



**HAL**  
open science

# Accélération et caractérisation du vieillissement pour l'étude des batteries des véhicules électriques en première vie

Romain Tabusse

► **To cite this version:**

Romain Tabusse. Accélération et caractérisation du vieillissement pour l'étude des batteries des véhicules électriques en première vie. Autre. Université Bourgogne Franche-Comté, 2023. Français. NNT : 2023UBFCA012 . tel-04524999

**HAL Id: tel-04524999**

**<https://theses.hal.science/tel-04524999v1>**

Submitted on 28 Mar 2024

**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.

**THESE DE DOCTORAT DE L'ETABLISSEMENT UNIVERSITE BOURGOGNE FRANCHE-COMTE  
PREPAREE A L'UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE DE BELFORT-MONTBELIARD**

Ecole doctorale n°37

Sciences Pour l'Ingénieur et Microtechniques

Doctorat de Génie Electrique

Par

Romain TABUSSE

Accélération et caractérisation du vieillissement pour l'étude des batteries des véhicules électriques en première vie

Thèse présentée et soutenue à Belfort, le 18 octobre 2023

Composition du Jury :

Pr. SARI Ali  
Pr. FORGEZ Christophe  
Pr. VINASSA Jean-Michel  
Dr. DUBARRY Matthieu  
Dr. CHRENKO Daniela  
Pr. JEMEI Samir  
Pr. BOUQUAIN David

Professeur des Universités, Université Lyon 1  
Professeur des Universités, Université de Technologie de Compiègne  
Professeur des Universités, Bordeaux INP  
Associate Professor, University of Hawai'i at Mānoa  
MCF (HDR), Université de Technologie de Belfort-Montbéliard  
Professeur des Universités, Université de Franche-Comté  
Professeur des Universités, Université de Franche-Comté

Président  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Codirecteur  
Codirecteur  
Encadrant



**Titre :** Accélération et caractérisation du vieillissement pour l'étude des batteries des véhicules électriques en première vie

**Mots clés :** batterie lithium-ion, vieillissement, essais accélérés, caractérisation, véhicule électrique, seconde vie

**Résumé :**

Actuellement l'étude du vieillissement des batteries lithium-ion repose principalement sur des mesures expérimentales obtenues sur banc d'essais. Leur production nécessite des essais longs et coûteux. Il est donc nécessaire de les accélérer mais la fidélité des dégradations peut en être affectée. Afin d'adresser cette problématique, une nouvelle approche de vieillissement accéléré a été proposée. Elle est dédiée à l'étude des batteries des véhicules électriques qui présentent un faible taux d'utilisation. Cette caractéristique est exploitée afin d'accélérer le vieillissement calendaire durant les périodes de stationnement. La température est portée à 40°C durant ces phases uniquement afin de conserver leur contribution au vieillissement sans toutefois impacter la fidélité des phases de roulage.

La méthodologie a été validée expérimentalement sur deux scénarios d'usage automobile et deux chimies différentes (NCA et NMC). A la suite, la caractérisation du vieillissement au cours des campagnes d'essais accélérés a été étudié. Une analyse systémique a été menée à l'échelle de la procédure complète afin d'en évaluer le caractère invasif. Elle a permis grâce aux résultats expérimentaux de réduire la durée et la complexité de la procédure. Ce travail s'inscrit dans l'étude de la seconde vie des batteries des voitures électriques en adressant la première vie, celle-ci étant jugée comme déterminante sur les performances et la dégradation des batteries au cours de la seconde.

**Title:** Acceleration and characterization of aging for the study of electric vehicle batteries in their first life

**Keywords:** lithium-ion battery, aging, accelerated testing, RPT, electric vehicle, second life

**Abstract:** At present, the study of lithium-ion battery ageing relies mainly on experimental measurements obtained on test benches. Their production requires long and costly tests. It is therefore necessary to accelerate them, but this can affect the fidelity of degradation. To address this issue, a new approach to accelerated aging has been proposed. It is dedicated to the study of electric vehicle batteries, which have a low utilization rate. This characteristic is exploited to accelerate calendar ageing during parking periods. The temperature is raised to 40°C during these phases only, in order to maintain their contribution to ageing without affecting the fidelity of the driving phases.

The methodology was validated experimentally on two different automotive use scenarios and two different chemistries (NCA and NMC). Next, the characterization of aging during accelerated test campaigns was studied. A systemic analysis was carried out on the scale of the complete procedure in order to assess its invasiveness. Thanks to the experimental results, it has been possible to reduce the time and complexity of the procedure. This work is part of the study of the second life of electric car batteries, addressing the first life, which is considered to have a decisive impact on battery performance and degradation during the second life.





# Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les membres de mon jury pour avoir accepté d'évaluer mes travaux et la qualité des échanges. Merci à Ali Sari pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury, merci à Christophe Forgez et Jean-Michel Vinassa pour leurs relectures attentives et leurs questions constructives et bienveillantes. Merci à Matthieu Dubarry pour son expertise et la pertinence de ses remarques.

Un grand merci à mon encadrement. Daniela, merci d'avoir encadré cette thèse et pour ta patience que j'ai mis à rude épreuve ! Samir, merci pour ton soutien et ton franc parler. David, merci pour ce long et merveilleux chemin passer ensemble. Tu m'as accompagné avec brio d'abord en tant qu'enseignant, puis maître de stage par deux fois et enfin encadrant de thèse. Tes qualités humaines et professionnelles m'inspirent et m'ont poussé à donner le meilleur de moi-même.

J'exprime également toute ma gratitude à Anna Smith pour m'avoir permis de réaliser une partie importante de mes essais au sein du laboratoire batterie de l'Institut de Technologie de Karlsruhe (KIT). Merci à toute son équipe pour son accueil chaleureux en Allemagne. En particulier, merci à Sven et Ronald, pour m'avoir fait découvrir le laboratoire et initié aux différents outils et techniques d'analyse électrochimique. Une mention spéciale pour Steffen qui a préparé, mis en œuvre et suivi les essais durant plus d'un an, dont une partie durant la crise sanitaire. Merci également pour tes conseils avisés en bières allemandes !

Merci pour toutes les collaborations qui ont pu voir le jour et qui ont enrichi cette thèse. En particulier, je souhaiterais remercier Charles Lorenzo (FEMTO-ST/Alstom), Pierre Romet (CIAD) et Marwan Hassini (LICIT-ECO7/Mob-Energy) pour tous les travaux réalisés ensemble. Charles, merci pour ces longues heures passées en salle d'essais et les galères partagées, les expérimentations sont loin d'être un long fleuve tranquille. Tu resteras à jamais le plus grand tortionnaire de batterie que je connaisse ! Pierre, merci cette merveilleuse collaboration. Deux ans à se triturer le cerveau jusqu'à ce fameux jour où tout s'est débloqué, le résultat en valait la peine ! Marwan, merci pour ton accueil à Lyon et les essais menés ensemble. C'est un plaisir d'échanger avec toi au quotidien sur les sujets recherche et le reste. Team seconde vie en force !

A mes collègues et amis chercheurs avec lesquels j'ai eu le plaisir de travailler, je tiens à vous remercier chaleureusement. Vous avez rendu le chemin tellement plus beau. Ces quelques lignes ne me permettront pas de tous vous mettre en valeur mais le cœur y est.

Pour commencer, merci à tous les doctorants et personnels du laboratoire : Santiago (mon argentin préféré), Hugo (le gars en Crocs), Julie (qui descend les bières plus vite que son ombre), Fabian (le moulin à conneries), Meziane (l'homme au 1000 crushs), Corey (le caribou), Damien (un homme en colère), Agnès (le bébé du labo), Flavie (le deuxième bébé du labo), Sudnya (team batterie), Stephan (le gars qui a pris un KO), Raphael (l'amoureux des équations), Clotilde (team scicomm), Fatimatou (l'influenceuse). Big up à la team F115 : Loïc, Pierre et Hailong, je n'aurais pas pu rêver meilleur bureau en arrivant. Merci Xavier et Laurence pour votre aide précieuse au quotidien. Et merci à Caroline, la meilleure des gestionnaires !

Merci à l'équipe DOCEO, l'association des doctorants Nord Franche-Comté, que j'ai eu l'honneur de présider : Lucas, Monzer, Thibaut, Pierre, Théo et merci à tous les doctorants qui ont contribué à la réussite de chacun des événements. Merci également à toutes les personnes qui m'ont aidé à créer ou ont participé à la version belfortaine de Pint of Science : Théo, Damien, Hugo, Charles, Clotilde, Raphaël, Stephan, Agnès.

Je remercie plus largement toutes les personnes rencontrées aux quatre coins de France au cours des conférences, formations doctorales et évènements de vulgarisation scientifique. Merci en particulier au réseau des Expérimentarium et au service Science, Arts et Culture de l'Université de Franche-Comté pour toutes ces belles rencontres. Dédicace spéciale également aux toulousains de la conférence JCGE 2019 !

Merci du fond du cœur à mes amis qui ont contribué, souvent sans le savoir, au bon déroulement de cette thèse. Mention toute particulière à mes belfortains préférés : Nono, Félix, Hopla, le Chauche et les GRAS (Seb<sup>2</sup> et Polo), qui ont pris soin de moi durant toute la thèse. Je leur dois une grande partie de ma vie sociale et de mon intégrité mentale ! Merci également aux amis coureurs et parachutistes que j'embrasse. Bien entendu, je remercie mes deux amis d'enfance Bastien et Olivier qui me soutiennent et croient en moi depuis toujours.

Mes derniers remerciements reviennent naturellement à ma famille qui a suivi cette grande aventure à plus de 700 km de distance. Merci pour votre amour et votre soutien indéfectible.

# Table des matières

<b>Introduction générale.....</b>	<b>5</b>
<b>1 Fondamentaux et seconde vie des accumulateurs lithium-ion .....</b>	<b>9</b>
1.1 Introduction du chapitre .....	10
1.2 Les accumulateurs lithium-ion .....	10
1.2.1 Présentation .....	10
1.2.2 Constitution et facteurs de forme .....	11
1.2.3 Principe de fonctionnement .....	13
1.2.4 Principales caractéristiques .....	14
1.2.5 Utilisation et stockage.....	17
1.2.6 Comparatif des technologies lithium-ion.....	22
1.3 Batteries d’accumulateurs et véhicules électriques.....	23
1.3.1 Vocabulaire : cellule, module, pack .....	24
1.3.2 Dimensionnement .....	25
1.3.3 Conception.....	26
1.3.4 Système de contrôle des batteries .....	27
1.4 Vieillessement des batteries des véhicules électriques .....	28
1.4.1 Une affaire de performances ? .....	28
1.4.2 De nombreux mécanismes de dégradation en jeu .....	29
1.4.3 Un vieillissement dépendant de l’usage .....	30
1.4.4 Un vieillissement non-linéaire en trois actes .....	31
1.4.5 Une fin de vie soudaine .....	32
1.5 Seconde vie des batteries de véhicules électriques.....	33
1.5.1 La seconde vie des batteries .....	33
1.5.2 Terminologie .....	34
1.5.3 Motivations et enjeux .....	35
1.5.4 Une mise en place complexe et systémique .....	36
1.5.5 Eligibilité et qualification.....	38
1.5.6 Freins techniques à la qualification des batteries .....	39
1.6 Problématique de la thèse .....	40
<b>2 Accélération du vieillissement pour l’étude des batteries en première vie automobile.....</b>	<b>41</b>
2.1 Introduction du chapitre .....	42
2.2 Caractéristiques d’une première vie en usage automobile tout électrique .....	43
2.2.1 Usages des véhicules électriques et systèmes batteries en première vie.....	43

## Table des matières

2.2.2	Retrait de la première vie .....	44
<b>2.3</b>	<b>Cyclages électriques et thermiques utilisés pour le vieillissement des batteries .....</b>	<b>45</b>
2.3.1	Cyclage à l'aide de données d'usages réels .....	45
2.3.2	Cyclage à courant ou puissance constante .....	47
2.3.3	Cycles de conduite synthétiques.....	49
2.3.4	Cyclages thermiques.....	51
<b>2.4</b>	<b>Méthodes d'accélération du vieillissement .....</b>	<b>52</b>
2.4.1	Augmentation du courant.....	53
2.4.2	Augmentation de la température .....	53
2.4.3	Réduction des temps de pause.....	54
2.4.4	Montées-descentes en température .....	55
2.4.5	Combinaisons.....	55
<b>2.5</b>	<b>Méthodologie d'essai retenue et choix des scénarios de première vie.....</b>	<b>57</b>
2.5.1	Choix des scénarios de première vie.....	57
2.5.2	Choix de la méthode d'accélération du vieillissement.....	58
<b>2.6</b>	<b>Hypothèses de la méthodologie.....</b>	<b>59</b>
<b>2.7</b>	<b>Conclusion du chapitre.....</b>	<b>60</b>
<b>3</b>	<b>Conception et réalisation des campagnes de vieillissement accéléré .....</b>	<b>61</b>
3.1	Introduction du chapitre .....	62
3.2	Matériels.....	62
3.2.1	Cellules testées .....	62
3.2.2	Equipements de test à l'institut FEMTO-ST.....	64
3.2.3	Equipements de test au Batterietechnikum .....	67
<b>3.3</b>	<b>Campagne d'essais de première vie automobile .....</b>	<b>68</b>
3.3.1	Choix et construction des cycles de référence.....	68
3.3.2	Accélération.....	78
3.3.3	Mise en œuvre et réalisation .....	80
<b>3.4</b>	<b>Campagne d'essais complémentaires .....</b>	<b>81</b>
3.4.1	Stockage à température constante.....	82
3.4.2	Cyclage en puissance uniquement.....	83
3.4.3	Cyclage en température uniquement.....	83
<b>3.5</b>	<b>Synthèse des essais .....</b>	<b>84</b>
<b>3.6</b>	<b>Conclusion du chapitre.....</b>	<b>85</b>
<b>4</b>	<b>Caractérisation du vieillissement durant les campagnes d'essais .....</b>	<b>87</b>
4.1	Introduction du chapitre .....	88
4.2	Les tests de performances pour caractériser le vieillissement .....	88

## Table des matières

4.2.1	Mesure de la capacité.....	88
4.2.2	Mesure de la résistance interne .....	89
4.2.3	Détermination du profil de tension en circuit ouvert .....	90
4.3	Les tests de performances dans le milieu normatif .....	91
4.4	Les tests de performances dans la littérature scientifique .....	92
4.4.1	Test de capacité .....	94
4.4.2	Test de résistance interne.....	95
4.4.3	Test à faible courant .....	97
4.4.4	Contenu et séquençage .....	98
4.4.5	Analyse systémique : durée, informations collectées, caractère invasif.....	100
4.4.6	Vers des méthodes plus rapides et moins invasives .....	102
4.5	Procédure de caractérisation retenue pour les campagnes d'essais.....	103
4.5.1	C-rate considérés .....	105
4.5.2	Charge et décharge en conditions standards.....	106
4.5.3	Test de capacité .....	106
4.5.4	Test à faible courant .....	107
4.5.5	Test de résistance interne.....	107
4.5.6	Test d'autonomie.....	108
4.5.7	Données complémentaires .....	109
4.6	Conclusion du chapitre.....	109
<b>5</b>	<b>Présentation et analyse des résultats expérimentaux.....</b>	<b>111</b>
5.1	Introduction du chapitre .....	112
5.2	Eléments préliminaires.....	112
5.2.1	Pré-conditionnement et sélection des cellules.....	112
5.2.2	Exploitation des données de caractérisation .....	116
5.3	Vieillessement .....	116
5.3.1	Température constante .....	117
5.3.2	Cyclage thermique rapide.....	125
5.3.3	Cyclage dynamique en puissance .....	128
5.3.4	Première vie automobile .....	129
5.3.5	Vérification des hypothèses de conception .....	135
5.4	Caractérisation .....	139
5.4.1	Test de capacité .....	139
5.4.2	Test de résistance interne.....	143
5.5	Conclusion du chapitre.....	146
	<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>149</b>

Table des matières

**Bibliographie.....153**

## Introduction générale

Commercialisées pour la première fois en 1991, les batteries lithium-ion ont envahi notre quotidien en moins de trente ans. On les retrouve aujourd'hui dans de nombreux produits technologiques comme les ordinateurs portables, les smartphones, les montres connectés et en plus grande taille dans nos véhicules électriques : voitures électriques et hybrides, vélos à assistance électrique ou trottinettes électriques. Grâce à leur densité énergétique entre 3 et 5 fois supérieure à celle des batteries plomb, elles procurent une autonomie plus grande à ces objets pour un encombrement et une masse réduits. En particulier, n'importe quelle voiture électrique permet de réaliser plus de 80% des trajets usuels en France et pour un coût global de possession (TCO) en 2022 proche, voire inférieur, à celui d'un véhicule thermique selon les scénarios [1], [2], [3].

Environnementalement, les batteries permettent d'électrifier le secteur automobile et de se soustraire à la consommation d'énergies fossiles pour la propulsion des véhicules. Les émissions de CO<sub>2</sub>, cause importante du réchauffement climatique, sont alors supprimées lors de l'utilisation. Néanmoins, l'empreinte carbone<sup>1</sup> du véhicule doit être considérée sur la vie entière, depuis l'extraction des matières premières jusqu'à son recyclage [6]. Sur l'ensemble de sa durée de vie, une voiture électrique roulant en France en 2022 a une empreinte carbone 2 à 3 fois inférieure à celle d'un modèle similaire thermique, à condition que sa batterie soit de capacité raisonnable (< 60 kWh) [7]. Au-delà, l'intérêt environnemental n'est pas garanti car l'empreinte carbone du véhicule augmente quasiment proportionnellement à sa masse et à la capacité de sa batterie [7]. Il convient donc de choisir une batterie la plus adaptée à son usage principal en complément d'alternatives plus sobres à la voiture individuelle comme la marche, le vélo, les transports en commun... [8].

Politiquement, le Parlement européen a voté le 8 juin 2022, la fin des ventes de voitures neuves thermiques en 2035 [9]. Cette action est également accompagnée d'investissements de plusieurs milliards d'euros par les industriels ACC, Verkor et AESC-Envision pour la construction d'usines de production de batterie dans le nord de la France [10], [11]. Une première mine de lithium sera également exploitée dans l'Allier par le groupe Imerys en 2028 [12]. Ces mesures affichent une volonté forte de transition vers les véhicules électriques et une production importante à venir des batteries qu'ils contiennent. Le cabinet McKinsey prévoit une augmentation de la demande annuelle en batterie de 33 % pour atteindre 4,7 TWh en 2030 [13].

### Contexte

Face à ce volume important de batterie à venir la question se pose de leur fin de vie. Par opportunité, chercheurs et ingénieurs proposent de donner une seconde vie aux batteries de voitures électriques afin de retarder leur recyclage, réduire leur impact environnemental et accroître leur valeur économique. Cela a plusieurs avantages, comme permettre aux filières de recyclage encore jeunes de se structurer (conservant ainsi les matériaux clés sur le territoire) et éviter de faire appel à des batteries neuves pour lesquelles l'Europe n'est pas souveraine. Comme toute seconde vie, celle-ci repose sur une utilisation des batteries à partir d'applications moins exigeantes en termes de performances. Les applications de types stationnaires seraient particulièrement indiquées car elles permettent par leur nature statique de surdimensionner les batteries et ainsi de réduire leurs sollicitations. Ces systèmes

---

<sup>1</sup> Mesure des émissions de gaz à effet de serre d'origine humaine généralement exprimée en kilogrammes équivalent de CO<sub>2</sub> [4]. La référence [5] propose un calculateur d'empreinte carbone des objets et gestes du quotidien.



de stockage appuieraient en particulier le déploiement des énergies intermittentes impliquées dans la transition énergétique.

Afin de développer à grande échelle une filière de batteries de seconde vie issues du secteur automobile, une analyse systémique est nécessaire pour évaluer sa pertinence sur les aspects économiques, écologiques et techniques [14]. Sur ce dernier aspect, le vieillissement des batteries est particulièrement difficile à appréhender, il ne dépend pas seulement des kilomètres parcourus mais surtout des conditions d'usage. Cette propriété est intrinsèque à la technologie lithium-ion et est accentuée dans le cas présent par une durée de vie prolongée et un changement d'application brutal. Pour améliorer la compréhension du vieillissement et mieux le modéliser, des mesures expérimentales fiables sont nécessaires. En particulier, la première vie automobile serait déterminante sur la tendance principale du vieillissement et par conséquent sur la seconde vie [15]. Des campagnes d'essais accélérées pour étudier la première vie automobile sont alors indispensables.

### Besoins

Les essais accélérés sont très largement utilisés pour l'étude du vieillissement des batteries, ils permettent de calibrer des modèles ou de les valider mais ils sont longs et coûteux [16]. Les essais de calibration sont réalisés le plus souvent en conditions statiques, par exemple à température constante ou à courant constant selon un plan d'expériences<sup>2</sup> défini. Ils impliquent de balayer plusieurs points de fonctionnement et d'isoler la contribution de chaque paramètre sur le vieillissement. Une quantité importante de cellule est alors testée et requiert des équipements de test en conséquence. Après calibration, les modèles peuvent être validés directement en conditions réelles ou sur banc d'essais à l'aide de protocoles généralement plus dynamiques que durant les essais de calibration.

Ce travail propose d'adresser le développement d'essais de validation se focalisant sur la première vie automobile des batteries. Ils peuvent être réalisés à l'aide de données d'usage réel ou plus simplement réduits à une succession de charges et de décharges complètes à courant constant. Ils peuvent également être accélérés afin de réduire leur durée et leur coût mais au détriment de leur représentativité avec l'usage réel de la batterie et de leur fidélité en termes de dégradations créées. Un compromis apparaît entre la qualité des essais, leur durée et leur coût.

### Réalisation

Afin d'étudier la problématique, deux axes de travail principaux sont déclinés. Le premier traite de l'accélération du vieillissement au cours d'une campagne d'essais accélérés et le second de la caractérisation du vieillissement au cours de cette même campagne. Le document est structuré en 5 chapitres. Le schéma en Figure 1 synthétise la structure du document dont les chapitres sont détaillés ci-dessous afin de mieux l'appréhender.

Le chapitre 1 présente les fondamentaux nécessaires à la compréhension du document et se termine par une présentation détaillée du contexte et de la problématique de ce travail. Il débute par les principes généraux des accumulateurs lithium-ion et de leur association pour former des batteries de voitures électriques. Le vieillissement de ces dernières est ensuite exposé suivi des concepts de bases sur la seconde vie des batteries automobiles.

---

<sup>2</sup> Suite ordonnée d'essais d'une expérimentation, chacun permettant d'acquérir de nouvelles connaissances en maîtrisant un ou plusieurs paramètres d'entrée pour obtenir des résultats validant un modèle avec une bonne économie de moyens (nombre d'essais le plus faible possible, par exemple) [17].

## Introduction générale

Le chapitre 2 dresse un état de l'art des campagnes d'essais accélérés afin d'étudier le vieillissement des batteries dans le cadre spécifique d'une première vie automobile. En premier lieu, les spécificités d'un usage automobile et des batteries de véhicules électriques sont données. Les méthodes d'accélération du vieillissement sur banc d'essais sont ensuite passées en revue permettant de proposer en fin de chapitre une nouvelle approche plus fidèle en termes de dégradations.

Le chapitre 3 décrit la mise en œuvre et la validation de cette nouvelle approche à travers la réalisation de plusieurs campagnes d'essais. Le chapitre débute par la présentation des cellules testées et des équipements de test utilisés et se poursuit par la conception des campagnes d'essais accélérés.

Le chapitre 4 porte sur les procédures de caractérisation du vieillissement au cours des campagnes d'essais accélérés. Un état de l'art des différents tests de performance qui la compose est réalisé puis une analyse globale à l'échelle de la procédure est menée. La durée, la quantité et la qualité des informations récoltées, et le caractère invasif des procédures sont discutés. Par la suite, la procédure retenue pour la réalisation des campagnes d'essais décrites en chapitre 3 est détaillée.

Le chapitre 5 est consacré à l'étude des résultats expérimentaux issus des campagnes d'essais réalisés. Il permet dans un premier temps d'évaluer la nouvelle méthodologie d'accélération du vieillissement identifiée en chapitre 2. Dans un second temps, la procédure de caractérisation du vieillissement retenue en chapitre 4 est analysée avec pour objectifs de réduire sa durée et son impact sur la campagne.

Pour faciliter la lecture, la première page de chaque chapitre contient une description en une phrase, un plan succinct et un résumé de celui-ci. Le nombre de page qu'il contient ainsi que le temps estimé de lecture sont également indiqués. Ce dernier est calculé sur la base d'une vitesse de lecture de 200 mots par minute.


Fondamentaux et contexte	Fondamentaux et seconde vie des accumulateurs lithium-ion	Chapitre 1
Axe de travail n°1	Accélération du vieillissement pour l'étude des batteries en première vie automobile	Chapitre 2
	Conception et réalisation des campagnes de vieillissement accéléré	Chapitre 3
Axe de travail n°2	Caractérisation du vieillissement durant les campagnes d'essais	Chapitre 4
Résultats et discussions	Présentation et analyse des résultats expérimentaux	Chapitre 5


Figure 1 : Structure du document

## Introduction générale

## Chapitre 1

# Fondamentaux et seconde vie des accumulateurs lithium-ion

 Temps de lecture : 65 min (32 pages)

 En une phrase : Ce chapitre pose la problématique de la thèse et présente en amont les bases nécessaires à la compréhension des accumulateurs lithium-ion.

### Plan succinct du chapitre

1.1	Introduction du chapitre .....	10
1.2	Les accumulateurs lithium-ion .....	10
1.3	Batteries d'accumulateurs et véhicules électriques.....	23
1.4	Vieillessement des batteries des véhicules électriques .....	28
1.5	Seconde vie des batteries de véhicules électriques .....	33
1.6	Problématique de la thèse .....	40

### Résumé du chapitre

Ce chapitre a pour objectif de poser la problématique de la thèse. Il débute par une présentation des fondamentaux sur les accumulateurs lithium-ion, les véhicules électriques qui en font l'usage et leur vieillissement. Le vocabulaire essentiel est donné et les principes de bases nécessaires à la compréhension sont vulgarisés. Deux analogies principales sont utilisées comparant d'abord un accumulateur à une bouteille d'eau (fonctionnement) puis à un humain (vieillessement). Après l'introduction de ces fondamentaux, le concept de la seconde vie des batteries est présenté. Il est limité à une première vie automobile et à une seconde vie stationnaire. Les différents freins techniques issus de la littérature sont ensuite exposés et la problématique identifiée. Il apparait que les procédures de vieillissement accéléré actuelles sur banc d'essai manquent de fidélité pour transcrire la réalité des usages de première vie automobile. Pourtant l'étude de la première vie est jugée comme déterminante afin de déterminer l'éligibilité des batteries à une seconde vie. Afin d'adresser cette problématique, deux axes de travail sont finalement identifiés :

1. Comment reproduire un vieillissement fidèle à un usage de première vie automobile et de manière accélérée ?
2. Comment caractériser ce vieillissement de manière non invasive et précise au cours des essais ?

