



HAL
open science

Contribution au développement des méthodes d'interrogation acoustique pour les batteries

Vincent Gau

► **To cite this version:**

Vincent Gau. Contribution au développement des méthodes d'interrogation acoustique pour les batteries. Matériaux. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2022. Français. NNT: 2022GRALI023 . tel-03758643

HAL Id: tel-03758643

<https://theses.hal.science/tel-03758643v1>

Submitted on 23 Aug 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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité 2MGE : Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie

Arrêté ministériel 25 mai 2016

Présentée par

Vincent GAU

Thèse dirigée par **Pierre Xavier THIVEL**, Maître de conférences, Université Grenoble Alpes

et codirigée par **Nicolas GUILLET**

Préparée au sein du **CEA-Liten, campus INES, Le Bourget du Lac**
dans **L'École Doctorale I-MEP2 - Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement, Énergétique, Procédés, Production**

**Contribution au développement des méthodes
d'interrogation acoustique pour les batteries**

**Contribution to the developpment of acoustic
Interrogation of the batteries**

Thèse soutenue publiquement le : 08/03/2022

devant le jury composé de :

M. Yann Bultel	Professeur, Grenoble INP - UGA, Président du jury
M. Lionel Roué	Professeur des universités, INRS, Canada, Rapporteur
M. Eric Serris	Ingénieur de Recherche HDR, École des Mines de Saint- Etienne, Saint-Etienne, Rapporteur
M. Bernard Normand	Professeur, INSA Lyon, Examineur
M Pierre-Xavier Thivel	Maître de conférences – HDR, UGA , Directeur de thèse
M. Nicolas Guillet	Ingénieur de recherche, CEA Liten, INES, Invité
M. Vincent Dorval	Ingénieur de recherche, CEA Leti, Invité



Remerciements

Ces trois années et demi au sein du laboratoire L2SA, anciennement LSEC, ont été pour moi une chance comme on en a peu dans une vie. Il y a tellement de monde à remercier parmi les gens avec qui j'ai pu travailler, un merci général à toutes les équipes du laboratoire avec qui il était toujours agréable d'échanger sur des sujets techniques ou pour partager des idées. Une mention particulière pour Nicolas et Mikael, quel plaisir d'avoir évolué à vos côtés ces années durant, vos qualités scientifiques et humaines ont su tirer le meilleur de moi et je suis fier de vous compter comme amis. Merci à Jean-Marie Klein en sa qualité de chef de laboratoire, j'ai su dès le cours à Alès que travailler avec les équipes de l'INES se ferait dans d'excellentes conditions. Merci à Pierre-Xavier Thivel pour son travail d'encadrement dont les éclaircissements étaient si précieux pour ce sujet qui n'était pas toujours simple à suivre.

Je tiens à rendre hommage à mon grand-père, l'irremplaçable Dr. Gau, cet homme brillant et passionné dont la carrière est une véritable inspiration pour moi. Je remercie tous les membres de ma famille qui m'ont encouragé dans ce projet personnel, tout particulièrement mon père qui aura participé aux dernières relectures, ma tante pour avoir eu le courage de lire ce manuscrit dans sa quasi-totalité, évidemment ma mère, ma sœur, mon cousin et tous les autres.

Enfin je salue tous mes amis, que vous fassiez partie de ma vie depuis 15 ans, Valentin et les copains du skate-park, ou depuis plus récemment. Merci aux amis de Laco, vous êtes les meilleurs, tous les moments avec vous sont des petites bulles de bonheur. Je lève mon verre aux copains d'Alès avec qui nous avons affuté nos consciences écologiques dans un cadre peu propice. La collocation du Lab' avec qui j'ai passé des moments inoubliables ces dernières années. Bien évidemment les thésards de l'INES, Joel-Louis, Thibaut, Benoit.

Introduction générale

Les batteries électrochimiques sont des dispositifs réversibles et autonomes de stockage d'énergie qui transforment le courant électrique en énergie potentielle chimique. Le marché des batteries est composé d'un large panel de technologies qui répondent à des besoins techniques nombreux et variés : batteries de démarrage capable de fournir un fort courant pendant peu de temps ou batteries lithium ion à haute densité d'énergie pour alimenter nos dispositifs électroniques mobiles, les outils électroportatifs ou des véhicules électriques.

Le plus grand volume de batteries actuellement en circulation reste celui des batteries de démarrage et d'alimentation auxiliaires pour les véhicules à moteur, dont les électrodes sont composées de plomb [1]. Mais les applications électroniques portables (téléphones, ordinateurs) ainsi qu'une variété croissante d'objets du quotidien (vélos et trottinettes électriques) ont fait des batteries lithium ion un moyen de stockage d'énergie indispensable, dont nous ne pourrions plus nous passer sans perdre grandement en confort. Le développement du véhicule électrique en réponse aux pressions environnementales et aux normes [2] qui en découlent participe à l'explosion de la demande de batteries lithium ion que nous observons depuis ces vingt dernières années [1]. Le marché des batteries lithium ion ne se limite pas seulement aux applications portables et de mobilité mais également au stockage stationnaire (de seconde vie ou non), en soutien au réseau électrique, et peut également servir à l'hybridation d'un moteur thermique en gommant leurs appels de puissance.

Le développement des batteries et leur production de masse pour les véhicules électriques sont une solution qui est souvent mise en avant pour faire face aux enjeux environnementaux faisant pression sur nos sociétés. Mais une solution technologique industrielle s'accompagne de contraintes au niveau environnemental, économique et social. Par exemple, l'exploitation des mines de nickel, cobalt et lithium se fait très souvent dans des conditions inhumaines et dans des pays pas ou peu soucieux de ces aspects [3,4]. Les batteries de stockage électrochimique présentent donc de grandes qualités mais ne sont pas des solutions universelles que l'on peut mettre partout sans réfléchir. Chaque type de batterie présente des limites techniques et théoriques : performances (densité d'énergie max, densité de puissance), coût, durée de vie... Il existe divers leviers pour faire face à leurs limites. Par exemple l'utilisation de nouvelles chimies des matériaux d'électrodes a permis de développer des batteries lithium-ion avec de meilleures performances en puissance. Une meilleure compréhension des mécanismes de dégradation a également permis d'améliorer leur fiabilité et la durée de vie. Il est aussi possible d'utiliser les effets d'échelle comme levier pour réduire les coûts des batteries dans la phase d'industrialisation. Et finalement un dernier levier consiste à mieux gérer leurs usages (grâce au BMS) afin de ne pas les sur-solliciter et ne pas les faire vieillir prématurément.

C'est sur ce dernier point que se positionne cette étude, nous proposons de développer un outil expérimental se basant sur la propagation d'ondes acoustiques dans les matériaux de batteries afin d'en suivre l'évolution lors du fonctionnement (*operando*). Les débouchés de ce type de techniques sont variés et vont de l'amélioration de la compréhension des mécanismes mis en jeu lors des charges

et décharges à l'implémentation d'indicateurs d'état dans les systèmes de gestion (BMS) en passant par la détection de défaut (lors de la fabrication ou du fonctionnement).

Ces travaux de thèse sont présentés en quatre parties. Dans un premier temps la partie « état de l'art » donne quelques éléments sur les aspects généraux du fonctionnement des batteries et des clés de compréhension de la propagation acoustique. Dans cette partie, nous détaillons également les techniques et méthodes de caractérisation des batteries électrochimiques par acoustique qui ont fait l'objets de publications et/ou de brevets. Dans le second chapitre, nous traitons la partie « matériel et méthodes » qui est essentielle pour aborder les résultats très expérimentaux qui sont proposés dans les chapitres suivants. Le troisième chapitre décrit le développement des méthodes acoustiques mise en place dans nos travaux. Enfin, le quatrième et dernier chapitre présente l'analyse des résultats obtenus avec une de ces méthodes sur une série de cellules commerciales.

Table des matières

Introduction générale.....	3
Lexique	11
Chapitre 1 : État de l'art.....	13
1. Propriétés des batteries à ion lithium	14
1.1. Généralités	14
1.2. Matériaux et propriétés d'électrodes	16
1.2.1. Les technologies d'électrodes positives	16
1.2.2. Les technologies d'électrodes négatives.....	18
1.3. Cas particulier : lithium - ion capacitor (LiC)	21
2. Propagation des ondes acoustique dans les matériaux et hypothèses	22
2.1. Acoustique dans les milieux isotropes	22
2.2. Acoustique dans les milieux isotropes multicouches : Modèle de Thomson Haskell.....	24
2.3. Acoustique dans les milieux poreux.....	25
2.3.1. Modèle de Biot à structure élastique.....	25
2.3.2. Les modèles de propagation dans les milieux poreux	26
3. Méthodes de caractérisation acoustique.....	27
3.1. Estimation de l'état de charge	27
3.2. Estimation de l'état de santé	31
3.3. Formation des batteries	34
3.4. Les autres applications de méthodes acoustiques par transmission pour les batteries.....	36
4. Conclusions.....	39
Références du chapitre 1.....	40
Chapitre 2 : Partie expérimentale	45
1. Présentation du matériel utilisé	45
1.1. Choix des batteries considérées au cours de ce travail.....	45
1.2. Banc de test et instrumentations des batteries	48
1.3. Génération et enregistrement des signaux acoustiques.....	48
1.4. Analyse des signaux acoustiques transmis.....	50
2. Méthodes de caractérisation des batteries (hors acoustique)	53

2.1. Caractérisation électrochimique	53
2.1.1. Charge et décharge galvanostatique ou potentiostatique.....	53
2.1.2. Voltampérométrie cyclique.....	56
2.1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (galvanostatique ou potentiostatique)	57
2.2. Analyse thermique	60
2.2.1. Mesures de flux de chaleur	60
2.2.2. Détermination de la fonction de transfert du capteur de flux de chaleur	61
2.2.3. Quantification de la chaleur réversible des réactions : la contribution entropique .	63
3. Conclusions.....	64
Références du chapitre 2.....	65
Chapitre 3 : Développement de la méthode acoustique.....	66
1. Méthodes proposées pour l'analyse acoustique	66
1.1. Étude paramétrique : influence des principales caractéristiques du signal sonde	66
1.1.1. Forme d'onde du signal reçu et définition du régime stationnaire	66
1.1.2. Influence de la fréquence sur le signal transmis	68
1.1.3. Influence de l'amplitude du signal sonde sur le signal transmis.....	70
1.1.4. Influence de la durée du signal sonde.....	71
1.1.5. Influence de la température sur le signal transmis.....	71
1.1.6. Influence du positionnement du transducteur acoustique	74
1.2. Méthodologie proposé pour choisir la fréquence de travail	76
1.3. Traitement des données	79
1.3.1. Signal transmis temporel.....	79
1.3.2. Dérivée en tension du signal transmis	80
2. Étude en balayage en fréquence.....	81
3. Spectroscopie d'impédance acoustique.....	84
3.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique	84
3.2. Principe de la spectroscopie d'impédance acoustique	85
3.3. Exploitation des résultats.....	86
4. Conclusions.....	89
Chapitre 4 : Couplage des mesures électrochimiques, acoustiques et thermiques	90
1. Résultats obtenus sur la cellule NMC-graphite.....	90

1.1. Détermination de la fréquence du signal acoustique.	91
1.2. Évolution du signal acoustique transmis au cours du fonctionnement des batteries	94
1.2.1. Évolution de la tension, et des paramètres acoustiques avec l'état de charge	95
1.2.1.1. Identification des pics redox, utilisation de la représentation en capacité incrémentale	97
1.2.1.2. Identification des pics redox, mesures par voltampérométrie cyclique	99
1.2.2. Influence du courant sur les mesures acoustiques.	104
1.2.2.1. Étude à courant constant	104
1.2.2.2. Influence de la vitesse de balayage en tension en voltampérométrie cyclique.	105
1.2.2.3. Conclusions sur l'influence du courant sur les mesures acoustiques	112
1.2.3. Influence de la température.....	113
1.3. Conclusion relative aux essais sur la cellule NMC – Graphite	115
2. Cas d'une cellule avec électrode négative LTO	116
2.1. Détermination de la fréquence du signal acoustique	116
2.2. Évolution du signal acoustique au cours de cyclage	119
2.2.1. Évolution de la tension, et des paramètres acoustiques avec l'état de charge	119
2.2.1.1. Identification des pics redox, utilisation de la représentation en capacité incrémentale	119
2.2.1.2. Identification des pics redox, mesures par voltampérométrie cyclique	121
2.2.2. Influence du courant sur les mesures acoustiques	125
2.2.3. Influence de la température.....	128
2.3. Conclusion relative aux essais sur la cellule LMO - LTO	129
3. Cas d'une cellule avec électrode positive en carbone	130
3.1. Détermination de la fréquence du signal acoustique	130
3.2. Évolution du signal acoustique au cours de cyclage	132
3.2.1. Influence de l'état de charge sur les mesures acoustiques.....	132
3.2.2. Influence de l'intensité du courant sur les mesures acoustiques.	135
3.2.3. Influence de la température sur les mesures acoustiques.	137
3.3. Conclusions relative aux essais sur la cellule LiC.....	138
Références du chapitre 4.....	141
Conclusion générale	143
ANNEXES.....	146

Détermination de la constante de temps de diffusion de la chaleur et correction du flux de chaleur
146

Résumé.....150

Abstract150

Lexique

BMS : Système de gestion des batteries (Battery Management System)

C/N: Régime de charge/décharge en ampère où C est la capacité et n le nombre d'heure.

CV: Tension Constante (Constant Voltage)

CC: Courant Constant

EIS: spectroscopie d'impédance électrochimique (Electrochemical Impedance Spectroscopy)

GAIS : méthode de mesure de spectroscopie d'impédance électro-acoustique par interrogation acoustique développée durant ces travaux de thèse (Galvano Acoustic Impedance Spectroscopy)

K : module d'élasticité isostatique qui caractérise l'élasticité des éléments sollicités par les ondes ultrasonores en GPa

LiC: Systèmes hybrides entre batteries lithium ion et supercapacités (Lithium ion Capacitor)

LMO: électrode positive à base d'oxydes de lithium manganèse (Lithium Manganese Oxide) LiMn_2O_4

LTO: électrode négative à base d'oxydes de Lithium Titanate (Lithium Titanate Oxide) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

NMC: électrode positive à base d'oxydes de Nickel Manganèse cobalt

RCN : Type de signal acoustique composé de N oscillations sinusoïdales (Raised Cosine impulse)

TS : Signal transmis qui est le rapport entre le signal reçu et le signal émis à travers la batterie lors d'un essai d'interrogation acoustique (Transmitted Signal).

ρ : masse volumique des matériaux, notée en kg.m^{-3}

Chapitre 1 : État de l'art

Il existe un intérêt grandissant des industriels et des chercheurs pour développer des méthodes de caractérisations des batteries qui soient à la fois simples à mettre en place, peu onéreuses, non intrusives et permettant une surveillance des batteries pendant leur fonctionnement. En effet, une fois scellées, les cellules électrochimiques ne permettent pas ou peu de mesures de paramètres de fonctionnement autres que la tension, le courant (et les variables associées : puissance électrique, résistance etc...) et les échanges thermiques avec l'environnement (température de surface). Or, ces quelques variables s'avèrent bien souvent insuffisantes pour une surveillance et une gestion optimale des batteries. Disposer de nouveaux paramètres de surveillance complémentaires à ceux-ci pourraient permettre de répondre à ces besoins.

Depuis quelques années, des méthodes de caractérisation basées sur la propagation d'ondes acoustiques (interrogation acoustique) dans les batteries ont été proposées par plusieurs groupes de recherche. L'étude du transport des ondes acoustiques à travers les matériaux qui les constituent pourrait permettre de réaliser un sondage durant le fonctionnement qui nous donnerait des informations sur les variations de la matière. En se basant sur l'évolution des propriétés physiques des matériaux ces indicateurs pourraient ainsi permettre une meilleure gestion et une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu dans les cellules.

Ce chapitre présente tout d'abord les principales caractéristiques des cellules qui ont fait l'objet de cette étude, à savoir deux types de batteries lithium – ion et un dispositif hybride entre batterie et supercondensateur. Sujet d'un intérêt croissant par la multiplication des publications et des brevets, nous présentons l'état de l'art actuel du développement des méthodes de caractérisation par interrogation acoustique.

1. Propriétés des batteries à ion lithium

Nos travaux s'orientent autour de différentes chimies et technologies de batteries fonctionnant sur le transport des ions lithium. Une description du principe de fonctionnement et des matériaux de ces systèmes est proposée ci-dessous.

1.1. Généralités

Les accumulateurs lithium ions, comme la plupart des systèmes de stockage électrochimique, sont composés de deux électrodes, d'un séparateur isolant électrique et d'un électrolyte conducteur ionique.

- L'électrode positive est le lieu d'une réaction de réduction durant la décharge (cathode) avec insertion d'ions lithium au sein de sa structure cristalline. Inversement, au cours de la charge, l'électrode positive devient le lieu d'une réaction d'oxydation (anode).

- L'électrode négative est le lieu d'une oxydation durant la décharge (anode) avec désinsertion des ions lithium. Elle est le siège d'une réaction de réduction (cathode) au cours de la recharge.

- L'électrolyte est composé d'un solvant, généralement un mélange de carbonates (par exemple de carbonate d'éthylène, carbonate de propylène et diméthyle carbonate : EC/PC/DMC). Dans ce mélange, un porteur de charges, généralement un sel de lithium LiPF_6 , est dissout avec une concentration de l'ordre de 1 mol.L^{-1} [9].

- Le séparateur qui isole électriquement les deux électrodes, est imbibé d'électrolyte qui transporte les porteurs de charge ionique.

Lors du fonctionnement de la cellule, le transport des ions lithium solvatés s'accompagne d'un déplacement d'électrons dans le circuit électrique. La Figure 1 montre les différents éléments d'un accumulateur lithium ion et le sens de parcours des électrons suivant la charge ou la décharge.

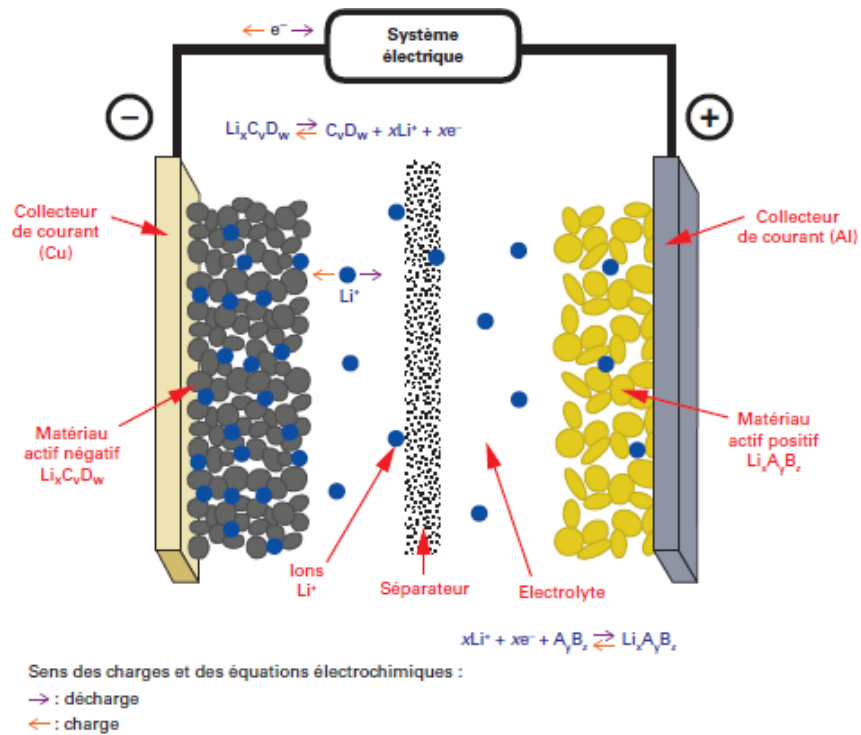


Figure 1 : Composition d'un accumulateur type Lithium-ion d'après [10]

Les mécanismes électrochimiques à l'œuvre lors d'un cycle de charge/décharge théorique paraissent simples. Cependant de nombreux mécanismes secondaires influent le fonctionnement normal. Ils sont à l'origine de différents mécanismes de dégradation [11] qui ne seront cependant pas étudiés dans le cadre de ce travail. Nous ne considérons dans ce qui suit, que le transport de matière, les transferts de charge, les réactions chimiques réversibles et les échanges de chaleur (réversibles et irréversibles).

Les réactions ont principalement lieu à la surface des électrodes. Pour cette raison, celles-ci sont structurées à l'échelle microscopique, la taille des particules est de l'ordre du micromètre voir submicronique. Il faut rechercher une grande surface développée et un accès facilité aux électrons et aux ions pour tous les matériaux d'électrodes. Deux paramètres physiques essentiels pour les performances des batteries sont la porosité et la tortuosité des électrodes qui favorisent la percolation ionique et électronique au travers des matériaux actifs [12,13].

1.2. Matériaux et propriétés d'électrodes

Les matériaux d'électrodes positives et négatives peuvent présenter des compositions chimiques et des géométries (taille de particule, épaisseur des couches) très différentes [12]. En pratique ces aspects ont des influences notables sur les performances ; par exemple sur leurs capacités spécifiques, sur les courants nominaux admissibles et en terme de variation de volume au cours de la lithiation – délithiation des matériaux d'électrodes.

1.2.1. Les technologies d'électrodes positives

Il existe plusieurs familles de matériaux utilisés pour l'électrode positive. Chacune présente des avantages et des inconvénients :

- L'oxyde de cobalt (LiCoO_2 , noté LCO) a été développé pour les premiers accumulateurs lithium ion commercialisés par Sony dans les années 1990 [14]. Sa forte densité d'énergie, environ 274 mAh.g^{-1} théorique, et 140 mAh.g^{-1} en pratique, en ont fait un matériau phare du développement des batteries Li-ion. L'oxyde de cobalt devient cependant instable à haute température, ce qui peut engendrer des problèmes de sécurité. En outre, les conditions d'extraction du cobalt sont sujets à de grandes questions à la fois éthiques et environnementales^{ab} et le cours du cobalt sur les marchés internationaux est très volatile et rend ces batteries sujettes à d'importantes variations de prix [15,16].
- L'oxyde de manganèse lithié, et en particulier sa forme cristalline de type spinelle (LiMn_2O_4 , noté LMO[17]) a été développé pour répondre aux problématiques que posait l'électrode de LiCoO_2 . Le cobalt est remplacé par du manganèse, moins cher et moins toxique, mais la durée de vie des batteries est généralement plus réduite notamment à température élevée. La capacité théorique de ces matériaux est de 148 mAh.g^{-1} et 128 mAh.g^{-1} en pratique.
- Les oxydes de nickel-cobalt-manganèse ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ avec $x+y+z=1$, notés NMC) ont également été développés pour contrebalancer les défauts des accumulateurs à électrodes positives LCO, plus stable thermiquement et avec une durée de vie plus importante. Leurs densités d'énergie sont légèrement inférieures à celle du LCO avec 270 mAh.g^{-1} théorique. En pratique, il est cependant possible d'atteindre 190 à 200 mAh.g^{-1} , avec des valeurs de 160 mAh.g^{-1} autour de 4 V . Les proportions de nickel, manganèse et cobalt peuvent être ajustées pour optimiser les performances.
- Le nickel cobalt aluminium ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ avec $x+y+z=1$, noté NCA) : Cette technologie a été développée pour apporter une densité d'énergie maximale (jusqu'à 180 mAh.g^{-1} autour de 4 V [18]) on la retrouve dans les véhicules électriques. Le NCA est extrêmement réactif et peut poser des problématiques de sécurité.

^ahttps://amnestyfr.cdn.prismic.io/amnestyfr/4db89ef9-168e-458f-9ff4-02d4fb280a03_time+to+recharge+report.pdf.

^b<https://www.amnesty.org/fr/documents/afr62/3183/2016/en/>

- Le lithium fer phosphate (LiFePO_4 , noté LFP) : C'est la technologie de batterie qui présente les meilleurs atouts en termes de sécurité et de vieillissement (calendaire et cyclage). Son défaut est sa densité d'énergie plus faible que les autres. Sa capacité théorique est de 170 mAh.g^{-1} .

Le Tableau 1 rassemble les caractéristiques de ces différents matériaux actifs positifs.

Composition chimique	LiCoO_2	LiMn_2O_4	$\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$	$\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$	LiFePO_4
Structure cristalline	Lamellaire	Spinnelle	Lamellaire	Spinnelle	Olivine
Potentiel moyen vs. $\text{Li}^+/\text{Li}(\text{V})$	3.9	4.1	3.8	3.8	3.45
Capacité spécifique théorique -pratique (mAh.g^{-1})	274 – 140	148 - 128	270 – 190 à 200	279 - 200	170 - 137
Variation de volume au cours de la lithiation (%)		6.5%	(811) 7.8% (111) 3.5%		6-7%
Avantage-défaut	Forte densité d'énergie mais utilisation de cobalt	Moins chère que LCO mais fort vieillissement calendaire, bonne puissance	Plus stable et moins de vieillissement que LCO	Meilleure densité d'énergie mais utilisation de cobalt et problèmes de sécurité	Meilleure gestion de la sécurité mais densité d'énergie plus faible
Références	[16,19,20]	[16,20]	[16,19–22]	[16,20,23]	[16,19,20]

Tableau 1 : Caractéristiques d'électrodes positives selon [16,19–23].

La Figure 2 illustre les types de structures cristallines que l'on retrouve dans les différentes technologies d'électrodes : à savoir structure cristallines lamellaire, spinelle et olivine.

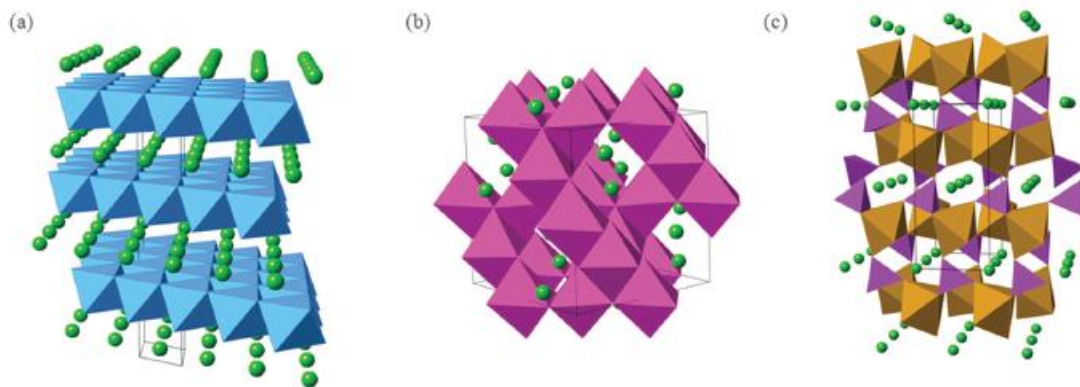


Figure 2 : Structures cristallines (a) LiCoO_2 lamellaire, (b) LiMn_2O_4 spinelle, (c) LiFePO_4 olivine selon [24].

Un point d'importance pour notre étude est l'évolution des propriétés physiques des matériaux au cours du fonctionnement. Ces propriétés sont :

- Les modules d'élasticité isostatique qui caractérisent l'élasticité des éléments sollicités par les ondes ultrasonores, notés K (en GPa)
- La masse volumique des matériaux, notée ρ (en kg.m^{-3})
- La porosité de chacune des électrodes qui change en fonction de l'état de lithiation de celles-ci.

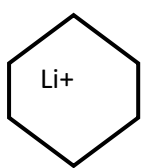
1.2.2. Les technologies d'électrodes négatives

La densité d'énergie des accumulateurs Li-ion dépend de la tension de cellule, c'est à dire de la différence de potentiel entre électrode positive et électrode négative. Pour augmenter la densité d'énergie des batteries l'électrode négative doit avoir un potentiel le plus proche possible de celui du lithium métallique.

Dans les batteries à électrolyte liquide, les électrodes négatives à base de lithium métal présentent des problématiques de cyclabilité et de sécurité avec la formation de dendrites de lithium métallique [25]. La société Sony a commercialisé des cellules avec des électrodes à base de carbone dès les années 1990. Ces électrodes ont un potentiel minimum de 0,02 V par rapport au couple Li^+/Li , ce qui permet d'atteindre des densités d'énergie légèrement plus faibles que les électrodes en lithium métal mais au profit d'une cyclabilité bien plus grande. Ces électrodes permettent une insertion réversible des ions lithium entre les feuillets du graphite.

La réaction qui a lieu à l'électrode négative est la suivante : $\text{LiC}_6 \Leftrightarrow 6\text{C} + \text{e}^- + \text{Li}^+$

Les ions Li^+ ont la capacité de s'insérer dans la structure cristallographique du graphite jusqu'à atteindre la stœchiométrie LiC_6 . Un calcul simple permet de montrer la densité maximale d'énergie contenue dans cette structure cristallographique.



$\text{LiC}_6 \rightarrow M = 6 \times 12 = 72 \text{ g.mol}^{-1}$ (le lithium est déjà comptabilisé dans la batterie)

$1 \text{ mol} (\text{e}^-) = 96500 \text{ C}$

$1 \text{ C} = 1 \text{ A.s} = 0.278 \text{ mAh}$

Donc $1 \text{ g} (\text{LiC}_6) = 96500 \times 0.278 / 72 = 372 \text{ mAh}$

Les caractéristiques physiques du graphite peuvent dépendre de plusieurs facteurs tels que le procédé d'extraction et de purification pour le graphite naturel ou de fabrication pour le graphite de synthèse (voir Tableau 2).

Le prix du graphite naturel est un avantage qui fait qu'il est encore présent dans près de 40 % de cellules commercialisées [26,27].

Tableau 2 : Propriétés physiques des graphites utilisés dans les batteries Lithium-ion d'après [26].

Reference	Graphite de synthèse		Graphite naturel
	GCC7	GCC20	GCX20
Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	≤ 3.7	≤ 2.0	≤ 3.9
Capacité réversible (mAh.g ⁻¹)	350	350	365
Taille moyenne des particules (d ₅₀ , μm)	6.9	19.3	20.4

Nous pouvons noter sur ce tableau que la capacité spécifique réversible mesurée en pratique est très proche de celle calculée en théorie de 372 mAh.g⁻¹.

La variation du volume des électrodes est une conséquence directe de l'insertion des ions lithium dans les sites cristallographiques vacants. La Figure 3 illustre les différents stades d'intercalation du lithium dans le graphite qui suivent un modèle par étape dit de « Daumas-Herold ». La réorganisation des ions dans la structure du graphite est visible à travers 4 étapes principales : LiC₇₂, LiC₃₆, LiC₁₂ et LiC₆.

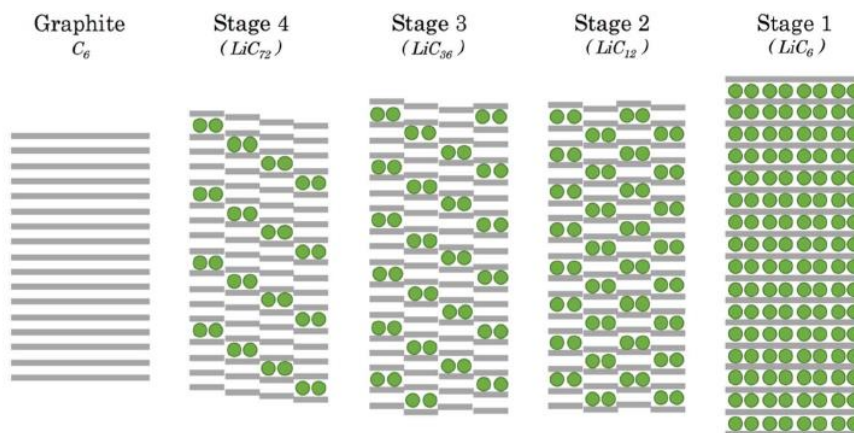


Figure 3 : Modèle d'intercalation du lithium dans les sites interstitiels du graphite d'après [28] et [29].

Le gonflement lié à l'insertion du lithium n'est cependant pas linéaire avec l'avancement de l'intercalation. La Figure 4 montre l'évolution du volume d'une électrode graphite et de sa déformation en fonction de l'état de charge. Un plateau apparaît pour des états de charge entre 20 et 70 %. Le volume calculé à partir des paramètres de maille montre au maximum une augmentation de l'ordre 10 % [30,31].

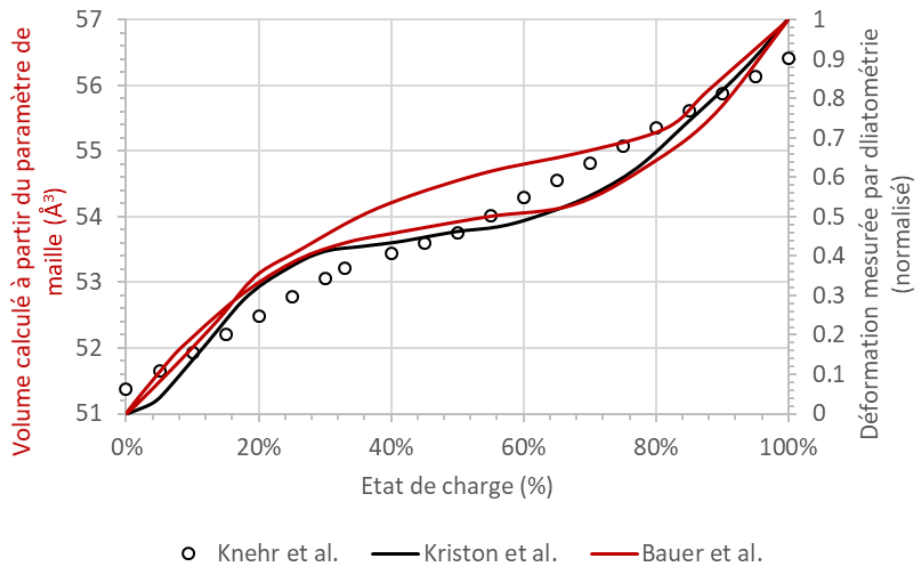


Figure 4 :Évolution du volume calculé à partir du paramètre de maille du graphite d'après [30] et des déformations mesurées par dilatométrie d'après [32] et [33].

Les électrodes négatives à base de lithium oxyde de titane ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) ont un excellent comportement en puissance car l'insertion du lithium dans sa structure cristallographique est grandement privilégiée et ne génère pas, ou très peu de variation de volume (ce matériau est souvent qualifié de « zero stress material ») [34]. Le potentiel du LTO totalement lithié par rapport au lithium métal est de 1,55 V ce qui permet d'éviter le dépôt de lithium métallique qui intervient dans certains cas sur le graphite lorsque le potentiel de l'électrode négative devient inférieur à 0 V vs. Li^+/Li [10]. Ces caractéristiques lui confèrent une bonne durée de vie mais une densité d'énergie réduite due à sa faible tension de fonctionnement maximale de 2,7 V.

Le Tableau 3, ci-après, rassemble les caractéristiques de ces différents matériaux d'électrode négatives.

Électrode négative	Graphite	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	Lithium
Potentiel totalement lithié vs Li/Li^+ (V)	0,02	1,55	0
Capacité spécifique théorique (mAh.g^{-1})	372	175	3860
Variation de volume au cours de la lithiation (%)	10	0,2	100
Avantage-défaut	Grande densité d'énergie Problèmes de sécurité	Bonne durée de vie Faible densité d'énergie	Grande capacité spécifique. Croissance de dendrites.

Tableau 3 : Caractéristiques d'électrodes négatives selon [16].

Nous pouvons constater que le comportement des matériaux d'électrodes négatives avec l'état de charge peut être très différent au cours du cyclage. En outre, le gonflement de l'électrode négative à base de graphite est plus important que celles des électrodes positives (Cf. Tableau 1).

1.3. Cas particulier : lithium - ion capacitor (LiC)

Les systèmes hybrides entre batteries lithium ion et supercapacités aussi appelés lithium-ion capacitor (ou LiC) sont des systèmes de stockage très particuliers (voir Figure 5) qui combinent une électrode négative à base graphite (stockage électrochimique de type faradique) et une électrode positive à base de carbone à grande surface spécifique (stockage électrostatique non faradique) [35,36]. La différence avec un accumulateur lithium ion réside donc principalement dans son électrode positive à la surface de laquelle auront lieu des mécanismes d'adsorptions-désorptions (chimisorption) des ions lithium. Les cellules LiC permettent des charges/décharges plus rapides que les accumulateurs électrochimiques et des densités d'énergie supérieures à celle des supercapacités. Les variations de volume ne peuvent avoir lieu que dans l'électrode négative à base de graphite.

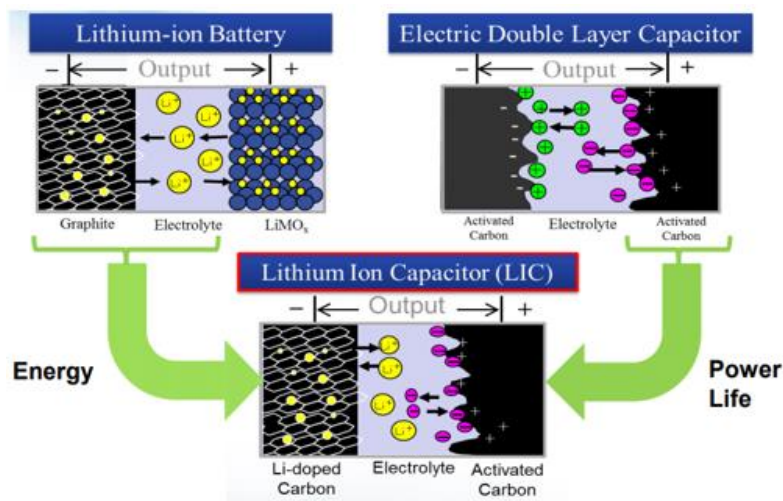


Figure 5 : Schéma de fonctionnement d'un système hybride LiC d'après [37].

2. Propagation des ondes acoustique dans les matériaux et hypothèses

L'objet de ce travail est de contribuer au développement d'une méthode de caractérisation des batteries en fonctionnement basée sur l'étude de la propagation des ondes acoustiques à travers les matériaux qui les constituent. Dans cette partie nous présentons les principes de base du transport des ondes acoustiques à travers des milieux denses et des matériaux poreux.

2.1. Acoustique dans les milieux isotropes

Considérons tout d'abord la propagation d'ondes élastiques dans des milieux homogènes isotropes et infinis. Un milieu est qualifié d'élastique quand il se déforme sous l'effet d'une sollicitation et lorsqu'il reprend son état initial à la fin de la sollicitation. En considérant que la propagation de l'onde s'effectue sans perte d'énergie on choisit de négliger les phénomènes dissipatifs comme la viscosité ou la conduction thermique.

Une onde sonore consiste en une mise en mouvement de proche en proche des composants du milieu de propagation (compressible et élastique). Les ondes sonores sont qualifiées d'ondes de pression quand elles sont purement longitudinales (propagation normale avec un front d'onde perpendiculaire à la direction de propagation) et qu'elles nécessitent un milieu matériel pour se propager (pas de son dans le vide), voir Figure 6.

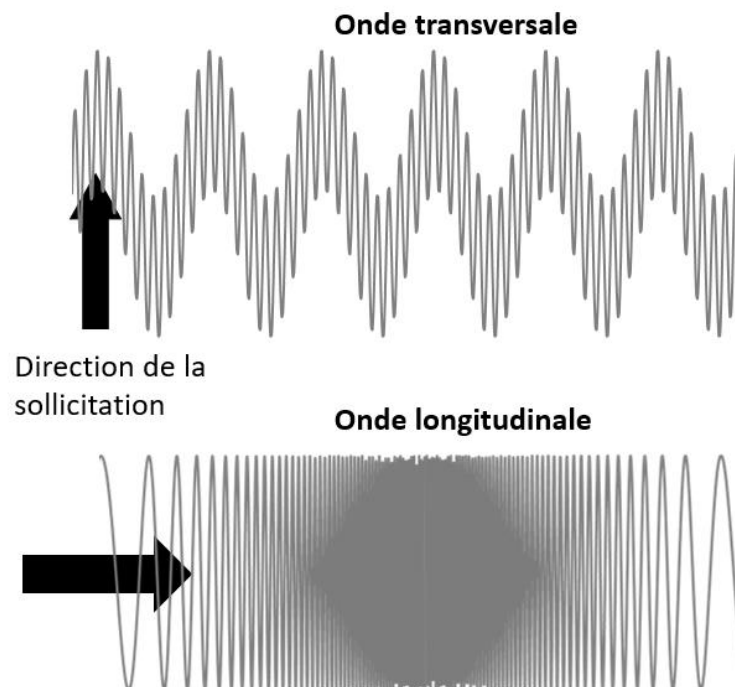


Figure 6 : Onde longitudinale et onde transversale.

Il existe deux vitesses caractéristiques du phénomène :

- La vitesse particulière qui est la dérivée du déplacement de la matière au moment du passage de l'onde,
- La vitesse de propagation de l'onde qui dépend des caractéristiques du milieu et de son module d'Young.

L'onde est définie par sa période qui caractérise le temps que met une particule à revenir à sa position initiale et sa vitesse dans le milieu considéré (équation 1) :

$$\lambda = C_0 T \quad \text{Équation 1}$$

Où λ est la longueur d'onde (m), T la période (s) et C_0 la vitesse de propagation de l'onde dans ce milieu (m.s^{-1}).

Pour un fluide newtonien incompressible, la loi de la dynamique des fluides visqueux permet d'obtenir une équation de Navier-Stokes pour la propagation de l'onde (équation 2) :

$$\mu \left[\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v} \right] = -\vec{\nabla} p + \vec{f}_{v,ext} + \eta \Delta \vec{v} \quad \text{Équation 2}$$

Dans laquelle :

$\vec{f}_{v,ext}$ est la résultante de forces volumiques extérieures

$-\vec{\nabla} p$ est la résultante des forces de pression.

$\eta \Delta \vec{v}$ est la résultante des forces visqueuse dépendant de la vitesse d'écoulement : $\frac{d\vec{F}_\eta}{d\tau} = \eta \Delta \vec{v}$

et η est la viscosité dynamique du fluide (en Pa.s).

En considérant un problème à une dimension et en négligeant la viscosité et la pesanteur on obtient, à partir de l'équation 2, une équation de type d'Alembert (équation 3) :

$$\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = 0 \quad \text{Équation 3}$$

Avec $v = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$ ou E (Pa) est le module d'élasticité du matériau et ρ (kg.m^{-3}) la densité du milieu .

Dans le cadre d'un projet commun entre le CEA-Liten et le CEA-List de Saclay, un modèle de propagation acoustique dans les matériaux de batterie a été développé sur la base d'un modèle de Thomson Haskell [38]. En se basant sur celui-ci et sur les résultats expérimentaux obtenus au Liten, le stage de Master 2 de Louis Genieys a tenté de simuler les variations obtenues lors du fonctionnement d'une cellule.

2.2. Acoustique dans les milieux isotropes multicouches : Modèle de Thomson Haskell

Le modèle de Thomson Haskell [38] est un modèle de propagation acoustique multicouche. Pour simplifier le problème, seules les ondes incidentes normales sont considérées. La batterie est donc considérée comme un empilement de n couches caractérisées par leurs masses volumiques ρ_n , leurs épaisseurs L_n , leurs modules d'Young E_n et leurs coefficients de Poisson ν_n .

Dans chaque couche n, les ondes longitudinales sont décrites par :

$$\text{Leurs vitesses longitudinales : } v_L = \sqrt{\frac{E(1-\nu)}{\rho(1+\nu)(1-2\nu)}} \quad \text{Équation 4}$$

$$\text{Avec } \Delta_n = e^{i\omega t} [\Delta'_n e^{-ikL_n z} + \Delta''_n e^{-ikL_n z}] \quad \text{Équation 5}$$

Où Δ'_n est l'amplitude de l'onde se propageant vers les z positifs (ondes descendantes) et Δ''_n l'amplitude de l'onde montante dans la couche.

À l'interface n-1, la relation entre la vitesse particulière $\dot{\omega}_{n-1}$ et la contrainte σ_{n-1} est donnée par :

$$\begin{pmatrix} \dot{\omega}_{n-1} \\ \sigma_{n-1} \end{pmatrix} = E_n \begin{pmatrix} \Delta'_n + \Delta''_n \\ \Delta'_n - \Delta''_n \end{pmatrix} \quad \text{Équation 6}$$

Et E_n est une matrice qui dépend des caractéristiques physiques de la couche n :

$$E_n = \begin{pmatrix} 0 & -\nu L_n \\ \rho_n v^2 L_n & 0 \end{pmatrix} \quad \text{Équation 7}$$

Lorsque l'on généralise cette expression aux n couches on obtient alors l'expression suivante :

Équation 8

$$\begin{pmatrix} \dot{\omega}_m \\ \sigma_m \end{pmatrix} = \left(\prod_{n=m}^1 A_n \right) \begin{pmatrix} \dot{\omega}_0 \\ \sigma_0 \end{pmatrix}$$

$$\text{Avec } A_n = D_n E_n^{-1} \text{ où } D_n = \begin{pmatrix} i v_{L_n} \sin P_n & -v_{L_n} \cos P_n \\ \rho_n v^2_{L_n} \cos P_n & -i \rho_n v^2_{L_n} \sin P_n \end{pmatrix} \text{ et } P_n = k_{L_n} d_n$$

$\dot{\omega}_0$ et σ_0 sont les conditions aux limites.

L'Équation 8 et les conditions aux limites permettent de connaître les valeurs des vitesses particulières et des contraintes aux interfaces.

Ce modèle considère les éléments constituant la batterie (électrodes, électrolyte, collecteurs de courant et séparateur) comme des matériaux homogènes avec des paramètres physiques (élasticité) équivalents. Ce modèle et ses améliorations possibles (matrices de raideur et Thomson Haskell [39]) ne prennent pas en compte les effets d'atténuation ultrasonore au sein des couches des batteries.

En modélisant les résultats expérimentaux à partir de grandeurs obtenues dans la littérature et en effectuant une étude de sensibilité sur les paramètres physiques (élasticité et épaisseur) utilisés il n'a pas été possible de reproduire des variations qui sont constatées expérimentalement. L'hypothèse que nous retenons est que la variation de porosité pendant la charge (non pris en compte dans ce modèle) a une influence importante sur les variations du signal acoustique, notamment pour les effets d'atténuation qu'elle induit.

2.3. Acoustique dans les milieux poreux

Les batteries sont composées de matériaux denses (séparateur, collecteurs de courant) mais les électrodes en elles-mêmes sont poreuses, ce qui permet à l'électrolyte d'accéder à plus de surface spécifique.

L'atténuation acoustique est le résultat de deux phénomènes :

- L'absorption qui est une forme de perte d'énergie par frottements, sous forme de chaleur.
- La diffusion qui est la perte d'énergie lorsqu'une partie des ondes est déviée dans d'autres directions par la structure.

Dans le cas de propagation acoustique dans des matériaux de batterie il est important de ne pas négliger les phénomènes d'atténuation car la structure poreuse induit des pertes d'énergie.

2.3.1. Modèle de Biot à structure élastique

Les travaux de référence sur la propagation acoustique dans les milieux poreux sont ceux de Biot [40,41] développés à partir des années 1950. Ces travaux permettent d'obtenir le coefficient d'absorption d'un milieu poreux saturé en fluide (gaz ou liquide).

Un des éléments clefs de son travail est d'avoir montré la coexistence de trois ondes, deux longitudinales (ou de compression) et une transversale (ou de cisaillement). On appelle généralement P1 et P2 respectivement les ondes rapides et lentes de compression, l'onde de cisaillement elle sera appelée onde S. Cette théorie nécessite d'avoir des conditions d'écoulement de Poiseuille (écoulement laminaire) qui peut se vérifier si la fréquence du système calculée par $f_t = \frac{\pi\nu}{4d^2}$ avec ν la viscosité dynamique de l'électrolyte et d le diamètre du pore, est inférieure à cette limite.

Les travaux de Jocker et Smeulders [42] complètent les travaux de Biot en cherchant à déterminer les coefficients de transmission et réflexion sur des systèmes multicouches et leurs influences sur les paramètres de Biot. La prise en compte de ces phénomènes de transmission et réflexion pourrait amener à développer un modèle qui prenne en compte l'atténuation par diffusion.

2.3.2. Les modèles de propagation dans les milieux poreux

Il existe trois types de modèles qui décrivent la propagation acoustique dans les milieux poreux :

- Les modèles diphasiques qui prennent en compte les deux milieux, solide et liquide dans laquelle l'onde peut se propager.
- Les modèles dits « fluide équivalent » : Lorsque la structure reste immobile et indéformable vis-à-vis de l'excitation acoustique on parle alors de matériau poreux à structure rigide, on utilise alors le modèle du fluide équivalent. Dans ce cas, les ondes ne se propagent pas dans le squelette.
- Les modèles dits « solide équivalent » où l'on ne considère la propagation que dans le solide.

Lors de la propagation d'une onde dans un milieu diphasique constitué d'un squelette solide et d'une partie fluide, les mouvements des deux milieux peuvent interagir. La limite des hautes fréquences acoustiques est définie par Zwicker et Kosten (1949) [43].

$$f_d = \frac{\sigma \phi^2}{2\pi\rho} \quad (\text{Équation 9})$$

Où :

f_d est la fréquence de découplage ou fréquence critique, qui délimite le domaine d'influence des effets inertiels du solide et des effets visqueux du fluide,

ρ est la masse volumique,

Φ est la porosité du milieu = le ratio de volume de fluide occupé par le réseau de pores / volume total du matériau poreux,

σ est la résistivité statique de flux en Nsm^{-4} .

Dans le cas des batteries, les calculs effectués nous poussent à nous positionner vers l'hypothèse des fluides équivalents.

Le comportement acoustique des matériaux à structure rigide a été décrit par les modèles de Johnson et de Champoud et Allard [44] puis complétés par les extensions de Pride et Lafarge [45]. Les modèles dits « des susceptibilités dynamiques » permettent de résoudre les équations de propagation et de réaliser des simulations qui sont utilisés actuellement dans de nombreux domaines tels que la médecine (transmission acoustique dans les os).

3. Méthodes de caractérisation acoustique

Lorsqu'on génère un signal acoustique à la surface d'une structure, les ondes sonores interagissent avec le milieu en le traversant. Les propriétés du signal acoustique sont ainsi modifiées.

Dans le cas particulier d'un accumulateur électrochimique, on distingue différents éléments, ceux qui :

- ne subissent pas de modification lors des charges/décharges: emballage, collecteur de courant, séparateur, électrolyte ;
- subissent des modifications réversibles liées à l'insertion et la désinsertion des ions lithium (électrode positive, électrode négative et les interfaces avec les éléments précédents).

Le développement des méthodes acoustiques appliquées aux batteries vise à répondre à des enjeux majeurs pour leur gestion et leur étude. En effet, peu de techniques de caractérisations présentent la possibilité de mesurer des grandeurs physiques relatives aux matériaux de batteries en cours de fonctionnement.

L'objet de cette partie est de faire un état des développements récents utilisant ces techniques d'interrogation acoustique. Une sélection de travaux d'importance sur le sujet est présentée pour comparer les approches de différentes équipes pour l'étude des batteries lithium-ion.

L'interrogation acoustique est utilisée pour essayer de répondre à des problématiques importantes comme la gestion de l'état de charge et de l'état de santé et/ou plus fondamentales pour améliorer la compréhension du fonctionnement des accumulateurs.

3.1. Estimation de l'état de charge

De nombreuses études et brevets déposés proposent d'utiliser la technique d'interrogation acoustique pour estimer l'état de charge d'une batterie et ainsi améliorer sa gestion par le BMS (Battery Management System).

Les équipes de recherche de l'université de Princeton autour de Daniel Steingart, Andrew Hsieh et Shaurjo Biswas ont travaillé sur le développement de techniques de détermination de l'état de charge [30,46–48] à partir de la propagation de signaux ultrasonores très courts (impulsion de courant) à haute fréquence (2,25 MHz). Leurs travaux ont permis de mettre en évidence une évolution significative et répétable du temps de vol du signal acoustique (l'intervalle de temps entre émission et réception de l'onde acoustique) et de la variation d'amplitude du signal transmis avec l'état de charge de la batterie. Un exemple de résultats obtenus est présenté en Figure 7. Au cours de la charge, le temps de vol (ToF : Time of Flight) diminue, puis ré-augmente pendant la décharge. La célérité des ondes acoustique au sein des matériaux évolue donc notablement et de manière très répétable avec l'état de charge.

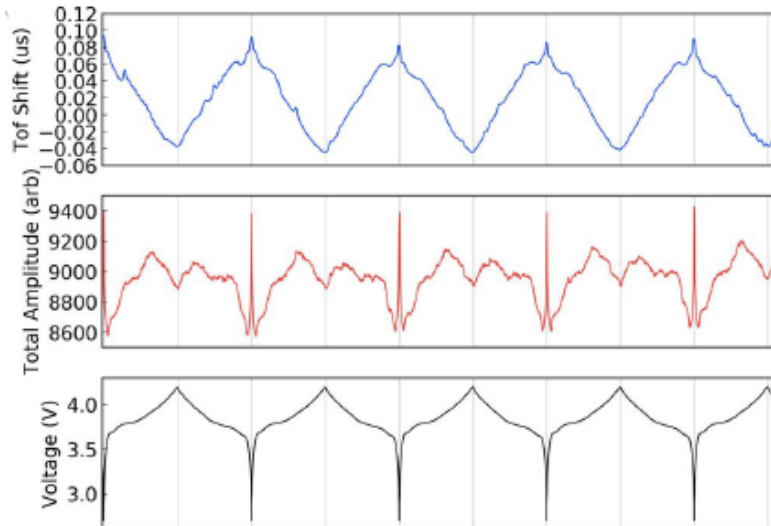


Figure 7 : Évolution de la tension de cellule , du temps de vol (par rapport à la référence) et de l'amplitude du signal d'après [47].

