On notera que la méthode développée pourra être appliquée à d'autres types de batteries Li-ion voire généralisée à tout accumulateur basé sur le principe d'intercalation. Les valeurs des coefficients β_1 et β_2 seront bien entendu différentes, mais pourront être estimées à partir de la méthodologie proposée.

Grâce à la détermination de différentes contributions de l'électrode graphite, les courants de charge de la cellule à la limite de la réaction de dépôt de lithium métal sont prédits. Les courants limites prédits par le modèle dépendent de la température et de l'état de charge de la cellule. Il est constaté que les courants limites prédits sont globalement plus élevés que le courant de la charge standard. Par ailleurs, les différentes conditions d'applicabilité de ces courants ont été étudiées en tenant compte de la limitation par la tension maximale de la cellule. Des conditions de charge rapide limitées par la RDLM et la tension maximale de charge ont été respectivement identifiées et, ensuite, un profil du courant limite de charge prenant en compte ces deux limitations a été proposé.

Le prochain chapitre traite de la validation expérimentale de ce courant tout en se mettant le plus possible dans des conditions de limitation par la réaction de dépôt de lithium métal.

4 Validation expérimentale

Le présent chapitre termine cette étude par la mise en œuvre expérimentale et évaluation du courant limite obtenu du chapitre précédent. Derrière cela, trois principaux objectifs sont poursuivis. Ces objectifs consistent à : (i) vérifier que différentes charges avec le courant limite prédit n'entraînent pas la RDLM, (ii) valider que le courant limite prédit permet de charger la batterie à la limite ou très proches de la limite « réelle » de déclenchement de la RDLM et (iii) évaluer les conséquences à long terme qui adviendraient en rechargeant constamment la batterie avec le courant limite prédit.

Le premier objectif amène à appliquer et évaluer le courant limite prédit dans différentes plages de fonctionnement de la cellule. Le second objectif conduit à étudier la charge à courant limite prédit relativement aux différentes charges à des courants plus grands que le courant limite prédit. Enfin, le troisième objectif appelle à comparer le cyclage avec la charge à courant limite et celui avec la charge à 1C.

Par ailleurs, pour les différentes charges réalisées dans ce chapitre, la vérification de la RDLM est basée sur l'identification d'une perte de lithium cyclable à l'aide de la technique de diagnostic non invasif des batteries Li-ion appelée ICA (« *Incremental Capacity Analysis* ») [Ecker 17, Legrand 14, Petzl 15].

4.1 Description expérimentale

4.1.1 Dispositif expérimental de validation des courants limites

Étant donné que le courant limite est fonction du *SoC* et de la température la batterie (figure. 3.28), il a été nécessaire de recourir à un dispositif expérimental de mise en application appropriée de ce courant. Pour cela, un dispositif permettant de faire du temps réel a été développé et mis au point.

La photo du dispositif expérimental est montrée sur la figure 4.1. Ce dispositif est principalement constitué (i) d'une carte de contrôle dSPACE, (ii) d'une alimentation de puissance asservie en courant, (iii) d'un conditionneur de signal de température de la cellule, (iv) d'un ordinateur de suivi et contrôle et (v) d'une enceinte thermique dans laquelle est placée la cellule. En plus de ces appareils, il y a également un voltmètre de précision et un oscilloscope, lesquels ont permis de réaliser la calibration du dispositif et un suivi complémentaire de différentes grandeurs (courants et tensions).

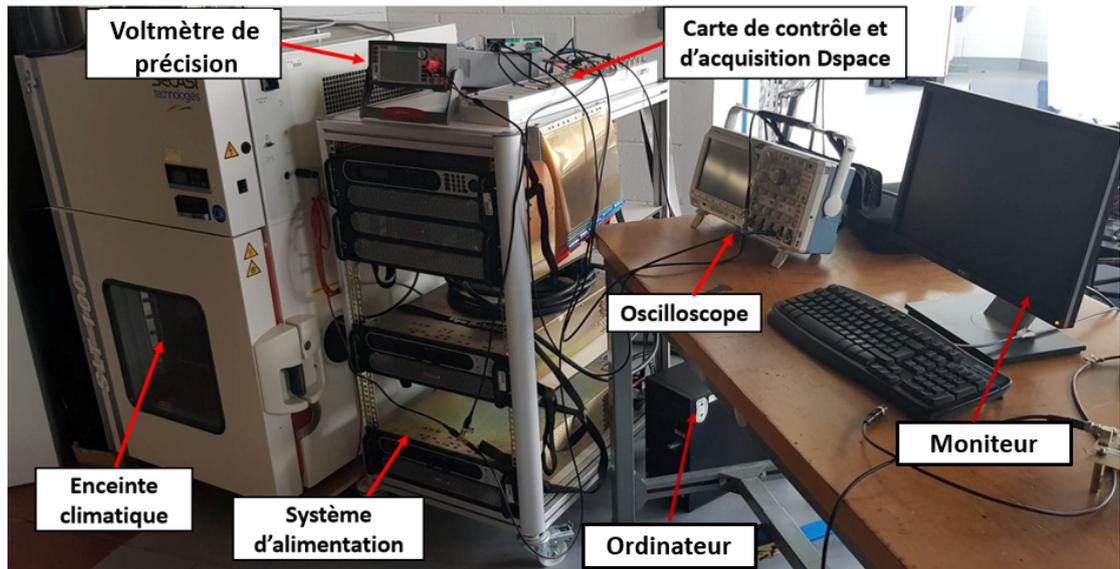


FIGURE 4.1 – Photo du dispositif expérimental des tests à l'aide de dSPACE.

Le schéma synoptique simplifié du dispositif expérimental est présenté sur la figure 4.2. Ce schéma est subdivisé en deux principaux blocs. Le bloc du dessus illustre la partie physique « *Hardware* » du dispositif. Ce bloc comprend les différents appareils susmentionnés. Le bloc du dessous représente le script « *Software* » implémenté sur Simulink/Matlab. Sa vue complète, telle qu'implémentée sur Simulink/Matlab, est montrée sur la figure 4.3. Il comprend entre autres un sous-bloc de calcul du *SoC* par comptage coulométrique (cf. Éq. (1.2)) et un autre de calcul du courant de charge, en

fonction du SoC et de la température (de surface) de la cellule, à l'aide de « *lookup table* ».

Comme représenté de manière simplifiée sur la figure 4.2, le SoC et la température de la cellule de l'instant k sont utilisés pour calculer la consigne du courant à l'instant $k + 1$. La consigne du courant I_{k+1} obtenue à la sortie du *lookup table* est injectée à l'alimentation asservie en courant via la carte dSPACE.

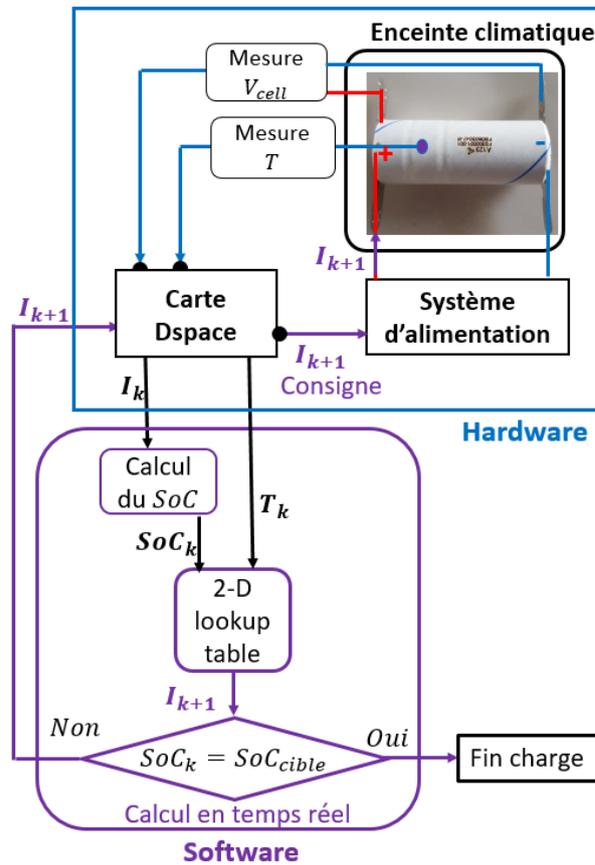


FIGURE 4.2 – Schéma synoptique simplifié du dispositif expérimental.

4.1.2 Conditions et objets des tests

La table 4.1 résume les conditions et objectifs de différents tests réalisés. La plupart de ces tests ont été réalisés en plaçant la cellule dans une enceinte climatique maintenue à 0 °C, sauf pour un seul test qui a été réalisé à 20 °C (Table 4.1). Les différentes conditions ont été choisies de manière à réaliser les charges dans la zone de SoC et de

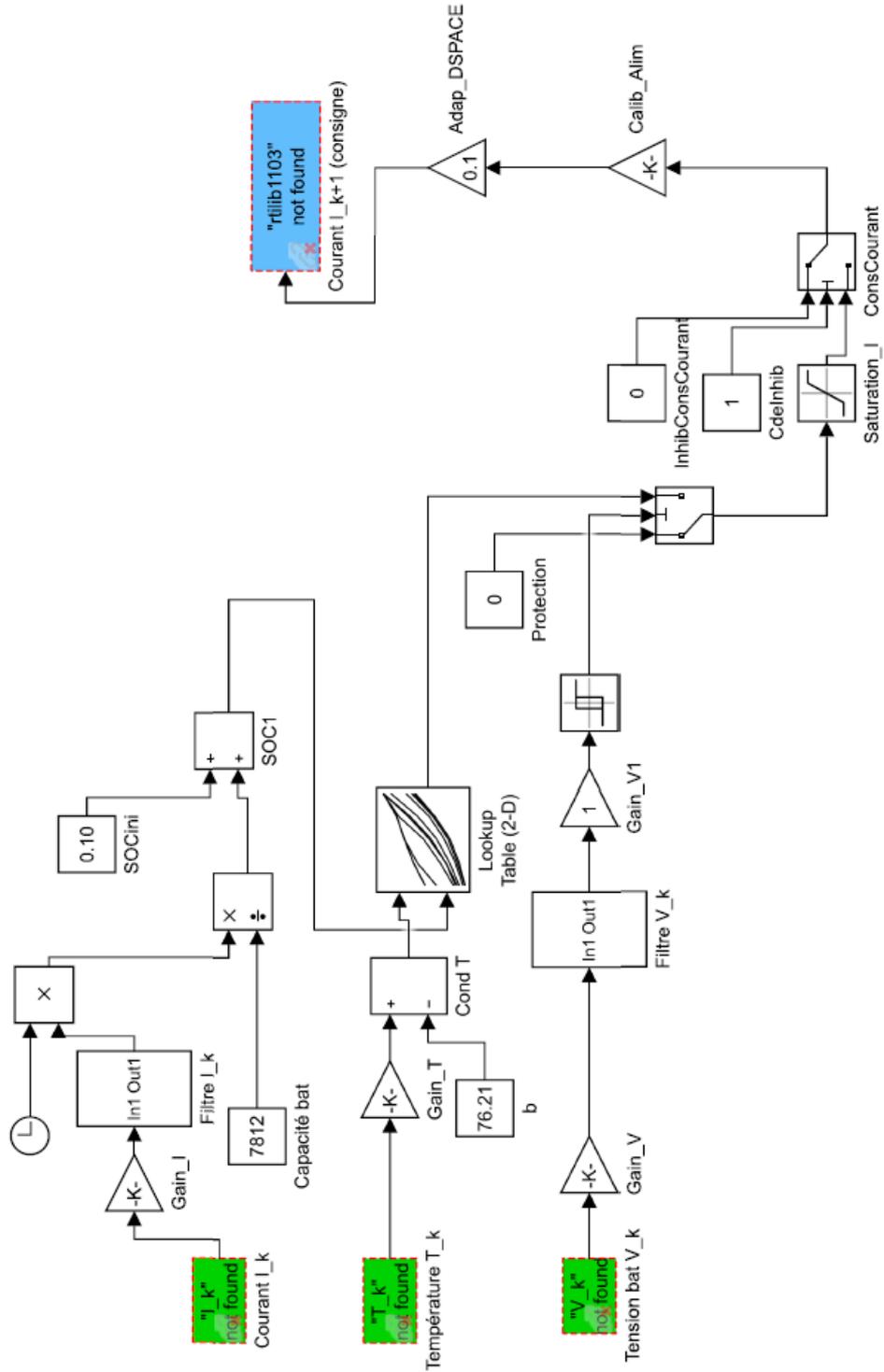


FIGURE 4.3 – « Software » ou schéma synoptique de contrôle de charge implémenté sur Simulink/Matlab.

température où la RDLM est limitante. Pour appréhender cela, les profils du courant de différentes charges réalisées sont ultérieurement représentés sur la cartographie 3D du courant limite dans la section 4.2.

Suivant les objectifs, les différents tests réalisés sont regroupés en trois catégories ci-après : (i) les essais préliminaires, (ii) les essais d'évaluation du modèle au regard de la "vraie" limite de la RDLM et (iii) les essais d'évaluation de l'impact des courants I_{lim} à long terme.

TABLE 4.1 – Conditions et objets de différentes tests réalisés.

Courant appliqué	SoC_{ini} et T_{ini}	Type ou objet du test
$I_{lim}(T_{ini}, SoC)$	10 % et 0 °C	Essais préliminaires
$I_{lim}(T, SoC)$	10 % et 0 °C	
$I_{lim}(T, SoC)$	20 % et 0 °C	
$I_{lim}(T, SoC)$	60 % et 20 °C	
$I_{lim}(T, SoC)$	10 % et 0 °C	Évaluation du modèle par rapport à la "vraie" limite de la RDLM
$1,1 \times I_{lim}(T, SoC)$	10 % et 0 °C	
$1,2 \times I_{lim}(T, SoC)$	10 % et 0 °C	
Cyclage à $I_{lim}(T, SoC)$	10 % et 0 °C	Évaluation de l'impact de I_{lim} à long terme
Cyclage à 1C (2,3 A)	10 % et 0 °C	

Comme résumé sur la table 4.1, les différents essais préliminaires ont consisté à ce qui suit :

- une charge à T_{ini} égal à 0 °C et SoC_{ini} égal à 10 %, avec I_{lim} variant uniquement en fonction du SoC ;
- une charge à T_{ini} égal à 0 °C et SoC_{ini} égal à 10 %, avec I_{lim} variant avec le SoC et la température de la cellule;
- une charge à T_{ini} égal à 0 °C et SoC_{ini} égal à 20 %, avec I_{lim} variant avec le SoC et la température de la cellule;
- une charge à T_{ini} égal à 20 °C et SoC_{ini} 60 %, avec I_{lim} variant avec le SoC et la température de la cellule.