## 1.1 Introduction du chapitre

Commercialisée il y a une trentaine d'années, la technologie lithium-ion a permis de doter nos véhicules d'une autonomie intéressante capable de concurrencer les véhicules thermiques sur certains usages. Cette électrification des véhicules est par ailleurs fortement encouragée aujourd'hui en Europe par l'interdiction d'ici 2035 de voitures neuves à moteur thermique [9]. Avec un déploiement massif de l'électrique dans les prochaines années, la question se pose de la gestion des batteries qui arriveront en fin de vie. Par effet d'opportunité, la création de filières de batterie de seconde vie permettrait de prolonger la durée de vie des batteries et de retarder leur recyclage. Les applications de types stationnaires seraient particulièrement concernées car moins exigeantes par nature et répondraient au besoin de stockage croissant dans le cadre d'une décarbonation du mix énergétique via le déploiement des énergies intermittentes. Afin de tirer parti de cette opportunité, de nombreux freins techniques doivent être levés à la fois intrinsèque à la technologie lithium-ion mais aussi liés aux spécificités de la seconde vie : ce sera l'objet de la présente étude.

Dans ce premier chapitre, les fondamentaux sur les accumulateurs lithium-ion et les véhicules électriques sont d'abord détaillés. Le vieillissement des batteries et leur potentielle seconde vie sont ensuite développés. Un soin particulier a été accordé à la vulgarisation des fondamentaux afin de les rendre accessibles au plus grand nombre. Les notions principales de ce chapitre sont ainsi accessibles dès le lycée, ou avant, sous réserve de maîtriser les concepts de base de l'électricité. Le lecteur désireux d'en apprendre d'avantage trouvera toutes les ressources nécessaires en notes de bas de page ou dans les références bibliographiques explicitement mentionnées. Le chapitre se termine par la présentation de la problématique de la thèse et des axes de travail identifiés pour la traiter.

## 1.2 Les accumulateurs lithium-ion

### 1.2.1 Présentation

Les accumulateurs lithium-ion font partie de la famille des accumulateurs électrochimiques plus communément appelés par abus de langage « batteries ». Ils permettent de stocker de l'énergie électrique sous forme chimique puis de la restituer pour un usage ultérieur : ils sont réversibles. On parle alors de « charge » lorsqu'on injecte de l'énergie dans le composant et de « décharge » lorsqu'on la prélève. Ils se distinguent des piles qui possèdent une énergie intrinsèque à leur fabrication mais ne peuvent pas être rechargées. C'est le cas, par exemple, des piles alcalines [18] que l'on retrouve dans une télécommande de télévision. Les accumulateurs lithium-ion nous accompagnent au quotidien afin de stocker de l'énergie dans des appareils en tout genre : smartphone, ordinateur portable, pacemaker, satellite, fusée, voiture électrique...

Les accumulateurs lithium-ion [19] sont un type d'accumulateur lithium [20] introduit sur le marché en 1991 par Sony Energitech. Ils ont d'abord occupé une place prédominante sur le marché de l'électronique portable avant de s'ouvrir de nos jours aux systèmes de grande taille à mesure que leur coût se réduisait. Leur succès est principalement dû à une énergie massique élevée (quantité d'énergie par unité de masse), l'absence d'effet mémoire<sup>3</sup> et une faible autodécharge<sup>4</sup> comparé aux précédentes technologies. Ils sont aujourd'hui sur le devant de la scène car ils permettent une électrification des transports intéressante du point de vue de l'autonomie. A titre d'exemple, le véhicule Renault ZOE, véhicule électrique particulier le plus vendu en France en 2020 [22], affiche une autonomie maximale

---

<sup>3</sup> L'effet mémoire est un phénomène physico-chimique affectant les performances des accumulateurs électriques s'ils ne sont pas complètement déchargés avant d'être rechargés [21].

<sup>4</sup> Perte naturelle et réversible de la charge d'un accumulateur hors utilisation.

de 395km (WLTP<sup>5</sup>) soit une autonomie 20 fois supérieure à la Jamais Contente pour une masse équivalente. Elle fut la première automobile (électrique) à avoir franchi le cap des 100 km/h en 1899 [24].

En raison de l'omniprésence de la technologie lithium-ion dans les véhicules électriques actuels, seule cette technologie sera traitée dans ce rapport de thèse. Les points importants et servant les démonstrations seront abordés. Les lecteurs désireux d'avoir plus d'informations sur les différents types d'accumulateurs peuvent se tourner vers ces ressources : [25], [26], [27], [28], [29], [30]

### 1.2.2 Constitution et facteurs de forme

Vu de l'intérieur, un accumulateur lithium-ion se présente comme un sandwich ou encore un millefeuille très fin (<1 mm) composé de deux électrodes positive et négative, de deux collecteurs de courant et d'un séparateur<sup>6</sup> (Figure 2). Les deux électrodes constituent « le plus » et « le moins » de l'accumulateur. Chacune est liée à un collecteur et baigne dans une solution liquide appelée électrolyte. Un séparateur les empêche d'entrer en contact et ainsi de former un court-circuit mais permet cependant le passage des ions présents dans l'électrolyte que nous verrons dans la section suivante. Le tout est scellé dans un boîtier et ne laisse apparaître de l'extérieur que les bornes positive et négative auxquels on connecte électriquement nos appareils. L'intérieur d'un accumulateur n'est donc à priori jamais visible.

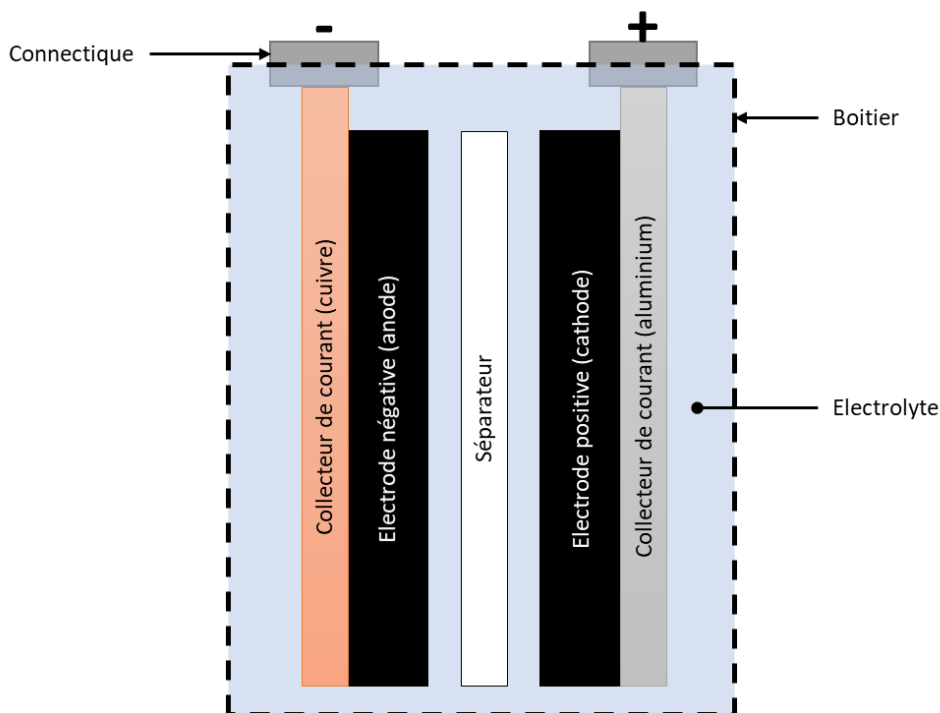


Figure 2 : Schéma de principe d'un accumulateur lithium-ion

Matériellement parlant le millefeuille est constitué principalement de métaux. Les collecteurs sont de fines feuilles de cuivre (à l'électrode négative) et d'aluminium (à l'électrode positive) sur lesquelles est déposée une fine couche de matériau actif constituant les électrodes. Elle se présente comme une

<sup>5</sup> Autonomie WLTP (Worldwide harmonized Light vehicles Test Procedure, cycle normalisé : 57% de trajets urbains, 25% de trajets péri-urbains, 18% de trajets sur autoroute) pour la version Zoe Life équipée de jantes 15" [23]. La WLTP est détaillée en section 2.3.3.

<sup>6</sup> La présence d'un séparateur n'est pas requise si l'électrolyte est solide. Voir batterie solide : [31].

pate noire durant la fabrication et contient divers métaux et minéraux tels que du carbone, du nickel, du manganèse, du cobalt ou du fer. Sa composition, différente entre l'électrode négative et positive, sera présentée dans la section 1.2.6. Enfin, le séparateur est un film microporeux à base de matériaux polymères<sup>7</sup>. Le tout est d'abord produit sous la forme d'une longue bande plus fine qu'une feuille de papier (Figure 3). Celle-ci est ensuite roulée, pliée ou découpée afin d'entrer dans les différents formats de boîtier existants. L'électrolyte est ensuite ajouté. Il s'agit d'une solution ionique (contenant des ions lithium) et dont le solvant ne contient pas d'eau, car le lithium est très réactif à son contact<sup>8</sup>. Enfin, le boîtier est vidé de son air puis scellé. L'ensemble du processus de fabrication se présente comme une recette de cuisine dont les étapes sont détaillées en vidéo en [35], [36]. Il est intéressant de préciser que contrairement au schéma de principe présenté en Figure 2, les collecteurs des accumulateurs sont enduits de matériaux actifs (électrodes) sur les deux faces. Ceci afin d'accroître la surface des électrodes et d'optimiser l'espace disponible au sein de l'accumulateur. On peut ainsi visualiser en Figure 3, des électrodes « double-face » et un deuxième séparateur garantissant leur isolation électrique.



**Figure 3 : Accumulateur cylindrique (format 18650) hors de son boîtier. Les différentes parties qui le constituent sont visibles (de haut en bas) : électrode positive, séparateur n°1, électrode négative, séparateur n°2. Le tout se présente sous la forme de longues bandes fines. Elles sont superposées et roulées à l'intérieur du boîtier.**

Vu de l'extérieur, un accumulateur lithium-ion peut donc se présenter sous divers formats selon le fabricant et/ou l'application visée. Il n'existe pas de format propre à la technologie lithium-ion mais certains sont plus utilisés que d'autres. Les plus rencontrés au quotidien sont le format cylindrique que l'on retrouve dans de nombreux outils portatifs et le format poche que l'on retrouve dans nos smartphones. Au total il existe trois principaux facteurs de forme [37], [38] :




- Cylindrique (ou cylindrical en anglais) de forme cylindrique et constitué d'un boîtier métallique.
- Prismatique (ou prismatic en anglais) de forme prismatique et constitué d'un boîtier métallique.
- Sachet (ou pouch en anglais) de forme aplatie et constitué d'une poche souple en matière plastique.

<sup>7</sup> Les cellules Li-ion disponibles dans le commerce utilisent la polyoléfine [32] comme séparateur. La taille des pores varie de 30 à 100 nm (nm signifie nanomètre, soit un millionième de millimètre ou environ 10 atomes d'épaisseur) [33].

<sup>8</sup> Le plus souvent, ce sont des sels de lithium ( $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$  ou  $\text{LiClO}_4$ ) dissouts dans du carbonate de diméthyle, d'éthylène ou de diéthyle (des solvants organiques) [34].

Pour chaque format illustré en Tableau 1, la taille est variable et s'étend de quelques millimètres à plusieurs dizaines de centimètres. Dans le cas du format cylindrique, il est courant de rencontrer le standard 18650 (18 mm de diamètre pour 65 mm de hauteur) qui est utilisé pour les cigarettes électroniques jusqu'aux voitures électriques de la marque Tesla.

Tableau 1 : Aperçu des trois principaux facteurs de forme d'un accumulateur

Accumulateur cylindrique	Accumulateur prismatique	Accumulateur poche
		
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Petite taille (ex. format 18650)</li> <li>• Boîtier rigide</li> <li>• Élément de faible capacité</li> <li>• Dispositifs de sécurité intégrés</li> <li>• Bon marché</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Boîtier rigide</li> <li>• Grande taille</li> <li>• Élément de grande capacité</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Enveloppe souple</li> <li>• Grande taille</li> <li>• Élément de grande capacité</li> <li>• Déformation géométrique en fonctionnement</li> </ul>

### 1.2.3 Principe de fonctionnement

Le fonctionnement général d'un accumulateur lithium-ion repose sur la rétention et le déplacement de porteurs de charge : des particules qui portent une charge électrique, positive ou négative [37]. On distinguera ici deux types de porteurs de charge, les électrons portant une charge négative et les ions lithium portant une charge positive. Les électrons sont présents naturellement dans les fils conducteurs utilisés pour former un circuit électrique. Dans ces derniers, une partie d'entre eux ont la particularité de pouvoir se déplacer, on parle alors d'électrons libres. Leur mouvement d'ensemble est mieux connu sous le terme de courant électrique. Les ions lithium quant à eux sont ajoutés lors de la fabrication de l'accumulateur et sont présents dans l'électrolyte dans lequel ils peuvent également se déplacer. Chaque type de porteur de charge est propre à son milieu et ne peut le quitter en l'état : les électrons libres sont propres aux matériaux conducteurs (fils de cuivre) et les ions aux solutions (électrolyte).

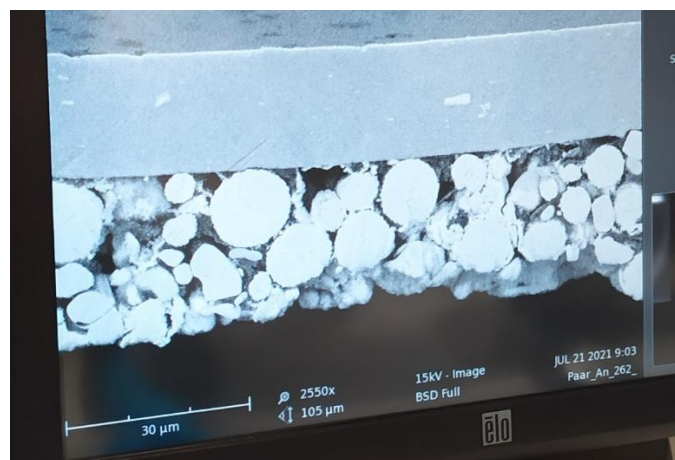


Figure 4 : Électrode positive observée par microscopie électronique à balayage. La partie haute est le collecteur en aluminium et la partie basse est l'électrode (éponge métallique) constituée ici de nickel, de cobalt et de manganèse.



Au sein de l'accumulateur, les électrodes se comportent comme des éponges pour les ions lithium (voir Figure 4). Quand l'accumulateur est chargé à 100%, la totalité des ions lithium sont intercalés (ou stockés) dans l'électrode négative. Pour un état de décharge totale, c'est l'inverse. La charge déplace donc les ions lithium de l'électrode positive vers l'électrode négative. Les accumulateurs lithium-ion doivent ainsi leur nom aux ions lithium impliqués dans leur fonctionnement.

Le déplacement de ces ions peut se résumer à une histoire d'amour fusionnelle entre les différents porteurs de charge que sont les électrons et les ions lithium. Les premiers sont chargés négativement tandis que les seconds sont chargés positivement : ils s'attirent ! Concrètement, en décharge les électrons se déplacent naturellement de la borne négative vers la borne positive entraînant avec eux des ions (partenaires) qui migrent de l'électrode négative à l'électrode positive. Inversement, lors de la charge, les électrons sont déplacés de force de la borne « plus » vers la borne « moins » entraînant avec eux des ions partenaires qui migrent de l'électrode positive à l'électrode négative. C'est une danse électrochimique<sup>9</sup> ! En anglais, les batteries lithium-ion sont parfois appelées des « rocking chair batteries » (batteries de type chaise berçante), car les ions de lithium basculent entre les deux électrodes [41]. Ces éléments sont illustrés de manière vulgarisée en Figure 5. La représentation des électrodes sous forme d'éponge n'est pas fidèle à la réalité (voir la Figure 4 pour cela) mais a pour objectif de faciliter la compréhension.

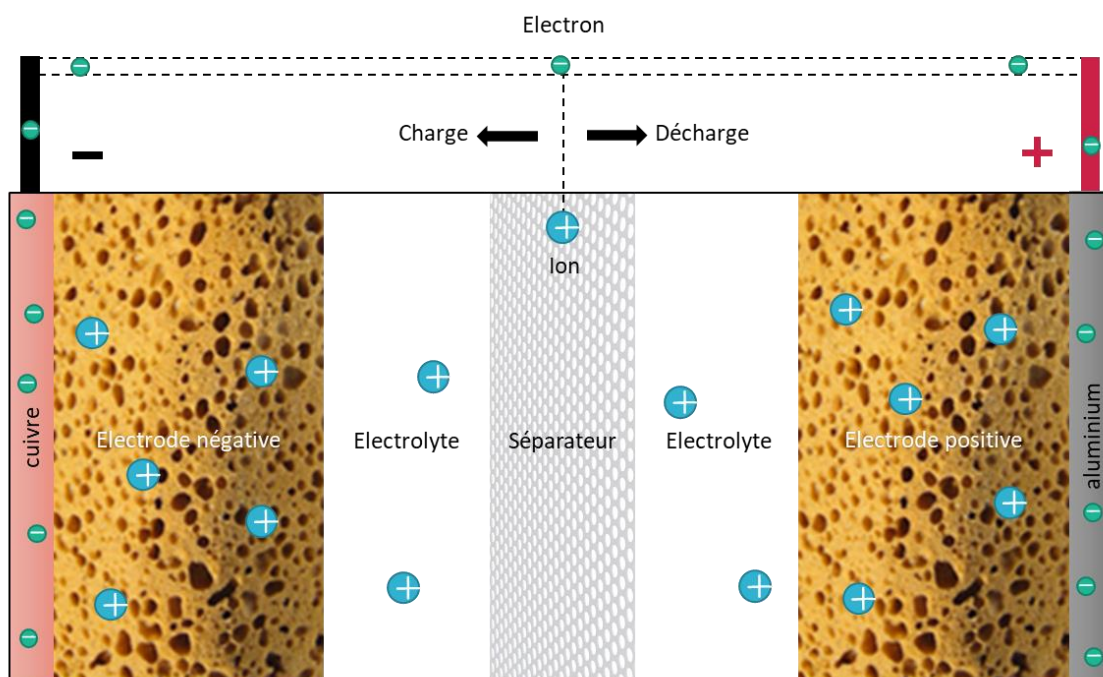


Figure 5 : Principe de fonctionnement d'un accumulateur lithium-ion

### 1.2.4 Principales caractéristiques

Un accumulateur lithium-ion est caractérisable par plusieurs grandeurs physiques qui font l'objet de cette section. On les distinguera en deux catégories : les grandeurs statiques et les grandeurs dynamiques. Les grandeurs statiques sont intrinsèques à l'accumulateur au jour de sa fabrication tandis que les grandeurs dynamiques le caractérisent au cours de sa vie et notamment en utilisation.

<sup>9</sup> Merci à Viviane Lalande de la chaîne Youtube Scilabus [39] de m'avoir inspiré cette analogie lors d'une chronique pour l'émission « Moteur de recherche » sur Radio Canada [40].

### 1.2.4.1 Grandeurs statiques

Les principales grandeurs statiques caractérisant un accumulateur lithium-ion sont présentées en Tableau 2. Elles sont généralement accessibles depuis la fiche technique de l'accumulateur et constituent l'équivalent de la « carte d'identité » chez l'être humain.

**Tableau 2 : Principales grandeurs statiques caractérisant un accumulateur lithium-ion**

Grandeur	Unité	Définition
Capacité nominale	Ah	Quantité de charges électriques disponibles portées par l'accumulateur
Tension nominale	V	Tension moyenne de l'accumulateur
Courant de décharge maximum (continu)	A	Courant maximum admissible en continu en décharge
Courant de charge standard	A	Courant de recharge standard défini par le constructeur
Tension de fin de charge	V	Tension maximale en fonctionnement
Tension de fin de décharge	V	Tension minimale en fonctionnement
Résistance interne	$\Omega$	Résistance interne typique de l'accumulateur
Masse	kg	Masse nette de l'accumulateur
Volume	l	Volume net de l'accumulateur
Energie spécifique	Wh/kg	Energie stockée disponible par unité de masse
Puissance spécifique	W/kg	Puissance disponible par unité de masse
Densité d'énergie	Wh/l	Energie stockée disponible par unité de volume
Densité de puissance	W/l	Puissance disponible par unité de volume
Durée de vie	Cycles	Durée de vie exprimée en nombre de cycle. Cette grandeur est propre à des conditions opératoires données.

### 1.2.4.2 Grandeurs dynamiques

Les grandeurs dynamiques caractérisent un accumulateur au cours de sa vie que ce soit en utilisation ou au repos. Elles constituent l'équivalent des constantes vitales chez l'être humain : fréquence cardiaque, pression artérielle ou température corporelle. Cinq grandeurs sont principalement utilisées : la tension, le courant, la température, l'état de charge et l'état de santé (Tableau 3). Elles sont définies et complétées dans les sous-sections qui suivent.

**Tableau 3 : Principales grandeurs dynamiques caractérisant un accumulateur lithium-ion**

Grandeur	Unité	Définition
Tension (noté U)	V	Tension aux bornes de l'accumulateur
Courant (noté I)	A	Courant transversant l'accumulateur
Température (noté T)	$^{\circ}\text{C}$	Température de l'accumulateur
Etat de charge (SOC)	%	Mesure relative de la quantité de charges électriques stockées dans l'accumulateur
Etat de santé (SOH) <sup>10</sup>	%	Mesure relative de la capacité restante d'un accumulateur (due à sa détérioration)

#### 1.2.4.2.1 Tension et tension à vide (OCV)

La tension à vide (OCV, pour Open-Circuit Voltage en anglais) est la tension mesurée aux bornes d'un accumulateur lorsqu'aucun courant ne le traverse. Elle diffère de la tension à courant non-nul car n'étant pas impactée par l'effet de la résistance interne de l'accumulateur (voir section 1.2.5.3). L'OCV se mesure habituellement au repos, au minimum quelques minutes après arrêt du courant, le temps qu'il se stabilise. Ce phénomène est appelé la relaxation et correspond à une redistribution des charges

<sup>10</sup> L'état de santé d'un accumulateur est communément réduit à la mesure de sa capacité restante néanmoins l'utilisation d'autres indicateurs est possible comme la mesure de la résistance interne (voir section 1.4).

précédemment en mouvement au sein des électrodes. Il est similaire au délai nécessaire du retour à la normale des constantes vitales d'un être humain après un effort physique.

#### 1.2.4.2.2 Courant et C-rate

Le C-rate, ou « taux de C » en français (« C » pour « capacité »), est un anglicisme utilisé couramment pour quantifier la valeur du courant proportionnellement à la valeur de la capacité de l'accumulateur. Par exemple, un accumulateur de smartphone de 5 Ah déchargé par un courant de 5 A correspond à un C-rate de 1, noté « 1C ». Dans la même logique, un courant de 2C vaut ici 10 A et un courant de 0,5C 2,5 A. Autrement dit, un courant constant de 1C permet de décharger complètement un accumulateur en 1h. On retrouve également la notation « C2 » ou encore « C5 » exprimant ici C/2 ou C/5.

#### 1.2.4.2.3 Etat de charge (SOC)

L'état de charge (SOC, pour State-Of-Charge en anglais) est une mesure relative de la quantité de charges électriques stockées et utilisables dans un accumulateur. Il est exprimé par l'équation 1-1 en fonction de la capacité de l'accumulateur tel que :

$$SOC (\%) = \frac{\text{Charges électriques stockées (Ah)}}{\text{Capacité de l'accumulateur(Ah)}} \times 100 \quad (1-1)$$

Ainsi, un SOC de 100% correspond à un accumulateur complètement chargé tandis qu'un SOC de 0% correspond à un accumulateur complètement déchargé. La capacité variant au cours de la vie de l'accumulateur, la valeur utilisée pour le calcul du SOC est la valeur actualisée de la capacité.

#### 1.2.4.2.4 Profondeur de décharge (DOD)

La profondeur de décharge (DOD, pour Depth-Of-Discharge en anglais) est habituellement présentée et définie par l'équation 1-2 telle que :

$$DOD_{\text{état}} (\%) = 100 - SOC(\%) \quad (1-2)$$

Néanmoins, cette définition ne correspond pas avec l'usage commun du terme. En effet, le terme DOD est principalement utilisé dans la littérature pour quantifier l'amplitude d'une décharge dans le cadre de cycles de charge-décharge réguliers. Prenons l'exemple d'un smartphone qui est déchargé puis rechargé tous les jours entre 70% et 30% de SOC. Son DOD vaut alors 70%-30% = 40%. D'après cette nouvelle définition, le DOD n'est plus un état de l'accumulateur mais une variation d'état, celle de son SOC. Il s'exprime en équation 1-3 comme la différence des SOC minimum et maximum ( $SOC_{\min}$  et  $SOC_{\max}$ ) atteint par l'accumulateur en fonctionnement tel que :

$$DOD_{\text{variation}} (\%) = \Delta SOC (\%) = SOC_{\max}(\%) - SOC_{\min}(\%) \quad (1-3)$$

Dans le cas particulier où l'accumulateur est toujours rechargé à 100%,  $SOC_{\max} = 100$  et l'équation 1-3 se simplifie, arborant alors la même expression que l'équation 1-2. Néanmoins la première exprime une variation tandis que la second exprime un état.

#### 1.2.4.2.5 Etat de santé (SOH)

L'état de santé (SOH, pour State-Of-Health en anglais) est communément défini comme une mesure relative de la capacité restante d'un accumulateur due à sa détérioration. Il est exprimé par l'équation 1-4 en fonction de la capacité initiale (ou parfois nominale) de l'accumulateur tel que :

$$SOH (\%) = \frac{\text{Capacité actuelle (Ah)}}{\text{Capacité initiale (Ah)}} \times 100 \quad (1-4)$$

Le SOH permet ainsi d'actualiser la valeur de capacité de l'accumulateur dans le calcul du SOC présenté en section 1.2.4.2.3. Une définition plus approfondie et critique du SOH est donnée en section 1.4.1.

### 1.2.5 Utilisation et stockage

Cette section présente le code de conduite et la méthodologie à respecter concernant l'utilisation et le stockage des accumulateurs lithium-ion. Elle fait suite à la section 1.2.3 qui présente les principes physiques du fonctionnement et permet de mieux appréhender le fonctionnement global des accumulateurs à travers leur utilisation.

#### 1.2.5.1 Analogie bouteille d'eau

A partir d'ici, l'accumulateur lithium-ion sera comparé à une bouteille d'eau afin d'améliorer la compréhension du lecteur. La bouteille représente l'accumulateur et l'eau les charges électriques. La bouteille d'eau est considérée à l'envers, bouchon vers le bas. L'eau s'écoule naturellement en raison de la gravité à l'ouverture du bouchon lors de la décharge tandis qu'il faut la réinjecter de force pour la recharge (Figure 6). L'eau est couramment utilisée pour illustrer les bases de l'électricité, c'est l'analogie électro-hydraulique [42]. On l'applique ici à l'accumulateur à l'aide d'une bouteille. Pour cette analogie le Tableau 4 de conversion sera utilisé. L'eau est considérée incompressible et homogène. Le vieillissement de l'accumulateur sera ici associé à une réduction du volume de la bouteille et de la section de son goulot.