Au niveau des variations d'amplitude du signal transmis, le comportement est plus complexe mais est très répétable de cycle en cycle. À partir de tels résultats, les auteurs de ces travaux ont montré qu'il est alors possible d'estimer l'état de charge de la batterie directement à partir du temps de vol et de l'amplitude du signal transmis. Pour cela, ils ont utilisé des algorithmes d'apprentissage autonome de type SVR (Support Vector Regression) sur quelques cycles, puis appliqué leur modèle aux cycles suivants pour calculer un état de charge estimé à partir des données acoustiques. Les résultats de leur étude montrent également que le modèle obtenu avec un apprentissage effectué sur une cellule neuve s'avère encore valable sur une cellule détériorée.

Les travaux de l'équipe de Purim Ladpli à la Stanford University [49–52] ont cherché à développer une méthode basée sur le transport d'ondes de surface pour estimer l'état de charge à partir du temps de vol et de l'amplitude du signal acoustique transporté sur la surface de la batterie. Ils ont utilisé pour cela des signaux de type sinusoïdale avec 3 oscillations (RC3 : Raised Cosine impulse) avec des fréquences fixes comprises entre 100 et 200 kHz.

Le dispositif expérimental de [49] est illustré Figure 8, et un exemple de résultat est présenté Figure 9.

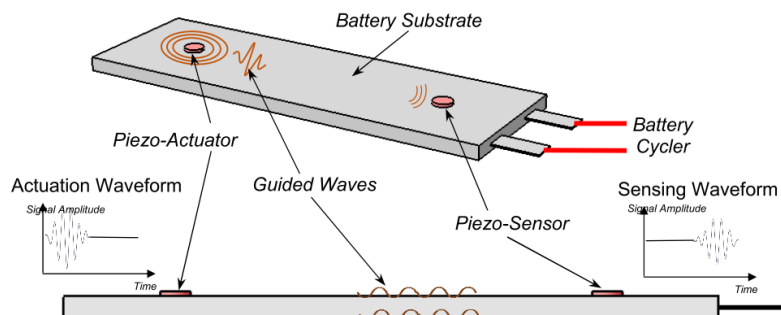


Figure 8 : Schéma du montage expérimental utilisé par [49].

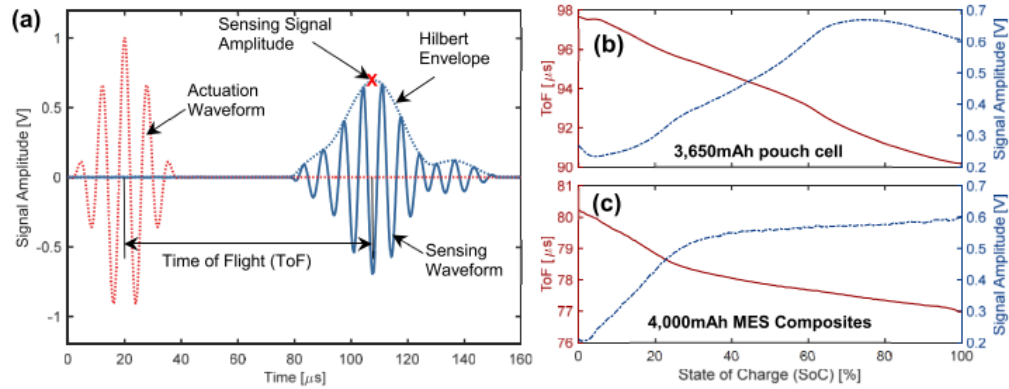


Figure 9 : Exemples de montages utilisé par [49] et de résultats obtenus (a) illustration des formes d'ondes en entrée et sortie (b) résultats obtenus en amplitude du signal et temps de vol sur une cellule en sachet souple de 3650 mAh (c) résultats obtenus en amplitude du signal et temps de vol sur une cellule en sachet souple

Les auteurs de ces travaux ont eux aussi pu constater que le temps de vol et l'amplitude du signal transporté évolue significativement avec l'état de charge. Les évolutions réversibles observées en fonction de l'état de charge sont attribuées aux variations de densité et de module d'élasticité des électrodes. Des modèles, développés avec le logiciel DISPERSE^c [53,54] et basés sur l'évolution de la densité ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) et le module d'Young (Pa) des matériaux d'électrodes positive (NMC) et négative (graphite), ont été utilisés pour expliquer l'évolution du temps de vol et de l'amplitude du signal transporté avec l'état de charge. Les résultats indiquent que l'électrode négative a une influence dominante sur ces variations. Cette méthode pourrait ainsi être utilisée pour fournir des informations pertinentes sur l'évolution des propriétés physiques des batteries telles que le module d'Young, la porosité et la densité.

La même équipe a poursuivi ce travail et a présenté un modèle [50] permettant de calculer une estimation de l'état de charge à partir de trois variables calculées en utilisant un filtre de type Gabor. Ils concluent qu'il serait nécessaire de comprendre l'influence de facteurs comme la température et le régime de fonctionnement.

Les résultats présentés dans la thèse de Doctorat de Tobias Bach [55] de l'équipe du Fraunhofer ISC et de l'université de Würzburg [55–57] indiquent également une corrélation intéressante entre certains paramètres du signal acoustique transmis et l'état de charge de la batterie. Dans ce cas, une onde acoustique composée de cinq oscillations sinusoïdales (RC5) à une fréquence de 200 kHz est transmise à travers la batterie. Comme illustré sur la Figure 10, pour une unique sollicitation, ils identifient deux ondes qui se distinguent par la vitesse de déplacement au sein des matériaux.

^c <https://www.imperial.ac.uk/non-destructive-evaluation/products-and-services/disperse/>

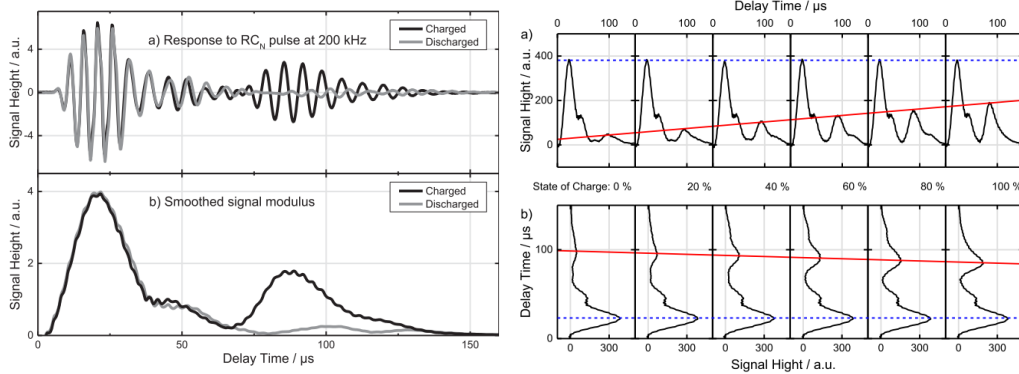


Figure 10 : Gauche : Exemple de signal transmis indiquant la vague dite rapide puis la lente et leur différence entre l'état chargé et déchargé lors de l'émission d'un signal RCN (Raised Cosine impulse with N oscillations, $N=5$) et droite : Évolution de l'onde lente en fonction de l'état de charge d'après [56].

La Figure 11 présente l'évolution des paramètres calculés et mesurés de l'onde rapide et de l'onde lente. La première vague dite « rapide », est invariante en fonction de l'état de charge, tandis que l'amplitude de la seconde, dite « lente » dépend de l'état de charge.

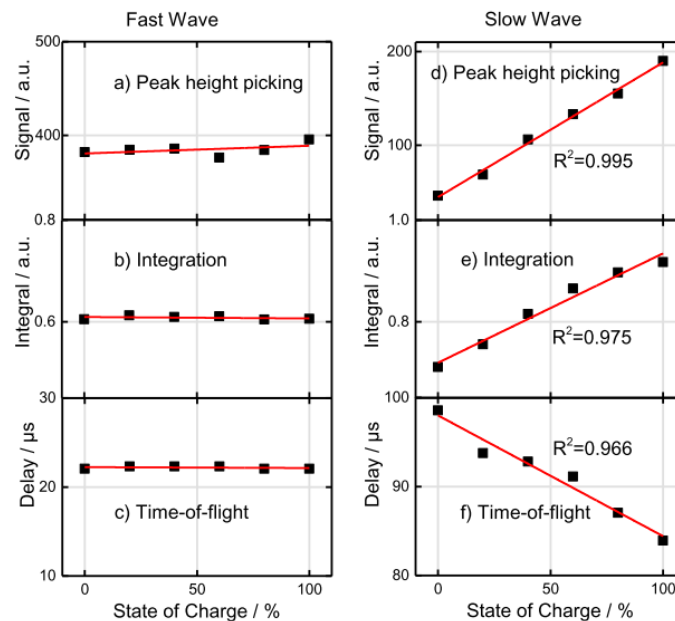


Figure 11: Évolution des paramètres des signaux transmis (vague rapide et vague lente) avec l'état de charge selon [56].

Les auteurs expliquent ce comportement de l'onde dite lente par le fait que son amplitude et sa vitesse dépendent de la tortuosité et de la perméabilité du milieu [42], et en particulier des électrodes dont les propriétés physiques subissent des variations réversibles observées au cours des phases successives de charge et de décharge. En se basant sur la théorie de Biot sur la propagation des ondes dans les milieux poreux, les modélisations indiquent que les variations de temps de vol de l'onde lente correspondraient à une variation de porosité de 20 à 30 %, ce qui semble en accord avec la littérature.

L'exploitation des différents paramètres mesurés sur cette onde lente (temps de vol, amplitude du pic...) permet d'estimer l'état de charge de la batterie avec une certaine précision.

3.2. Estimation de l'état de santé

Comme nous l'avons évoqué dans la première partie de ce chapitre, les modes de dégradation des batteries sont multiples, même si leurs conséquences sur les performances des cellules sont globalement les mêmes : diminution de capacité de stockage, augmentation de la résistance interne. La Figure 12 illustre la complexité des modes de dégradations dans une batterie lithium-ion.

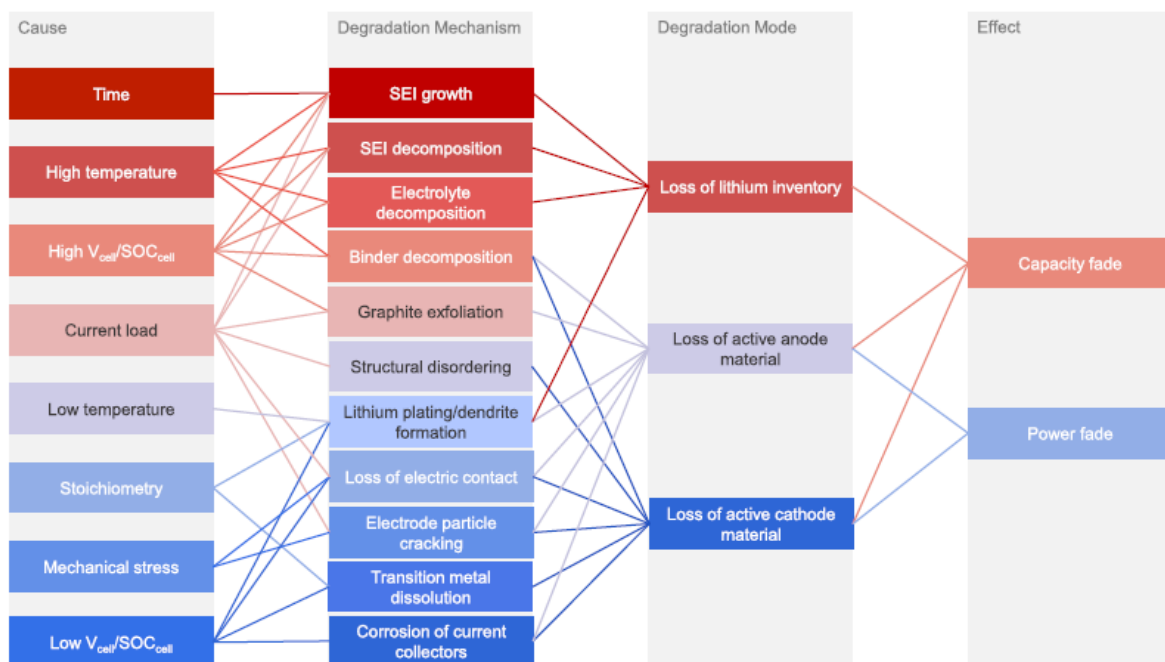


Figure 12 : Mécanismes de dégradations, leurs causes, leurs conséquences et les effets observables associés d'après [11].

L'estimation de l'état de santé est donc un sujet important dont il n'est pas simple de trouver un indicateur unique à l'ensemble des mécanismes de dégradation. Les techniques acoustiques, en se basant sur les variations de propriétés physiques des matériaux, doivent cependant pouvoir donner des indications sur certains mécanismes de dégradation des matériaux au sein de batteries.

Dès 2013, les travaux de l'université du Maryland menés par Sood *et al.*, ainsi que Pecht *et al.* [58,59] [60,61] ont permis d'établir des corrélations entre des indicateurs acoustiques comme le temps de vol et la perte de performance des batteries. La possibilité de suivre l'évolution instantanée des propriétés physiques des matériaux permet de détecter les premiers signes des conséquences des mécanismes de dégradation.

Les travaux de l'université Stanford menés par Ladpli *et al.* montrent l'évolution du temps de vol et de l'amplitude du signal transmis au cours du vieillissement de batteries NMC/G de 3650 mAh sur 200 cycles [52] comme illustré Figure 13.

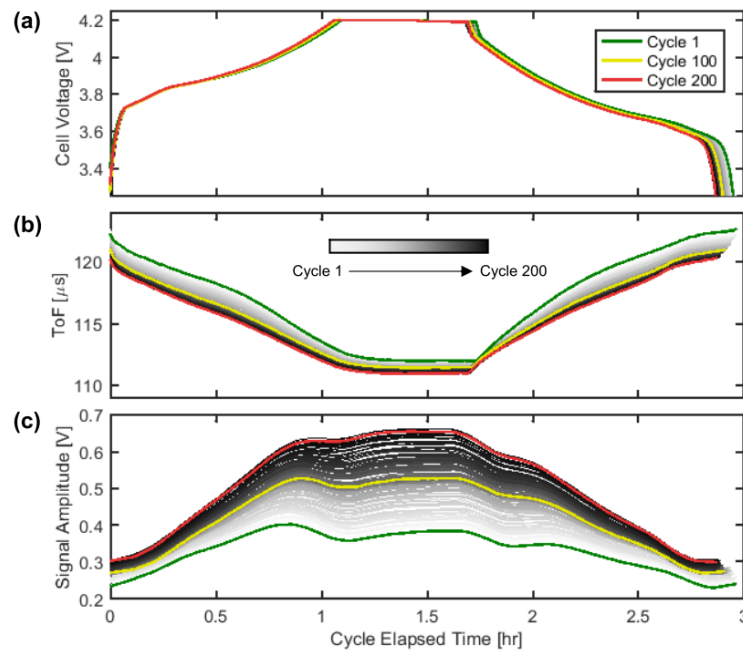


Figure 13 : Évolution du temps de vol et de l'amplitude du signal transmis au cours du vieillissement de la cellule d'après [49].

Il apparaît que le temps de vol du signal acoustique traversant la batterie a tendance à diminuer au cours du vieillissement et que l'amplitude du signal augmente. Ces changements sont attribués à l'évolution des propriétés mécaniques des matériaux (module d'Young et densité) au cours du vieillissement. Les tendances observées semblent indiquer qu'au cours du vieillissement, les matériaux perdent leur élasticité ou que la densité de la batterie diminue. Le comportement au cours du vieillissement n'est cependant pas aussi simple car la dégradation des composants de l'électrolyte conduit généralement à des dégagements gazeux et au gonflement des cellules en sachet souple [62], qui devraient logiquement se traduire par une augmentation du temps de vol au cours du vieillissement.

Bommier *et al.* [63], de l'équipe de Daniel A. Steingart de Princeton University ont également utilisé la technique d'interrogation acoustique pour suivre le comportement de batteries avec une électrode positive à base de NMC et une électrode négative à base de graphite et silicium (NMC/Si-Gr).

La Figure 14 présente l'évolution du temps de vol au cours du temps lors de cycles successifs

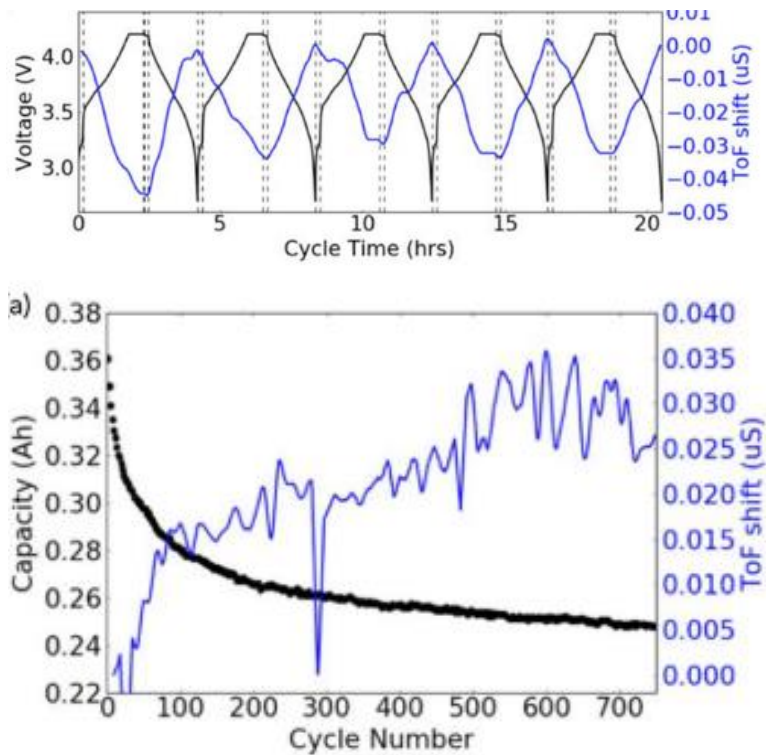


Figure 14 : Évolution du temps de vol par rapport à la référence au cours de cycles successifs de charge – décharge à C/2,5 (haut) et en début de charge au cours de cycles successifs à 1C (bas) d'après [63].

Là encore, le temps de vol mesuré a tendance à augmenter lors du vieillissement des batteries. Cette augmentation est essentiellement attribuée à la lithiation de l'électrode négative : à chaque recharge, lorsque le lithium s'insère dans les plans cristallographiques du graphite, le module d'Young s'accroît [64], donnant lieu à un temps de vol plus faible. L'augmentation du temps de vol en début de charge (électrode négative peu lithiée) au cours des cycles serait attribuée à une perte progressive de lithium cyclable et une passivation du silicium.

La société Titan Advanced Energy Solutions a également développé un dispositif transportable sur la base des travaux de l'université du Maryland [65], qui utilise les brevets associés [60,61]. Ce dispositif est donné pour permettre d'estimer très rapidement (quelques secondes) et avec une grande précision l'état de santé de batteries Li-ion pour identifier les batteries qui peuvent être réutilisées en seconde vie de celles qui doivent être envoyées vers une filière de recyclage des matériaux.

3.3. Formation des batteries

Knehr *et al.* [30] ont, quant à eux, étudié les mécanismes de formation de batteries Li-ion ($\text{LiCoO}_2/\text{Graphite}$, 210 mAh). Les auteurs observent une augmentation sensible du temps de vol au cours des 15 premiers cycles. Cette augmentation du temps de vol est concomitante à la diminution de la résistance de transfert de charge de la cellule, constatée par des mesures par spectroscopie d'impédance comme illustré Figure 15.

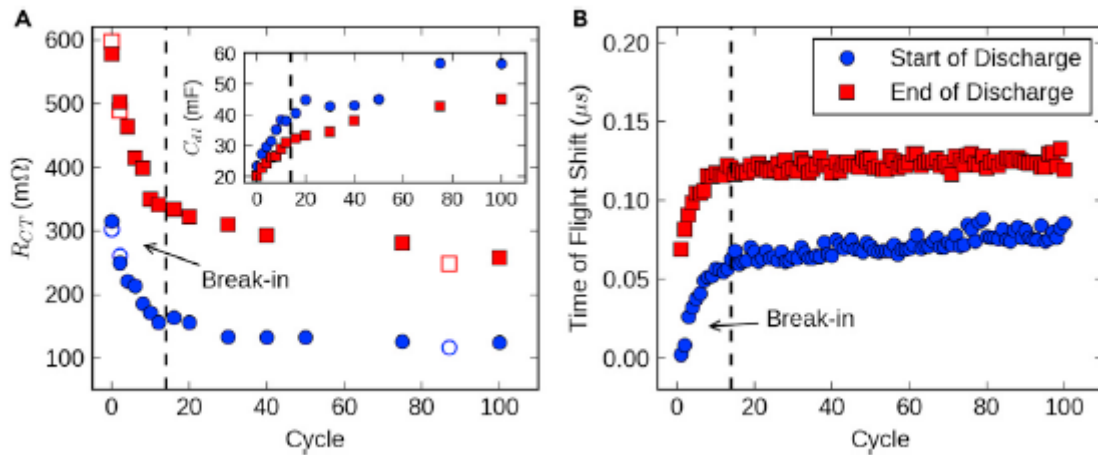


Figure 15 : Résistance de transfert de charge et variation de temps de vol d'après [30].

Les auteurs notent également une augmentation sensible de l'épaisseur de la cellule au cours de ces 15 premiers cycles (passant de 5,82 à 6,00 mm d'épaisseur à l'état déchargé et de 6,01 à 6,10 mm d'épaisseur à l'état chargé). Toutefois les modèles proposés indiquent que le gonflement de la cellule ne peut pas expliquer l'intégralité de l'évolution du temps de vol. Ils concluent que le module d'Young de la cellule diminue pendant la phase de formation.

Le gonflement au cours de la formation serait essentiellement localisé à l'électrode de graphite par les mécanismes de formation de la couche de passivation et d'exfoliation [66]. Ces mécanismes donnent lieu à une perte irréversible de lithium cyclable qui conduit à des dépôts de surface et au dégagement de gaz qui accroissent la porosité des électrodes. Le résultat pour le transport des ondes ultrasonores est une diminution de la vitesse de déplacement. L'accroissement de la porosité des électrodes de graphite au cours des premiers cycles d'une batterie permet d'augmenter la surface électroactive de contact entre les matériaux d'électrode et l'électrolyte. L'augmentation de pression interne de la cellule peut également avoir des conséquences sur l'augmentation de la surface électroactive de l'électrode positive en forçant le déplacement de l'électrolyte dans la structure poreuse des électrodes positives.

Le dispositif EchoStat développé par la société américaine « Feasible, Inc. » est susceptible de permettre un suivi rapide des cellules défectueuses durant les processus de fabrication des cellules. La Figure 16 illustre le principe de détection des défauts.

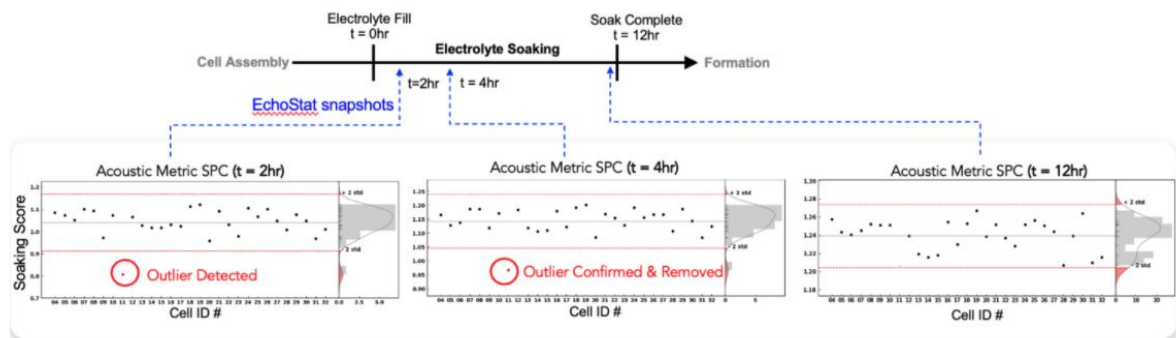


Figure 16 : Principe de détection des défauts par le dispositif EchoStat d'après le site de la société « Feasible Inc. »^d

La méthode se concentre sur la minimisation des coûts de productions en détectant au plus tôt les cellules défectueuses après le processus de trempage. L'entreprise annonce une diminution par deux du temps nécessaire à la détection des cellules présentant des défauts qui permettrait une réduction des coûts jusqu'à 3.5 M€/an sur une ligne de production de 1 GWh^e.

^d<https://www.feasible.io/use-cases>

^e<https://www.feasible.io/use-cases>

3.4. Les autres applications de méthodes acoustiques par transmission pour les batteries

En choisissant divers supports de propagation pour les ondes, l'interrogation acoustique a également pu faire l'objet d'études s'intéressant à d'autres applications :

- Une des premières utilisations de l'acoustique pour le suivi des batteries fut réalisée en 1983 par Carl Swoboda et Al. [67] qui proposait de suivre l'évolution de la densité de l'électrolyte d'une batterie plomb acide comme représenté sur la Figure 17.

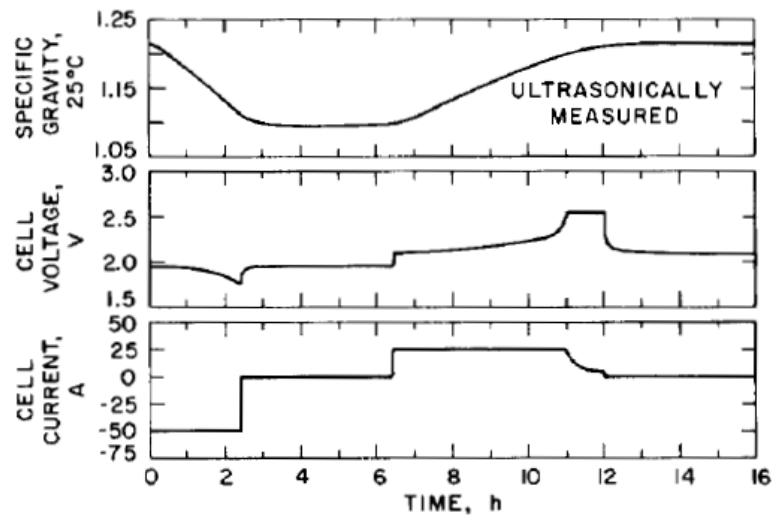


Figure 17: Suivi de la densité de l'électrolyte d'une batterie plomb acide par acoustique durant son fonctionnement

La densité de l'électrolyte variant durant la charge de la batterie, l'auteur conclut que la méthode est très intéressante pour en estimer l'état de charge.

- Une application dont les débouchés pourraient être prometteur serait d'utiliser la transmission acoustique dans les batteries pour détecter les signaux avant-coureurs de la détérioration des matériaux. Zappen *et al.* [68] ont ainsi testé des accumulateurs lithium-ion équipés de transducteurs acoustiques dans des conditions de température supérieures à celles recommandées. Lorsque la température de la cellule atteint le stade critique de température d'emballement une succession de réactions chimiques exothermiques se produit au sein des batteries et, dans certains cas, peut conduire à la destruction totale de la batterie. La Figure 18 illustre les mécanismes qui peuvent mener à des conditions d'emballement thermique.

CONSEQUENCE OF QUALITY DEFECTS.

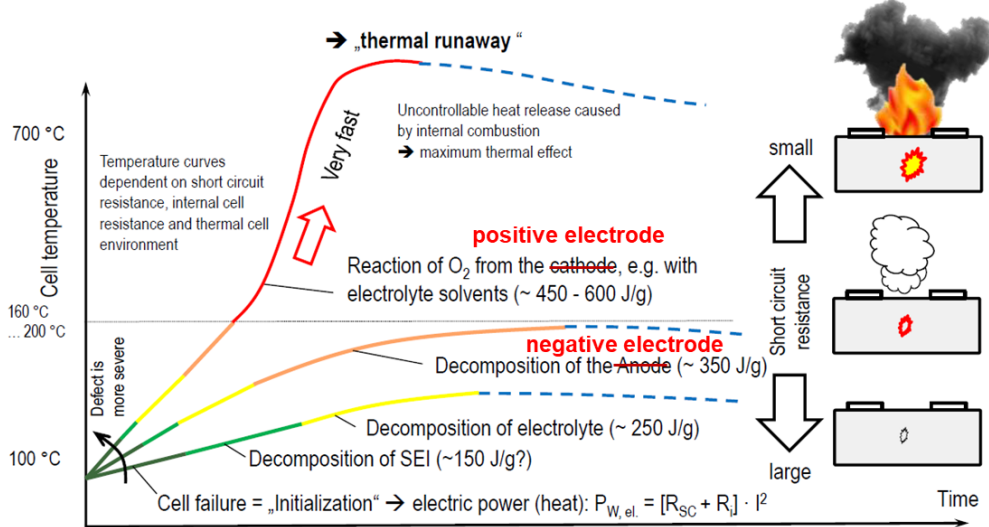


Figure 18 : Mécanismes de décomposition à l'origine de l'emballement thermique d'après [69].

L'augmentation de température accélère la réaction qui conduit à la dégradation de la couche de passivation (notée SEI). Cette réaction chimique étant exothermique, elle génère de la chaleur et la température interne de la cellule tend alors à augmenter. Si cette température augmente suffisamment, une réaction chimique de décomposition de l'électrolyte peut s'initier. Cette réaction étant également exothermique, la température augmente d'autant plus et cela peut initier une réaction chimique de décomposition de l'électrode négative, encore plus exothermique. Enfin, au-delà d'une température comprise entre 160 et 200 °C, l'oxyde métallique qui constitue l'électrode positive de la batterie peut être destabilisé, avec comme conséquence l'émission d'oxygène au sein même de ce milieu composé de matériaux combustibles (électrode négative, solvants organiques de l'électrolyte). La présence conjointe de combustibles, comburant et énergie thermique (réactions chimiques exothermique) et électrique (court-circuit interne) dans un milieu confiné peut mener à des conséquences fâcheuses.

La détection précoce des conséquences de l'échauffement au sein des cellules de batteries est donc un paramètre important pour garantir la sécurité des batteries Li-ion. La Figure 19 donne l'évolution de deux paramètres acoustiques lorsque la température de la cellule testée augmente.

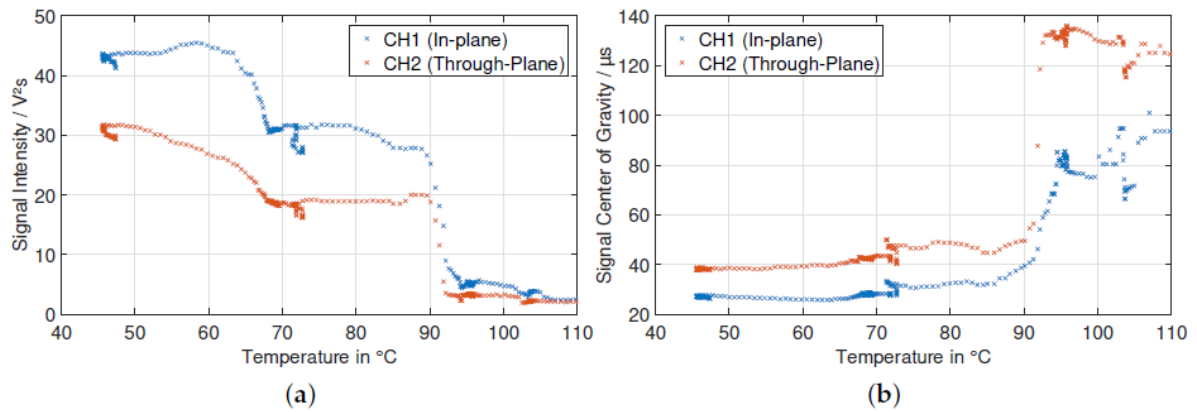


Figure 19 : Évolution de l'intensité et du temps caractéristique (μs) du signal acoustique en fonction de la température d'après [68].

Les résultats montrent que la température a bien une influence significative sur les paramètres acoustiques obtenus. Les auteurs concluent que la méthode pourrait être appliquée pour détecter une variation soudaine de température et ainsi prévenir de la dégradation fatale de la cellule.

- Oca *et al.* [36] ont utilisé l'interrogation acoustique au cours d'essais abusifs sur des cellules Lithium ion Capacitor (LIC) pour étudier les conséquences de la surcharge. La Figure 20 donne un aperçu des résultats obtenus au cours de ces travaux.

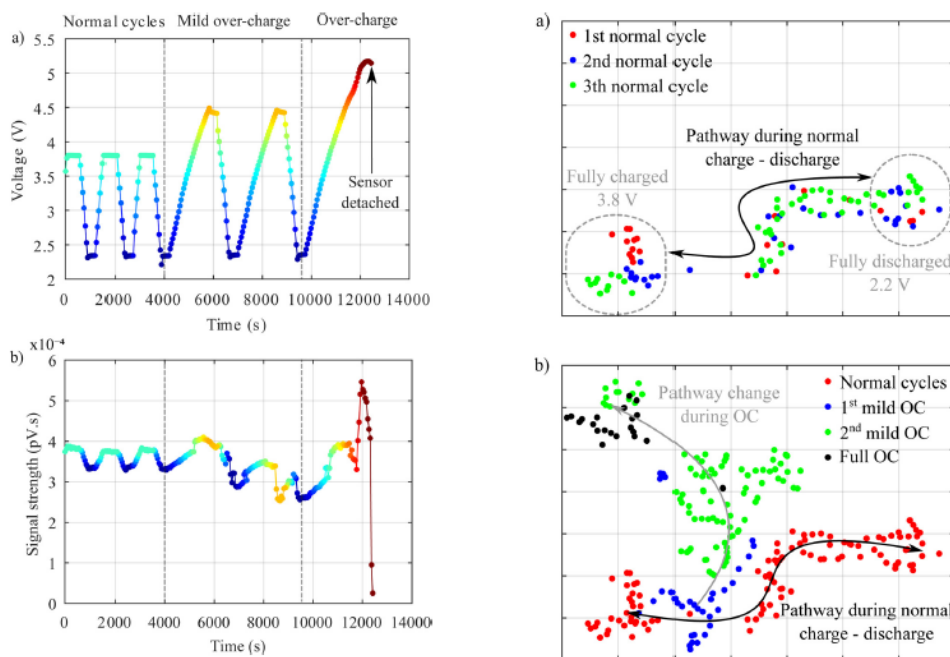


Figure 20: Évolution et cartographie des paramètres mesurés par [36] durant des essais impliquant des surcharges sur des cellules Lithium ion capacitor (LIC).

Il apparait que dès la première surcharge modérée, la signature du signal acoustique transmis change radicalement, même si la capacité de la cellule n'est pas significativement altérée. Il est alors possible de détecter le fait que les matériaux au sein de la batterie ont subi des dégradations irréversibles alors même que les conséquences de ces dégradations ne sont pas encore détectables sur les performances électriques de la cellule.

4. Conclusions

Ce chapitre fait le point sur les principes permettant d'utiliser des techniques d'interrogation acoustique et ses utilisations actuelles pour le suivi des batteries. Les méthodes sont variées car il existe plusieurs supports de propagation pour les ondes (matériaux actifs, électrolyte seul, ondes de surface). Les conditions d'essais peuvent aussi avoir des conséquences sur les résultats obtenus.

Sur la base d'une partie de ces travaux scientifiques, plusieurs entreprises ont développé et commercialisent des dispositifs qui permettent l'étude des batteries par les méthodes basées sur la propagation acoustique. La société américaine « Feasible, Inc. », issue du laboratoire de l'Université de Princeton dirigée par Daniel A. Steingart [30,46–48,70] qui a fait l'objet de plusieurs brevets [71–77], propose un dispositif du nom d'EchoStat qui permet d'étudier les batteries en fonctionnement. C'est également ce que propose la société américaine Titan Advanced Energy Solutions grâce à son système IonView^f. Enfin, la société allemande Safion GmbH^g a développé une solution sur la base des travaux de Alexander Gitis et Dirk Uwe Sauer de RWTH Aachen University [58,71] sur les mesures par ondes de surface ultrasonores.

La majorité des méthodes se basent sur la mesure du paramètre temps de vol, l'exploitation de celui-ci montre des résultats intéressants pour les indicateurs recherchés (état de charge : SoC ou état de santé : SoH). Les méthodes employées ne s'attardent pas ou peu à d'autres paramètres caractéristiques telles que l'atténuation du signal par exemple.

^f <https://www.titanaes.com/ionview>

^g <http://www.safion.de/>

Références du chapitre 1

- [1] C. Pillot, Tutorial 3 - The Rechargeable Battery Market, value chain and Main Trends 2020-2030, (2019) 109.
- [2] ANNEXES to the Commission Regulation amending Regulation (EC) No 692/2008 as regards emissions from light passenger and commercial vehicles (Euro 6), (n.d.).
- [3] Democratic Republic of Congo: "This is what we die for": Human rights abuses in the Democratic Republic of the Congo power the global trade in cobalt, (n.d.). <https://www.amnesty.org/fr/wp-content/uploads/sites/8/2021/05/AFR6231832016FRENCH.pdf> (accessed November 5, 2021).
- [4] TIME TO RECHARGE, (n.d.). https://amnestyfr.cdn.prismic.io/amnestyfr/4db89ef9-168e-458f-9ff4-02d4fb280a03_time+to+recharge+report.pdf (accessed November 5, 2021).
- [5] J. Schrooten, E. Buiel, Environmentally Clean Production of Graphite Anode Materials, (n.d.) 32.
- [6] China pollution caused by graphite mining for smartphone battery - Washington Post, (n.d.). <https://www.washingtonpost.com/graphics/business/batteries/graphite-mining-pollution-in-china/> (accessed November 5, 2021).
- [7] Encore une polémique autour de la Gigafactory Tesla à Berlin, InsideEVs France. (n.d.). <https://insideevs.fr/news/539369/polemique-tesla-gigafactory-berlin-gigafest/> (accessed November 5, 2021).
- [8] Tesla et les écolos allemands, (n.d.). <https://www.franceinter.fr/emissions/les-histoires-du-monde/les-histoires-du-monde-22-janvier-2020> (accessed November 5, 2021).
- [9] Y. Yamada, J. Wang, S. Ko, E. Watanabe, A. Yamada, Advances and issues in developing salt-concentrated battery electrolytes, *Nat Energy*. 4 (2019) 269–280. <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0336-z>.
- [10] F.P. Savoye, Impact des impulsions périodiques de courant sur la performance et la durée de vie des accumulateurs lithium-ion et conséquences de leur mise en oeuvre dans une application transport, PhD Thesis, Université Claude Bernard-Lyon I, 2012.
- [11] C.R. Birkl, M.R. Roberts, E. McTurk, P.G. Bruce, D.A. Howey, Degradation diagnostics for lithium ion cells, *Journal of Power Sources*. 341 (2017) 373–386. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.12.011>.
- [12] F.L. Cras, « L'intérêt des matériaux nanostructurés pour les accumulateurs lithium », (n.d.) 4.
- [13] T.-T. Nguyen, A. Demortière, B. Fleutot, B. Delobel, C. Delacourt, S.J. Cooper, The electrode tortuosity factor: why the conventional tortuosity factor is not well suited for quantifying transport in porous Li-ion battery electrodes and what to use instead, *Npj Comput Mater*. 6 (2020) 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41524-020-00386-4>.
- [14] Y. Nishi, Lithium ion secondary batteries; past 10 years and the future, *Journal of Power Sources*. 100 (2001) 101–106.
- [15] D.H. Doughty, E.P. Roth, A General Discussion of Li Ion Battery Safety, *Electrochem. Soc. Interface*. 21 (2012) 37. <https://doi.org/10.1149/2.F03122if>.
- [16] N. Nitta, F. Wu, J.T. Lee, G. Yushin, Li-ion battery materials: present and future, *Materials Today*. 18 (2015) 252–264. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>.
- [17] M.M. Thackeray, K. Amine, LiMn₂O₄ spinel and substituted cathodes, *Nat Energy*. 6 (2021) 566–566. <https://doi.org/10.1038/s41560-021-00815-8>.
- [18] P.-E. Cabelguen, Analyse de la microstructure des matériaux actifs d'électrode positive de batteries lithium-ion., n.d.
- [19] J.P. Pender, G. Jha, D.H. Youn, J.M. Ziegler, I. Andoni, E.J. Choi, A. Heller, B.S. Dunn, P.S. Weiss, R.M. Penner, C.B. Mullins, Electrode Degradation in Lithium-Ion Batteries, *ACS Nano*. 14 (2020) 1243–1295. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.9b04365>.
- [20] D. Andre, S.-J. Kim, P. Lamp, S.F. Lux, F. Maglia, O. Paschos, B. Stiaszny, Future generations of cathode materials: an automotive industry perspective, *J. Mater. Chem. A*. 3 (2015) 6709–6732. <https://doi.org/10.1039/C5TA00361J>.
- [21] A.O. Kondrakov, A. Schmidt, J. Xu, H. Geßwein, R. Mönig, P. Hartmann, H. Sommer, T. Brezesinski, J. Janek, Anisotropic Lattice Strain and Mechanical Degradation of High- and Low-Nickel NCM

- Cathode Materials for Li-Ion Batteries, *J. Phys. Chem. C.* 121 (2017) 3286–3294. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b12885>.
- [22] N. Yabuuchi, T. Ohzuku, Novel lithium insertion material of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for advanced lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources.* 119–121 (2003) 171–174. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00173-3](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00173-3).
- [23] A. Purwanto, C.S. Yudha, U. Ubaidillah, H. Widiyandari, T. Ogi, H. Haerudin, NCA cathode material: synthesis methods and performance enhancement efforts, *Mater. Res. Express.* 5 (2018) 122001. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aae167>.
- [24] M.S. Islam, C.A.J. Fisher, Lithium and sodium battery cathode materials: computational insights into voltage, diffusion and nanostructural properties, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2013) 185–204. <https://doi.org/10.1039/C3CS60199D>.
- [25] Lithium batteries: To the limits of lithium | *Nature*, (n.d.). <https://www.nature.com/articles/526S93a> (accessed June 26, 2021).
- [26] J. Schrooten, High-Performance, Low-Cost, Synthetic Graphite Anode Material, (n.d.) 30.
- [27] K. Mongird, V. Viswanathan, J. Alam, C. Vartanian, V. Sprenkle, R. Baxter, 2020 Grid Energy Storage Technology Cost and Performance Assessment, (2020) 117.
- [28] V.A. Sethuraman, L.J. Hardwick, V. Srinivasan, R. Kostecki, Surface structural disordering in graphite upon lithium intercalation/deintercalation, *Journal of Power Sources.* 195 (2010) 3655–3660. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.12.034>.
- [29] 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.* 165 (2018) A380–A387.
- [30] K.W. Knehr, T. Hodson, C. Bommier, G. Davies, A. Kim, D.A. Steingart, Understanding Full-Cell Evolution and Non-chemical Electrode Crosstalk of Li-Ion Batteries, *Joule.* 2 (2018) 1146–1159. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.03.016>.
- [31] Y. Qi, H. Guo, L.G. Hector, A. Timmons, Threefold Increase in the Young’s Modulus of Graphite Negative Electrode during Lithium Intercalation, *Journal of The Electrochemical Society.* 157 (2010) A558. <https://doi.org/10.1149/1.3327913>.
- [32] A. Kriston, V. Ruiz, A. Pfrang, A. Kersys, M. Marinaro, P. Stegmaier, C. Rahe, E. Figgemeier, On the correlation between volume change of anode materials in Li-ion cells and their degradation and failure, (2018) 7.
- [33] A. Senyshyn, O. Dolotko, M.J. Mühlbauer, K. Nikolowski, H. Fuess, H. Ehrenberg, Lithium Intercalation into Graphitic Carbons Revisited: Experimental Evidence for Twisted Bilayer Behavior, *Journal of The Electrochemical Society.* 160 (2013) A3198–A3205. <https://doi.org/10.1149/2.031305jes>.
- [34] T. Nordh, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as an anode material for Li ion batteries in situ XRD and XPS studies, 2013.
- [35] P.H. Smith, T.N. Tran, T.L. Jiang, J. Chung, Lithium-ion capacitors: Electrochemical performance and thermal behavior, *Journal of Power Sources.* 243 (2013) 982–992. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.06.012>.
- [36] L. Oca, N. Guillet, R. Tessard, U. Iraola, Lithium-ion capacitor safety assessment under electrical abuse tests based on ultrasound characterization and cell opening, *Journal of Energy Storage.* 23 (2019) 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.02.033>.
- [37] *UltimoLithiumIonCapacitorsMay2017.pdf*, (n.d.). <https://www.afs.enea.it/lampasi/workshopsupercapacitors/UltimoLithiumIonCapacitorsMay2017.pdf> (accessed June 26, 2021).
- [38] N.A. Haskell, The dispersion of surface waves on multilayered media*, *Bulletin of the Seismological Society of America.* 43 (1953) 17–34. <https://doi.org/10.1785/BSSA0430010017>.
- [39] O. Dazel, J.-P. Groby, B. Brouard, C. Potel, A stable method to model the acoustic response of multilayered structures, *Journal of Applied Physics.* 113 (2013) 083506. <https://doi.org/10.1063/1.4790629>.

- [40] M.A. Biot, Theory of Propagation of Elastic Waves in a Fluid-Saturated Porous Solid. I. Low-Frequency Range, *The Journal of the Acoustical Society of America*. 28 (1956) 168–178. <https://doi.org/10.1121/1.1908239>.
- [41] M.A. Biot, Theory of Propagation of Elastic Waves in a Fluid-Saturated Porous Solid. II. Higher Frequency Range, *The Journal of the Acoustical Society of America*. 28 (1956) 179–191. <https://doi.org/10.1121/1.1908241>.
- [42] J. Jocker, D. Smeulders, Ultrasonic measurements on poroelastic slabs: Determination of reflection and transmission coefficients and processing for Biot input parameters, *Ultrasonics*. 49 (2009) 319–330. <https://doi.org/10.1016/j.ultras.2008.10.006>.
- [43] c Zwicker, Sound absorbing materials, *Journal of the Franklin Institute*. 249 (1950) 257. [https://doi.org/10.1016/0016-0032\(50\)90522-9](https://doi.org/10.1016/0016-0032(50)90522-9).
- [44] Y. Champoux, J. Allard, Dynamic tortuosity and bulk modulus in air-saturated porous media, *Journal of Applied Physics*. 70 (1991) 1975–1979. <https://doi.org/10.1063/1.349482>.
- [45] S.R. Pride, E. Tromeur, J. G. Berryman, Biot slow-wave effects in stratified rock, *GEOPHYSICS*. 67 (2002) 271–281. <https://doi.org/10.1190/1.1451799>.
- [46] A.G. Hsieh, S. Bhadra, B.J. Hertzberg, P.J. Gjeltema, A. Goy, J.W. Fleischer, D.A. Steingart, Electrochemical-acoustic time of flight: in operando correlation of physical dynamics with battery charge and health, *Energy & Environmental Science*. 8 (2015) 1569–1577. <https://doi.org/10.1039/C5EE00111K>.
- [47] G. Davies, K.W. Knehr, B. Van Tassell, T. Hodson, S. Biswas, A.G. Hsieh, D.A. Steingart, State of charge and state of health estimation using electrochemical acoustic time of flight analysis, *Journal of The Electrochemical Society*. 164 (2017) A2746–A2755.
- [48] M. Wang, Understanding Electrochemical-Acoustic-Time-of-Flight Analysis and Materials for Energy Storage, (2016). <https://dataspace.princeton.edu/handle/88435/dsp01cv43p026s> (accessed June 27, 2021).
- [49] P. Ladpli, F. Kopsaftopoulos, R. Nardari, F.-K. Chang, Battery charge and health state monitoring via ultrasonic guided-wave-based methods using built-in piezoelectric transducers, in: *Smart Materials and Nondestructive Evaluation for Energy Systems 2017, International Society for Optics and Photonics, 2017*: p. 1017108. <https://doi.org/10.1117/12.2260107>.
- [50] P. Ladpli, C. Liu, F. Kopsaftopoulos, F.-K. Chang, Estimating Lithium-ion Battery State of Charge and Health with Ultrasonic Guided Waves Using an Efficient Matching Pursuit Technique, in: *2018 IEEE Transportation Electrification Conference and Expo, Asia-Pacific (ITEC Asia-Pacific), IEEE, Bangkok, Thailand, 2018*: pp. 1–5. <https://doi.org/10.1109/ITEC-AP.2018.8433297>.
- [51] P. Ladpli, F. Kopsaftopoulos, F.-K. Chang, Estimating state of charge and health of lithium-ion batteries with guided waves using built-in piezoelectric sensors/actuators, *Journal of Power Sources*. 384 (2018) 342–354. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.02.056>.
- [52] P. Ladpli, F. Kopsaftopoulos, fu-kuo Chang, Battery State of Charge Estimation Using Guided Waves—Numerical Validation and Statistical Analysis, in: *2017*. <https://doi.org/10.12783/shm2017/14066>.
- [53] B. Pavlakovic, M. Lowe, D. Alleyne, P. Cawley, Disperse: A General Purpose Program for Creating Dispersion Curves, in: D.O. Thompson, D.E. Chimenti (Eds.), *Review of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation: Volume 16A*, Springer US, Boston, MA, 1997: pp. 185–192. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-5947-4_24.
- [54] P. Ladpli, C. Liu, F. Kopsaftopoulos, F.-K. Chang, Estimating Lithium-ion Battery State of Charge and Health with Ultrasonic Guided Waves Using an Efficient Matching Pursuit Technique, in: *2018 IEEE Transportation Electrification Conference and Expo, Asia-Pacific (ITEC Asia-Pacific), IEEE, Bangkok, Thailand, 2018*: pp. 1–5. <https://doi.org/10.1109/ITEC-AP.2018.8433297>.
- [55] T. Bach, Electromechanical interactions in lithium-ion batteries: Aging effects and analytical use, (2017).
- [56] L. Gold, T. Bach, W. Virsik, A. Schmitt, J. Müller, T.E.M. Staab, G. Sextl, Probing lithium-ion batteries' state-of-charge using ultrasonic transmission – Concept and laboratory testing, *Journal of Power Sources*. 343 (2017) 536–544. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.01.090>.

- [57] T. Bach, A. Schmitt, Verfahren und Vorrichtung zur Bestimmung des Ladezustands mindestens eines elektrochemischen Energiespeichers mit nicht-wässrigem Elektrolyt, DE102015210266A1, 2016. <https://patents.google.com/patent/DE102015210266A1/de> (accessed June 27, 2021).
- [58] Y. Wu, Y. Wang, W.K.C. Yung, M. Pecht, Ultrasonic Health Monitoring of Lithium-Ion Batteries, *Electronics*. 8 (2019) 751. <https://doi.org/10.3390/electronics8070751>.
- [59] B. Sood, M. Osterman, M. Pecht, Health monitoring of lithium-ion batteries, in: 2013 IEEE Symposium on Product Compliance Engineering (ISPCE), IEEE, 2013: pp. 1–6.
- [60] B. Sood, M.G. Pecht, M.D. Osterman, SYSTEMS, METHODS, AND DEVICES FOR HEALTH MONITORING OF AN ENERGY STORAGE DEVICE, US 2016/0197382 A1, 2016.
- [61] B. Sood, M.G. Pecht, M.D. Osterman, SYSTEMS, METHODS, AND DEVICES FOR HEALTH MONITORING OF AN ENERGY STORAGE DEVICE, US 2018/0287219 A1, 2018.
- [62] W. Chang, C. Bommier, T. Fair, J. Yeung, S. Patil, D. Steingart, Understanding Adverse Effects of Temperature Shifts on Li-Ion Batteries: An Operando Acoustic Study, *Journal of The Electrochemical Society*. 167 (2020) 090503. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab6c56>.
- [63] C. Bommier, W. Chang, J. Li, S. Biswas, G. Davies, J. Nanda, D. Steingart, Operando Acoustic Monitoring of SEI Formation and Long-Term Cycling in NMC/SiGr Composite Pouch Cells, *J. Electrochem. Soc.* 167 (2020) 020517. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab68d6>.
- [64] Y. Qi, H. Guo, L.G. Hector, A. Timmons, Threefold Increase in the Young's Modulus of Graphite Negative Electrode during Lithium Intercalation, *Journal of The Electrochemical Society*. 157 (2010) A558. <https://doi.org/10.1149/1.3327913>.
- [65] B. Sood, C. Hendricks, M. Osterman, M. Pecht, K. Dqg, W. Duh, D. Wr, W.K.H.H. Whuqdo, V. Ri, D.O. Lrq, S. Ri, W.K.H. Uhpdlqlqj, O. Ri, W.K.H. Frpsohwh, E. Sdfn, L. Edwwhu, V. Edwwhu, Health Monitoring of Lithium-ion Batteries, in: Proc. 2013 IEEE Symposium on Product Compliance Engineering (ISPCE), 2013: pp. 3–8.
- [66] V. Agubra, J. Fergus, Lithium Ion Battery Anode Aging Mechanisms, *Materials*. 6 (2013) 1310–1325. <https://doi.org/10.3390/ma6041310>.
- [67] C.A. Swoboda, D.R. Fredrickson, S.D. Gabelnick, P.H. Cannon, F. Hornstra, N.P. Yao, K.A. Phan, M.K. Singleterry, Development of an Ultrasonic Technique to Measure Specific Gravity in Lead-Acid Battery Electrolyte, *IEEE Transactions on Sonics and Ultrasonics*. 30 (1983) 69–77. <https://doi.org/10.1109/T-SU.1983.31389>.
- [68] H. Zappen, G. Fuchs, A. Gitis, D.U. Sauer, In-Operando Impedance Spectroscopy and Ultrasonic Measurements during High-Temperature Abuse Experiments on Lithium-Ion Batteries, *Batteries*. 6 (2020) 25. <https://doi.org/10.3390/batteries6020025>.
- [69] S. Sebastian, Quantitative safety characterization of li-ion cells, (2018) 33.
- [70] S. Bhadra, A.G. Hsieh, M.J. Wang, B.J. Hertzberg, D.A. Steingart, Anode Characterization in Zinc-Manganese Dioxide AA Alkaline Batteries Using Electrochemical-Acoustic Time-of-Flight Analysis, *Journal of The Electrochemical Society*. 163 (2016) A1050–A1056. <https://doi.org/10.1149/2.1201606jes>.
- [71] A.G. Hsieh, B.J. VAN Tassell, D.A. Steingart, S. Biswas, R.C. Mohr, ARRAYS OF ACOUSTIC TRANSDUCERS FOR PHYSICAL ANALYSIS OF BATTERIES, US 2018/0120261 A1, 2018.
- [72] A.G. Hsieh, B.J. VAN Tassell, D.A. Steingart, S. Biswas, R.C. Mohr, APPARATUS AND METHOD FOR MEASURING TEMPERATURE OF BATTERIES AND INTERNAL BATTERY COMPONENTS, US 2018/0120168 A1, 2018.
- [73] D.A. Steingart, S. Bhadra, A. Hsieh, B. Hertzberg, P.J. Gjeltema, C.W. Rowley, A.S.R. Goy, J.W. Fleischer, APPARATUS AND METHOD FOR DETERMINING STATE OF CHANGE (SOC) AND STATE OF HEALTH (SOH) OF ELECTRICAL CELLS, US 10,132,781 B2, 2018.
- [74] S. Biswas, R.C. Mohr, A.G. Hsieh, B.J. Van Tassell, D.A. Steingart, MODULAR, ADAPTABLE HOLDERS FOR SENSORS AND BATTERY CELLS FOR PHYSICAL ANALYSIS, US 2018/0123189 A1, 2018.
- [75] D.A. Steingart, S. Bhadra, A. Hsieh, B. Hertzberg, P.J. Gjeltema, C.W. Rowley, APPARATUS AND METHOD FOR DETERMINING STATE OF CHANGE (SOC) AND STATE OF HEALTH (SOH) OF ELECTRICAL CELLS, US 2016/0223498 A1, 2016.