L'étude d'évaluation de la proximité des courants limites prédits vis-à-vis de la « vraie » limite de déclenchement de la RDLM de la cellule consistent à comparer les conditions de charge ci-après :

- une charge à T_{ini} égal à 0 °C et SoC_{ini} égal à 10 %, avec $I_{lim}(SoC, T)$;
- une charge à T_{ini} égal à 0 °C et SoC_{ini} égal à 10 %, avec $I_{lim}(SoC, T)$ pondéré d'un facteur 1,1;
- une charge à T_{ini} égal à 0 °C et SoC_{ini} égal à 10 %, avec $I_{lim}(SoC, T)$ pondéré d'un facteur 1,2.

4 Validation expérimentale

Avec ces tests, on s'attend à avoir la RDLM dans des conditions de charge où le courant est supérieur à I_{lim} si les prédictions sont justes.

Sans mention spécifique, pour les deux premières catégories de tests, les conditions d'arrêt d'une charge correspondent à 90 % SoC de la cellule ($SoC_{cible}=90\%$) ou à 4 V de tension maximale de la cellule. La tension limite de charge a été fixée à 4 V, au lieu de 3,9 V, pour éviter que le bruit de mesure conduise à un arrêt anticipé d'une charge.

Par ailleurs, pour évaluer l'impact à long terme des courants limites prédits, les deux cyclages ci-après ont été réalisés à 0 °C:

- cyclage avec charge à $I_{lim}(SoC, T)$, SoC_{ini} égal à 10 % et $V_{cell,max}$ égal à 3,9 V;
- cyclage avec charge courant continu à 1C, SoC_{ini} égal à 10 % et $V_{cell,max}$ égal à 3,9 V.

Les deux cyclages sont comparés afin d'évaluer si les courants limites prédits peuvent ou non entraîner un vieillissement additionnel de la cellule.

Il est à noter que les deux types de cyclage ont été réalisés sur Bio-Logic. En particulier, le cyclage avec les courants limites prédits a été réalisé en implémentant, sur le « *Software* » de Bio-Logic (EC-Lab), le profil temporel du courant I_{lim} issu de test en temps réel en boucle ouverte. Pour les deux types de cyclage, la tension maximale de charge a été fixée à 3,9 V et celle de la décharge à 2 V. De plus, la remise à SoC a été faite avec une décharge à C/3. Par ailleurs, afin de permettre que les cellules soient à l'équilibre thermodynamique en début d'un cycle de charge, une pause d'une heure a été insérée entre les phases de charge et de décharge pour le cyclage avec la charge à 1C, tandis que pour le cyclage avec la charge à I_{lim} , une pause d'une heure et demie a été insérée entre les phases de charge et de décharge.

4.1.3 Tests de caractérisation « check-up »

Avant et après réalisation chaque charge réalisée à l'aide du dispositif décrit ci-dessus, une caractérisation « *check-up* » de la cellule a été réalisée à 25 °C sur le banc Bio-Logic. Cette caractérisation comprend (i) un test de pOCV à C/25 en charge et décharge entre 2 V et 3,6 V et (ii) un autre d'EIS à C/10 et 10 % (0,22 Ah) de SoC dans la gamme de fréquences allant de 10 kHz à 100 mHz.

Les mesures du test de pOCV ont permis de diagnostiquer une éventuelle occurrence de la RDLM à l'aide de la perte du lithium cyclable. Les mesures d'EIS ont principalement permis de diagnostiquer une éventuelle dégradation de l'électrolyte à l'aide de l'élévation de la résistance R_s . Cette dégradation est susceptible de survenir du fait que les charges décrites ci-dessus ont été réalisées au-delà de la tension limite de charge fixée par le fabricant (>3,6 V).

4.2 Résultats et discussions

4.2.1 Études préliminaires

4.1.2.1 Charge à T_{ini} égal à $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, SoC_{ini} égal à 10% et courant limite variant uniquement en fonction du SoC

À la suite du mis au point du dispositif expérimental, le test initial a consisté à réaliser une charge à T_{ini} égal à $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, SoC_{ini} égal à 10% et en maintenant le courant limite invariant par rapport à l'élévation de la température de la cellule. La figure 4.4.a montre le profil temporel du courant de charge appliqué. Sur la figure 4.4b, Il peut être observé que le courant appliqué reste sur la caractéristique à $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Au début de la charge, essentiellement là où la tension maximale de charge est limitant, le courant admet un petit temps ($\sim 12\text{ s}$) avant de converger vers la consigne.

Dans les présentes conditions, la charge a été particulièrement arrêtée lorsque la tension de la cellule a atteint $3,8\text{ V}$. La durée de la charge a été de $18,3\text{ minutes}$ pour un SoC final (SoC_{fin}) et une température finale (T_{fin}) correspondant respectivement à 90% et à $7,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Table 4.2).

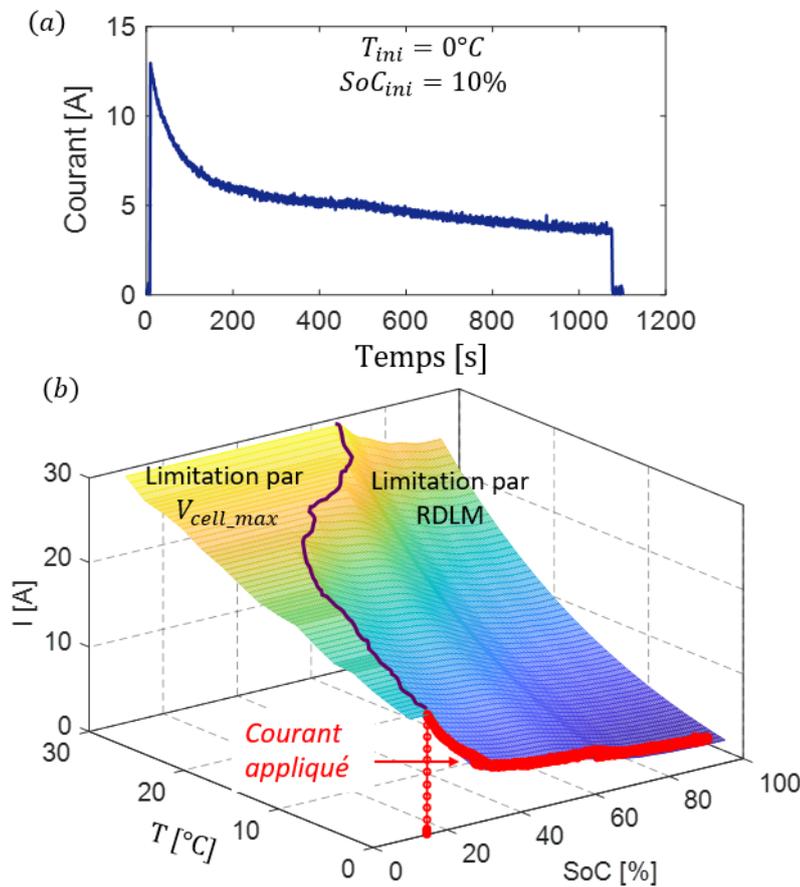


FIGURE 4.4 – (a) Profil temporel du courant de charge appliqué et (b) représentation de ce profil sur la cartographie 3D.

4 Validation expérimentale

D'une manière particulière, avant et après ce test, une simple mesure de capacité à $C/3$ a été réalisée à 25 °C . Aucune perte de capacité de la cellule n'a été notée.

TABLE 4.2 – Charge à T_{ini} égal à 0 °C , SoC_{ini} égal à 10% et courant I_{lim} variant uniquement avec le SoC .

Durée [min]	$SoC_{ini}-SoC_{fin}$ [%]	$T_{ini}-T_{fin}$ [°C]
18,3	10-90,1	0-7,5

4.1.2.2 Charge à T_{ini} égal à 0 °C , SoC_{ini} égal à 10% et courant limite évoluant avec le SoC et la température

La figure 4.5 montre le profil du courant (Figures 4.5a et d) et les réponses de la cellule en température (Figure 4.5b) et tension (Figure 4.5c) obtenues en chargeant une cellule à T_{ini} égal à 0 °C , SoC_{ini} égal à 10% et courant limite évoluant avec le SoC et la température de la cellule. En observant la figure 4.5d, il peut être noté que le courant appliqué est majoritairement le courant I_{lim_RDLM} .

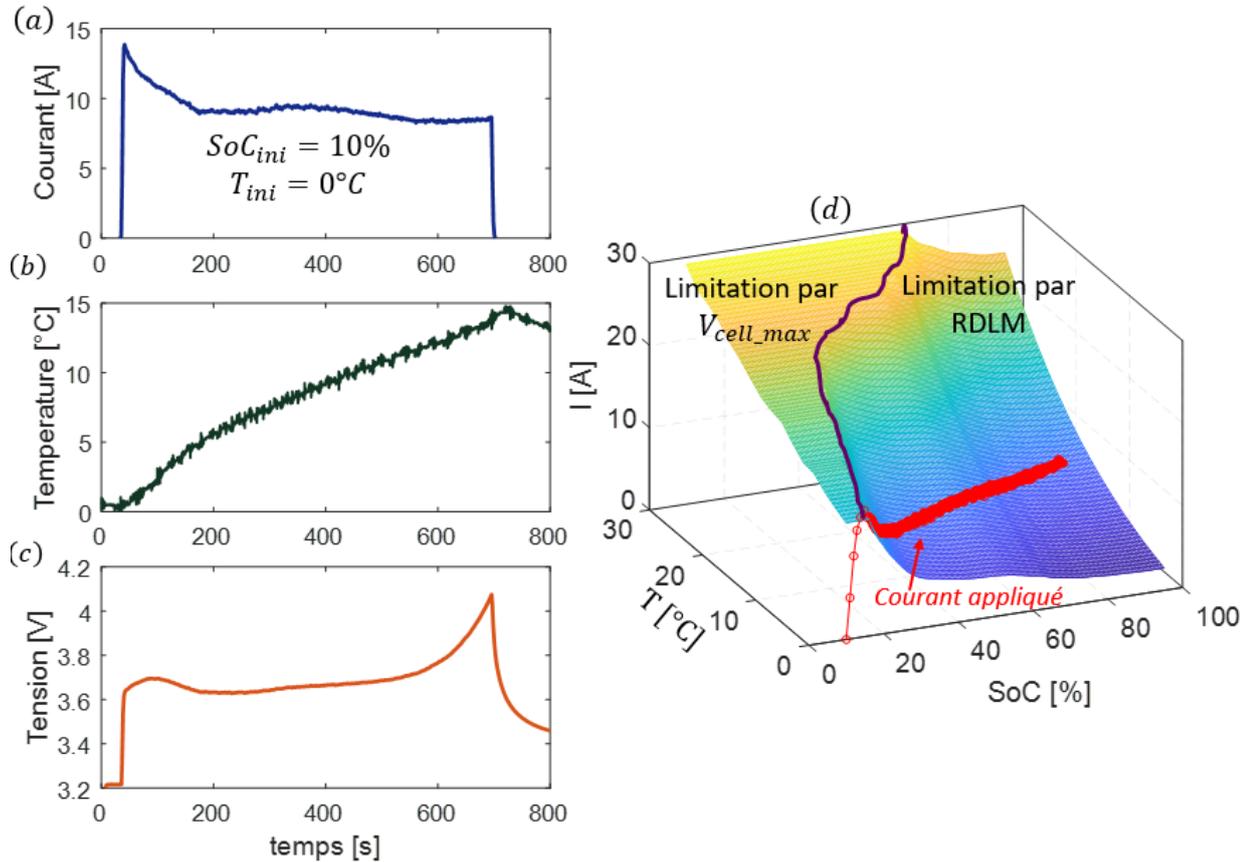


FIGURE 4.5 – (a) Profil temporel du courant appliqué, les réponses de la cellule en (b) température et (c) tension. (d) Représentation du courant appliqué sur la cartographie 3D.

Dans les conditions présentes, la cellule a été chargée de 10 à 87 % de SoC en 11 minutes. La température de la cellule à la fin de la charge a avoisiné 15 °C (Table 4.3).

En comparant ces résultats aux précédents (cf. Table 4.2), il peut être noté que la prise en compte de la variation du courant avec la température de la cellule conduit à des courants très élevés tout au long de la charge, ce qui contribue à échauffer d'autant plus la batterie et par voie de conséquence réduit son impédance (sa surtension) et donc les risques de RDLM. La durée de la charge est réduite à hauteur de 40%.

TABLE 4.3 – Charge à T_{ini} égal à 0 °C, SoC_{ini} égal à 10 % et courant limite évoluant avec le SoC et la température de la cellule.

Durée [min]	SoC_{ini} - SoC_{fin} [%]	T_{ini} - T_{fin} [°C]
10,9	10-87	0-15

La figure 4.6 montre les profils de la capacité incrémentale obtenus avant et après la charge. Il peut être constaté que, sur le profil de la capacité incrémentale obtenu après la charge, les intensités de différents pics restent constantes, en particulier celle du pic P_1 . Cela veut dire qu'il n'y a pas eu perte de lithium cyclable ou RDLM durant la charge.

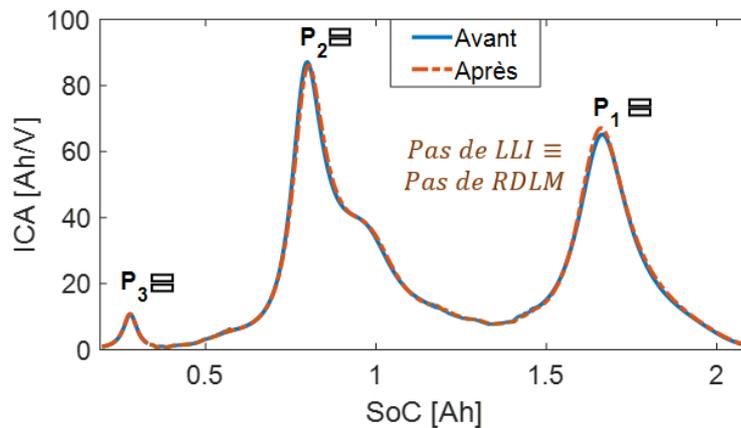


FIGURE 4.6 – Profils de la capacité incrémentale obtenus avant et après la charge à T_{ini} égal à 0 °C et SoC_{ini} égal à 10%.

Par ailleurs, les spectres d'impédance de la cellule obtenus avant et après la charge sont représentés sur la figure 4.7. Il peut être noté qu'il n'y a pas de variation significative. En particulier, la résistance R_s est quasiment la même, ce qui veut dire qu'il n'y a pas de dégradation de l'électrolyte, nonobstant le dépassement de la limite de tension de charge du fabricant.

4 Validation expérimentale

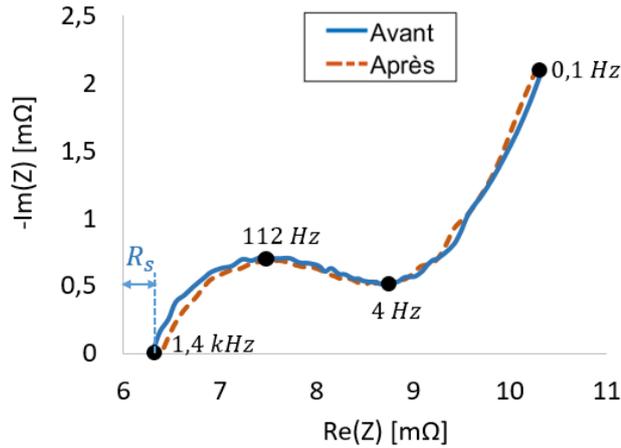


FIGURE 4.7 – Spectres d'impédance avant et après la charge à $T_{ini} = 0\text{ °C}$ et $SoC_{ini} = 10\%$.