Tableau 4 : Tableau de conversion de l'analogie accumulateur-bouteille d'eau

Accumulateur	Bouteille d'eau
Courant	Débit d'eau en sortie de bouteille
Tension	Pression d'eau en sortie de bouteille
Résistance interne	Section du goulot de la bouteille
Capacité	Volume de la bouteille
Tension à vide (OCV)	Hauteur d'eau dans la bouteille (cas particulier de la tension quand le courant est nul)
Etat de charge (SOC)	Pourcentage de remplissage de la bouteille (en termes de volume)
Etat de santé (SOH)	Pourcentage restant du volume de la bouteille (en comparaison à l'état neuf)

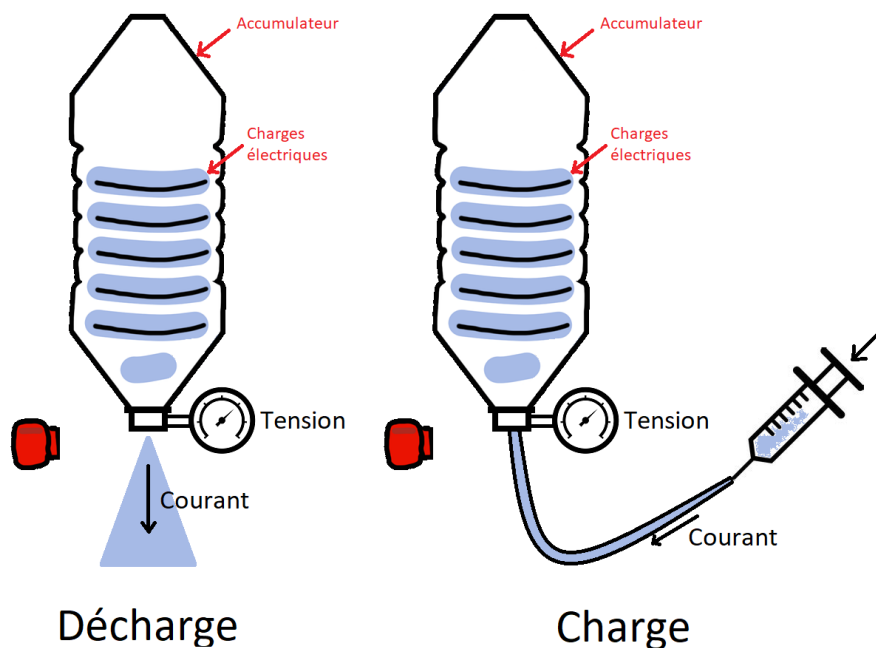


Figure 6 : Charge et décharge d'un accumulateur, illustrées à l'aide d'une bouteille d'eau

### 1.2.5.2 Relation OCV-SOC

Un préalable indispensable à la compréhension du fonctionnement et à la bonne utilisation d'un accumulateur lithium-ion est la relation entre l'OCV et le SOC<sup>11</sup>. Ces deux grandeurs sont liées par une relation monotone non-linéaire. Elle est illustrée en Figure 7 par une bouteille d'eau à la forme particulière car plus évasée à ses deux extrémités. Dans cette analogie le niveau (ou hauteur) de l'eau représente l'OCV tandis que la quantité d'eau (nombre de molécules) dans la bouteille représente le SOC. Le niveau de l'eau monte donc plus rapidement pour une même quantité d'eau au début du remplissage et à la fin. La forme de la bouteille est en réalité plus complexe et dépend principalement de la composition électrochimique de l'accumulateur (voir section 1.2.6) mais aussi de sa température et de son SOH [28] (non décrits ici). Cette forme correspond à la courbe de capacité incrémentale de la cellule (voir section 4).

Remarque : Dans le cas présent, il est question de tension à vide, le courant vaut donc zéro par définition (la bouteille est fermée). La hauteur d'eau dans la bouteille est dans ce cas directement proportionnelle à la pression d'eau à l'extrémité du goulot d'après le principe de Pascal [44]. L'OCV est donc assimilable à la hauteur d'eau dans la bouteille.

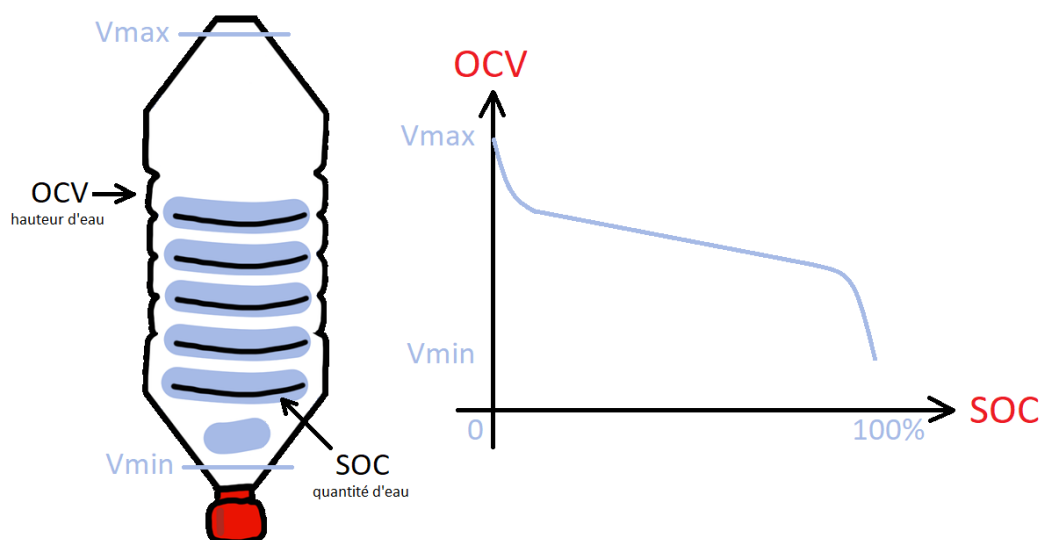


Figure 7 : Relation OCV-SOC illustrée à l'aide d'une bouteille d'eau

### 1.2.5.3 Relation courant-tension

La seconde notion importante intervenant dans le fonctionnement d'un accumulateur lithium-ion est la relation courant-tension. Celle-ci est due à la résistance interne de l'accumulateur. Dans le cas de notre bouteille, cette résistance est matérialisée par son goulot. Plus sa section est étroite plus la résistance interne est élevée. L'effet de cette résistance apparait en fonctionnement, lorsqu'un courant traverse l'accumulateur (Figure 8) :

- En décharge la tension s'abaisse en-dessous de l'OCV. L'eau s'écoule naturellement de la bouteille (décharge) mais est freinée par le goulot (résistance interne), la pression à la sortie de la bouteille est donc moindre (chute de tension).

<sup>11</sup> La relation SOC-OCV est affectée par un effet d'hystérésis non évoqué ici afin de simplifier les propos. Pour plus de précisions, consulter [43].

- En charge la tension s'élève au-dessus de l'OCV. L'eau est injectée de force dans la bouteille (charge) pour vaincre la gravité mais est freinée par le goulot (résistance interne), la pression à l'entrée de la bouteille est donc plus élevée.

Dans les deux cas, plus le courant (débit) augmente plus l'effet de la résistance interne (chute ou baisse de tension) est important. Cet effet est également dépendant de la température, du SOC et du SOH (non décrits ici).

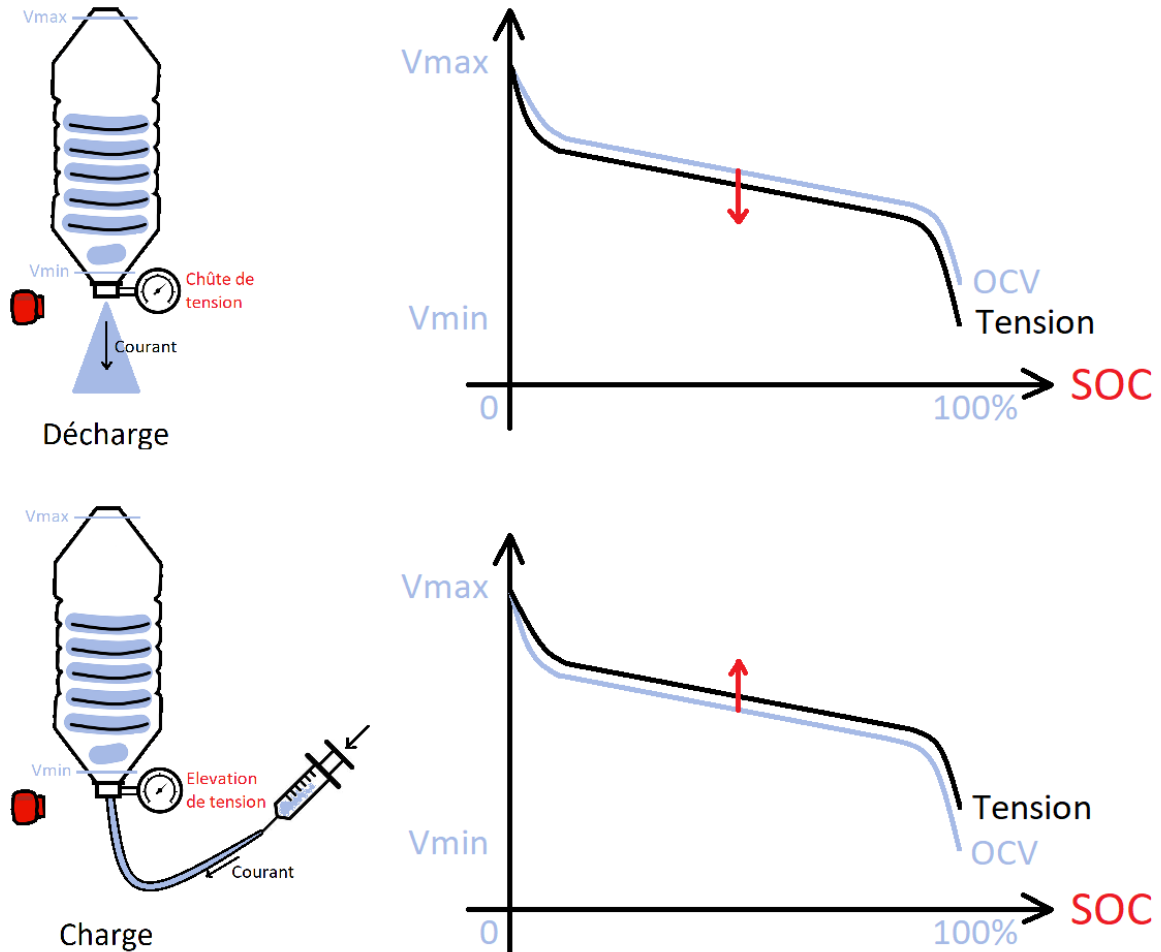


Figure 8 : Effet de la résistance interne sur la tension, en décharge (haut) et en charge (bas)

#### 1.2.5.4 Plages de fonctionnement

Peu importe l'utilisation, les accumulateurs lithium-ion se doivent de respecter certaines conditions afin d'assurer leur bon fonctionnement et la sécurité des biens et personnes. Pour cela, la fiche technique de l'accumulateur donne toutes les informations nécessaires. Parmi les plus importantes, les plages de fonctionnement en tension, courant et température doivent être scrupuleusement respectées. Ainsi nous distinguerons une utilisation « normale » s'effectuant dans ces plages, d'une utilisation « anormale » s'effectuant en-dehors de celles-ci. Le respect des plages est généralement assuré au sein de nos appareils à l'aide d'un système électronique de contrôle appelé BMS (« Battery Management System » en anglais) qui est détaillé dans la section 1.3.4.

Parmi toutes les plages de fonctionnement, celle en tension est la plus importante et contraignante : elle est étroite ( $<2$  V) et d'une tolérance de  $\pm 50$  mV. Cette dernière doit être respectée en charge, en décharge et également au repos (lorsqu'aucun courant ne traverse l'accumulateur). La Figure 9 permet

de visualiser un exemple de plages de fonctionnement en tension d'un accumulateur lithium-ion. La tension limite maximale ( $V_{max}$ ) est couramment appelée tension de fin de charge et correspond à un état de charge de 100% à l'OCV. La tension limite minimale ( $V_{min}$ ) est couramment appelée tension de fin de décharge et correspond à un état de charge de 0% à l'OCV. On parle également de tensions de coupure ou « cut-off voltage » en anglais pour désigner ces limites. Dans le cas de notre bouteille d'eau, cela signifie qu'elle ne peut jamais être complètement remplie et jamais complètement vidée.

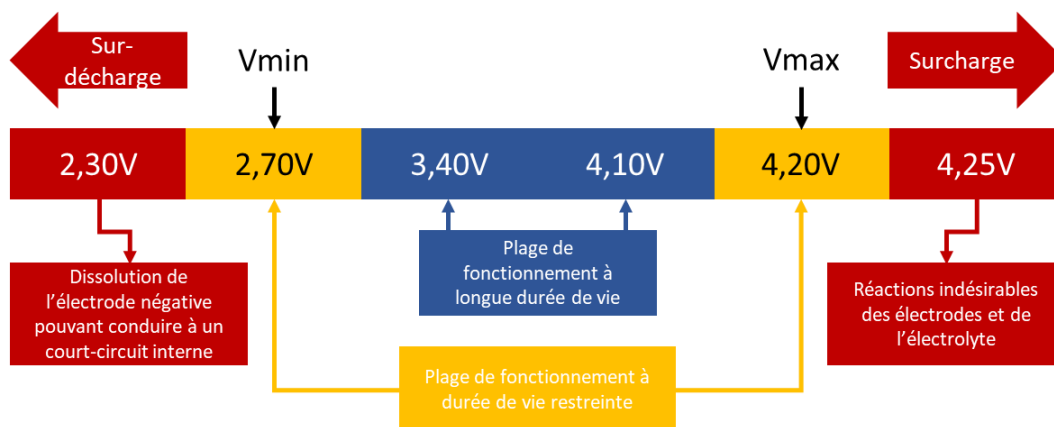


Figure 9 : Plages de fonctionnement en tension d'un accumulateur lithium-ion de la marque Kokam (technologie NMC). Adapté et traduit de [45].

#### 1.2.5.5 Charge

La méthodologie classique pour la charge d'un accumulateur lithium-ion est la charge à courant-constant puis tension-constante appelée CC-CV (Constant-Current Constant-Voltage en anglais). Il s'agit, comme son nom l'indique, d'appliquer dans un premier temps un courant constant (phase CC) à l'accumulateur devant être rechargé. Progressivement la tension de l'accumulateur augmente et atteint la tension de fin de charge. Une fois atteinte, la tension est maintenue constante (phase CV) réduisant ainsi progressivement le courant. L'accumulateur est considéré totalement chargé après atteinte d'un seuil défini par le fabricant. Il peut s'agir d'une durée passée en phase CV ou d'un courant minimal atteint durant cette même phase. La seconde option est la plus commune. On parle également de courant de coupure ou « cut-off current » en anglais pour désigner cette dernière limite.

Afin de mieux comprendre le processus de charge, il est possible de le comparer au remplissage d'une bouteille d'eau. La bouteille représente l'accumulateur et l'eau la quantité de charges électriques stockées. Quand le niveau de l'eau est faible dans la bouteille, le remplissage peut être rapide et constant (phase CC). Néanmoins, à l'approche du goulot, le débit doit être réduit : le niveau de l'eau monte alors plus vite à cause de la forme plus étroite de la bouteille et les remous, provoqués par le fort débit, risquent de la faire déborder. Il convient donc de réduire progressivement le débit jusqu'à atteindre le niveau de remplissage le plus haut sans faire déborder la bouteille (phase CV). Plus le débit en phase CC sera important et plus tôt la phase de CV débutera à cause des remous. Dans la réalité, la cause provient de la résistance interne de l'accumulateur qui fera s'élever la tension d'autant plus que le courant est élevé.

La méthode de charge CC-CV n'est pas obligatoire. Il faut alors respecter la tension limite de charge et contrôler l'élévation en température. Néanmoins, la phase CV reste indispensable afin de charger l'accumulateur à 100%. La phase CV étant lente par définition (réduction progressive du courant), elle peut être omise. L'accumulateur peut ainsi être rechargé relativement rapidement jusqu'à environ 80% selon le courant utilisé.

### 1.2.5.6 Décharge

La décharge n'est pas soumise à un protocole particulier et dépend principalement de l'utilisation que l'on aura de l'accumulateur. Néanmoins, comme la charge, elle est soumise à une tension de coupure qui ne peut être franchie. De nouveau, la résistance interne de l'accumulateur jouera un rôle dans la décharge et abaissera d'autant plus la tension que le courant de décharge est élevé. En conséquence, plus le courant sera élevé, plus la tension de coupure sera atteinte rapidement. A cet instant, il faudra alors réduire ou stopper le courant sous peine de la franchir. Dans le cas de notre bouteille d'eau, le phénomène pourrait être comparé au tourbillon qui se forme lors de son vidage. Plus la fin du vidage sera proche et le débit important, plus le syphon sera important et le niveau d'eau au centre sera bas.

### 1.2.5.7 Repos et stockage

Lorsqu'aucun courant ne traverse l'accumulateur, on définira deux états : le repos et le stockage. Le repos est variable de quelques secondes à plusieurs jours. Au-delà, on parlera de stockage. Dans les deux cas, les plages de fonctionnement spécifiques à ces états vu en section 1.2.5.4 devront être respectées.

A cela peut s'ajouter des consignes particulières pour le repos, par exemple un temps de repos minimum conseillé entre une charge et une décharge. Le fabricant LG préconise ainsi un repos de vingt minutes pour son accumulateur de référence MJ1 [46].

Pour le stockage, des préconisations de températures (voir section 1.2.5.8) et de SOC sont généralement données. Par exemple, les fabricants livrent leurs accumulateurs à des SOC compris entre 50% et 30% selon les fiches techniques [46], [47]. Ces pratiques ont deux principaux intérêts, accroître la sécurité et limiter le vieillissement (voir section 1.4). Sur l'aspect sécurité, un SOC faible réduit la quantité d'énergie contenu par les accumulateurs en cas d'incident (chocs, incendie, etc.) [48]. Sur l'aspect vieillissement, une revue de littérature a montré que l'abaissement de la température et du SOC permettait de limiter son impact dans la majorité des cas [49].

### 1.2.5.8 Température

La température d'un accumulateur est un paramètre important en termes de sécurité mais aussi de performances. Elle dépend à la fois de la température ambiante et des calories générées par l'accumulateur lui-même, en charge ou en décharge (réactions exothermiques). Une température trop élevée peut causer un emballement thermique de l'accumulateur tandis qu'une température trop basse l'empêchera de fonctionner. Pour éviter ces cas extrêmes le fabricant indique une plage d'utilisation (en décharge et stockage) variant généralement entre -20 °C et +60 °C dépendant de la technologie utilisée. Cette plage se réduit en recharge où les températures négatives sont interdites et le maximum moins élevé (~45 °C).

Face à cette grande amplitude, la question d'une température idéale se pose. Pour y répondre, le premier paramètre à prendre en compte est la résistance interne de l'accumulateur qui décroît avec la température. Autrement dit, le goulot de la bouteille se dilate et s'agrandit avec la température. Le second paramètre à considérer est l'augmentation des dégradations avec la température (voir section 1.4.3). La température idéale apparaît donc comme un compromis entre performances et longévité. Ainsi [37], [50] situent la température idéale d'utilisation comme étant celle à laquelle un être humain se sent confortable (21-22 °C). Néanmoins lors d'un repos ou stockage, les performances n'importent plus et la température peut être abaissée pour ralentir les dégradations. Ainsi [51] préconisent de placer les accumulateurs dans un congélateur à -27 °C lors du stockage.



### 1.2.6 Comparatif des technologies lithium-ion

La section 1.2.2 a permis de mettre en avant la constitution des accumulateurs lithium-ion et la présence de métaux et minéraux utilisés notamment dans la composition des électrodes. Cette composition a beaucoup évolué au cours du temps et a permis d'améliorer les performances de façon générale et/ou de développer certaines spécificités. Pour désigner ces différentes variantes, on parle communément de technologies lithium-ion ou de chimies différentes. Le Tableau 5 et la Figure 10 présentent les technologies commercialisées les plus rencontrées et leurs spécificités : Lithium Cobalt Oxide (LCO), Lithium Manganese Oxide (LMO), Lithium Nickel Manganese Cobalt Oxide (NMC), Lithium Iron Phosphate (LFP), Lithium Nickel Cobalt Aluminum Oxide (NCA) et Lithium Titanate (LTO). Elles se distinguent par une composition différente de l'électrode positive à l'origine de leur appellation mais partagent la même électrode négative à base de graphite (une des formes cristallines naturelles du carbone, utilisée notamment pour la fabrication des mines de crayon). La technologie lithium-titanate (LTO) fait exception en arborant une électrode négative en LTO et une électrode positive en NMC ou LMO.

Tableau 5 : Caractéristiques des principales technologies lithium-ion (électrolyte liquide). Traduit et adapté de [52].

Type	Tension nominale (V)	Energie spécifique (Wh/kg)	C-rate (charge décharge)	Durée de vie (cycles)	Commentaires
LCO	3,6	150-200	0,7-1C 1C	500-1000	Énergie spécifique très élevée, puissance spécifique limitée. Le cobalt est cher. Technologie ancienne, n'est plus pertinente.
LMO	3,7	100-150	0,7-1C 1C-(10C)	300-700	Puissance élevée mais capacité moindre. Plus sûr que le LCO. Couramment mélangé avec du NMC pour améliorer les performances. Moins pertinent aujourd'hui.
NMC	3,6	150-220	0,7-1C 1C (2C)	1000-2000	Fournit une capacité et une puissance élevées. Chimie dominante pour sur la plupart des applications.
LFP	3,2-3,3	90-120	1C 1C (25C)	2000 et +	Courbe de décharge en tension très plate mais faible capacité. Une des chimies les plus sûres et robustes. Utilisé principalement en stockage stationnaire. Utilisation croissante en embarqué depuis quelques années.
NCA	3,6	200-260	0,7C 1C	500	Partage des similitudes avec le LCO. Principalement utilisé par Panasonic et Tesla. Potentiel de croissance.
LTO	2,4	50-80	1C (5C) 10C	3000-7000	Longue durée de vie, charge rapide, large plage de température mais faible énergie spécifique et chère. Parmi les chimies les plus sûres. Applications très spécifiques.

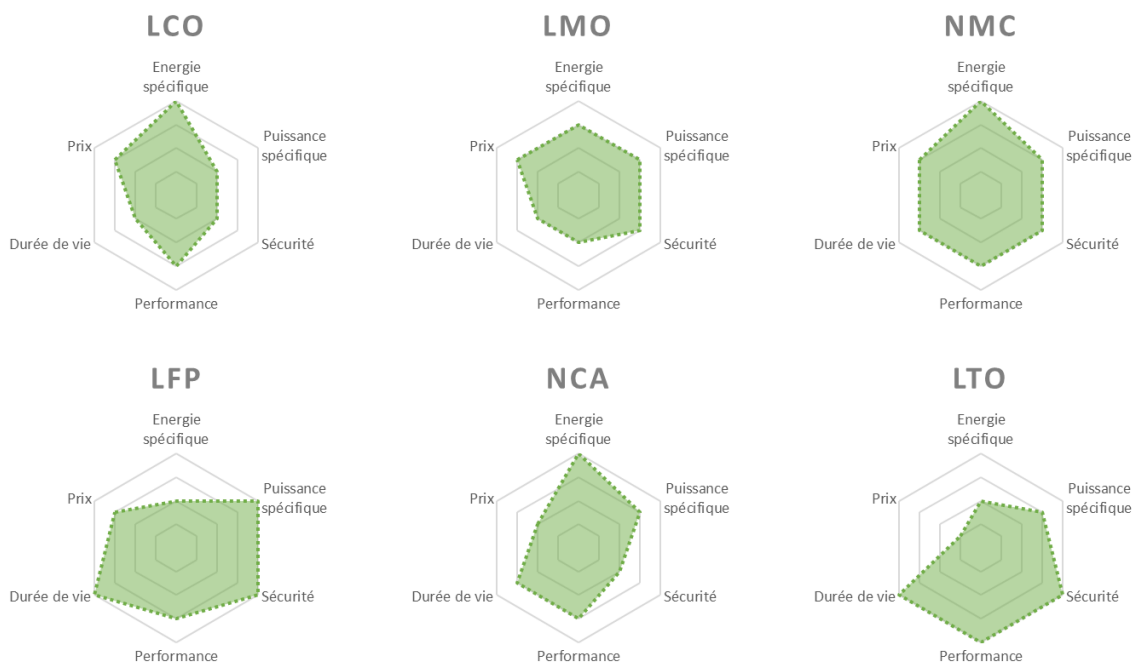


Figure 10 : Comparaison des principales technologies lithium-ion (électrolyte liquide). Traduit et adapté de [52].

D'autres technologies d'accumulateur lithium émergent et sont encore en phase de recherche et développement. Elles promettent des meilleures performances comme un temps de charge réduit, une densité énergétique plus importante ou une plus grande longévité. Les aspects environnementaux et sociétaux sont également de plus en plus considérés sur l'ensemble du cycle de vie [6], [53]. Les pistes d'amélioration concernent principalement les espèces chimiques et matériaux utilisés. Voici une liste non exhaustive de technologies lithium émergentes : lithium-air, lithium-métal, lithium solide, lithium-soufre, lithium-manganèse-fer-phosphate [54], [55]. On peut également citer les accumulateurs sodium-ion qui ne contiennent pas de lithium mais en sont une alternative intéressante [56].

### 1.3 Batteries d'accumulateurs et véhicules électriques

Cette section présente les batteries d'accumulateurs et les différents aspects de leur architecture notamment les connexions électriques, le conditionnement thermique, l'assemblage mécanique et l'électronique de contrôle. Le périmètre sera restreint, ici et pour la suite de ce manuscrit, à leur intégration au sein des véhicules électriques à batterie d'accumulateurs lithium-ion. On parle également de véhicule électrique pure ou véhicule tout-électrique. Ce type de véhicule utilise uniquement l'énergie chimique stockée dans une batterie rechargeable et un ou des moteurs électriques au lieu d'un moteur à combustion interne pour se mouvoir. Les véhicules Renault ZOE ou Tesla Model S en sont des exemples bien connus du grand public. L'architecture d'un tel véhicule est illustrée en Figure 11.

Contrairement à un réservoir d'essence, la batterie qui stocke l'énergie du véhicule y tient une place prépondérante. Elle représente environ un quart de sa masse et un tiers de son prix d'achat en 2021. Quand le cout diminue très vite (moins 87% ces 10 dernières années), la masse (et le volume) diminuent plus lentement (divisés par 3 entre 1991 et 2017) et heurtera bientôt un maximum due à la technologie se situant en-dessous des 500 Wh/kg [57]. Par conséquent les contraintes d'intégration d'un pack batterie dans un véhicule sont fortes et nécessitent une vision systémique. Les différents aspects de son intégration et de sa conception font l'objet de cette section.