- [76] A.G. Hsieh, B.J. Van Tassell, R.C. Mohr, A. Wilkinson, W. (US); J.A.-F. Jonathan Ajo-Franklin, Berkeley, CA (US); Shaurjo Biswas, Barry James Van Tassell, El Cerrito, CA (US); Robert Charles Mohr, Berkeley, CA (US); Anne Wilkinson, Seattle, Shaurjo Biswas, NONLINEAR ACOUSTIC RESONANCE SPECTROSCOPY (NARS) FOR DETERMINING PHYSICAL CONDITIONS OF BATTERIES, US 2018/0164383 A1, 2018.
- [77] A. Hsieh, S. Bhadra, B.J. Hertzberg, P.J. Gjeltema, D.A. Steingart, In Operando Electrochemical - Acoustic Time - of - Flight Analysis : Correlating Physical Dynamics within Batteries to States of Charge and Health, ECS Meeting. (2017) 2017.
- [78] A. Gitis, Flaw detection in the coating process of lithium-ion battery electrodes with acoustic guided waves - RWTH Publications, (n.d.). <https://publications.rwth-aachen.de/record/709438/holdings> (accessed March 2, 2021).

Chapitre 2 : Partie expérimentale

Les travaux visant à l'utilisation de paramètres acoustiques comme outil de caractérisation des batteries en fonctionnement, que ce soient ceux décrits dans la littérature ou ceux développés dans ce manuscrit, sont essentiellement des travaux exploratoires. Si la technique semble très prometteuse, il n'en reste pas moins qu'une grande diversité d'approches est possible et peut donner lieu à des résultats et à des interprétations très différents. Ce chapitre décrit les systèmes électrochimiques utilisés ainsi que les appareils et moyens de mesure employés

1. Présentation du matériel utilisé

Le matériel utilisé au cours de ce travail a été, en partie, imposé par différentes contraintes. Parmi ces contraintes, nous pouvons citer par exemple celles liées aux équipements disponibles dans les laboratoires impliqués (CEA-Liten et LEPMI). Cependant, la technique proposée offre de très nombreux degrés de liberté. Nous allons ci-dessous justifier les choix effectués pour la réalisation de notre étude.

1.1. Choix des batteries considérées au cours de ce travail

Le principe de l'interrogation acoustique, développée dans notre étude, est de générer un signal acoustique connu à la surface d'une batterie et d'étudier l'évolution de ses caractéristiques après propagation dans les différents matériaux constituant la batterie. Les caractéristiques fréquentielles et temporelles du signal acoustique émis sont en effet modifiées lors du transport de l'onde dans la batterie. Ces modifications vont ainsi dépendre des propriétés physiques des matériaux traversés par l'onde et de leurs évolutions, qu'elles soient réversibles au cours des cycles de charge – décharge de la batterie ou irréversibles, au cours de son vieillissement. Au cours de ce travail, nous nous sommes uniquement focalisés sur les évolutions réversibles observées au cours de cyclages successifs, en négligeant les évolutions irréversibles attribuées aux mécanismes de vieillissement qui pourraient complexifier les analyses.

Lors de la sollicitation de la batterie, les variations du signal acoustique transmis mesurées peuvent être reliées aux modifications des propriétés physiques des matériaux d'électrodes positives ou négatives avec l'évolution de leur degré de lithiation respectifs. Le critère de choix pour sélectionner les batteries étudiées est uniquement basé sur la différence entre les matériaux qui composent leurs électrodes.

Ainsi, dans le cadre de ce travail, trois types de cellules commerciales lithium-ion ont été choisies :

- La première cellule est une cellule de batterie Li-ion produite par la société Samsung^h. Elle est constituée d'un mélange d'oxydes métalliques NMC-NCA-LMO à l'électrode positive et de graphite à l'électrode négative. Cette cellule est de format prismatique (175 mm x 85 mm x 20 mm), elle possède une capacité de 20,6 Ah et une énergie de 76 Wh. Sa masse est de 670 g soit une densité d'énergie de 113 Wh.kg⁻¹. Cette cellule sera notée par la suite NMC-Graphite.
- La deuxième cellule est une cellule de référence SCiBⁱ, produite par la société Toshiba. Elle est constituée d'un mélange d'oxydes métalliques LMO à l'électrode positive et d'oxydes de Titane (LTO) à l'électrode négative. Cette cellule est également de format prismatique avec des caractéristiques géométriques identiques à la cellule précédente (175 mm x 85 mm x 20 mm). Elle possède une capacité de 25 Ah, une énergie de 56 Wh, pour une masse de 790 g, soit une densité d'énergie de 71 Wh.kg⁻¹. Elle sera notée LMO-LTO dans la suite du manuscrit.
- Enfin, la troisième cellule sélectionnée est une cellule hybride entre batterie Li-ion et supercondensateur, commercialisées par la société JSR sous le nom d'ULTIMO[®] et de référence 3300F produite par JSR. Cette cellule est composée d'une électrode positive à base de carbone à grande surface spécifique et de graphite à l'électrode négative. De format prismatique (150 mm x 93 mm x 16 mm), elle présente une capacité de 1,5 Ah, une énergie de 4,5 Wh. Avec un masse de 350 g, sa densité d'énergie n'est que de 13 Wh.kg⁻¹.^j

^h <https://www.samsungsdi.com/automotive-battery/products/prismatic-lithium-ion-battery-cell.html>

ⁱ <https://www.global.toshiba/ww/products-solutions/battery/scib/product/cell.html#index2-1>

^j <https://www.musashi-es.co.jp/en/product/cell/>

Tableau 4 : Cellules sélectionnées pour le plan expérimental des travaux.

Référence	Samsung PHEV	Toshiba SCiB	JSR Ultimo 3300F
Type de chimie	NMC-NCA-LMO/graphite	LMO/LTO	Carbone/Graphite
Capacité	20.6 Ah	23 Ah	1.5 Ah
Plage de tension	2.7-4.1	1.5-2.7	2.2-3.8

Nous disposons ainsi de trois types de cellules lithium ion aux propriétés différentes mais dont les caractéristiques géométriques sont similaires et dont les matériaux actifs présentent une complémentarité pour notre étude : oxyde métallique/graphite pour la première, oxyde métallique/LTO pour la seconde et carbone à haute surface spécifique/graphite pour la troisième.

Le choix de sélectionner des cellules commerciales permet de disposer de cellules de qualité pour lesquelles les procédés de fabrication sont suffisamment standardisés pour éviter de trop fortes dispersions d'une cellule à l'autre et qui peuvent supporter un grand nombre de cycles de charge - décharge sans montrer de perte notable de performance et donc de s'affranchir de phénomènes de vieillissement trop marqués.

Le choix d'un format de cellule prismatique se justifie pour des raisons pratiques. Cette géométrie permet de mettre facilement en vis-à-vis deux transducteurs plans. Les transducteurs sont ainsi disposés de part et d'autre de la cellule sur la surface la plus grande des cellules et séparés par sa plus faible épaisseur. Dans la zone sondée, l'enroulement de matière active se présente comme un empilement de plans horizontaux semi-infinis, permettant de négliger, ou tout au moins, de limiter les effets de bords. Il est alors possible de considérer que le déplacement des ondes se fait dans la direction normale au plan des électrodes et que l'onde traverse suffisamment de matières actives pour subir des modifications notables. Enfin, la géométrie plane favorise également un bon couplage entre les transducteurs et l'objet de l'étude comme illustré par le schéma Figure 21.

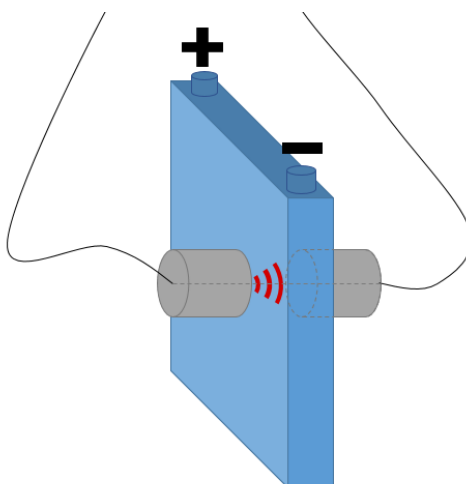


Figure 21 : Schéma du montage des transducteurs acoustiques sur les cellules prismatiques

1.2. Banc de test et instrumentations des batteries

Les différentes cellules sont connectées à un banc de cyclage de type multipotentiostat VSP 300 (Biologic SAS) avec un booster 8 A/5 V. Ce banc permet des cyclages charge - décharge sur les trois types de cellules avec des régimes représentatifs d'une utilisation réelle. Ce potentiostat permet de réaliser d'autres types de caractérisations électrochimiques telles que la voltampérométrie cyclique ou la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Au niveau des conditions expérimentales, les cellules ont systématiquement été placées en conditions isothermes à l'intérieur d'une enceinte thermique IPP 55 (Mettler GmbH). Cette enceinte utilise un système à effet Peltier qui permet une bonne maîtrise de la température (précision de 0,1 °C) entre 10 °C et 45 °C. Une sonde de température Pt100 est placée à la surface de la cellule pour en mesurer la température de peau pendant le fonctionnement. Pour mieux analyser les échanges thermiques entre les batteries et leur environnement, des capteurs de flux de chaleurs ont également été installés à la surface des cellules.

1.3. Génération et enregistrement des signaux acoustiques

Pour générer un signal acoustique, un signal électrique (variation de tension en fonction du temps) est envoyé à un transducteur piézo-électrique qui convertit ce signal électrique en onde acoustique (variation de déformation mécanique en fonction du temps). Cette onde acoustique est transportée par les matériaux constituant la batterie et transmise à un second transducteur piézo-électrique qui convertit la déformation mécanique reçue en signal électrique. Ce signal électrique est alors filtré, amplifié et enregistré avant analyse. La Figure 22 illustre les différentes étapes entre la génération de l'onde et son analyse après transport à travers la batterie.

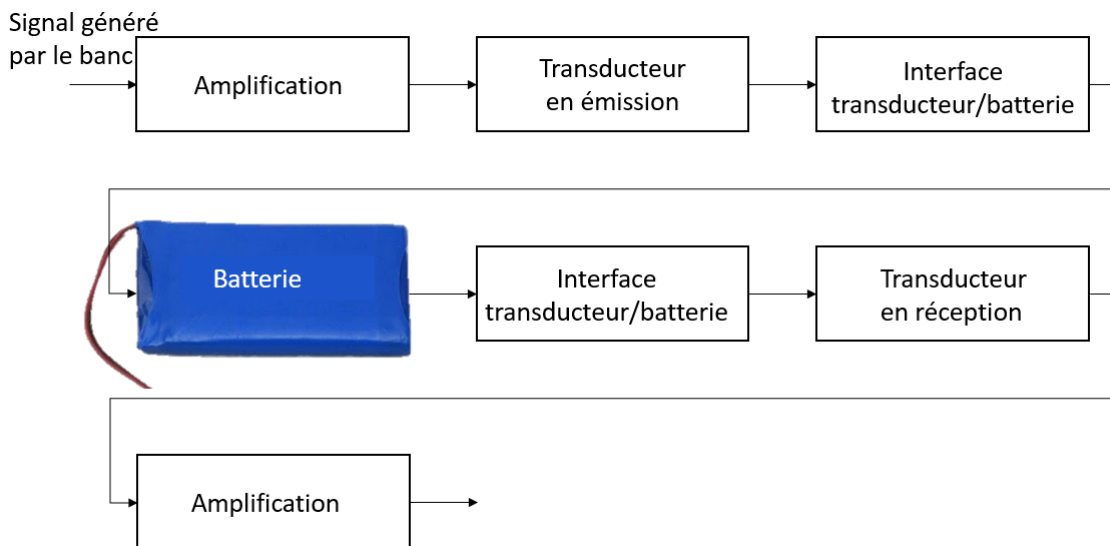


Figure 22 : Schéma bloc des éléments qui ont une influence sur le signal au cours de sa transmission à travers la batterie jusqu'à sa mesure.

La conversion du signal électrique en onde acoustique par le transducteur utilisé pour l'émission dépend très fortement de la fonction de transfert propre au transducteur et de la qualité du couplage de ce transducteur avec l'objet étudié. Il en est de même pour le transducteur utilisé pour l'enregistrement du signal transmis. Pour assurer un couplage optimal et répétable, les transducteurs sont contraints à l'aide d'un montage qui les maintient en position et en pression.

L'utilisation de couplant (graisses silicones) est généralement recommandé pour améliorer la transmission du signal. Cependant à l'usage, nous avons pu constater que l'absence de graisse de couplage ne gênait pas nos mesures et facilitait les manipulations. Il a même été constaté que la présence de graisse pouvait, dans certains cas, générer du bruit dans les mesures.

Deux transducteurs piézo-électrique à base de céramique PZT (PbxZryTiyzO_2) produits et commercialisés par la société Mistras^k sous la référence R15 α ^l sont placés de part et d'autre de la cellule sur les faces les plus larges. Les transducteurs R15 α sont des transducteurs piézo-électriques haute sensibilité fait pour fonctionner entre 50 et 400 kHz avec une fréquence de résonance à 150 kHz. La sensibilité des transducteurs utilisés en fonction de la fréquence est illustrée sur la Figure 23 qui présente la signature spectrale du transducteur R15 α . La surface en contact avec l'emballage métallique de la batterie est d'environ 6 cm².

^k <https://mistrasgroup.fr/>

^l <https://www.physicalacoustics.com/by-product/sensors/R15a-150-kHz-General-Purpose-AE-Sensor>

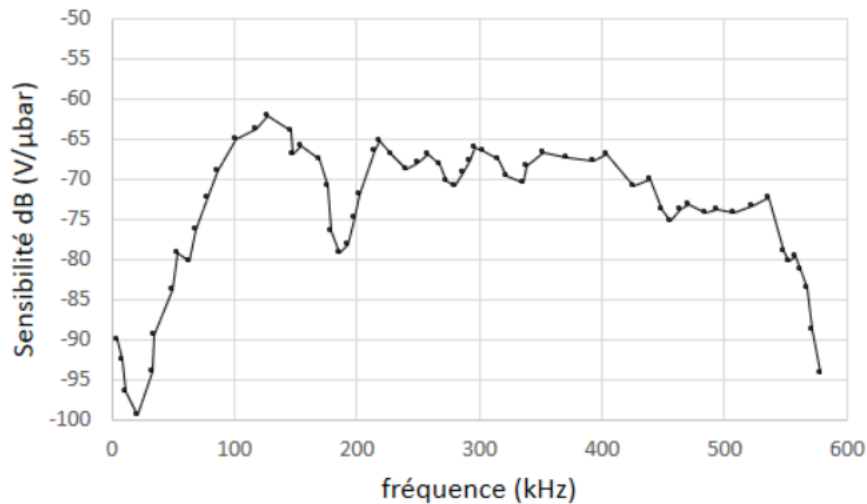


Figure 23 : Spectre (dB) de sensibilité du transducteur R15α selon^m

Un des transducteurs est utilisé comme émetteur d'un signal acoustique sonde à intervalle régulier. Ce signal sonde est généré via l'utilisation du logiciel WaveGen 1410 et d'une carte de génération de signal arbitraire ARB1410^k. Ce matériel permet de générer des signaux à fréquences fixes ou à fréquences variable (continu ou par palier) avec une amplitude de 0 à 10 V sur l'ensemble de la gamme de fréquence du transducteur.

Le second transducteur convertit l'onde sonore transmise à travers la cellule en un signal électrique. Un dispositif de pré amplificationⁿ réglé sur 40 dB a été utilisé avant de le numériser avec une carte d'acquisition PCI 2^o (Mistras) avec un taux d'échantillonnage de 2 millions d'échantillons par seconde (2 MSPS). Un échantillonnage de 2 MSPS est suffisant pour respecter les conditions du théorème de Shannon pour une plage de fréquence comprise entre 100-300 kHz. Ainsi chaque mesure d'une durée de 1 ms donne lieu à deux signaux (émis ou reçus) décrit chacun par 2000 points.

L'optimisation des paramètres (fréquence, durée, amplitude) du signal émis, ou signal sonde, est proposée dans le chapitre 3 pour détecter les variations et évolutions du signal transmis avec la plus grande précision.

1.4. Analyse des signaux acoustiques transmis

Les formes d'onde des signaux émis et reçus se présentent sous la forme de données de tension en fonction du temps dont on peut extraire différents paramètres temporels et fréquentiels qui seraient pertinents pour l'analyse. La Figure 24 présente un exemple de signal acoustique transmis et de sa densité spectrale de puissance (DSP) calculée.

^m <https://www.physicalacoustics.com/by-product/sensors/R15a-150-kHz-General-Purpose-AE-Sensor>

ⁿ <https://www.physicalacoustics.com/by-product/2-4-6/>

^o https://mistrasgroup.fr/media/2584/pci_2.pdf

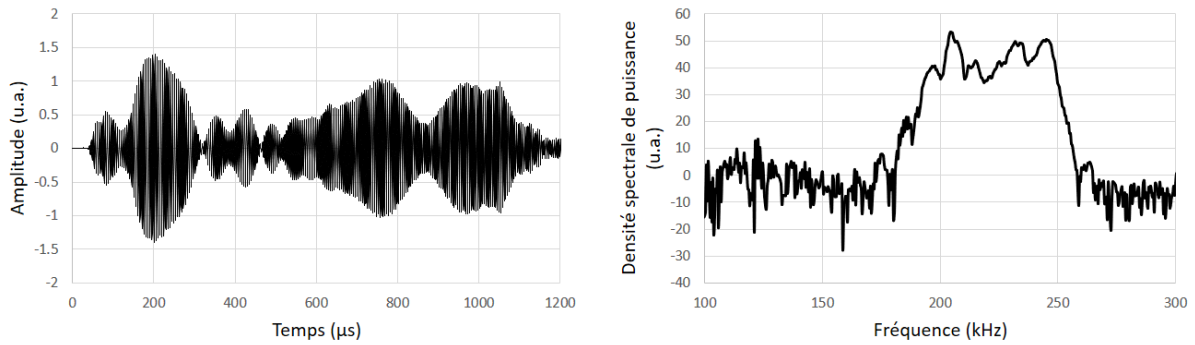


Figure 24 : Exemple de signal transmis lors d'un balayage en fréquence (continu entre 200 et 240 kHz) de 1000 μ s et d'une amplitude de 2 V crête à crête sur une cellule NMC/G. À gauche la forme d'onde et à droite la représentation de la densité spectrale de puissance.

- Les principaux paramètres temporels d'intérêt pour le signal transmis sont les suivants :
 - Temps de vol : intervalle de temps entre l'émission et la réception (μ s),
 - Déphasage : mesure en radian de la différence de phase entre l'onde émise et l'onde transmise. Elle est mesurée lorsque les signaux sondes utilisés pour les essais sont longs. Le calcul d'un déphasage du signal reçu par rapport au signal émis permet d'estimer la valeur du temps de vol modulo 2π . (voir Figure 25),

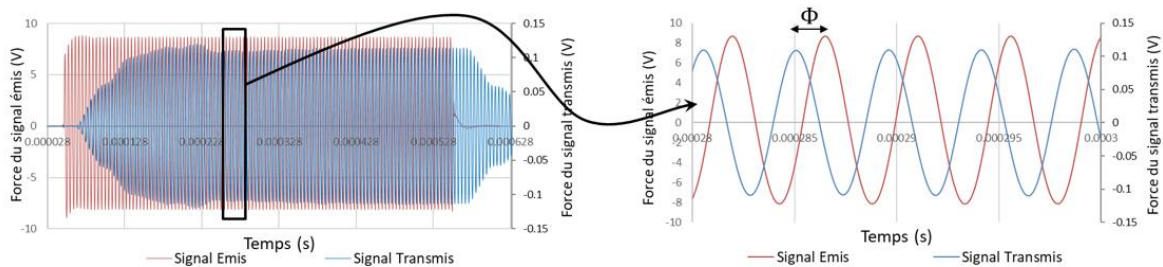


Figure 25 : Exemple de formes d'onde émises/reçues et détail sur déphasage

- Forme d'onde : évolution de l'amplitude du signal numérisé, en volt, en fonction du temps (voir exemple Figure 24 gauche),
- Signal transmis : Le signal transmis est défini comme le rapport d'amplitude du signal reçu sur le signal émis (%),
- Pression acoustique : Valeur efficace de l'amplitude de la variation de pression qui cause un signal sonore.
- Force du signal : Il s'agit de la pression acoustique multipliée par sa surface (pV.s),
- Énergie : Intégrale du carré du signal en joule l'unité usuelle est l'attojoule (10^{-18} J ou aJ) ;
- Les paramètres fréquentiels d'intérêt sont les suivants :
 - Densité Spectrale de Puissance (DSP) : Répartition fréquentielle de la puissance d'un signal suivant les fréquences qui le composent ($V^2 \cdot Hz^{-1}$) (voir exemple Figure 24 droite),
 - Fréquence de résonance : fréquence d'amplitude maximum (Hz).

Les données sont extraites et traitées par un algorithme développé en langage de programmation Python afin de filtrer le bruit, d'effectuer l'analyse temporelle et fréquentielle et de coupler ces analyses aux données électriques et thermiques.

En s'appuyant sur le matériel présenté et sur les paramètres mesurables en acoustique, la suite de ce chapitre va présenter les méthodes de caractérisation qui seront utilisées pour tester les cellules et étudier leur comportement acoustique, thermique et électrochimique.

2. Méthodes de caractérisation des batteries (hors acoustique)

Les méthodes électrochimiques et thermiques qui sont mises en œuvre dans ces travaux sont présentées dans cette partie.

2.1. Caractérisation électrochimique

2.1.1. Charge et décharge galvanostatique ou potentiostatique

Les courants de charges et de décharges galvanostatique sont définis en régimes, noté C/n où C est la capacité de la cellule en Ah et n est le nombre d'heure théorique de la charge ou de la décharge. En fonction de leurs caractéristiques physiques (matériaux d'électrodes, dimensionnement des collecteurs de courant, résistance interne) les cellules peuvent admettre des régimes de fonctionnement très différents. Ainsi, une cellule LMO-LTO de 20 Ah pourra être chargée à des régimes allant de C à 10 C, ce qui correspond à des courants compris entre 20 et 200 A. Une cellule NMC-G de 23 Ah devra être chargée à des régimes compris entre C/5 et 2 C ce qui correspond à des courants de 4,6 à 46 A.

Le protocole de charge classique d'une cellule lithium ion consiste à réaliser une charge à courant constant puis à tension constante appelée « CC-CV » (Constant Current – Constant Voltage). La charge à courant constant est définie en ampère ou en régime. Elle doit s'arrêter lorsque la tension de cellule atteint une tension consigne $V_{\text{Lim-charge}}$ donnée par la fiche technique du fournisseur. Après l'étape à courant constant, une charge à tension constante permet de compléter la charge. La charge à tension constante consiste à imposer une tension à $V_{\text{Lim-charge}}$ pendant une durée définie par la fiche technique ou jusqu'à atteindre un courant défini en régime, toujours donné par le constructeur. La Figure 26 montre un exemple de fin de décharge suivie d'un protocole de charge en CC-CV sur la cellule NMC-G.

La fin de charge à tension constante est importante afin de s'approcher le plus possible de l'état totalement chargé de la cellule, défini par le constructeur par $V_{\text{Lim charge}}$. En effet, lors de la charge à courant constant la tension mesurée aux bornes de la cellule n'est pas seulement fonction de l'état de charge mais aussi de la résistance. La tension mesurée en fin de charge galvanostatique lorsque le courant est coupé va diminuer pour se stabiliser autour d'une valeur d'équilibre « U_{OCV} » de la façon suivante :

$$U_{\text{Cellule}}(\text{SoC}) = U_{\text{OCV}}(\text{SoC}) + R(\text{SoC}).I \quad \text{Équation 10}$$

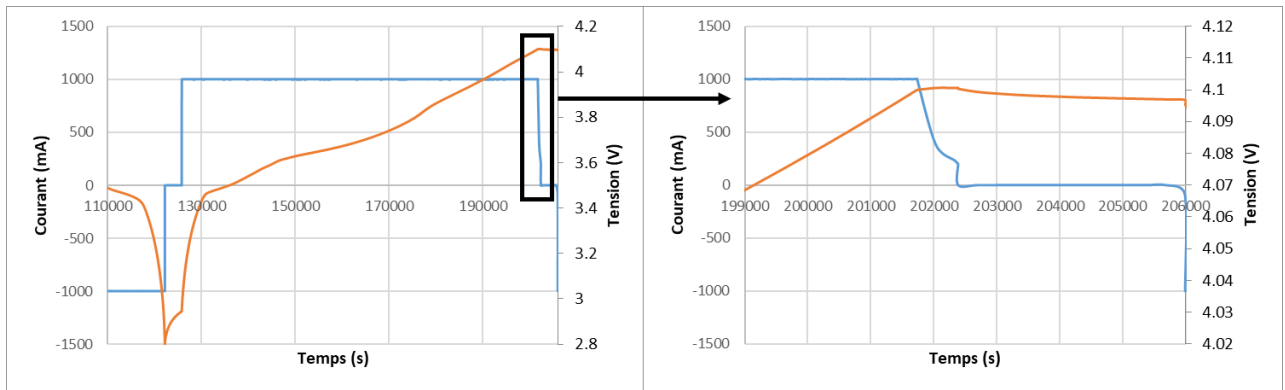


Figure 26 : Exemple de charge/décharge galvanostatique suivi d'une charge potentiostatique en CC-CV sur la cellule NMC-G. À gauche : fin de décharge suivi d'une charge complète à droite : zoom sur la fin de charge en potentiostatique. Le courant est tracé en bleu et la tension en orange.

Un exemple est donné sur la Figure 26, pour la cellule NMC- G. La charge est effectuée avec un courant constant de 1 A jusqu'à atteindre la tension seuil de 4,1 V. Ensuite, la tension est imposée à 4,1 V jusqu'à un courant de coupure de 250 mA (C/100).

Ces résultats permettent bien de constater qu'en fin de décharge lorsque la consigne en tension est atteinte à 2,8 V (vers 120 000 s) le courant de décharge s'arrête mais la tension remonte jusqu'à V_{stab} la tension remonte d'environ 0.1 V. Cette variation de tension correspond à un rééquilibrage de charges par diffusion causé par le gradient de concentration.

Il faut donc laisser se stabiliser la tension afin de retrouver un équilibre thermodynamique/chimique ou alors réaliser une CV en fin de charge qui vient compléter la charge en réduisant la surtension liée à la résistance de la cellule.

Capacité incrémentale :

Lors d'une charge/décharge galvanostatique la tension n'évolue pas linéairement, sur l'exemple en Figure 26 nous pouvons tout d'abord observer une forte augmentation de la tension de cellule, suivie d'une croissance monotone plus faible qui présente plusieurs ruptures de pente. Ces épaulements marquent les étapes des réactions d'oxydo-réduction, par exemple lors de l'insertion des ions lithiums dans les matériaux d'électrode négative en graphite et de désinsertion des ions lithium de l'électrode positive au cours de la charge de la batterie. Afin d'étudier ces variations de courant qui s'accompagnent de peu de variation de potentiel, il est possible de calculer une grandeur à laquelle a été attribué le terme de capacité incrémentale. Cette grandeur est définie comme la dérivée de la quantité de charges en fonction de tension de cellule : $\frac{dQ}{dV}$

Lorsque l'on calcule la capacité incrémentale, les zones pour lesquelles la variation de tension de cellule est faible se présentent sous la formes de pics. La Figure 27 montre un exemple d'analyse de capacité incrémental pour la batterie LMO-LTO obtenue avec un courant de charge et de décharge de 5 A. Deux pics apparaissent en charge à 2,20 et 2,37 V et deux en décharge à 2,17 et 2,33 V.

Si l'on veut représenter l'évolution de la capacité incrémentale lorsque l'échantillonnage des données se fait à pas de temps constant 30 s (ce qui équivaut à un pas de courant constant car le courant est

constant) on remarque que les moments où la tension évolue rapidement créent un espacement plus marqué entre les points comme on peut le voir sur la Figure 27 au-dessus de 2,3 V. Pour cette raison l'utilisation de capacité incrémentale pour l'exploitation des hauteurs de pic n'est donc pas adaptée car il est difficile voire impossible de l'extrapoler à partir des données.

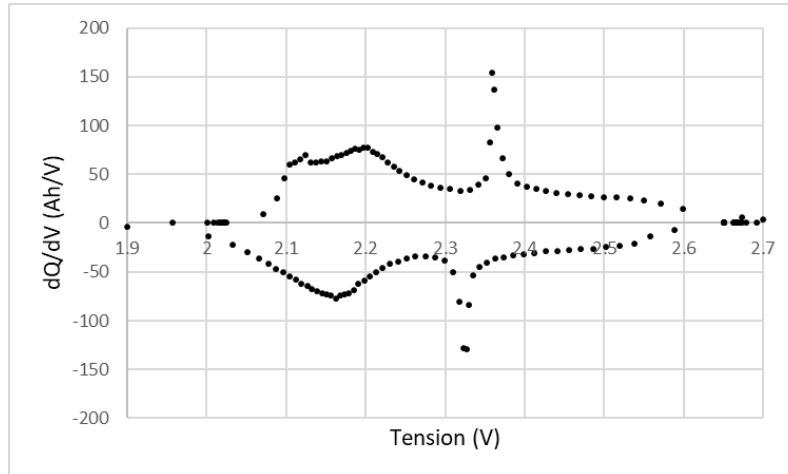


Figure 27 : Exemple de capacité incrémentale sur une cellule LMO-LTO en charge/décharge à 5 A à 25°C

Le temps d'échantillonnage (30 s) ne se voit que par la distance entre les points successifs. Nous pouvons constater qu'entre 2,10 et 2,30 V la capacité incrémentale calculée présente une plus grande densité de points qu'entre 2,30 et 2,50 V. À partir des 7 points visibles sur le pic en charge à 2,35 V il est impossible de dire avec précision jusqu'à quelle valeur évolue le pic avant de retomber car il faudrait augmenter le temps d'échantillonnage dans ces zones d'intérêt.

2.1.2. Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est une technique de caractérisation fréquemment utilisée pour étudier les mécanismes d'oxydo-réduction qui ont lieu dans les systèmes électrochimiques. La méthode consiste à appliquer une vitesse constante de balayage en tension aux bornes de l'objet à étudier (en $V.s^{-1}$) et à mesurer la réponse en courant (A). Elle est usuellement tracée sous la forme d'une courbe donnant le courant ou le courant normalisé (dQ/dV) en fonction de la tension.

La voltampérométrie cyclique permet, quand les hypothèses de pseudo-stationnarité sont respectées, de se placer dans des conditions spéciales, où il n'y a pas accumulation des intermédiaires réactionnels. Ces conditions permettent d'éliminer les phénomènes dynamiques.

La Figure 28 ci-dessous présente un exemple de voltampérométrie cyclique en courant normalisé réalisé sur une cellule LMO-LTO obtenue avec une vitesse de balayage de $10 \mu V.s^{-1}$.

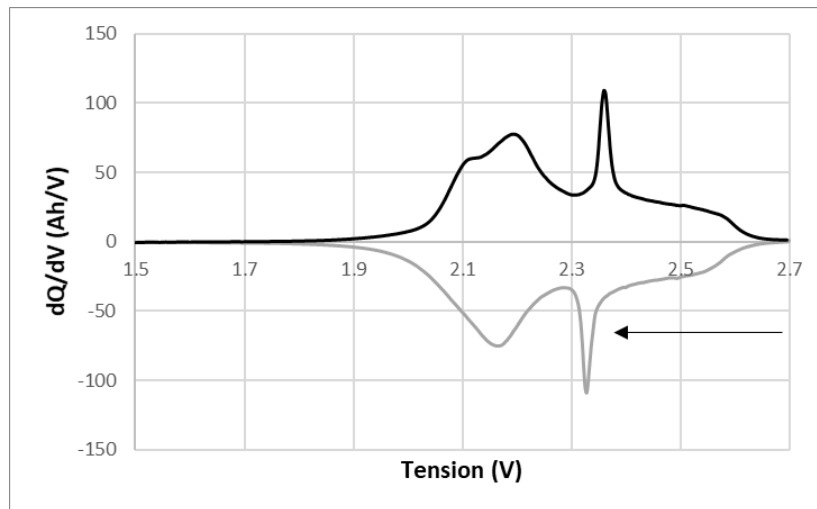


Figure 28 : Voltampérométrie cyclique sur une cellule LMO/LTO à $10 \mu V.s^{-1}$ et $25^\circ C$. La flèche indique le sens du balayage.

Cette représentation permet d'obtenir la capacité chargée/déchargée en intégrant l'aire sous la courbe en courant normalisé (ou une quantité proportionnelle à la capacité chargée/déchargée lorsque la courbe est en courant).

Lorsque la vitesse de balayage est suffisamment lente, il est possible de vérifier les hypothèses de pseudo-stationnarité sur le système considéré quand les valeurs de courant normalisé mesurées sont indépendantes de la vitesse de balayage. Dans ces conditions, il est possible de calculer les coefficients de diffusion des ions dans les électrodes à l'aide des courants des pics correspondants [79].

Les tensions moyennes des pics de courant sont calculées à partir des tensions auxquelles le maximum de courant normalisé est obtenu en charge et en décharge :

$$E_{1/2 \text{ pic } n} = (E_{\text{pic } n \text{ charge}} + E_{\text{pic } n \text{ décharge}})/2 \quad \text{Équation 11}$$

avec $E_{\text{pic } n \text{ charge}}$ la tension du maximum de courant du pic n en charge, et $E_{\text{pic } n \text{ décharge}}$ la tension du minimum de courant du pic n en charge.

L'écart de tension entre les pics obtenus en charge et ceux obtenus en décharge, ΔE est aussi un paramètre d'intérêt :

$$\Delta E_{\text{pic } n} = (E_{\text{pic } n \text{ charge}} - E_{\text{pic } n \text{ décharge}})/2 \quad \text{Équation 12}$$

En effet, dans le cas d'un mécanisme réversible, les valeurs absolues des pics de courant en charge et en décharges sont identiques $\left(\frac{I_{\text{pic charge}}}{I_{\text{pic décharge}}} = 1\right)$ et dans des conditions pseudo stationnaires où le transfert électronique est suffisamment lent pour éviter l'accumulation de charges à la surface des électrodes, le potentiel de pic $E_{\text{pic},n}$ est indépendant de la vitesse de balayage (v en $V.s^{-1}$) et l'écart ΔE entre les pics en charge et en décharge est théoriquement de $\frac{59}{n}$ mV à 25 °C (n étant le nombre d'électrons échangés) [80].

En revanche, dans le cas de processus quasi-réversibles étudiés à faible vitesse de balayage, pour lesquels la cinétique est limitée par le transfert d'électrons, la tension des pics évolue avec la vitesse de balayage. L'écart de potentiel entre les pics augmente sensiblement avec la vitesse de balayage. Le courant des pics est également directement proportionnel à la vitesse de balayage

2.1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (galvanostatique ou potentiostatique)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est une technique de caractérisation permettant de distinguer différentes contributions : résistive, capacitive, voire inductive d'un système électrochimique. On parle soit de spectroscopie d'impédance électrochimique galvanostatique (G.E.I.S.) ou potentiostatique (P.E.I.S.). Ce type de technique permet de se placer dans des conditions de quasi-stationnarité, qui sont différentes des conditions de pseudo-stationnarité car, dans le cas de cette technique, les grandeurs oscillent autour d'une valeur d'équilibre.

La technique consiste à appliquer au système électrochimique un signal électrique sinusoïdal et d'en mesurer la réponse. Par exemple pour la G.E.I.S., une consigne en courant sinusoïdal est appliquée autour d'une valeur de courant constant (zéro ampère) et la réponse en tension est analysée. La tension mesurée aux bornes du système oscille alors de manière sinusoïdale à la même fréquence que la consigne. La fonction de transfert entre courant-appliqué et tension mesurée permet de calculer l'impédance électrochimique du système qui est sous la forme $Z = |Z|e^{i\varphi}$. Où $|Z|$ est le module d'impédance et φ le déphasage.

Une erreur que l'on retrouve classiquement lors d'une mesure expérimentale est d'oublier de vérifier la validité des hypothèses qui font qu'au cours d'un essai, une variable peut servir à caractériser l'état

d'un système. Dans le cas présent, les mesures sont exploitables pour l'interprétation, si la variable (tension) respecte deux hypothèses essentielles : la linéarité et l'invariabilité dans le temps. La Figure 29 illustre les résultats obtenus à différentes fréquences et différentes intensités de courant en consigne pour la cellule LMO - LTO à 0 % d'état de charge.

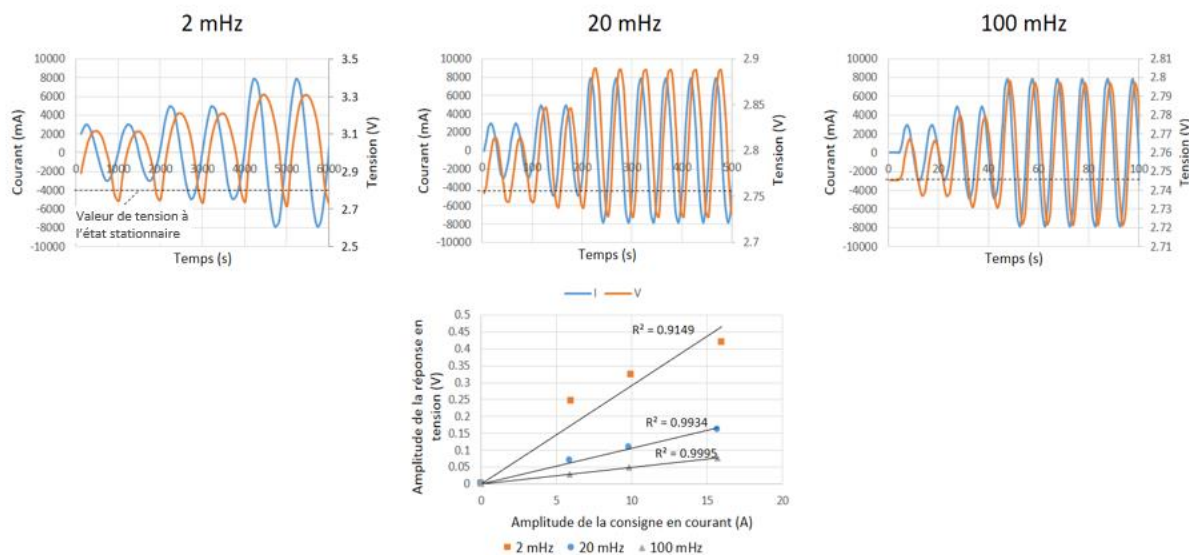


Figure 29 : Exemples de réponses en tension pour de la mesure d'impédance électrochimique galvanostatique pour de gauche à droite des consigne de 2, 20 et 100 mHz à SoC 0 % et évolution de l'amplitude de la réponse en tension en fonction de la consigne pour les différentes fréquences.

L'amplitude de la réponse en tension est bien linéaire avec l'amplitude du courant en consigne, mais il existe une limite en fréquence à son domaine d'application. Comme nous pouvons le voir dans la Figure 29 du bas, à basse fréquence (2 mHz), la linéarité est moins bien respectée. Ceci s'explique par le fait que la quantité de charge échangée entre deux oscillations est trop importante pour que le système reste dans un état stationnaire ou quasi stationnaire.

L'analyse de ces signaux permet d'estimer l'impédance électrique de la cellule et peut servir à en caractériser les effets capacitifs/inductifs (déphasage pur) et résistifs (rapport d'amplitude modifié sans déphasage). Les caractéristiques de ces effets peuvent être interprétées à partir du diagramme de Nyquist traduisant des effets comme la conductivité, le transfert de charge et effets double couches ou les phénomènes de transports ioniques. La Figure 30 montre l'exploitation des résultats d'une mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique sur la cellule LMO-LTO à 100 % d'état de charge sous la forme d'un diagramme de Nyquist.

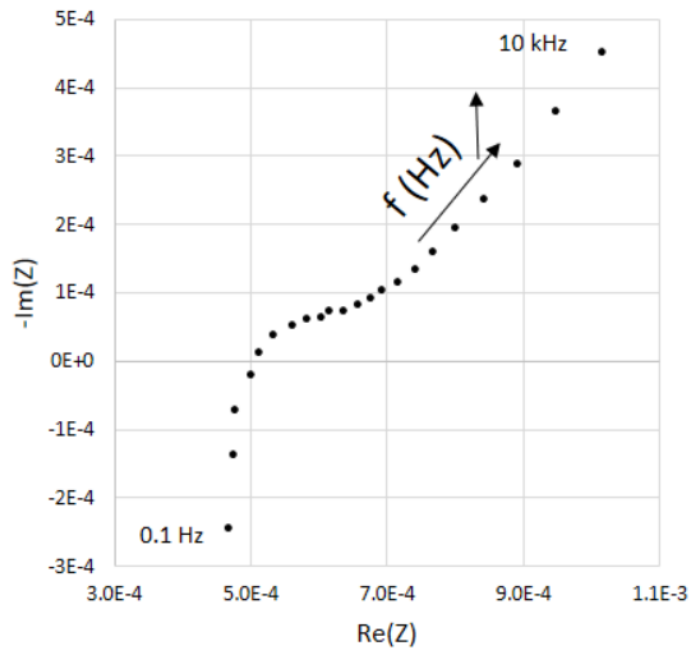


Figure 30 : Diagramme de Nyquist obtenu lors d'une GEIS sur la cellule LMO-LTO à 100 % d'état de charge.

L'interprétation de spectroscopies d'impédance n'est pas le sujet de notre travail mais les hypothèses et la méthode derrière cette technique de caractérisation, souvent ignorées dans les travaux, a été structurante afin que nous puissions développer la technique de GAIS (Galvano Acoustic Impedance Spectroscopy) présentée dans le chapitre 3.

2.2. Analyse thermique

L'étude de l'évolution du comportement thermique des batteries au cours de la charge et de la décharge passe par la mise en place de différents moyens expérimentaux spécifiques. En effet, en se plaçant dans des conditions isothermes une sonde de température positionnée en surface de la batterie ne permet pas facilement d'avoir accès aux quantités de chaleur qui sont échangées par la batterie avec son environnement. Or certaines propriétés physiques des matériaux peuvent être grandement influencées par les phénomènes thermiques qui se produisent au niveau des électrodes et qui vont ensuite conduire à des échanges de chaleur avec l'environnement des batteries au cours de leur fonctionnement. Pour mieux analyser les échanges thermiques des batteries, des capteurs de flux de chaleurs ont été installés à la surface des cellules.

2.2.1. Mesures de flux de chaleur

Un capteur de flux de chaleur est un transducteur qui produit un signal proportionnel au flux thermique traversant sa surface.

Les cellules ont ainsi été équipées de capteurs de flux de chaleur produit par la société Captec^P. Un capteur de 50x50 mm² et de 0,6 mm d'épaisseur, avec une sensibilité de 45 $\mu\text{V}\cdot\text{W}^{-1}\cdot\text{m}^2$. Ces capteurs sont disposés sur l'une des plus grandes faces des cellules.

Pour illustrer l'intérêt d'un capteur de flux de chaleur la Figure 31 compare l'évolution de la température de peau, mesurée à l'aide de la sonde Pt100 et l'évolution du flux de chaleur lors d'une décharge à 1 A en condition isotherme (25 °C) d'une cellule NMC-Graphite.

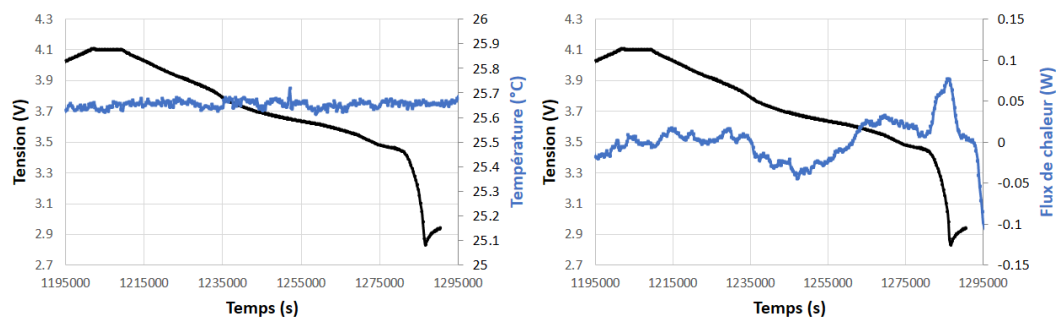


Figure 31 : Exemple de de l'évolution de la température de surface (gauche) et du flux de chaleur (droite) mesurés au cours de la décharge d'une cellule NMC/G à 1 A ($\sim C/2$) et 25 °C.

L'exemple présenté sur la Figure 31 illustre le fait que l'évolution de la température de surface est très faible au cours de la décharge (entre 25,62 °C à 25,68 °C) alors que les variations de flux de chaleur échangé par la batterie avec son environnement sont significatives (échanges de l'ordre de 100 mW).

^P <http://www.captecenterprise.com/>

À l'aide de ce type de capteur, nous pouvons mesurer un flux de chaleur négatif qu'il aurait été impossible de détecter à partir du capteur de température.

2.2.2. Détermination de la fonction de transfert du capteur de flux de chaleur

Le capteur de flux génère une tension proportionnelle au flux de chaleur échangé entre la batterie et son environnement sur la surface du capteur. Cette tension (en μV) doit donc être converti en puissance thermique (W).

Pour cela, le protocole suivant a été utilisé :

- Enregistrement de la tension et du courant au niveau de la batterie et du signal du capteur de flux (noté F_{th} en μV) en fonction du temps au cours d'un cycle complet de charge et de – décharge ;
- Correction de la ligne de base du capteur de flux. Lorsque la cellule est stabilisée à courant nul et dans des conditions isothermes, le signal du capteur de flux est également stabilisé, autour d'une valeur moyenne non nulle. La correction de la ligne de base consiste à soustraire le signal enregistré à cette valeur pour définir une valeur de signal de capteur corrigée, notée F_{th}^* en μV (voir Figure 32),

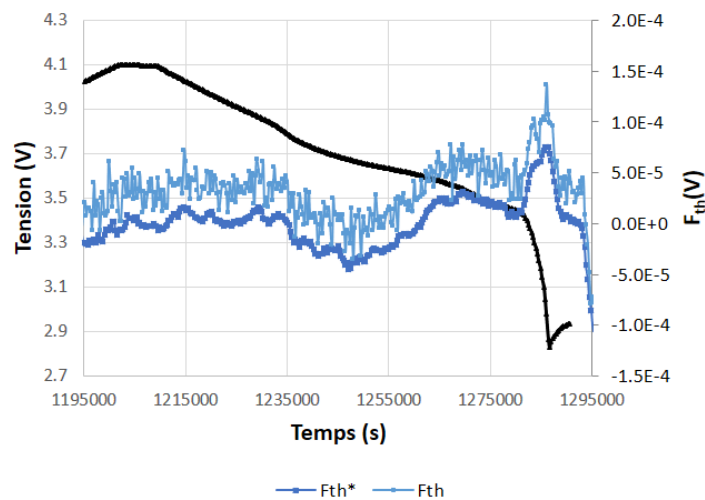


Figure 32 : Évolution de la tension de cellule, de la réponse du capteur (F_{th}) de flux de chaleur et de la réponse corrigée du capteur (F_{th}^*) pour la cellule NMC en décharge

- Intégration de ce signal corrigé sur le cycle complet de charge/décharge en prenant en compte les phases de stabilisation. Le résultat obtenu est une valeur en $\mu\text{V}\cdot\text{s}$ notée « $Q_{th}^*(\text{capteur})$ » qui est proportionnelle à l'énergie thermique échangée sur la surface du capteur ($Q_{th}(\text{capteur})$ en J) au cours d'un cycle complet de charge - décharge,
- Mesure de l'énergie électrique (en J) qui a été fournie au système pendant la charge (E_{charge}) et de celle qui est disponible au cours de la décharge ($E_{décharge}$).

Si l'on considère que la différence d'énergie entre charge et décharge est perdue sous forme de chaleur, nous pouvons considérer que :

$$Q_{th}(batterie) = E_{charge} - E_{décharge} \quad \text{Équation 13}$$

En prenant l'hypothèse que le flux de chaleur échangé par la surface de la cellule est homogène nous pouvons dire que :

$$Q_{th}(batterie) = \alpha Q_{th}(capteur) = \beta Q^*_{th}(capteur) \quad \text{Équation 14}$$

Où α représente le rapport entre la surface totale de la batterie et la surface du capteur et $\beta = \alpha \cdot B$ où B est la fonction de transfert du capteur qui a pour unité $J.(V.s)^{-1}$ ou $W.V^{-1}$.

Ainsi :

$$\beta = (E_{charge} - E_{decharge}) / Q^*_{th}(capteur) \quad \text{Équation 15}$$

Enfin nous pouvons multiplier le signal du capteur de flux corrigé F_{th}^* par le facteur correctif β pour obtenir la puissance thermique instantanée échangée par la batterie avec son environnement (notée P_{th} en W).

Nous avons ainsi déterminé un facteur correctif d'environ $1250 W.V^{-1}$ pour le capteur de flux utilisé sur la cellule NMC-Graphite et un facteur de $1100 W.V^{-1}$ pour les cellule LMO-LTO et LiC.

2.2.3. Quantification de la chaleur réversible des réactions : la contribution entropique

En plus de la source de génération de chaleur irréversible résultant de la résistance électrique du système et du courant qui le traverse, une source de chaleur réversible est présente en raison des changements d'entropie des réactions chimiques [81–84]. La génération de chaleur réversible peut être endothermique ou exothermique et dépend des réactions chimiques et du sens des réactions qui se déroulent au sein des électrodes. Le changement d'entropie (ΔS) peut être dérivé du changement d'enthalpie (ΔH) et du changement d'énergie libre de Gibbs [85,86]. La variation d'entropie peut ainsi être calculée à partir de la variation de tension en circuit ouvert (O.C.V. pour Open Circuit Voltage) divisée par la variation de température, pour un état de charge donné [87], par l'équation :

$$\Delta S(x) = F \frac{\partial(OCV(x))}{\partial T} \Big|_x \quad \text{Équation 16}$$

Où x est l'avancement de la réaction d'insertion du lithium dans les matériaux de composés d'insertion concernés et F est la constante de Faraday ($96\,485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Comme l'illustre la Figure 33 sur l'exemple d'une cellule LMO-LTO, la variation de tension de cellule est mesurée en réponse à une variation de température. Il est ainsi possible de déterminer les valeurs d'entropie et d'enthalpie de la réaction globale en fonction de l'avancement de la réaction.