4.1.2.3 Charge à T_{ini} égal à 0 °C , SoC_{ini} égal à 20% et courant limite évoluant avec le SoC et la température

La figure 4.8 montre le profil du courant (Figures 4.8a et d) ainsi que les réponses de la cellule en température (Figure 4.8b) et tension (Figure 4.8c) correspondant à la charge à T_{ini} égal à 0 °C et SoC_{ini} égal à 20% , avec un courant limite dépendant du SoC et de la température de la cellule. Dans ces conditions, la charge a été particulièrement arrêtée lorsque la tension de la cellule a atteint $3,9\text{ V}$. La durée de la charge a été d'environ 13 minutes. À la fin de la charge, le SoC et la température de la cellule ont respectivement avoisiné 10 °C et 92% (Table 4.4).

En comparant les présents résultats aux précédents (cf. Table 4.3), il peut être noté qu'en débutant la charge à un SoC plus haut, les courants appliqués sont moins importants, ce qui entraîne (i) un échauffement moindre de la cellule et (ii) une butée tardive en tension de la cellule. De plus, la durée de la charge est quasiment la même.

TABLE 4.4 – Charge à T_{ini} égal à 0 °C et SoC_{ini} égal à 20% , avec un courant limite évoluant avec le SoC et la température de la cellule.

Durée [min]	$SoC_{ini}-SoC_{fin}$ [%]	$T_{ini}-T_{fin}$ [°C]
12,6	20-92	0-10

Les profils de la capacité incrémentale obtenus avant et après la charge montrent qu'il y a eu pas RDLM durant la charge (Figure 4.6). Par ailleurs, les spectres d'impédance de la cellule, représentés sur la figure 4.10, ne montrent aucune variation significative qui être attribuée à la dégradation de l'électrolyte.

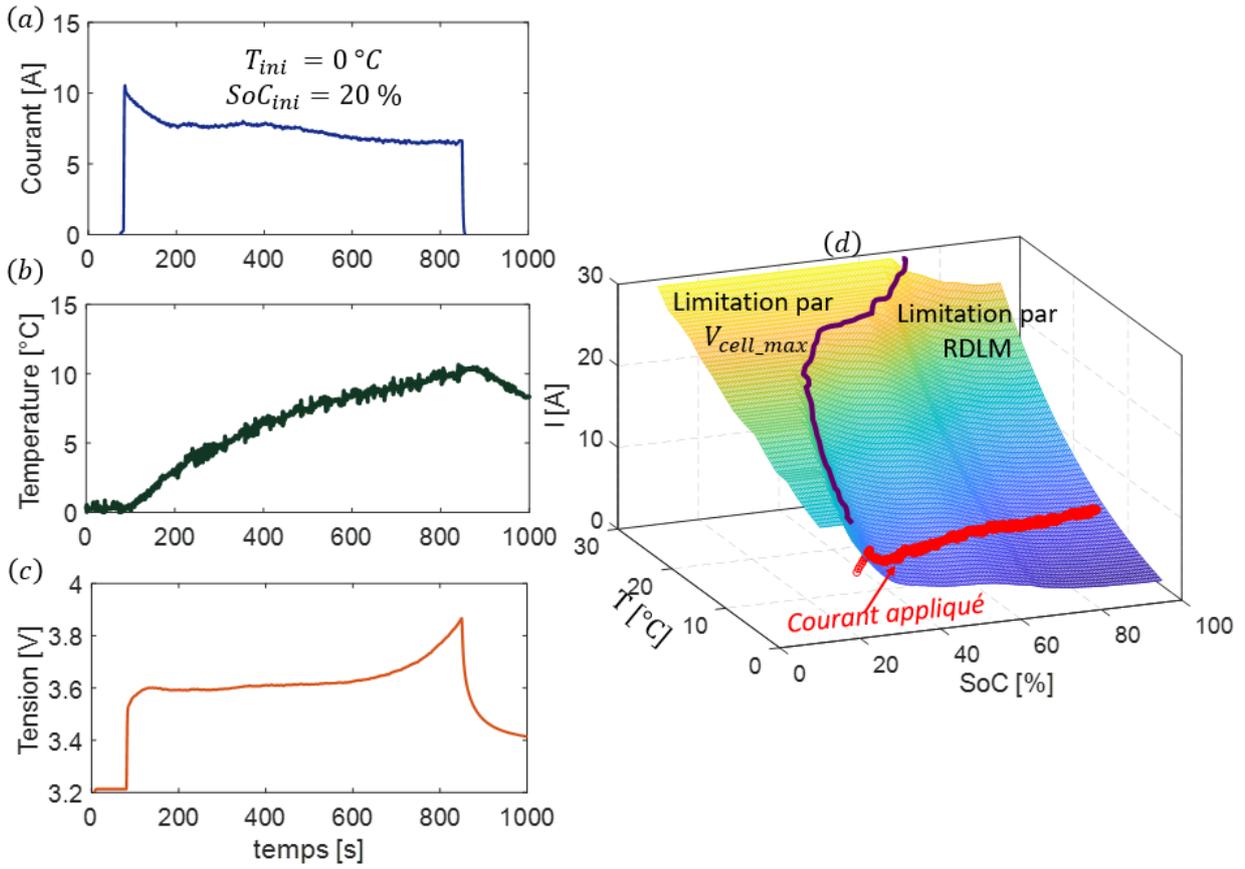


FIGURE 4.8 – (a) Profil du courant appliqué et les réponses de la cellule en (b) température et (c) tension. (d) Représentation du courant appliqué sur la cartographie 3D.

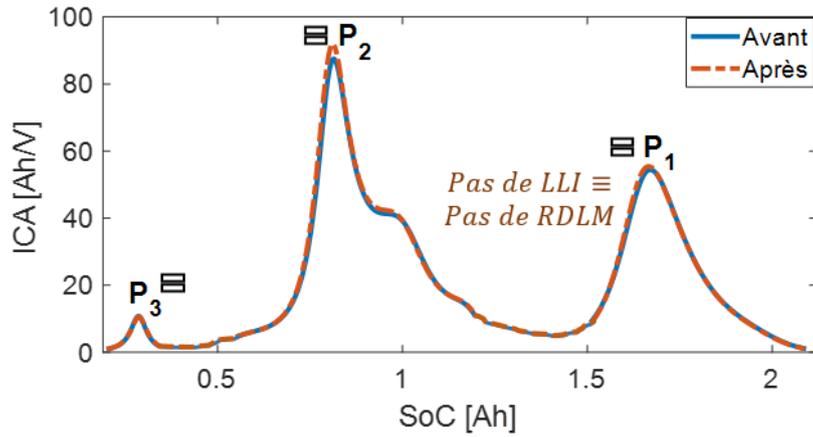


FIGURE 4.9 – Profils de la capacité incrémentale obtenus avant et après la charge à T_{ini} égal à $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ et SoC_{ini} égal à 20% avec $I_{lim} = f(SoC, T)$.

4 Validation expérimentale

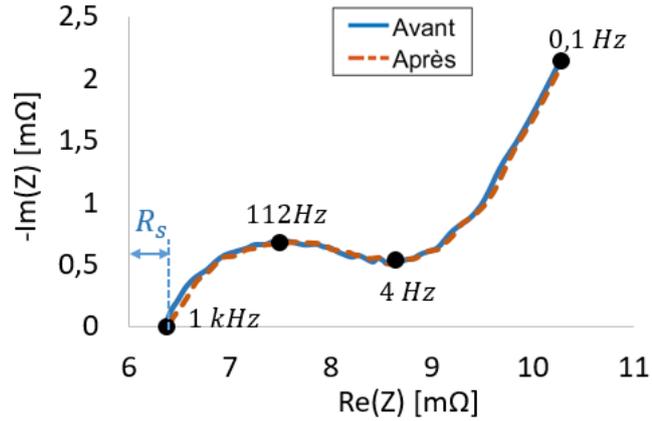


FIGURE 4.10 – Spectres d'impédance avant et après la charge à T_{ini} égal à 0 °C et SoC_{ini} égal à 20 % avec $I_{lim} = f(SoC, T)$.

4.1.2.4 Charge à T_{ini} égal à 20 °C, SoC_{ini} égal à 60 % et courant évoluant avec le SoC et la température

La figure 4.11 montre le profil du courant de charge (Figures 4.11a et d) ainsi que les réponses de la cellule en température (Figure 4.11b) et tension (Figure 4.11c) durant la charge à T_{ini} égal à 20 °C et SoC_{ini} égal à 60 % avec le courant limite évoluant avec le SoC et la température de la cellule. À partir de la figure 4.5d, il peut être noté que le courant appliqué correspond bien au courant I_{lim_RDLM} .

Dans les conditions présentes, la charge a été arrêtée à 3,8 V. Comme résumé sur la table 4.5, la charge a duré environ deux minutes, le SoC final est de 93 % et la température finale correspond à 28 °C.

TABLE 4.5 – Charge à T_{ini} égal à 20 °C, SoC_{ini} égal à 60 % et le courant limite évoluant avec le SoC et la température de la cellule.

Durée [min]	$SoC_{ini} - SoC_{fin}$ [%]	$T_{ini} - T_{fin}$ [°C]
1,97	60 – 93	20 – 28

Les profils de la capacité incrémentale obtenus avant et après la charge sont représentés sur la figure 4.12. L'analyse des profils de capacité incrémentale n'a pas révélé la présence de la RDLM.

Par ailleurs, les spectres d'impédance de la cellule obtenus avant et après la charge sont représentés sur la figure 4.13. Ces spectres ne montrent pas des changements significatifs.

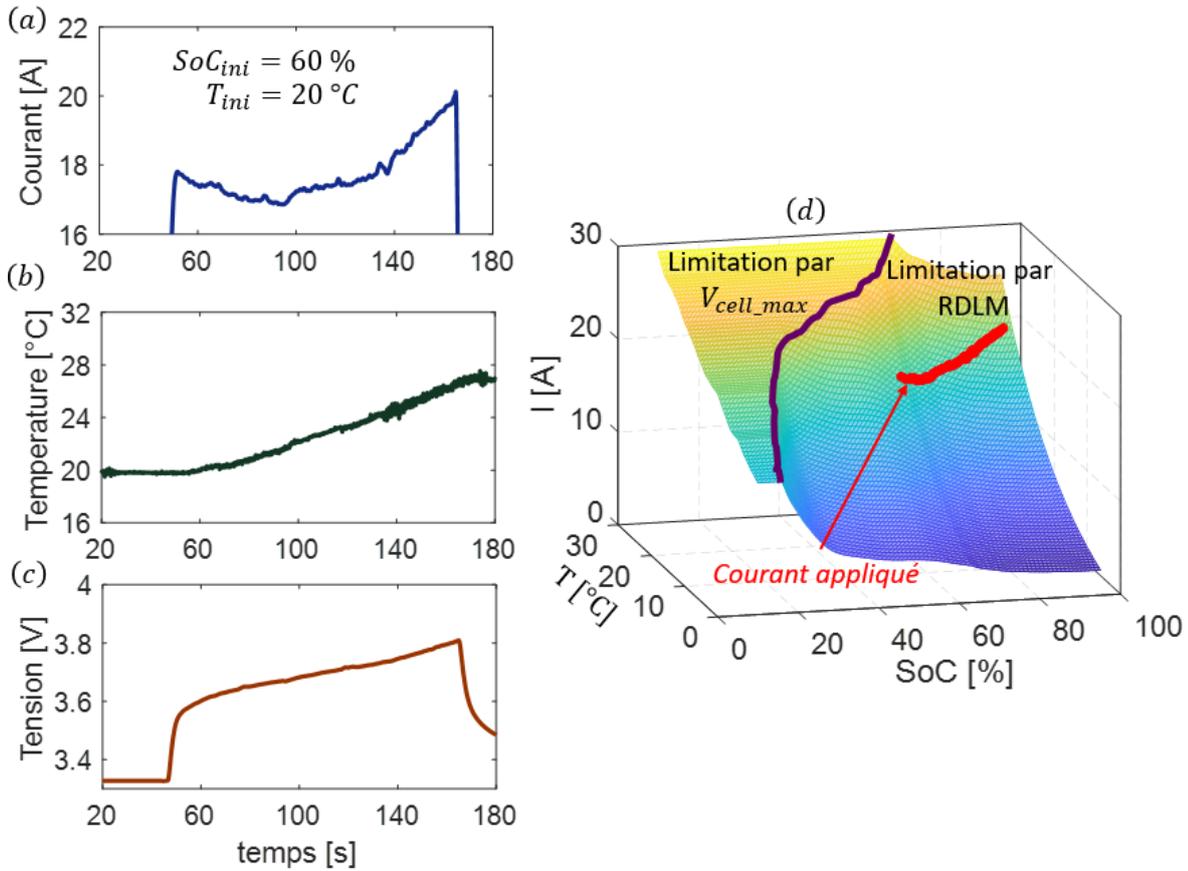


FIGURE 4.11 – (a) Profil du courant de charge appliqué et les réponses de la cellule en (b) température et (c) tension. (d) Représentation du courant appliqué sur la cartographie 3D.

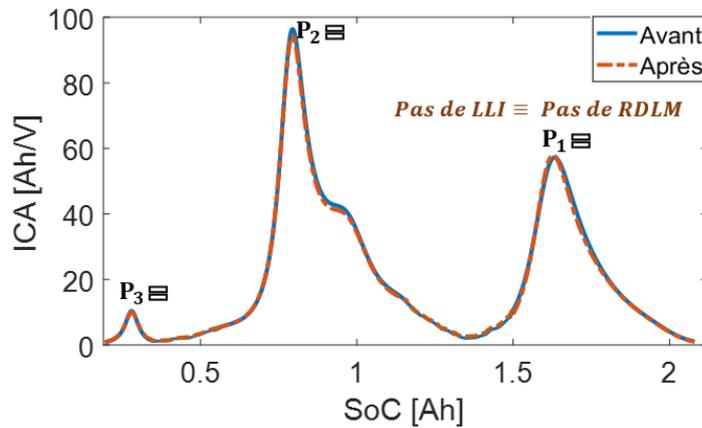


FIGURE 4.12 – Profils de la capacité incrémentale obtenus avant et après la charge à T_{ini} égal à 20 $^{\circ}\text{C}$, SoC_{ini} égal à 60 % et avec $I_{lim} = f(SoC, T)$.