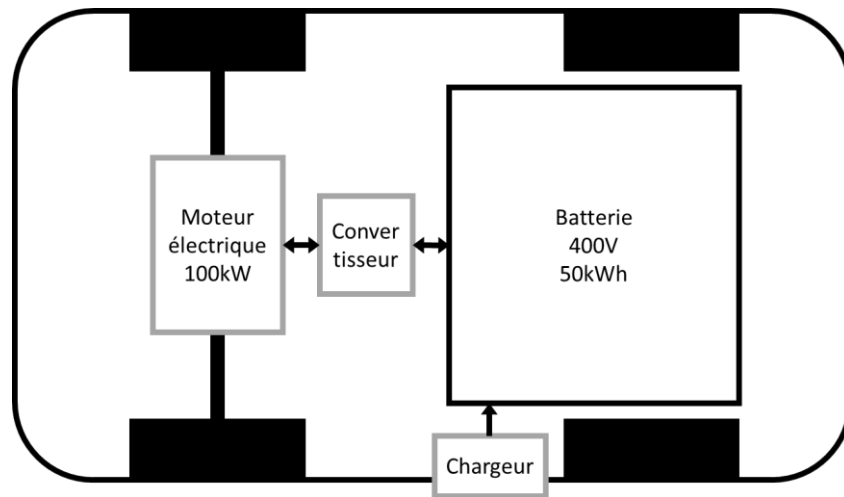


Figure 11 : Architecture classique d'un véhicule tout électrique à traction avant, données de la Peugeot e-208.  
Adapté de [58]

### 1.3.1 Vocabulaire : cellule, module, pack

Durant la première partie de ce chapitre, uniquement le mot accumulateur a été utilisé. Néanmoins le terme batterie est couramment utilisé pour désigner un accumulateur ou un ensemble d'accumulateurs. Leur nombre est souvent important à bord des véhicules électriques purs. Une Tesla Model S possède par exemple plus de 8000 éléments [59] ! Face à cette complexité, il convient de définir plusieurs termes illustrés en Figure 12 pour être précis :

- Cellule : Forme la plus simple d'un accumulateur électrochimique rechargeable. Ce composant est indivisible et représente le plus petit composant capable de générer une tension, de stocker et de fournir de l'énergie.
- Module : Est un sous-ensemble d'association de cellules identiques. Ces modules permettent une granularité de plus haut niveau pour des systèmes nécessitant une grande quantité de cellules élémentaires<sup>12</sup>.
- Pack : Désigne la plupart du temps l'élément de stockage sous sa forme finale, mais il est possible d'identifier plusieurs niveaux de regroupement de cellules qui donnent lieu au terme « module ».

Le mot batterie désigne quant à lui, l'association de plusieurs cellules. On parle alors de batterie d'accumulateurs pour être précis. Néanmoins il est utilisé indifféremment dans le langage courant pour désigner un accumulateur, une cellule, un module ou un pack. Dans un contexte non-équivoque, ce terme pourra être utilisé dans la suite de ce manuscrit.

<sup>12</sup> La fiabilité croissante des accumulateurs lithium-ion et la recherche de légèreté dans le milieu automobile tend aujourd'hui à faire disparaître l'utilisation de modules au sein d'un pack batterie. Cette approche est appelée en anglais « cell-to-pack » [60].



Figure 12 : Ouverture d'un pack batterie Peugeot. Un de ses trois modules est visible à gauche.

### 1.3.2 Dimensionnement

Défini précédemment, une batterie est une association de cellules en série et/ou parallèle, elle permet de remplir une fonction bien déterminée au sein d'un appareil ou machine, mobile ou non. Selon les spécificités de l'application, plusieurs grandeurs dimensionnantes doivent être définies en amont dont l'énergie de la batterie, la puissance de la batterie, la tension nominale de la batterie, son volume et sa masse.

Ces valeurs étant définies, il est ensuite possible de choisir le modèle de cellule dont sa chimie (qui fixe sa tension nominale), son facteur de forme, ses dimensions et ses caractéristiques électriques : énergie spécifique, puissance spécifique. Le choix de ces deux dernières valeurs est le résultat d'un compromis. En effet, puissance et énergie ne cohabitent pas à part égale au sein d'une cellule : plus on voudra de la puissance moins on aura de l'énergie et inversement. Les cellules du commerce sont donc orientées puissance, énergie ou entre-deux selon les applications visées.

La dernière étape consiste à associer les cellules sélectionnées en série et /ou parallèle. On parle ici de connexion électrique entre les bornes de chaque cellule constituant la batterie.

- L'association en série consiste à chainer les cellules, chaque cellule « donne la main » à sa voisine en respectant une alternance « + » et « - ». Les tensions des cellules s'ajoutent tandis que la capacité de l'ensemble reste égale à la capacité d'une seule cellule. Le courant traversant la batterie est égal au courant traversant les cellules.
- L'association en parallèle consiste à connecter toutes les bornes « + » ensemble et toutes les bornes « - » ensemble. Les capacités des cellules s'ajoutent tandis que la tension de l'ensemble reste égale à la tension d'une seule cellule. Le courant traversant la batterie est réparti entre toutes les cellules.
- L'association finale est souvent une combinaison de cellules à la fois en parallèle et en série. Elle est désignée par la notation xSyP, pour x cellules en série et y cellules en parallèle.

Un choix astucieux de l'ensemble des paramètres présentés permet de constituer une batterie répondant au mieux au cahier des charges. Cette section ne présente que les fondamentaux du

dimensionnement d'un pack, des ressources complémentaires permettent d'aller plus loin : [61], [62], [63], [64].

### 1.3.3 Conception

L'architecture générale d'une batterie se compose de plusieurs cellules et/ou modules connectés entre-eux (pack), d'une électronique de contrôle (baptisée « Battery management system » ou BMS) et d'un circuit de conditionnement en température. Le tout est enfermé dans un caisson solide et étanche. Sa conception nécessite plusieurs domaines de compétences et doit concilier diverses contraintes. Les principales sont décrites dans les sous-sections suivantes.

#### 1.3.3.1 Connexions électriques

Electriquement les cellules d'un pack peuvent être connectées de diverses façons :

- Par des raccords enfichables : permettant une connexion rapide grâce à des connecteurs prédéfinis ;
- A l'aide de connexions vissées : demandant de l'outillage mais facilement démontable ;
- A l'aide de soudage par point (électrique ou ultrasons) : largement utilisé car permet une connexion électrique de qualité mais le démontage et la maintenance sont difficiles voire impossible ;
- Par borniers : connexion facile et rapide à mettre en œuvre, mais la qualité électrique des connexions est inférieure aux autres méthodes.

Toutes ces solutions sont actuellement utilisées et industrialisées. Leur utilisation est avant tout liée à l'application visée néanmoins le soudage qui est une solution difficilement réversible est majoritairement utilisée car garantissant une excellente résistance de contact et une très bonne fiabilité. Elle est également propice à une utilisation sur une chaîne de production automatisée. Plusieurs techniques de raccordement sont souvent utilisées au sein d'un même pack par exemple soudage par point entre les cellules d'un module et connexions vissées entre les modules constituant un pack.

#### 1.3.3.2 Conditionnement thermique

Thermiquement, les cellules sont souvent conditionnées en température (chaud ou froid) afin d'accroître leurs performances, de limiter leur vieillissement et d'offrir une plus grande sécurité. Le système de gestion thermique incluant la partie matérielle du refroidissement et la partie électronique de contrôle est appelée BTMS pour Battery Thermal Management System en anglais. Il existe principalement trois catégories de conditionnement :

- Le conditionnement par air, passif ou forcé ;
- Le conditionnement par liquide calorifique, par l'intermédiaire de plaques caloporteuses ou directement en contact avec les cellules par immersion ;
- Le conditionnement avec des matériaux à changement de phase.

Le conditionnement par air et par liquide sont les techniques les plus utilisées. Le premier a un coût faible nécessitant pas ou peu de matériel additionnel ou d'entretien. Le second est plus complexe, nécessite plus d'équipements (plaques, conduites, pompe de circulations, liquide) et donc de masse additionnelle mais garantie des performances supérieures. Enfin les matériaux à changement de phase proposent la solution de conditionnement la plus performante mais aussi la plus chère. Elle ne

nécessite la circulation d'aucun fluide (air ou eau) facilitant la conception du pack batterie et garantissant une plus grande fiabilité du conditionnement.

### 1.3.3.3 Assemblage mécanique

Mécaniquement, l'intégrité structurelle du pack peut être garantie de plusieurs façons en fonction du nombre d'éléments qui le compose et du type de cellules utilisées. Il est également souvent protégé par un boîtier qui doit assurer de multiples fonctions :

- Protéger le pack mécaniquement, électriquement et thermiquement ;
- Protéger des entrants : humidité, poussière ;
- Faciliter la gestion thermique ;
- Optimiser le volume et la masse du pack en accord avec l'application ;
- Être facile à produire, à entretenir et à recycler ;
- Assurer la sécurité des utilisateurs ;
- Garantir des conditions opérationnelles adéquates (mise sous pression des cellules en sachet et prismatiques).

Dans certains cas, le pack peut également participer à la rigidité structurelle de l'objet dans lequel il se trouve. On parle alors de pack structurel. A ce titre, il existe également des cellules structurelles conçues intrinsèquement pour assurer une certaine rigidité à l'ensemble.

### 1.3.4 Système de contrôle des batteries

Ange gardien de la batterie, le BMS (Battery Management System) est un circuit électronique qui assure la surveillance et le fonctionnement nominal d'un pack batterie [65]. A ce jour il reste indispensable au bon fonctionnement et la sécurité des batteries de technologie lithium-ion car intrinsèquement plus sensibles aux conditions opératoires et plus risquées du fait de la densité énergétique importante. Son fonctionnement repose sur la mesure des trois principales grandeurs d'une batterie que sont la tension, le courant et la température. Quand la mesure de tension de chacune des cellules est indispensable, celle des courants et des températures est plutôt réalisée à l'échelle des modules car moins critique.

En termes de fonctionnalités, le BMS est conçu pour assurer au minimum les fonctions de sécurité et d'équilibrage des cellules. C'est un composant qui est à l'origine passif dans le sens où il surveille mais n'est pas à l'origine de la prise de décision qui est normalement reléguée au contrôleur principal de l'appareil concerné. Néanmoins selon l'application le BMS intègre d'autres fonctionnalités et composants lui permettant d'agir seul sur le pack. Dans sa forme la plus simple (voire dégradée), on parlera de PCM (Protection Circuit Module) constituant un circuit autonome mais peu intelligent que l'on retrouve majoritairement dans nos petits appareils du quotidien jusqu'à certains vélos électriques bas de gamme [66]. Dès lors que les applications le requiert, les circuits sont plus complexes et peuvent embarquer des fonctions de communication (avec ou sans fil), de calcul du SOC et du SOH, de lois de commandes permettant de préserver plus finement la batterie, etc. C'est le cas pour l'ensemble des véhicules électriques où la batterie présente des enjeux forts en termes de sécurité et de coût. Dans ces derniers, le BMS est généralement décomposé en plusieurs circuits : un circuit maître et plusieurs circuits-fils afin de faciliter son intégration dans les packs possédant un grand nombre de cellules. On parle d'architecture distribué en opposition avec une architecture en étoile dépourvus de BMS fils.

Deuxième fonction indispensable d'un BMS, l'équilibrage d'un pack batterie consiste à équilibrer les niveaux de charge des cellules qui le constituent. Cette opération est nécessaire à partir du moment où un pack est constitué d'au moins deux cellules en série. Ces cellules voient alors le même courant les traverser en fonctionnement néanmoins leur état de charge respectif peut varier. En effet, les cellules possèdent des variabilités dues à leur fabrication, à leur localisation dans le pack (gradient de température et courant) et à leur vieillissement. L'effet combiné de ces variabilités tend à les accentuer et un équilibrage précis des cellules est indispensable. La raison est que le pack se retrouverait alors limité par la cellule à l'état de charge la plus faible.

## 1.4 Vieillessement des batteries des véhicules électriques

Les batteries de voitures électriques, comme nous humains, vieillissent résultat de leur utilisation et du temps qui passe. Quand cela se traduit par l'apparition de rides ou de cheveux blancs chez un humain, le vieillissement chez la batterie est invisible à l'œil nu mais se traduit dans notre quotidien par une baisse de performances. A l'échelle de notre bouteille d'eau, le vieillissement correspondra à une réduction de son volume (capacité) et de la section de son goulot (résistance interne). L'autodécharge qui augmente avec le vieillissement pourra être vu quant à elle comme une augmentation des fuites ayant lieu au niveau du bouchon.

Dans la suite, les différents aspects du vieillissement seront présentés pour la majeure partie à l'échelle de la cellule. Afin d'appréhender le vieillissement à l'échelle du pack, il faudra considérer l'ensemble des éléments constitutifs d'un pack batterie exposés dans la section précédente. En particulier, le vieillissement à l'échelle d'un pack sera la conséquence de l'ensemble des dégradations des éléments le constituant que ce soient les cellules mais également les connexions électriques ou encore le système de conditionnement en température. De plus, il faudra considérer un vieillissement par nature non-homogène au sein du pack : chaque cellule (et composant) possède des variabilités à la fabrication qui vont s'accroître en raison de conditions opératoires inhomogènes dans le pack (gradient de température par exemple). Ce vieillissement variable d'une cellule à l'autre est détaillé en [67] et ne sera pas traité par la suite.

### 1.4.1 Une affaire de performances ?

Afin de quantifier le vieillissement d'une batterie, deux indicateurs de performances sont communément utilisés. Le premier, le plus utilisé, est la mesure de la capacité de la batterie. Celle-ci décroît au cours de sa vie et tend à réduire l'autonomie du véhicule. Le second indicateur utilisé est la mesure de la résistance interne de la batterie. Son augmentation au cours du temps se traduit par une perte de puissance du véhicule et provoque indirectement une perte de capacité à l'usage et un accroissement de son autodécharge.

L'utilisation du premier indicateur s'est largement démocratisée à travers la définition de l'état de santé de la batterie (défini en section 1.2.4.2.5). Il compare la capacité restante de la batterie par rapport à sa capacité en début de vie et s'exprime en pourcent. Une batterie présente donc un SOH égal à 100% en début de vie puis décroît. En étendant la définition du SOH à la mesure de la résistance interne, on peut définir deux indicateurs de vieillissement :  $SOH_c$  et  $SOH_R$ , respectivement pour les mesures de capacité et résistance interne [68].  $SOH_R$  est égal à 100% en début de vie puis croît avec le vieillissement.

Ces indicateurs sont commodes car facilement compréhensibles et mesurables électriquement sans besoin d'ouvrir la batterie. Néanmoins ils cachent une réalité beaucoup plus complexe, difficilement observable sans ouvrir la batterie [69]. Cette réalité, ce sont les mécanismes de dégradations internes. Leur accumulation se traduit progressivement en une perte de performances. Néanmoins, le

le vieillissement est un processus complexe où les liens de causes à effets ne sont pas systématiques et/ou immédiats. L'ordre et la fréquence des événements compte : on dit que le vieillissement est dépendant du chemin parcouru ou de l'historique (on parle de « path dependence » en anglais) [70]. Ainsi des combinaisons de dégradations différentes peuvent donner une baisse de performances identique [71]. Pour illustrer le phénomène, il peut être intéressant de le comparer au vieillissement humain. Deux athlètes peuvent réaliser le même temps au 10 km malgré une différence d'âge de 26 ans et un parcours de vie différent (voir Figure 13). Les performances sont ici identiques pour un vieillissement différent.



Figure 13 : Daniel et Romain réalisent tous deux un 10 km en 40 min malgré 26 ans d'écart. Les performances ne peuvent caractériser à elles seules la complexité du vieillissement d'un humain ou d'une batterie.

#### 1.4.2 De nombreux mécanismes de dégradation en jeu

A l'origine du vieillissement, de nombreux mécanismes de dégradation interviennent au sein de la batterie [72]. Concrètement les matériaux et espèces chimiques qui la composent se dégradent et peuvent s'opposer au fonctionnement de la batterie : le déplacement des ions est perturbé et leur absorption/désorption des électrodes est moins efficace. La Figure 14 donne un aperçu de la complexité des mécanismes de dégradations à l'œuvre au sein d'un accumulateur.

Bien que nombreux, les mécanismes peuvent être regroupés en plusieurs modes de dégradations afin d'en simplifier l'étude [73], [74], [75], [76], [77]<sup>13</sup>:

- La dégradation des électrodes, on parle de perte de matériau actif (ou LAM, pour Loss of Active Material en anglais). Les électrodes, comparables à nos éponges de cuisine (analogie utilisée en section 1.2.3), craquent et/ou s'encrassent réduisant leur capacité d'absorption en ions (ou en eau dans le cas des éponges de cuisine) ;
- La perte d'ions lithium pouvant intervenir dans le fonctionnement, on parle de perte de lithium cyclable (ou LLI, pour Loss of Lithium Inventory en anglais). Ceux-ci sont alors emprisonnés au sein de la batterie, par exemple dans les électrodes ou dans le séparateur. Une autre possibilité est qu'ils aient formé de nouvelles formes moléculaires non-souhaitées, ils ne peuvent alors plus jouer leur rôle initial sous cette nouvelle forme.

Leurs implications dans le vieillissement (causes et conséquences) sont schématisées en Figure 15. On y retrouve deux mécanismes particulièrement étudiés dans la littérature [78] : la croissance de la SEI (« Solid Electrolyte Interphase » en anglais) et le placage de lithium (« lithium plating » en anglais). Le

<sup>13</sup> Le changement d'impédance et la dérive stœchiométrique sont également des modes de dégradation référencés. Néanmoins ils ne sont pas évoqués ici pour simplifier les propos. Ils sont également une conséquence des modes LAM et LLI sur certains aspects.



premier correspond à la création d'une couche de surface à l'interface entre l'électrolyte et l'électrode négative. Elle se crée rapidement lors des premiers cycles puis évolue plus lentement au cours de la vie de la cellule, elle est essentielle car elle protège l'électrode de la corrosion mais réduit les performances de la cellule sur certains aspects. La maîtrise de la formation de la SEI est donc cruciale pour ce compromis entre protection et performances. Un état de l'art sur la SEI est disponible en référence [79]. Le second mécanisme correspond à un dépôt de lithium sous forme métallique au niveau de l'électrode négative et contribuant à la baisse des performances de la cellule. C'est un mécanisme à renforcement positif contrairement à la formation de la SEI. Il apparaît à partir d'un certain âge et est généralement à l'origine d'une perte de performance rapide (coude vieillissement) irréversible. Le plaqage de lithium est particulièrement susceptible de se produire à faible SOC, à basse température et à des C-rate élevés. Un état de l'art sur la SEI est disponible en référence [80]

Cette section ne donne qu'un bref aperçu des mécanismes de dégradations internes, de plus amples informations sont disponibles à partir de ces références : [68], [72], [75], [76], [77], [81].

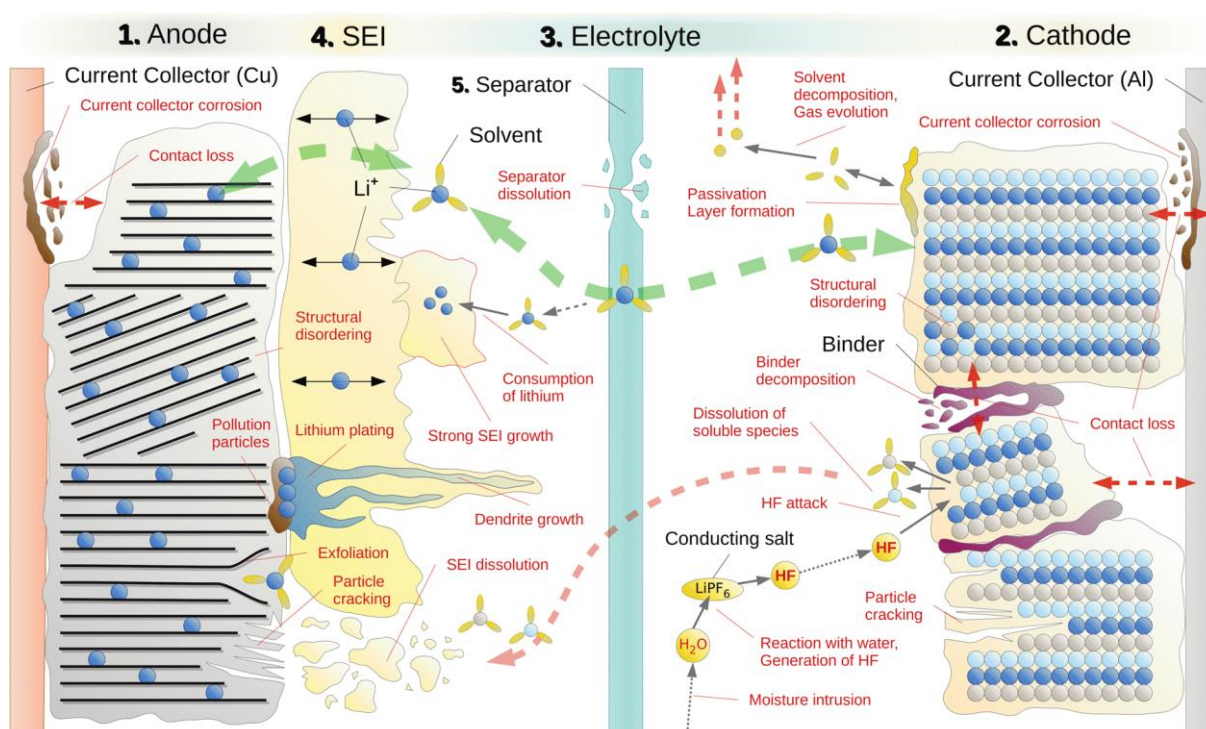


Figure 14 : Synthèse des mécanismes de dégradation à l'œuvre au sein d'un accumulateur lithium-ion (LFP) [68]. Plus de 50 mécanismes ont été répertoriés par les auteurs de la figure.

### 1.4.3 Un vieillissement dépendant de l'usage

Le vieillissement est le résultat du temps qui passe et de l'utilisation de la batterie. On distingue couramment le vieillissement calendaire (dû au temps) du vieillissement cyclique (dû à l'utilisation) pour simplifier son étude. Néanmoins il ne peut être vu comme une simple addition de leurs effets [82] et les phénomènes chimiques qui en sont responsables sont similaires [81]. En revanche, cette distinction permet de simplifier l'étude du vieillissement et de développer des modèles pertinents [83], [84].

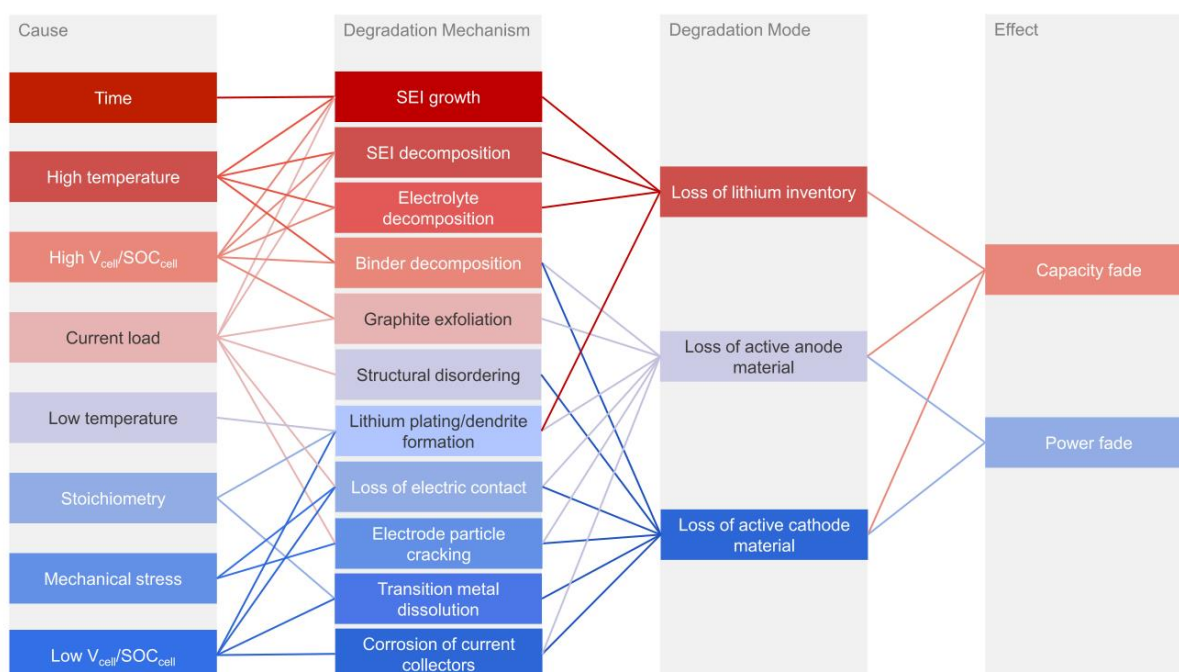
Au sein d'un véhicule, les paramètres en jeu sont nombreux et leurs interactions complexes. Plus de 140 ont pu être référencés dans une étude et 18 d'entre-eux ont été retenus pour leur implication significative sur le vieillissement [85]. On peut citer par exemple la vitesse, le style de conduite, la topographie ou encore les conditions climatiques. A l'échelle de la batterie, de nombreux facteurs de

stress concourent au vieillissement de la batterie et les principaux sont donnés en Figure 15. Parmi eux, la température et le SOC sont principalement corrélés au vieillissement calendaire tandis que le courant et le DOD le sont au vieillissement cyclique [49], [86].

**Tableau 6 : Principaux facteurs de stress associés aux vieillissements calendaire et cyclique**

Vieillessement calendaire	Vieillessement cyclique
Température SOC	Courant DOD Température

Le point important à retenir est leur impact majeur sur le vieillissement. La variation d'un seul paramètre peut conduire à une durée de vie en nombre de cycles entiers qui diffère de plus d'un millier [86]. De même, pour une application donnée, une utilisation avertie de la batterie pourrait permettre une augmentation de sa durée de vie de 15 à 20% [87].



**Figure 15 : Causes et effets des mécanismes de dégradation et modes de dégradation associés [73]**

#### 1.4.4 Un vieillissement non-linéaire en trois actes

Malgré sa complexité, le vieillissement poursuit un certain schéma composé de plusieurs phases. Elles sont comparables aux différentes phases de la vie d'un humain : nouveau-né, enfant, adolescent, adulte... associées à différents traits caractéristiques. Pour les batteries on distingue essentiellement trois phases<sup>14</sup> en observant l'évolution de ses performances [77], [89], [90].

Le début de vie est souvent marqué par une perte rapide mais courte des performances<sup>15</sup>. Il s'en suit une période de baisse linéaire des performances qui constitue l'essentiel de la vie de la batterie. Elle

<sup>14</sup> Une quatrième phase est parfois observable au cours de laquelle les performances se stabilisent en sortie de phase n°3 [88]. Elle est rarement observée car la batterie en question ne présente souvent plus d'intérêt pour l'application considérée, la perte de performances étant trop importante à ce stade.