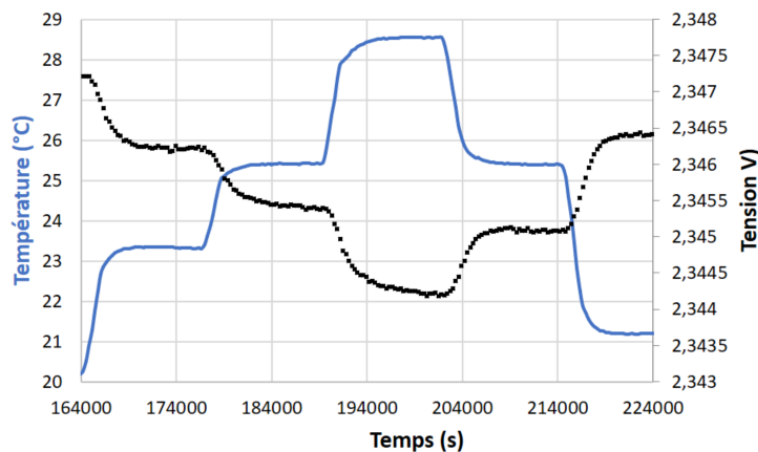


Figure 33 : Variation de tension en réponse à des variations de température pour une cellule LMO-LTO à 70% d'état de charge

Sur la Figure 33 pour chaque palier, nous imposons une rampe de température et ensuite la laissons se stabiliser jusqu'à atteindre une température quasi constante. La réponse du système ressemble à la consigne avec une rampe de tension suivie d'une stabilisation par palier. Afin de mesurer au mieux une variation d'entropie il convient donc de déterminer les constantes de temps du système afin de le laisser suffisamment se stabiliser en tension. Sur l'exemple de la Figure 33 nous pouvons voir que la tension continue d'évoluer entre 194 000 s et 203 000 s alors que la température est stabilisée.

La Figure 34 montre les résultats obtenus lors d'un essai de détermination d'entropie sur la cellule LMO-LTO d'où est extrait la Figure 33.

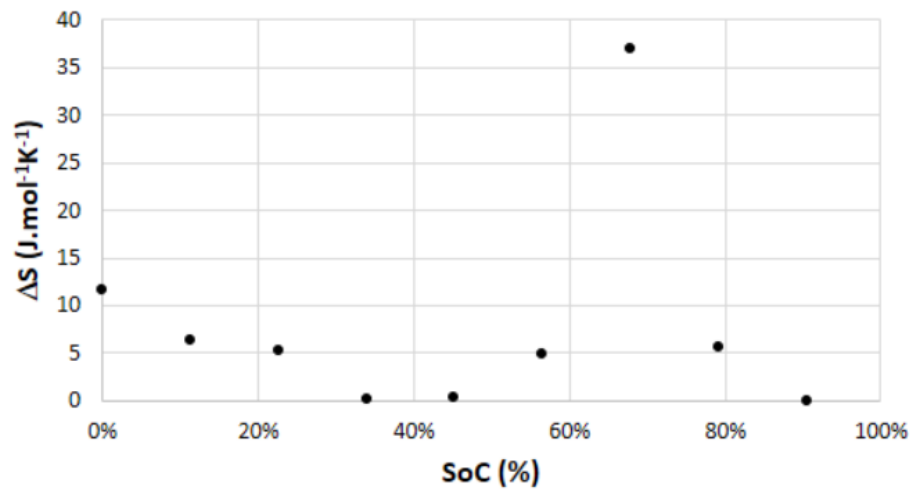


Figure 34 : Résultats obtenus en essais entropiques sur la cellule LMO-LTO en variation de tension divisé par variation de température.

Nous pouvons voir que ΔS dépend de l'état de charge et atteint un maximum à 68 % d'état de charge.

3. Conclusions

Ces travaux de thèse sont des travaux exploratoires en vue de participer au développement des techniques de suivi d'accumulateurs électrochimiques basées sur l'acoustique. Dans ce chapitre nous avons fait le point sur le matériel utilisé, ce qui est d'une importance capitale pour justifier de la pertinence de nos résultats présentés ci-après. Nous avons également décrit les différentes méthodes électrochimiques usuelles pour caractériser les accumulateurs électrochimiques en insistant sur les hypothèses qui ont construites ces techniques ainsi que des caractérisations thermiques et entropiques.

Références du chapitre 2

- [79] N. Elgrishi, K.J. Rountree, B.D. McCarthy, E.S. Rountree, T.T. Eisenhart, J.L. Dempsey, A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry, *Journal of Chemical Education*. 95 (2018) 197–206. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>.
- [80] T. Kim, W. Choi, H.-C. Shin, J.-Y. Choi, J.M. Kim, M.-S. Park, W.-S. Yoon, Applications of Voltammetry in Lithium Ion Battery Research, *J. Electrochem. Sci. Technol.* 11 (2020) 14–25. <https://doi.org/10.33961/jecst.2019.00619>.
- [81] D. Bernardi, E. Pawlikowski, J. Newman, A General Energy Balance for Battery Systems, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 5. <https://doi.org/10.1149/1.2113792>.
- [82] M. Guo, G. Sikha, R.E. White, Single-Particle Model for a Lithium-Ion Cell: Thermal Behavior, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2010) A122. <https://doi.org/10.1149/1.3521314>.
- [83] L. Rao, J. Newman, Heat-Generation Rate and General Energy Balance for Insertion Battery Systems, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 2697. <https://doi.org/10.1149/1.1837884>.
- [84] L.H.J. Raijmakers, D.L. Danilov, R.-A. Eichel, P.H.L. Notten, A review on various temperature-indication methods for Li-ion batteries, *Applied Energy*. 240 (2019) 918–945. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.02.078>.
- [85] H.F. Gibbard, Thermal Properties of Battery Systems, *J. Electrochem. Soc.* 125 (1978) 353. <https://doi.org/10.1149/1.2131448>.
- [86] M. Shadman Rad, D.L. Danilov, M. Baghalha, M. Kazemeini, P.H.L. Notten, Adaptive thermal modeling of Li-ion batteries, *Electrochimica Acta*. 102 (2013) 183–195. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.03.167>.

Chapitre 3 : Développement de la méthode acoustique

1. Méthodes proposées pour l'analyse acoustique

Des méthodes d'interrogation acoustique originales ont été développées au cours de ces travaux de thèse en vue d'étudier les batteries en fonctionnement. L'objet de cette partie est de présenter ces méthodes et l'influence des principaux paramètres expérimentaux sur les grandeurs mesurées. Pour l'étude à fréquence constante, nous décrivons la méthodologie développée pour identifier les conditions optimales d'essais, en particulier celui du choix des fréquences à privilégier pour les essais. Nous présentons également la méthodologie qui a été choisie pour le traitement des données et qui a été mise en application dans la suite de ce travail. Les méthodes présentées dans la partie balayage en fréquence, contribution entropique et spectroscopie d'impédance acoustique n'ont pas pu faire l'objet de plans expérimentaux avancés et ne seront donc traités que dans cette partie.

1.1. Étude paramétrique : influence des principales caractéristiques du signal sonde

Le principe de la méthode utilisée est d'étudier les évolutions et modifications d'une onde acoustique transmise à travers les matériaux d'une batterie. Ce principe suppose de choisir un signal « sonde » dont les paramètres seront maîtrisés et permettront d'obtenir les informations les plus pertinentes sur l'état de la batterie à partir du signal transmis. Pour simplifier l'explication de la démarche proposée, nous considérerons, dans cette section, uniquement les signaux sondes à fréquence constante.

1.1.1. Forme d'onde du signal reçu et définition du régime stationnaire

Comme nous le précisons dans le chapitre 2 - §1.4 il existe plusieurs paramètres temporels et fréquentiels nécessaires et utiles pour l'étude des signaux acoustiques. Le signal acoustique en entrée est défini par sa fréquence, son amplitude et sa durée. Un exemple de l'évolution temporelle d'un signal sonde est proposé, en noir, sur la Figure 35 (à gauche). Il a une fréquence de 200 kHz, une amplitude crête à crête de 4 V et une durée de 1000 μ s. Les caractéristiques du signal reçu sont modifiées lors du passage de l'onde dans la batterie. Ainsi, dans le cas de l'exemple ci-après, l'évolution temporelle du signal reçu (exprimé en Volt) dans le cas de la batterie NMC-Graphite est tracé, en gris, sur la Figure 35 (à gauche).

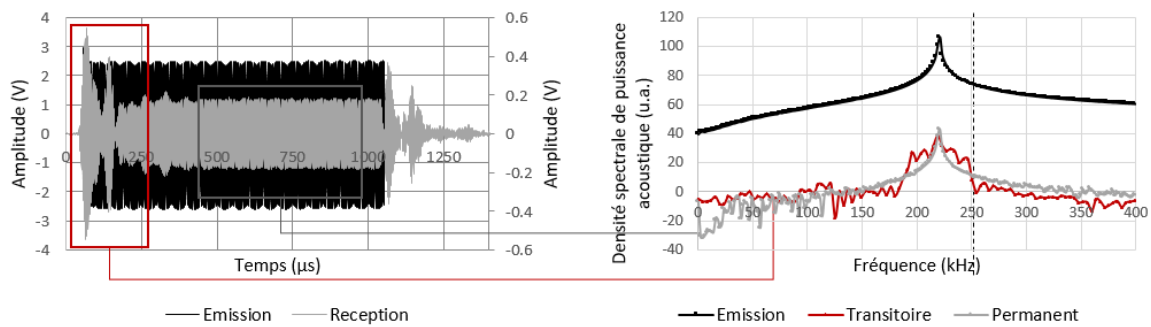


Figure 35 : À gauche : évolution de l'amplitude du signal « sonde » généré (noir) et du signal recu à travers la cellule de batterie (gris) en fonction du temps. Mesure réalisées sur une cellule de batterie NMC/G à 25 °C avec une fréquence de 200 kHz et une amplitude constante du signal sonde de 4 V crête à crête sur une durée de 1 ms. En rouge, les zones illustrant des régimes transitoires et en gris, la zone considérée comme représentative d'un régime stationnaire. À droite : Densités spectrales de puissance du signal émis (en noir) du régime transitoire (en rouge) et du régime stationnaire (en gris).

Nous pouvons constater que l'amplitude du signal reçu présente dans un premier temps des variations qualifiées de « régime transitoire » (encadré rouge). L'amplitude du signal se stabilise ensuite avec une fréquence identique à celle du signal d'excitation, c'est le régime stationnaire (encadré gris). Cette zone de régime stationnaire se termine avec la fin du signal sonde. Le signal reçu se remet alors à osciller pour former un second régime transitoire qui finit par se dissiper.

La Figure 35, à droite, montre la densité spectrale de puissance acoustique du signal sonde et du signal reçu en régime transitoire et en régime stationnaire. La composante principale en fréquence du spectre de puissance du signal sonde est de 220 kHz. Durant le régime transitoire, le signal reçu présente un plus large spectre entre 200 et 250 kHz. En revanche, durant le régime stationnaire le signal reçu présente une composante principale à la même fréquence d'excitation que le signal sonde.

Les régimes transitoires peuvent présenter un intérêt en terme de compréhension des mécanismes de propagation des ondes dans les structures complexes composées d'un empilement de multiples couches de matériaux mais ne seront pas étudiés dans nos travaux. Une étude sur ce sujet est en cours de développement avec le laboratoire LIST (CEA-Saclay) en vue d'établir une modélisation en s'intéressant aux réflexions à chaque interface traversée par l'onde acoustique.

Dans la phase de régime stationnaire, le signal reçu est stabilisé, il est alors possible de comparer de manière simple les données du signal reçu avec celles du signal émis sous forme de fonction de transfert, comme illustrée sur la Figure 36.

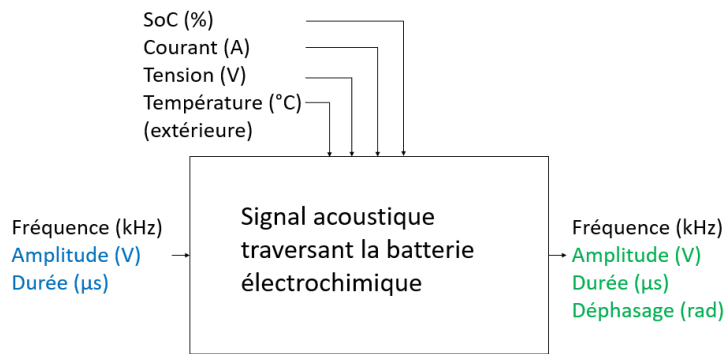


Figure 36 : Schéma de principe de l'analyse des signaux acoustiques transmis à travers une cellule de batterie en fonction des paramètres de fonctionnement considérés

Dans la suite de l'étude nous utilisons la dénomination « signal transmis » qui a été définie chapitre 2 – §1.4 comme étant le rapport d'amplitude du signal reçu (V) sur celle du signal émis (V) durant le régime stationnaire. Le signal transmis est donc adimensionnel et s'exprime en %.

Nous disposons donc de trois paramètres indépendants pour définir le signal sonde : la fréquence fixe qui a été choisie, son amplitude et sa durée. Nous allons évaluer l'influence de chacun de ces trois paramètres sur le signal transmis. Nous ajouterons à ces résultats l'analyse de l'influence du placement du transducteur en réception sur les résultats pour étudier la sensibilité du montage.

1.1.2. Influence de la fréquence sur le signal transmis

Le choix de la fréquence du signal émis est l'un des principaux paramètres à considérer lorsqu'on souhaite étudier la réponse acoustique d'un système. Pour étudier l'influence du paramètre fréquentiel sur la mesure acoustique, des mesures ont été effectuées avec une succession de signaux sondes de 1 ms à différentes fréquences fixes (comprises entre 50 kHz et 500 kHz par pas de 5 kHz).

La Figure 37 illustre l'évolution des formes d'ondes et l'amplitude du signal reçu en fonction de la fréquence pour une cellule NMC-Graphite prise à l'état de référence (état de charge de 100 % et température stabilisée de 25 °C).

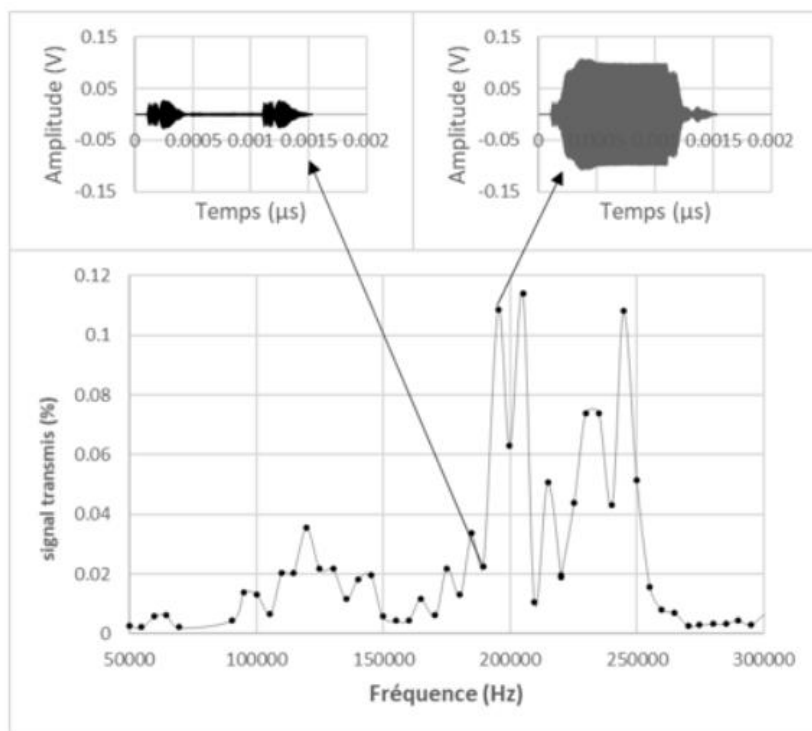


Figure 37 : Haut : formes d'onde du signal reçu, à gauche à 190 kHz et à droite 195 kHz. Bas : variation du signal transmis en fonction de la fréquence du signal émis.

Mesures réalisées sur une cellule NMC - Graphite à un état de charge de 100 % et à 25 °C à fréquence fixe tous les 5 kHz sur une gamme de fréquence allant de 50 à 300 kHz avec une amplitude en consigne de 2 V crête à crête et d'une durée de 1 ms.

L'amplitude du signal émis étant constante et très proche de la consigne imposée, les variations du signal transmis (exprimées en %) sont représentatives des variations d'amplitude du signal reçu en régime permanent.

Nous pouvons, d'ores et déjà, observer que la fréquence du signal sonde choisie a une influence directe sur le signal transmis. En effet, les formes d'onde reçues évoluent fortement avec la fréquence du signal sonde et ce, même pour une faible différence de fréquence, comme on peut le constater pour les formes d'onde transmises respectivement à 190 et 195 kHz sur la Figure 37.

Le signal transmis, mesuré en régime stationnaire, évolue fortement avec la fréquence. À partir du spectre fréquentiel de la Figure 37, il est possible de déterminer des plages de fréquences où le signal est bien mieux transmis. Sur l'exemple de la Figure 37, trois maxima de signal transmis peuvent être identifiés respectivement à 210, 230 et 245 kHz. Avant 170 kHz et après 250 kHz le signal transmis est beaucoup plus faible et ne présente que peu de variation.

Par ailleurs, concernant le déphasage aucune influence de la fréquence du signal sonde n'a été constaté.

Le choix de la fréquence du signal sonde revêt donc une grande importance au niveau de la sensibilité des variables mesurées et une procédure de sélection de cette fréquence a été mise au point dans notre étude.

1.1.3. Influence de l'amplitude du signal sonde sur le signal transmis

L'amplitude du signal sonde émis peut également avoir une influence sur le signal reçu (et donc le signal transmis). Ainsi des signaux sonde de différentes amplitudes comprises entre 0 et 2 V crête à crête ont été testés sur les cellules dans leur état de référence. La Figure 38 montre les résultats sur la cellule NMC-Graphite.

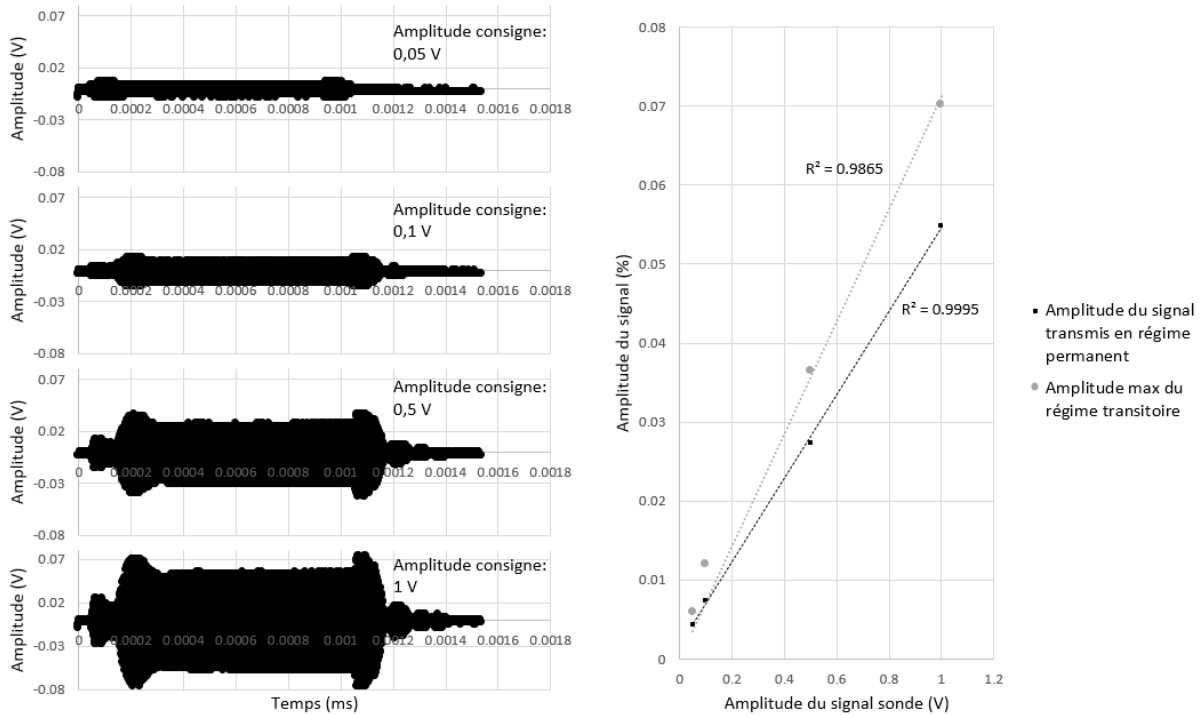


Figure 38 : Influence de l'amplitude du signal sonde : à gauche formes d'onde transmises. A droite l'évolution de l'amplitude du signal transmis en régime stationnaire et de l'amplitude max du régime transitoire en fonction de l'amplitude de la consigne du signal sonde émis (cas de la cellule NMC-G, signal sonde 1 ms - 200 kHz).

Si l'on regarde les formes d'onde, plus l'amplitude du signal sonde est importante et plus le signal reçu est grand. Nous avons tracé la valeur maximale du signal transmis durant la première phase de régime transitoire (points gris) ainsi que la valeur moyenne du signal transmis mesurée en régime stationnaire (points en noir) en fonction de l'amplitude du signal sonde. Dans les deux cas, on obtient une relation de proportionnalité quasi parfaite entre l'amplitude du signal sonde et le signal transmis mesuré.

Ce résultat permet de vérifier l'hypothèse de linéarité du signal transmis avec l'amplitude du signal sonde, que ce soit au niveau de la valeur maximale de la partie transitoire ou de la valeur moyenne de la partie en régime stationnaire. Le choix de l'amplitude du signal sonde n'a donc pas d'influence sur le rapport entre les amplitudes des signaux reçu / signal émis. C'est ce rapport d'amplitudes qui sera considéré par la suite de ce travail pour étudier l'évolution du signal transmis dans différentes conditions de fonctionnement.

Le choix de l'amplitude du signal émis sera uniquement dicté par la nécessité de garantir un rapport signal transmis sur bruit suffisamment élevé pour pouvoir analyser avec précision les données des mesures expérimentales.

Enfin, de même que pour la fréquence du signal sonde, aucune influence de l'amplitude du signal sonde sur le déphasage n'a été observée.

1.1.4. Influence de la durée du signal sonde

Compte tenu du fait que le signal acoustique nécessite un certain temps avant d'atteindre le régime stationnaire, il est important de vérifier si la durée du signal sonde peut avoir une influence sur la durée d'établissement de cette stationnarité. Pour se faire, des signaux sonde (2 V crête à crête et 200 kHz) de durées différentes ont été générés. La Figure 39 présente les signaux reçus obtenus sur la cellule NMC-Graphite dans son état de référence pour six durées différentes allant de 0,4 à 0,9 ms.

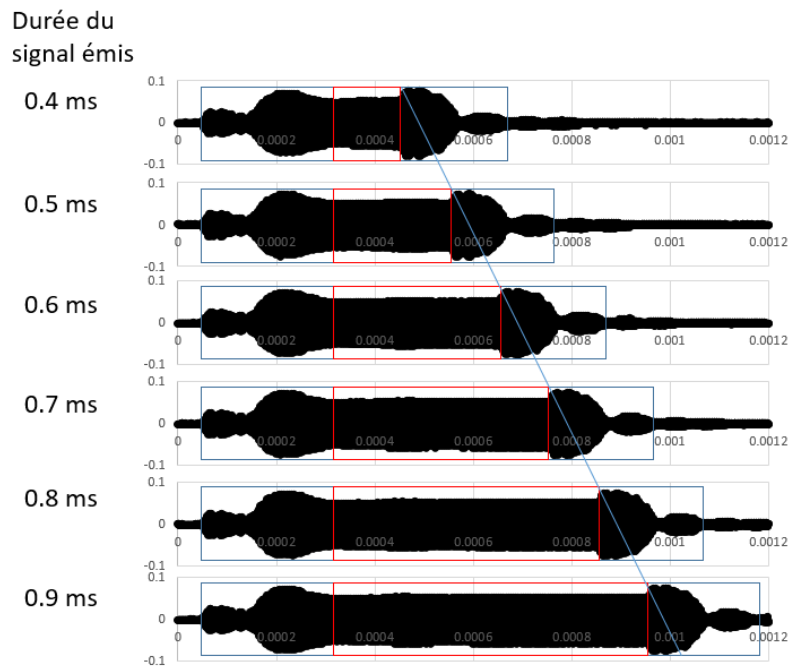


Figure 39 : Influence de la durée du signal sonde sur la durée et la forme d'onde du signal reçu (cas de la cellule NMC-G à 100 % SoC et 25°C, signal sonde 2 V – 200 kHz)

Nous pouvons constater que la durée du signal émis n'a pas d'influence sur la durée du régime transitoire. Celle-ci est quasiment identique quelle que soit la durée du signal sonde. En revanche, la durée du régime permanent augmente proportionnellement avec la durée du signal sonde.

La durée du signal sonde n'a donc pas d'importance sur l'amplitude moyenne du signal reçu en régime stationnaire, à partir du moment où il est suffisamment long pour permettre la mise en place de ce régime stationnaire. En pratique, dans la suite de nos travaux, le signal sonde sera généralement choisi avec une amplitude crête à crête fixée à 2 V et une durée supérieure à 700 μ s.

Dans nos conditions expérimentales, la durée du signal émis n'a pas eu d'influence sur le déphasage.

1.1.5. Influence de la température sur le signal transmis

La température est un paramètre important pour notre étude. En effet, la propagation des ondes dans les matériaux de cellules électrochimiques dépend de leurs paramètres physiques et la température a

une influence sur ceux-ci. Le rôle de la température sur les résultats obtenus par interrogation acoustique fait l'objet d'une étude plus approfondie dans le chapitre 4 mais quelques résultats préliminaires sont montrés ici.

La Figure 40 permet de comparer l'évolution du signal transmis lors d'une charge / décharge complète à courant constant et lors d'une variation de la température a été de charge donné.

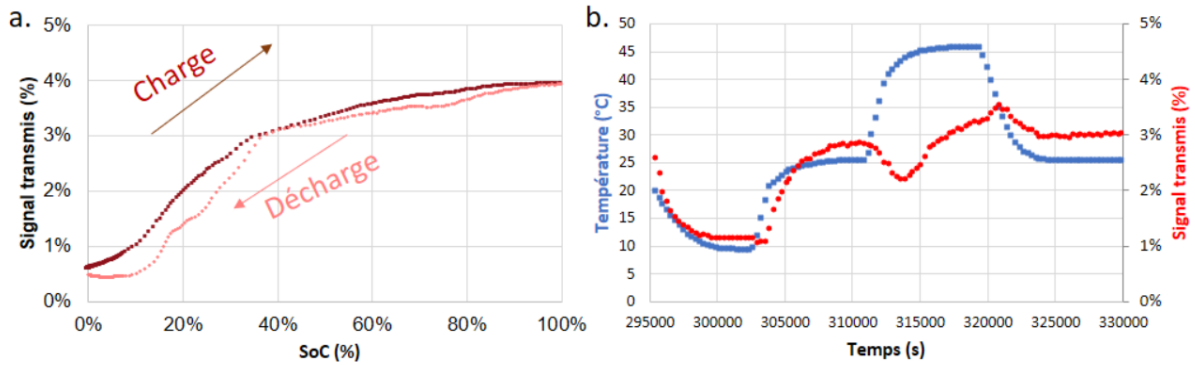


Figure 40 : a. évolution du signal transmis lors d'une charge décharge à courant constant de 1 A à 25°C
b. évolution du signal transmis lors de variation de température à 36 % d'état de charge.

Nous pouvons constater (figure 40 a.) que la variation du signal transmis lors d'une charge décharge complète est de l'ordre de 3,5 %. Lorsque l'on fait varier la température de la cellule à état de charge constant (figure 40 b.) nous pouvons observer que le signal transmis évolue de 1.5 % lorsque la température passe de 25 à 10 °C. L'évolution du signal transmis quand la température passe de 25 à 45 °C est plus complexe mais nous pouvons noter que la température a une influence quasi aussi importante que l'état de charge sur l'évolution du signal transmis.

La Figure 41 permet de comparer l'évolution du déphasage, lors d'une charge/décharge complète à courant constant et lors d'une variation de la température.

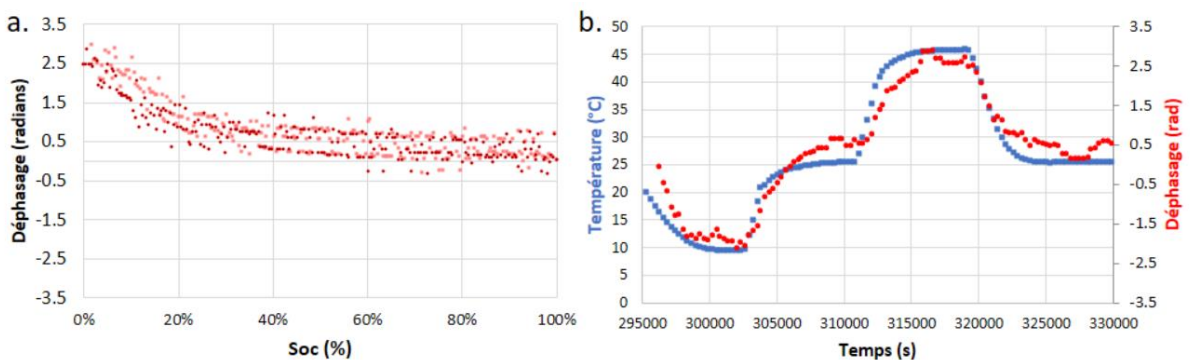


Figure 41 : a. évolution du déphasage lors d'une charge décharge à courant constant de 1 A à 25°C
b. évolution du déphasage lors de variation de température à 36 % d'état de charge.

Nous pouvons constater que l'état de charge a une influence sur le déphasage obtenu à température constante pour la cellule NMC- graphite. La variation est de 3 radians pour un cycle complet de charge décharge. Lorsque la température varie à état de charge constant, nous pouvons constater que le déphasage suit l'évolution de la température et son amplitude de variation est d'environ 5 radians pour une variation de 35 °C.

La température est donc un paramètre très important qui doit être bien maîtrisé afin de pouvoir dissocier son influence de celles des mécanismes électrochimiques.

1.1.6. Influence du positionnement du transducteur acoustique

Nous avons pu constater que le positionnement du transducteur avait une influence importante sur les résultats obtenus par acoustique. Dans le cadre des résultats présentés dans le chapitre 4 nous avons contraint le montage des transducteurs par un serrage qui empêchait son déplacement. Trois emplacements différents ont été testés (Figure 42). Le transducteur 1 (signal sonde) est placé sur une des grandes faces de la cellule. Trois transducteurs (signal reçu) ont été placés : l'un en vis-à-vis (transducteur 2) et les deux autres sur les petits côtés (transducteurs 3 et 4).

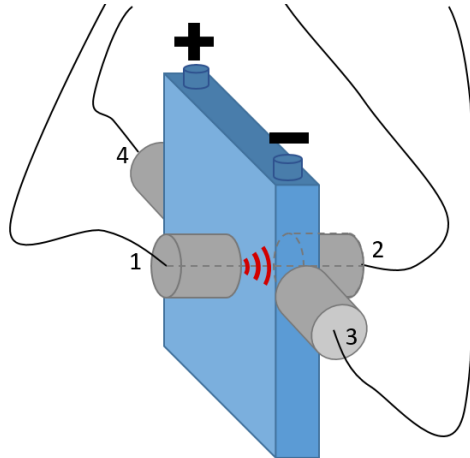


Figure 42 : schéma de montage de l'essai avec un transducteur en émission (1) et trois transducteurs en réception (2, 3 et 4)

La Figure 43 donne les résultats obtenus en signal transmis pour les 3 transducteurs en réception.

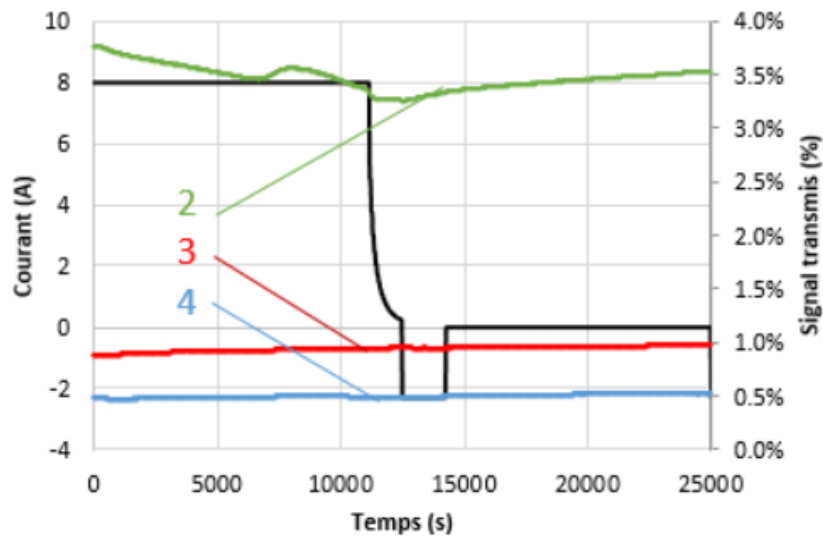


Figure 43 : Signal transmis reçu par les transducteurs 2, 3 et 4 lors d'un essai de charge galvanostatique à 8 A suivi d'une charge potentiostatique jusqu'à 250 mA puis une décharge à 2 A et d'une relaxation sur la cellule NMC- Graphite. Le signal sonde utilisé est un signal mono fréquentiel de 220 kHz, 1ms et 2 V crête à crête.

Comme nous pouvons le constater le signal transmis est plus faible sur les voies 3 et 4, ce qui est logique car la distance que l'onde doit parcourir à l'intérieur de la cellule est plus importante. La meilleure transmission est obtenue pour le récepteur placé en vis-à-vis qui sera la position privilégiée

pour notre étude. Il est difficile de comparer les évolutions des trois signaux transmis car leur variation reste faible sur cette expérience. C'est pourquoi dans la Figure 44, nous présentons la dérivée temporelle du signal transmis pour chacun des transducteurs.

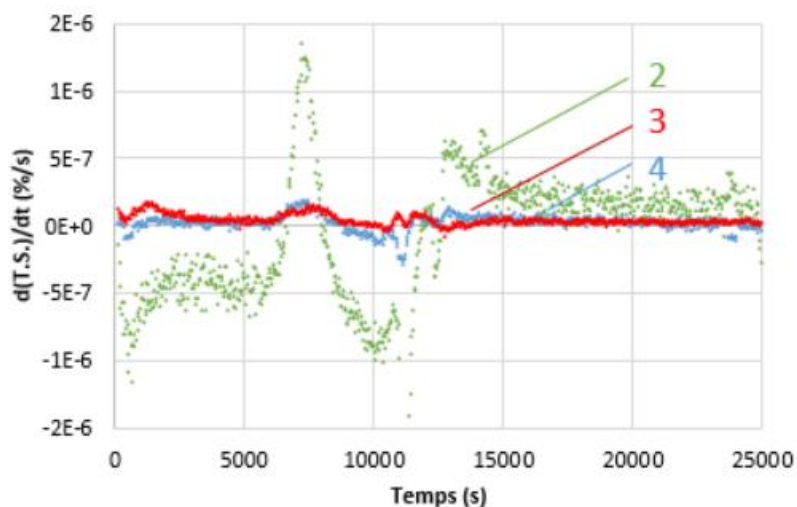


Figure 44 : Dérivé temporelles des signaux transmis lors d'un essai de charge galvanostatique à 8 A suivi d'une charge potentiostatique jusqu'à 250 mA puis une décharge à 2 A et d'une relaxation sur la cellule NMC- Graphite. Le signal sonde utilisé est un signal mono fréquentiel de 220 kHz, 1ms et 2 V crête à crête.

Lorsque nous comparons l'évolution de chacune des dérivées temporelles des signaux transmis par les transducteurs 2, 3 et 4, nous pouvons constater que les variations de 3 et 4 sont totalement similaires. Ce résultat semble cohérent car ces deux transducteurs se font face. La comparaison entre les signaux transmis par les transducteur 2 et les deux autres est intéressante car des variations comparables ont lieu aux mêmes moments. Par exemple à 7500 s nous pouvons constater des pics simultanés pour les signaux 2, 3 et 4.

Nous pouvons ainsi conclure que le positionnement du transducteur a une influence relativement importante en terme de transmission du signal. Notre étude permet également de voir que l'on retrouve certaines caractéristiques du signal transmis par le transducteur 2 dans les transducteurs 3 et 4. Il aurait été intéressant d'approfondir cette étude en multipliant les positions des transducteurs ou pour faire de la triangulation pour déterminer l'origine du signal.

1.2. Méthodologie proposé pour choisir la fréquence de travail

Comme nous l'avons vu précédemment, le choix de la fréquence du signal sonde est important. En effet, chaque fréquence est susceptible de contenir des informations différentes relatives au fonctionnement des batteries. Cependant, dans un souci de simplification du traitement et de l'analyse des résultats, la première méthode développée s'est limitée à l'étude de signaux à fréquence constante. Cette fréquence doit néanmoins être choisie avec attention et être adaptée à l'étude du type de batterie choisies. Ainsi un protocole expérimental de détermination d'une fréquence fixe a été développé.

Si l'on souhaite étudier l'évolution des principales variables des signaux acoustiques reçus (signal transmis (%), déphasage (radians)) avec l'état de charge d'une batterie considérée, nous proposons d'émettre une succession de signaux mono fréquentiels entre une fréquence initiale (X) et une fréquence finale (Y) avec un pas de quelques kilohertz (n kHz) et de répéter cette succession pour tous les états de charge compris entre 100 % et 0 % avec un pas d'état de charge de p %. Ce protocole est illustré sur le schéma en Figure 45.

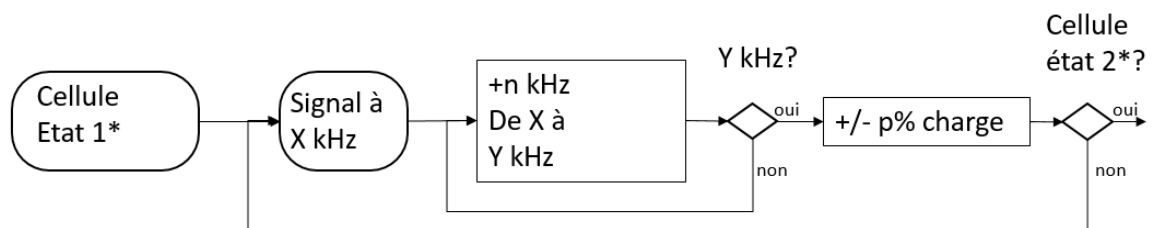


Figure 45 : Méthode expérimentale pour déterminer une fréquence de travail.

Lorsque l'on soumet une cellule électrochimique à une charge ou d'une décharge suivie d'une mesure à l'O.C.V. nous pouvons voir que la tension varie puis se stabilise. Nous avons pu constater le même phénomène lors de nos mesures acoustiques, comme illustré sur la Figure 46, où le signal transmis lors d'un essai à fréquence constante varie puis se stabilise à une valeur donnée.

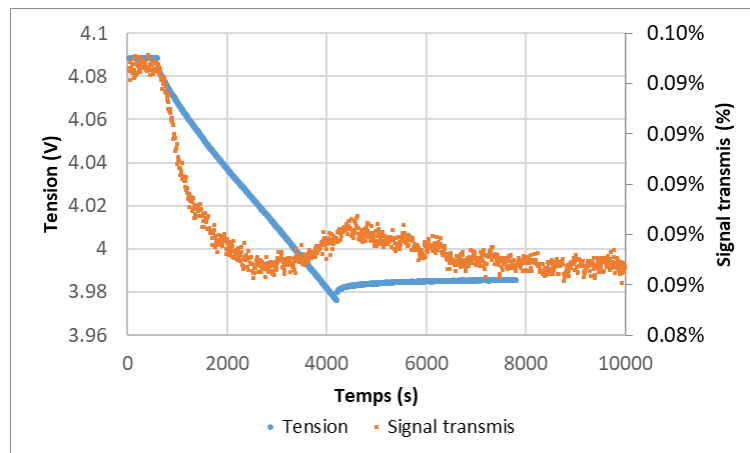


Figure 46 : Évolution et stabilisation de la tension (en bleu) et du signal transmis (en orange), pour un signal sonde de 200 kHz, 2 V crête à crête et 1 ms, après une décharge sur une cellule NMC/Graphite.

Sur la Figure 46, une fois l'état de charge souhaité atteint (décharge de 10 % jusqu'à 4000 s environ), le courant de décharge est stoppé, la phase de relaxation du système se caractérise par une augmentation puis une stabilisation de la tension de la batterie. Dans le même temps le signal acoustique transmis tend à se stabiliser également en diminuant légèrement avec le temps. Il est donc nécessaire d'attendre cette stabilisation pour effectuer les mesures acoustiques qui nous permettront de caractériser le système à différentes fréquences.

Une fois le système stabilisé, il est possible de tracer la valeur du signal transmis en fonction de la fréquence du signal sonde pour chaque état de charge. La Figure 47 présente l'écart relatif entre le signal transmis pour un état de charge donné et le signal transmis dans les conditions de référence (état de charge de 100 %) en fonction de la fréquence.

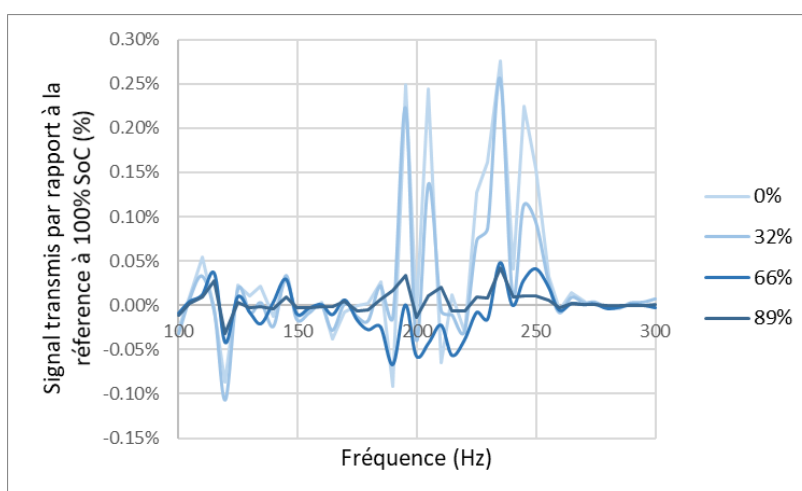


Figure 47 : Écart relatif du signal transmis, pour un signal sonde de 200 kHz, 2 V crete à crete et 1 ms, aux différents états de charge (0, 32, 66 et 89 %) par rapport à la référence à SoC 100 % pour une cellule NMC - Graphite.

Il apparaît clairement que sur certaines plages de fréquences, il n'y a aucune influence de l'état de charge sur le signal transmis. En revanche, pour les fréquences de 195, 205, 235 et 245 kHz, on observe une réelle différence de signal transmis avec l'état de charge. Si l'on souhaite étudier l'évolution du signal acoustique avec l'état de charge, nous avons intérêt à considérer les fréquences pour lesquelles cette évolution est la plus importante.

Dans notre étude nous avons défini deux indicateurs permettant de déterminer la fréquence de travail pour chacune des cellules :

- Le premier indicateur doit permettre de vérifier que les variations de signal acoustique transmis évoluent de manière monotone avec l'état de charge. Pour cela nous avons calculé le coefficient de corrélation entre la densité spectrale de puissance acoustique et l'état de charge et nous avons pris en compte les fréquences pour lesquelles la valeur absolue de ce coefficient est la plus proche de 1.
- Le second indicateur doit permettre de choisir une gamme de fréquence pour laquelle les changements de transmission sont suffisamment importants avec l'état de charge pour obtenir une

variation significative. Pour cela nous avons déterminé, pour chaque fréquence, l'écart moyen des densités spectrales avec l'état de charge :

$$Ecart\ moyen = \frac{1}{n} \sum |x - \bar{x}| \quad \text{Équation 17}$$

Où x est l'amplitude de la densité spectrale de puissance à la fréquence à laquelle l'écart moyen est calculé.

La méthode proposée présente quelques faiblesses : réaliser les mesures à fréquences fixes par pas de 5 kHz entre 50 et 500 kHz à chaque état de charge est plutôt long et fastidieux. En outre, le pas de fréquence ne permet pas une précision suffisante. Pour pallier ces deux problèmes, il serait possible d'utiliser une méthode basée sur un balayage en fréquence.

Les résultats de cette méthode appliquée à chacune des trois cellules testées sont détaillés dans le chapitre 4.

1.3. Traitement des données

Les grandeurs mesurées à partir des paramètres des signaux acoustiques sont le signal transmis (%) et le déphasage (rad). Il convient de choisir la représentation graphique la plus appropriée à l'analyse de ces grandeurs.

1.3.1. Signal transmis temporel

Lors d'un essai à courant constant, l'échantillonnage de la réponse en tension se fait à pas de temps fixe. Il est donc possible de représenter l'évolution de ce paramètre en fonction de l'état de charge sans précaution particulière par rapport au temps. En effet lorsque l'on échantillonne à pas de temps constant et que l'on impose un courant constant cela revient à échantillonner à capacité constante.

Afin de pouvoir tracer l'évolution des variables acoustiques avec la tension, sur un graphique en fonction de l'état de charge, il faut donc avoir un échantillonnage pour l'interrogation acoustique à pas de temps régulier le plus proche possible de celui choisi pour les mesures électriques.

La Figure 48 ci-dessous illustre dans le cas de la cellule NMC-Graphite les évolutions en fonction de l'état de charge du signal transmis et de la tension. Ce type de représentation peut donc être utilisé pour analyser les différents essais à courant constant dans les chapitres suivant.

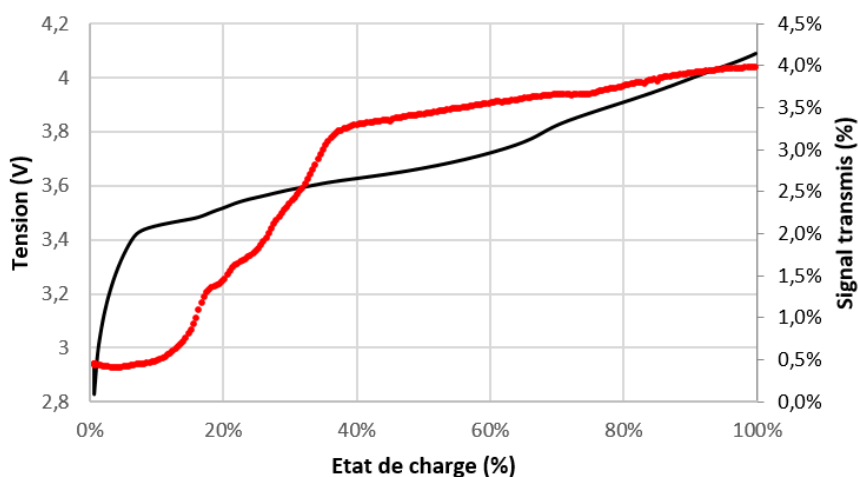


Figure 48 : Évolution de la tension (en noir) et du signal transmis (en rouge) pour un signal sonde de 200 kHz, 2 V crête à crête et 1 ms, en fonction de l'état de charge pour une cellule NMC- Graphite à 35°C et 4 A.

1.3.2. Dérivée en tension du signal transmis

Comme nous l'avons vu dans les méthodes électrochimiques, la capacité incrémentale ou la voltampérométrie cyclique sont des outils intéressants pour étudier les pics de courant et donc les couples redox.

L'échantillonnage à pas de temps constant est une limite à l'exploitation des pics calculés à partir de la dérivée du courant dq/dV obtenus à en charge ou décharge galvanostatique. En effet, lorsque l'on représente cette quantité en fonction de la tension il existe des écarts trop importants entre les points dans les zones de pics. Les pics correspondent à des plages de tension où la tension évolue fortement pour une même quantité de charge. Lorsque l'on représente les résultats obtenus en voltampérométrie cyclique en fonction de la tension l'écart en abscisse entre les points reste constant car la consigne est une rampe de tension (V/s) et le pas de temps d'échantillonnage est constant.

En nous inspirant de ce qui est fait en voltampérométrie cyclique, nous avons étudié la dérivée du signal transmis (en %) en fonction de la tension (en V), cette quantité, notée $d(T.S.)/dV$, est exprimée en %/V. Nous obtenons ainsi une représentation des variations du signal transmis. Cette opération est rendue complexe par le fait que la tension n'est pas mesurée par le même banc que les mesures acoustiques et qu'il est impossible de les synchroniser. Afin de calculer la quantité $d(T.S.)/dV$ nous avons divisé pour chaque échantillon les deux grandeurs $d(T.S.)/dt$ et dV/dt , selon l'équation suivante :

$$\frac{d(T.S.)}{dV} = \frac{\frac{d(T.S.)}{dt}}{\frac{dV}{dt}} \quad \text{Équation 18}$$

La convention classique pour représenter le courant normalisé (dq/dV) est de mettre les décharges en négatif (alors que $q < 0$ et $dV < 0$). De la même manière, nous représentons la dérivée du signal transmis en décharge en valeurs négatives. La Figure 49 illustre cette représentation dans le cas de la cellule NMC-Graphite.

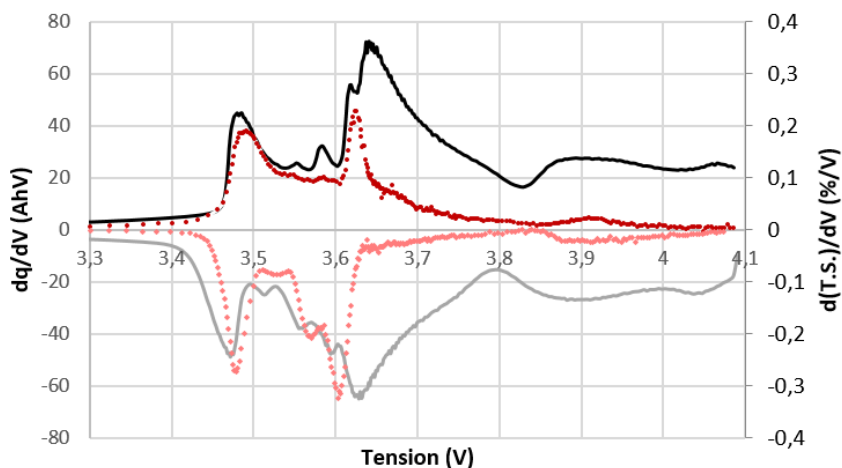


Figure 49 : Exemple de l'évolution du courant normalisé (en noir et gris) et de la dérivée en tension du signal transmis (en rouge) à 220 kHz 2 V crête à crête en fonction de la tension pour une cellule NMC-Gr à 25°C et 10 μVs^{-1}

Comme nous l'avons détaillé dans le Chapitre 2- §2.1.2, l'exploitation de voltampérométrie cyclique se fait en caractérisant les pics grâce à leurs intensités et leurs tensions. À partir de ces données, le

calcul des potentiels de demi pics et des écarts entre pics peut servir à déterminer la réversibilité de la réaction.

$$E_{1/2,E-C,pic_n} = \frac{E_{E-C,chargepic_n} + E_{E-C,déchargepic_n}}{2} \quad \text{Équation 19}$$

$$\Delta_{E_{E-C,pic_n}} = E_{E-C,chargepic_n} - E_{E-C,déchargepic_n} \quad \text{Équation 20}$$

De la même manière, dans l'exploitation des courbes dérivées $d(T.S.)/dV$, nous pouvons définir des potentiels de demi pics acoustiques et des écarts entre pics acoustiques. Ces valeurs nous serviront à quantifier la coordination entre les pics acoustiques et les pics électrochimiques :

$$E_{1/2,Acoustique,pic_n} = \frac{E_{Acoustique,chargepic_n} + E_{Acoustique,déchargepic_n}}{2} \quad \text{Équation 21}$$

$$\Delta_{E_{Acoustique,pic_n}} = E_{Acoustique,chargepic_n} - E_{Acoustique,déchargepic_n} \quad \text{Équation 22}$$

2. Étude en balayage en fréquence

Dans la partie précédente, a été détaillée la méthode développée en utilisant des signaux sondes mono fréquentiel. Cette première méthode, testée sur trois types de cellule, fait l'objet d'une étude plus approfondie détaillée dans le chapitre 4. Cependant, comme nous l'avons vu précédemment, chaque fréquence peut contenir une information différente. L'emploi d'un signal sonde permettant de balayer en fréquence et de manière continue entre deux bornes semble donc intéressant mais cela peut complexifier l'analyse en multipliant les variables de l'étude. Chaque fréquence du spectre du signal reçu contenant une quantité d'informations importantes. Cette méthode permet également de s'affranchir du choix d'une fréquence donnée pour chaque cellule. Nous avons ainsi proposé une méthode d'interrogation acoustique impliquant un balayage en fréquence du signal sonde.

la Figure 50 présente un exemple l'évolution du signal transmis en fonction de la fréquence dans le cas de mesures ponctuelles à fréquences fixes (points noirs) comme décrit précédemment et dans le cas de mesures réalisées avec un balayage en fréquences de 200 à 250 kHz (points gris). Les signaux utilisés sont tous de 2 V crête à crête et d'une durée de 1 ms.