4 Validation expérimentale

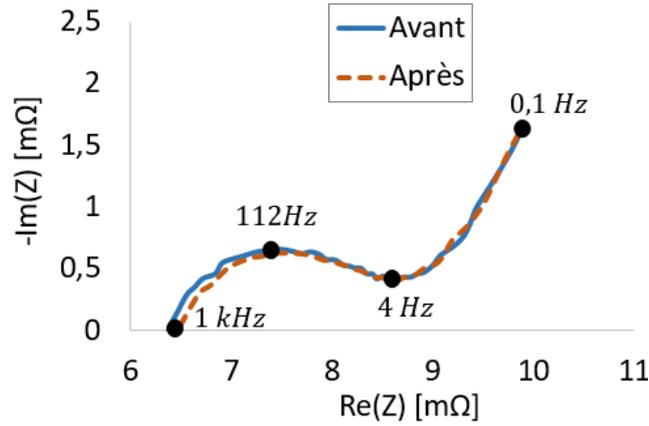


FIGURE 4.13 – Spectres d'impédance obtenus avant et après la charge à T_{ini} égal à 20 °C et SoC_{ini} égal à 60 % et $I_{lim_RDLM} = f(SoC, T)$.

4.2.2 Évaluation des courants limites prédits au regard de la « vraie » de la RDLM

Comme évoqué précédemment, trois différentes charges ont été étudiées afin d'évaluer la proximité des courants prédits par rapport à la « vraie » limite de déclenchement de la RDLM. Il s'agit d'une seule charge (i) avec les courants limites (I_{lim_RDLM}), (ii) avec les courants limites pondérés d'un facteur 1,1 et (iii) avec les courants limites pondérés d'un facteur 1,2. Il est à noter que pour chaque condition respective, une seule charge a été réalisée.

La figure 4.14 montre les profils des courants appliqués lors de différentes charges (Fig. 4.14a) et les réponses de la cellule en température (Figure 4.14b). Il peut être constaté que la température de la cellule évolue presque de manière similaire pour les trois charges. Par conséquent, l'impact de la différence de température entre les trois conditions de charge peut d'ores et déjà être écarté.

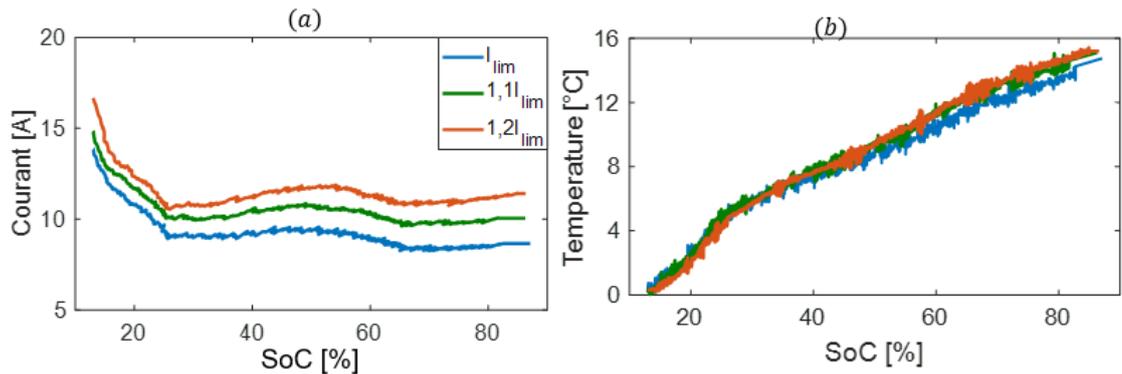


FIGURE 4.14 – (a) Courant appliqué en fonction du SoC durant les charges à I_{lim_RDLM} , $1,1 \times I_{lim_RDLM}$ et $1,2 \times I_{lim_RDLM}$ et (b) réponses en température.

Les profils de la capacité incrémentale obtenus initialement et après chaque charge sont montrés sur la figure 4.15. Il peut être observé que seule l'intensité du pic P_1 a diminué en réalisant une charge avec le courant limite pondéré de facteur 1,1 ou 1,2. Cette diminution correspond à une perte de lithium cyclable, et donc à la présence de la RDLM. Cela veut dire que le courant limite « réel » de déclenchement de la RDLM est compris dans l'intervalle $]I_{lim_RDLM} : 1,1 \times I_{lim_RDLM}[$ (Figure 4.16). Autrement dit, les prédictions du modèle sont très proches de la « vraie » limite de la RDLM.

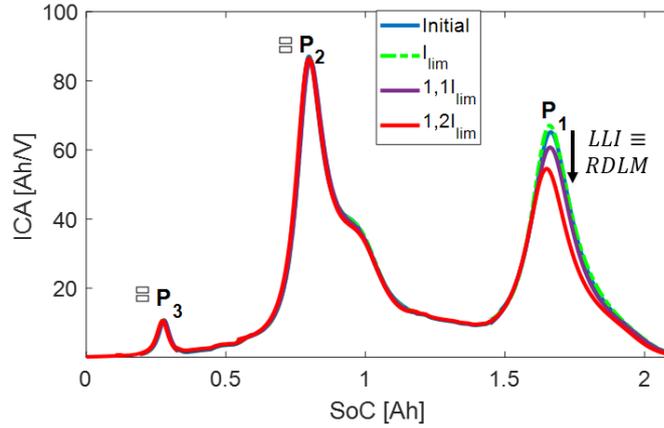


FIGURE 4.15 – Profils de capacité incrémentale à l'état initial, après les charge avec I_{lim_RDLM} , $1,1 \times I_{lim_RDLM}$ et $1,2 \times I_{lim_RDLM}$.

Les quantités de lithium cyclable perdues à cause de la RDLM sont présentées sur la table 4.6 pour les différentes charges. Il est à noter que la perte de lithium cyclable est calculée par la simple différence de capacité mesurée avant et après une charge (cf. Éq. (1.51)). En réalisant une seule charge avec les courants limites, il n'y a pas de RDLM. Avec une seule charge dépassant les courants limites de 10%, la RDLM a entraîné 0,26% de perte de lithium cyclable. Au final, dans le cas d'une seule charge avec un dépassement de courants limites de 20%, la RDLM a entraîné à 0,89% de perte de lithium cyclable (Table 4.6).

TABLE 4.6 – Quantification de lithium cyclable perdu en appliquant une seule charge pour chaque courant respectif ci-après : I_{lim_RDLM} , $1,1 \times I_{lim_RDLM}$ et $1,2 \times I_{lim_RDLM}$.

Courants appliqués	Quantité de LLI causée par la RDLM
$I_{lim_RDLM}(SoC, T)$	Pas de LLI
$1,1 \times I_{lim_RDLM}(SoC, T)$	0,26% de LLI
$1,2 \times I_{lim_RDLM}(SoC, T)$	0,89% de LLI

4 Validation expérimentale

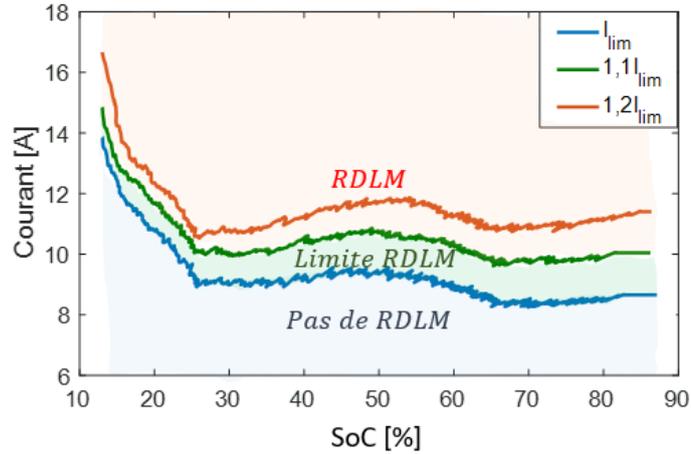


FIGURE 4.16 – Représentation de différents niveaux de courant par rapport à la limite « réelle » de déclenchement de la RDLM.

4.2.3 Évaluation de l'impact des courants limites à long terme

Comme décrit auparavant, un cyclage avec la charge à courants limites et un autre avec la charge à 1C sont comparés afin d'évaluer si les courants limites entraînent ou non un vieillissement additionnel de la cellule. Pour information, une charge à 1C (courant continu) est environ quatre fois plus lente que la charge à courants limites. Les profils du courant, température et tension pour les deux types de cyclages sont montrés en annexe du document (voir. Annexes 5.1 et 5.2).

Les spectres d'impédance, à l'état initial et après 110 cycles de recharge, de la cellule chargée à 1C et de celle chargée à courants limites sont respectivement représentés sur la figure 4.17. Pour les deux cyclages, il n'a y aucun changement significatif des spectres d'impédance des cellules.

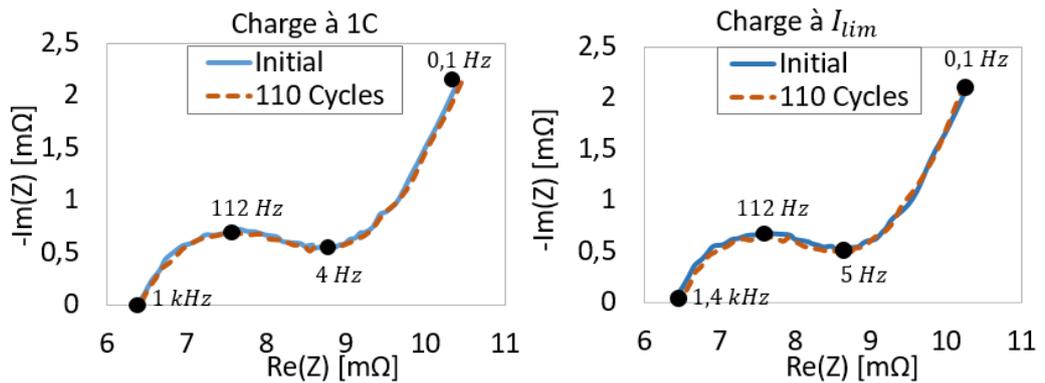


FIGURE 4.17 – Spectres d'impédance à l'état initial et après 110 cycles pour le cyclage avec la charge à 1C (à gauche) et le à courants limites (à droite).

La figure 4.18 représente la perte de capacité de la cellule chargée à 1C et de celle chargée à I_{lim} . Il peut être noté que la perte de capacité est légèrement élevée avec la charge à 1C au bout de 60 cycles. Au regard de la disparité entre les deux cellules, les pertes de capacités notées sont comparables. Il peut donc être conclu que la charge avec le courant limite prédit n'induit pas de vieillissement supplémentaire de la cellule dans les conditions considérées.

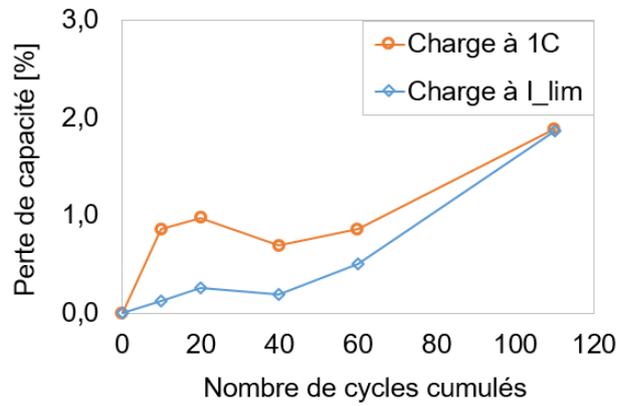


FIGURE 4.18 – Capacité des cellules perdues en fonction de nombre de cycles cumulés.

4.3 Conclusion

Les courants limites de charge prédits du modèle simplifié de l'électrode graphite ont été mis en application et évalués expérimentalement grâce à un dispositif expérimental a été mis au point et permettant de faire du temps réel.

La technique de diagnostic non invasif des batteries Li-ion appelée ICA (« *Incremental Capacity Analysis* ») a été utilisée pour vérifier l'occurrence de la réaction de dépôt de lithium métal. Cette vérification a été basée sur le critère de perte du lithium cyclable après chaque test de charge réalisé avec les courants limites prédits.

Dans un premier temps, les courants limites prédits ont été appliqués à différentes températures et plages de *SoC* de la cellule. Les résultats ont montré que ces courants permettent de réaliser la charge ultra-rapide sans que la réaction de dépôt de lithium métal ne soit déclenchée. Par exemple, (i) à 0 °C, la cellule a été chargée en seulement onze minutes entre 10% et 87% de *SoC* et (ii) à 20 °C, elle a été chargée en seulement deux minutes entre 60% et 93%.

Dans un second temps, les trois différentes charges ci-après ont été comparées dans le but d'évaluer la proximité des courants limites prédits par rapport à la limite « réelle » de déclenchement de la réaction de dépôt de lithium métal : (i) charge avec les courants limites, (ii) charge avec les courants limites pondérés d'un facteur 1,1 et (iii) charge avec le courants limites pondérés d'un facteur 1,2. Il en résulte que la limite « réelle » de déclenchement de la réaction de dépôt de lithium métal se situe au-dessus des courants limites prédits et cela, à moins de 10%. Cela démontre donc que les courants limites prédits sont très proches de la limite « réelle » de la réaction de dépôt de lithium métal de la cellule.

Enfin, une étude comparative entre le cyclage avec la charge à courants limites et le cyclage avec la charge à 1C a été réalisée pour appréhender les effets à long terme de la charge ultra-rapide avec les courants limites prédits. Il en résulte que la recharge ultra-rapide avec les courants limites peut être régulièrement effectuée sans pourtant entraîner un vieillissement additionnel de la cellule.

Ces différents résultats expérimentaux démontrent que l'approche développée pour déterminer les courants limites de charge des batteries Li-ion aboutit à des prédictions de qualité.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de la thèse était de proposer un modèle reposant sur l'usage des méthodes de caractérisation *in situ* de la batterie et permettant de prédire les courants opératoires d'une cellule Li-ion à la limite de déclenchement de la réaction de dépôt de lithium métal (RDLM) de manière simple et précise. Cela a finalement permis de contrôler en temps réel des courants injectés dans la batterie de manière à effectuer une charge « au plus juste » réduisant le temps de charge sans compromettre la durée de vie et la sécurité de la batterie.

Principales contributions

Il est démontré que la réaction de dépôt de lithium métal a lieu sur l'électrode négative graphite et lorsque le potentiel d'interface de celle-ci devient inférieur à 0 V par rapport au couple Li^+/Li . Ainsi, un modèle donnant le comportement électrique de l'électrode graphite a été proposé pour prédire les courants opératoires d'une cellule Li-ion à la limite de la RDLM. Le modèle proposé comprend le potentiel d'équilibre de l'électrode graphite, sa surtension de transfert de charge, sa surtension de diffusion solide et la surtension de la SEI. Des méthodes non invasives de la batterie ont été proposées pour séparer ces composants de la tension d'une batterie.

Pour séparer le potentiel d'équilibre de l'électrode graphite à la tension d'une batterie, un modèle d'OCV à deux électrodes a été proposé. Ce modèle comprend les paramètres de conception de chaque électrode, dont nommant les capacités de l'électrode graphite et de l'électrode positive. Une méthode d'identification de ces paramètres a été proposée. Cette méthode consiste à combiner les mesures de tension à faible courant en charge et de décharge avec les données de référence de chaque électrode (courbes des potentiels d'équilibre de deux électrodes en fonction de leurs taux de lithiation respectifs). L'application de la méthode proposée à la cellule Li-ion de l'étude a résulté en une bonne estimation des paramètres de conception des électrodes. Par exemple, la capacité de l'électrode graphite a été estimée à environ 4% d'écart par rapport à la valeur théorique.