<sup>15</sup> On peut également observer un gain temporaire en capacité durant cette phase. Plus généralement la phase n°1 est dépendante des conditions d'utilisation initiale et serait peu dépendante d'un quelconque mécanisme de dégradation [88], [91].

se termine par une fin de vie brutale, caractérisée par une baisse subite des performances, aussi appelée coude de vieillissement ou genou de vieillissement en anglais (« aging knee »). Ces trois phases sont particulièrement observables à travers le suivi du SOH en capacité de la batterie, visualisable en Figure 16.

L'apparition de la dernière phase signifie généralement la fin de vie définitive de la batterie, même dans le cas d'une application de seconde vie (voir section 1.5) [15]. Les performances sont à ce stade trop faibles ou vont le devenir rapidement. De plus des problèmes de sécurité peuvent apparaître [92]. Cette inflexion est le résultat d'un emballement des mécanismes de dégradation, c'est l'effet boule de neige : la batterie se dégrade, ses performances baissent et une même sollicitation aura un impact plus grand sur sa dégradation. La principale cause identifiée de ce phénomène est le mécanisme de dépôt de lithium (ou « lithium-plating » en anglais) [93], le lithium cyclable présent sous forme ionique change de forme pour se déposer sous forme métallique à la surface de l'électrode négative affectant le fonctionnement de l'accumulateur décrit en section 1.2.3.

Par sa nature, ce moment charnière dans la vie de la batterie est difficilement prévisible, le modéliser et prédire son apparition reste actuellement un défi de taille pour les scientifiques. Un article de Attia *et al.* dresse une synthèse exhaustive du phénomène [94].

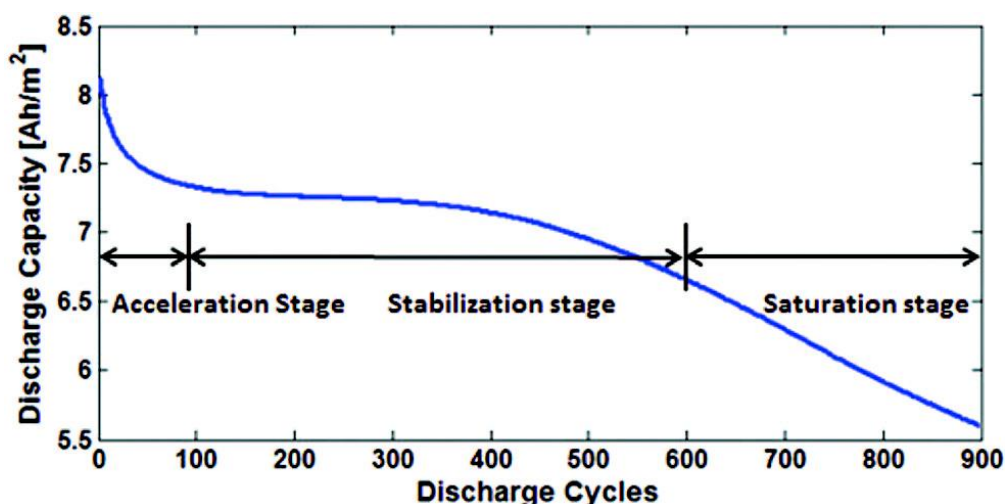


Figure 16 : Aperçu des trois principales phases de la vie d'un accumulateur lithium-ion à travers le suivi du SOH [77]

#### 1.4.5 Une fin de vie soudaine

La fin de vie d'une batterie lithium-ion est souvent définie par l'atteinte d'un SOH de 80%. Ce pourcentage est par exemple mentionné dans la norme IEC/EN 62660-1 [95]. Néanmoins ce chiffre est empirique et dépend du véhicule (ou de l'application plus généralement), de la batterie ou encore de l'utilisation. Son origine remonterait à des documents de test de l'USABC (United States Advanced Battery Consortium) de 1996 ("ELECTRIC VEHICLE BATTERY TEST PROCEDURES MANUAL") qui semblent n'avoir que peu de fondement scientifique<sup>16</sup>. De plus il ne correspond pas a priori à l'atteinte du coude de vieillissement vu précédemment dans la section 1.4.4. Ce dernier peut être atteint à un SOH élevé de 90% ou beaucoup plus bas, bien en-dessous de 70% d'après [15]. Aucune valeur ne fait consensus à ce jour et ne le fera peut-être jamais. En effet, la mesure du SOH n'est pas un indicateur permettant de transcrire toute la complexité du vieillissement d'une batterie [69] (voir section 1.4.1).

<sup>16</sup> Cette hypothèse la plus probable a été identifiée grâce à un fil de discussion lancé sur Twitter par Jill Pestana faisant appel à la communauté en septembre 2022 pour remonter à l'origine de ce chiffre [96].

La vitesse à laquelle sera atteint le coude est également variable. Il peut être atteint en deux mois de façon accélérée en laboratoire (voir chapitre 5) ou après plusieurs années à bord d'un véhicule. Dans ce dernier cas, une étude de l'entreprise Geotab a montré une perte moyenne de 2,3% par an pour un véhicule tout-électrique à l'aide de données réelles [97].

Ce résultat suppose une baisse constante de la capacité durant les deux premières phases de la vie de la batterie jusqu'à atteindre le coude. En considérant un coude à 80% de SOH, la fin de vie sera donc atteinte après environ 10 ans d'utilisation.

Il faut faire attention à ne pas considérer une fin de vie à 0% de SOH. Cela donnerait à tort une durée de vie beaucoup plus élevée, 50 ans ici. Bien qu'une grande partie de la capacité soit encore présente en fin de vie, elle reste difficilement exploitable à long terme. Comme évoqué dans la section précédente, les performances sont à ce stade trop faibles ou vont le devenir rapidement pour l'application considérée. Côté industriel, il est considéré qu'en dessous de 50% de SOH, la probabilité d'apparition d'un « knee-point » devient trop élevée pour la fiabilité commerciale [98]. D'un point de vue sécuritaire le lien entre vieillissement et augmentation du risque d'emballement thermique n'est pas évident : statistiquement la majorité des accidents de ce type se produisent après la première année d'utilisation [99].

## 1.5 Seconde vie des batteries de véhicules électriques

### 1.5.1 La seconde vie des batteries

La seconde vie des batteries désigne le fait de prolonger la vie d'une batterie, arrivée en fin de vie dans une application donnée (ou retirée de celle-ci pour une quelconque raison), par son réemploi dans une nouvelle application en général différente de la première.

L'idée générale de la seconde vie repose sur une utilisation secondaire moins exigeante en termes de performances permettant d'utiliser plus longtemps le produit. Elle s'applique plus généralement à tous les objets. Un exemple de la vie quotidienne est la réutilisation d'une brosse à dent usagée pour des tâches de nettoyages diverses : cirage de chaussures, nettoyage de la robinetterie, etc. La principale limite du concept est l'état de l'objet en fin de première vie. Un objet trop usagé ne sera pas réutilisable en seconde vie et un objet trop peu utilisé en première vie ne sera pas bien rentabilisé sur le plan économique ou des ressources utilisées.

Dans le cadre des batteries, le concept n'est pas nouveau, il a déjà été étudié avec les technologies de batterie plomb et Ni-MH [100]. Mais le concept est revenu sur le devant de la scène avec la technologie lithium-ion aujourd'hui omniprésente dans de nombreuses applications (voir section 1.2.1). En particulier, le secteur automobile par son électrification massive et la quantité importante de batteries utilisées (entre 250 et 300kg par véhicule [101]), serait particulièrement intéressé par la mise en œuvre d'une seconde vie. En cause la quantité importante de batterie qui devrait arriver en fin de vie prochainement. En effet, le nombre de véhicules électriques sur les routes mondiales a augmenté de façon exponentielle et a atteint plus de 7 millions à la fin de l'année 2019 [102]. On estime que, d'ici 2030, la prolifération des véhicules électriques entraînera la disponibilité de 100 à 200 gigawattheures (GWh) de batteries de seconde vie [102].

En parallèle de cela, les besoins en stockage d'énergie nécessaires à la transition énergétique sont très importants. Le BNEF (Bloomberg New Energy Finance) a estimé un besoin cumulé de 1028 GWh d'ici 2030 afin d'atteindre un scénario zéro émission nette en 2050 [103]. Avec une capacité de stockage de 34 GWh installée en 2020, cela représente une augmentation d'un facteur supérieur à trente en seulement dix ans. Selon les prévisions du BNEF, 55 % des installations de stockage d'énergie

construites d'ici 2030 serviront à fournir de l'énergie en différé (par exemple, en stockant l'énergie solaire ou éolienne pour la libérer plus tard) [103].

Dans de telles applications dites stationnaires, les demandes envers les SSE (Systèmes de Stockage d'Énergie) sont moins contraignantes qu'en applications embarquées. Le stockage étant au sol et non-mobile, il peut être surdimensionné pour solliciter moins fortement en termes d'énergie et/ou de puissance la batterie qui a déjà subi des pertes de performances en première vie.

Le scénario automobile suivi par une application stationnaire est aujourd'hui le plus considéré pour l'usage des batteries de seconde vie. Il concerne essentiellement la technologie lithium-ion en raison de ses performances en termes de longévité et des quantités importantes utilisées. Cependant il pourrait s'appliquer à d'autres technologies de batterie, notamment celles désignées comme successeuses de la batterie lithium-ion. De nouveau, la quantité sera un paramètre important afin de viabiliser l'activité à grande échelle.

Le cycle de vie classique d'une batterie lithium-ion est illustrée en Figure 17. Il comprend l'extraction des matériaux, la fabrication, l'utilisation automobile et le recyclage. En cas de seconde vie, il se voit complété d'une deuxième boucle comprenant le reconditionnement et l'utilisation en application stationnaire, si l'état de la batterie le permet.

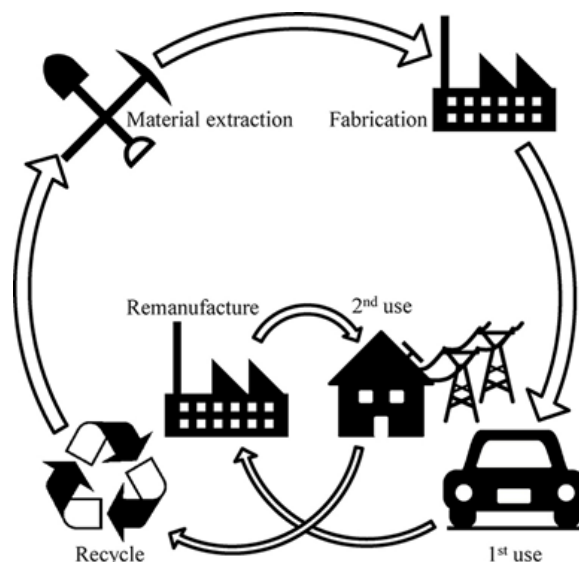


Figure 17 : Cycle de vie d'une batterie lithium-ion avec passage en seconde vie [104]

### 1.5.2 Terminologie

Le concept de seconde vie des batteries est transcrit dans la littérature sous plusieurs termes. Il est intéressant de remarquer qu'il n'y a pas de consensus sur le terme à utiliser pour désigner ces batteries [14]. On retrouve ainsi les termes suivants en anglais<sup>17</sup> :

- **Re-used** battery
- **Repurposed** battery
- **Used** battery

<sup>17</sup> La littérature disponible sur la seconde vie des batteries est essentiellement en langue anglaise. Pour cette raison seuls les termes anglais sont listés ici.

- **Second life** battery
- **Second use** battery
- **Retired** battery
- **Remanufactured** battery
- **Spent** battery
- **Refurbished** battery
- **Aged** battery

Étymologiquement parlant, il est tout de même important de distinguer une seconde vie d'un réemploi, même si les deux termes sont souvent utilisés indifféremment. Une seconde vie implique un changement d'application quand le réemploi est une prolongation de la vie au sein d'une même application [105]. Dans la suite du travail, le champ d'étude sera restreint à une première vie automobile suivie d'une seconde vie stationnaire.

### 1.5.3 Motivations et enjeux

La mise en place d'une seconde vie des batteries repose essentiellement sur deux opportunités :

- Une augmentation de la valeur commerciale de la batterie : aspect économique. Le gain peut notamment être répercuté à l'achat d'un véhicule électrique.
- Un recyclage retardé et une fabrication de batteries neuves réduite : aspect environnemental. On réduit la quantité de ressources nécessaires pour un même service rendu.

Celles-ci restent à être démontrées et de nombreuses investigations sont en cours actuellement. Une synthèse bibliographique de 2018 a mis en avant un contexte encore incertain sur l'aspect économique [14]. Sur l'aspect environnemental, les mêmes auteurs statuent que les gains théoriques sont réels mais peuvent être occultés dans les cas où des travaux importants de remise en état des batteries ont été nécessaires ou des durées de vie insuffisantes des batteries de deuxième vie ont été atteintes.

Au regard de ces deux aspects, la nécessité absolue d'un gain économique est discutable. En effet, l'aspect environnemental peut à lui seul légitimer une seconde vie et le coût être assumé en connaissance de cause. Ce point relève plutôt d'une concertation citoyenne que d'une étude purement technique. Par ailleurs, le coût financier liés aux dommages infligés à la planète de la filière batterie n'est pas pris en compte dans l'équation économique. Un dispositif tel que la taxe carbone<sup>18</sup> pourrait avoir un impact conséquent notamment vis-à-vis de l'activité extractrice à l'origine des matières premières nécessaires à la fabrication des batteries. En revanche, un bonus carbone pourrait tout aussi bien être appliqué sur les activités de reconditionnement des batteries. L'ensemble du système économique et politique doit donc être considéré.

Outre les aspects économiques et environnementaux, d'autres motivations sont également en jeu. D'abord, la seconde vie revêt un enjeu de souveraineté nationale en permettant de valoriser au mieux

---

<sup>18</sup> La taxe carbone est une taxe environnementale sur les émissions de dioxyde de carbone, le gaz à effet de serre qui contribue le plus au forçage radiatif d'origine anthropique, qu'elle vise à réduire, dans le but de contrôler le réchauffement climatique [106].

les ressources critiques<sup>19</sup> majoritairement importées telles que le lithium, le nickel ou le cobalt [108], [109], [110]. En complément des enjeux techniques et de volume sont à l'œuvre. Par le retardement de la fin de vie, le réemploi permettrait une attente utile afin d'améliorer la filière du recyclage. En effet, la filière est jeune et a débuté dans les années 2000. A titre de comparaison, la filière du recyclage des batteries plomb a plus de 100 ans et affiche une efficacité de 97% [111]. Cette attente permet de plus l'obtention d'une quantité de batteries usagées plus importante pour de nouveau rentabiliser économiquement la filière recyclage. Comme le sujet du recyclage est vaste et complexe, mais dépasse le cadre de ce manuscrit, le lecteur peut s'orienter vers [109], [112], [113], [114] pour plus d'informations. Enfin sur un aspect social, le développement d'une filière de reconditionnement nécessitera la création de nouveaux emplois.

Sur l'ensemble des aspects présentés, le déploiement de la seconde vie revêt de nombreux enjeux majeurs notamment sur l'environnement avec un potentiel impact important sur la société. Des modifications profondes seront nécessaires pour bénéficier de retombées intéressantes et laissent apparaître une mise en place complexe et surtout systémique.

#### 1.5.4 Une mise en place complexe et systémique

La section 1.5.3 a permis de dresser le potentiel offert par le développement d'une filière de batteries de seconde vie. Malgré les arguments avancés, sa mise en œuvre est largement débattue par l'ensemble des acteurs de la filière et met en avant un problème complexe et systémique. Elle fait intervenir les aspects économiques, environnementaux, techniques, juridiques, politiques et sociétaux. Cette complexité apparaît au travers des différents freins identifiés dans la littérature. Selon les auteurs et leurs implications dans la filière, les priorités varient :

En 2015, le NREL (National Renewable Energy Laboratory), un laboratoire du département américain de l'énergie, a identifié trois manques principaux dans la littérature [115] :

- Il y a un manque d'analyse (et de modèles) haute-fidélité de la dégradation des batteries, tant dans le domaine automobile que dans celui de l'utilisation secondaire. Les données expérimentales nécessaires à cette analyse sont également en quantité faible.
- Le coût de la réutilisation des batteries est un aspect important qui ne fait pas toujours l'objet d'une attention suffisante. Des moyens sont nécessaires afin d'abaisser le coût du reconditionnement.
- L'évaluation correcte de l'offre future de batteries de véhicules électriques hors d'usage et la comparaison avec le potentiel de marché (c'est-à-dire la demande) des applications probables de seconde utilisation sont rarement traitées de manière suffisamment détaillée.

En 2018, le projet européen ABattReLife [116], a étudié plusieurs scénarios techniques possibles soulignant l'importance de l'entité ou des entités responsable(s) de la batterie au cours de sa vie. On parle de « business owner model » ou « BOM » en anglais.

En 2018 également, Martinez-Laserna *et al.* [14] ont réalisé une synthèse bibliographique sur les aspects économiques, techniques et environnementaux. Les auteurs ont particulièrement insisté sur les freins techniques en soulignant un manque sur l'analyse des performances en vieillissement des

---

<sup>19</sup> Ou métal critique : métal aux propriétés remarquables pouvant entraîner des impacts industriels ou économiques négatifs importants liés à un approvisionnement difficile, sujet à des aléas. Ne doit pas être confondu avec le groupe des terres rares [107]



batteries de seconde vie. Ces freins techniques étaient perçus comme bloquant afin d'évaluer correctement la situation sur les deux autres aspects.

En 2019, Hossain *et al.* [117] ont identifié pas moins de 9 limites à l'utilisation des batteries de seconde vie au cours de leur synthèse bibliographique :

- Pénurie de matières premières, d'offre, de demande, d'intérêt public, ou de technologie.
- Créer une structure de marché.
- Créer une politique et un cadre commercial.
- Sécuriser la chaîne d'approvisionnement et de distribution.
- Maintenir des prix et des performances raisonnables.

En 2020, l'INERIS (Institut national de l'environnement industriel et des risques), l'expert public français pour la maîtrise des risques, a identifié quant à lui quatre contraintes et enjeux de sécurité [118] :

- L'accès aux données de première vie de la batterie afin de déterminer son état de santé.
- Le vieillissement inhomogène des cellules pouvant se produire au sein d'un même lot de batteries de même chimie et de même fabricant.
- La variabilité du design des batteries (chimie, forme, caractéristiques fonctionnelles, algorithmes de BMS, protocole de communication, etc.) et la complexité de certains designs rendent impossible le reconditionnement de batteries provenant de différents constructeurs et de modèles de véhicules.
- L'absence de régulation adaptée.

En 2021, Haram *et al.* [119] ont présenté les principaux défis à surmonter en insistant sur le premier point listé comme étant la principale source d'inquiétude pour les particuliers et les entreprises.

- Incertitude quant à l'économie des batteries de seconde vie
- Manque d'automatisation dans le démantèlement des batteries
- Variété des types et des chimies des batteries de voitures électriques et disponibilité des batteries de seconde vie
- Difficulté d'identifier avec précision le SOH et le RUL<sup>20</sup> de la batterie.
- Absence de normes et de politiques
- Indisponibilité des données sur la première vie

Compte tenu des difficultés multiples à la mise en œuvre d'une filière de seconde vie, il apparaît que son développement n'a de sens qu'à grande échelle essentiellement car elle nécessite un investissement initial et des coûts de fonctionnement importants notamment pour la collecte, le tri et le reconditionnement [100]. Malgré cela, plusieurs entreprises se sont déjà positionnées sur le marché dont la SNAM, EcarACCU, Relectrify ou Carwatt [120], [121], [122], [123]. Néanmoins elles n'adressent pour l'instant que des marchés de niches ne permettant pas de traiter un volume important de

---

<sup>20</sup> Durée de vie résiduelle ou « remaining useful life » en anglais.



batteries. Les bénéfices pour l'environnement s'en trouvent très limités mais le marché est naissant et devrait se développer intensivement dans les prochaines années.

Le lecteur souhaitant approfondir les différents aspects systémiques de la seconde vie est incité à consulter les références énumérées dans cette section. La suite de ce manuscrit se concentrera essentiellement sur les freins techniques, souvent mentionnés comme bloquant pour les autres aspects.

### 1.5.5 Eligibilité et qualification

Sur un aspect technique, la seconde vie des batteries est conditionnée à plusieurs étapes d'évaluation et de prédiction du SOH permettant de définir son éligibilité à une prochaine vie. Ces étapes que l'on nommera « qualification » doivent garantir les performances et la sécurité de la batterie, pour une application donnée et pour une durée de vie donnée. Pour cela, deux approches sont possibles selon que l'on possède ou non l'historique de première vie de la batterie.

La première consiste à tester chaque batterie sur un banc d'essais [124]. Les méthodes employées ont souvent recours à des tests de capacité et des tests de pulses en courant (détaillées dans le chapitre 4). Cette approche est appelée caractérisation rapide. Elle est chronophage et nécessite de nombreux équipements de tests. De plus, elle est difficile à mettre en œuvre à l'échelle d'une batterie et tout ou partie de celle-ci doit souvent être désassemblée, quand cela est possible. Un exemple de ce processus est illustré en Figure 18. Néanmoins, en l'absence de cadre normatif encadrant la seconde vie des batteries, elle est la seule approche possible actuellement pour l'évaluation du SOH. En effet, des batteries de toutes origines arrivent en seconde vie à ce jour. Leur conception est très différente et ne permet pas de récupérer les données de leur première vie.

La seconde approche d'évaluation s'inscrit dans un futur cadre normatif et permettra l'évaluation des batteries et des cellules qui les composent sans démontage à l'aide de l'historique de première vie. Une telle approche a peu été abordée dans la littérature [125], [126], [127], [128] et suppose un travail considérable de normalisation des packs batterie et de leur électronique de contrôle. Des travaux sont en cours, à la fois pour la création de systèmes de supervision (BMS) standardisés et ouverts et le développement d'un « passeport batterie » [118], [129]. Ce dernier contiendra plusieurs informations concernant la batterie (date de production, fabricant, origines des matières premières, données d'utilisation, données de diagnostic ...). Il permettra ainsi la traçabilité des batteries et une évaluation plus rapide et sans démontage (voire au cours de la vie).

Dans le futur, ces deux approches ne seront pas concurrentes mais complémentaires. La caractérisation rapide permettra d'évaluer les batteries encore dépourvues de « passeport ». Elle permettra également d'améliorer l'évaluation de l'approche historique par des évaluations en fin de première vie ou au cours de celle-ci, par exemple lors d'un passage chez le garagiste [130]. Enfin des caractérisations rapides pourront être menées de façon automatique à l'aide d'instruments embarqués à bord du véhicule [131].

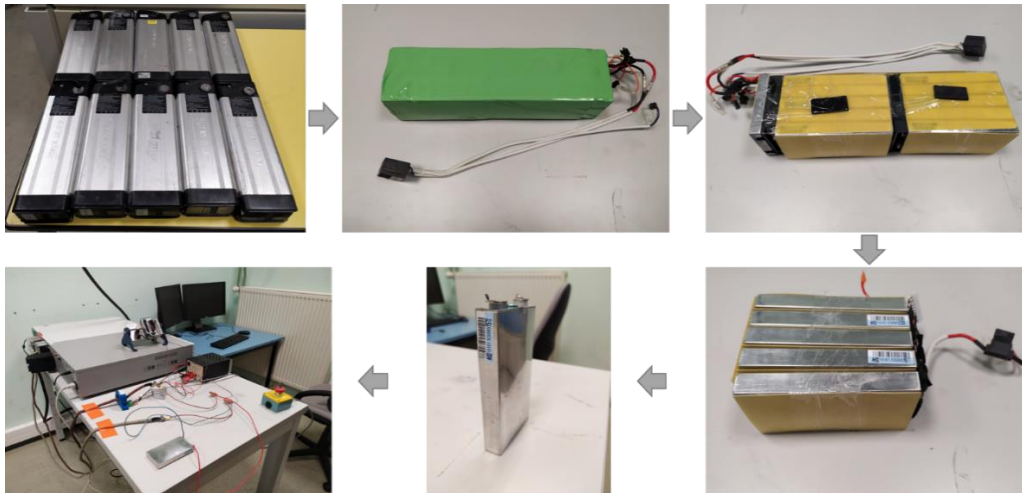


Figure 18 : Démontage puis caractérisation d'une batterie de vélo électrique La Poste.

### 1.5.6 Freins techniques à la qualification des batteries

Les freins techniques à la qualification des batteries sont avant tout intrinsèques à la technologie lithium-ion. Les deux principaux sont le vieillissement non-linéaire avec l'apparition d'un coude de vieillissement soudain et la variabilité de l'état de santé des différentes cellules qui composent le pack [93], [128]. A cela s'ajoute dans le cas particulier de la seconde vie, une vie prolongée pouvant atteindre 30 ans et un changement brusque d'application au cours de la vie.

Pour ces raisons, les modèles de batterie existants manquent de fidélité ou ne modélisent qu'une partie de la vie de la batterie avec un nombre de paramètres restreints [115]. En particulier les modèles peinent à modéliser le comportement des batteries en dehors de leur zone de vieillissement linéaire [14], [83].

Afin de développer de tels modèles une quantité de données importante est nécessaire pour en valider la précision et la robustesse. Il en est de même pour mieux comprendre comment les batteries vieillissent au cours d'une vie rallongée et perturbée par un changement d'application. En particulier, la première vie a été identifiée comme phase primordiale et déterminante sur la vie de la batterie grâce à d'importantes campagnes d'essais réalisés. D'après [15], elle fixe la tendance générale linéaire du vieillissement qui ne sera que très peu perturbée en seconde vie (apparition d'un mécanisme de dégradation prédominant). Schuster a de plus montré que le coude de vieillissement pouvait être repoussé, voire évité, en abaissant la sollicitation de la batterie avant l'apparition du coude. Enfin, les deux s'accordent pour dire qu'une seconde vie n'est pas envisageable après l'apparition du coude, la perte de performances est alors trop rapide et importante pouvant être multipliée par un facteur 7.

Malgré ces résultats, des investigations plus poussées sont nécessaires. En effet, les essais menés jusqu'à présent sont peu représentatifs de la réalité et manquent de paramètres prenant en compte tous les aspects de la première et de la seconde vie. Ils utilisent majoritairement des cycles synthétiques qui sont faciles à mettre en œuvre mais n'occasionnent pas systématiquement les mêmes mécanismes de dégradations internes [71]. De plus ils sont accélérés par le biais de plusieurs méthodes : augmentations de la température, du courant, réduction des temps de pause qui ne sont pas toujours conservatrices [132]. On voit apparaître ici un compromis entre fidélité des essais, rapidité et complexité.

## 1.6 Problématique de la thèse

Nous proposons dans ce manuscrit d'adresser une contribution dans le domaine de la fidélité des essais de vieillissement de batterie en vue d'améliorer la compréhension de leur vieillissement dans le cadre d'un usage automobile. Ces travaux s'inscrivent dans la mise en œuvre de la seconde vie à grande échelle et se focaliseront sur la phase de première vie, identifiée auparavant comme déterminante sur la vie entière de la batterie.