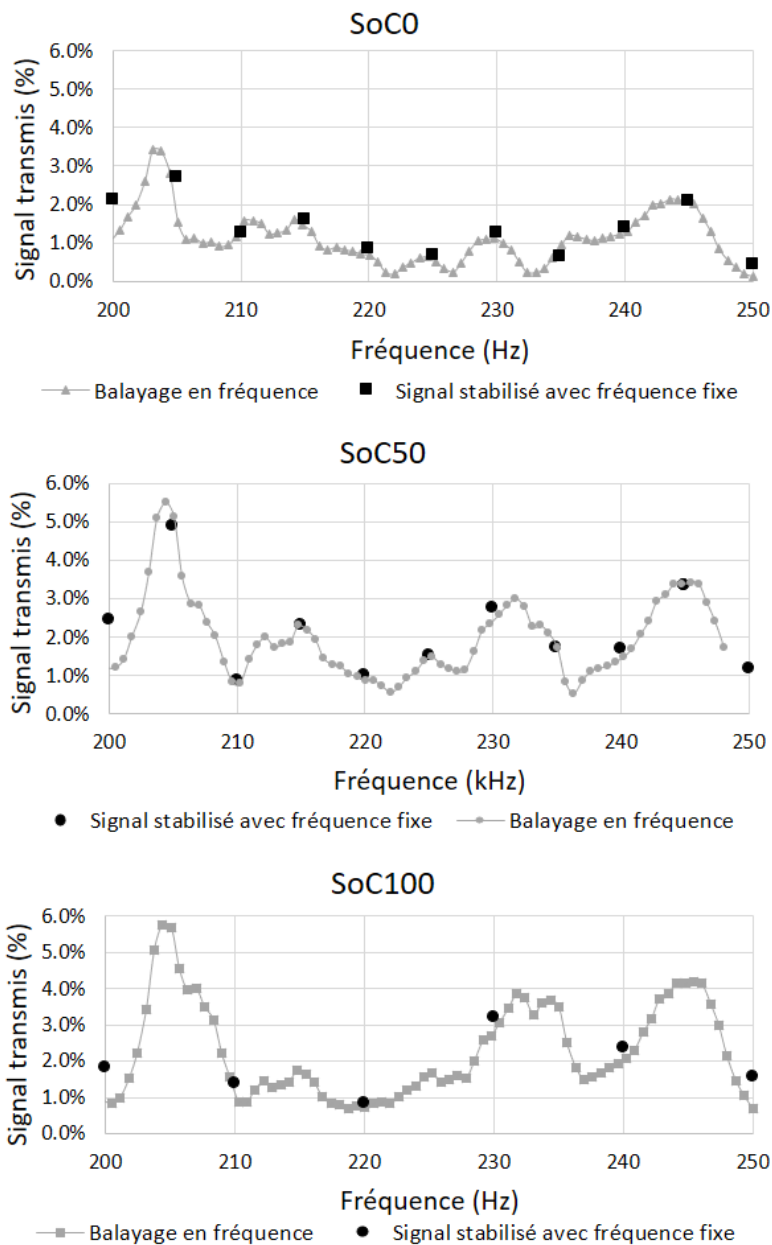


Figure 50 : Exemples de comparaisons de l'évolution du signal transmis en régime stabilisé en réponse à un signal mono fréquentiel (points noirs) et lors des balayages en fréquence (traits gris), pour trois états de charge différents .

Les mesures sont présentées pour trois états de charge différents : 0, 50 et 100 %. Ces résultats nous permettent de constater que les deux méthodes donnent des résultats similaires. Le balayage en fréquence permet donc d'obtenir les résultats de nombreux essais à fréquence fixe avec une seule mesure.

Cependant, la difficulté de cette méthode d'interrogation acoustique faisant appel à un balayage en fréquence est la trop grande quantité de données recueillies, difficilement interprétables et analysables facilement. Le travail d'analyse des résultats obtenu par la méthode de balayage de fréquence a fait l'objet d'une étude à part menée par Benoit Collange dans le cadre de ses travaux de

thèse effectués également au CEA-Liten[88]. Il a développé des algorithmes de partitionnement afin de cartographier l'ensemble des résultats et d'obtenir ainsi une représentation graphique des données afin d'en proposer une lecture simplifiée. La Figure 51 présente un exemple de cartographie réalisée dans le cadre de son travail sur les données issues d'une charge à courant constant sur une cellule NMC-graphite.

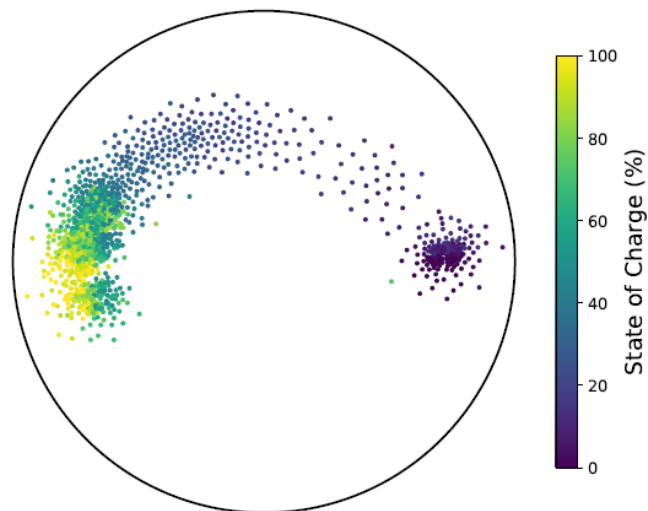


Figure 51 : Cartographie des résultats obtenus à partir de la transformée de Fourier du signal reçu à partir d'un balayage en fréquence de 50 à 250 kHz lors d'une charge à 1 A et 25°C

Cet algorithme permet de visualiser plusieurs familles de réponses acoustiques qui sont représentées sur la cartographie par des points expérimentaux dont la couleur varie en fonction de l'état de charge. Une analyse plus poussée permettrait de réduire le nombre de paramètres à étudier (qui est ici égal au nombre de fréquences obtenues par la transformée de Fourier) afin de proposer un nombre réduit des variables pour simplifier l'étude des balayages en fréquence.

Le balayage en fréquence est susceptible de pallier aux deux problèmes identifiés dans la partie 3.2 de ce chapitre, c'est-à-dire : le temps nécessaire pour effectuer des essais à chaque état de charge pour chaque fréquence et le manque de précision quand on prend un pas de 5 kHz. Encore faut-il vérifier que la réponse fréquentielle d'un signal sonde composé d'un balayage en fréquence est similaire à celles de signaux à fréquences fixes.

Ce résultat est intéressant car il permet de récupérer en un temps très court les données issues de mesures sur une large gamme de fréquences. L'étude en balayage permet également de donner une piste de réflexion sur l'étude du régime transitoire car dans le cas d'un balayage en fréquence le signal n'a pas le temps de se stabiliser.

3. Spectroscopie d'impédance acoustique

3.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique utilisée pour caractériser un système électrochimique dans des conditions les plus proches possibles d'un état stationnaire. Son principe est de superposer un signal sinusoïdal de fréquence variable et de faible amplitude à la consigne de fonctionnement de la cellule étudiée, pour analyser le comportement électrique qui en découle.

L'estimation de l'impédance repose sur deux hypothèses qui permettent de garantir la linéarité et l'invariance dans le temps :

- Les variations du courant en entrée sont choisies suffisamment faibles pour que la batterie puisse être considérée comme un système linéaire.
- Les principales caractéristiques de la batterie (tension moyenne, courant moyen, température, SoC, SoH...) sont supposées n'être que très faiblement impactées et demeurer constantes au cours du processus de mesure. La batterie peut alors être considérée comme un système invariant durant la mesure des signaux d'entrée/sortie.

L'analyse des résultats des spectroscopies d'impédance n'a de sens que si la réponse du système électrochimique est de la même forme que le signal d'entrée, c'est-à-dire une sinusoïde qui possède une même fréquence

Si A est le signal d'entrée et B est la réponse du système, en supposant que les hypothèses de linéarité et d'invariance dans le temps sont vérifiées, on peut écrire que :

$$A(f, SoC, t) = A_0(f, SoC) * \sin(\omega t + \varphi_A(f, SoC)) \quad \text{Équation 23}$$

et
$$B(f, SoC, t) = B_0(f, SoC) * \sin(\omega t + \varphi_B(f, SoC)) \quad \text{Équation 24}$$

avec $\omega = 2\pi f$ où f est la fréquence.

L'analyse de l'impédance demande donc d'étudier la fonction : $Z = |Z|e^{i\varphi}$.

où le module d'impédance est défini par

$$|Z| = R(f, SoC) = \frac{B_0(f, SoC)}{A_0(f, SoC)} \quad \text{Équation 25}$$

et φ le déphasage par

$$\varphi(f, SoC) = \varphi_B(f, SoC) - \varphi_A(f, SoC) \quad \text{Équation 26}$$

Les résultats des mesures sont souvent représentés sous la forme des diagrammes de Bode (représentation de l'évolution du module de l'impédance et du déphasage en fonction de la fréquence du signal) ou selon une représentation de Nyquist (représentation de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de sa partie réelle).

3.2. Principe de la spectroscopie d'impédance acoustique

La méthode que nous avons développée, la spectroscopie d'impédance acousto-électrochimique consiste à appliquer un signal électrique sinusoïdal à la batterie et de réaliser des mesures acoustiques au cours de ces oscillations. Le schéma Figure 52 illustre le principe de la méthode. Un courant sinusoïdal d'amplitude de 1 A à une fréquence de 20 mHz est appliqué à la batterie. En réponse la tension de la cellule oscille de manière sinusoïdale autour de sa valeur stabilisée en circuit ouvert. Il est alors possible de calculer le module de l'impédance électrochimique et son déphasage. Dans le même temps, des mesures acoustiques à fréquence constante (220 kHz) sont réalisées avec un échantillonnage à pas de temps constant (ici toutes les 2 s pour avoir au moins 10 fois la période du courant). Pour chaque mesure nous pouvons en extraire la valeur du signal transmis (%) et du déphasage (rd). La Figure 52 montre donc que pour un signal d'entrée en sinusoïde de courant nous obtenons la réponse en tension et la réponse acoustique du système avec des caractéristique similaires.

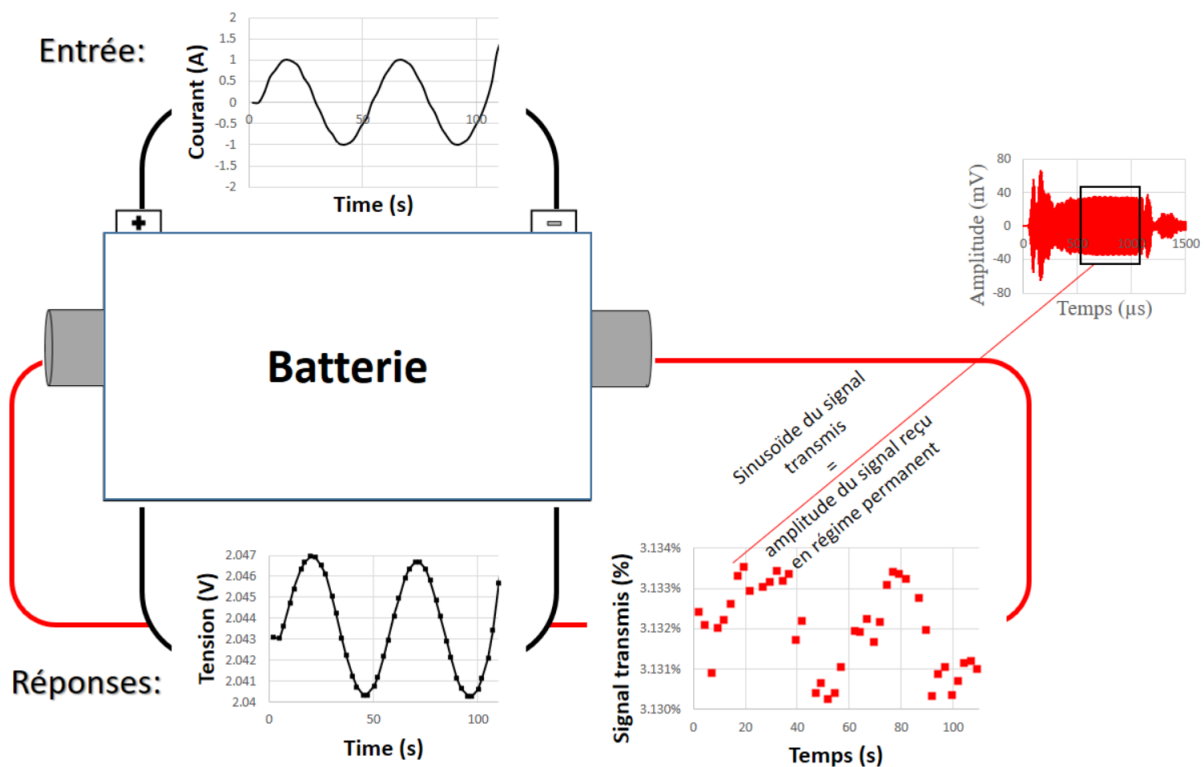


Figure 52 :Schéma de principe de la méthode de GAIS et illustration des réponses obtenues lors d'essais avec un signal en courant sinusoïdal de 20 mHz en entrée et avec un signal sonde de 220 kHz.

Un exemple de réponses en GEIS et GAIS sont tracées Figure 53. Sur cette figure sont tracées pour les réponses en tension et en acoustique pour trois amplitudes de courant différent : 1, 2 et 3 A (fréquence de 20 mhz).

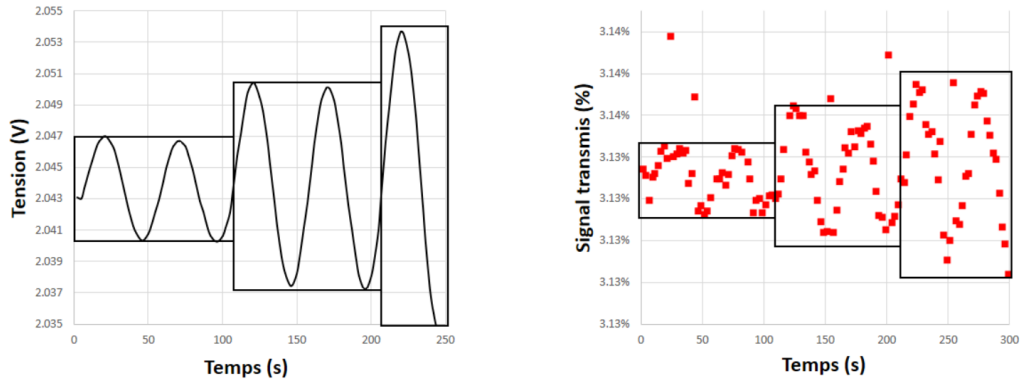


Figure 53 : Étude de la linéarité en réponse à une consigne sinusoïdale de courant de 20 mHz et de 1, 2 et 3 A : à gauche en tension (GEIS) et à droite en signal transmis (GAIS). Le signal sonde utilisé est de 2 V crête à crête, 220 kHz et 1 ms

Nous pouvons constater que la valeur du signal transmis évolue avec une forme sinusoïdale avec la même fréquence que le courant en consigne. Les deux graphiques permettent de constater que les deux réponses du système mesurées en signal transmis et en tension possèdent bien leur composante principale en fréquence à 20 mHz comme le signal de courant en consigne. Nous pouvons voir également que les mesures en tension et en signal transmis respectent la linéarité des réponses du système.

3.3. Exploitation des résultats.

Il est possible de définir une impédance acousto-électrochimique de la même manière que ce qui a été décrit précédemment avec l'impédance électrochimique. Nous reprenons les équations 23 et 24 avec A l'intensité du courant mais cette fois B est la réponse en signal transmis, nous pouvons alors définir :

$$R_{acou}(f, SoC) = \frac{B_0(f, SoC)}{A_0(f, SoC)} \quad \text{Équation 27}$$

Où R_{acou} est une grandeur qui s'apparente à une résistance interne équivalente du système. Elle dépend de l'état de charge et varie avec la fréquence.

et
$$\varphi_{eq}(f, SoC) = \varphi_B(f, SoC) - \varphi_A(f, SoC) \quad \text{Équation 28}$$

Où φ_{eq} est le déphasage entre la réponse en signal transmis et le courant en entrée du système.

La Figure 54 présente l'évolution de la partie réelle de l'impédance électrochimique (a) et de la grandeur calculée à partir des valeurs de signal acoustique transmis sur la cellule LMO-LTO (b) avec une plage de fréquence du signal en courant comprise entre 1 mHz et 200 mHz pour différents états de charge.

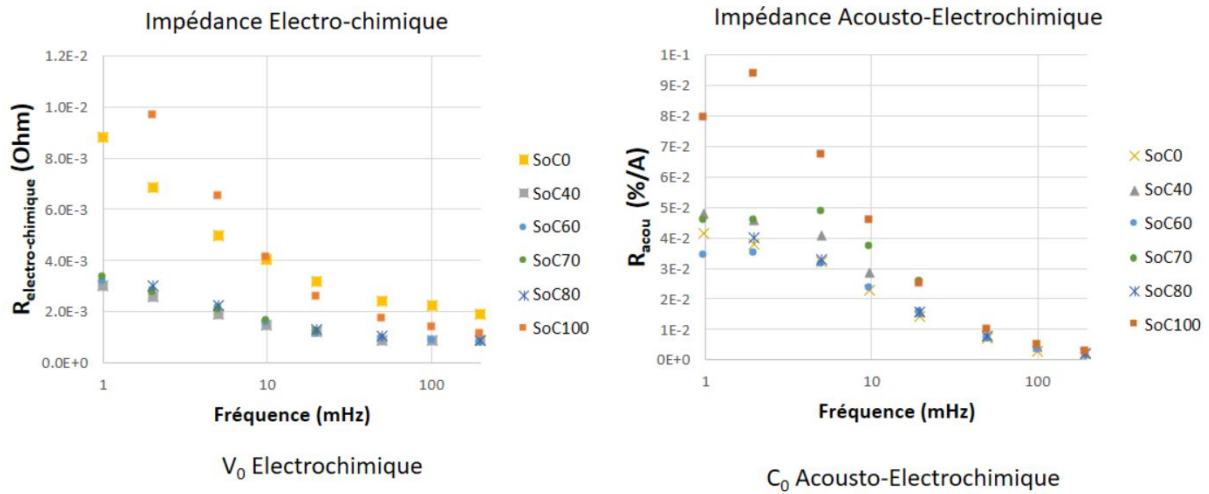


Figure 54 : Évolution de la composante réelle de l'impédance électrochimique et de la grandeur acoustique apparentée (à 220 kHz) avec la fréquence du signal électrique appliqué à la cellule LMO-LTO entre 1 à 200 mHz à 25 °C et pour différents états de charge.

Nous pouvons observer que la composante réelle de l'impédance électrochimique diminue lorsque la fréquence augmente. Elle est maximale aux états de charge extrêmes (0 % et 100 %) et se trouve relativement stable dans les états de charge intermédiaires.

La grandeur calculée à partir des valeurs de signal acoustique transmis présente un comportement assez différent. Jusqu'à 5mHz, l'impédance acousto-électrochimique, R_{acou} , est quasiment constant avec la fréquence, puis diminue. Les valeurs maximales sont obtenues sur la cellule complètement chargée. En dessous de 70 % de SOC, l'impédance acousto-électrochimique ne dépend plus de l'état de charge.

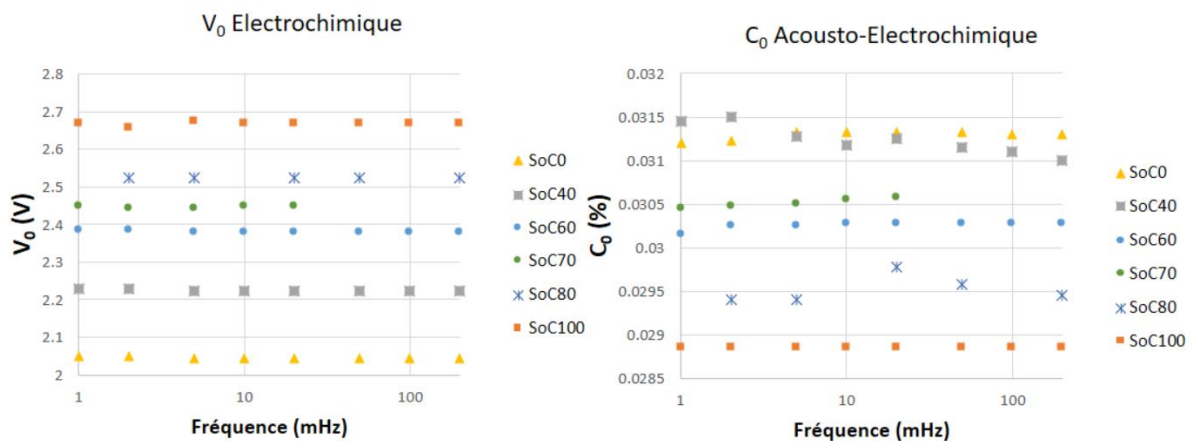


Figure 55 : Évolution de la tension moyenne de cellule et de la valeur moyenne du signal acoustique transmis (à 220 kHz) avec la fréquence du signal électrique appliqué à la cellule LMO-LTO entre 1 à 200 mHz à 25 °C et pour différents états de charge.

Nous avons également représenté l'évolution de la valeur de tension moyenne de la cellule (V_0) et de la valeur moyenne du signal acoustique transmis (C_0).

Les résultats présentés sur la Figure 55 montrent que la tension moyenne de la cellule (V_0) est indépendante de la fréquence du signal électrique appliqué à la cellule, ce qui permet de vérifier l'hypothèse d'invariance dans le temps du système électrique. En revanche, il est bien évident que la valeur moyenne de tension de cellule augmente avec l'état de charge de la batterie.

La valeur moyenne du signal transmis (C_0) évolue également très peu avec la fréquence. Nous pouvons donc considérer que l'hypothèse d'invariance dans le temps du système acoustique est vérifiée. Nous pouvons également constater que la valeur moyenne du signal acoustique transmis diminue significativement lorsque l'état de charge de la batterie augmente.

Enfin, nous avons représenté l'évolution du déphasage entre les courbe de tension et de courant (Φ_{ec}) et entre les courbes de variation du signal acoustique transmis et de courant (Φ_{acou}) en fonction de la fréquence du signal de courant imposé.

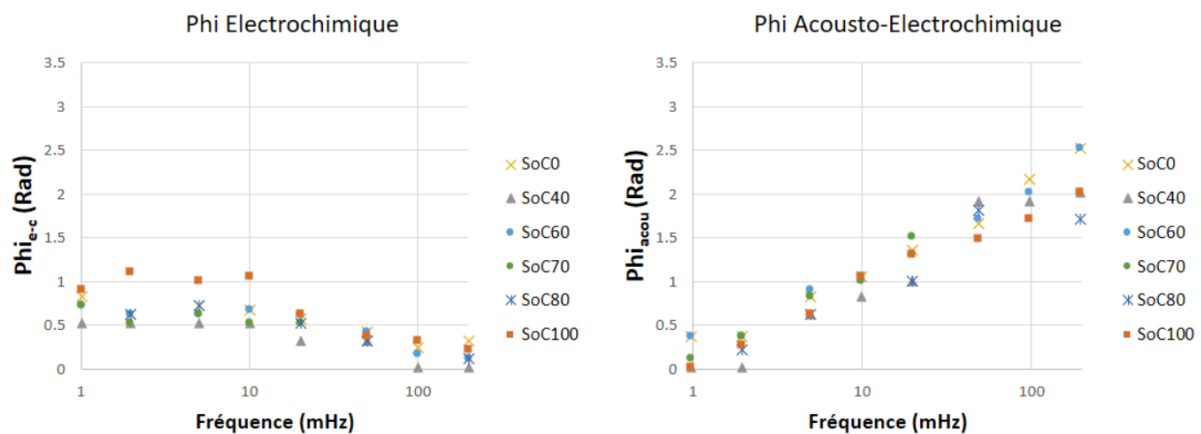


Figure 56 : Évolution du déphasage observé du signal acoustique transmis (à 220 kHz) avec la fréquence du signal électrique appliqué à la cellule LMO-LTO entre 1 à 200 mHz à 25 °C et pour différents états de charge.

Le déphasage Φ_{ec} diminue globalement lorsque la fréquence augmente. Dans cette gamme de fréquence, il est relativement peu impacté par l'état de charge. Le déphasage acoustique Φ_{acou} augmente très nettement avec la fréquence mais ne semble pas non plus être sensiblement influencé par l'état de charge.

Cette méthode présente des résultats préliminaires très prometteurs si on envisage de la mettre en place pour étudier le comportement des matériaux sollicités à différentes fréquences. Cependant, la méthode proposée présente des limites physiques pour le fonctionnement à des fréquences supérieures à 200 mHz. En effet, il est nécessaire de réduire la durée d'émission des signaux acoustiques pour enregistrer suffisamment de valeurs du signal transmis sur chaque période d'oscillation du courant. Le matériel qui est à notre disposition a également été poussé à ses limites lors des essais (fréquence d'acquisition, sensibilité etc...) et pour exploiter pleinement une telle technique, il serait nécessaire de développer un dispositif adéquat.

4. Conclusions

Le développement d'une méthode de caractérisation par interrogation acoustique demande d'étudier la sensibilité des paramètres jouant un rôle sur les résultats obtenus.

Concernant, la méthode à fréquence fixe, les résultats nous amènent à utiliser des signaux longs (1 ms, de plusieurs centaines d'oscillations), mono fréquentiels (autour de la centaine de kilohertz), d'une amplitude d'au moins dix fois la sensibilité de la voie de mesure en réponse. Nous proposons dans ce chapitre une méthode qui permet de choisir une fréquence fixe pour le signal sonde grâce à deux indicateurs que nous avons mis en place. Nous avons également détaillé comment sont choisis et sont traités les variables qui vont alimenter les analyses que nous développons dans le chapitre 4.

L'utilisation de balayage en fréquence pour l'interrogation acoustique est prometteuse, nous avons montré que l'information contenue dans le spectre n'est pas limitée à celle obtenue à une seule fréquence. L'information à fréquence fixe se retrouve, elle, bien dans celle du spectre en balayage en fréquence. Ce qui permet de dire que la méthode à fréquence fixe est incluse dans le balayage en fréquence. Les méthodes de spectroscopie d'impédance acoustique montrent également des résultats prometteurs. Limités par le manque de temps et les contraintes particulières liées à la crise sanitaire de la COVID 19, nous n'avons pas pu mettre en place leurs plans expérimentaux.

Chapitre 4 : Couplage des mesures électrochimiques, acoustiques et thermiques

Ce chapitre regroupe les principaux résultats expérimentaux obtenus en terme de couplage des mesures électrochimique, acoustique et thermique, sur les trois technologies de batteries commerciales que nous rappelons :

- une cellule de batterie Li – ion composée d’une électrode positive à base d’un mélange d’oxydes métalliques (nickel, manganèse et cobalt) et d’une électrode négative à base de graphite (notée NMC-Graphite). Cette cellule servira de référence tout au long de ce chapitre.
- une cellule de batterie Li – ion commerciale qui diffère de la première par le fait que son électrode négative est à base d’oxyde de titane. Elle est notée LMO-LTO.
- une cellule LiC (Lithium-ion Capacitor) dont l’électrode positive est à base de carbone à haute densité spécifique et l’électrode négative en graphite.

Les détails sur chacune de ces batteries ont été donnés dans le chapitre 2 – § 1.1.

Pour chaque cellule, un plan expérimental équivalent a été mis en œuvre pour étudier l’évolution des signaux acoustiques transmis au cours de leurs fonctionnements. Plusieurs types d’essais composent ce plan expérimental : à différents régimes de courant (cyclage galvanostatique), à différentes vitesses de balayage en tension (voltampérométrie cyclique) et différentes températures.

Les détails sur ces méthodes de caractérisation ont été donnés dans le chapitre 2 –§ 2.1.

1. Résultats obtenus sur la cellule NMC-graphite.

La cellule NMC-Graphite est constituée d’une électrode positive contenant un mélange commercial de plusieurs types de matériaux d’intercalations dont l’objectif est d’obtenir de bonnes performances tant en densité d’énergie qu’en densité de puissance [89,90]. Pour la cellule considérée, l’électrode positive est constituée d’un mélange d’oxydes mixtes lamellaires de Nickel Manganèse et de Cobalt (NMC), d’oxydes de Nickel-Cobalt-Aluminium (NCA) et d’oxydes de manganèse (LMO) de structure spinelle. Son électrode négative est, quant à elle, constituée de graphite dont le faible potentiel vis-à-vis du couple redox Li^+/Li assure une forte différence de potentiel et donc une bonne densité d’énergie.

Les propriétés mécaniques de ce type de cellule sont souvent étudiées dans la littérature car son électrode de graphite entraîne d’important gonflement qui vont de pair avec des contraintes importantes dans la matière [30,32,91,92].

1.1. Détermination de la fréquence du signal acoustique.

Dans le cadre de l'interrogation acoustique à fréquence fixe, Il est important de choisir une fréquence adaptée à la cellule à étudier. La méthode de sélection de cette fréquence, décrite dans le chapitre 3, a donc été appliquée ici à la cellule NMC-graphite. Pour mémoire, la méthode de détermination de la fréquence du signal sonde consiste à réaliser des paliers d'état de charge de 10 % à courant constant (1 A), suivis de pauses suffisamment longues pour laisser le temps aux contraintes internes de la batterie de se relaxer et établir un état proche de la stationnarité. La Figure 57 présente l'évolution de la densité spectrale de puissance de la cellule NMC-Graphite soumise aux balayages en fréquence entre 40 et 250 kHz.

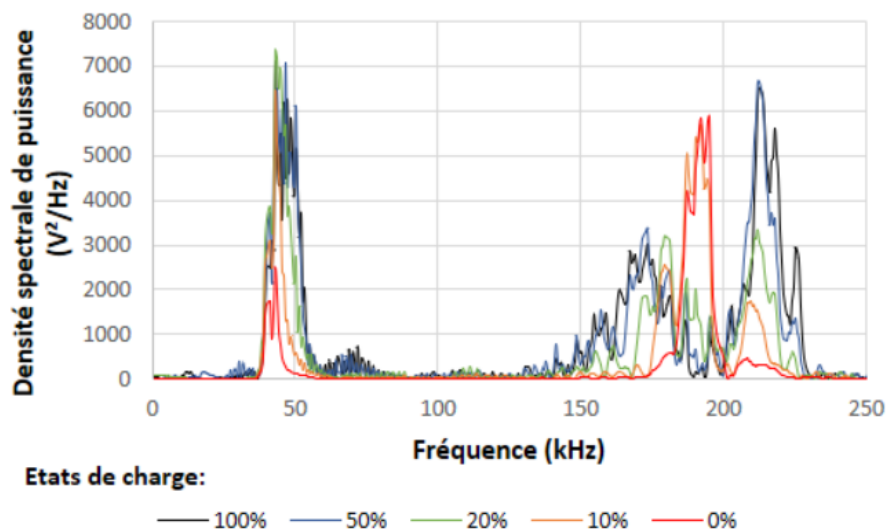


Figure 57 : Densités spectrales de puissance du signal transmis lors des balayages en fréquences et à différents états de charge de la cellule NMC-G à 25 °C

La forme de cette famille de spectre dépend des caractéristiques des transducteurs utilisés pour l'émission et la réception des signaux, de la qualité du couplage avec la batterie et des propriétés physiques des matériaux au sein de la batterie qui servent de support pour le transport du signal acoustique. L'amplitude du signal transmis évolue fortement en fonction de la fréquence. Il existe des plages de fréquence pour lesquels le signal est plus facilement transmis que pour d'autres. Ainsi, dans ce cas nous pouvons observer deux groupes de pics. Le premier est observé entre 35 et 60 kHz et le second entre 150 et 225 kHz. Entre 60 et 150 kHz, l'amplitude du signal acoustique transmis est quasiment nulle. Nous pouvons aussi observer une évolution notable des densités spectrales de puissance des signaux acoustiques enregistrés à différents états de charge.

C'est le cas sur la plage de fréquence comprise entre 35 et 60 kHz, où l'amplitude du signal transmis augmente sensiblement avec l'état de charge, avec une légère évolution de la fréquence moyenne du groupe de pic, centré autour de 43 kHz lorsque la batterie est complètement déchargée et 47 kHz lorsqu'elle est pleinement chargée. C'est également le cas pour le groupe de pics compris entre 125 et 250 kHz.

La Figure 58 présente un zoom sur les densités spectrales de puissance de la Figure 57 entre 125 et 245 kHz

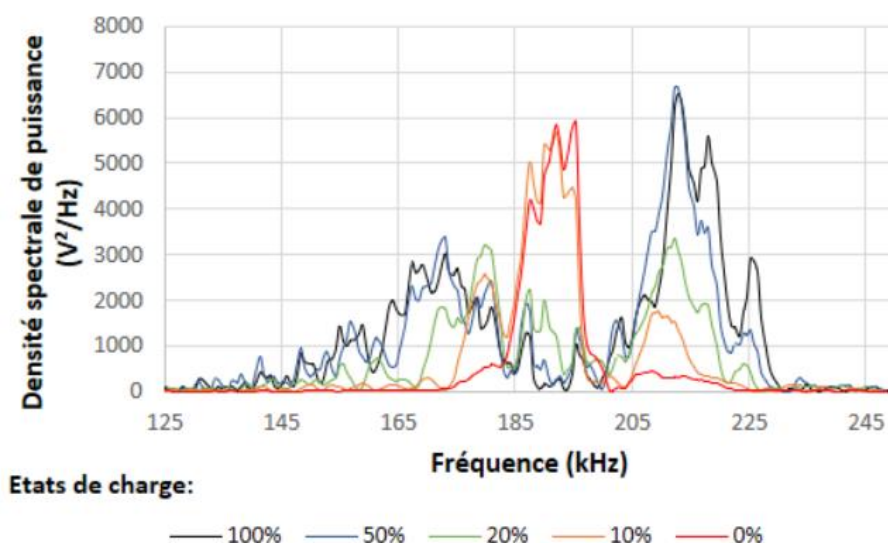


Figure 58 : Densités spectrales de puissance du signal transmis lors des balayages en fréquences entre 125 et 250 kHz et à différents états de charge de la cellule NMC-graphite à 25 °C

Dans cette gamme de fréquence, le comportement est plus complexe qu'entre 35 et 60 kHz. Entre 205 et 225 kHz, l'amplitude du signal transmis augmente avec l'état de charge. En revanche, entre 185 et 205 kHz, le signal acoustique reçu est quasiment nul lorsque la batterie est pleinement chargée. Il augmente brusquement aux plus faibles états de charge (lorsque la cellule est en dessous de 20 % d'état de charge).

Les signatures fréquentielles des signaux transmis évoluent donc fortement et de manière assez complexe avec l'état de charge de la cellule. À partir de ces informations, il est donc possible de dire que cette gamme de fréquence est sensible aux variations d'états de charge. Il convient cependant d'identifier une fréquence ou une plage de fréquence à laquelle le signal présente les variations les plus significatives avec l'état de charge.

La Figure 59 présente l'évolution des valeurs calculées des deux indicateurs que nous avons défini dans le chapitre 3: le coefficient de corrélation entre capacité et densité spectrale de puissance et l'écart moyen de la série de donnée de la densité spectrale de puissance avec la fréquence. Ces indicateurs vont nous permettre de choisir la fréquence de travail pour la cellule NMC – Graphite.

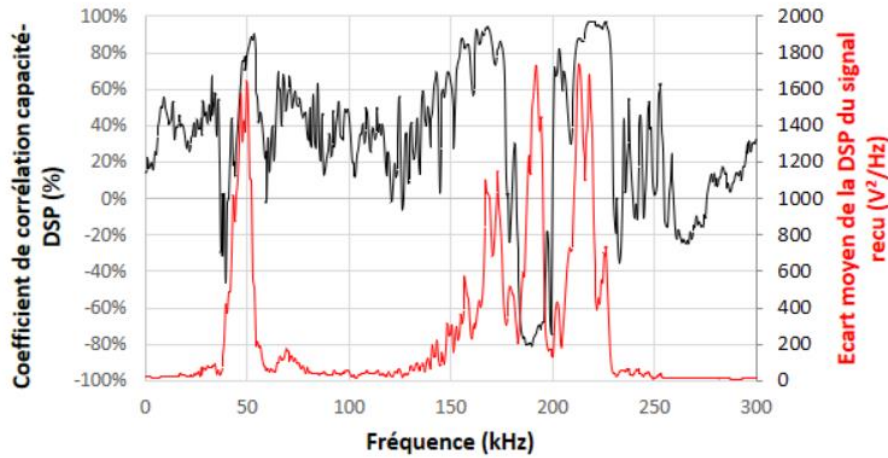


Figure 59 : Évolution de la corrélation entre la DSP et la capacité de la cellule, puis l'écart moyen des séries de données mesurées en réception, en fonction de la fréquence pour la cellule NMC-graphite à 25 °C.

Nous pouvons constater qu'en regard de nos deux critères il existe plusieurs gammes de fréquence d'intérêt. Entre 40 et 60 kHz un coefficient de corrélation pouvant atteindre 90 % est observé avec un écart moyen d'environ 1600 V²/Hz. Une seconde zone est comprise entre 150 et 230 kHz. Comme nous l'avons vu précédemment, elle présente un comportement complexe avec des coefficients de corrélation positifs et négatifs très élevés. Entre 150 et 180 kHz, le coefficient de corrélation est positif (jusqu'à 94 %). Cela signifie que l'amplitude du signal augmente de manière quasi proportionnelle avec l'état de charge. Entre 180 et 200 kHz il est inversement corrélé (-80 %), donc le signal transmis diminue avec l'état de charge. Finalement entre 210 et 230 kHz le coefficient de corrélation est de nouveau positif et peut atteindre son maximum à 97 %.

Pour cette technologie de batterie, il a donc été choisi de travailler à la fréquence de 220 kHz pour laquelle nous observons une très bonne corrélation entre la puissance du signal acoustique et l'état de charge, accompagné d'un écart moyen des plus élevés.

1.2. Évolution du signal acoustique transmis au cours du fonctionnement des batteries

L'objectif est ici d'étudier l'évolution des signaux acoustiques transmis lors de la sollicitation de la batterie dans différentes conditions expérimentales : avec l'évolution de l'état de charge à différents régimes de charge-décharge et à différentes températures. Des essais en conditions de cyclage galvanostatique ont été réalisées à des courants relativement faibles de 1 et 2 A, ce qui correspond respectivement à des régimes d'environ C/20 et C/10 à 25 °C. Ces essais ont été complétés avec des mesures réalisées au cours de balayage en potentiel à vitesse constante (voltampérométrie cyclique) à trois vitesses de balayage 5, 10 et 15 μVs^{-1} . Pour l'étude en température, les mesures ont été réalisées à trois températures différentes : 10, 25 et 45 °C.

Pour la cellule NMC-Graphite, les essais préliminaires de l'influence de la fréquence du signal sur la réponse acoustique nous ont conduit à choisir de procéder aux mesures par interrogation acoustique avec un signal sonde mono fréquentiel fixé à 220 kHz. Nous avons choisi de travailler avec un signal de 2 V crête à crête et une durée de de 1 ms.

1.2.1.Évolution de la tension, et des paramètres acoustiques avec l'état de charge

La Figure 60 présente l'évolution de trois paramètres en fonction de l'état de charge au cours de cyclage galvanostatique (charge – décharge à courant constant) à 1 A :

- La tension de la cellule (Figure 60a),
- Le rapport d'amplitude entre signal reçu et signal émis que nous appelons signal transmis, à une fréquence fixe de 220 kHz (Figure 60b),
- Le déphasage calculé entre signal reçu et signal émis (Figure 60c).

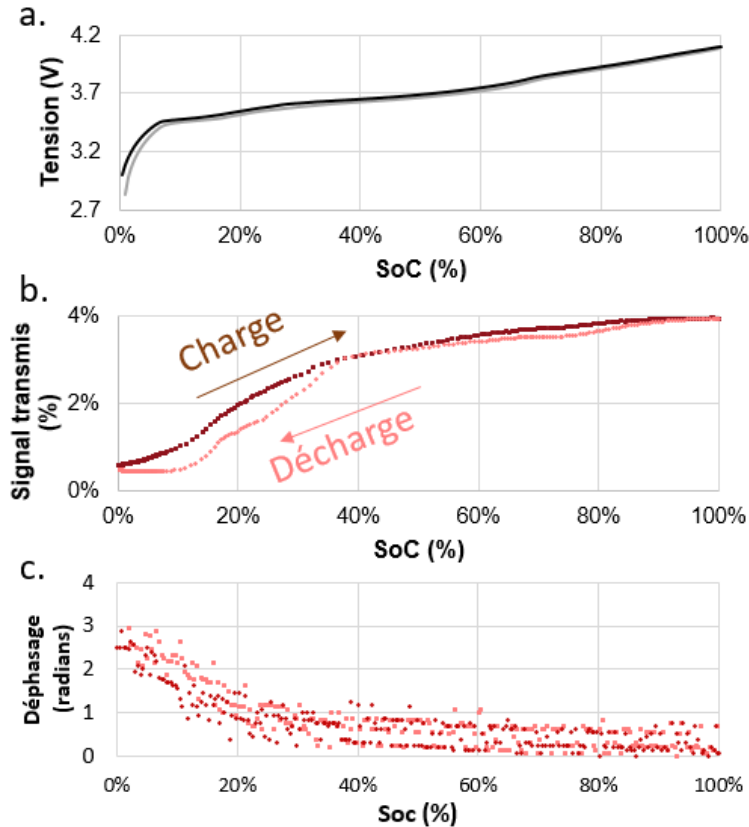


Figure 60 : Réponses en tension et acoustiques de la cellule NMC-G en charge et en décharge lorsqu'elle est soumise à un courant constant de 1 A à 25 °C. Les courbes d'évolution de la tension en fonction de l'état de charge sont quasiment superposées entre courbe de charge (foncé) et courbe de décharge (claire), semblant indiquer que quel que soit l'état de charge, le système est globalement dans un état similaire, que ce soit en charge ou en décharge.

Du point de vue du signal acoustique transmis, on constate une augmentation monotone avec l'état de charge. Le signal transmis varie cependant principalement entre 0 et 35 % d'état de charge et présente un phénomène d'hystérésis entre charge et décharge. La croissance du signal transmis avec l'état de charge est ensuite légèrement plus faible.

Le déphasage du signal reçu par rapport au signal émis décroît avec l'état de charge, passant d'un déphasage proche de π radians lorsque la batterie est déchargée (opposition de phase) à une valeur proche de 0 (en phase) lorsque la batterie est pleinement chargée. La courbe de déphasage présente une diminution quasi linéaire entre 0 et 35 % d'état de charge puis se stabilise. À noter que le

déphasage mesuré est un paramètre qui est dépendant du temps de vol du signal acoustique. Le temps de vol est le paramètre le plus souvent utilisé pour l'étude des signaux acoustiques dans la littérature [46–48,70].

Les deux plages d'état de charge durant lesquels les signaux acoustiques (signal transmis et déphasage) varient, semblent correspondre aux ruptures de pente de la courbe de tension Figure 60a. Nous pouvons facilement émettre l'hypothèse que les variations des deux paramètres acoustiques considérés (signal transmis et déphasage) sont liés aux phénomènes électrochimiques, et en particulier, aux couples redox mis en jeu dans la réaction de charge de la batterie. Il est toutefois difficile de le justifier à partir des courbes présentées sur la Figure 60. Pour cela, nous avons choisi une autre représentation graphique de l'évolution de la tension de cellule avec l'état de charge Figure 61.

1.2.1.1. Identification des pics redox, utilisation de la représentation en capacité incrémentale

Il est donc possible de représenter l'évolution des paramètres électrochimiques en fonction de l'état de charge selon une représentation couramment appelée « courbe de capacité incrémentale » : dq/dV en fonction de l'état de charge, avec q la capacité de la batterie en Ah et V sa tension en Volts.

La représentation en dq/dV sur la Figure 61 permet d'accentuer les ruptures de pente présentes sur l'évolution de la tension de cellule en fonction de l'état de charge. Les plateaux de tension se caractérisent ainsi par des pics donnant des informations sur les couples d'oxydoréductions mis en jeu pendant la charge et la décharge.

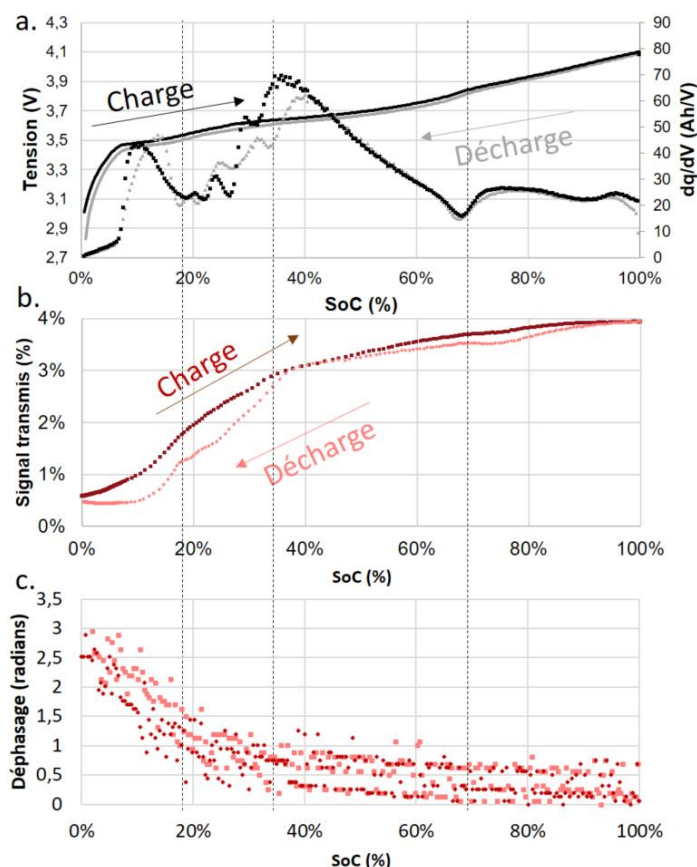


Figure 61 : Comparaison de l'évolution de la capacité incrémentale et des signaux acoustiques lors d'une charge-décharge à courant constant de 1 A et 25°C.

Sur la courbe de capacité incrémentale obtenue (Figure 61a), on constate un certain nombre de pics plus ou moins importants et bien définis. Nous avons ainsi séparé la courbe en quatre groupes de pics suivant l'état de charge.

❶ Intervalle 0 et 20 % d'état de charge :

La variation rapide de la tension de cellule aux faibles état de charge est liée à la diminution rapide du potentiel de l'électrode négative au début de sa lithiation. Un plateau de tension est ensuite observé entre 10 et 20 % d'état de charge avec une tension de cellule comprise entre 3,40V et 3,55 V. Ce

plateau, pouvant être majoritairement attribué à l'insertion du lithium dans les sites interstitiels du graphite [93,94], donne lieu à un premier pic important sur la représentation en capacité incrémentale. Ce pic s'accompagne d'une variation importante du signal transmis. Il est intéressant de rappeler que cette réaction qui a lieu à l'électrode négative est une réaction par paliers durant lesquels le lithium va successivement occuper un site pour 72 atomes de carbones, puis 48, 36, 24, 12 et enfin 6 carbones (lorsque la cellule est pleinement chargée) [8]. Or, l'insertion des ions lithium au sein de la structure du graphite entraîne une forte variation de volume de l'électrode [30] à laquelle les mesures acoustiques sont fortement sensibles.

② Intervalle entre 20 et 35 % d'état de charge :

Une succession de pics de petites amplitudes est observé sur la représentation de capacité incrémentale. Il est difficile de savoir à quels couples redox peut être attribuée cette série de pics mais nous pouvons constater que ce groupe de pics conduit lui aussi à une augmentation importante du signal acoustique transmis avec l'état de charge, dans la continuité de ce qui est observé sur le pic précédent. Le phénomène d'hystérèse se poursuit également et la diminution du déphasage avec l'état de charge évolue également dans la suite de ce qui est observé précédemment. Il est donc possible d'émettre l'hypothèse que les pics de faibles amplitudes observés entre 20 et 35 % d'état de charge correspondent aux étapes successives d'insertion du lithium dans les plans graphitiques.

③ Intervalle entre 35 et 70 % d'état de charge :

Le troisième groupe de pics, situé dans la zone d'état de charge comprise entre 35 et 70 % et dans une gamme de tension de cellule comprise entre 3,65 et 3,85 V, se traduit par une augmentation beaucoup plus modérée du signal transmis avec l'état de charge, sans phénomène d'hystérèse entre charge et décharge. Le déphasage diminue légèrement avec l'état de charge. Ce groupe de pics pourrait être attribué à l'électrode positive à base de NMC, et en particulier, à la transition de phase d'une structure cristallographique hexagonale (généralement notée H1) à une phase monoclinique (généralement notée M [93]).

④ Intervalle entre 70 et 100 % d'état de charge

Sur cet intervalle, un groupe de pic très allongé est noté sur la courbe de capacité incrémentale. Le signal acoustique transmis s'accroît faiblement avec l'état de charge et un léger phénomène d'hystérèse entre la charge et la décharge réapparaît. Le déphasage n'évolue presque plus avec l'état de charge. Ce groupe de pics compris entre 3,85 et 4,10 V pourrait être attribué à l'insertion/extraction des ions lithium dans la structure spinelle tétraédrique de l'oxyde de manganèse LiMn_2O_4 . [95–99] qui se présente souvent sous la forme d'une paire de pics redox bien séparés à 3,99 et 4,12 V vs Li^+/Li . Ce mécanisme à deux étapes serait associé au réarrangement de la distribution des ions lithium au sein de la structure tétraédrique.

L'étude des courbes de capacité incrémentale est une première approche permettant de séparer les couples redox mis en jeu et d'identifier des liens entre état de charge, mécanismes de réaction et interrogation acoustique. Pour aller plus loin, la technique de caractérisation électrochimique par voltampérométrie cyclique a également été utilisée. Cette méthode est largement utilisée pour étudier

les mécanismes d'oxydo-réduction ayant lieu dans les systèmes électrochimiques [18]. Elle permet de se placer dans des conditions pseudo-stationnaires définie au sens de la cinétique hétérogène comme la non accumulation des intermédiaires réactionnels dans le système au cours du temps. Ceci implique que la diffusion n'est jamais limitante pour les réactions, ce qui peut être le cas lors que charge et décharge à courant constants. Il peut donc être intéressant de comparer les observations réalisées avec ces deux méthodes d'analyse.

1.2.1.2. Identification des pics redox, mesures par voltampérométrie cyclique

Les mesures de voltampérométrie cycliques consistent en un balayage en tension de la cellule entre la tension minimale et la maximale admises pour cette cellule, à une vitesse $\left(\frac{dV}{dt}\right)$ constante. Les couples redox mis en jeu étant identifiables à partir de la tension du maximum du pic de courant qui traverse la cellule, il est usuel de représenter le courant de pic normalisé en fonction de la tension de cellule.

$\text{courant normalisé} = \frac{dq}{dV} = \frac{I}{v} = \frac{dq/dt}{dV/dt}$ avec I le courant traversant la cellule en A et v la vitesse de balayage en $V.s^{-1}$.

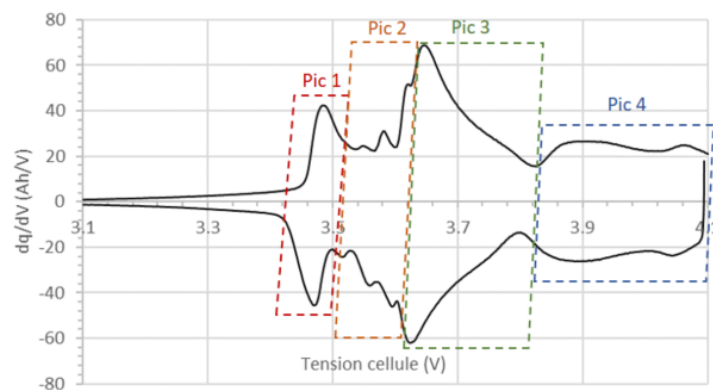


Figure 62 : Courbe de voltampérométrie cyclique enregistrée sur la cellule NMC-graphite à 25°C et normalisée avec la vitesse de balayage.

La courbe de courant normalisé Figure 62 présente la série de pics caractéristiques que nous avons pu observer sur les courbes de capacité incrémentale. Toutefois, nous pouvons ici identifier les pics de manière très précise par leurs plages de tension.

Dans le cas de cette cellule, les pics sont cependant souvent assez mal définis et nous parlerons plutôt de groupes de pics avec une valeur de tension de pic moyenne définie par le maximum ou un maximum local du courant normalisé sur la zone de tension considérée.

La Figure 63 présente l'évolution de la variable $d(T.S.)/dV$ que nous avons introduit dans le chapitre 3 – § 1.3.2. L'avantage de ce traitement mathématique est de faire apparaître également dans la réponse acoustique des pics pouvant être facilement défini en tension.

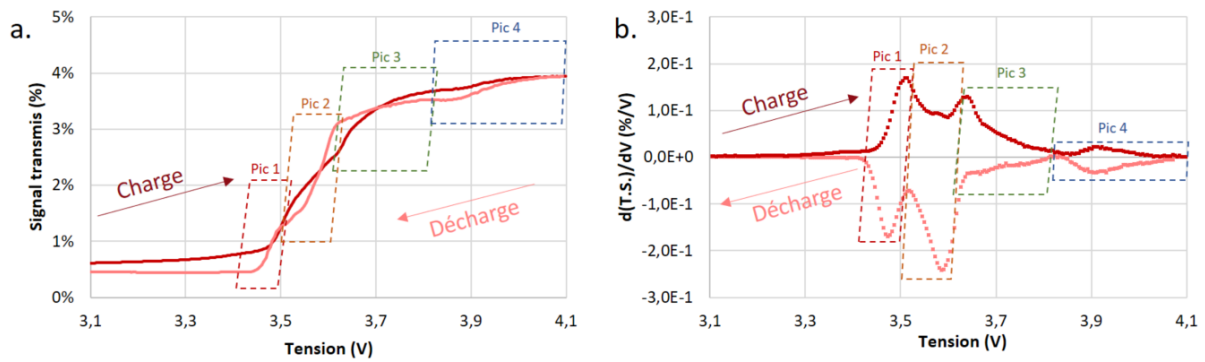


Figure 63 : Variation de signal transmis et de la dérivée du signal transmis en fonction de la tension sur la cellule NMC-Graphite lors d'une voltampérométrie cyclique à 25 °C et $15 \mu\text{Vs}^{-1}$.