Pour séparer les surtensions de SEI, transfert de charge et diffusion solide de l'électrode graphite à la tension d'une batterie, un modèle de surtension globale de la cellule du type Randles a été proposé. Avec ce modèle global, le transfert de charge de l'ensemble de la batterie a été modélisé par l'équation Butler-Volmer (surtension non linéaire

Conclusion générale et perspectives

au courant) et la diffusion de l'ensemble de la batterie a été modélisée par une impédance de diffusion limitée. De plus, les hypothèses ci-après ont été formulées : (i) les contributions de SEI et transfert de charge de l'électrode graphite dans la surtension de transfert de charge global de la batterie ont été définies par un coefficient, noté β_1 , dont la valeur appartient à l'intervalle [0:1] et (ii) la contribution de diffusion solide de l'électrode graphite dans l'impédance de diffusion globale de la batterie a été définie par un coefficient, noté β_2 , dont la valeur appartient à l'intervalle [0:1].

Une méthode précise et rapide a été proposée pour déterminer les paramètres du modèle de surtension globale de la batterie à partir de mesures de caractérisation EIS et GITT réalisées sur la cellule de l'étude. Cela a permis de déterminer les paramètres avec une erreur maximale d'environ 7% sur les mesures de surtension de la cellule.

Pour l'estimation du coefficient β_1 , une étude bibliographique nous a permis de faire l'hypothèse que les contributions de SEI et de transfert de l'électrode graphite représentent majoritairement le transfert de charge global de la batterie. Ainsi, la valeur de ce coefficient a été approximée par 1.

Quant à l'estimation du coefficient β_2 , une démarche expérimentale consistant à rechercher empiriquement sa valeur dans son intervalle d'appartenance qui est [0:1]. La valeur de ce coefficient a été estimée à 0,1. Les résultats obtenus ont fait écho à ceux de Illig et al. [Illig 13] sur une cellule LiFePO₄/graphite où (i) la contribution de diffusion du graphite était plus faible que celle du LiFePO₄ et (ii) les contributions de SEI et transfert du graphite dominaient la contribution de transfert de charge du LiFePO₄.

L'estimation de différentes contributions de l'électrode graphite ont donc permis de prédire les courants opératoires de la cellule à la limite de la réaction de dépôt de lithium métal. Les niveaux de ces courants ont été globalement plus élevés que le courant de la charge standard. Avec les courants limites prédits, la charge de la cellule se fait selon un protocole où le courant évolue avec l'état de charge et la température de la cellule. Par ailleurs, la contrainte liée à la tension de coupure en charge de la cellule a été prise en compte pour valider expérimentalement les prédictions de ces conditions limites opératoires.

La validation expérimentale des courants limites prédits a montré que ces courants permettent de charger ultra rapidement la cellule sans que la RDLM ne soit déclenchée. Par exemple, la batterie a été chargée en seulement onze minutes entre 10% et 87% de *SoC* dans une enceinte maintenue à 0 °C. De plus, il a été validé que les courants limites prédits permettent de charger la cellule très proche de la limite « réelle » de déclenchement de la RDLM. Laquelle limite a été identifiée à moins de 10% près des courants limites prédits. Enfin, en comparant le cyclage avec la charge à courants limites prédits et le cyclage avec la charge à 1C, il a été montré que les courants limites prédits n'entraînent pas un vieillissement additionnel de la cellule.

Les différents résultats obtenus de l'étude de validation montrent que le modèle développé pour déterminer les courants opératoires à la limite de la réaction de dépôt

de lithium métal aboutit à des prédictions de qualité et permet d'effectuer une charge au plus juste d'une cellule Li-ion.

Une méthodologie complète de détermination des courants de charge « au plus juste » a été présentée en détail. Dans le cadre de la thèse, la démarche proposée a été appliquée à une cellule Li-ion LiFePO_4 /graphite et il en est résulté d'importants gains des performances de la charge. Elle peut être adaptée, dans son principe, à d'autres chimies Li-ion et à d'autres technologies d'accumulateur, en l'occurrence le sodium ion. D'ailleurs, cette dernière comporte une électrode négative en carbone dur (amorphe), laquelle peut être sujette à la réaction de dépôt de sodium métal. Dans ce cas, les valeurs de β_1 et β_2 seront bien entendu différentes, mais pourront être estimées à partir de la démarche proposée.

Perspectives

L'hypothèse ayant permis l'estimation du coefficient β_1 semble être valide pour des cellules Li-ion comportant les électrodes positives LFP [Illig 13, Jow 18], NCA [Jow 12, Jow 18] ou NMC [Yang 17]. Pour des cellules Li-ion comportant du LCO ou LMO à l'électrode positive, il serait nécessaire d'examiner les données de la littérature. À notre niveau, nous n'avons pas identifié des études comparant par exemple le transfert de charge du LCO ou LMO à celui du graphite.

La prise en compte des effets du vieillissement sur les paramètres des modèles d'OCV à deux électrodes et de surtension globale ainsi que le coefficient β_2 mériterait une étude. Il est possible qu'avec le vieillissement de la cellule, la structure du matériau actif de l'électrode graphite se dégrade ou conduise à une augmentation de l'impédance de diffusion de l'électrode graphite, ce qui peut entraîner une évolution du coefficient β_2 . Une piste pourrait consister à évaluer ce coefficient sur une cellule neuve et une cellule vieillie. Pour l'état vieilli, différents modes de dégradation peuvent éventuellement être étudiés, (une perte de matière active à l'électrode négative ou une perte du lithium cyclable), pour appréhender les effets sur β_2 .

Pour le cas de la cellule étudiée, il a été proposé un protocole de charge « au plus juste » prenant en compte la RDLM et la tension maximale de charge pour des températures inférieures à 30 °C. Pour mettre en place un protocole de charge « au plus juste » applicable sur toute la gamme de températures opératoires de la cellule, il serait nécessaire de s'intéresser aux mécanismes limitants de la charge rapide à des températures élevées (>30 °C).

Pour une application de la méthodologie développée à un assemblage module ou pack batterie, il est crucial de prendre en compte le comportement hétérogène de différentes cellules de ce dernier. Dans ce cadre, une modélisation hétérogène « multibranche » pourrait utiliser pour représenter le comportement du module ou pack batterie en plus des modèles de la cellule et de l'électrode graphite proposés dans cette étude [Damay 17].

5 Annexes

5.1 Annexes 1 : Profils du courant, de la température et de la tension durant le cyclage avec la charge à courants limites à T_{ini} 0 °C et SoC_{ini} 10%

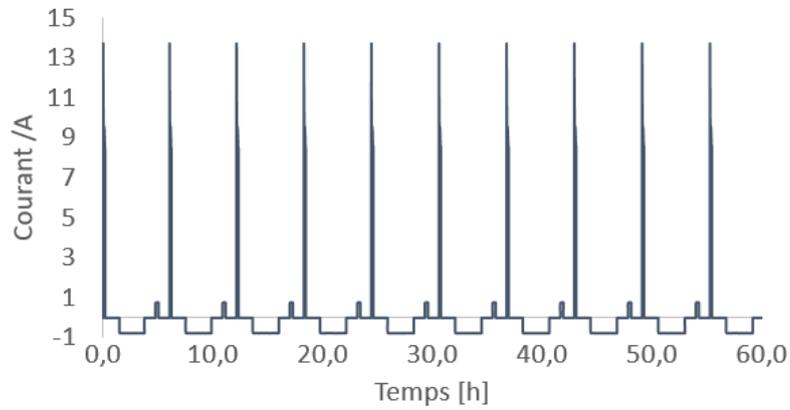


FIGURE 5.1 – Profil du courant avec la charge à courants limites à T_{ini} 0 °C et SoC_{ini} 10% correspondant à 10 cycles.

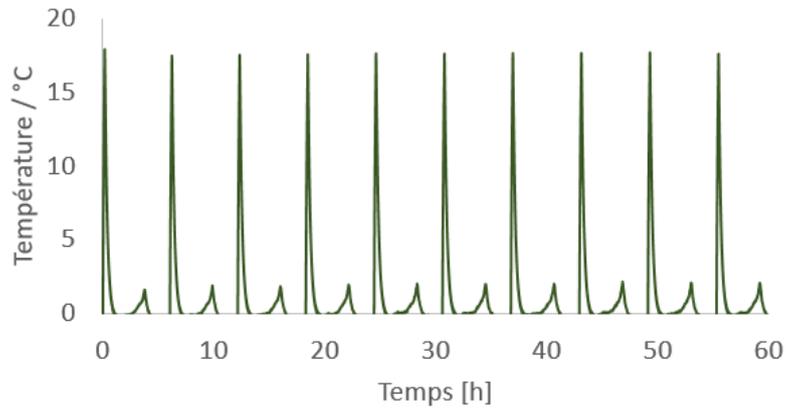


FIGURE 5.2 – Réponse en température de la cellule au courant de la figure 5.1 .

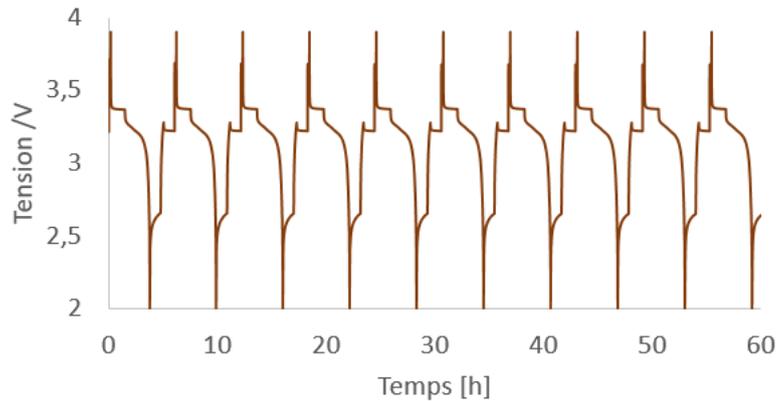


FIGURE 5.3 – Réponse en tension de la cellule au courant de la figure 5.1.

5.2 Annexes 2 : Profils du courant, de la température et de la tension durant le cyclage avec la charge à 1C, T_{ini} 0 °C et SoC_{ini} 10%

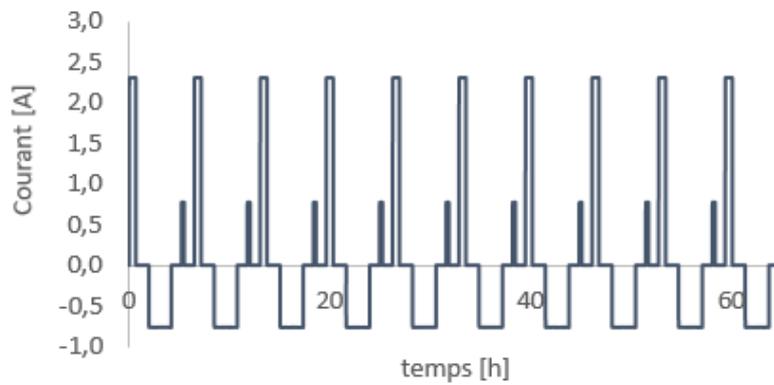


FIGURE 5.4 – Profil du courant avec la charge à 1C, T_{ini} 0 °C et SoC_{ini} 10% correspondant à 10 cycles de charge.

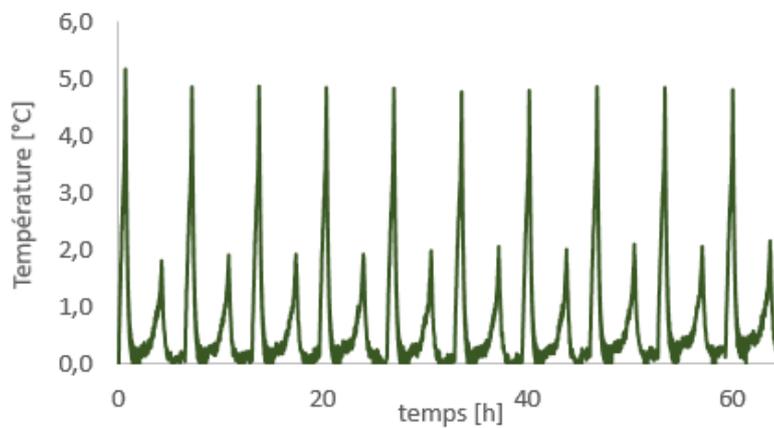


FIGURE 5.5 – Réponse en température de la cellule au courant de la figure 5.4 .

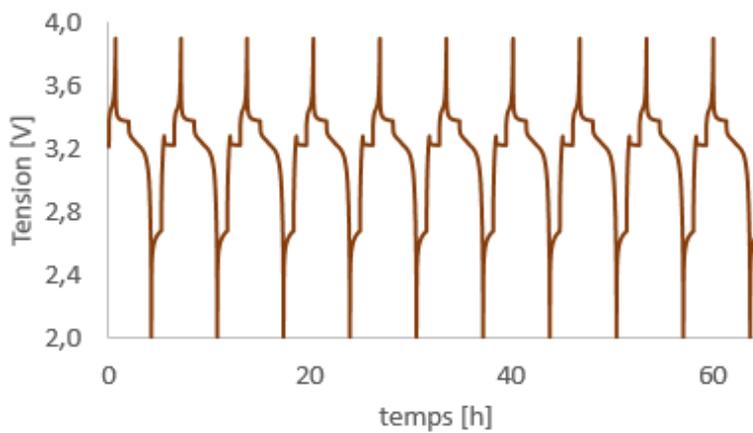


FIGURE 5.6 – Réponse en tension de la cellule au courant de la figure 5.4.

Bibliographie

- [Abada 16] S. Abada, G. Marlair, A. Lecocq, M. Petit, V. Sauvant-Moynot & F. Huet. *Safety focused modeling of lithium-ion batteries: A review*. Journal of Power Sources, vol. 306, pages 178–192, 2016.
- [Abe 04] T. Abe, H. Fukuda, Y. Iriyama & Z. Ogumi. *Solvated Li-Ion Transfer at Interface Between Graphite and Electrolyte*. Journal of The Electrochemical Society, vol. 151, no. 8, page A1120, 2004.
- [Abe 05] T. Abe, F. Sagane, M. Ohtsuka, Y. Iriyama & Z. Ogumi. *Lithium-Ion Transfer at the Interface Between Lithium-Ion Conductive Ceramic Electrolyte and Liquid Electrolyte-A Key to Enhancing the Rate Capability of Lithium-Ion Batteries*. Journal of The Electrochemical Society, vol. 152, no. 11, page A2151, 2005.
- [Allart 17] D. Allart. *Management and electrothermal modelization of lithium-ion batteries*. Phd thesis, Normandie Université, 2017. pages. 42, 52, 124-126.
- [Allart 18] D. Allart, M. Montaru & H. Gualous. *Model of Lithium Intercalation into Graphite by Potentiometric Analysis with Equilibrium and Entropy Change Curves of Graphite Electrode*. Journal of The Electrochemical Society, vol. 165, pages A380–A387, 2018.
- [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.
- [Armand 77] M. Armand & P. Touzain. *Graphite intercalation compounds as cathode materials*. Materials Science and Engineering, vol. 31, pages 319 – 329, 1977. Proceedings of the Franco American Conference on Intercalation Compounds of Graphite.
- [Armand 80] M.B. Armand. *Intercalation electrodes*. Proceedings of a NATO Symposium on Materials for Advanced Batteries, Plenum, New York, 1980.
- [Arora 98] P. Arora, R. E. White & M. Doyle. *Capacity Fade Mechanisms and Side Reactions in Lithium-Ion Batteries*. Journal of The Electrochemical Society, vol. 145, no. 10, page 3647, 1998.