Afin d'adresser cette problématique, deux axes de travail principaux seront développés. Dans un premier temps, les méthodes d'accélération du vieillissement sur banc d'essais seront étudiées afin de trouver un compromis entre fidélité, rapidité et facilité de mise en œuvre. Dans un second temps, les procédures de caractérisation du vieillissement utilisées au cours des essais seront investiguées. L'objectif sera de réaliser un suivi précis et ex-situ du vieillissement au cours des campagnes accélérées, tout en réduisant le temps des procédures et en réduisant l'impact sur le vieillissement. Un schéma synthétique des questions centrales étudiées et des approches de solutions proposées est présenté en Figure 19.

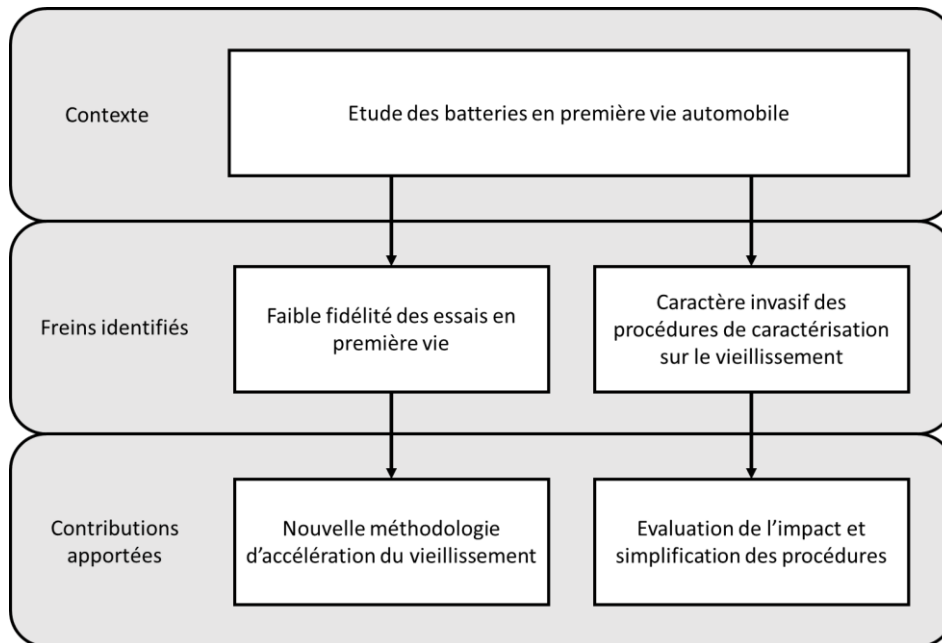




Figure 19 : Résumé graphique des freins technologiques identifiés et des approches de solutions apportées

## Chapitre 2

# Accélération du vieillissement pour l'étude des batteries en première vie automobile

 Temps de lecture : 40 min (20 pages)

 En une phrase : Ce chapitre présente le premier axe de travail de la thèse aboutissant sur le développement d'une nouvelle méthodologie de vieillissement accéléré pour l'étude des batteries en première vie automobile.

### Plan succinct du chapitre

2.1	Introduction du chapitre .....	42
2.2	Caractéristiques d'une première vie en usage automobile tout électrique .....	43
2.3	Cyclages électriques et thermiques utilisés pour le vieillissement des batteries .....	45
2.4	Méthodes d'accélération du vieillissement .....	52
2.5	Méthodologie d'essai retenue et choix des scénarios de première vie.....	57
2.6	Hypothèses de la méthodologie.....	59
2.7	Conclusion du chapitre.....	60

### Résumé du chapitre

Ce chapitre adresse la problématique n°1 identifiée en chapitre 1. L'étude se concentre ici sur la première vie des batteries en usage automobile tout électrique avec l'objectif de réaliser des essais plus rapides et plus fidèles. Pour cela, un état de l'art des cyclages électriques et thermiques ainsi que des différentes méthodes d'accélération du vieillissement est réalisé. Actuellement la majorité des essais sont basés sur des cyclages à courant constant et température constante, d'autres rares travaux présentent des cyclages plus complexes. Ces premiers sont faciles à mettre en œuvre mais restent assez peu représentatifs d'un usage réel. Sur la base de deux scénarios d'usage réel, nous proposons par la suite une nouvelle méthodologie d'accélération du vieillissement. Elle utilise une montée en température à 40 °C comme facteur d'accélération lors des phases d'inactivités du véhicule uniquement (vieillessement calendaire). Cela permet de réduire ces phases qui représentent entre 90 % et 95 % de la vie du véhicule et de ne pas interférer avec les phases de roulages (vieillessement cyclique). Afin de valider cette méthodologie, des essais expérimentaux sont proposés. La fin de ce chapitre pose les bases théoriques de ces essais qui feront l'objet du chapitre 3.

## 2.1 Introduction du chapitre

Les batteries des véhicules électriques ont une durée de vie relativement longue, typiquement de 10 à 12 ans [133], [134]. Le nombre croissant de véhicules en circulation permet aujourd'hui de le vérifier à une large échelle via le suivi de flotte par exemple [135]. En outre, la plupart des fabricants de véhicules électriques (VE ou EV en anglais) courants offrent désormais une garantie de 8 ans pour leurs blocs de batteries ou 160 000 km [136], [137]. Cette durée de vie se voit augmentée dans le cadre d'un passage en seconde vie, si les conditions le permettent. Ainsi une large campagne de tests de vieillissement réalisée par Martinez-Laserna *et al.* a montré une durée de seconde vie allant de 4 à 20 ans en fonction du point de retrait [138]. On obtient ainsi des durées de vie totale pouvant atteindre plus de 30 ans.

Reproduire de telles durées sur banc d'essais est inenvisageable. Le cycle de développement moyen d'un produit aujourd'hui est de l'ordre de 3 ans et les défis à relever pour l'électrification totale et massive des véhicules à l'issue de l'année 2035 en France [139] ne permettent pas une attente aussi longue. A cela s'ajoute les coûts importants liés aux essais, qu'ils soient matériels, financiers ou énergétiques. L'achat d'un testeur de batterie représente plusieurs dizaines de milliers d'euros. En l'occurrence le système utilisé pour ce travail à un coût d'environ 10 k€ par voie. De plus, une enceinte thermique est nécessaire pour ces essais et coûte également plusieurs milliers d'euros en fonction des caractéristiques. Les fonctionnalités de sécurités liées au danger des accumulateurs lithium-ion représentent notamment un budget d'environ 10 à 15 k€. Il faut ajouter à cela le coût humain lié à la conception et l'exécution des essais, généralement des personnes qualifiées, de niveau technicien à docteur selon les tâches en question. Enfin le coût énergétique peut devenir élevé notamment venant des enceintes thermiques car elles produisent en permanence du chaud et du froid afin de maintenir un équilibre thermique précis. Par exemple, l'enceinte thermique Espec LU-124 utilisée pour les essais présentés en chapitre 3 consomme en permanence une puissance de l'ordre de 1500 W équivalente à celle d'un radiateur domestique. Par conséquent, il est important de proposer des solutions de vieillissement accéléré réduisant les coûts au minimum et produisant un vieillissement représentatif et fidèle à la réalité en une durée minimale.

Pour cela des investigations plus poussées sont nécessaires. En effet, les essais menés jusqu'à présent sont selon l'auteur peu représentatifs de la réalité et manquent de paramètres prenant en compte tous les aspects de la première vie (et de la seconde). Ils utilisent majoritairement des cycles synthétiques qui sont faciles à mettre en œuvre mais n'occasionnent pas systématiquement les mêmes mécanismes de dégradations internes [71]. De plus ils sont accélérés par le biais de plusieurs méthodes : augmentation de la température, augmentation du courant, suppression des phases calendaires qui ne sont pas toujours fidèles en termes de dégradations [132]. On voit apparaître ici la nécessité d'atteindre un compromis entre fidélité des essais, rapidité et complexité.

Dans ce chapitre, l'étude se concentre sur la première vie des batteries en usage automobile tout électrique avec l'objectif de réaliser des essais plus rapides et plus fidèles. Par la suite, un état de l'art des cyclages électriques et thermiques ainsi que des différentes méthodes d'accélération du vieillissement est réalisé. Cette analyse permet de proposer une nouvelle méthodologie d'essais se voulant être un meilleur compromis entre fidélité et rapidité. Afin de la vérifier, des essais expérimentaux sont finalement proposés. La fin de ce chapitre pose les bases théoriques de ces essais qui feront l'objet du chapitre 3.

## 2.2 Caractéristiques d'une première vie en usage automobile tout électrique

Avant d'aborder les méthodologies d'accélération du vieillissement en première vie automobile, il convient de préciser les principales caractéristiques de celle-ci autour de deux axes : les différents cas d'usage des véhicules électriques et les différents systèmes batteries qui les composent. L'objectif est d'identifier pour chacun les plus probables afin d'augmenter la représentativité des scénarios d'essais et mieux accélérer ces derniers par la suite.

### 2.2.1 Usages des véhicules électriques et systèmes batteries en première vie

Un minimum de 5 GWh de batteries de seconde vie pourrait être disponible d'ici 2030 [140]. Selon Richa *et al.* [141], ce flux sera composé de 25 % de batteries de véhicules électriques (EV), 36 % de véhicules électriques hybrides rechargeables (PHEV) à longue autonomie et 39% de PHEV à courte autonomie. Néanmoins ces chiffres sont basés sur des estimations qui les rendent rapidement obsolètes avec l'évolution rapide de l'électrification. Aussi deux ans après Richa *et al.*, le cabinet McKinsey & Company [142] a estimé une quantité de batterie de seconde vie disponible de 200GWh soit 40 fois plus (Figure 20). Les véhicules hybrides électriques non rechargeables ne sont pas mentionnés ici car ils sont principalement équipés de batteries Ni-MH, ne faisant pas l'objet de cette étude.

#### Second-life lithium-ion battery supply could surpass 200 gigawatt-hours per year by 2030.

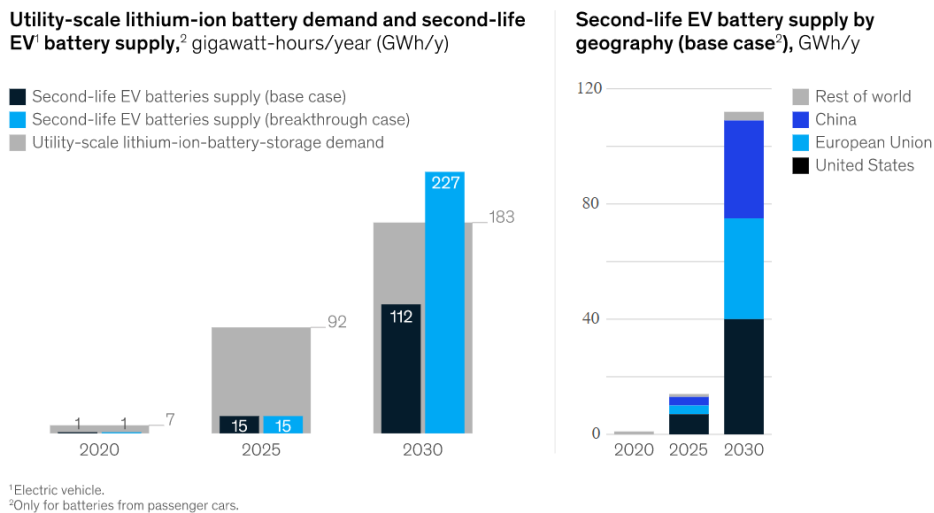


Figure 20 : Estimation du volume des batteries en deuxième vie [142]

En raison de la grande variété des véhicules disponibles sur le marché et des usages en première vie, de nombreuses batteries avec des états de santé très différents seront disponibles car le vieillissement des batteries est complexe et régi par un très grand nombre de facteurs [143]. Néanmoins, des tendances d'usages et de systèmes de batteries se dessinent. Les principaux paramètres sont identifiés dans le Tableau 7. Certains d'entre eux seront discutés plus en détail ci-dessous.

Une caractéristique très intéressante est le faible temps d'utilisation des voitures. En effet, la majorité des véhicules est stationnée la plupart du temps, à 90% ou plus de leur temps d'usage [144]. En 2008, un Français effectuait en moyenne 3,15 déplacements locaux par jour et parcourait 25,2 km pour une durée de 56,3 min [145]. Cependant, il est important de noter que la plupart de ces chiffres sont spécifiques à l'utilisation d'un véhicule thermique. En effet, les contraintes d'utilisation des véhicules

électrifiés (autonomie plus faible, contraintes de recharge) et les nouvelles mobilités pourraient les affecter.

**Tableau 7 : Principaux paramètres impliqués dans une première vie automobile**

<b>Système batterie (aspect matériel)</b>	<b>Usage (aspect humain et environnemental)</b>
Caractéristiques des cellules Architecture de la batterie BMS Gestion thermique Type de véhicule	Utilisation principale Climat Style de conduite Topographie Habitudes de recharge

Le climat et en particulier la température sont signalés par Neubauer *et al.* comme le paramètre ayant l'effet le plus important sur la durée de vie restante de la batterie [146]. Nous verrons dans la section 2.4.2 que l'augmentation de la température est présentée comme le moyen le plus efficace d'accélérer la vitesse de dégradation. L'électrification des véhicules a lieu partout dans le monde et principalement dans l'hémisphère nord, aux États-Unis, en Chine et en Europe occidentale [147]. Cela correspond globalement à un climat tempéré, sauf dans le sud de la Chine et des États-Unis [148]. Un climat tempéré ne présente pas de températures extrêmes par définition. Mais il signifie quatre saisons et de multiples conditions météorologiques sur une année entière. De plus, il dépend aussi localement de la proximité des montagnes et des océans.

D'un point de vue matériel, les systèmes batteries sont conditionnés pour les modèles de voitures électrifiées disponibles sur le marché [149], [150]. Pour la catégorie des EV, on distingue essentiellement deux parties pris concernant la capacité : les marques premium et les autres constructeurs généralistes. Les premiers proposent des batteries de grande capacité (> 100 kWh) quant aux autres des batteries de capacité plus modeste de quelques dizaines de kWh. Sur le choix du format de cellule, la marque Tesla utilisent uniquement des cellules lithium-ion cylindriques de type 18650 (ou plus : 21700 ou 4680) avec une électrode positive NCA (et plus récemment LFP). Les autres constructeurs proposent pour la majorité des batteries constituées de cellules grand format en sachet ou prismatiques à électrode positive NMC.

Dans les deux cas, l'autonomie fournie est souvent bien supérieure aux besoins quotidiens. La grande quantité de cellules utilisées pour obtenir cette capacité implique un dimensionnement qui donne un fort potentiel de puissance qui n'est pas nécessaire pour répondre aux besoins quotidiens. En effet, le courant moyen est d'environ C/5 avec un maximum d'environ 3C sans recharge rapide [144]. Pour la catégorie des PHEV, les batteries sont généralement supérieures à 8 kWh et sont suffisantes pour une autonomie de plus de 30 km en mode tout électrique. Elles impliquent donc un ratio puissance-énergie différent qui n'est pas développé plus en détails par la suite. Comme la plupart des batteries des VE, elles sont principalement composées de cellules NMC en sachet ou prismatiques de grand format.

La conception des packs de batteries est spécifique à chaque fabricant et même à chaque véhicule [151]. Il existe des différences majeures dans la connexion série-parallèle des cellules, le conditionnement thermique et le système de gestion de la batterie (voir section 1.3.4). De plus, ces éléments sont pour la plupart propriétaires et peu sont rendus publics.

### 2.2.2 Retrait de la première vie

La fin de vie d'une batterie automobile est généralement définie comme la perte de 20 % de sa capacité initiale [152], mais il s'agit d'un critère empirique invalidé par Martinez-Laserna *et al* [138]. Ils ont

également montré que les batteries qui subissent une baisse soudaine de leurs performances, également appelée genou/coude de vieillissement (voir section 1.4.5), ne sont pas en mesure de répondre aux exigences de la seconde vie. Il s'agit d'un critère bien identifiable mais il est nécessaire de disposer d'un historique des performances de la batterie et le genou de vieillissement est difficilement prévisible. Néanmoins, dans le cas où aucune stratégie de fin de vie précoce n'est établie, d'autres scénarios doivent être envisagés.

Richa *et al.* ont également spécifié deux scénarios possibles concernant l'origine de ces batteries usagées [153]. Le premier cas, le plus probable, correspond à une perte de performance qui rend impossible la réalisation des trajets quotidiens. Le second cas, plus rare, correspond à une fin de vie du véhicule avant la fin de vie de la batterie. C'est le cas, par exemple, en cas de panne prématurée ou d'accident destructeur du VE.

Parallèlement Saxena *et al.* [154] ont démontré que le critère de fin de vie lié à une perte de capacité de 20% peut être irréaliste. En se basant sur une approche statistique, ils ont prouvé que des batteries dont la capacité restante est de 80 % seraient encore en mesure de couvrir les besoins en déplacements quotidiens de plus de 65 % des conducteurs américains.

## 2.3 Cyclages électriques et thermiques utilisés pour le vieillissement des batteries

Cette section catégorise les différents cyclages rencontrés dans la littérature afin de mener des campagnes de vieillissement qu'elles soient accélérées ou non. Les différents cyclages électriques et thermiques sont présentés en regard de leur représentativité, de leur fidélité à reproduire les dégradations et de leur facilité de mise en œuvre.

### 2.3.1 Cyclage à l'aide de données d'usages réels

Une première approche afin de reproduire un vieillissement consiste à rejouer à l'identique les conditions de courant et de température que l'on retrouve dans la réalité. Concrètement cela consiste à reprendre tout ou partie d'un cyclage réel enregistré au préalable et à le reproduire sur banc d'essais à l'aide d'un testeur de batterie et/ou d'une enceinte thermique. Cette approche permet d'approcher au mieux l'utilisation réelle d'un véhicule électrique néanmoins elle nécessite une grande quantité de données, pas forcément disponible, et du matériel d'essais capable d'exécuter des profils de test pouvant contenir plusieurs dizaines de milliers de points.

Dans sa forme la plus simple, Vichard a prolongé le vieillissement de plusieurs modules de batteries LFP issus de la flotte de véhicules postaux du projet européen Mobypost, en leur faisant subir en boucle les trois années de données d'utilisation récoltées en usage réel [155]. La Figure 21 présente un exemple de tournée réalisée par un des véhicules.



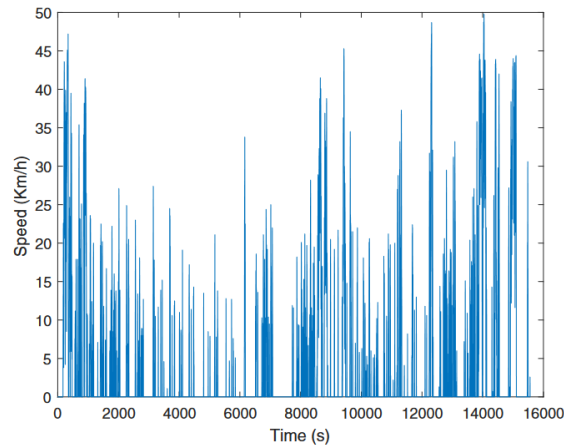


Figure 21 : Profil d'utilisation journalier d'un véhicule de livraison postale [155]

Une approche similaire a été réalisée par Lorenzo *et al.* visant l'utilisation des batteries dans des applications ferroviaires avec des cycles d'utilisation réels répétés en boucle. L'avantage dans le cas d'une application ferroviaire est que l'usage réel est moins aléatoire que pour une application automobile. Les trains empruntent régulièrement les mêmes lignes et selon un planning horaire constant (Figure 22). La répétition en boucle d'un cycle réel reste donc beaucoup plus représentative que pour un usage automobile [156].

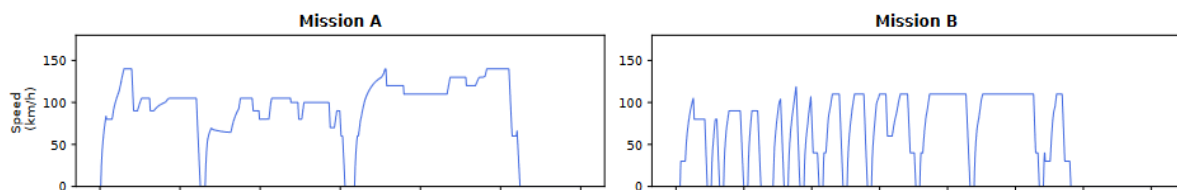


Figure 22 : Cycles d'application ferroviaire [156]

Afin d'augmenter la représentativité des cycles réels exécutés, une approche statistique peut être utilisée afin de choisir les trajets les plus représentatifs. Une étude de Ben-Marzouk *et al.* [85] proposent par exemple d'identifier les principaux modes d'utilisation multicritères sur la base de données réelles. Ces résultats peuvent ensuite être exploités afin de choisir un ou plusieurs cycles réels à exécuter pour chacun des modes identifiés.

Dans une autre approche, Barré *et al.* ont créé leurs propres données d'utilisation réelle à l'aide d'un véhicule électrique roulant sur un circuit automobile [157], (Figure 23). Plusieurs dizaines de gigaoctet de données ont ainsi été générés. Cette technique présente l'avantage d'avoir une parfaite maîtrise des conditions d'exécutions et d'enregistrement des données. De plus ces dernières sont obtenues à l'aide d'un système réel (non-simulé) permettant une plus grande fidélité et intègrent le facteur humain (conducteur). Les limites de cette approche peuvent être le manque de représentativité car les trajets se sont déroulés sur circuit fermé et ne sont pas totalement représentatifs d'une utilisation réelle.

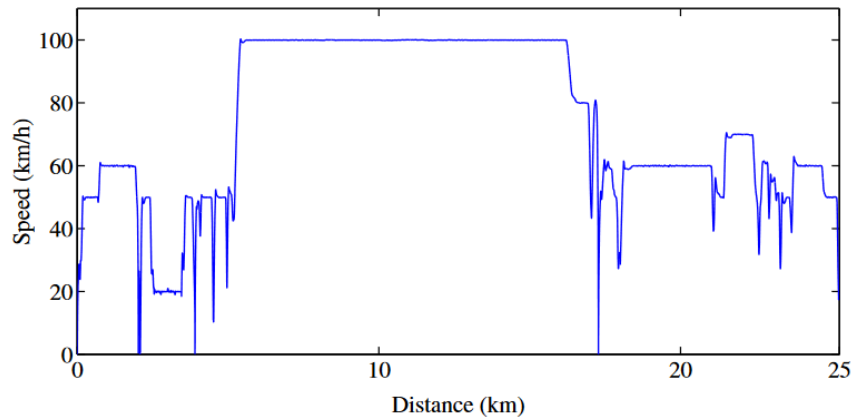


Figure 23 : Cycle de conduite de véhicule électrique réalisé sur circuit automobile [157]

Dans des applications de véhicule électrique, un tel cyclage réel est intéressant par le niveau de détail qu'il permet d'exécuter, néanmoins il peut manquer de représentativité selon le choix des données utilisées. Sur un aspect plus pratique, ce type de cyclage prend généralement plus de temps dans le cadre de l'usage d'un véhicule tout électrique particulier pour lequel les sollicitations en puissance restent relativement faibles, de l'ordre de C/5. Cela implique donc un temps de cyclage long si le test n'est pas accéléré. Une application réelle nécessite donc des méthodes d'accélération des essais qui sont présentées en section 2.4.

### 2.3.2 Cyclage à courant ou puissance constante

A l'opposé des cycles réels, les cycles à courant ou à puissance constants permettent une conception et une exécution rapide des essais. Ils consistent à reproduire en boucle des charges et décharges à courant ou puissance constants en fixant un jeu de paramètres usuels tels le C-rate et le DOD (Figure 24). Les essais à courant ou puissance constants réduisent l'effort de programmation, surmontent les limitations matérielles et augmentent la répétabilité [158].

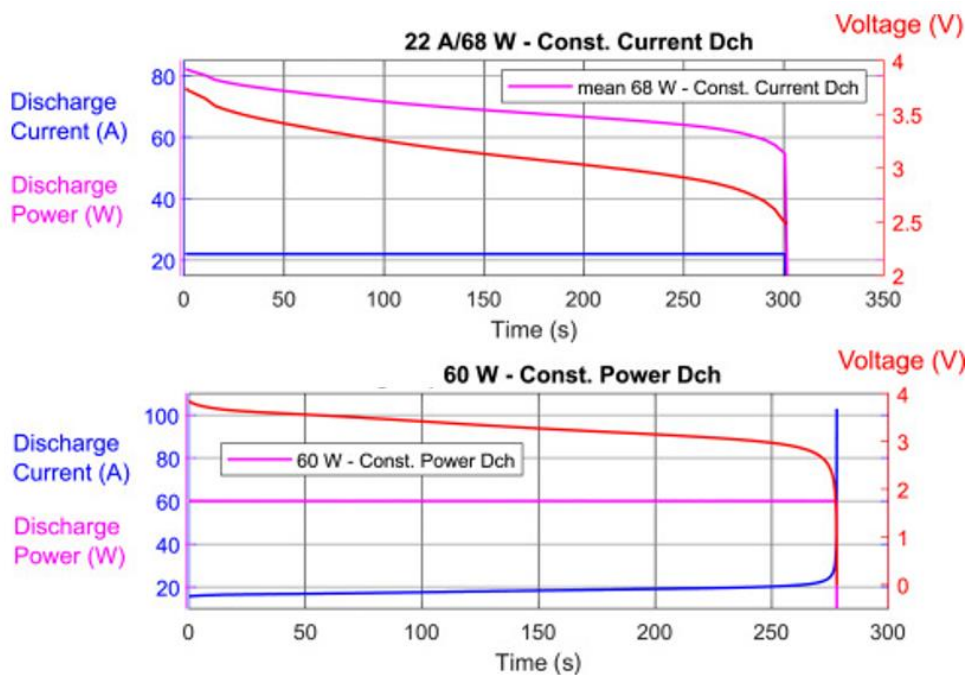


Figure 24 : Comparaison entre essais à courant constant (haut) et essais à puissance constante (bas) [159]

Les approches à courant constant sont utilisées dans la majorité des études de vieillissement mais aussi dans les normes et réglementations, pour la définition de durée de vie (ISO 12405-4 et IEC 62620) et la capacité nominale des cellules indiquées dans les fiches techniques. Concernant le vieillissement, elles permettent de faire des essais très rapidement et avec une grande facilité, car les programmes d'essai sont peu complexes [160]. Malgré la rapidité des essais et la simplicité de la mise en œuvre, cette approche est très éloignée des applications réelles. Pour ce type d'essais, il faut être vigilant quant à l'utilisation du C-rate car ne représentant pas des sollicitations égales en termes de vieillissement selon l'orientation en puissance ou en énergie de la batterie en question. De plus, les points de fonctionnement des essais sont très généralement éloignés des points de fonctionnement réels en usage automobile, notamment en courant/puissance et en DOD. Il en est de même pour les temps de repos et les températures d'utilisation. La Figure 25 présente un exemple de test comparatif de plusieurs cellules lithium-ion réalisé par le Batterietechnikum en Allemagne. Elles sont toutes testées selon un unique protocole qui sert de base comparative mais qui ne considère pas les spécificités de chaque cellule et le ou les usages pour lesquels elles ont été conçues par leur fabricant. On observe par conséquent une très grande disparité de résultats en termes de durée de vie et notamment des cellules qui franchissent le seuil arbitraire des 80% de capacité restante après moins de 100 cycles.