De la même manière, nous pouvons définir des potentiels moyens des pics acoustiques apparaissant en charge et en décharge et un écart de tension $\Delta E_{\text{acoustique}}$ entre les pics acoustiques.

La Figure 64 montre un résultat obtenu en voltampérométrie cyclique sur la cellule NMC-Graphite pour une vitesse de balayage de $15 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ à 25 °C et l'évolution associée du signal acoustique ($d(\text{T.S.})/dV$).

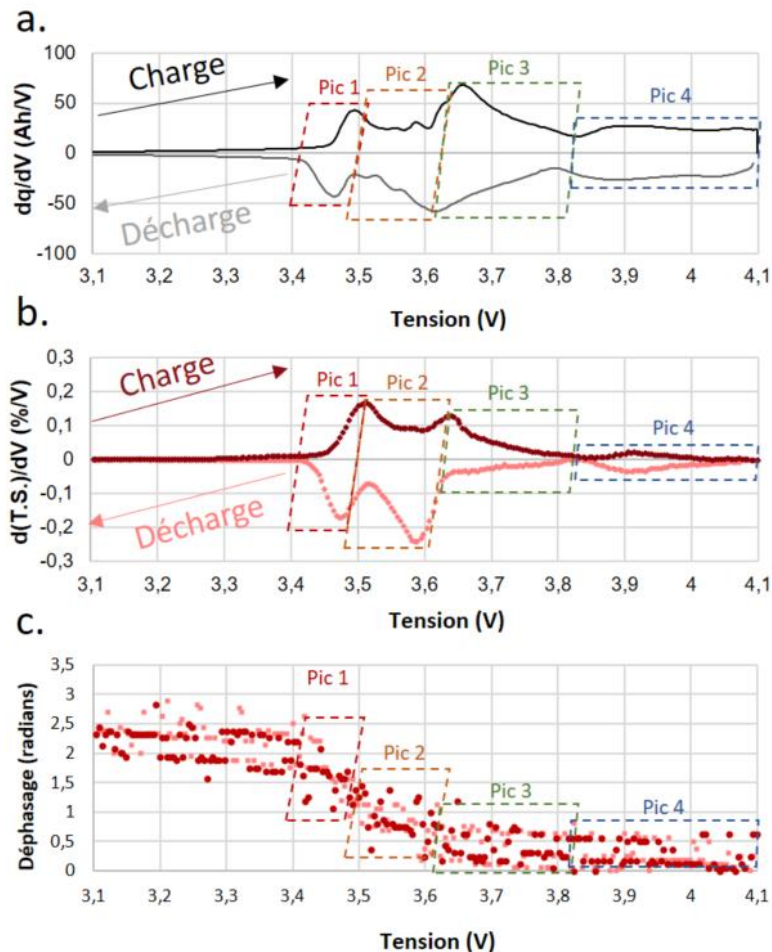


Figure 64 : Evolution de : a) courant normalisé, b) $d(\text{T.S.})/dV$ et c) déphasage acoustique lors d'un essai en voltampérométrie cyclique sur la cellule blend-graphite à $15 \mu\text{Vs}^{-1}$ et 25°C.

Nous pouvons ici constater une forte corrélation, au moins dans la forme, entre la signature électrochimique (dq/dV) et la signature acoustique ($d(T.S.)/dV$). Nous avons rassemblé dans le Tableau 5 les valeurs des tensions moyennes de chaque groupe de pics de courant et acoustiques et des valeurs des écarts mesurés.

Tableau 5 : Données des pics mesurées en voltampérométrie cyclique à $15\mu V s^{-1}$ et $25^\circ C$.

	Pic de courant		Pic acoustique		Identification
	$E_{1/2}$ (V)	ΔE (mV)	$E_{1/2}$ (V)	ΔE (mV)	
Pic 1 (3,40 – 3,55 V)	3,48	37	3,49	41	Pic principal attribué à la lithiation du carbone
Pic 2 (3,55 – 3,60 V)					Pics secondaire de lithiation du carbone
Pic 3 (3,60 – 3,85 V)	3,64	41	3,62	45	Attribué à la transition H1 → du NMC
Pic 4 (3,85 – 4,10 V)	3,90	18	3,91	0	Attribué à la lithiation de la structure spinelle du LMO

Les tensions moyennes des pics en courant et les potentiels de demi pic acoustiques sont très proches, que ce soit en charge et en décharge. Il en est de même pour les écarts ΔE (excepté pour le quatrième groupe de pics dont l'allure permet difficilement de déterminer avec précision ces paramètres). Ce résultat renforce notre hypothèse selon laquelle ces deux paramètres sont fortement corrélés et que les réactions électrochimiques ayant lieu aux électrodes, entraînent une modification notable des propriétés physiques des matériaux actifs, qui est observable en interrogation acoustique.

Il apparait cependant visiblement que la variation du signal acoustique n'est pas directement proportionnelle à la quantité de charges échangées par chaque couple redox. En effet, le premier pic donne lieu à une variation beaucoup plus importante du signal acoustique que le pic 3 alors que la quantité de charges échangé est visiblement plus faible pour le pic 1.

Pour quantifier cela, nous avons rassemblé sur le Tableau 6 la capacité échangée en charge/décharge, la variation du signal transmis et la variation du déphasage autour des quatre pics précédemment cités.

Tableau 6 :Données acoustiques et quantité de charge échangées sur la cellule blend graphite lors d'une voltampérométrie cyclique à $15\mu\text{Vs}^{-1}$ et 25°C .

	Pic 1 (3,40- 3,55 V)	Pic 2 (3,55- 3,60 V)	Pic 3 (3,60- 3,85 V)	Pic 4 (3,85- 4,10 V)	Total
Capacité échangée (Ah)	2,43	3.27	9,96	4,75	20.41
	-2,39	-3.07	-10,02	-4,67	-20.15
Variation relative de signal transmis (%)	1.13	1.15	1.00	0.25	3.54
	-0,77	-1.49	-0.94	-0,42	-3.62
Variation de déphasage (radians)	-1	-0.5	-0.5	0	-2
	1	0.5	0,5	0	2

On constate logiquement que les capacités échangées sont du même ordre de grandeur entre la charge et la décharge. Il en est de-même pour la variation du signal transmis ou du déphasage entre la charge et la décharge. Nous pouvons en conclure que les variations des signaux acoustiques transmis, liées aux évolutions des propriétés physiques des matériaux, sont concomitantes au phénomènes redox identifiés et présentent une réversibilité similaire.

En revanche, il apparaît nettement que les variations des signaux acoustiques transmis (amplitude et déphasage) ne sont pas proportionnelles à la quantité de charge échangées par les différents couples redox en jeu. Pour quantifier cela, à partir des données issues du Tableau 6, nous avons calculé la variation du signal transmis par unité de charge échangée par la batterie. Ces résultats sont présentés sur la Figure 65.

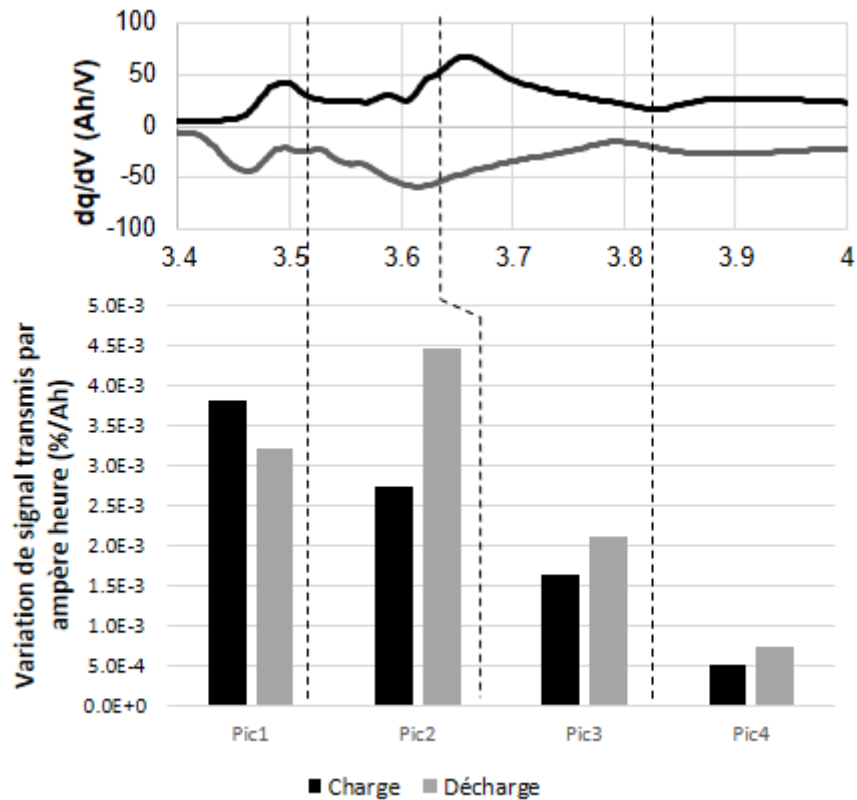


Figure 65 : Histogramme des variations de signal transmis par quantité de charge échangées.

Nous pouvons constater que les phénomènes mis en jeu par les quatre groupes de pics ne sont pas homogènes entre eux. Ramené à la quantité de charge échangées au cours de chaque pic redox en charge et en décharge, une variation importante du signal transmis est observée pour le pic 1 tandis que cette variation est beaucoup plus faible pour le pic 3.

Ces observations sont en accord avec ce qui est généralement observé dans la littérature. Pour les batteries Li-ion, les variations de volume les plus importantes avec l'état de charge sont globalement notées sur l'électrode de graphite. Un changement de volume d'environ 10 % au cours de la lithiation est observé au niveau du paramètre de maille. Ce changement de volume se produit essentiellement pendant les premiers 20 % de l'insertion des ions lithium [100]. Au niveau des électrodes positives de type NMC, le changement de volume est quasiment nul dans la gamme d'état de charge comprise entre 0 et 67 %. Ensuite, seulement 5 % du changement du volume du paramètre de maille cristalline est noté dans le dernier tiers de la délithiation du matériau [22]. Une évolution assez similaire est également proposée pour le LMO [101], même si pour le groupe de pics 4 que nous lui avons attribué, la variation du signal acoustique par unité de charge est très faible, ce qui dénoterait peu de variations des propriétés physiques des matériaux pour ce groupe de couples redox.

1.2.2. Influence du courant sur les mesures acoustiques.

L'objectif de cette partie est d'étudier l'influence du courant traversant la cellule sur l'évolution des variables du signal acoustique transmis. Que ce soit l'influence du régime de charge / décharge à courant constant, ou en fonction de la vitesse de balayage en voltampérométrie cyclique.

1.2.2.1. Étude à courant constant

Les essais précédemment réalisés en charge - décharge à un courant constant de 1 A (ce qui correspond approximativement à un régime de C/20) ont été renouvelés à un courant deux fois plus important (2 A). Les réponses obtenues au cours de cyclages à courants constant de 1 et 2 A à 25 °C sont résumées sur la Figure 66 à gauche pour la charge et à droite pour la décharge. Sur cette figure, en plus de la tension, de la capacité incrémentale, du signal transmis et du déphasage nous avons aussi représenté les mesures de flux de chaleur échangé par la cellule avec son environnement.

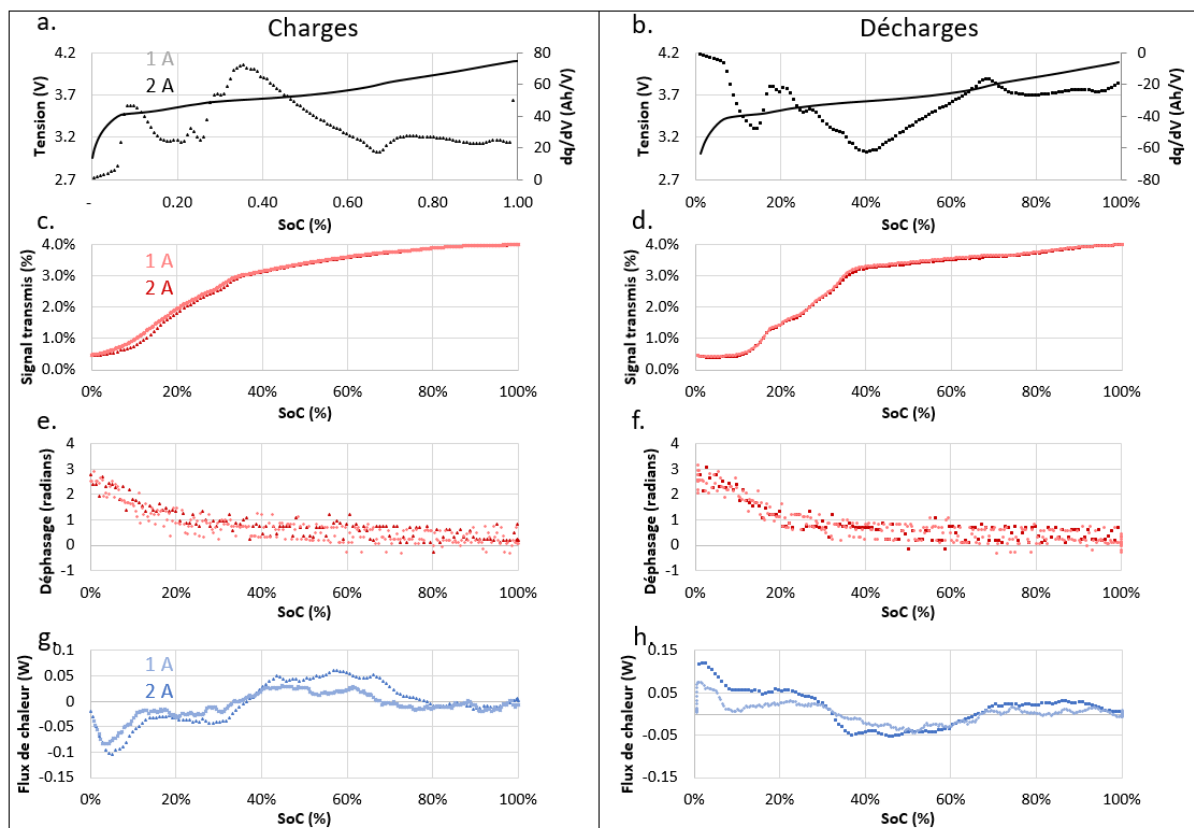


Figure 66 : Réponses mesurées pour la cellule NMC-graphite à 1 et 2 A et 25 °C : tension et capacité incrémentale a) en charge et b) en décharge, flux de chaleur c) en charge et d) en décharge, signal transmis e) en charge et f) en décharge, déphasage g) en charge et h) en décharge

Le profil de tension et la capacité incrémentale sont très proches entre les deux régimes (Figure 66a pour les deux charges et Figure 66b pour les deux décharges). Il en est de même pour les mesures effectuées en acoustique, sur la Figure 66 c et d pour le signal transmis et sur la Figure 66 e et f pour le déphasage. Ces premiers résultats nous permettent de dire qu'à courant constant, et sur cette gamme de courant, qui reste relativement faible pour ce type de batterie, il n'est pas possible de

constater de variation notable du signal transmis ou du déphasage en fonction du courant de charge / décharge.

La seule différence notable est observée sur les données mesurées par le capteur de flux de chaleur (Figure 66 g et h en charge et décharge respectivement). Les flux de chaleur échangés avec l'environnement sont légèrement plus élevés, que ce soit lorsque les flux de chaleur mesurés sont positifs (la cellule cède de la chaleur à son environnement) ou lorsqu'ils sont négatifs (l'environnement cède de la chaleur à la cellule). Ceci signifie que la chaleur échangée par la cellule avec son environnement à ces régimes de cyclage est fortement attribuable à une composante réversible de la chaleur, et relativement peu à la composante irréversible générée par effet Joule : Ri^2 , où R est la résistance électrique interne de la batterie et I le courant qui la traverse.

1.2.2.2. Influence de la vitesse de balayage en tension en voltampérométrie cyclique.

Des essais ont été réalisés en voltampérométrie cyclique à trois vitesses de balayages différentes 5, 10 et 15 μVs^{-1} et à 25 °C. Les principaux résultats sont représentés sur la Figure 67. Les mesures réalisées en charge sont représentées à gauche, les mesures en décharge à droite.

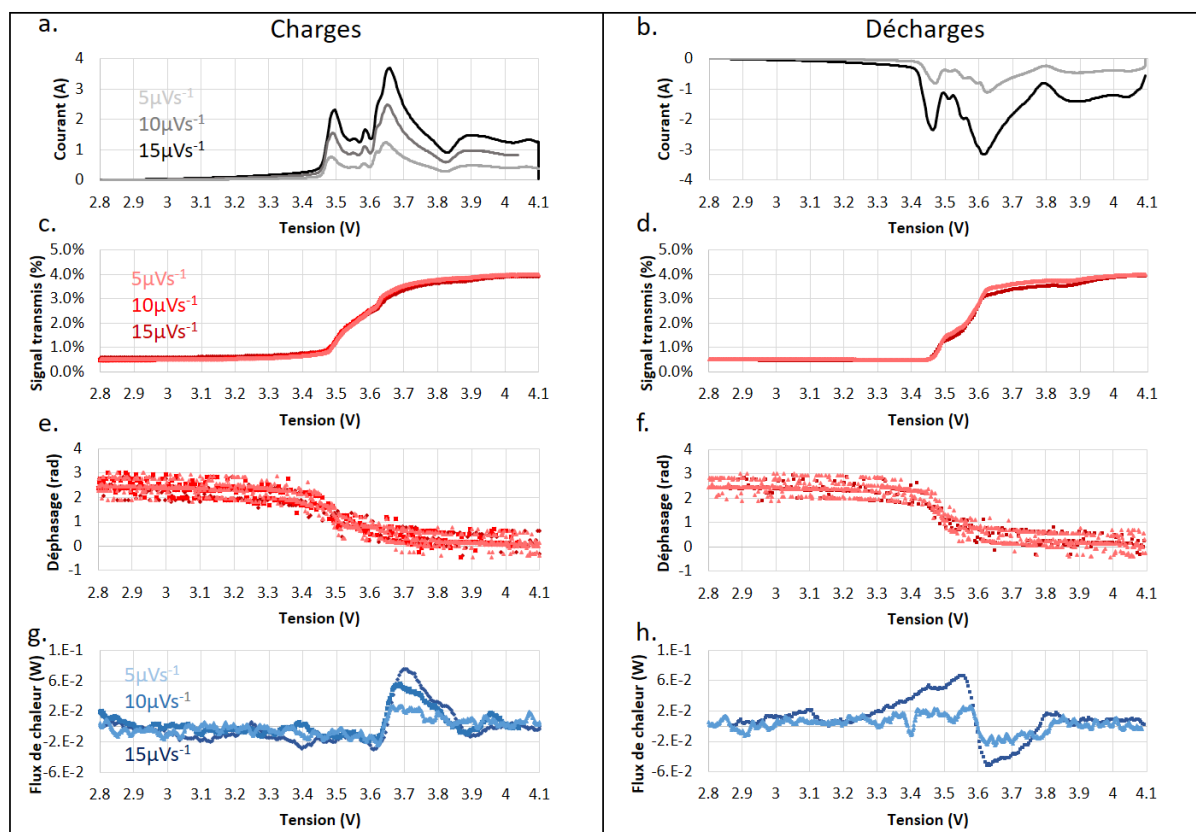


Figure 67 : réponses mesurées pour la cellule NMC graphite en voltampérométrie cyclique à 5, 10 et 15 μVs^{-1} et à 25 °C : en courant (a et b), en signal transmis (c et d), en déphasage (e et f) et en flux de chaleur (g et h).

Si le courant et le flux de chaleur échangés évoluent avec la vitesse de balayage, on observe que l'interrogation acoustique (signal transmis et déphasage) est indépendante de cette vitesse. Les

grandeurs acoustiques semblent donc être plus liées à l'état de lithiation/délithiation des matériaux d'électrode négative qu'à la dynamique à laquelle se font l'insertion et la désinsertion du lithium.

Afin de mieux comparer les résultats obtenus aux différentes vitesses de balayage, nous avons tracé les réponses normalisées sur la Figure 68 : dq/dV pour la réponse électrique, $d(T.S.)/dV$ pour l'acoustique et dQ/dV pour la quantité de chaleur échangée.

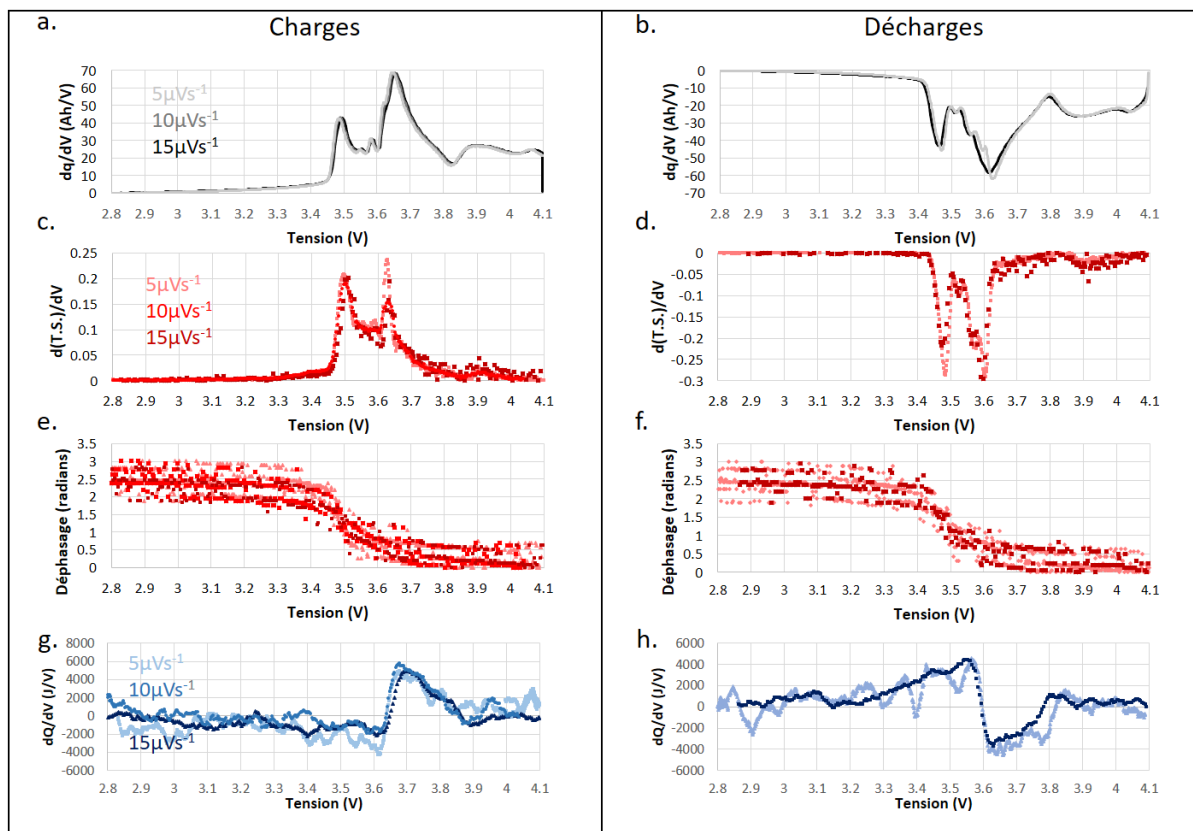


Figure 68 : Réponses mesurées pour la cellule NMC- graphite en voltampérométrie cyclique à 5, 10 et 15 μVs^{-1} et à 25 °C : en courant normalisé (a et b), en dérivée du signal transmis normalisée (c et d), en déphasage (e et f) et en flux de chaleur normalisé (g et h).

Après normalisation en fonction de la vitesse de balayage, nous pouvons constater que les courbes obtenues à partir des mesures de courant par voltampérométrie cyclique et celles obtenues avec les mesures des flux de chaleur sont superposées. Ceci signifie que le courant de l'ensemble des pics évolue linéairement avec la vitesse de balayage ($\frac{I_p}{v} = cte$) avec I_p le courant de pic en A et v la vitesse en $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$. Nous nous trouvons donc dans des conditions expérimentales pour lesquelles la cinétique des processus est limitée par le transfert de charge. En effet, dans les cas où la cinétique du processus est limitée par le transport des espèces réactives, l'intensité du pic serait proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage ($I_p = v^{1/2}$)[102].

Les petites fluctuations sur les flux de chaleur observées à 5 μVs^{-1} sont dues au faible flux de chaleur reçu par le capteur. Le flux de chaleur est alors proche de la limite de sensibilité de ce capteur.

1.2.2.2.1. Étude du premier groupe de pics (3,40 – 3,55 V)

Le premier groupe de pic est assez bien défini et présente une valeur moyenne de tension $E_{1/2}$ de $3,4780 \pm 0,0005$ V.

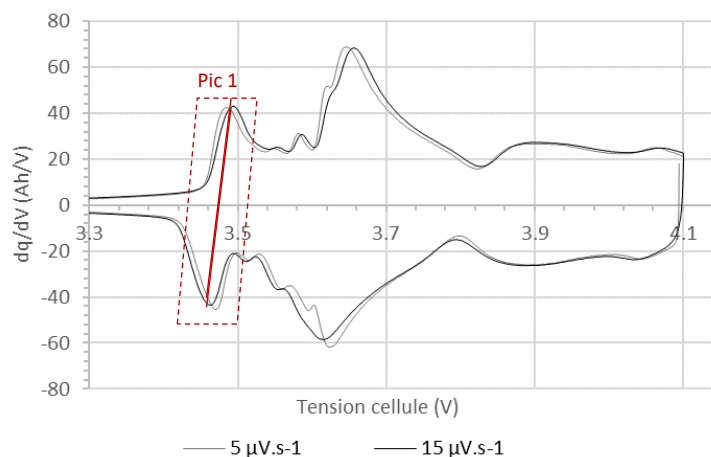


Figure 69 : positionnement du groupe de pic 1 sur les courbe de voltampérométrie cycliques enregistrées à 5 et 15 $\mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ et à 25 °C

Nous l'avons attribué à l'intercalation d'ions lithium dans le graphite. Les courants de pics en charge et décharge sont identiques et évoluent bien linéairement avec la vitesse de balayage en tension (voir Figure 70).

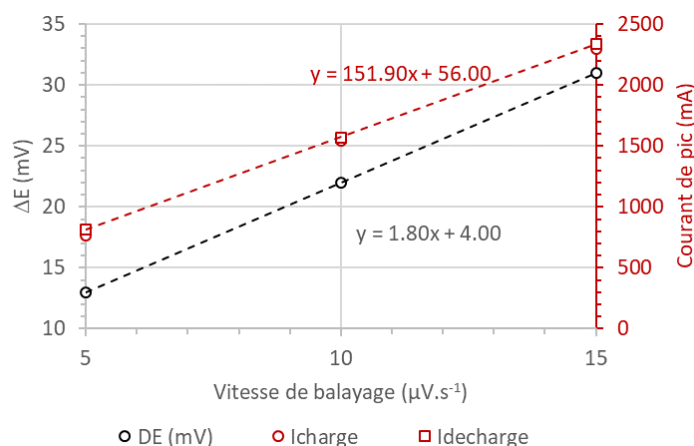


Figure 70 : évolution de la différence de potentiel entre les pics de charge et de décharge (ΔE) pour le pic 1 avec la vitesse de balayage en tension et du courant des pics en charge (I_{charge}) et en décharge (I_{decharge}) à 25 °C

L'écart de tension entre les pics de charge et de décharge augmente également linéairement avec la vitesse de balayage. Nous sommes donc bien dans le cas de processus quasi réversibles pour lesquels la cinétique est limitée par le transfert de charge.

Le phénomène s'accompagne d'un flux de chaleur très légèrement négatif en charge et positif en décharge. C'est le signe d'une réaction endothermique en charge et en partie compensée par l'effet joule ; la réaction devient exothermique en décharge et est renforcée par l'effet joule. Les valeurs caractéristiques des tensions des pics acoustiques et électrochimiques de ce pic sont consignées dans

le Tableau 6, ces valeurs sont très proches. Les pics acoustiques (figure 71 - à gauche) obtenus pour chaque vitesse de balayage sont parfaitement coordonnés avec les pics électrochimiques.

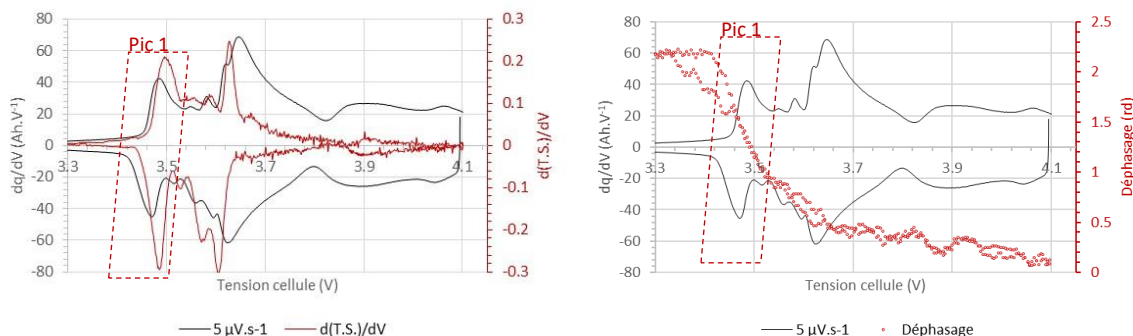


Figure 71 : positionnement du groupe de pic 1 sur les courbes de voltampérométrie cyclique enregistrées à $5 \mu\text{V.s}^{-1}$ et à 25°C et évolution du signal acoustique avec la tension de cellule (à gauche) et du déphasage (à droite)

La dérivée de l'évolution du déphasage en fonction de la tension n'a pas été tracé en raison des variations rapides et importantes de cette variable. Nous pouvons toutefois noter que la principale variation de pente observée en charge et en décharge se situe entre 3,4 et 3,5 V, c'est-à-dire dans la zone du pic 1 (figure 71 à droite).

1.2.2.2.2. Étude du second groupe de pics (3,55 – 3,60 V)

Le second groupe de pic est beaucoup moins bien défini. Nous avons arbitrairement choisi d'identifier ce groupe de pics au maximum local le plus important

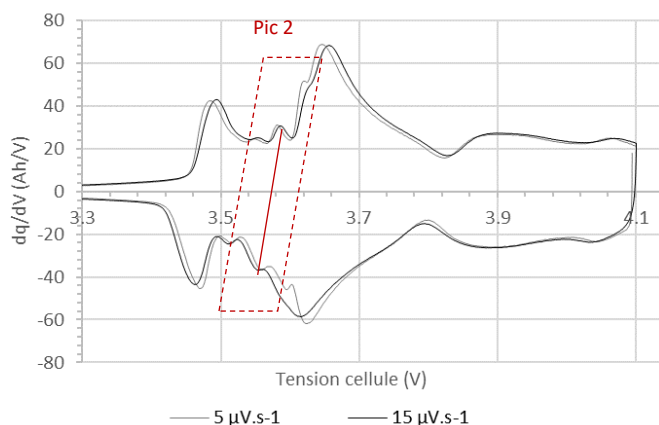


Figure 72 : positionnement du groupe de pic 2 sur les courbes voltampérométrie cyclique enregistrées à 5 et $15 \mu\text{V.s}^{-1}$ et à 25°C

Ce maximum local présente une valeur moyenne de tension $E_{1/2}$ de $3,5780 \pm 0,00008 \text{ V}$. Les courants de pics en charge et décharge ne sont pas strictement identiques $\left(\frac{I_{pic \text{ charge}}}{I_{pic \text{ décharge}}} = 0,844 \pm 0,011\right)$ mais évoluent bien linéairement avec la vitesse de balayage en tension (voir Figure 73).

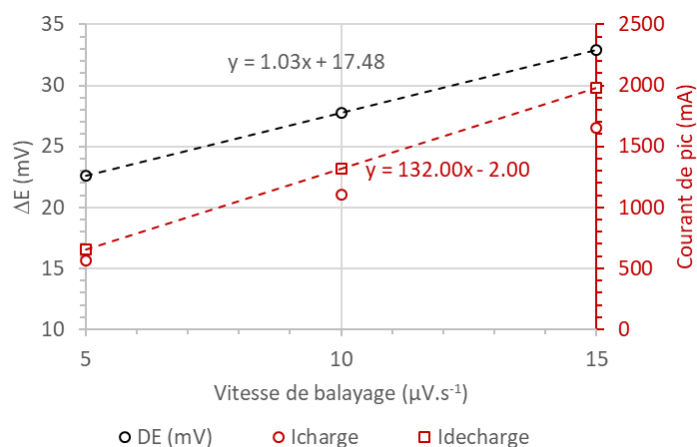


Figure 73 : évolution de la différence de potentiel entre les pics de charge et de décharge (ΔE) pour le groupe de pics 2 avec la vitesse de balayage en tension et du courant des pics en charge (I_{charge}) et en décharge ($I_{\text{décharge}}$) à 25 °C

La différence notable entre intensité des pics en charge et en décharge est probablement liée à la complexité de ce groupe de pics, qui ne peut être considéré comme uniforme, que de manière abusive. L'écart de tension entre les pics de charge et de décharge augmente également linéairement avec la vitesse de balayage. Nous sommes de nouveau bien dans le cas de processus quasi réversibles pour lesquels la cinétique est limitée par le transfert de charge.

Le phénomène s'accompagne également d'un flux de chaleur très légèrement négatif en charge et positif en décharge, similaire à ce qui est observé pour le pic 1.

Les pics acoustiques (figure 74- à gauche) obtenus pour chaque vitesse de balayage sont également parfaitement coordonnés avec les pics électrochimiques.

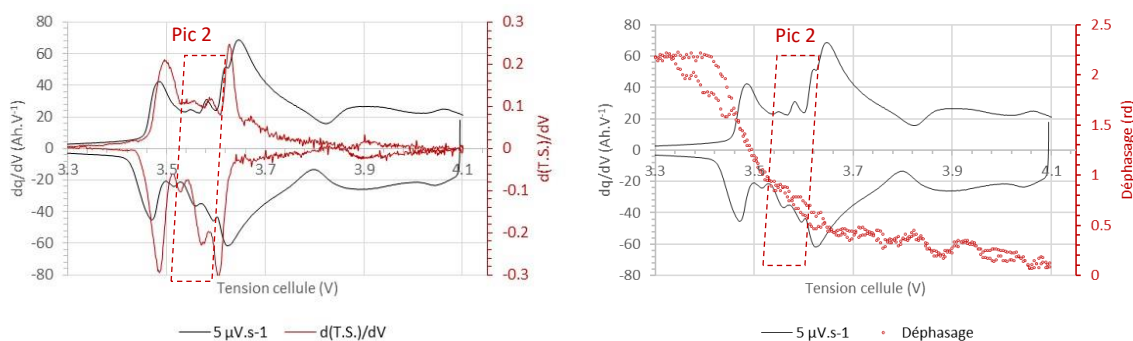


Figure 74 : positionnement du groupe de pics 2 sur les courbes de voltampérométrie cyclique enregistrées à $5 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ et à 25 °C et évolution du signal acoustique avec la tension ce cellule (à gauche) et du déphasage (à droite)

Le déphasage (figure 74 – à droite) poursuit sa diminution avec la tension, dans le prolongement de ce qui est observé pour le pic1.

1.2.2.2.3. Étude du troisième groupe de pics (3,60 – 3,85 V)

Le troisième groupe de pics est également assez mal défini, mais présente un maximum évident. C'est ce maximum que nous allons considérer (figure 75).

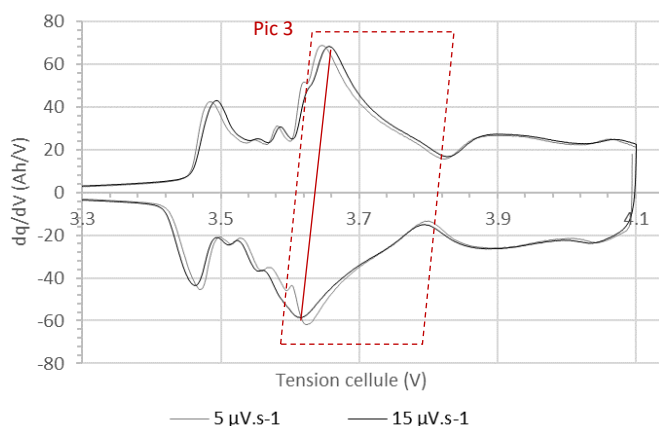


Figure 75 : positionnement du groupe de pic 3 sur les courbes de voltampérométrie cyclique enregistrées à 5 et 15 $\mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ et à 25 °C

Sa valeur moyenne de tension $E_{1/2}$ de $3,6360 \pm 0,0002$ V. Les courants de pics en charge et décharge ne sont pas strictement identiques et dépassent la valeur unitaire ($\frac{I_{pic\ charge}}{I_{pic\ décharge}} = 1.1477 \pm 0,033$), ce qui fait écho à la valeur de ratio des pics mesuré sur le groupe 2. Il est fort probable que ces deux groupes de pics se chevauchent, mais il est difficile de les décomposer.

L'écart de tension entre les pics de charge et de décharge augmente aussi linéairement avec la vitesse de balayage. Nous sommes encore bien dans le cas de processus quasi réversibles pour lesquels la cinétique est limitée par le transfert de charge.

En revanche, les réactions qui ont lieu pendant ce troisième groupe de pics génèrent, au contraire des deux premiers groupes de pics, un flux de chaleur majoritairement positif en charge et négatif en décharge (figure 76).

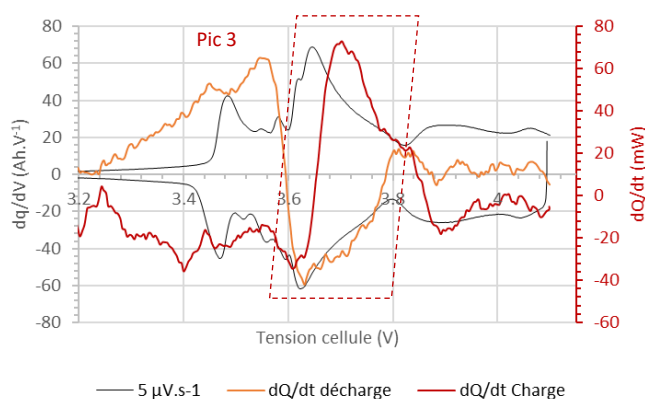


Figure 76 : évolution es flux de chaleurs mesurés à 25 °C au cours de voltampérométrie cyclique.

Le signal acoustique (figure 77 à gauche) devient lui aussi très complexe à la frontière entre les groupes de pics 2 et 3.

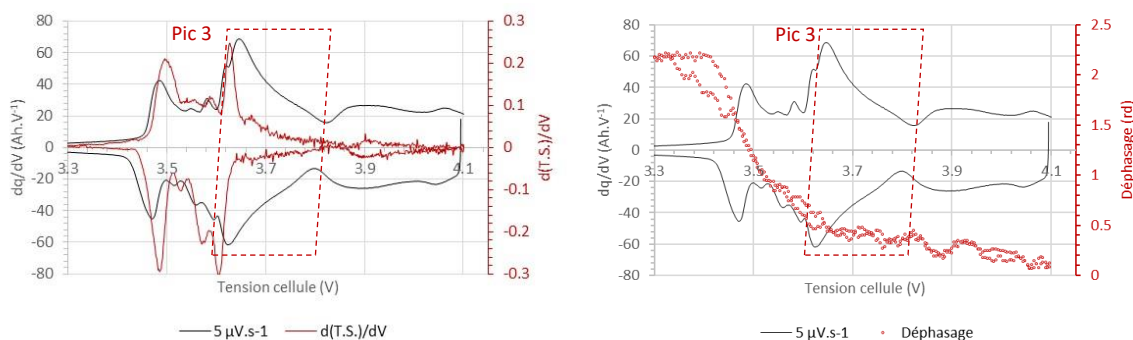


Figure 77 : positionnement du groupe de pics 3 sur les courbes de voltampérométrie cyclique enregistrées à $5 \mu\text{V.s}^{-1}$ et à 25°C et évolution du signal acoustique avec la tension de cellule (à gauche) et du déphasage (à droite).

Sur la Figure 77 nous pouvons constater la présence d'un important pic acoustique vers 3,65 V. Ce pic est suivi d'une diminution brutale des signaux acoustique. Il est donc probable que le pic acoustique de forte intensité reflète une évolution des propriétés physiques du graphite, alors que les phénomènes acoustiques beaucoup plus discrets observés au-delà de cette zone sont plutôt attribuables à l'électrode positive d'oxydes métalliques. Dans cette zone, ils ont en particulier attribuables à la NMC.

1.2.2.2.4. Étude du quatrième groupe de pics (3,85 – 4,10 V)

Le quatrième groupe de pics (figure 78) est également assez complexe. Il est composé de deux maximums distincts de faible amplitude respectivement situés à $3,8970 \pm 0,0016 \text{ V}$ et $4,0523 \pm 0,0010 \text{ V}$. Ce double pic est tout à fait compatible avec la paire de couples redox attribués à l'insertion /extraction des ions lithium dans la structure spinelle tétraédrique de l'oxyde de manganèse LiMn_2O_4 , positionnés à 3,99 et 4,12 V vs Li^+/Li [95–99].

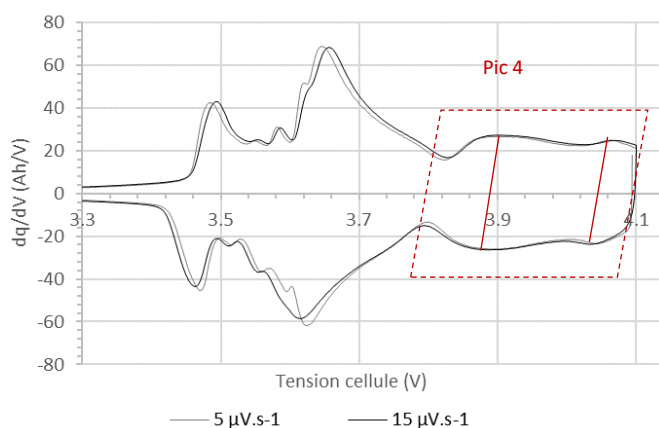


Figure 78 : positionnement du groupe de pic 4 sur les courbes d' voltampérométrie cyclique enregistrées à 5 et $15 \mu\text{V.s}^{-1}$ et à 25°C

Les courants de pics en charge et décharge des deux pics sont strictement identiques mais l'écart de tension entre les pics de charge et de décharge reste globalement stable (15 mV pour le pic à 3,897 V et 30 mV pour le pic à 4,052 V) avec la vitesse de balayage. Nous sommes cependant bien, là encore, dans le cas de processus quasi réversibles pour lesquels la cinétique est limitée par le transfert de charge.

Ce pic est quasiment athermique avec des flux de chaleur échangés très faibles. Il se caractérise par de très faibles variations de signal transmis. Ces comportements thermiques et physiques sont d'autant plus remarquables que ce pic redox concentre une très grande partie de l'énergie électrique stockée par la batterie : environ un tiers de l'énergie stockée (25 Wh sur 75 Wh de la cellule complète).

La figure 79 donne l'évolution de la mesure acoustique. Les valeurs caractéristiques des tensions de pics acoustiques et électrochimiques de ce pic sont encore une fois consignées dans le Tableau 6, ces valeurs sont très proches, il existe donc une forte corrélation entre ce qui est mesuré en acoustique et en courant.

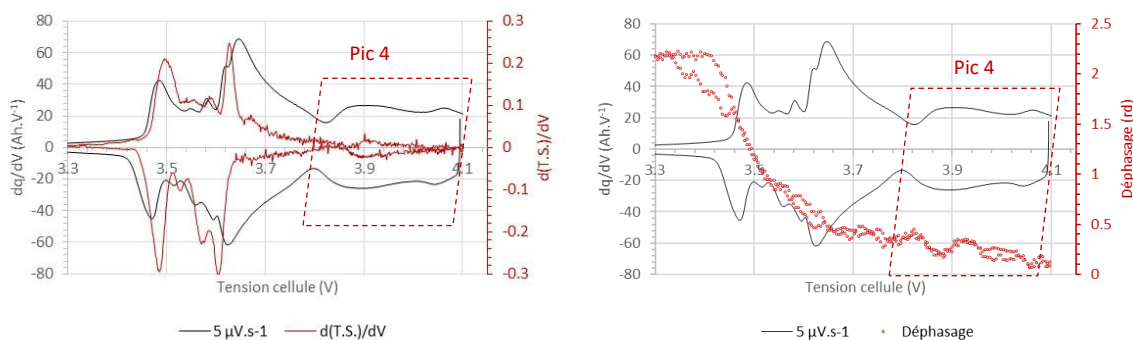


Figure 79 : positionnement du groupe de pics 4 sur les courbes de voltampérométrie cyclique enregistrées à $5 \mu\text{V.s}^{-1}$ et à 25°C et évolution du signal acoustique avec la tension de la cellule (à gauche) et du déphasage (à droite).

1.2.2.3. Conclusions sur l'influence du courant sur les mesures acoustiques

En résumé, nous avons pu constater que dans la gamme que nous avons étudiée, le régime de courant ou la vitesse de balayage n'ont pas d'influence notable sur les paramètres considérés par l'interrogation acoustique malgré des variations importantes de courant et de flux de chaleur échangé. Nous avons également pu mettre en avant la concomitance entre les événements qui marquent les courbes électrochimiques et celles du signal acoustique transmis. Nous avons cependant pu constater que les différents couples redox présentent des réponses acoustiques très différentes et il serait donc possible d'identifier chacun des couples redox mis en jeu à partir de leurs comportements à la fois électrochimiques et acoustiques.

1.2.3. Influence de la température

La propagation d'ondes acoustiques dans les cellules repose sur les variations de caractéristiques mécaniques des milieux. Étant donné que les propriétés mécaniques des matériaux dépendent de la température, il est important d'évaluer l'influence de ce paramètre sur les signaux acoustiques.

La Figure 80 présente les exemples de comportements électrochimiques, acoustiques et thermiques obtenus à trois températures différentes (10, 25 et 45 °C), au cours de mesures en voltampérométrie cyclique à $15 \mu\text{Vs}^{-1}$.

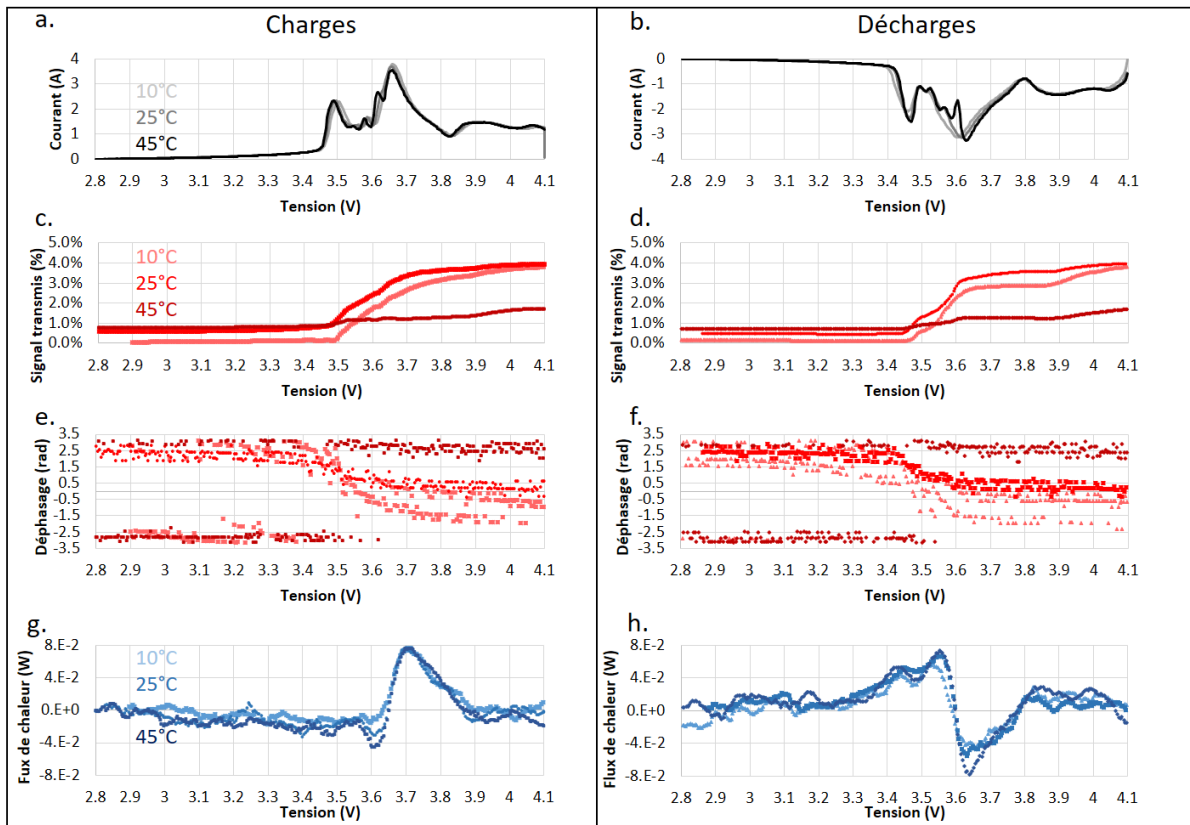


Figure 80 : Réponses mesurées pour la cellule NMC-graphite en voltampérométrie cyclique à $15 \mu\text{Vs}^{-1}$ et 10, 25 et 45 °C : courant a) en charge et b) en décharge, signal transmis c) en charge et d) en décharge, déphasage e) en charge et f) en décharge, flux de chaleur g) en charge et h) en décharge.

La température n'a qu'une influence minimale sur les courbes de courant mesurées au cours du balayage en potentiel en charge et en décharge. Il en est de même pour le flux de chaleur échangé par la cellule avec son environnement. En revanche, nous observons des différences importantes sur les paramètres acoustiques mesurés avec la température d'essai.

Si l'on considère le signal transmis, nous pouvons globalement noter deux zones. En dessous de 3,50 V, le signal acoustique transmis n'évolue pas avec la tension de cellule. Dans cette zone, la température a globalement peu d'influence sur le signal transmis mais celui-ci augmente légèrement. Au-dessus de 3,50 V, le signal acoustique transmis augmente plus fortement avant de se stabiliser au-delà de 3,80 V. Dans cette zone, la variation du signal transmis est fortement impactée par la température. À 45 °C, le signal acoustique transmis est beaucoup plus faible qu'aux autres températures.

Au niveau du déphasage, une importante variation est observée entre 3,40 et 3,70 V et cette variation se réduit lorsque la température augmente. Le déphasage acoustique que nous mesurons est un paramètre qui est lié au temps de vol du signal acoustique qui traverse la cellule, c'est-à-dire à la célérité du son dans les matériaux traversés. Une variation importante de ce paramètre peut être associée à une variation notable de la densité et/ou du module d'Young des matériaux transportant l'onde acoustique. Plus la température augmente plus les variations de ces grandeurs physiques avec la tension de la cellule seraient faibles.

La Figure 81 présente les dérivés en tension des signaux transmis lors de ces essais.

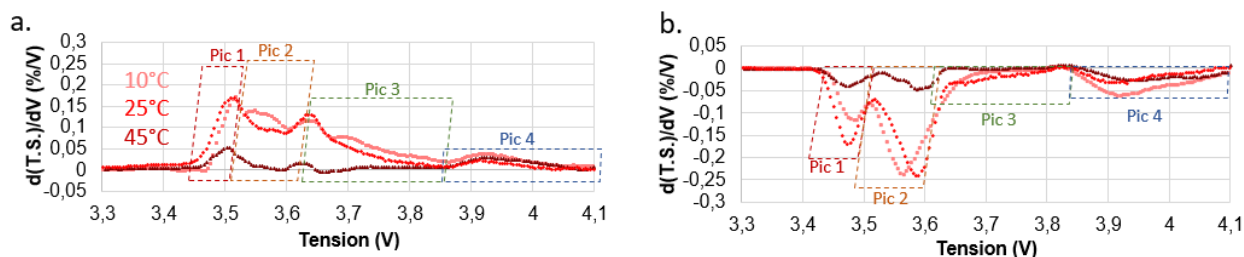


Figure 81 : Réponses mesurées pour la cellule NMC-graphite en voltampérométrie cyclique à $15 \mu\text{Vs}^{-1}$ et 10, 25 et $45 \text{ }^\circ\text{C}$: , $d(\text{T.S.})/dV$ a) en charge et b) en décharge

Les courbes de $d(\text{T.S.})/dV$ montrent que l'amplitude de ces pics tend à fortement diminuer avec l'augmentation de température. C'est vrai pour les différents groupes de pics que nous avons identifiés, excepté pour celui qui est compris entre 3,85 et 4,10 V, et que nous avons attribué aux couples redox correspondant à l'oxyde de manganèse qui semble moins sensible à la température. Les Tableau 7 et le Tableau 8 le montrent bien que les pics acoustiques et électriques 1 et 3 présentent une bonne coordination en tension lorsque la température varie.