Bibliographie

- [Arora 99] P. Arora. *Mathematical Modeling of the Lithium Deposition Overcharge Reaction in Lithium-Ion Batteries Using Carbon-Based Negative Electrodes*. Journal of The Electrochemical Society, vol. 146, no. 10, page 3543, 1999.
- [Bach 16] T. Bach, S. Schuster, E. Fleder, J. Müller, M. Brand, H. Lorrmann, A. Jossen & G. Sextl. *Nonlinear aging of cylindrical lithium-ion cells linked to heterogeneous compression*. Journal of Energy Storage, vol. 5, pages 212–223, 2016.
- [Balbuena 04] P. Balbuena & Y. Wang. *Lithium-ion batteries, solid-electrolyte interphase*. Imperial College Press, 57 Shelton Street Covent Garden London WC2H 9HE, 2004.
- [Bard 44] A.J. Bard & L.R. Faulkner. *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*. Wiley, 1944.
- [Bauer 16] M. Bauer, M. Wachtler, H. St??we, J. V. Persson & M. A. Danzer. *Understanding the dilation and dilation relaxation behavior of graphite-based lithium-ion cells*. Journal of Power Sources, vol. 317, pages 93–102, 2016.
- [Belta 14] R. J. Belta, M. D. Bernardia & V. Utgikar. *Development and Use of a Lithium-Metal Reference Electrode in Aging Studies of Lithium-Ion Batteries*. Journal of Electrochemical Society, vol. 161, no. 6, pages A1116–A1126, 11 2014.
- [Berg 15] H. Berg. *Batteries for Electric Vehicles: Materials and Electrochemistry*. In *Batteries for Electric Vehicles: Materials and Electrochemistry*, pages 15, 25, 199 – 200. Cambridge University Press, 2015. pages 16, 25, 199-200.
- [Bergveld 01] H. Bergveld. *Battery management systems : design by modelling*. International Journal of Chemical Reactor Engineering, page 49, 2001.
- [Birkenmaier 15] C. Birkenmaier, B. Bitzer, M. Harzheim, A. Hintennach & T. Schleid. *Lithium Plating on Graphite Negative Electrodes: Innovative Qualitative and Quantitative Investigation Methods*. Journal of The Electrochemical Society, vol. 162, no. 14, pages A2646–A2650, 2015.
- [Birkl 15] C. R. Birkl, 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.
- [Birkl 17] C. R. Birkl, M. R. Roberts, E. McTurk, P. G. Bruce & D. A. Howey. *Degradation diagnostics for lithium ion cells*. Journal of Power Sources, vol. 341, pages 373–386, 2017.

- [Bitzer 14] B. Bitzer & A. Gruhle. *A new method for detecting lithium plating by measuring the cell thickness*. Journal of Power Sources, vol. 262, pages 297–302, 2014.
- [Bizeray 17] A. Bizeray, J. Kim, S. Duncan & D. Howey. *Identifiability and Parameter Estimation of the Single Particle Lithium-Ion Battery Model*. IEEE Transactions on Control Systems Technology, vol. PP, 02 2017.
- [Bolloli 14] M. Bolloli. *New polymer membranes and liquid electrolytes for Lithium-ion batteries*. Theses, Université de Grenoble, July 2014.
- [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, 07 2001.
- [Broussely 05] M. Broussely, P. Biensan, F. Bonhomme, P. Blanchard, S. Herreyre, K. Nechev & J. R Staniewicz. *Main aging mechanisms in Li ion batteries*. Journal of Power Sources, vol. 146, pages 90–96, 2005.
- [Bugga 10] R.V. Bugga & M.C. Smart. *Lithium Plating Behavior in Lithium-Ion Cells*. The Electrochemical Society, vol. 25, no. 36, pages 241–252, 2010.
- [Burns 15] J. C. Burns, D. A. Stevens & J. R. Dahn. *In-Situ Detection of Lithium Plating Using High Precision Coulometry*. Journal of the Electrochemical Society, vol. 162, no. 6, pages A959–A964, 2015.
- [Carelli 20] S. Carelli & W. Bessler. *Prediction of reversible lithium plating with a pseudo-3D lithium-ion battery model*. Journal of the Electrochemical Society, 2020.
- [Chapman 09] D. L. Chapman. *A contribution to the theory of electrocapillarity*. Philosophical Magazine Series, vol. 25, no. 148, pages 475–481, 1909.
- [Chu 17a] Z. Chu, X. Feng, L. Lu, J. Li, X. Han & M. Ouyang. *Non-destructive fast charging algorithm of lithium-ion batteries based on the control-oriented electrochemical model*. Applied Energy, vol. 204, pages 1240 – 1250, 2017.
- [Chu 17b] Z. Chu, X. Feng, M. Ouyang, Z. Wang, L. Lu, J. Li & X. Han. *Optimal charge current of lithium ion battery*. Energy Procedia, vol. 142, pages 1867 – 1873, 2017.
- [Come 12] J. Come. *Caractérisation électrochimique de matériaux à insertion de Li pour supercondensateurs hybrides à haute densité d'énergie*. PhD thesis, Université de Toulouse, 2012. p. 86-90 et p.111.
- [Cussler 97] E.L. Cussler. *Diffusion: Mass transfer in fluid systems*. Cambridge series in chemical engineering. Cambridge University Press, 1997.

Bibliographie

- [Damay 15] N. Damay. *Contribution à la modélisation thermique de packs batteries LiFePO_4 pour véhicules décarbonés*. PhD thesis, Université Technologique de Compiègne (France), 2015. pages 64, 72-74, 81, 85, 108.
- [Damay 17] N. Damay, C. Forgez, G. Friedrich & M.-P. Bichat. *Heterogeneous behavior modeling of a LiFePO_4 -graphite cell using an equivalent electrical circuit*. *Journal of Energy Storage*, vol. 12, pages 167–177, 2017.
- [Damay 18] N. Damay, C. Forgez & G. Friedrich. *Modélisation des non-linéarités en courant et en température d'un circuit électrique équivalent de batterie en vue de sa caractérisation rapide*. In Symposium de Génie Électrique 3-5 Juillet 2018-SGE 2018, Nancy, FRANCE, 07 2018.
- [Di Domenico 10] D. Di Domenico, A. Stefanopoulou & G. 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, 2010.
- [Do 10] D. Vinh Do. *Diagnostic de batteries lithium ion dans les applications embarquées*. PhD thesis, Université Technologique de Compiègne (France), 2010. page 45-47.
- [Dodd 07] Joanna L. Dodd. *Phase Composition and Dynamical Studies of Lithium Iron Phosphate*. PhD thesis, California Institute of Technology, 2007. page 34.
- [Downie 13] L. E. Downie, L. J. Krause, J. C. Burns, L. D. Jensen, V. L. Chevrier & J. R. Dahn. *In Situ Detection of Lithium Plating on Graphite Electrodes by Electrochemical Calorimetry*. *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 160, no. 4, pages A588–A594, 2013.
- [Doyle 93] Marc Doyle. *Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium/Polymer/Insertion Cell*. *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 140, no. 6, page 1526, 1993.
- [Doyle 00] M. Doyle, J. Meyers & J. Newman. *Computer Simulations of the Impedance Response of Lithium Rechargeable Batteries*. *Journal of The Electrochemical Society - J ELECTROCHEM SOC*, vol. 147, pages 99–110, 2000.
- [Dreyer 10] W. Dreyer, J. Jamnik, C. Guhlke, R. Huth, J. Moškon & M. Gaberšček. *The thermodynamic origin of hysteresis in insertion batteries*. *Nature Materials*, vol. 9, no. 5, pages 448–453, 2010.
- [Dubarry 07] M. Dubarry & Bor Y. Liaw. *Development of a universal modeling tool for rechargeable lithium batteries*. *Journal of Power Sources*, vol. 174, pages 856–860, 12 2007.

- [Dubarry 12] M. Dubarry, C. Truchot & B. Y. Liaw. *Synthesize battery degradation modes via a diagnostic and prognostic model*. Journal of Power Sources, vol. 219, pages 204–216, 2012.
- [Dubarry 14] M. Dubarry, C. Truchot & Bor Y. Liaw. *Cell degradation in commercial LiFePO₄ cells with high-power and high-energy designs*. Journal of Power Sources, vol. 258, pages 408–419, 11 2014.
- [Dubois 17] V. Dubois. *Electrodes positives lithiées d’oxysulfures de titane pour microbatteries Li-ion*. PhD thesis, Université de Bordeaux 1 (France), 2017. page 49.
- [Ecker 15] M. Ecker, T. Tran, P. Dechent, S. Käbitz, A. Warnecke & D. Sauer. *Parameterization of a Physico-Chemical Model of a Lithium-Ion Battery: I. Determination of Parameters*. Journal of the Electrochemical Society, vol. 162, pages A1836–A1848, 06 2015.
- [Ecker 16] M. Ecker. *Lithium plating in lithium-ion batteries : an experimental and simulation approach*. Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Aachen, 2016.
- [Ecker 17] M. Ecker, P. Shafiei S. & D. U. Sauer. *Influence of operational condition on lithium plating for commercial lithium-ion batteries – Electrochemical experiments and post-mortem-analysis*. Applied Energy, vol. 206, pages 934–946, 2017.
- [Edouard 15] C. Edouard. *Vieillissement des batteries Li-ion de traction : des mécanismes vers le vieillissement accéléré*. PhD thesis, Université Technologique de Compiègne, UTC/ France, 2015. pages 41 et 43.
- [Ekström 19] H. Ekström. *Electrode Balancing of a Lithium-Ion Battery with COMSOL*, 2019. <https://www.comsol.com/blogs/electrode-balancing-of-a-lithium-ion-battery-with-comsol/> Posted le 16th May 2019 and visited the 1th June 2020.
- [Falconi 17] A. Falconi. *Modélisation électrochimique du comportement d’une cellule Li-ion pour application au véhicule électrique*. PhD thesis, Communauté Université Grenoble Alpes (ComUE), 2017. page 54.
- [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, pages 177–192, 2012.
- [Farkhondeh 14] M. Farkhondeh, M. Pritzker, M. Fowler, M. Safari & C. Delacourt. *Mesoscopic modeling of Li insertion in phase-separating electrode materials: application to lithium iron phosphate*. Phys. Chem., vol. 16, pages 22555–22565, 2014.

Bibliographie

- [Feng 15] X. Feng, J. Sun, M. Ouyang, F. Wang, X. He, L. Lu & H. Peng. *Characterization of penetration induced thermal runaway propagation process within a large format lithium ion battery module*. Journal of Power Sources, vol. 275, pages 261–273, 2015.
- [Feng 17] X. Feng, M. Ouyang, X. Liu, L. Lu, Y. Xia & X. He. *Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review*. Energy Storage Materials, vol. 10, page 246–267, 2017.
- [Fleischhammer 15] M. Fleischhammer, T. Waldmann, G. Bisle, B. I. Hogg & M. Wohlfahrt-Mehrens. *Interaction of cyclic ageing at high-rate and low temperatures and safety in lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, vol. 274, pages 432–439, 2015.
- [Forgez 10] C. Forgez, D. Vinh Do, G. Friedrich, M. Morcrette & C. Delacourt. *Thermal modeling of a cylindrical LiFePO₄/graphite lithium-ion battery*. Journal of Power Sources, vol. 195, no. 9, pages 2961–2968, 2010.
- [Friesen 16] A. Friesen, F. Horsthemke, X. Mönninghoff, G. Brunklaus, R. Krafft, M. Börner, T. Risthaus, M. Winter & F. M. Schapacher. *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.
- [Fuller 94] T. F. Fuller. *Simulation and Optimization of the Dual Lithium Ion Insertion Cell*. Journal of The Electrochemical Society, vol. 141, no. 1, page 1, 1994.
- [Gallagher 15] Kevin G. Gallagher, Stephen E. Trask, Christoph Bauer, Thomas Woehrle, Simon F. Lux, Matthias Tschech, Peter Lamp, Bryant J. Polzin, Seungbum Ha, Brandon Long, Qingliu Wu, Wenquan Lu, Dennis W. Dees & Andrew N. Jansen. *Optimizing Areal Capacities through Understanding the Limitations of Lithium-Ion Electrodes*. Journal of The Electrochemical Society, vol. 163, no. 2, pages A138–A149, 2015.
- [Ge 17] H. Ge, T. Aoki, N. Ikeda, S. Suga, T. Isobe, Z. Li, Y. Tabuchi & J. Zhang. *Investigating Lithium Plating in Lithium-Ion Batteries at Low Temperatures Using Electrochemical Model with NMR Assisted Parameterization*. Journal of The Electrochemical Society, vol. 164, pages A1050–A1060, 01 2017.
- [Ghanbari 15] N. Ghanbari, T. Waldmann, K. Michael, P. Axmann & M. Wohlfahrt-Mehrens. *Detection of Li Deposition by Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy in Post-Mortem Analysis*. ECS Electrochemistry Letters, vol. 4, no. 9, pages A100–A102, 2015.