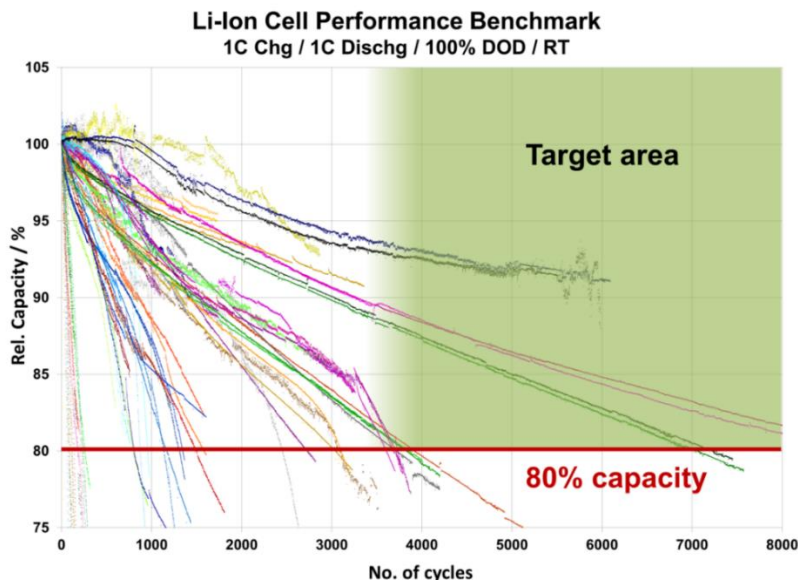


Figure 25 : Comparaison du vieillissement de différentes cellules à l'aide de tests à courant constant [160]

Un avantage important de l'utilisation de cycles à courant et/ou puissance constante est de pouvoir créer facilement des plans d'expérience à différents courants et températures permettant de couvrir rapidement l'ensemble de la plage d'utilisation de la batterie. Les résultats permettent ensuite la création de modèles de vieillissement fonctionnant sur une large plage d'utilisation [16].

Pour terminer, un exemple de scénarios à puissance constante est proposé par Gering *et al.* [161]. Ils consistent en une alternance de cycles à puissance constante, en charge et décharge, se rapprochant d'usages réels avec des variations de puissance utilisées, de temps d'application et de temps de pause ayant pour objectif de déterminer l'influence des conditions opératoires passées (historique) sur le vieillissement (Figure 26). Cette approche ouvre la voie, vers l'utilisation de cycles synthétiques abordés dans la section suivante.

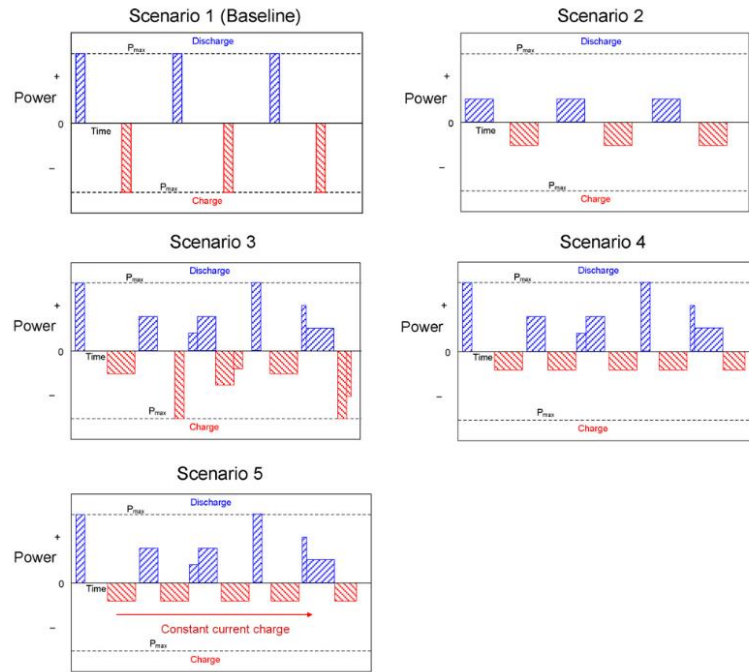


Figure 26 : Scénarios de puissance constante pour étudier l'influence de l'historique sur le vieillissement [161]

### 2.3.3 Cycles de conduite synthétiques

Les cycles synthétiques tentent de concilier les avantages et inconvénients des cyclages présentés précédemment. D'un côté nous avons les cycles à sollicitations constantes, faciles à mettre à œuvre et à reproduire, rapides pour dégrader une batterie mais peu représentatifs et peu fidèles en termes de dégradation induites. De l'autre nous trouvons des cyclages basés sur des données d'usage, plus détaillées et réalistes mais souvent trop spécifiques, difficiles à mettre en œuvre et peu répétables.

Un exemple de cycles synthétiques connus sont les cycles de conduite automobile normalisés d'homologation. Parmi les plus connus : NEDC (New European Driving Cycle), WLTC (World Light Vehicle Test Procedure), EPA (Environmental Protection Agency) et CLTC (China Light Duty Vehicle Test Cycle) sont les différentes déclinaisons territoriales de ces procédures (Europe, Etats-Unis, Chine).

Leur origine prend racines dans la nécessité de disposer de cycles de conduite communs afin d'avoir une référence répétable pour l'évaluation de la consommation et des émissions des véhicules thermiques. Au regard des performances des bancs d'essais pour voiture dans les années 70, il n'était pas possible d'envisager des variations de vitesse rapides. Le cycle d'homologation NEDC a alors été conçu avec des phases d'accélération et de décélération constantes et des paliers à vitesse constante [162], [163]. Il a été la première base d'homologation commune en Europe.

Le cycle NEDC a été rendu obsolète par le développement de la technologie (évolution des réponses dynamiques des bancs d'essais) mais aussi par l'introduction des véhicules thermiques downsizés<sup>21</sup> puis hybrides et électriques qui a souligné un écart considérable entre les consommations et émissions de CO<sub>2</sub> théoriques et réelles. De plus la conception du cycle NEDC a donné l'opportunité aux constructeurs automobiles d'optimiser les résultats par des algorithmes qui ne sont pas utilisables en conditions réelles [165].

<sup>21</sup> Terme anglais désignant une réduction de la cylindrée d'un moteur sans en dégrader les performances tout en améliorant le ratio puissance/litre pour en diminuer la consommation de carburant et les émissions toxiques [164].

En conséquence en 2017 la WLTP est entrée en vigueur avec des cycles plus dynamiques et des contraintes plus fortes dans l'objectif de mieux représenter l'utilisation réelle des voitures. Cependant, le WLTC<sup>22</sup> ne représente pas encore exactement une utilisation automobile réelle [166] mais constitue une bonne référence standard pour comparer différents véhicules et leurs systèmes de stockage d'énergie le cas échéant. Une comparaison entre NEDC et WLTC est présentée en Figure 27.

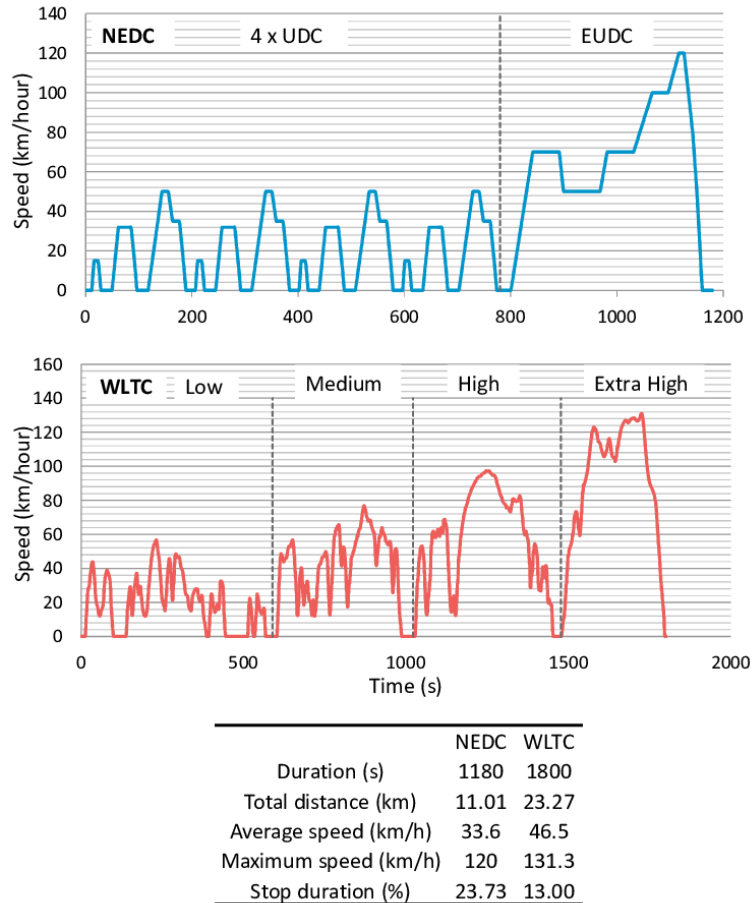


Figure 27 : Comparaison entre cycles NEDC et WLTC [162]

Dans la littérature, l'impact du WLTC a été investigué du point de vue du vieillissement des batteries par Baure et Dubarry [71]. Ce travail a tenté de reproduire le vieillissement engendré par des cycles réels à l'aide de cycles équivalents issus de la WLTP. Les résultats ont montré au mieux une équivalence de vieillissement en termes de performances dans certains cas entre cycles réels et synthétiques. Néanmoins il a aussi mis en avant une différence importante du point de vue des dégradations induites par cette approche montrant ainsi ses limites.

En réponse à ces limitations, Gewalt *et al.* ont proposé une alternative au WLTC construite à partir de données réelles en utilisant une méthode de Monte-Carlo par chaîne de Markov [158]. Ce nouveau cycle synthétique a été capable de reproduire les mêmes modes de dégradation par rapport aux données de terrain.

D'autres cycles synthétiques existent et ont été utilisés dans la littérature. Par exemple, André *et al.* [167] ont réalisé un travail sur des véhicules thermiques dans une partie rurale de la France. Ils ont pu

<sup>22</sup> Le sigle WLTC (C pour cycle) désigne de manière générale le cycle normatif tandis que WLTP (P pour procédure) fait référence à la procédure. Les deux sont souvent utilisés indifféremment par abus de langage.

extraire une dizaine de catégories de déplacement à l'origine du cycle Artemis. Ce dernier a été utilisé pour la recherche sur les véhicules électriques et le vieillissement des batteries notamment [16]. Un autre exemple est l'utilisation de cycles « maison » fournis par les constructeurs Renault et e.Go (Figure 28) dans le cadre du projet européen IModBatt. Ces derniers ont été utilisés pour vieillir plusieurs références de cellules et établir un comparatif de performances après une mise à l'échelle pour chaque cellules [168], [169].

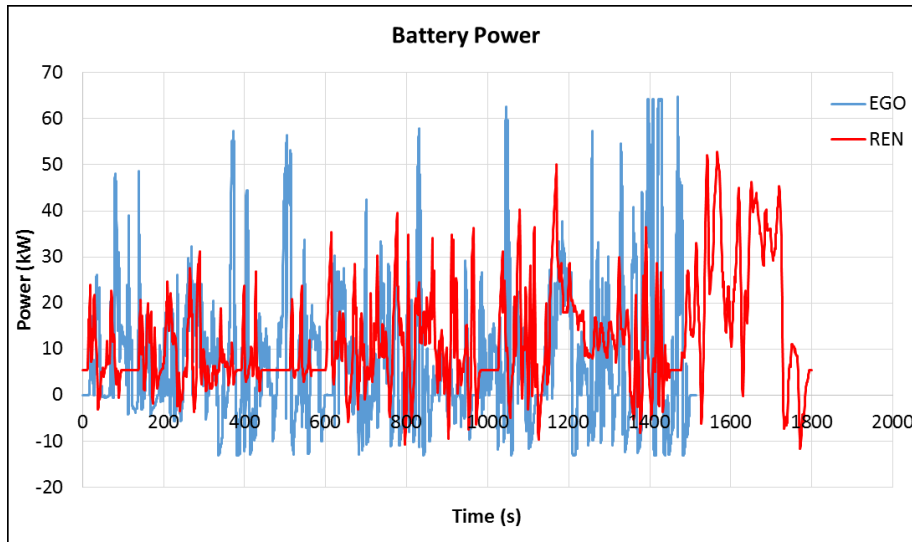


Figure 28 : Profils d'usage réel utilisés comme procédure standard de vieillissement lors d'un projet européen [168]

### 2.3.4 Cyclages thermiques

Les sections précédentes ont essentiellement abordé l'aspect cyclique du vieillissement par l'utilisation de sollicitations électriques constantes ou non. D'un point de vue calendaire (et cyclique également), la température constitue un paramètre important très largement étudié dans la littérature mais uniquement à température constante. La température est fixée généralement lors des essais à l'aide d'une enceinte thermique. La référence [170] a notamment répertorié une cinquantaine de travaux sur l'étude du vieillissement calendaire essentiellement réalisés à température constante.

L'application d'un profil thermique dynamique est peu rencontrée dans la littérature. On note par exemple, l'utilisation de profils réels de températures annuelles par Hoog *et al.* [171], prenant en compte la saisonnalité de trois grandes villes d'Europe : Séville (chaud), Rome (tempéré) et Copenhague (froid) (Figure 29). Ces profils sont combinés avec un cyclage électrique à base de cycles WLTC.

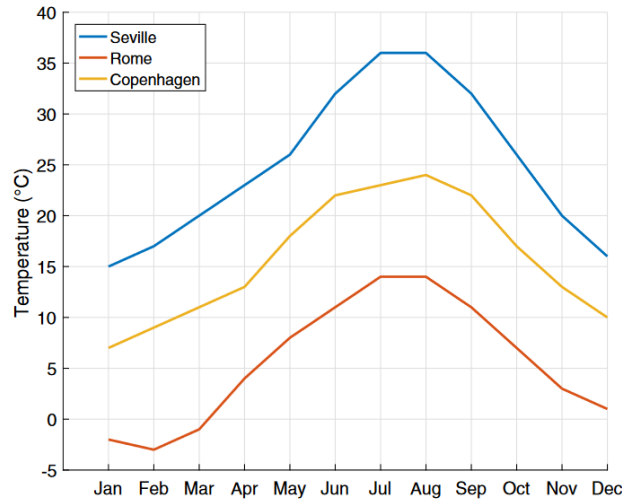


Figure 29 : Températures moyennes mensuelles à Séville, Rome et Copenhague utilisées pour du vieillissement sur banc d'essais [171]

D'autres travaux ont fait l'usage de cycles thermiques par paliers afin d'étudier l'influence de conditions de stockage dynamiques sur la modélisation et également la dépendance à l'historique du vieillissement [170], [172], [173]. Grolleau *et al.* ont par exemple utilisé un échelon de température répété quotidiennement faisant croître et décroître la température entre 30 °C et 45 °C au cours d'un stockage sans cyclage électrique (Figure 30). Le stress induit par le cyclage répétitif n'est pas discuté dans ce travail et n'a a priori eu aucun impact significatif sur les résultats. Cet aspect sera discuté plus en détails en section 2.4.4.

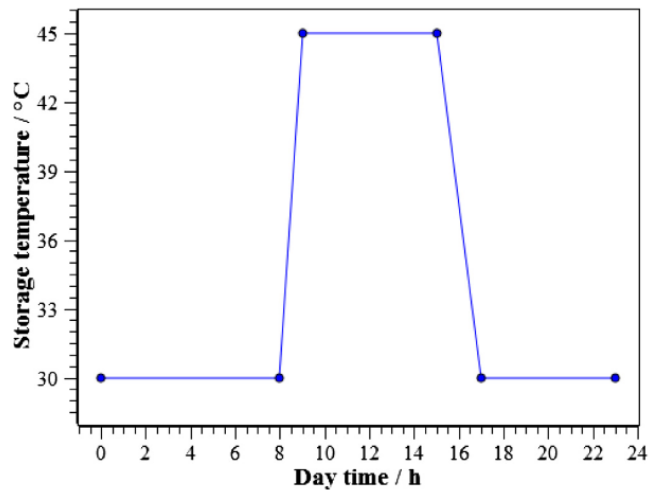


Figure 30 : Profil de température répété quotidiennement pour des conditions de stockage dynamiques [173]

## 2.4 Méthodes d'accélération du vieillissement

La durée de vie d'une voiture électrique pouvant atteindre typiquement dix ans, il est, comme dans de multiples autres domaines, nécessaire de disposer de moyens afin de créer les mêmes dégradations attendues durant la vie réelle, de façon accélérée dans un environnement de laboratoire. Cette approche a pour but d'anticiper au mieux les futures conditions d'utilisation. On qualifiera ces méthodes de méthodes d'« accélération » du vieillissement.

Ils existent plusieurs approches pour accélérer la dégradation d'une batterie et /ou raccourcir la durée des essais de vieillissement. En particulier l'augmentation des courants [174], [175], [176], l'utilisation des températures basses ou élevées [177], [178], la variation des profondeurs de décharge [179], [180] et l'application de profils basés sur les cycles de conduites des véhicules électriques et hybrides [181], [182]. D'autres approches existent afin de réduire les plans d'expérience [16], [158], [177], [183] et donc le temps et les moyens nécessaires mais elles ne seront pas abordées ici.

Les deux méthodes les plus efficaces selon la littérature pour accélérer le vieillissement sont présentées dans les sections suivantes. Il s'agit de l'augmentation de la température (qui peut réduire le temps de test au-delà d'un facteur 8) et l'augmentation du courant (au moins un facteur 4) [37].

#### 2.4.1 Augmentation du courant

L'augmentation du courant est une technique facile à mettre en œuvre pour réduire le temps d'un essai donné. Elle permet de faire transiter une quantité plus importante de charges électriques par unité de temps et donc de reproduire en un temps plus court le passage d'une même quantité de courant. Une telle méthode considère un vieillissement corrélé avec le courant total transitant au cours de la vie d'une batterie. De nombreux travaux modélisent le vieillissement cyclique avec cette approche [171], [177], [184], [185], [186], [187]. Néanmoins de nouveaux mécanismes de dégradation peuvent apparaître et une élévation de la température est généralement induite par effet joule pouvant elle aussi contribuer au vieillissement.

L'augmentation du courant comme facteur de stress sur le vieillissement est également envisageable mais celle-ci doit être en mesure de reproduire avec fidélité les mêmes mécanismes de dégradation qu'avant l'accélération. Toutefois la littérature ne montre pas de liens évidents entre courant et vieillissement. Par exemple, Barcellona et Piegari ont montré que la dégradation de la capacité peut être indépendante du taux de courant [188]. Pour cela, ils ont séparé l'effet de l'augmentation du courant de l'effet de l'augmentation de la température sur le vieillissement en maintenant la température de la cellule constante en utilisant des cellules à effet Peltier<sup>23</sup>. Un deuxième travail de Lewerenz *et al.* a paradoxalement montré un vieillissement moins important avec un courant de 4C par rapport à 1C [190]. Dans un troisième travail, Storch *et al.* [191] ont étudié l'influence des courants sur le vieillissement, ils ont observé qu'il n'existe pas d'effet sur le dépôt de lithium cyclable pour des courants en dessous 0,5C et qu'on ne peut observer qu'une faible influence des courants de 1C, 3C et 5C sur la l'évolution de la capacité et de la résistance interne. Ils ont conclu que le vieillissement des batteries est peu influencé par le courant de décharge dans leur étude. Lors de la recharge, le lien entre courant et vieillissement est plus marqué qu'en décharge mais varie beaucoup en fonction des cellules et dépend d'autres paramètres comme le SOC [192].

En l'absence de lien systématique entre augmentation du courant et dégradation, chaque cellule et usage doivent être étudiés au cas par cas avant l'utilisation d'un tel facteur de dégradation.

#### 2.4.2 Augmentation de la température

Augmenter la température permet d'accroître le nombre de réactions chimiques par unité de temps. Un ordre de grandeur habituellement retenu est que la vitesse des réactions est doublée en augmentant la température de 10°C [193]. Ce phénomène suit empiriquement la loi d'Arrhenius (équation 2-1) et est utilisé depuis plus de 20 ans pour les batteries lithium-ion pour les étudier et les modéliser [194]. Cette loi est donnée par la relation suivante :

---

<sup>23</sup> Composant thermoélectrique qui a été utilisé ici pour refroidir les batteries testées [189].



$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} \quad (2-1)$$

où  $k$  est le coefficient de vitesse du phénomène modélisé,  $A$  le facteur de fréquence,  $E_a$  l'énergie d'activation ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $R$  la constante universelle des gaz parfaits ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) et  $T$  la température (K).

La loi d'Arrhenius est une loi empirique dont les bases théoriques sont décrites par la loi de Eyring [195]. La loi d'Arrhenius est largement utilisée pour la modélisation du vieillissement calendaire des batteries et l'accélération des essais mais plusieurs limitations importantes existent [196].

Au-delà d'une certaine température, de nouveaux mécanismes de dégradations peuvent apparaître, correspondant à une énergie d'activation supérieure. *Gewald et al.* et *Lewernz et al.* ont identifié cette limite aux alentours de 40 °C mais celle-ci est fortement dépendante de la chimie et du format de la batterie [190], [197]. *De Hoog et al.* utilisent également une température de 35 °C permettant d'accélérer selon eux le vieillissement sans toutefois engendrer des altérations non souhaitées du vieillissement [171]. A 60 °C, *Jalkanen et al.* ont identifié des mécanismes de dégradations en cyclage différents se produisant au niveau de l'électrode négative [178]. *Badey* recommande de ne pas dépasser la température de 50 °C en essais accélérés sans toutefois en justifier l'origine [83]. Enfin *Hahn et al.* ont identifié un point de bascule vers 52,5 °C pour une cellule NMC à l'aide de plusieurs tests de stockage par palier de température de 2,5 °C à partir de 40°C [198].

En cyclage uniquement, une seconde limite en température apparaît dans l'application de la loi d'Arrhenius mais cette fois-ci en limite basse. Extrapolée vers 25 °C par *Waldmann et al.*, les dégradations augmentent à mesure que la température baisse en-dessous de cette limite. Ces mêmes auteurs démontrent ainsi l'apparition d'une énergie d'activation négative à basse température principalement attribuée à un dépôt de lithium métallique et une augmentation d'épaisseur de la SEI à haute température [199]. En complément, *Preger et al.* ont identifié des dépendances différentes à la température de cyclage pour trois chimies différentes : NCA, NMC et LFP à 15, 25 et 30 °C et une énergie d'activation négative pour la cellule NMC testée.

En conséquence des éléments exposés précédemment, l'énergie d'activation doit être identifiée avec précision afin de pouvoir conduire des essais accélérés en température et pouvoir conclure sur l'accélération effectuée. Cette grandeur caractérise dans la loi d'Arrhenius l'énergie nécessaire au déclenchement d'une réaction chimique. Celle-ci est dépendante de la cellule (chimie, format) et de l'approche d'identification. En effet l'énergie d'activation peut être évaluée à l'aide de tests en température constante mais aussi avec du cyclage en courant. De plus le vieillissement peut être considéré du point de vue de la capacité ou de la résistance ce qui fait également varier le résultat et peut mettre en avant des mécanismes de dégradation dont les origines sont différentes pour les deux grandeurs. Ainsi, *Spotnitz et al.* et *Schmalstieg et al.* [194] [187] ont relevé que, pour les mêmes types de batterie, il peut exister plusieurs énergies d'activation dans la littérature. *Werner et al.* ont dressé un inventaire de plusieurs énergies d'activation issues de la littérature en référence [200].

### 2.4.3 Réduction des temps de pause

La réduction des temps de pause est la méthode la plus facile pour accélérer les essais. Elle consiste à raccourcir ou supprimer phases à courant nul pour un scénario de vie donné. Elle est donc également la plus utilisée. Elle n'accélère pas directement le vieillissement mais elle permet d'enchaîner plus rapidement les cyclages. Les temps de pauses sont généralement réduits à leur minimum spécifié par les fabricants de cellules. Ils sont en général aux alentours de 20 à 30 min entre deux cycles. Certains essais vont au-delà en supprimant totalement les pauses entre un cycle de charge et le cycle de décharge qui suit [160].

Cette approche d'accélération des essais a par exemple été utilisée par Lorenzo *et al.* [156] pour des applications ferroviaires ainsi que par Martinez-Laserna *et al.* pour des cyclages stationnaires en second vie [138], où ils ont essayé d'atténuer les effets négatifs de la suppression des temps de pause en gardant quelques pauses de façon aléatoire. Une étude de Reichert *et al.* montre cependant que les temps de relaxation ne modifient que très légèrement la durée de vie et qu'un seul repos long est meilleur que plusieurs repos courts de plusieurs minutes [201].

Dans une application automobile l'accélération des essais par une réduction de temps de pause est très efficace car elle supprime 95% du temps des arrêts lors du parking néanmoins elle surprime la quasi-totalité du vieillissement calendaire correspondant qui est majoritaire dans les applications automobiles.

#### 2.4.4 Montées-descentes en température

Le cyclage thermique, très utilisé en mécanique ou électronique, permet d'accélérer le vieillissement des matériaux et entre autres de déterminer le temps moyen entre pannes, critère indispensable pour les industriels [202]. Pour cela, le modèle de Norris-Landzberg (équation 2-2) peut être utilisé afin d'obtenir le facteur d'accélération (AF) entre un usage nominal et des conditions accélérées [203], [204].

$$AF = \left( \frac{\Delta T_a}{\Delta T_u} \right)^n \left( \frac{f_u}{f_a} \right)^m \varphi(T_{max}) \quad (2-2)$$

$\Delta T_a$  est la plage de température du cyclage thermique dans des conditions d'essai accéléré (K),  $\Delta T_u$  est la plage de température du cyclage thermique dans des conditions normales d'utilisation (K),  $f_u$  est la fréquence des cycles du cyclage thermique dans des conditions normales d'utilisation,  $f_a$  est la fréquence des cycles de cyclage thermique dans des conditions d'essai accéléré (cycle / 24h),  $n$  et  $m$  sont des exposants empiriques, et  $\varphi(T_{max})$  est une fonction associée à l'effet de la température maximale dans le cyclage thermique : elle est exprimée en particulier par l'équation d'Arrhenius.

A notre connaissance, un seul travail a étudié l'effet du stress cyclique en température sur le vieillissement des batteries lithium [204]. Les auteurs ont utilisé deux cyclages en température de -15 °C à 55 °C et de -10 °C à 60 °C à une fréquence de 0,2 cycles par jour et un temps de montée de 2,76 °C par heure. Celui-ci était combiné à un cyclage dynamique en puissance. Malgré une approche originale, la procédure a engendré une perte de 20 % de la capacité initiale des cellules en moins de 10 jours de test questionnant ainsi la fidélité d'une telle procédure qui n'a pas été évaluée en termes de mécanismes de dégradation.