Tableau 7 : Tensions de demi pic et distances inter pics pour le premier pic de la cellule NMC - graphite lors des mesures par voltampérométrie cyclique à $15 \mu\text{Vs}^{-1}$ à 10, 25 et $45 \text{ }^\circ\text{C}$

Température	Pic de courant		Pic acoustique	
	$E_{1/2}$	ΔE (mV)	$E_{1/2}$	ΔE (mV)
10 °C	3,48	23,2	3,50	16,2
25 °C	3,45	43,0	3,49	20,5
45 °C	3,48	11,4	3,49	16,4

Tableau 8 : Tensions de demi pic et distances inter pics pour le troisième pic de la cellule NMC - graphite lors des mesures par voltampérométrie cyclique à $15 \mu\text{Vs}^{-1}$ à 10, 25 et $45 \text{ }^\circ\text{C}$

Température	Pic de courant		Pic acoustique	
	$E_{1/2}$	ΔE (mV)	$E_{1/2}$	ΔE (mV)
10 °C	3,63	29,7	3,60	36,7
25 °C	3,61	47,4	3,61	26,9
45 °C	3,64	15,3	3,56	-40,6

Les essais réalisés à différentes températures ont montré que la corrélation entre les comportements électrochimiques et acoustiques est préservée dans toute la gamme de température étudiée. En revanche, l'amplitude des pics acoustiques tend à diminuer lorsque la température augmente. Il apparaît cependant que chaque groupe de pics présente un comportement particulier avec la température. Ramené à une valeur unitaire de charge, les groupes de pics 1 et 2, attribués aux différents degrés de lithiation du graphite présentent toujours la plus grande variation de signal acoustique. À l'opposé, le pic 4, attribué au couple redox de l'oxyde de manganèse présente une très faible variation et n'évolue pas avec la température.

La variation du déphasage en fonction de l'état de charge est également affectée par les changements de température. L'influence de la température se note tout particulièrement sur l'amplitude de la variation qui a lieu entre 3,40 V et 3,70 V, zone que l'on a attribuée aux pics 1 et 2 qui correspondent à la lithiation de l'électrode négative en graphite.

1.3. Conclusion relative aux essais sur la cellule NMC – Graphite

L'étude de la cellule NMC-graphite a montré des résultats très encourageants pour la technique d'interrogation acoustique que nous avons développée. Les variations que nous avons mesurées sont non négligeables, répétibles et nous avons pu les corréler avec des mécanismes qui ont lieu lors de la charge – décharge de la cellule.

Les principales variations de signal transmises ont lieu lors des pics de courant qui marquent les paliers de lithiation de l'électrode de graphite. Nous notons également une importante variation du déphasage dans cette plage de tension.

Le courant appliqué et la vitesse de balayage n'ont pas d'influence sur les variables que nous avons étudiées.

La température semble être un paramètre important dans la mesure par interrogation acoustique car nous avons pu constater une forte influence sur les résultats obtenus.

L'étude des cellules LMO-LTO et LiC permettra de consolider les résultats sur l'influence ou non des trois paramètres d'importance qui ressortent après l'étude de la cellule NMC – graphite : l'électrode de graphite, le courant ou la vitesse de balayage et la température.

2. Cas d'une cellule avec électrode négative LTO

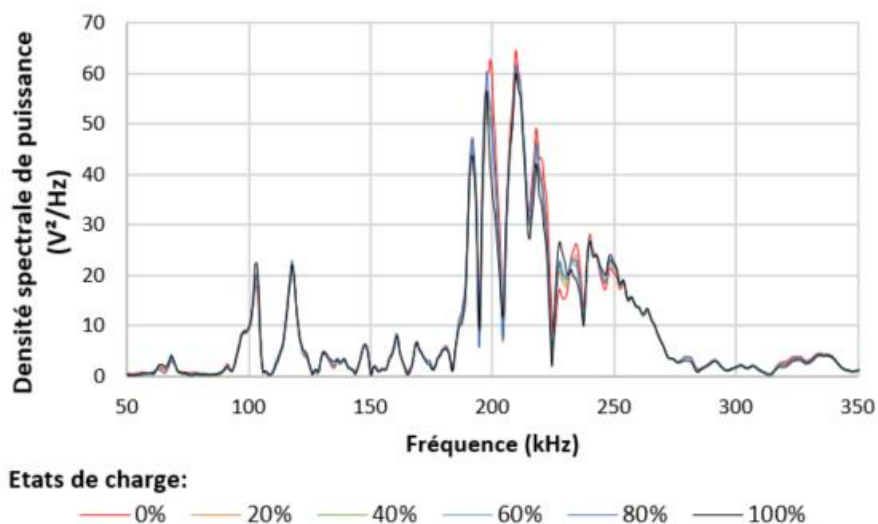
La seconde cellule qui a été instrumentée pour nos travaux est composée d'un oxyde métallique de LiMn_2O_4 (LMO) à l'électrode positive et d'un oxyde de titane $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) à l'électrode négative. Cette cellule est abrégée en « cellule LMO-LTO » dans la suite de ce chapitre. Nous avons choisi de comparer les comportements électrochimiques, acoustiques et thermique de ce type de cellule au cas précédent car le matériaux d'électrode négative présente une très faible variation de volume (0,2 %) au cours du processus de lithiation – délithiation contrairement à la cellule NMC-graphite[103–106].

Le potentiel du LTO face au lithium (1,55 V vs. Li^+/Li) est plus haut que celui du graphite (0,02 V vs. Li^+/Li), la différence de potentiel entre les électrodes de la cellule est donc nettement plus faible que pour le NMC – graphite. La gamme de tension de fonctionnement de la cellule est comprise entre 1,5 et 2,7 V. Il en résulte que la densité d'énergie par unité de masse de cette cellule est beaucoup plus faible que celle de la cellule NMC – Graphite (90 Wh.kg^{-1} pour la cellule LMO – LTO, contre 113 Wh.kg^{-1} pour la cellule NMC – Graphite).

2.1. Détermination de la fréquence du signal acoustique

Nous appliquons à nouveau la méthode de détermination de fréquence décrite dans le chapitre 3 – §1.2 pour des conditions de référence définies à 25 °C.

Le signal que nous avons choisi varie entre deux bornes, ici 50 à 350 kHz, d'une durée de 1 ms et d'une amplitude de 2 V crête à crête La Figure 82 présente l'évolution du spectre du signal transmis lorsque la cellule LMO-LTO est soumise aux balayages en fréquence à chaque palier d'état de charge.



L'amplitude de la densité spectrale de puissance évolue suivant l'état de charge mais l'évolution est moins prononcée que sur la cellule NMC-graphite. Il est toutefois possible de noter que le signal est

mieux transmis dans la plage de fréquence allant de 180 kHz à 280 kHz. La Figure 83 est un zoom de la densité spectrale de puissance acoustique reçue sur cette plage de fréquence.

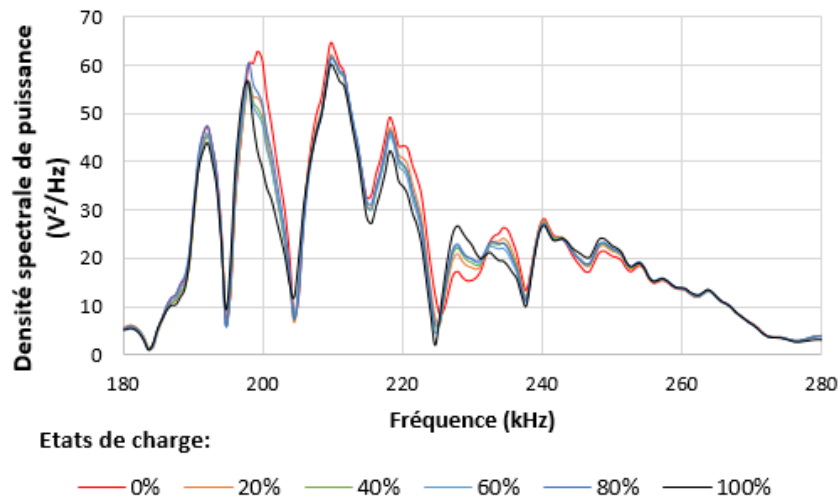


Figure 83 : Densités spectrales de puissance du signal reçu lors des balayages en fréquences entre 180 et 280 kHz et à différents états de charge de la cellule LMO-LTO à 25°C.

La densité spectrale de puissance présente des maximums locaux à 192, 197, 209 et 218 kHz, cette gamme de fréquence est particulièrement intéressante car nous pouvons observer des différences entre les états de charge. Pour ces fréquences, la puissance du signal est de forte amplitude (environ 50-60 V^2/Hz).

Entre 225 et 230 kHz le signal est mieux transmis à haut état de charge puis la tendance s'inverse entre 230 et 235 kHz avec un signal qui est mieux transmis à bas état de charge. Ce constat peut amener des discussions sur la pertinence d'un signal mono fréquentiel quand la signature acoustique globale, c'est à dire sur plusieurs domaines de fréquence, peut varier en fonction de l'état de charge.

De la même manière que pour les résultats obtenus sur la cellule NMC-Graphite, nous utilisons les deux indicateurs pour le choix de la fréquence : coefficient de corrélation entre densité spectrales de puissance acoustique et état de charge et écart moyen en fréquence. La Figure 84 présente les variations de ces deux indicateurs.

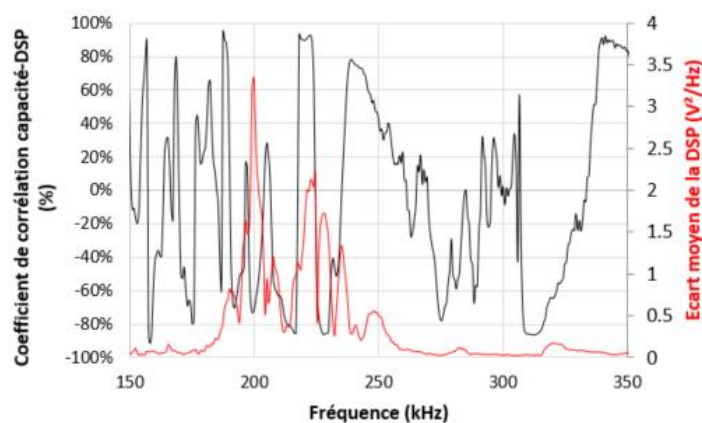


Figure 84 : Évolution de la corrélation entre la DSP et la capacité de la cellule et l'écart moyen des séries de données mesurées, en fonction de la fréquence pour la cellule LMO LTO à 25°C.

La courbe d'évolution du coefficient de corrélation entre capacité et densité spectrale de puissance en fonction de la fréquence présente des valeurs qui peuvent être successivement très élevées (>80 %) à certaines fréquences et inversement très négatives (<-80 %) à d'autres. Un maximum de corrélation est atteint vers 190 kHz avec un coefficient de corrélation supérieur à 90 %, mais nous pouvons également noter des valeurs de corrélation particulièrement élevés autour de 195 kHz, 205 kHz et de 220 kHz.

Le maximum d'écart moyen est observé à 200 kHz, d'autres maxima locaux sont observables entre 215 et 225 kHz ou entre 225 et 230 kHz.

Le choix de fréquence pour les essais qui seront réalisés sur la cellule LMO-LTO se porte donc finalement sur la fréquence de 220 kHz qui présente un bon compromis entre de bonnes valeurs de corrélation et d'écart moyen.

2.2. Évolution du signal acoustique au cours de cyclage

Dans ce qui suit, la cellule LMO-LTO est étudiée en fonctionnement en faisant varier les conditions expérimentales. Ces résultats seront comparés avec ceux de la cellule NMC-Graphite. En effet, la principale différence entre ces deux cellules qui sont toutes les deux composées d'un oxyde métallique à l'électrode positive (ou mélange d'oxydes métalliques), possèdent des électrodes négatives aux propriétés physiques et électrochimiques très différentes. Les résultats de nos essais doivent permettre de donner des pistes de réflexions quant à l'influence de l'électrode négative sur les propriétés acoustiques des batteries.

Nous avons défini précédemment la fréquence de 220 kHz du signal qui servira à sonder la cellule avec toujours une amplitude de 2 V crête à crête et une durée de 1 ms.

2.2.1. Évolution de la tension, et des paramètres acoustiques avec l'état de charge

La cellule LMO-LTO est à son tour soumise à des cyclages galvanostatiques lents de 1 et 2 A, ce qui correspond respectivement à des régimes d'environ C/20 et C/10, à 25 °C, alors que ce type de cellule est conçue pour pouvoir cycliser à des régimes très élevés pouvant aller jusqu'à 8 C (160 A en continu). La cellule est également testée en voltampérométrie cyclique à 5, 10 et 15 μVs^{-1} . Pour l'étude en température la cellule est également soumise à des cyclages à 10, 25 et 45 °C.

2.2.1.1. Identification des pics redox, utilisation de la représentation en capacité incrémentale

La Figure 85 présente les courbes de tension et de capacité incrémentale en fonction de l'état de charge obtenu au cours d'un cycle de charge/décharge à 1 A. L'évolution du signal transmis et du déphasage est également tracée en fonction de l'état de charge.

Les courbes de capacité incrémentale en charge et décharge sont très différentes de celles de la batterie NMC-Graphite, avec essentiellement 2 groupes de pics : un groupe composé de 2 pics proches, à faible état de charge (entre 5 et 55 % d'état de charge) d'un côté, et un pic bien identifié, entre 55 et 80 % d'état de charge de l'autre.

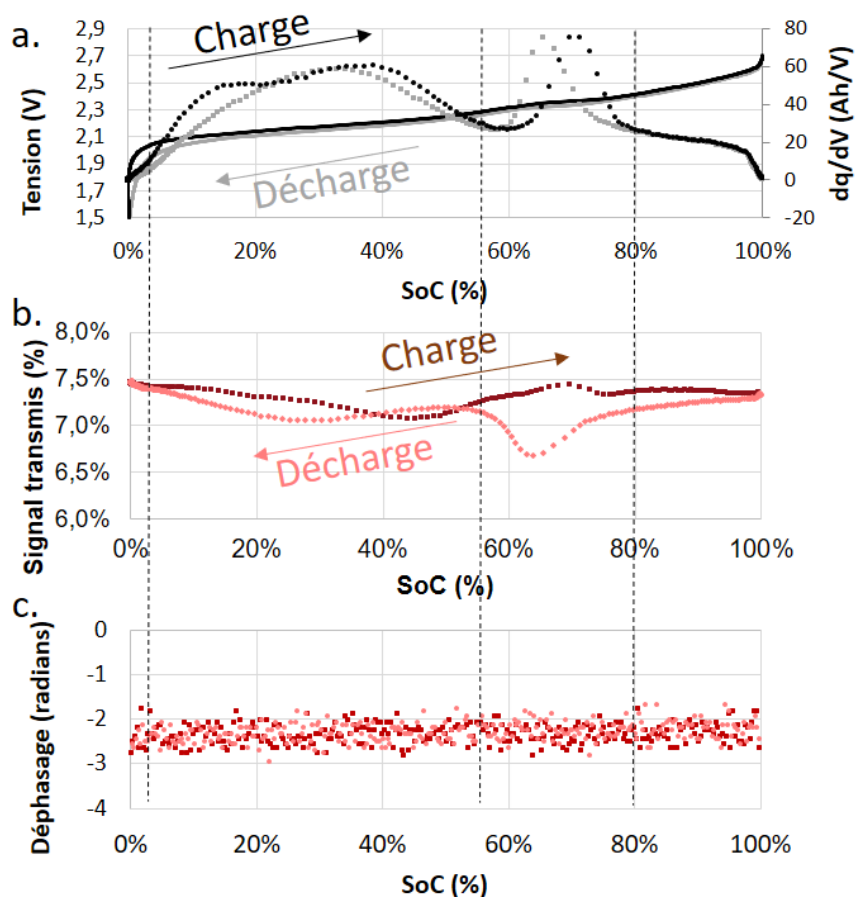


Figure 85 : Évolution de la tension, de la capacité incrémentale et des signaux acoustiques de la cellule LMO-LTO lors d'une charge-décharge à 1 A et 25 °C.

Contrairement à la batterie NMC-Graphite, le signal transmis évolue relativement peu avec l'état de charge (variation de signal transmis <1 % pour la cellule LMO-LTO alors que la cellule NMC-Graphite variait de près de 4 % sur un cycle). Le signal transmis est toutefois significativement plus élevé que pour la batterie NMC-Graphite (centré autour de 7.2 % à 25°C pour la cellule LMO-LTO contre 2.5 % pour la cellule NMC-Graphite). Nous constatons que des phénomènes d'hystérèse entre charge et décharge sont observés aux états de charge correspondant aux deux groupes de pics notés sur les courbes de capacité incrémentale. Enfin, nous ne constatons pas de variation notable du déphasage avec l'état de charge.

- ❶ La plage d'état de charge comprise entre 5 % et 55 % d'état de charge pourrait être attribuée à l'insertion/désinsertion du lithium dans l'oxyde métallique LiMn_2O_4 de l'électrode positive qui est caractérisée par deux étapes marquées par deux plateaux de tension [96,107]. Les évolutions de l'amplitude du signal transmis avec l'état de charge (en charge et en décharge) ne sont pas strictement confondues. Un phénomène d'hystérèse un peu complexe est visible dans cette plage d'état de charge.
- ❷ Le second pic, plus fin, situé entre 55 et 80 % d'état de charge pourrait bien correspondre à ce qui est retranscrit dans la littérature [108,109] pour l'électrode négative de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, mais cela sera étudié plus en détails sur les courbes de voltampérométrie cyclique. Sur le signal acoustique, un phénomène

d'hystérèse important est observé dans cette gamme d'état de charge entre la charge et la décharge de la batterie.

2.2.1.2. Identification des pics redox, mesures par voltampérométrie cyclique

La Figure 86 présente un exemple de courbe de voltampérométrie enregistrée sur la cellule LMO-LTO à 25 °C et à une vitesse de balayage de 15 μVs^{-1} .

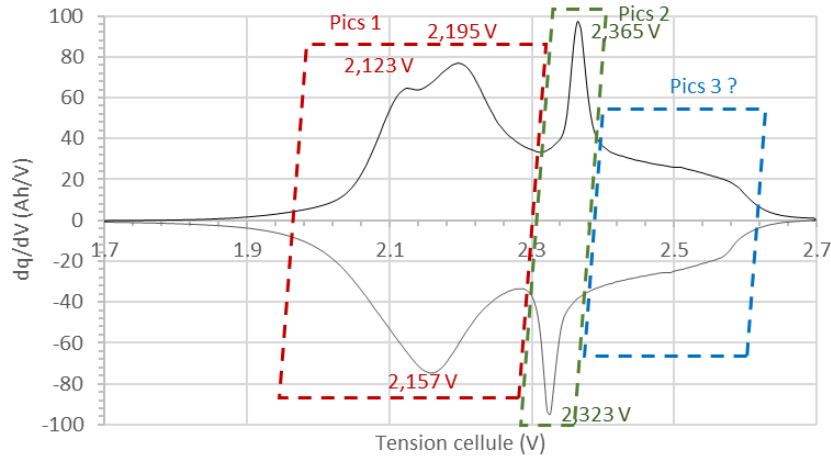


Figure 86 : courbe de voltampérométrie cyclique enregistrée sur la cellule LMO-LTO à 25°C et normalisée avec la vitesse de balayage.

Deux groupes de pics sont très bien identifiés. Toutefois, la voltampérométrie cyclique permet d'identifier une zone entre 2,40 et 2,60 V qui ne présente pas de pics redox précis mais pour laquelle une importante quantité de charges est échangée.

La Figure 87 donne les résultats obtenus en voltampérométrie et en dérivé du signal transmis sur la cellule LMO-LTO à 25 °C et à une vitesse de balayage de 15 μVs^{-1} .

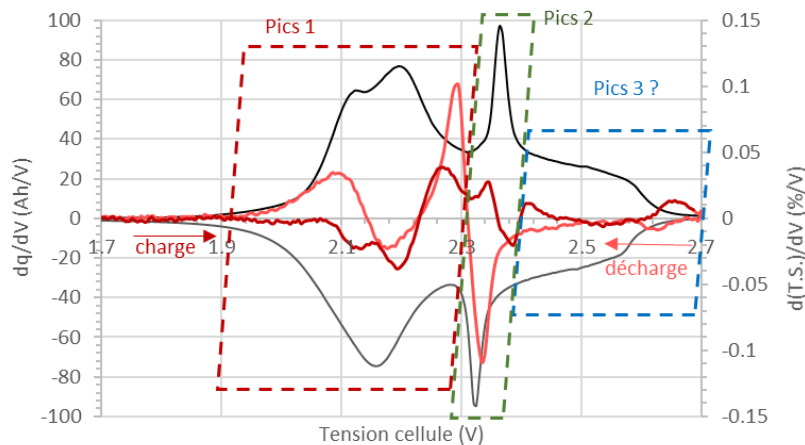


Figure 87 : évolution du courant normalisé (en niveau de gris) et dérivée du signal acoustique transmis (en niveau de rouge) en fonction de la tension sur la cellule LMO-LTO lors d'une voltampérométrie cyclique à 25 °C et 15 μVs^{-1} .

La courbe de la dérivée du signal transmis est plus complexe que celle obtenue pour la cellule NMC – Graphite, montrant ainsi la sensibilité de l’interrogation acoustique aux matériaux de batterie.

Le groupe de pics 1 est visiblement constitué de plusieurs pics redox qui se confondent. Dans le sens de la charge, les pics de courant apparaissant à 2,123 et 2,195 V (donc séparés de 72 mV) s’accompagnent de deux pics acoustiques négatifs bien corrélés en tension.

La Figure 88 donne les résultats obtenus en charge (à droite) et en décharge (à gauche) en voltampérométrie et en dérivé du signal transmis sur la cellule LMO-LTO à 25 °C et à une vitesse de balayage de 15 μVs^{-1} .

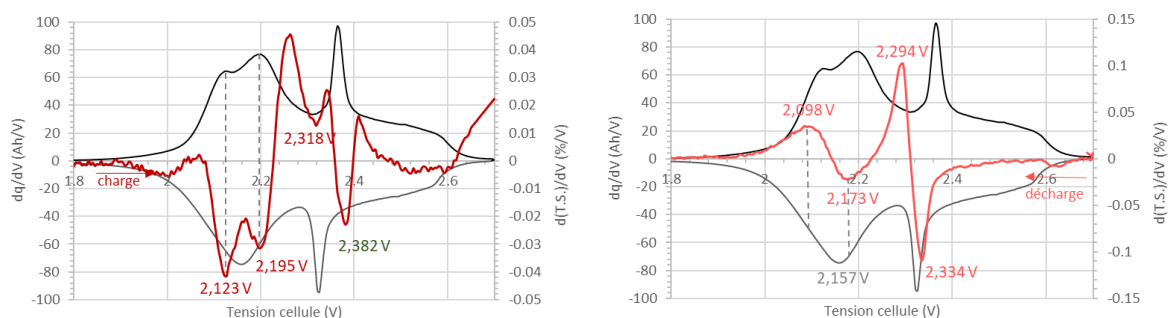


Figure 88 : évolution du courant normalisé et de la dérivée du signal acoustique transmis en fonction de la tension sur la cellule LMO-LTO lors d’une voltampérométrie cyclique à 25 °C et 15 μVs^{-1} . A gauche est représentée la charge et à droite la décharge.

En revanche, dans le sens de la décharge, les pics de courants sont confondus et un seul maximum de courant négatif est observable à 2,157 V. Ce pic de courant s’accompagne lui aussi d’un pic acoustique négatif à 2,173 V, mais immédiatement suivi par un pic positif à 2,098 V. Ces deux pics sont séparés de 75 mV, soit une valeur très proche de l’écart entre les deux pics observés au cours de la charge. Nous sommes cependant assez loin de l’écart couramment observé sur le double pic redox attribués à l’insertion /extraction des ions lithium dans la structure spinelle tétraédrique de l’oxyde de manganèse LiMn_2O_4 qui est de l’ordre de 130 mV.

Si l’on considérait un écart de 130 mV par rapport à la tension du pic redox le plus évident en charge (positionné à 2,195 V), nous devrions éventuellement trouver un pic à 2,315 V. Ce n’est pas le cas sur la courbe de courant enregistré, mais un pic acoustique négatif est observé à 2,318 mV. Pour la décharge, un écart de 130 mV par rapport au pic à 2,17 mV se situerait autour de 2,300 V, zone pour laquelle la dérivée du signal acoustique passe d’une importante valeur négative (à 2,334 V) à une importante valeur positive (à 2,294 V).

Le second groupe de pics électrochimiques se situe entre 2,3 et 2,4 V (voir Figure 89) avec une valeur moyenne de 2,344 V et un écart de 42 mV entre les pics.

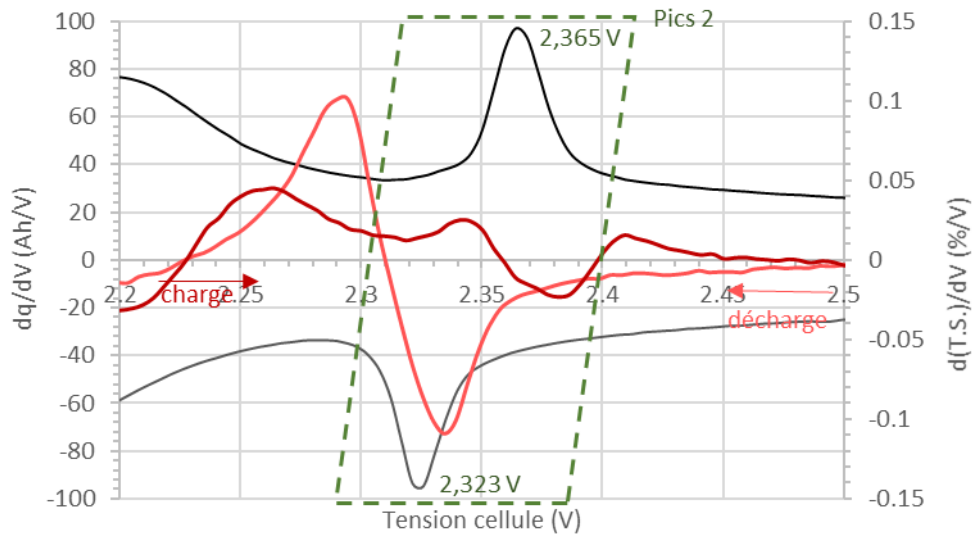


Figure 89 : évolution du courant normalisé et dérivée du signal acoustique transmis en fonction de la tension sur la cellule LMO-LTO lors d'une voltampérométrie cyclique à 25 °C et $15 \mu\text{Vs}^{-1}$.

En charge, la dérivée du signal acoustique diminue dès le début du pic électrochimique pour se stabiliser à la fin de ce même pic, mais il semble y avoir deux contributions distinctes à 2,365 et 2,385 V. En décharge, la dérivée du signal acoustique commence par une diminution forte, suivie par une augmentation toute aussi forte. Ce comportement est très complexe et nous manquons d'informations pour l'interpréter plus avant.

La fenêtre de tension comprise entre 2.4 V et 2.7 V (Cf. Figure 90) ne semble pas avoir une influence importante sur les signaux acoustiques malgré le fait que cette zone concentre une quantité importante de capacité stockée par la batterie (6 Ah sur 20 Ah soit environ 30 %)

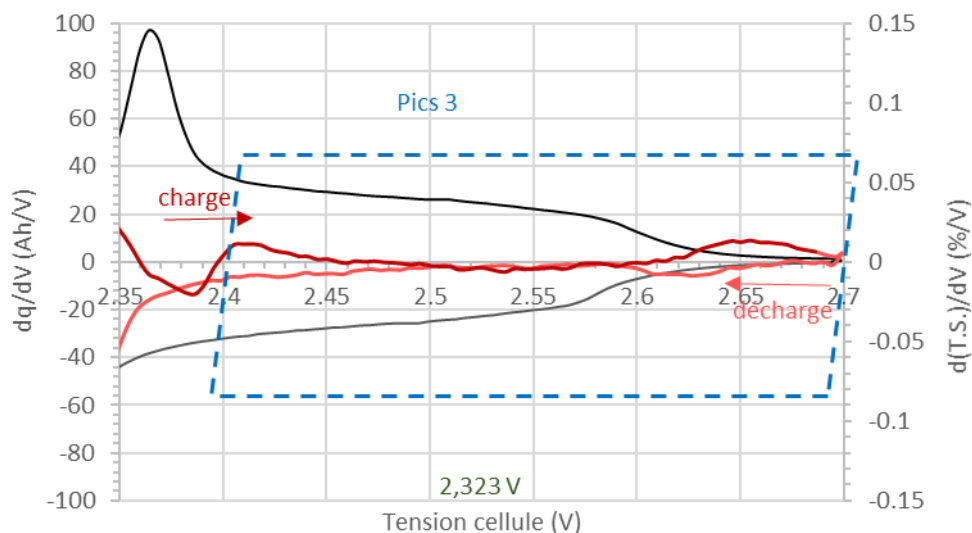


Figure 90 : évolution du courant normalisé et dérivée du signal acoustique transmis en fonction de la tension sur la cellule LMO-LTO lors d'une voltampérométrie cyclique à 25 °C et $15 \mu\text{Vs}^{-1}$.

D'un point de vue général, les variations du signal acoustique transmis au cours du cyclage sont assez bien corrélées avec les couples redox identifiés mais les variations sont nettement plus faibles, et également plus complexes que pour la batterie NMC – Graphite. Nous pouvons émettre l'hypothèse que les propriétés physiques des matériaux de l'électrode négative de LTO sont à l'origine des faibles variations notables en acoustiques. Il semble ainsi que chaque modification induite par des mécanismes d'insertion / extraction soit suivie d'un contre effet compensant ces changements.

2.2.2. Influence du courant sur les mesures acoustiques

L'électrode négative de la cellule LMO-LTO est connue pour présenter beaucoup moins de variations macroscopiques (gonflement) et microscopiques (contraintes dans la matière) que les électrodes positives d'autres oxydes métalliques et, surtout, que l'électrode négative de graphite. Lorsque les batteries sont soumises à de plus fortes intensité de courants de charge ou de décharge, les contraintes mécaniques et thermiques peuvent augmenter dans les matériaux d'électrodes. Nous avons donc soumis la cellule à différentes vitesses de balayage pour évaluer son influence sur l'évolution du signal acoustique transmis au cours du cyclage. Les résultats obtenus à trois vitesses de balayages 5, 10 et 15 μVs^{-1} sont représentées sur les Figure 91 en courant, en signal transmis, en déphasage et en flux de chaleur.

La figure suivante présente les évolutions des paramètres électrochimiques, acoustiques et thermiques.

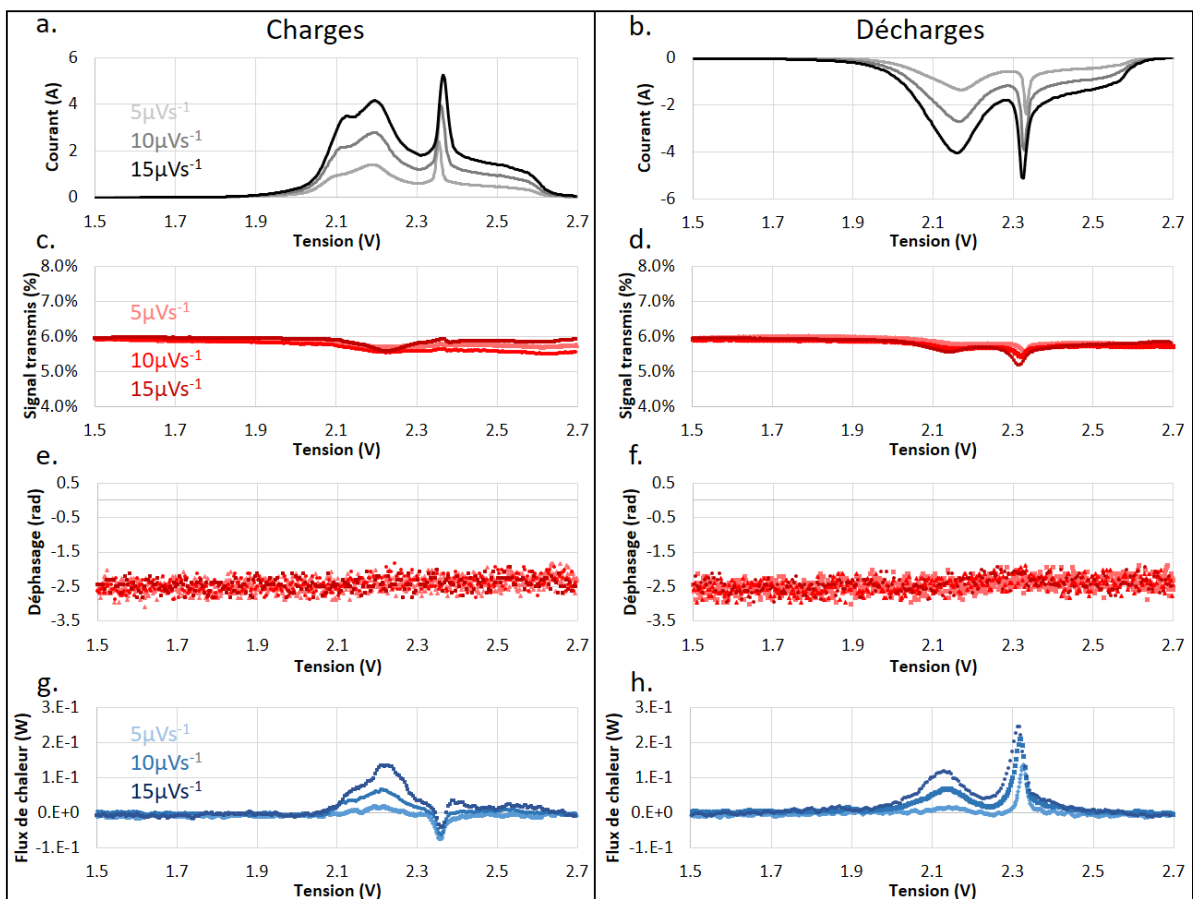


Figure 91 : Réponses mesurées pour la cellule LMO-LTO en voltampérométrie cyclique à 5, 10 et 15 μVs^{-1} et à 25 °C : en courant (a et b), en signal transmis (c et d), en déphasage (e et f) et en flux de chaleur (g et h).

Si le courant traversant la cellule et le flux de chaleur présentent des évolutions importantes avec la vitesse de balayage en tension, celle de l'amplitude du signal transmis est très faible. Pour le déphasage, il n'est pas possible d'identifier la moindre différence. La Figure 92 présente le courant, la dérivée du signal acoustique transmis et le flux de chaleur normalisé avec la vitesse de balayage.

Il est possible de noter un léger décalage en tension du pic du LTO (vers 2,35 V) qui tend à augmenter son écart inter pic lorsque la vitesse de balayage augmente.

La Figure 92 donne l'allure des courbes normalisées en tension du courant, de la dérivé du signal transmis et du flux de chaleur aux trois vitesses de balayage à 25 °C.

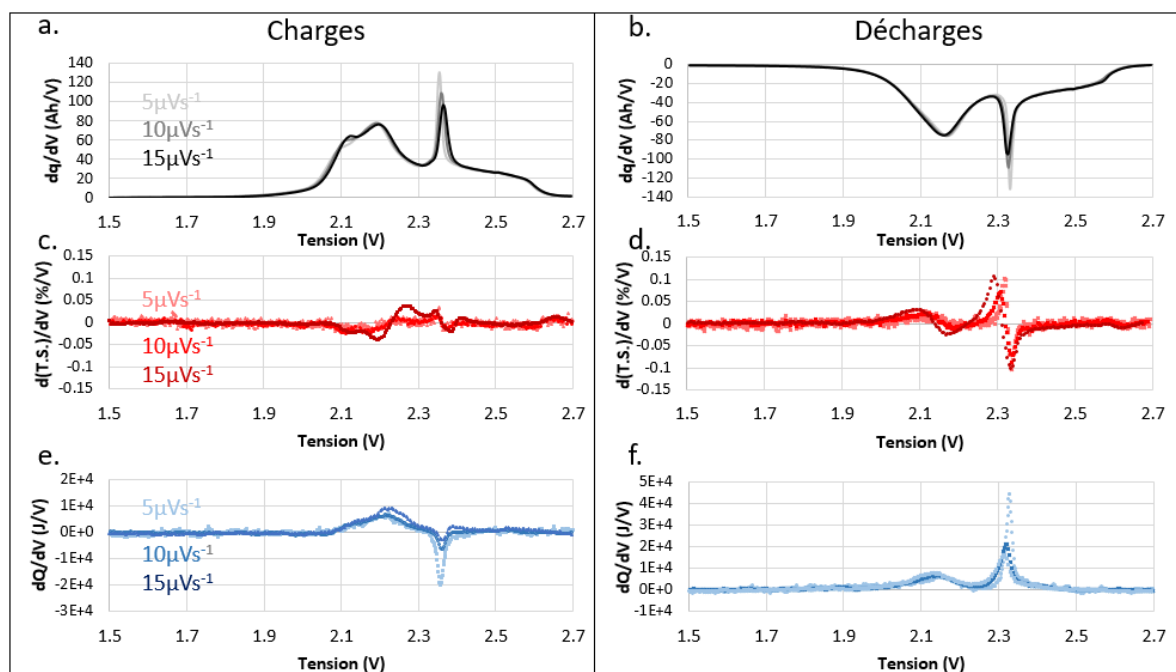


Figure 92 : Réponses mesurées pour la cellule LMO-LTO en voltampérométrie cyclique à 5, 10 et 15 $\mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ et à 25 °C : en courant normalisé (a et b), en dérivée du signal transmis normalisée (c et d) et en flux de chaleur normalisé (e et f).

Tout comme pour la cellule NMC-Graphite, après normalisation en fonction de la vitesse de balayage, les courbes de courant et de flux de chaleur sont superposées : l'ensemble des pics évolue linéairement avec la vitesse de balayage. Nous nous trouvons donc également dans des conditions expérimentales pour lesquelles la cinétique des processus est limitée par le transfert de charge.

Les flux de chaleur normalisés sont également superposés, excepté pour la vitesse de 5 $\mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ pour laquelle nous sommes proches de la limite de sensibilité du capteur. Le flux de chaleur échangé par la cellule LMO-LTO sur la plage de tension correspondant au groupe de pics 1, entre 1,9 et 2,3 V est systématiquement positif, au cours de la charge comme pendant la décharge. Le flux de chaleur échangé par la cellule avec son environnement peut donc être essentiellement associé à des échanges de chaleur irréversibles tels que ceux produits par effet Joule. En revanche, sur la plage de tension correspondante au groupe de pics 2 (2,3 à 2,4 V), le flux de chaleur est négatif en charge et positif en décharge. Dans ce cas, une composante réversible liée aux réactions chimiques devient prépondérante devant la composante irréversible. Enfin, pour le groupe de pics 3, compris entre 2,4 et 2,7 V, le flux de chaleur échangé est quasiment nul, à la fois en charge et en décharge.

La Figure 93 permet de mieux visualiser les résultats obtenus en dérivé en tension du signal transmis lors des essais à trois vitesses de balayage.

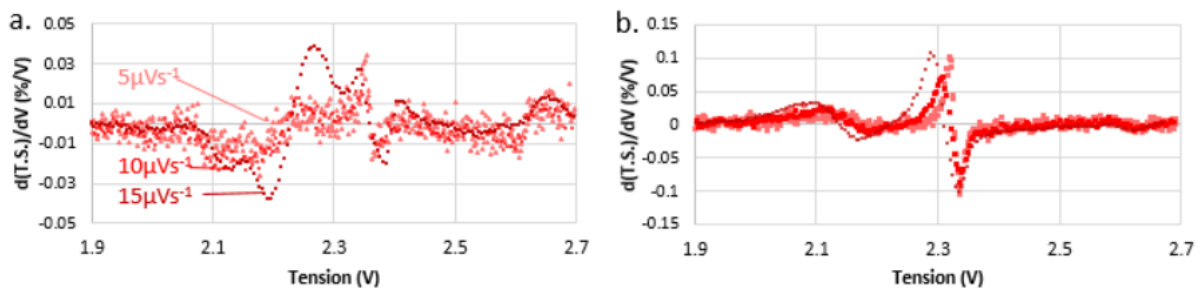


Figure 93 : Variation de la dérivée en tension du signal transmis ($d(T.S.)/dV$) pour la cellule LMO-LTO en voltampérométrie cyclique à 5, 10 et $15 \mu\text{Vs}^{-1}$ et à 25°C . a. charge et b. décharge

Au niveau de la dérivée en tension du signal transmis, en charge à $15 \mu\text{Vs}^{-1}$ nous pouvons noter que l'allure reste sensiblement la même mais que l'amplitude de la variation est légèrement plus élevée qu'aux deux autres vitesses de balayage. En décharge nous notons qu'il est possible de visualiser le décalage en tension que nous observons sur le pic du LTO.

Pour conclure sur l'influence du courant et de la vitesse de balayage sur les mesures acoustiques, nous pouvons dire que ces paramètres n'ont pas montré d'influence notable sur les variables mesurées.

2.2.3. Influence de la température

Nous avons effectué des essais à trois températures différentes sur la cellule LMO-LTO à 10, 25 et 45 °C. La Figure 94 résume les résultats obtenus lors des mesures en voltampérométrie cyclique à ces trois températures et à $15 \mu\text{Vs}^{-1}$.

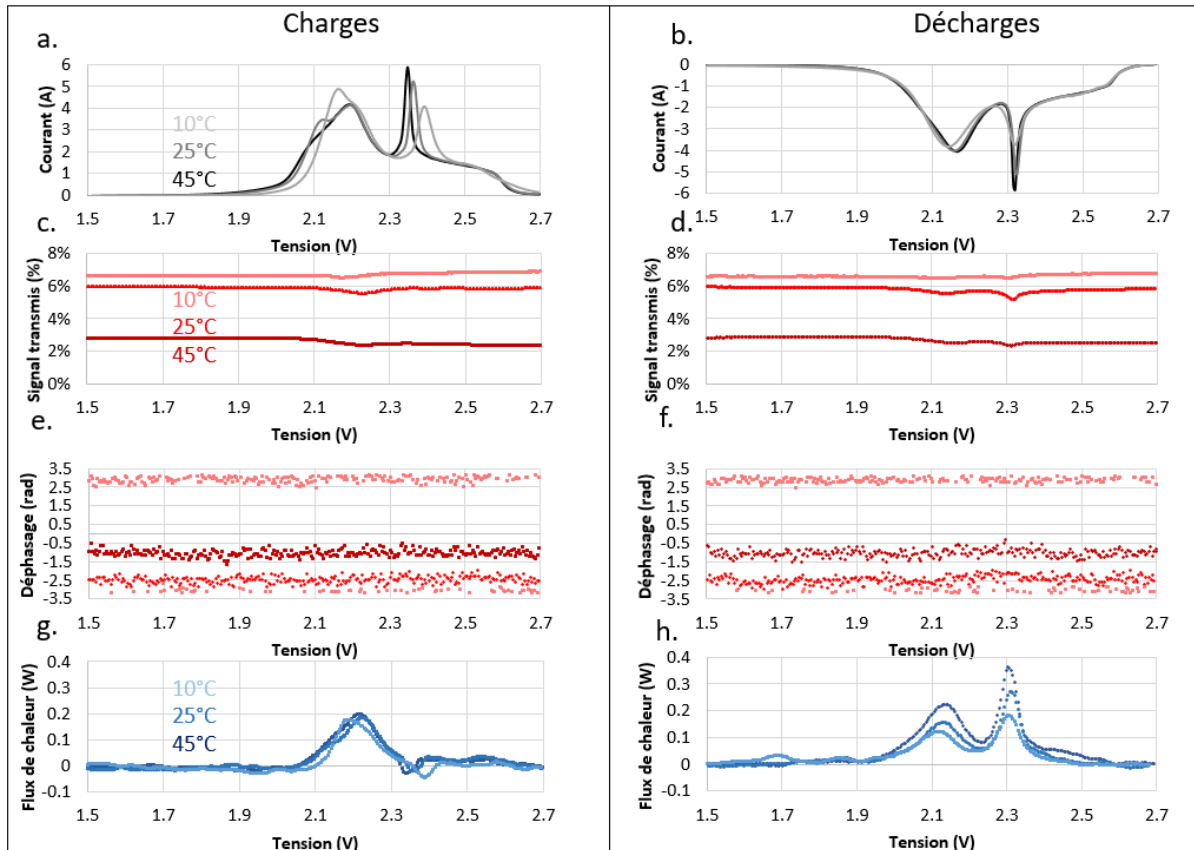


Figure 94: Réponses mesurées pour la cellule LMO-LTO en voltampérométrie cyclique à $15 \mu\text{Vs}^{-1}$ et à 10, 25 et 45 °C en : courant normalisé a) en charge et b) en décharge, en flux de chaleur c) en charge et d) en décharge, en signal transmis e) en charge et f) en décharge et en déphasage g) en charge et h) en décharge.

La température a une légère influence sur le courant qui traverse la cellule. Cette différence est essentiellement visible au cours de la charge avec un déplacement des groupes de pics 1 et 2 vers des tensions plus faibles et une légère augmentation du courant lorsque la température augmente. Ce phénomène est nettement visible sur le groupe de pics 2 avec une diminution de la position du maximum du pic de l'ordre de $1,5 \text{ mV.K}^{-1}$ et une augmentation de son amplitude de $1 \text{ Ah.V}^{-1}.\text{K}^{-1}$. En revanche, en décharge, on ne voit pas d'influence notable de la température sur les trois groupes de pics. Ce comportement différent en charge et en décharge tend à montrer que les mécanismes mis en jeu au cours de la charge et de la décharge ne sont pas forcément identiques ou parfaitement réversibles.

Au niveau des flux de chaleurs, nous pouvons constater des décalages en tension des pics similaires à ceux observés sur le courant pendant la charge. À la décharge, le flux de chaleur de chaleur mesuré

augmente sensiblement avec la température alors que ce n'était pas le cas à la charge. Ceci peut être une conséquence de la combinaison des contributions réversibles et irréversibles de la chaleur échangée : lorsque la température de la cellule augmente, sa résistance interne diminue n suivant une loi d'Arrhenius et la contribution irréversible générée par effets Joule (RI^2) s'en trouve réduite. En charge, cette diminution est compensée par la chaleur réversible liée aux réactions chimiques

De la même manière que ce que nous observons sur le cellule NMC-graphite, l'amplitude des signaux acoustiques transmis subit une forte influence de la température. Le déphasage subit lui aussi une variation significative, tout en restant insensible à l'état de charge.

2.3. Conclusion relative aux essais sur la cellule LMO - LTO

Pour conclure cette étude de l'influence de la température ambiante sur les signaux acoustiques mesurés sur la cellule LMO – LTO, il est intéressant de constater que le déphasage s'échelonne de manière similaire à ce que nous avons constaté sur la cellule NMC-G à haut état de charge (lorsque l'électrode négative en graphite est fortement lithiée). Nous ne notons pas d'influence notable de la vitesse de balayage sur l'amplitude du signal transmis ou sur le déphasage. La température est un paramètre qui a une influence importante sur le signal transmis et sur le déphasage, de la même manière que ce que nous observons sur la cellule NMC-graphite.

3. Cas d'une cellule avec électrode positive en carbone

La dernière cellule étudiée avec la méthodologie proposée pendant ces travaux est une cellule de type « Lithium-ion capacitor » (LIC). Nous rappelons que son électrode négative est composée de graphite et que son électrode positive est à base de carbone activé de grande surface spécifique [110]. Ces systèmes se présentent comme des systèmes hybrides entre une batterie (insertion des ions lithium dans les plans graphitiques à l'électrode négative) et une supercapacité (adsorption des ions lithium à la surface du carbone à haute surface spécifique à l'électrode positive). Pour notre étude, elles présentent l'intérêt de ne pas contenir d'oxyde métallique à l'électrode positive, ce qui nous permet de comparer les résultats obtenus avec les résultats de la cellule NMC-Graphite.

3.1. Détermination de la fréquence du signal acoustique

Les caractéristiques géométriques de cette cellule sont proches des précédentes (cellule prismatique). Avec le même montage expérimental pour l'étude acoustique, nous avons effectué les essais préliminaires pour déterminer les gammes de fréquence d'intérêt. Les densités spectrales de puissance enregistrées à différents états de charge et à 25 °C sont proposées sur la Figure 95.

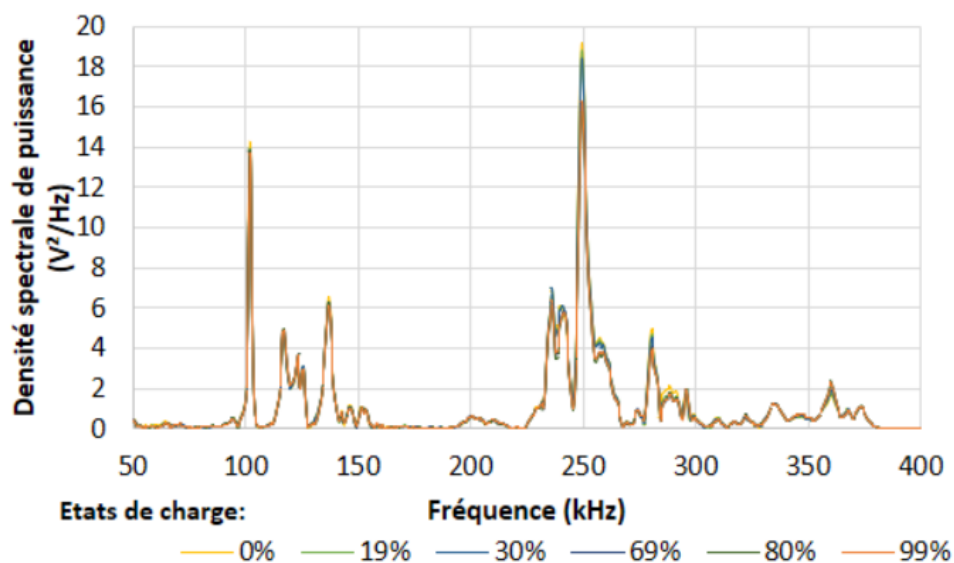


Figure 95 : Densités spectrales de puissance du signal transmis lors des balayages en fréquences et à différents états de charge de la cellule LiC à 25°C

Les spectres de puissance acoustique restent proches lorsque l'on fait varier l'état de charge mais nous pouvons identifier deux gammes de fréquence où le signal présente des variations significatives : entre 100 et 150 kHz et entre 230 et 300 kHz.

La Figure 96 présente les courbes de spectres de puissance acoustiques obtenus entre 230 et 300 kHz.

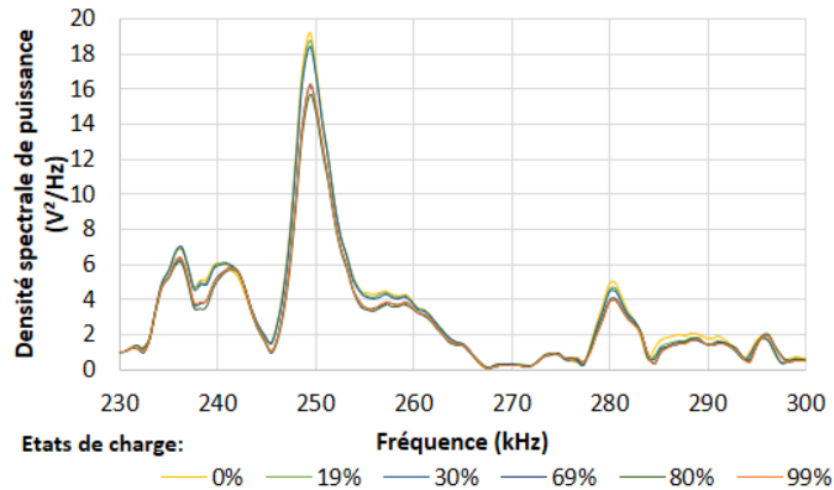


Figure 96 : Zoom sur la gamme de fréquence 230-300 kHz des densités spectrales de puissance du signal transmis lors des balayages en fréquences et à différents états de charge de la cellule LiC à 25°C

Cette gamme de fréquence présente des caractéristiques intéressantes pour un signal sonde d'interrogation acoustique, notamment autour de 250 kHz, car la densité de puissance y est élevée et nous pouvons observer des variations significatives avec l'état de charge de la cellule.

De la même manière que pour les résultats obtenus sur les cellules précédentes, nous décidons d'utiliser les indicateurs qui doivent nous permettre de sélectionner une fréquence selon les critères que nous avons défini : corrélation entre DSP et capacité et variation d'amplitude. La Figure 97 présente la variation de ces deux indicateurs.

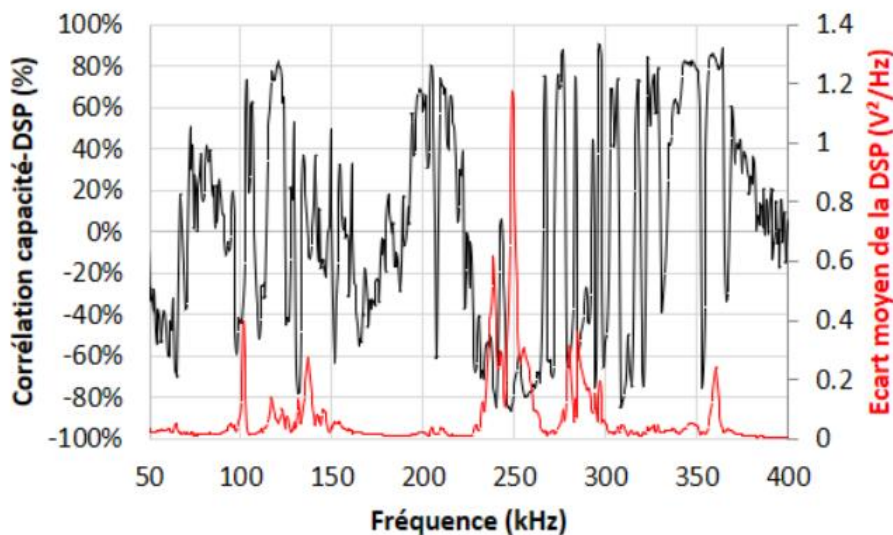


Figure 97 : Évolution de la corrélation entre la DSP et la capacité de la cellule et l'écart moyen des séries de données mesurées, en fonction de la fréquence pour la cellule LiC à 25°C.