- [Gouy 09] G. Gouy. *Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte*. *Compte rendu hebdomadaire des séances de l'Académie des Sciences*, vol. 149, pages 337–382, 1909.
- [Grimsmann 17] F. Grimsmann, T. Gerbert, F. Brauchle, A. Gruhle, J. Parisi & M. Knipper. *Determining the maximum charging currents of lithium-ion cells for small charge quantities*. *Journal of Power Sources*, vol. 365, pages 12 – 16, 2017.
- [Han 14] X. Han, M. Ouyang, L. Lu, L. Jianqiu & Z. Zheng Y.and Li. *A Comparative Study of Commercial Lithium Ion Battery Cycle Life in Electrical Vehicle: Aging Mechanism Identification*. *Journal of Power Sources*, vol. 251, page 38–54, 04 2014.
- [Han 19] X. Han, X. Feng, M. Ouyang, L. Lu, L. Jianqiu, Y. Zheng & Z. Li. *A Comparative Study of Charging Voltage Curve Analysis and State of Health Estimation of Lithium-ion Batteries in Electric Vehicle*. *Automotive Innovation*, vol. 2, page 263–275, 2019.
- [Hardy 18] E. Hardy, D. Clement, J. Vogel & D. Wheeler. *Flexible probe for measuring local conductivity variations in Li-ion electrode films*. In *Flexible probe for measuring local conductivity variations in Li-ion electrode films*, volume 1949, page 040002, 2018.
- [Harting 18] N. Harting, N. Wolff & U. Krewer. *Identification of Lithium Plating in Lithium-Ion Batteries using Nonlinear Frequency Response Analysis (NFRA)*. *Electrochimica Acta*, vol. 281, pages 378–385, 2018.
- [Hein 15] S. Hein & A. Latz. *Lithium plating and stripping in the framework of a 3D electrochemical model*. *ECS Transactions*, vol. 69, no. 1, pages 3–5, 2015.
- [Hein 16] S. Hein & A. Latz. *Influence of local lithium metal deposition in 3D microstructures on local and global behavior of Lithium-ion batteries*. *Electrochimica Acta*, vol. 201, pages 354 – 365, 2016.
- [Helmholtz 79] H. Helmholtz. *Studien über electrische Grenzschichten*. *Annalen der Physik*, vol. 243, no. 7, pages 337–382, 1879.
- [Hovestadt 20] L. Hovestadt, K. Wildermann, A. Sahhary & R. Hanke-Rauschenbach. *Investigation of Temperature and Pressure Behaviour of Constrained Lithium Ion Cell under Lithium Plating Conditions*. *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 167, no. 11, page 110540, 2020.
- [Huang 15] J. Huang, Z. Li, J. Zhang, S. Song, Z. Lou & N. Wu. *An Analytical Three-Scale Impedance Model for Porous Electrode with Agglomerates in Lithium-Ion Batteries*. *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 162, pages A585–A595, 2015.

Bibliographie

- [Illig 13] J. Illig, J. P. Schmidt, M. Weiss, A. Weber & E. Ivers-Tiffée. *Understanding the impedance spectrum of 18650 LiFePO₄-cells*. Journal of Power Sources, vol. 239, pages 670–679, 2013.
- [Jones 17] J.-P. Jones, M. Smart, F. Krause, B. Ratnakumar & E. Brandon. *The Effect of Electrolyte Composition on Lithium Plating During Low Temperature Charging of Li-Ion Cells*. ECS Transactions, vol. 75, pages 1–11, 2017.
- [Jossen 06] A. Jossen. *Fundamentals of battery dynamics*. Journal of Power Sources, vol. 154, no. 2, pages 530 – 538, 2006. Selected papers from the Ninth Ulm Electrochemical Days.
- [Jow 12] R. Jow, M. Marx & J. 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, page A604, 2012.
- [Jow 18] R. Jow, S. Delp, J. Allen, J.-Paul Jones & M. Smart. *Factors Limiting Li⁺ Charge Transfer Kinetics in Li-Ion Batteries*. Journal of The Electrochemical Society, vol. 165, pages A361–A367, 2018.
- [Juang 14] L. Juang, P. Kollmeyer, T. Jahns & R. Lorenz. *Improved modeling of lithium-based batteries using temperature-dependent resistance and overpotential*. In Conference: 2014 IEEE Transportation Electrification Conference and Expo (ITEC), pages 1–8, 2014.
- [Keil 15] P. Keil & A. Jossen. *Aging of Lithium-Ion Batteries in Electric Vehicles: Impact of Regenerative Braking*. In EVS28 - The 28th International Electric Vehicle Symposium and Exhibition, pages 41–51, 2015.
- [Keil 16] P. Keil & A. Jossen. *Charging protocols for lithium-ion batteries and their impact on cycle life—An experimental study with different 18650 high-power cells*. Journal of Energy Storage, vol. 6, pages 125–141, 2016.
- [Kim 15] C.-S. Kim, K. Min Jeong, K. Kim & C.-Woo Yi. *Effects of Capacity Ratios between Anode and Cathode on Electrochemical Properties for Lithium Polymer Batteries*. Electrochimica Acta, vol. 155, pages 431 –436, 2015.
- [Klein 11] R. Klein, N. Chaturvedi, J. Christensen, J. Ahmed, R. Findeisen & A. Kojic. *Optimal charging strategies in lithium-ion battery*. American Control Conference, pages 382–387, 2011.
- [Kleiner 16] K. Kleiner, P. Jakes, S. Scharner, V. Liebau & H. Ehrenberg. *Changes of the balancing between anode and cathode due to fatigue in commercial lithium-ion cells*. Journal of Power Sources, vol. 317, pages 25–34, 2016.

- [Klett 15] M. Klett, P. Svens, C. Tengstedt, A. Seyeux, J. Światowska, G. Lindbergh & R. Lindström. *Uneven Film Formation across Depth of Porous Graphite Electrodes in Cycled Commercial Li-Ion Batteries*. The Journal of Physical Chemistry C, vol. 119, pages 90–100, 2015.
- [Koleti 19] U. R. Koleti, C. Zhang, T. Dinh, J. Marco, T. Amietszajew & R. Malik. *A new concept to improve the lithium plating detection sensitivity in lithium-ion batteries*. International Journal of Smart Grid and Clean Energy, pages 505–516, 2019.
- [Koleti 20] U. R. Koleti, T. Dinh & J. Marco. *A new on-line method for lithium plating detection in lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, vol. 451, page 227798, 2020.
- [Koltypin 07] M. Koltypin, D. Aurbacha, L. Nazarb & B. Ellis. *On the Stability of LiFePO₄ Olivine Cathodes under Various Conditions (Electrolyte Solutions, Temperatures)*. Electrochemical and Solid-State Letters, vol. 10, no. 2, pages A40–A44, 2007.
- [Kranz 19] T. Kranz, S. Kranz, A. Jaegermann & B. Roling. *Is the solid electrolyte interphase in lithium-ion batteries really a solid electrolyte? Transport experiments on lithium bis(oxalato)borate-based model interphases*. Journal of Power Sources, vol. 418, pages 138–146, 2019.
- [Krewer 18] U. Krewer, F. Röder, E. Harinath, R. Braatz, B. Bedürftig & R. Findeisen. *Review—Dynamic Models of Li-Ion Batteries for Diagnosis and Operation: A Review and Perspective*. Journal of The Electrochemical Society, vol. 165, pages A3656–A3673, 2018.
- [Kuhn 04] E. Kuhn. *Contribution à la conception optimale d'une motorisation hybride parallèle : Choix d'un modèle d'accumulateur*. PhD thesis, 2004.
- [Kuhn 06] E. Kuhn, C. Forgez, Patrick Lagonotte & G. Friedrich. *Modeling Ni-mH battery using Cauer and Foster structures*. Journal of Power Sources, vol. 158, pages 1490–1497, 2006.
- [Lalonde 11] D. Lalonde. *Caractérisation électrique et thermique de matériaux en composite de carbone utilisés en aéronautique dans le cadre d'études de solutions de retour de courant*. PhD thesis, École Polytechnique de Montréal, 2011. page 19.
- [Landolt 93] V. D. Landolt. Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993. p. 135.
- [Lüders 19] C. Von Lüders, J. Keil, M. Webersberger & A. Jossen. *Modeling of lithium plating and lithium stripping in lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, vol. 414, pages 41–47, 2019.

Bibliographie

- [Legrand 14] N. Legrand, B. Knosp, P. Desprez, F. Lapticque & S. Raël. *Physical characterization of the charging process of a Li-ion battery and prediction of Li plating by electrochemical modelling*. Journal of Power Sources, vol. 245, pages 208–216, 2014.
- [Li 12a] J. Li, C. Yuan, Z. Guo, Z. Zhang, Y. Lai & J. Liu. *Limiting factors for low-temperature performance of electrolytes in LiFePO₄/Li and graphite/Li half cells*. Electrochimica Acta, vol. 59, page 69–74, 2012.
- [Li 12b] X.L. Li, Y.L. Zhang, H.F. Song, K. Du, H. Wang, H.Y. Li & J.M. Huang. *The Comparison of Carbon Conductive Additives with Different Dimensions on the Electrochemical Performance of LiFePO₄ Cathode*. International Journal of Electrochemical Science, vol. 7, pages 7111–7120, 2012.
- [Li 14] Z. Li, J. Huang, B. Y. Liaw, V. Metzler & J. Zhang. *A review of lithium deposition in lithium-ion and lithium metal secondary batteries*. Journal of Power Sources, vol. 254, pages 168–182, 2014.
- [Li 17] D. Li. *Aging mechanisms of Li-ion batteries : seen from an experimental and simulation point of view*. PhD thesis, Department of Chemical Engineering and Chemistry, 2017. page 114.
- [Li 21] Y. Li, X. Han, X. Feng, Z. Chu, X. Gao, R. Li, J. Du, L. Lu & M. Ouyang. *Errors in the reference electrode measurements in real lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, vol. 481, page 228933, 2021.
- [Liu 15] J. Liu, G. Li & H. Fathy. *A Computationally Efficient Approach for Optimizing Lithium-Ion Battery Charging*. Journal of Dynamic Systems Measurement and Control, vol. 138, page 021009, 2015.
- [Liu 16] Q. Liu, C. Du, B. Shen, P. Zuo, X. Cheng, Y. Ma, G. Yin & Y. Gao. *Understanding undesirable anode lithium plating issues in lithium-ion batteries*. RSC Adv., vol. 6, pages 88683–88700, 2016.
- [Liu 17] Q. Liu, R. Petibon, C. Du & J. Dahn. *Effects of Electrolyte Additives and Solvents on Unwanted Lithium Plating in Lithium-Ion Cells*. Journal of The Electrochemical Society, vol. 164, pages A1173–A1183, 2017.
- [Liu 18] Q. Liu, L. Ma, C. Du & J.R. Dahn. *Effects of the LiPO₂F₂ additive on unwanted lithium plating in lithium-ion cells*. Electrochimica Acta, vol. 263, pages 237–248, 2018.
- [Lu 17] T. Lu, Y. Luo, Y. Zhang, W. Luo, L. Yan & J. Xie. *Degradation Analysis of Commercial Lithium-Ion Battery in Long-Term Storage*. Journal of The Electrochemical Society, vol. 164, pages A775–A784, 2017.

- [Lüders 17] C. von Lüders, V. Zinth, S.V. Erhard, P. J. Osswald, M. Hofmann, R. Gilles & A. Jossen. *Lithium plating in lithium-ion batteries investigated by voltage relaxation and in situ neutron diffraction*. Journal of Power Sources, vol. 342, pages 17–23, 2017.
- [Lundgren 14] H. Lundgren, M. Behm & G. Lindbergh. *Electrochemical Characterization and Temperature Dependency of Mass-Transport Properties of LiPF₆ in EC:DEC*. Journal of The Electrochemical Society, vol. 162, no. 3, pages A413–A420, 2014.
- [Matadi 17] B. P. Matadi, S. Geniès, A. Delaille, T. Waldmann, M. Kasper, M. Wohlfahrt-Mehrens, F. Aguesse, E. Bekaert, I. Jiménez-Gordon, L. Daniel, X. Fleury, M. Bardet, J.-F. Martin & Y. Bultel. *Effects of Biphenyl Polymerization on Lithium Deposition in Commercial Graphite/NMC Lithium-Ion Pouch-Cells during Calendar Aging at High Temperature*. Journal of The Electrochemical Society, vol. 164, no. 6, pages A1089–A1097, 2017.
- [Mathieu 20] R. Mathieu. *Modeling of the influence of total or partial charge rate on the electro-thermal performances and lifetime of batteries for automotive applications*. Theses, Université de Bordeaux, 2020. page 104, 112.
- [McKinnon 83] W. R. McKinnon & R. R. Haering. Modern aspects of electrochemistry. Springer, 1983.
- [McTurk 15] E. McTurk, C. Birkel, M. Roberts, D. Howey & G.P Bruce. *Minimally Invasive Insertion of Reference Electrodes into Commercial Lithium-Ion Pouch Cells*. ECS Electrochemistry Letters, vol. 4, pages A145–A147, 2015.
- [Mergo 20] K. M. Mergo, N. Damay, G. Friedrich, Christophe F. & Maxime J. *Off-line method to determine the electrode balancing of Li-ion batteries*. Mathematics and Computers in Simulation, 2020.
- [Merla 18] Y. Merla, B. Wu, V. Yufit, R.F. Martinez-Botas & G. Offer. *An easy-to-parameterise physics-informed battery model and its application towards lithium-ion battery cell design, diagnosis, and degradation*. Journal of Power Sources, vol. 384, pages 66–79, 2018.
- [Mikhael 04] L. Mikhael & D. Aurbach. *Impedance of a Single Intercalation Particle and of Non-Homogeneous, Multilayered Porous Composite Electrodes for Li-ion Batteries*. Journal of Physical Chemistry B - J PHYS CHEM B, vol. 108, pages 11693–11703, 2004.
- [Mikhael 05] L. Mikhael, E. Markevich & D. Aurbach. *The Effect of Slow Interfacial Kinetics on the Chronoamperometric Response of Composite Lithiated Graphite Electrodes and on the Calculation of the Chemical Diffusion Coefficient of Li Ions in Graphite*. The journal of physical chemistry. B, vol. 109, pages 7420–7427, 2005.

Bibliographie

- [Müller 19] D. Müller, T. Dufaux & K. P. Birke. *Model-Based Investigation of Porosity Profiles in Graphite Anodes Regarding Sudden-Death and Second-Life of Lithium Ion Cells*. Batteries, vol. 5, no. 2, 2019.
- [Moura 16] S. Moura, F. Bribiesca Argomedo, R. Klein, A. Mirtabatabaei & M. Krstic. *Battery State Estimation for a Single Particle Model With Electrolyte Dynamics*. IEEE Transactions on Control Systems Technology, vol. 25, pages 1–16, 2016.
- [Myung 11] S.-T. Myung, Y. Hitoshi & Y.-K. Sun. *Electrochemical behavior and passivation of current collectors in lithium-ion batteries*. Journal of Materials Chemistry, vol. 21, no. 27, page 9891, 2011.
- [Nara 19] H. Nara, D. Mukoyama, R. Shimizu, T. Momma & T. Osaka. *Systematic analysis of interfacial resistance between the cathode layer and the current collector in lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy*. Journal of Power Sources, vol. 409, pages 139–147, 2019.
- [Newman 62] J. S. Newman & C. W. Tobias. *Theoretical Analysis of Current Distribution in Porous Electrodes*. Journal of The Electrochemical Society, vol. 109, no. 12, page 1183, 1962.
- [Newman 74] J. Newman & W. Tiedemann. *POROUS-ELECTRODE THEORY WITH BATTERY APPLICATIONS*. Lawrence Berkeley National Laboratory, 1974.
- [Newman 83] J. Newman. *Transport properties of concentrated solutions*. NASA STI/Recon Technical Report N, 1983.
- [Nicolazzi 18] W. Nicolazzi & A. Bousseksou. *Thermodynamical aspects of the spin crossover phenomenon*. Comptes Rendus Chimie, vol. 21, no. 12, pages 1060–1074, 2018.
- [Ohzuku 97] T. Ohzuku & A. Ueda. *Phenomenological Expression of Solid-State Redox Potentials of LiCoO_2 , $\text{LiCo}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$, and LiNiO_2 Insertion Electrodes*. Journal of The Electrochemical Society, vol. 144, no. 8, page 2780, 1997.
- [Ouyang 15] M. Ouyang, Z. Chu, L. Lu, J. Li, X. Han, X. Feng & G. Liu. *Low temperature aging mechanism identification and lithium deposition in a large format lithium iron phosphate battery for different charge profiles*. Journal of Power Sources, vol. 286, pages 309–320, 2015.
- [Park 10] M. Park, X. Zhang, M. Chung, G. B. Less & A. Marie Sastry. *A review of conduction phenomena in Li-ion batteries*. Journal of Power Sources, vol. 195, no. 24, pages 7904 – 7929, 2010.
- [Peled 97] E. Peled. *Advanced Model for Solid Electrolyte Interphase Electrodes in Liquid and Polymer Electrolytes*. Journal of The Electrochemical Society, vol. 144, no. 8, page L208, 1997.