Nous pouvons remarquer que le coefficient de corrélation présente des valeurs maximales et minimales assez fortes (autour de 80% en valeurs absolues). Les valeurs obtenues sur l'écart moyen des séries de la densité spectrale de puissance sont faibles comparées à celles obtenues pour la cellule NMC - Graphite et légèrement plus faibles que celles obtenues pour la cellule LMO-LTO. Le maximum d'écart moyen de la densité spectrale de puissance est obtenu à 248 kHz. À cette fréquence, à la

différence des résultats exploités sur les cellules NMC - Graphite et LMO – LTO, la corrélation est négative (environ -80 %)

3.2. Évolution du signal acoustique au cours de cyclage

L'étude de la cellule LiC repose sur le même type de protocole que précédemment mais avec un signal acoustique sonde de fréquence 248 kHz, d'amplitude 2 V crête à crête et d'une durée de 1 ms. Seront ainsi présentés successivement, les résultats de cyclage à 1 A et des courbes de voltampérométrie cyclique aux trois vitesses de balayage (50, 200 et 400 μVs^{-1}) et trois températures (10, 25 et 45 °C) de la même manière que précédemment.

3.2.1. Influence de l'état de charge sur les mesures acoustiques.

La Figure 98 montre l'évolution de la tension et des deux paramètres acoustiques (signal transmis et déphasage) en fonction de l'état de charge durant un cyclage à courant constant de 1 A à 25 °C.

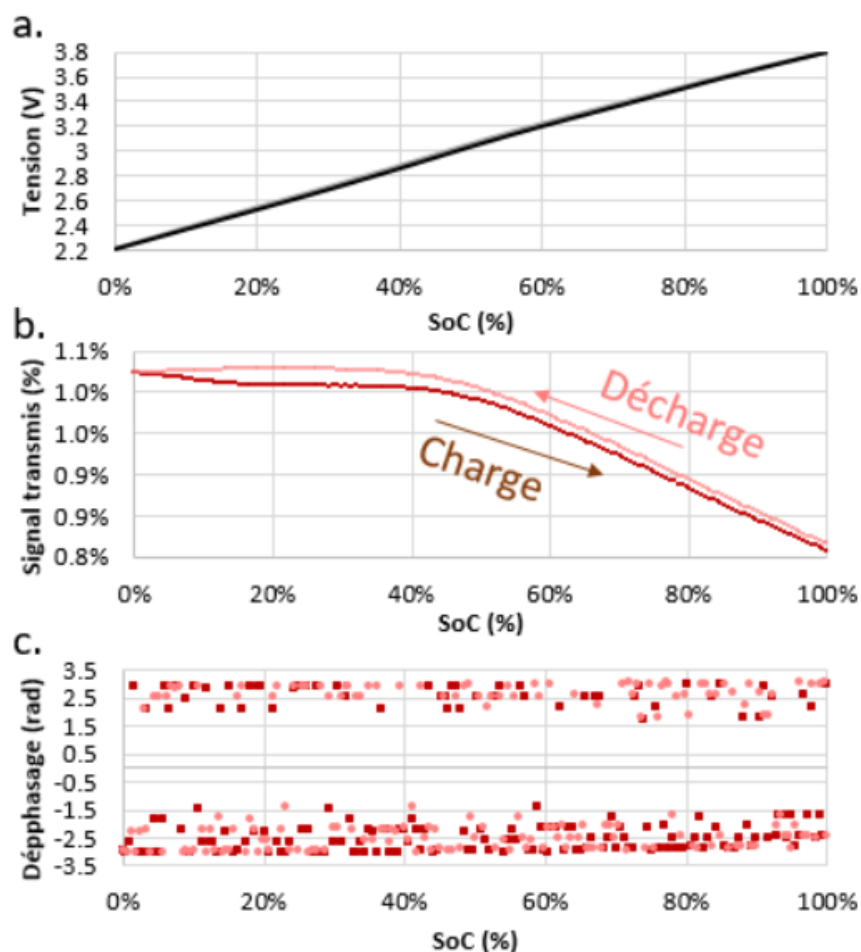


Figure 98 : Évolution de la tension (a.), du signal transmis (b.) et du déphasage (c.) en fonction de l'état de charge pour la cellule LiC lors d'une charge-décharge à 1 A et 25 °C.

Les courbes d'évolution de la tension en charge et en décharge sont superposées. La tension de cellule augmente de manière quasiment linéaire avec l'état de charge, ce qui est le comportement typique d'une super capacité. Les propriétés électrochimiques de cette cellule seront donc principalement dictées par l'électrode positive.

L'amplitude du signal transmis à 248 kHz est à peu près stable entre 0 et 45 % d'état de charge puis diminue linéairement avec l'état de charge au-delà de 50 %. L'évolution de l'amplitude du signal acoustique est la même en charge qu'en décharge, excepté un léger phénomène d'hystérèse qui peut être observé aux états de charge inférieurs à 50 %.

Le déphasage observé peut être considéré comme indépendant de l'état de charge avec une valeur de plus ou moins π radians.

Compte tenu des spécificités de cette cellule, les mesures par voltampérométrie cyclique ont été réalisées à une vitesse de balayage beaucoup plus élevée que les précédentes. La Figure 99 illustre l'évolution du courant qui la traverse en fonction de la tension de cellule à une vitesse de balayage en tension de $200 \mu\text{Vs}^{-1}$ et à 25°C .

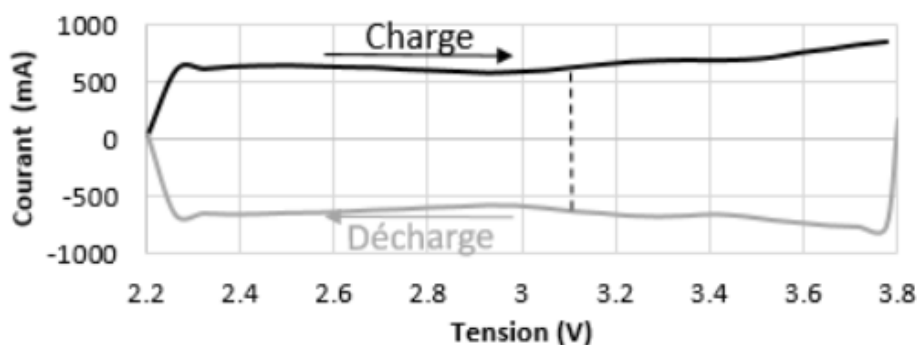


Figure 99 : Évolution du courant de la cellule LiC lors d'une voltampérométrie cyclique à $200 \mu\text{Vs}^{-1}$ à 25°C

La courbe de voltampérométrie cyclique s'approche de la forme caractéristique des phénomènes capacitifs avec un courant quasiment constant, positif en charge, et négatif en décharge. Nous observons cependant une forme « en papillon », avec un rétrécissement de l'écart entre les courbes de courant en charge et en décharge vers 3,05 V.

Ceci nous permet de distinguer deux zones distinctes : entre 2,20 et 3,05 V d'un côté, et entre 3,05 et 3,80 V de l'autre.

La figure suivante montre l'évolution de l'amplitude du signal acoustique transmis en fonction de la tension de cellule.

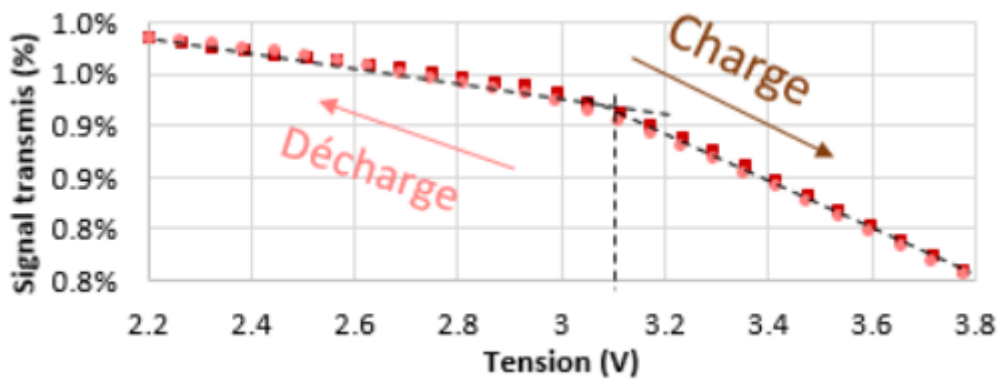


Figure 100: Évolution du signal transmis de la cellule LiC lors d'une voltampérométrie cyclique à $200 \mu\text{Vs}^{-1}$ à 25°C .

Là encore, nous pouvons noter une franche rupture de pente dans l'évolution de l'amplitude du signal transmis en fonction de la tension de cellule autour de 3,05 V. Il est raisonnable de penser que les deux phénomènes observés ; changement de comportement électrochimique et acoustique peuvent être liés.

Compte tenu de la nature des deux électrodes, la forme particulière des courbes de voltampérométrie cyclique avec cette diminution de courant autour de 3,05 V, qui donne lieu à cette forme « en papillon », ne peut être liées qu'aux conséquences des changements de degré de lithiation de l'électrode de graphite. Le phénomène binaire avec deux évolutions très différentes de l'amplitude du signal transmis avec l'état de charge peut s'expliquer par un lithiation progressive du graphite entre 2,20 et 3,05 V, puis d'un changement de stade de lithiation pour lequel il y a une modification significative des propriétés physiques de l'électrode[111].

Ce peut être le cas du passage d'un stade 3 (LiC_{32}) ou stade 4 (LiC_x avec $x > 32$) pour des concentrations Li_xC_6 ou $0,1 < x < 0,25$, dans lesquels le lithium se positionne de façon plus ou moins bien ordonné sur chaque site hexagonal du graphite, vers un stade 2 (LiC_{18}) correspondant à $0,25 < x < 0,5$, pour lequel une répartition plus ordonnée commence à se mettre en place, avec les changements de paramètres de maille et de propriétés physiques des matériaux associés à la mise en place de cette structure de plus en plus ordonnée avec la lithiation.

3.2.2. Influence de l'intensité du courant sur les mesures acoustiques.

La Figure 101 présente les résultats obtenus à 25 °C lors de mesures par voltampérométrie cyclique avec un balayage à trois vitesses différentes 50, 200 et 400 μVs^{-1} .

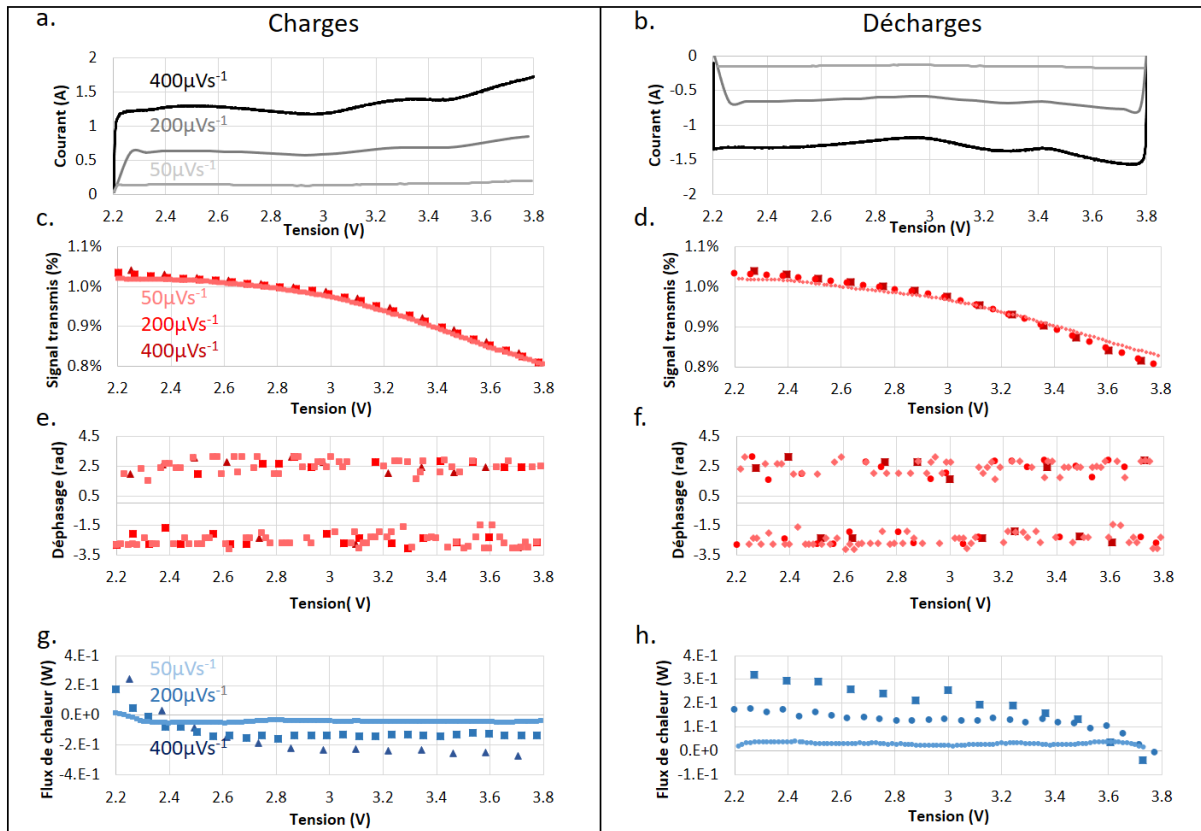


Figure 101: Réponses mesurées pour la cellule LiC en voltampérométrie cyclique à 50, 200 et 400 μVs^{-1} et à 25 °C : en courant (a et b), en signal transmis (c et d), en déphasage (e et f) et en flux de chaleur (g et h).

Le courant traversant la cellule augmente avec la vitesse de balayage. En revanche, l'amplitude du signal transmis n'est pas du tout influencée par la vitesse de balayage. Il en est de même pour le déphasage qui n'évolue pas avec la tension de la cellule.

Les mesures de flux de chaleur réalisées au cours des cyclages indiquent globalement que la charge s'accompagne de réactions endothermiques (le flux de chaleur est négatif) qui ne sont pas compensées par la chaleur irréversible produite par effets Joule et qu'inversement, la décharge présente une forte signature exothermique liée à l'addition des composantes réversible et irréversible de la chaleur.

La Figure 102 permet de regarder plus en détail les variations de signal transmis à travers l'étude de la dérivée du signal transmis normalisée en le comparant au courant normalisé, au déphasage et au flux de chaleur normalisé.

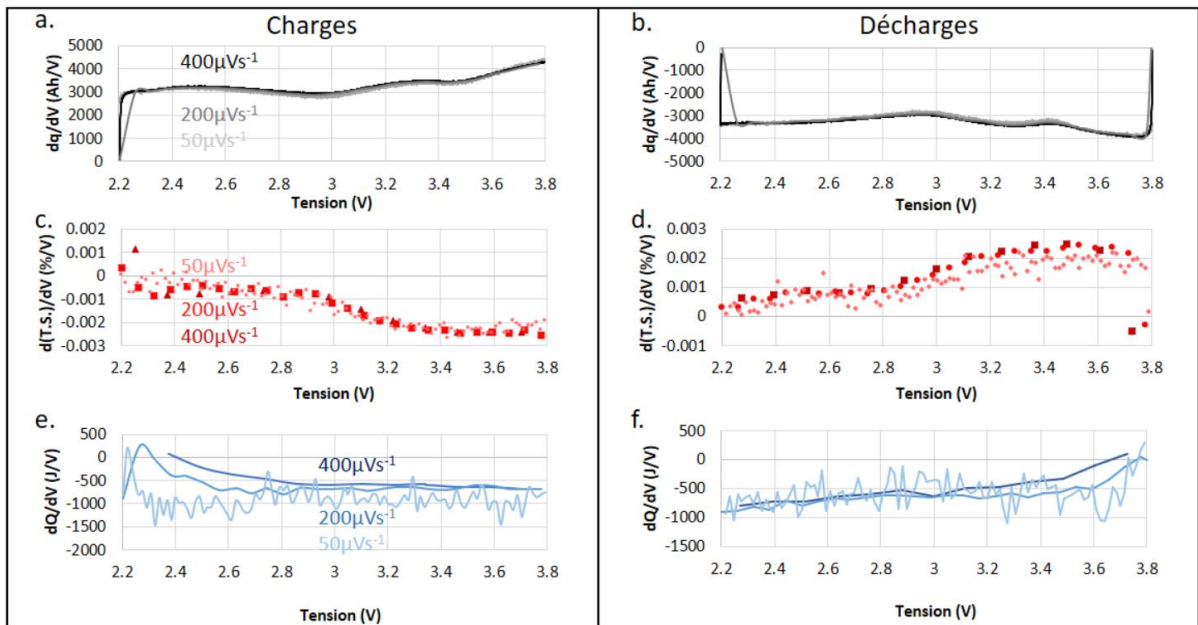


Figure 102 : Réponses mesurées pour la cellule LiC en voltampérométrie cyclique à 50, 200 et 400 μVs^{-1} et à 25 °C : en courant normalisé (a et b), en dérivée du signal transmis normalisée (c et d) et en flux de chaleur normalisé (e et f).

Le fait de normaliser les courbes avec la vitesse de balayage nous permet de constater que les courbes de courant et de flux de chaleur sont superposées. Même à ces vitesses de balayage élevées, le courant qui traverse la cellule est donc bien proportionnel à la vitesse de balayage : nous nous trouvons donc également dans des conditions expérimentales pour lesquelles la cinétique des processus est limitée par le transfert de charge.

Le fait que les courbes de flux de chaleur normalisé sont superposées montre que la quantité de chaleur échangé est essentiellement liée à la composante réversible de la chaleur. En effet, la composante irréversible augmente avec le carré du courant traversant la cellule, et donc de la vitesse de balayage dans ce cas.

3.2.3. Influence de la température sur les mesures acoustiques.

La Figure 103 présente les résultats obtenus à trois températures différentes (10, 25 et 45 °C) lors de mesures par voltampérométrie cyclique à une vitesse de $100 \mu\text{Vs}^{-1}$.

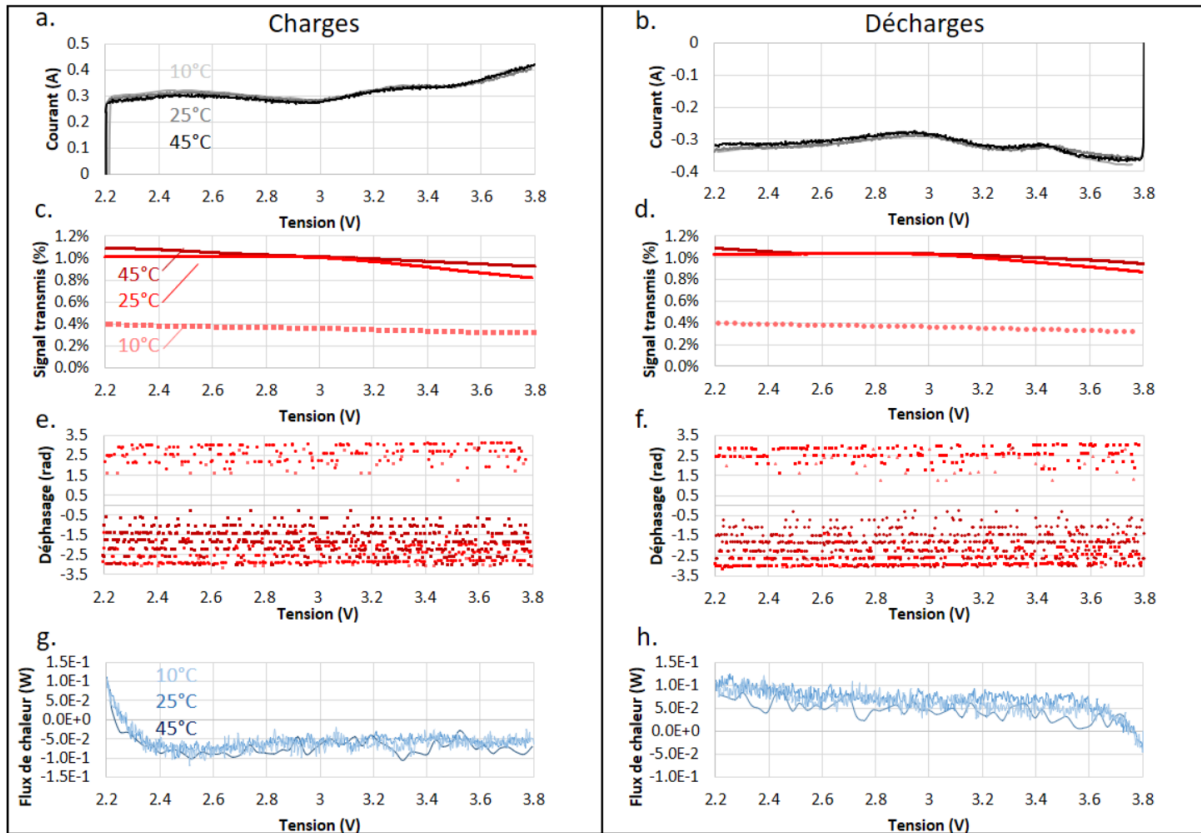


Figure 103 : Réponses mesurées pour la cellule LiC en voltampérométrie cyclique à $100 \mu\text{Vs}^{-1}$ et à 10, 25 et 45 °C : en courant (a et b), en signal transmis (c et d), en déphasage (e et f) et en flux de chaleur (g et h).

Nous ne pouvons pas observer de différences entre les courbes de courant obtenues aux différentes températures. Le flux de chaleur reste lui aussi identique aux différentes températures.

Nous pouvons en revanche noter que les courbes d'amplitude du signal transmis mesurées diffèrent avec la température. Celles-ci sont échelonnées en fonction de la température avec un maximum de transmission à 45 °C et un minimum à 10 °C.

Il est difficile d'interpréter le déphasage à partir des graphiques de la Figure 103. la Figure 104 permet une meilleure visualisation de la variation du déphasage en fonction de la température.

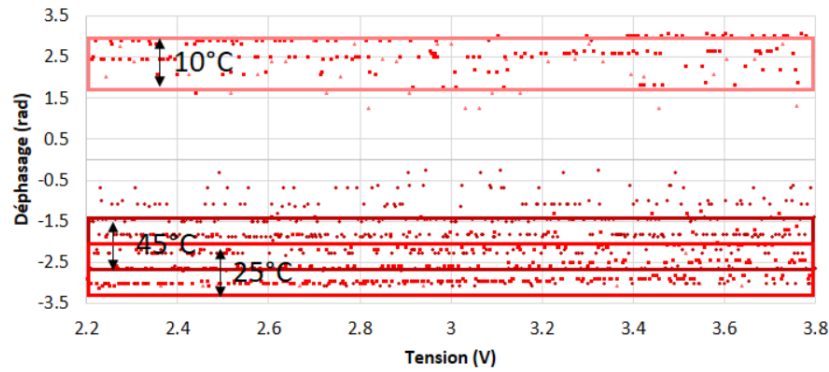


Figure 104 : évolution du déphasage pour la cellule LiC en voltampérométrie cyclique à $100 \mu\text{Vs}^{-1}$ et à 10, 25 et 45 °C.

Le déphasage n'évolue toujours pas avec la tension de cellule mais passe d'une valeur légèrement inférieure à 2,5 radians à 10 °C à une valeur de déphasage de π et $-\pi$ à 25 °C puis augmente à nouveau vers une valeur proche de -2 radians à 45 °C.

3.3. Conclusions relative aux essais sur la cellule LiC

Les résultats obtenus à partir du plan expérimental sur la cellule LiC sont intéressants car nous pouvons distinguer deux phases très distinctes avec une limite à 3,05 V à partir des courbes de voltampérométrie cyclique, qui est la signature du changement de degré de lithiation de l'électrode de graphite stade 3 à stade 2. Ce résultat coïncide avec le changement de pente de la réponse obtenue en signal transmis.

Comme pour les technologies précédentes nous ne notons pas d'influence de la vitesse de balayage sur les variables acoustiques.

Nous retrouvons, pour la cellule LiC, une nette influence de la température sur le signal transmis et sur le déphasage, comme pour les cellules NMC-Graphite et LTO

4. Conclusions sur le comportement des trois cellules

La méthodologie proposée pour l'analyse des paramètres acoustiques a été appliquée à l'étude de trois types de cellules de batteries lithium – ion très proches de par leur conception : ce sont trois cellules prismatiques de taille sensiblement identiques mais composées de matériaux d'électrodes très différentes : NMC-Graphite, LMO-LTO et LiC. Nous avons pu constater que l'évolution des paramètres issus des mesures acoustiques sont très différents d'une cellule à l'autre. Comme l'illustre la Figure 105 ci-dessous avec la dérivé du signal transmis et le déphasage obtenus pour les trois types de cellules à 25°C.

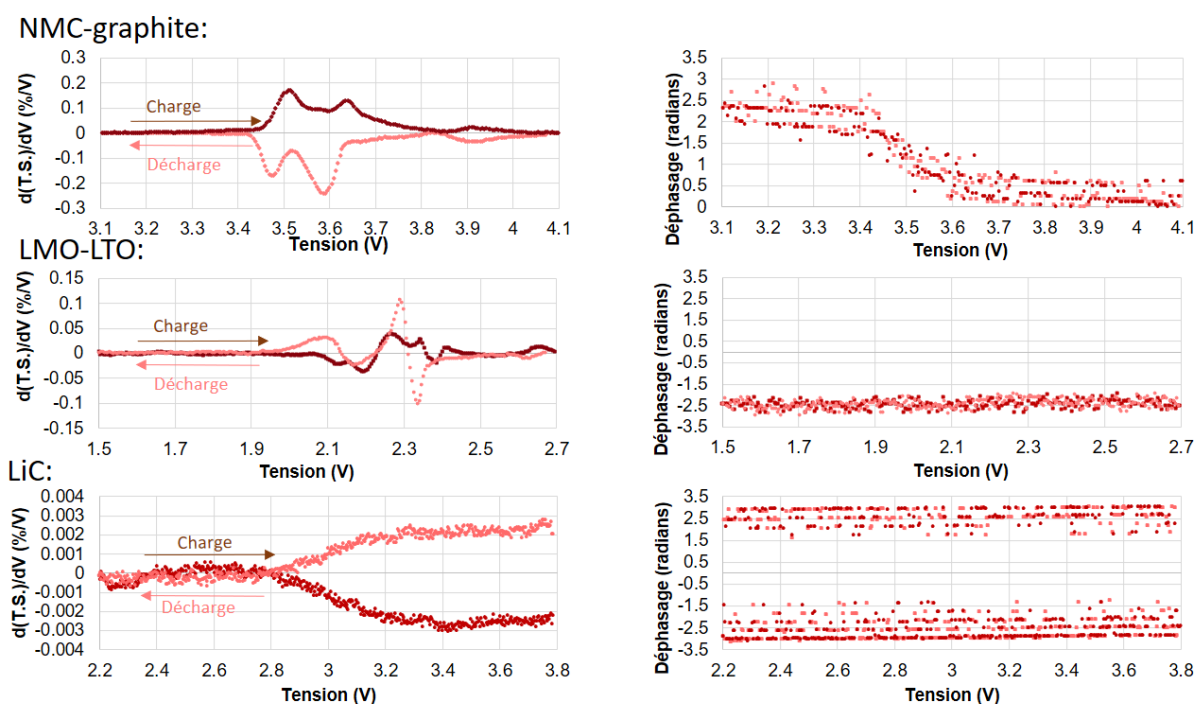


Figure 105 : Evolution des paramètres acoustiques pour les trois types de cellules obtenues en voltampérométries cycliques à 25°C à $10 \mu\text{Vs}^{-1}$ pour les cellules NMC-graphite et LMO-LTO et à $100 \mu\text{Vs}^{-1}$ pour la cellule LiC.

En effet, la cellule NMC-graphite présente une variation importante du signal transmis avec l'état de charge tandis que les variations sont beaucoup plus faibles sur la cellule LMO-LTO et surtout avec la LiC. Cependant, dans tous les cas, nous avons pu noter une bonne corrélation entre le comportement électrochimique lié aux différents couples redox mis en jeu et l'évolution du signal acoustique transmis. Ce phénomène est également assez bien visible pour la cellule LiC qui ne présente pas de pic redox mais une rupture de pente dans sa courbe de courant en voltampérométrie cyclique. Les mesures réalisées sur les trois cellules semblent cependant indiquer que l'électrode de graphite est celle qui semble avoir une influence majeure sur la propagation du signal acoustique à travers les matériaux de batteries.

Il est important de noter que, dans les conditions expérimentales testées, le courant ou la vitesse de balayage en tension ne semblent pas avoir d'influence sur les valeurs des mesures acoustiques (signal transmis ou déphasage) et ce, pour les trois technologies de batteries.

En revanche, la température est un paramètre essentiel qui a une très forte influence sur le déphasage et sur le signal transmis : plus la température est élevée, plus le signal acoustique est absorbé.

Pour la cellule NMC-graphite, le déphasage évolue fortement avec l'état de charge, et en particulier dans la zone de variation importante du degré de lithiation de l'électrode négative de graphite. Il est possible que le déphasage (ou le temps de vol) soit très sensible aux variations de propriétés mécaniques du graphite lors du fonctionnement.

La méthode proposée apporte ainsi des informations très complémentaires aux grandeurs classiquement mesurées sur les batteries, qu'elles soient électriques ou thermiques.

Références du chapitre 4

- [8] Tesla et les écolos allemands, (n.d.). <https://www.franceinter.fr/emissions/les-histoires-du-monde/les-histoires-du-monde-22-janvier-2020> (accessed November 5, 2021).
- [22] N. Yabuuchi, T. Ohzuku, Novel lithium insertion material of $\text{LiCo}_1/3\text{Ni}_1/3\text{Mn}_1/3\text{O}_2$ for advanced lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*. 119–121 (2003) 171–174. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00173-3](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00173-3).
- [30] K.W. Knehr, T. Hodson, C. Bommier, G. Davies, A. Kim, D.A. Steingart, Understanding Full-Cell Evolution and Non-chemical Electrode Crosstalk of Li-Ion Batteries, *Joule*. 2 (2018) 1146–1159. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.03.016>.
- [46] A.G. Hsieh, S. Bhadra, B.J. Hertzberg, P.J. Gjeltema, A. Goy, J.W. Fleischer, D.A. Steingart, Electrochemical-acoustic time of flight: in operando correlation of physical dynamics with battery charge and health, *Energy & Environmental Science*. 8 (2015) 1569–1577. <https://doi.org/10.1039/C5EE00111K>.
- [47] G. Davies, K.W. Knehr, B. Van Tassell, T. Hodson, S. Biswas, A.G. Hsieh, D.A. Steingart, State of charge and state of health estimation using electrochemical acoustic time of flight analysis, *Journal of The Electrochemical Society*. 164 (2017) A2746–A2755.
- [48] M. Wang, Understanding Electrochemical-Acoustic-Time-of-Flight Analysis and Materials for Energy Storage, (2016). <https://dataspace.princeton.edu/handle/88435/dsp01cv43p026s> (accessed June 27, 2021).
- [70] S. Bhadra, A.G. Hsieh, M.J. Wang, B.J. Hertzberg, D.A. Steingart, Anode Characterization in Zinc-Manganese Dioxide AA Alkaline Batteries Using Electrochemical-Acoustic Time-of-Flight Analysis, *Journal of The Electrochemical Society*. 163 (2016) A1050–A1056. <https://doi.org/10.1149/2.1201606jes>.
- [87] R. Yazami, Y. Reynier, Thermodynamics and crystal structure anomalies in lithium-intercalated graphite, *Journal of Power Sources*. 153 (2006) 312–318. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.087>.
- [88] B. Colange, Energy Systems Diagnosis through Intelligent Analysis of High Dimensional Data Structures, Université Savoie Mont Blanc, 2021.
- [89] P. Albertus, J. Christensen, J. Newman, Experiments on and Modeling of Positive Electrodes with Multiple Active Materials for Lithium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) A606. <https://doi.org/10.1149/1.3129656>.
- [90] S. Chikkannanavar, D. Bernardi, L. Liu, A review of blended cathode materials for use in Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*. 248 (2014) 91–100. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.09.052>.
- [91] Y. Dai, L. Cai, R.E. White, Simulation and analysis of stress in a Li-ion battery with a blended LiMn_2O_4 and $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode, *Journal of Power Sources*. 247 (2014) 365–376. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.08.113>.
- [92] M. Bauer, M. Wachtler, H. Stöwe, J.V. Persson, M.A. Danzer, Understanding the dilation and dilation relaxation behavior of graphite-based lithium-ion cells, *Journal of Power Sources*. 317 (2016) 93–102. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.03.078>.
- [93] R. Jung, M. Metzger, F. Maglia, C. Stinner, H.A. Gasteiger, Oxygen Release and Its Effect on the Cycling Stability of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC) Cathode Materials for Li-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) A1361–A1377. <https://doi.org/10.1149/2.0021707jes>.
- [94] M.D. Levi, C. Wang, D. Aurbach, Z. Chvoj, Effect of temperature on the kinetics and thermodynamics of electrochemical insertion of Li-ions into a graphite electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 562 (2004) 187–203. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2003.08.032>.
- [95] E.M. Gavilán-Arriazu, M.P. Mercer, O.A. Pinto, O.A. Oviedo, D.E. Barraco, H.E. Hoster, E.P.M. Leiva, Effect of Temperature on The Kinetics of Electrochemical Insertion of Li-Ions into a Graphite Electrode Studied by Kinetic Monte Carlo, *J. Electrochem. Soc.* 167 (2020) 013533. <https://doi.org/10.1149/2.0332001JES>.

- [96] A.-K. Hjelm, G. Lindbergh, A. Lundqvist, Investigation of LiMn₂O₄ cathodes for use in rechargeable lithium batteries by linear sweep voltammetry (LSV): Part II. Experimental study using thin films, single particles and composite electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 509 (2001) 139–147. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(01\)00521-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(01)00521-6).
- [97] B. Tao, L.C. Yule, E. Daviddi, C.L. Bentley, P.R. Unwin, Correlative Electrochemical Microscopy of Li-Ion (De)intercalation at a Series of Individual LiMn₂O₄ Particles, *Angewandte Chemie International Edition*. 58 (2019) 4606–4611. <https://doi.org/10.1002/anie.201814505>.
- [98] A.-K. Hjelm, Investigation of LiMn₂O₄ cathodes for use in rechargeable lithium batteries by linear sweep voltammetry Part I. Theoretical study, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. (2001) 10.
- [99] S. Ma, H. Noguchi, M. Yoshio, Cyclic voltammetric study on stoichiometric spinel LiMn₂O₄ electrode at elevated temperature, *Journal of Power Sources*. 97–98 (2001) 385–388. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00552-3](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00552-3).
- [100] M. Broussely, Ph. Biensan, F. Bonhomme, Ph. Blanchard, S. Herreyre, K. Nechev, R.J. Staniewicz, Main aging mechanisms in Li ion batteries, *Journal of Power Sources*. 146 (2005) 90–96. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.172>.
- [101] A. Chakraborty, M. Dixit, D. Aurbach, D.T. Major, Predicting accurate cathode properties of layered oxide materials using the SCAN meta-GGA density functional, *Npj Comput Mater*. 4 (2018) 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41524-018-0117-4>.
- [102] S.Yu. Vassiliev, E.E. Levin, V.A. Nikitina, Kinetic analysis of lithium intercalating systems: cyclic voltammetry, *Electrochimica Acta*. 190 (2016) 1087–1099. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.172>.
- [103] S.-W. Han, J. Jeong, D.-H. Yoon, Effects of high-energy milling on the solid-state synthesis of pure nano-sized Li₄Ti₅O₁₂ for high power lithium battery applications, *Applied Physics A*. 114 (2013). <https://doi.org/10.1007/s00339-013-7768-2>.
- [104] T. Nordh, Li₄Ti₅O₁₂ as an anode material for Li ion batteries in situ XRD and XPS studies, 2013.
- [105] M.-K. Song, S. Park, F.M. Alamgir, J. Cho, M. Liu, Nanostructured electrodes for lithium-ion and lithium-air batteries: the latest developments, challenges, and perspectives, *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 72 (2011) 203–252. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2011.06.001>.
- [106] T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto, Zero-Strain Insertion Material of Li [Li₁ / 3Ti₅ / 3] O₄ for Rechargeable Lithium Cells, *J. Electrochem. Soc*. 142 (1995) 1431. <https://doi.org/10.1149/1.2048592>.
- [107] E.M. Gavilán-Arriazu, M.P. Mercer, O.A. Pinto, O.A. Oviedo, D.E. Barraco, H.E. Hoster, E.P.M. Leiva, Numerical simulations of cyclic voltammetry for lithium-ion intercalation in nanosized systems: finiteness of diffusion versus electrode kinetics, *J Solid State Electrochem*. 24 (2020) 3279–3287. <https://doi.org/10.1007/s10008-020-04717-9>.
- [108] K. Xu, C. Wang, Batteries: Widening voltage windows, *Nature Energy*. 1 (2016) 16161. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.161>.
- [109] L.T.N. Huynh, C.T.D. Ha, V.D. Nguyen, D.Q. Nguyen, M.L.P. Le, V. Man Tran, Structure and Electrochemical Properties of Li₄Ti₅O₁₂ Prepared *via* Low-Temperature Precipitation, *Journal of Chemistry*. 2019 (2019) 1–7. <https://doi.org/10.1155/2019/1727859>.
- [110] L. Caizán-Juanarena, M. Arnaiz, E. Gucciardi, L. Oca, E. Bekaert, I. Gandiaga, J. Ajuria, Unraveling the Technology behind the Frontrunner LIC ULTIMO to Serve as a Guideline for Optimum Lithium-Ion Capacitor Design, Assembly, and Characterization, *Advanced Energy Materials*. 11 (2021) 2100912. <https://doi.org/10.1002/aenm.202100912>.
- [111] S. Chhor, Etude et modélisation de l'interface graphite/électrolyte dans les batteries lithium-ion, (n.d.) 239.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était de développer et d'évaluer la pertinence d'une méthode basée sur le transport d'ondes acoustiques ultrasonores pour l'étude des batteries pendant leur fonctionnement. La technique utilisée s'apparente aux techniques de contrôle non destructif qui sont largement utilisées pour la surveillance des structures mécaniques. Plusieurs études ont déjà montré que cette technique pouvait être utilisée pour l'étude des batteries, en particulier, pour l'estimation de leur état de charge ou de santé en analysant les caractéristiques de propagation des ondes acoustiques dans les matériaux dont les propriétés physiques évoluent au cours des étapes de charge et de décharge. Cependant, la méthodologie que nous avons choisi de développer, et que nous présentons de manière détaillée dans ce travail, diffère sensiblement de celles proposées par les travaux antérieurs. Nous avons notamment choisi d'utiliser un signal sonde relativement long et de fréquence fixe. La pertinence de la fréquence choisie, déterminée par corrélation entre les variations de l'amplitude du signal acoustique et l'état de charge, peut être sujet à discussion. Toutefois, il est néanmoins possible de noter des variations significatives des paramètres acoustiques au cours du fonctionnement de la batterie et d'étudier leurs coordinations avec les mécanismes électrochimiques et les paramètres expérimentaux (courant, température...).

En outre, nous avons sélectionné trois technologies très différentes de cellules de stockage électrochimique de type lithium – ion pour éprouver la méthode développée dans cette thèse. La complémentarité des chimies d'électrodes choisies pour notre travail permet d'étudier les influences respectives des différents matériaux d'électrodes sur les paramètres principaux du signal transmis à travers la cellule. Les deux variables acoustiques qui ont été considérées sont le ratio d'amplitude du signal reçu sur l'amplitude du signal émis (appelé signal transmis), ainsi que le déphasage entre le signal reçu et le signal émis.

Le signal transmis à travers la cellule NMC-Graphite montre des variations significatives et réversibles de cycle en cycle avec l'état de charge (de 0 % lorsque la cellule est totalement déchargée à 4 % lorsque la cellule est pleinement chargée). D'autre part, les variations du signal transmis sont parfaitement synchronisées avec les pics redox identifiées lors de mesures de capacité incrémentale et par voltampérométrie cyclique. Les cellules LMO-LTO et LiC montrent des variations beaucoup plus faibles mais qui restent toujours très bien coordonnées avec les événements électrochimiques visibles en courant et en capacité incrémentale. Les cyclages à courant constant et les mesures par voltampérométrie cyclique ont été réalisés à trois températures pour chacune des cellules pour étudier l'influence de cette dernière sur les propriétés de transport des ondes acoustiques à travers les matériaux des trois batteries. Si la température n'a presque pas d'influence sur les propriétés électrochimiques et thermiques des batteries, au niveau du signal transmis nous avons pu constater une diminution importante de l'amplitude du signal transmis lorsque la température augmente. Ainsi, à 45 °C une grande partie du signal transmis à travers les cellules est absorbée. Les variations de signal transmis sont alors beaucoup plus faibles avec la température. Ce résultat démontre ainsi qu'il est absolument fondamental de prendre en compte l'influence de la température sur les paramètres issus

des mesures par interrogation acoustique si on souhaite l'utiliser dans le cadre d'un outil de gestion de la batterie.

Des variations significatives de déphasage n'ont, quant à elles, été observées que pour la cellule NMC-Graphite sur une plage de tension attribuée à l'insertion/ désinsertion du lithium dans le graphite présent à l'électrode négative. Le déphasage de la cellule NMC-Graphite varie durant la charge alors que les autres ne varient que lors de changements de température. Le temps de vol, et donc le déphasage, peut être assez correctement estimé, même dans le cas d'une propagation dans un milieu poreux, à l'aide du ratio $\sqrt{\frac{E}{\rho}}$. L'électrode en graphite, dont les propriétés physiques évoluent beaucoup durant la lithiation est, selon nos résultats, une des pistes les plus importantes pour qu'un outil de gestion de la charge puisse facilement se reposer sur l'interrogation acoustique. Nous n'avons pas pu constater de variations de déphasage pour la cellule LiC mais il est possible que la taille de la cellule, plus petite que celle NMC-Graphite en soit la cause. Le déphasage est une variable qui présente des résultats intéressants mais la faible résolution que nous obtenons rend son exploitation difficile.

L'étude du temps de vol pourrait faire l'objet d'essais complémentaires à ceux réalisés pour ces travaux en imposant un signal sonde très court (de quelques nanosecondes en général). Ce type de méthode est plus commun dans la littérature et permettrait de valider notre hypothèse que le temps de vol est proportionnel au déphasage (qui lui est calculé sur le régime permanent).

Pour chacune des cellules, l'influence du régime de charge a été étudié pour vérifier si les phénomènes thermiques réversibles (liées aux caractéristiques thermodynamiques des réactions électrochimiques) et irréversibles (chaleur dégagée par effet Joule et induits par le courant électrique traversant la batterie) avaient une influence sur les données mesurées en interrogation acoustique. Cette partie de l'étude montre que le courant de charge n'a pas d'influence sur les résultats obtenus quelle que soit la chimie étudiée. Ce résultat est important car, bien que la température a une influence importante sur les matériaux de batteries, il permet de conclure que la méthode n'est pas sensible à des variations thermiques auto-induites par les cellules (sur des cellules de grandes tailles du moins) et pourrait donc servir à caractériser des cellules même à hauts régimes.

Il aurait été possible d'avoir des résultats en utilisant des signaux sondes en balayage de fréquence mais la quantité d'informations ainsi obtenue aurait augmenté très fortement la complexité de leur exploitation. Dans la continuité de ces travaux il serait intéressant de travailler à partir d'algorithmes de partitionnement des données capables de réduire ces données au maximum afin d'en étudier tout le spectre.

ANNEXES

1. Détermination de la constante de temps de diffusion de la chaleur et correction du flux de chaleur

Pour déterminer la constante de temps de diffusion de la chaleur à travers les matériaux de la cellule nous mesurons le flux de chaleur échangé avec l'environnement en fonction du temps lorsque le courant est à l'arrêt. La Figure 106 présente l'évolution du flux de chaleur en fonction du temps en fin de décharge de la cellule à 2 A et 25 °C. L'allure de la courbe est une exponentielle décroissante dont on identifie les paramètres de la manière suivante :

$$\frac{dQ}{dt} = A \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad \text{avec } \tau \text{ qui est la constante de temps.}$$

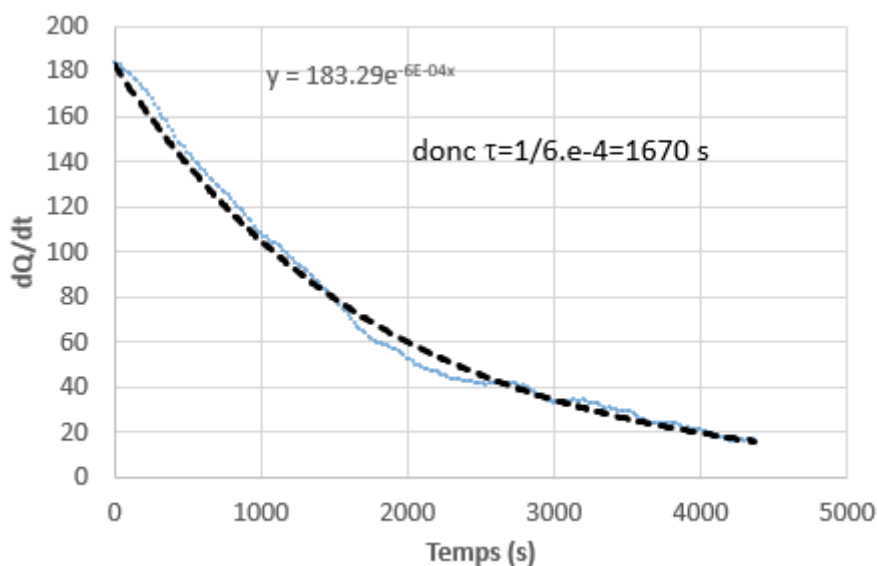


Figure 106 : Détermination de la constante de temps liée à la diffusion de la chaleur dans la batterie pour le modèle de correction.

Dans l'exemple Figure 106 $\tau=1670 \text{ s}$. Il est donc judicieux de corriger le flux de chaleur en fonction de cette constante de temps.

L'équation qu'ont postulé Tian et Calvet pour l'analyse par microcalorimétrie permet de corriger le flux de chaleur mesuré pour estimer le flux de chaleur produit à chaque instant par la cellule.

$$\Phi = \frac{dQ}{dt} = \alpha \frac{d\Delta E}{dt} + \beta \Delta E$$

Avec : ΔE : signal du capteur

α : capacité calorifique, quantité de chaleur à fournir pour observer une variation

β : fuite de chaleur par transmission thermique

La Figure 107 donne un exemple de correction du flux de chaleur au cours d'un cyclage à deux ampères, on obtient le flux de chaleur instantané.

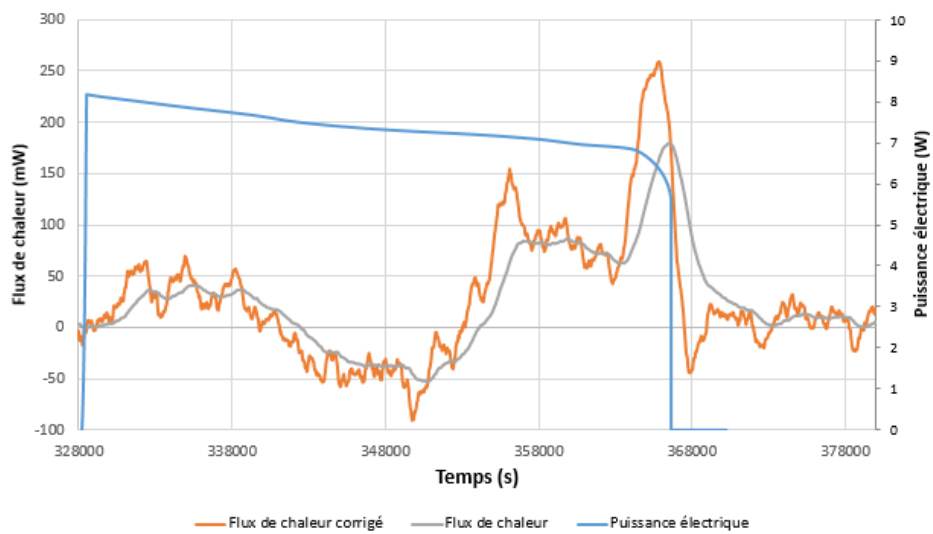


Figure 107 : Flux de chaleur corrigé.

La méthode peut être utilisée pour estimer plus précisément la quantité de chaleur échangé pour chaque groupe de pic.

2. Production scientifique

Les travaux menés au cours de ce travail de thèse ont donné lieu à différentes productions scientifiques. Une liste de ces travaux, établie au moment de la rédaction de ce mémoire de thèse est présentée ci-dessous.

2.1. Présentation des résultats

Outre les présentations annuelles aux « Journées des Doctorants » organisées à l'échelle de l'institut Liten du CEA, les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse ont fait l'objet de présentations aux évènements suivants :

- École d'hiver ENGINE 2019 (Grenoble) <https://engine2019.sciencesconf.org/> - Poster « Acoustic interrogation for Li-Ion battery management » GAU Vincent
- Journée des Doctorants de l'École Doctorale IMEP2 2019 – Présentation orale « Acoustic interrogation for li-ion batteries study and management » GAU Vincent
- Colloque GFECI 2020 <https://gfeci2020.sciencesconf.org/> (16 – 19/03/2020, annulé) & Colloque GFECI 2021 <https://gfeci2021.sciencesconf.org/> (16 – 18/03/2021, virtuel) – Présentation orale « Interrogation acoustique pour l'étude et la gestion des batteries GAU Vincent, GUILLET Nicolas, THIVEL Pierre-Xavier
- LABAT'2020 (annulé) & LABAT'2021 <https://labatscience.com/conference/index> (8 – 11 juin 2021, Virtuel) – présentation orale « Ultrasonic interrogation for monitoring and management of AGM-VRLA batteries », Nicolas Guillet, Vincent Gau, Angel Kirchev

2.2. Brevets

Deux demandes de brevets ont été déposées pendant la durée de ce contrat de thèse :

- Procédé de détermination d'un signal sonde, procédé de vérification et de détection d'un défaut dans un système électrochimique faisant usage d'un tel signal, GUILLET NICOLAS, GAU VINCENT

FR3104262 A1 - Application for patent of invention, (first publ.) 2021-06-11

FR3104262 B1 - Patent of invention (second publication) 2021-12-10

WO2021/115992 A1 - Published application with search report 2021-06-17

- Procédé et système de caractérisation mécanique du godet d'une batterie, TESSARD ROMAIN, DUMENIL SÉBASTIEN, GUILLET NICOLAS, GAU VINCENT

FR3095898 A1 - Application for patent of invention, (first publ.) 2020-11-13

FR3095898 B1 - Patent of invention (second publication) 2021-04-16

WO2020/225227 A1 - Published application with search report 2020-11-12

Résumé

Ce travail de thèse s'intéresse au développement d'une méthodologie originale pour l'étude de batteries lithium – ion, basée la technique d'interrogation acoustique ultrasonore qui consiste à étudier la propagation de trains d'ondes acoustiques à travers les matériaux. Les variations physiques des matériaux d'électrodes (densité, module d'Young, porosité...) et des interfaces internes avec l'état de charge des batteries ont des conséquences sur l'amplitude et la signature fréquentielle des ondes transportées. Le développement de ce type de techniques non destructives, non intrusives et économiques permettrait un meilleur suivi des batteries en fonctionnement. Une partie importante de ce travail se focalise sur la mise en place de la méthode et sur l'étude de paramètres qui peuvent avoir une influence sur les variables acoustiques, tels que les caractéristiques du signal sonde émis (durée, amplitude, fréquence) ou la température. Les résultats expérimentaux permettent de comparer les réponses acoustiques de trois types de batteries lithium – ion très différents (NMC-Graphite, LMO-LTO et LiC) et donc d'étudier l'influence des grandes familles d'électrodes positives (oxydes métallique, carbone à haute densité spécifique) et négatives (oxydes métalliques, graphite) sur les résultats obtenus par cette méthode. Pour cela, les cellules sont étudiées par interrogation acoustique durant des caractérisations électrochimiques classiques comme le cyclage galvanostatique, la voltampérométrie cyclique ou la spectroscopie d'impédance. Nos résultats montrent l'influence majeure de la température sur les propriétés acoustiques et permettent de comparer les comportements de différents matériaux d'insertion des ions lithium, mettant notamment en avant celui du graphite.

Abstract

This thesis work focuses on the development of an original methodology for the study of lithium-ion batteries, based on the ultrasonic acoustic interrogation technique that consists in studying the propagation of acoustic wave trains through the materials. The physical variations of the electrode materials (density, Young's modulus, porosity...) and of the internal interfaces with the state of charge of the batteries have consequences on the amplitude and the frequency signature of the transported waves. The development of this type of non-destructive, non-intrusive and economical technique would allow a better monitoring of the batteries in operation. An important part of this work focuses on the implementation of the method and on the study of parameters that can have an influence on the acoustic variables, such as the characteristics of the emitted probe signal (duration, amplitude, frequency) or the temperature. The experimental results allow us to compare the acoustic responses of three very different types of lithium-ion batteries (NMC-Graphite, LMO-LTO and LiC) and therefore to study the influence of the families of positive electrodes (metal oxides, carbon high specific density) and negative electrodes (metal oxides, graphite) on the results obtained by this method. To achieve this, the cells are studied by acoustic interrogation during classic electrochemical characterizations such as galvanostatic cycling, cyclic voltammetry or impedance spectroscopy. Our results show the major influence of temperature on the acoustic properties and allow us to compare the behaviors of different lithium ion insertion materials, highlighting the acoustic responses of graphite in particular.