- [Perkins 12] R. Perkins, A. Randall, X. Zhang & G. Plett. *Controls oriented reduced order modeling of lithium deposition on overcharge*. Journal of Power Sources, vol. 209, page 318–325, 2012.
- [Persson 10a] K. Persson, Y. Hinuma, Y. Shirley Meng, A. Van der Ven & G. Ceder. *Thermodynamic and kinetic properties of the Li-graphite system from first-principles calculations*. Phys. Rev. B, vol. 82, page 125416, 2010.
- [Persson 10b] K. Persson, V. A. Sethuraman, L.J. Hardwick, Y. Hinuma, Y. S. Meng, A. van der Ven, V. Srinivasan, R. Kostecki & G. Ceder. *Lithium Diffusion in Graphitic Carbon*. The Journal of Physical Chemistry Letters, vol. 1, no. 8, pages 1176–1180, 2010.
- [Petzl 14] M. Petzl & M.A. Danzer. *Nondestructive detection, characterization, and quantification of lithium plating in commercial lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, vol. 254, pages 80–87, 2014.
- [Petzl 15] M. Petzl, M. Kasper & M. A. Danzer. *Lithium plating in a commercial lithium-ion battery - A low-temperature aging study*. Journal of Power Sources, vol. 275, pages 799–807, 2015.
- [Pilatowicz 15] G. Pilatowicz, A. Marongiu, J. Drillkens, P. Sinhuber & D. Sauer. *A critical overview of definitions and determination techniques of the internal resistance using lithium-ion, lead-acid, nickel metal-hydride batteries and electrochemical double-layer capacitors as examples*. Journal of Power Sources, vol. 296, page 365, 2015.
- [Poux 10] M. Poux, P. Cognet & C. Gourdon. *Génie des procédés durables : du concept à la concrétisation industrielle*. Dunod, 2010. pages 313-314.
- [PowerStream 19] PowerStream. *How to charge Lithium Iron Phosphate Rechargeable Lithium Ion Batteries*, published July 31, 2019. consulted October 14, 2020, <https://www.powerstream.com/LLLF.htm>.
- [Pozzi 19] A. Pozzi, G. Ciaramella, S. Volkwein & D.M. Raimondo. *Optimal Design of Experiments for a Lithium-Ion Cell: Parameters Identification of an Isothermal Single Particle Model with Electrolyte Dynamics*. Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 58, pages 1286–1299, 2019.
- [Prada 12] E. Prada. *Modélisation du vieillissement et optimisation de la durée de vie des batteries Li-ion de technologie LiFePO₄-graphite suivant l'usage du véhicule*. PhD thesis, Université de Pierre et Marie Curie, Paris, (France), 2012. pages 31 et 62.
- [Purushothaman 06] B. K. Purushothaman & U. Landau. *Rapid Charging of Lithium-Ion Batteries Using Pulsed Currents*. Journal of The Electrochemical Society, vol. 153, no. 3, page A533, 2006.

Bibliographie

- [Rangarajan 19] S. Rangarajan, Y. Barsukov & P. Mukherjee. *In Operando Signature and Quantification of Lithium Plating*. J. Mater. Chem. A, vol. 7, pages 20683–20695, 2019.
- [Ratnakumar 01] B.V. Ratnakumar, M.C. Smart & S. Surampudi. *Effects of SEI on the kinetics of lithium intercalation*. Journal of Power Sources, vol. 97-98, pages 137 – 139, 2001. Proceedings of the 10th International Meeting on Lithium Batteries.
- [Remmlinger 14] J. Remmlinger, S. Tippmann, M. Buchholz & K. Dietmayer. *Low-temperature charging of lithium-ion cells Part II: Model reduction and application*. Journal of Power Sources, vol. 254, page 268–276, 2014.
- [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.
- [Rieger 16] B. Rieger, S.F. Schuster, S.V. Erhard, P.J. Osswald, A. Rheinfeld, C. Willmann & A. Jossen. *Multi-directional laser scanning as innovative method to detect local cell damage during fast charging of lithium-ion cells*. Journal of Energy Storage, vol. 8, pages 1 – 5, 2016.
- [Rocquefelte 01] X. Rocquefelte. *Modélisation du comportement électrochimique de matériaux pour batteries au lithium à partir de calculs de premiers principes*. Theses, Université de Nantes, 2001.
- [Sagane 13] F. Sagane, R. Shimokawa, H. Sano, H. Sakaebe & Y. Iriyama. *In-situ scanning electron microscopy observations of Li plating and stripping reactions at the lithium phosphorus oxynitride glass electrolyte/Cu interface*. Journal of Power Sources, vol. 225, pages 245 – 250, 2013.
- [Santhanagopalan 07] S. Santhanagopalan, Q. Guo & R. E. White. *Parameter Estimation and Model Discrimination for a Lithium-Ion Cell*. Journal of The Electrochemical Society, vol. 154, no. 3, page A198, 2007.
- [Schindler 16] S. Schindler, M. Bauer, M. Petzl & M. A. Danzer. *Voltage relaxation and impedance spectroscopy as in-operando methods for the detection of lithium plating on graphitic anodes in commercial lithium-ion cells*. Journal of Power Sources, vol. 304, pages 170–180, 2016.
- [Sieg 19] J. Sieg, J. Bandlow, T. Mitsch, D. Dragicevic, T. Materna, B. Spier, Heiko Witzhausen, M. Ecker & Dirk Sauer. *Fast charging of an electric vehicle lithium-ion battery at the limit of the lithium deposition process*. Journal of Power Sources, vol. 427, pages 260–270, 2019.
- [Smart 03] M.C. Smart, B.V. Ratnakumar, L.D. Whitcanack, K.B. Chin, Surya Surampudi, H. Croft, D. Tice & R. Staniewicz. *Improved*

- low-temperature performance of lithium-ion cells with quaternary carbonate-based electrolytes.* Journal of Power Sources, vol. 119, pages 349–358, 2003.
- [Smart 10] M. C. Smart & B. V. Ratnakumar. *Lithium Plating in Lithium-Ion Cells.* ECS Transactions, vol. 25 (36), no. November, pages 241–252, 2010.
- [Smart 11] M. C. Smart & B. V. Ratnakumar. *Effects of Electrolyte Composition on Lithium Plating in Lithium-Ion Cells.* Journal of The Electrochemical Society, vol. 158, no. 4, page A379, 2011.
- [Smart 12] M. Smart, B. Lucht, S. Dalavi, F. Krause & B.V. Ratnakumar. *The Effect of Additives upon the Performance of MCMB/LiNi_xCo_{1-x}O₂ Li-Ion Cells Containing Methyl Butyrate-Based Wide Operating Temperature Range Electrolytes.* Journal of The Electrochemical Society, vol. 159, page A739, 2012.
- [Smith 06] K. Smith & C.-Yang Wang. *Power and thermal characterization of a lithium-ion battery pack for hybrid-electric vehicles.* Journal of Power Sources, vol. 160, no. 1, pages 662 – 673, 2006.
- [Smith 12] A. Smith. *A high precision study of Li-ion Batteries.* PhD thesis, Dalhousie University Halifax, Nova Scotia, 2012. page 41.
- [Srbik 16] M.-T. Srbik, M. Marinescu, M.-B. Ricardo & G. Offer. *A physically meaningful equivalent circuit network model of a lithium-ion battery accounting for local electrochemical and thermal behaviour, variable double layer capacitance and degradation.* Journal of Power Sources, vol. 325, pages 171–184, 2016.
- [Srinivasan 06] V. Srinivasan & J. Newman. *Existence of Path-Dependence in the LiFePO₄ Electrode.* The Electrochemical Society, vol. 9, no. 3, pages 454 – 463, 2006.
- [Stern 24] O. Stern. *The Theory of the electrolytic double-layer.* Zeitschrift für Elektrochemie, vol. 30, pages 508–516, 1924.
- [Takahashi 02] M. Takahashi, S. Tobishima, K. Takei & Y. Sakurai. *Reaction behavior of LiFePO₄ as a cathode material for rechargeable lithium batteries.* Solid State Ionics, vol. 148, pages 283–289, 2002.
- [Tarascon 01] J.M. Tarascon & M. Armand. *Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries.* Nature, vol. 414, pages 359–367, 2001.
- [Tomaszewska 19] A. Tomaszewska, Z. Chu, X. Feng, S. O’Kane, X. Liu, J. Chen, C. Ji, E. Endler, R. Li, L. Liu, Y. Li, S. Zheng, S. Vetterlein, M. Gao, J. Du, M. Parkes, M. Ouyang, M. Marinescu, G. Offer & B. Wu. *Lithium-Ion Battery Fast Charging: A Review.* eTransportation, vol. 1, page 100011, 2019.

Bibliographie

- [Uhlmann 15] C. Uhlmann, J. Illig, M. Ender, R. Schuster & E. Ivers-Tiffée. *In situ detection of lithium metal plating on graphite in experimental cells*. Journal of Power Sources, vol. 279, pages 428–438, 2015.
- [Valøen 05] L. Ole Valøen & J. N. Reimers. *Transport Properties of LiPF₆-Based Li-Ion Battery Electrolytes*. Journal of The Electrochemical Society, vol. 152, no. 5, page A882, 2005.
- [Verbrugge 97] M. W. Verbrugge & B. J. Koch. *The effect of large negative potentials and overcharge on the electrochemical performance of lithiated carbon*. Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 436, no. 1, pages 1 – 7, 1997.
- [Verma 10] P. Verma, P. Maire & P. 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. , 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.
- [Waldmann 14] T. Waldmann, M. Wilka, M. Kasper, M. Fleischhammer & M. 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 15] T. Waldmann, M. Kasper & M. Wohlfahrt-Mehrens. *Optimization of Charging Strategy by Prevention of Lithium Deposition on Anodes in high-energy Lithium-ion Batteries - Electrochemical Experiments*. Electrochimica Acta, vol. 178, pages 525–532, 2015.
- [Waldmann 16] T. Waldmann, B. Hogg, M. Kasper, S. Grolleau, César Gutiérrez Couceiro, K. Trad, B.P. Matadi & M. Wohlfahrt-Mehrens. *Interplay of Operational Parameters on Lithium Deposition in Lithium-Ion Cells: Systematic Measurements with Reconstructed 3-Electrode Pouch Full Cells*. Journal of The Electrochemical Society, vol. 163, no. 7, pages A1232–A1238, 2016.
- [Waldmann 17a] T. Waldmann, J. Quinn, K. Richter, M. Kasper, A. Tost, A. Klein & M. Wohlfahrt-Mehrens. *Electrochemical, Post-Mortem, and ARC Analysis of Li-Ion Cell Safety in Second-Life Applications*. Journal of The Electrochemical Society, vol. 164, pages A3154–A3162, 2017.
- [Waldmann 17b] T. Waldmann & M. Wohlfahrt-Mehrens. *Effects of rest time after Li plating on safety behavior—ARC tests with commercial high-energy 18650 Li-ion cells*. Electrochimica Acta, vol. 230, page 454–460, 2017.

- [Waldmann 18] T. Waldmann, B.-I. Hogg & M. Wohlfahrt-Mehrens. *Li plating as unwanted side reaction in commercial Li-ion cells – A review*. Journal of Power Sources, vol. 384, pages 107–124, 2018.
- [Wilkinson 00] D. S. Wilkinson. Mass transport in solids and fluids. Cambridge Solid State Science Series. Cambridge University Press, 2000.
- [Wu 10] H.Chang Wu, H.-Chun Wu, E. Lee & N.-Lih Wu. *High-temperature carbon-coated aluminum current collector for enhanced power performance of LiFePO₄ electrode of Li-ion batteries*. Electrochemistry Communications, vol. 12, pages 488–491, 2010.
- [Xu 19] R. Xu, Y. Yang, F. Yin, P. Liu, P. Cloetens, Y. Liu, F. Lin & K. Zhao. *Heterogeneous damage in Li-ion batteries: Experimental analysis and theoretical modeling*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, vol. 129, pages 160–183, 2019.
- [Yamada 13] Y. Yamada, M. Yaegashi, T. Abe & A. Yamada. *A superconcentrated ether electrolyte for fast-charging Li-ion batteries*. The Royal Society of Chemistry, vol. 49, pages 11194–11196, 2013.
- [Yang 08] S. Yang, J. Huo, H.-H. Song & X. Chen. *A comparative study of electrochemical properties of two kinds of carbon nanotubes as anode materials for lithium ion batteries*. Electrochimica Acta - ELECTROCHIM ACTA, vol. 53, pages 2238–2244, 01 2008.
- [Yang 17] X.-Guang Yang, Y. Leng, G. Zhang, S. Ge & C.-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.
- [Yoshihara 11] S. Yoshihara, H. Katsuta, H. Isozumi, M. Kasai, K. Oyaizu & H. Nishide. *Designing current collector/composite electrode interfacial structure of organic radical battery*. Journal of Power Sources, vol. 196, no. 18, pages 7806 – 7811, 2011.
- [Yu 06] D. Yu, K. Donoue, T. Inoue, M. Fujimoto & S. Fujitani. *Effect of Electrode Parameters on LiFePO₄ Cathodes*. Journal of The Electrochemical Society, vol. 153, pages A835–A839, 2006.
- [Zhang 06a] S. Zhang, K. Xu & R. Jow. *Study of the charging process of a LiCoO₂-based Li-ion battery*. Journal of Power Sources, vol. 160, pages 1349–1354, 2006.
- [Zhang 06b] S. S. Zhang. *The effect of the charging protocol on the cycle life of a Li-ion battery*. Journal of Power Sources, vol. 161, no. 2, pages 1385 – 1391, 2006.
- [Zier 14] M. Zier, F. Scheiba, S. Oswald, T. Jürgen, G. Dietrich, S. Torsten, K. Markus, H. Ehrenberg & J. Eckert. *Lithium dendrite and solid electrolyte interphase investigation using OsO₄*. Journal of Power Sources, vol. 266, pages 198 – 207, 2014.

Bibliographie

- [Zinth 14] V. Zinth, C. Von Lüders, M. Hofmann, J. Hattendorff, I. Buchberger, S. Erhard, J. Rebelo-Kornmeier, A. Jossen & R. 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.