D'autres auteurs ont fait l'usage de cyclages thermiques mais dans l'objectif d'étudier l'influence de l'historique dans le vieillissement calendaire. Su *et al.* [172] et Sarasketa-Zabala *et al.* [170] ont par exemple utilisé des paliers de températures de plusieurs jours et Grolleau *et al.* [173] de plusieurs heures. Néanmoins aucun d'eux n'a mentionné un possible stress engendré par ce type de cyclage.

#### 2.4.5 Combinaisons

Comme cela a été vu dans les sections précédentes, de nombreux travaux font l'usage de conditions de test statiques et/ou isolées, que ce soit pour développer des modèles ou les valider. Sur ce dernier aspect des essais plus dynamiques sont généralement considérés permettant de s'approcher des conditions réelles et tester la validité des modèles dans des conditions non statiques. Dans cet objectif, Sarasketa-Zabala *et al.* ont utilisé une combinaison de conditions de température et de SOC pour étudier le vieillissement calendaire [170] et une combinaison de conditions de C-rate et de DOD [205]

pour étudier le vieillissement cyclique (Figure 31). Néanmoins ces deux travaux ont étudié de manière isolée les vieillissements calendaire et cyclique et n'ont pas combiné l'ensemble de ces facteurs.

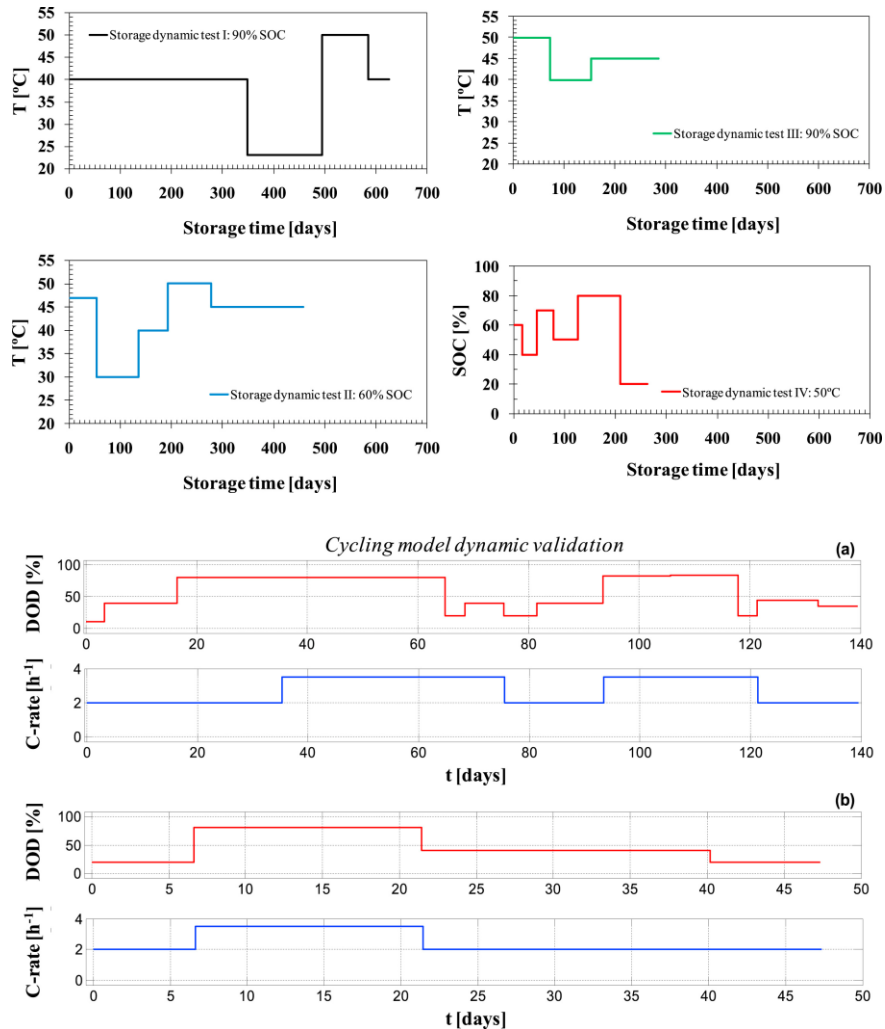


Figure 31 : Tests de validation à température et SOC variables (haut) et C-rate et DOD variables (bas) [170], [205]

Lin *et al.* en revanche ont proposé un nouveau test de dégradation accélérée alternant un cyclage rapide en température et un cyclage en puissance proche d'un usage automobile [206]. Les températures utilisées de -15 °C et 45 °C en cyclage thermique et jusqu'à 100% de la puissance maximale de la cellule en cyclage électrique ont contribué à une perte rapide de capacité de presque 10% en 60 jours. Cette approche s'apparente aux tests d'endurance mécanique que l'on peut retrouver en industrie mais peuvent engendrer dans le cas d'un système électrochimique des dégradations non-fidèles à une application réelle.

Avec une approche plus conservatrice, Grolleau *et al.* [207] ont développé des essais accélérés alternant des phases calendaire et cyclique. Les phases cycliques étaient à courant constant (1C) et différents DOD (65 et 80 %) ont été testées. De plus, le rapport entre cyclique et calendaire a été étudié avec des tests 2h/12h, 6h/12h et cyclage continu (durée cyclique/durée calendaire). Leurs premiers résultats ont mis en avant l'influence sur le vieillissement de la fréquence d'alternance entre ces phases.

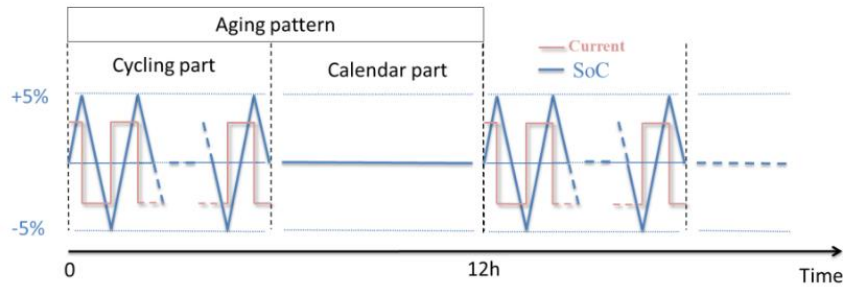


Figure 32 : Schéma de vieillissement alternant des phases cycliques et calendaires [208]

Avec une approche plus poussée, de Hoog et *al.* [171] ont développé des tests de validation scénarisés incluant une semaine type de trajets et de recharges. Les cyclages en courant étaient basés sur la WLTP et étaient combinés à un profil de température mensuel moyen basé sur les températures réelles de la ville de Séville en Espagne. Deux versions de ces tests ont été utilisées pour valider un modèle de durée de vie, le premier à vitesse réelle avec 79,2% du temps inactif et un second accéléré en raccourcissant les temps de pauses avec 37,45% du temps inactif. Le modèle développé a montré de bonnes performances sur la version accélérée mais a échoué à prédire la dégradation avec fidélité avec la version non-accelérée. En réponse les auteurs ont mis en avant la possible récupération de pertes de capacité réversibles grâce à des temps de repos plus longs et des changements de températures qu'ils permettent. Après 17 mois de tests les deux versions ont engendré de faibles pertes de capacité de 3,32% pour la version normale et 4,81 % pour la version accélérée.

## 2.5 Méthodologie d'essai retenue et choix des scénarios de première vie

Suite à l'état de l'art réalisé, cette partie propose une nouvelle méthodologie d'accélération du vieillissement à travers la conception d'une campagne de vieillissement de première vie automobile.

L'objectif est de créer des scénarios d'essais représentatifs et variés afin de pouvoir valider (voire entraîner) des modèles de vieillissement de première vie ou de vie entière. Il s'agit ici de créer des données de validation et non d'investiguer l'influence de divers paramètres sur le vieillissement des batteries en première vie. Même s'ils ne sont que supposés représenter la réalité, ils permettent d'obtenir des données plus complexes que du cyclage à courant-constant et en un temps plus court que des données réelles de terrain.

Dans un premier temps, la sélection de scénarios et de cycle de référence représentatifs d'un usage réels est discutée. Dans un second temps, la méthode d'accélération du vieillissement retenue est présentée. Cette section n'aborde que l'aspect théorique des essais, leur conception et leur mise en œuvre sont développées en chapitre 3.

### 2.5.1 Choix des scénarios de première vie

La définition du cycle d'utilisation est la partie la plus importante de toute étude de dégradation ou de validation [209]. Par conséquent, un soin particulier doit être apporté pour s'assurer que le cycle choisi reproduit aussi fidèlement que possible la dégradation associée à l'application étudiée.

Dans le cadre d'une première vie automobile, le nombre de paramètres en jeu dans le vieillissement des batteries est très important, comme présenté précédemment dans la section 2.2. Néanmoins tous les paramètres n'ont pas le même impact sur le vieillissement, de plus ils peuvent être corrélés entre-eux. Par exemple, Barré et *al.* ont mené une étude statistique sur l'impact et la corrélation de 25 paramètres permettant de réduire leur nombre et de les lier à différents scénarios d'usages réels [157].

Ben-Marzouk *et al.* quant à eux ont pu identifier 5 « modes » de conduite sur la base de données de terrain à l'aide de méthodes de classification [85].

Les paramètres considérés dans ces deux études étaient soit des données brutes issues de diverses sources (tension, courant, température provenant du BMS...) soit des données calculées telles que la puissance moyenne ou la consommation moyenne. Leur corrélation avec des modes de conduite ou des usages réels permet de considérer des paramètres de plus haut niveau. En particulier, le choix d'un conducteur (facteur humain), de son véhicule (facteur matériel) et de son lieu de résidence (facteur environnemental) est déterminant pour l'ensemble des paramètres (Figure 33). De plus, ces groupes de paramètres peuvent également être liés entre eux. Par exemple, le fait de vivre dans une ville dense (localisation) peut impliquer l'achat d'un petit véhicule urbain (véhicule) ou encore la situation familiale du conducteur peut impliquer l'achat d'un véhicule de grande taille. Pour aller plus loin, l'origine sociale du conducteur et son rapport aux modes de transport pourraient à eux seuls déterminer l'ensemble des paramètres sous-jacents [210].

Dans la suite de ce travail, une approche par le triptyque localisation-véhicule-conducteur est retenue afin d'élaborer les scénarios de première vie automobile. La conception de ces derniers est détaillée en chapitre 3.

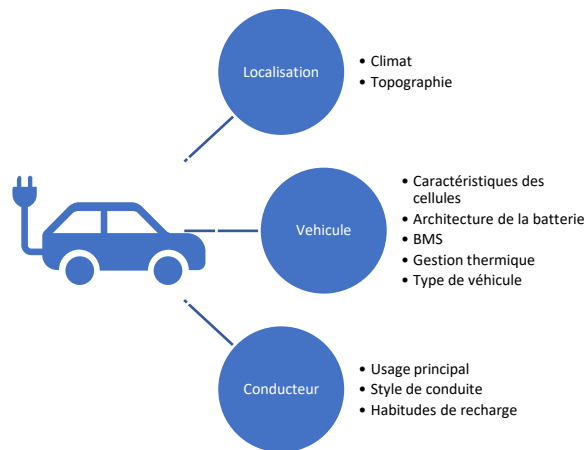


Figure 33 : Triptyque localisation-véhicule-conducteur retenu pour la création des scénarios de première vie

## 2.5.2 Choix de la méthode d'accélération du vieillissement

La section 2.4 a identifié trois méthodes efficaces pour accélérer le vieillissement : augmenter la température, augmenter le courant et réduire les temps de pause. S'ils elles sont combinées ces méthodes peuvent réduire très rapidement le temps des essais et provoquer en quelques mois voire jours une dégradation en performances similaires en amplitude à une application réelle automobile. Néanmoins l'état de l'art a mis en avant le besoin de trouver un compromis entre rapidité et fidélité du vieillissement.

Dans ce travail de thèse nous proposons l'utilisation d'une approche basée en partie sur celle de De Hoog *et al.* [171] présentée en fin de section 2.4.5. A notre connaissance elle est la seule à ce jour à proposer à la fois une combinaison de facteurs de vieillissement ainsi que des scénarios réalistes. Cependant elle n'a engendré qu'une faible dégradation, inférieure à 5% en capacité, malgré une durée de 17 mois de tests. Pour réduire cette durée, il est proposé d'utiliser une accélération en température sur les phases d'inactivités (calendaire). Le profil de températures réelles, comme ceux utilisés dans le travail de De Hoog *et al.*, pourra ainsi être conservé durant les phases de cyclages.

Cette approche a également d'autres avantages. Elle exploite pleinement le potentiel d'accélération en température des applications de type automobiles au cours desquelles le vieillissement calendaire est prédominant (~95 % du temps). Elle évite également d'accélérer en température les phases cycliques, la littérature mettant en avant un lien pouvant être non linéaire entre vieillissement cyclique et calendaire [82], [171], [207]. Par ailleurs, le mécanisme de dépôt de lithium n'est pas ou peu observé à 40 °C [156]. Sur un dernier aspect, cette accélération, si elle est basée sur un scénario réel, permet de respecter l'ordre des événements et plusieurs études ont montré la dépendance à l'historique du vieillissement dans certaines conditions [70], [161], [172], [211].

Au vu de la littérature, une température de 40 °C sera utilisée. Elle devrait permettre une accélération significative sans toutefois modifier la nature du vieillissement en cours. Le facteur d'accélération résultant dépendra de la température considérée dans le scénario considéré et de l'énergie d'activation en jeu dans la plage d'utilisation de la batterie. Sur ce dernier point, assez peu d'énergies d'activation sont répertoriées dans la littérature malgré plus d'une cinquantaine de travaux recensés sur le vieillissement calendaire [170]. Werner *et al.* [200] ont dressé en 2021 une liste de 8 études ayant renseignés ces valeurs en fonction de la dégradation en capacité, en résistance et selon les conditions de caractérisation avec des valeurs comprises entre 20 et 90 kJ/mol.

Pour les essais qui seront développés en chapitre 3, une énergie d'activation médiane de 50 kJ/mol sera utilisée car non connue pour les cellules étudiées à la date des essais. En considérant une élévation de température à 40 °C depuis la température moyenne annuelle en France de 11 °C [212], la loi d'Arrhenius donne un facteur d'accélération du vieillissement (AF) de 7,1. Il faudra toutefois être vigilant quant à cette valeur qui est différente pour chaque cellule et peu changer suivant une fonction exponentielle en fonction de l'énergie d'activation comme illustré en Figure 34. La mise en œuvre détaillée de la méthodologie sera développée en chapitre 3.

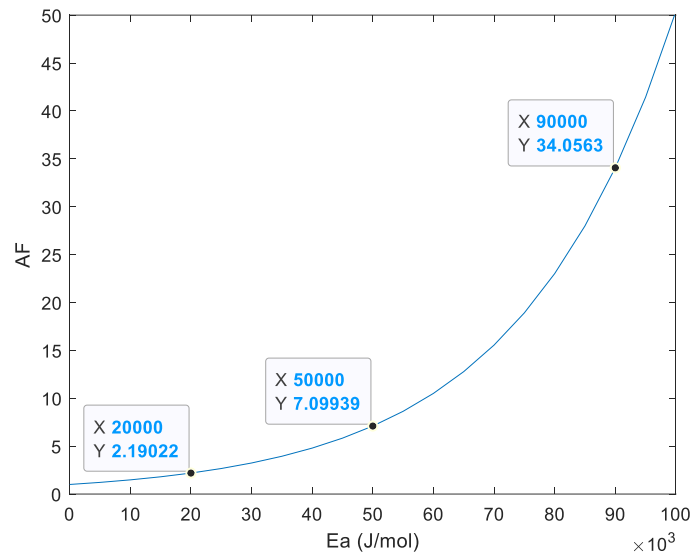


Figure 34 : Facteur d'accélération en fonction de l'énergie d'activation pour une élévation de température de 11 à 40 °C

## 2.6 Hypothèses de la méthodologie

Malgré ses avantages, la méthodologie d'essais retenue repose sur plusieurs hypothèses de conception. La première est l'aspect conservateur d'une augmentation en température sur les mécanismes de dégradation. La deuxième est l'impact du stress supplémentaire provoqué par les montées et descentes en température nécessaires à cette méthodologie. La troisième est une énergie

d'activation supposée à ce stade de 50 kJ/mol. Afin d'y répondre, une série de test sera développée en chapitre 3.

Une première campagne d'essais mettra en œuvre la méthodologie présentée afin d'en analyser les résultats. Elle utilisera notamment deux scénarios de première vie automobile bien distincts. En complément, des essais ciblés permettront de vérifier spécifiquement les hypothèses de conception de la première campagne. Au total, 3 essais complémentaires seront réalisés :

- Un **stockage à température constante** qui aura deux objectifs. Premièrement, d'isoler le vieillissement uniquement lié à la température. Deuxièmement, de construire un graphe d'Arrhenius et de déterminer les énergies d'activation en jeu à différentes températures. Les résultats de cet essai permettront de vérifier la valeur de l'énergie d'activation utilisée et de confirmer qu'aucun changement n'a lieu à 40 °C dans la nature du vieillissement.
- Un **cyclage dynamique en puissance** selon les profils retenus dans les scénarios de premières vie. Il permettra d'isoler sa contribution au vieillissement de celle de la température constante.
- Un **cyclage thermique rapide** correspondant aux montées-descentes en température générées par la méthode d'accélération du vieillissement retenue. Le stress provoqué par une augmentation récurrente à 40 °C et une baisse à la température de cyclage pourra ainsi être isolé et évalué.

## 2.7 Conclusion du chapitre


Ce chapitre a débuté avec le besoin de développer des essais accélérés pour les batteries et en particulier dans le cadre d'une utilisation automobile qui peut atteindre une dizaine d'années. Un état de l'art des méthodes d'accélération a été mené et il est apparu qu'un compromis entre accélération et fidélité des essais devait être trouvé. Pour y répondre une nouvelle méthodologie a été proposée. Elle consiste, sur la base d'un scénario de première vie automobile, à accélérer les phases de parking à l'aide d'une augmentation de la température à 40 °C en accord avec la loi d'Arrhenius. Les phases de cyclages sont quant à elle conservées à la température considérée dans le scénario.


Cette méthodologie permet d'exécuter des profils d'usages détaillés tout en maintenant une vitesse d'exécution correcte. Toutefois plusieurs hypothèses restent à vérifier. Le facteur d'accélération est à ce stade supposé et devra être quantifié précisément. De plus la température de 40 °C utilisée ne devra provoquer aucune altération de la nature des dégradations. Enfin, le cyclage thermique engendré par la méthodologie et les montées-descentes en température qu'elle implique pourrait constituer un facteur de stress supplémentaire non souhaité sur le vieillissement.

Afin de valider cette nouvelle méthodologie et de vérifier les hypothèses formulées, une série de tests sera développé en chapitre 3.

## Chapitre 3

# Conception et réalisation des campagnes de vieillissement accéléré

 Temps de lecture : 40 min (26 pages)

 En une phrase : Ce chapitre présente le matériel et les méthodes utilisés pour la réalisation des différentes campagnes de vieillissement accéléré.

### Plan succinct du chapitre

3.1	Introduction du chapitre .....	62
3.2	Matériels.....	62
3.3	Campagne d'essais de première vie automobile .....	68
3.4	Campagne d'essais complémentaires .....	81
3.5	Synthèse des essais .....	84
3.6	Conclusion du chapitre.....	85

### Résumé du chapitre

Suite au chapitre 2, nous proposons d'appliquer la méthode de conception des essais de vieillissement accéléré identifiée. Premièrement, deux scénarios réalistes de première vie automobile sont développés possédant des caractéristiques bien distinctes : deux chimies (NCA, NMC), deux usages (autoroute, route de campagne) et deux stratégies de recharge (tous les soirs, toutes les semaines). Ils partagent également des caractéristiques communes dont le kilométrage annuel, la puissance de recharge et le profil de température. Les deux scénarios sont rythmés selon une semaine type de déplacements maison-travail qui sont prédominants dans nos déplacements du quotidien et font l'usage de profils de puissance et de température réels. Une fois les scénarios identifiés, leur durée est réduite à l'aide de la méthodologie établie en chapitre 2. Les phases d'inactivités (calendaires) du véhicule sont accélérées par une augmentation de la température à 40 °C en accord avec la loi d'Arrhenius pour une énergie d'activation supposée de 50 kJ/mol. Les phases de cyclage sont conservées identiques car ne permettant pas une réduction de temps de test significative. En complément, des essais de vieillissement sont conçus avec des approches « classiques » : stockages à température constante, cyclages en puissance selon des profils d'usage réel et cyclage rapide en température. Ils permettront de vérifier les hypothèses prises pour la réalisation de la première campagne et d'évaluer de manière isolée les contributions au vieillissement. Au total, 4 types d'essais ont été menés au cours de cette étude, en France et en Allemagne. Ils totalisent une durée cumulée de 1085 jours sur une période de presque deux ans.



## 3.1 Introduction du chapitre

Le chapitre 2 a présenté l'approche méthodologique identifiée pour accélérer le vieillissement dans le cadre d'une première vie automobile. Sur la base d'un profil d'usage réel, elle utilise une accélération par augmentation de la température durant les phases d'inactivité (ou phases de vieillissement calendaire) afin de raccourcir le temps d'exécution sur banc d'essais. Les motivations principales sont la prédominance de ces phases au cours de la vie du véhicule (et de la batterie), les possibles interactions entre les vieillissements calendaire et cyclique et la possible dépendance à l'historique du vieillissement. Cette approche permet ainsi de respecter la chronologie des événements et de ne pas superposer des facteurs d'accélération pouvant agir au même moment sur les vieillissements calendaire et cyclique. Néanmoins elle soulève deux questions. La première est l'aspect conservateur d'une augmentation en température sur les mécanismes de dégradation. La seconde est l'impact du stress supplémentaire provoqué par les montées et descentes en température nécessaires à cette méthodologie. Afin d'y répondre, une série de test est développée dans ce chapitre.

Le chapitre débute par la présentation des cellules testées et du matériel utilisé pour les essais qui étaient effectués à la fois à l'institut FEMTO-ST à Belfort et au Batterietechnikum du Karlsruhe Institute of Technology (KIT) en Allemagne. Il présente ensuite la conception des différentes campagnes évoquées en chapitre 2. La première campagne a pour objectif de mettre en œuvre la méthodologie d'accélération sur deux scénarios de première vie tandis que la seconde permettra de vérifier les hypothèses de travail et d'isoler les contributions au vieillissement des cyclages électriques et thermiques. Le chapitre se termine par une synthèse des essais réalisés et un inventaire des cellules testées afin d'aider le lecteur dans l'exploration des résultats en chapitre 5.

## 3.2 Matériels

### 3.2.1 Cellules testées

L'ensemble des tests ont été réalisés sur deux références de cellules lithium-ion au format cylindrique 18650. La première référence est la LG INR18650MJ1 (LG MJ1) avec une électrode positive NMC et la seconde est la Panasonic NCR18650B (Panasonic B) avec une électrode positive NCA. Toutes les deux sont des cellules orientées énergie avec des densités énergétiques d'environ 250 Wh/kg. La première était l'une des plus performante de sa catégorie en 2018 au format 18650 tandis que la seconde est particulièrement connue pour avoir équipée les premières versions de véhicules Tesla Model S [213]. Un aperçu de ces deux cellules est donné en Figure 35 ainsi que leurs principales caractéristiques en Tableau 8. De plus amples informations sont disponibles en référence [214]. Pour la référence Panasonic B, des résultats de caractérisations électrochimiques sont disponibles en [86], [168]. Pour la référence LG MJ1, des résultats de caractérisations micro structurales et électrochimiques avancées sont disponibles en [168], [215].

Les deux références de cellules testées ont l'avantage d'être en vente libre comme la plupart des cellules 18650. Elles ont été achetées sur les sites web commerciaux NKON [216] en août 2020 pour le laboratoire FEMTO-ST et TS-Solutions [217] en mars 2021 pour le Batterietechnikum. Elles ont ensuite été stockées en l'état à température ambiante. Les conditions de stockage avant achat ne sont pas communiquées par les revendeurs. Les cellules possèdent des extrémités plates et sont dépourvus de circuit de protection. Celles utilisées au Batterietechnikum sont munies de languettes de connexions au nickel soudées électriquement aux bornes des cellules comme illustré en Figure 36.

Tableau 8 : Caractéristiques principales des cellules testées

Caractéristiques	LG MJ1	Panasonic B
Capacité minimale à C/5	3400 mAh	3250 mAh
Tensions	Nominal 3,635V Max 4,2V Min 2,5V	Nominal 3,6V Max 4,2V Min 2,5V
Courants de charge	Standard 0,5C Max 1C	Standard 0,5C Max 1C
Courants de décharge	Standard 0,2C Max 2,94C	Standard 0,2C Max 1,5C
Densité énergétique	252,2 Wh/kg	246,3 Wh/kg
Mise sur le marché	2015	2012
Chimie	NMC <sup>24</sup>	NCA
Dénomination <sup>25</sup>	INR18650MJ1	NCR18650B



Figure 35 : Aperçu des cellules testées. LG MJ1 en haut et Panasonic B en bas.



Figure 36 : Aperçu d'une cellule testée au Batterietechnikum munies de languettes de connexions

Le Tableau 9 dresse un récapitulatif des cellules utilisées et de leurs caractéristiques en fonction des deux laboratoires. Les dates de production ont été déterminées à partir des numéros de lot renseignés sur les cellules à l'aide de l'outil en ligne disponible en référence [220]. Le délai constaté entre la date de production et la date d'achat est généralement de quelques mois néanmoins elle est variable et

<sup>24</sup> Electrode positive NMC811 et électrode négative en graphite-silicium. Il est intéressant de noter que les électrodes positives NCA sont similaires et contiennent généralement 80 % de Nickel et 15 % de Cobalt mais sont « dopées » à l'aluminium et non au manganèse [218].

<sup>25</sup> Les préfixes INR et NCR sont définis dans la norme IEC 61960 mais ne sont souvent pas respectés par le fabricants de cellules [219]

peut être plus important selon les fournisseurs. Par exemple, le lot de cellules Panasonic utilisé au Batterietechnikum était âgé de plus de deux ans quand le reste avait moins de 6 mois.

**Tableau 9 : Lots de cellules utilisés en fonction des laboratoires**

<b>Laboratoires</b>	<b>LG MJ1</b>	<b>Panasonic B</b>
FEMTO-ST	N° de lot : T141 Date d'achat : Août 2020 Date de production : Mai 2020 Extrémités plates Aucun circuit de protection	N° de lot : 0427 Date d'achat : Août 2020 Date de production : Avril 2020 Extrémités plates Aucun circuit de protection
Batterietechnikum, IAM-ESS, KIT	N° de lot : T259 Date d'achat : Mars 2021 Date de production : Sept. 2020 Extrémités plates Munies de languettes soudées Aucun circuit de protection	N° de lot : 8801 Date d'achat : Mars 2021 Date de production : Août 2018 Extrémités plates Munies de languettes soudées Aucun circuit de protection

Pour la suite de ce manuscrit, la capacité nominale considérée pour chaque référence de cellule est la capacité minimale à C/5 indiquée en Tableau 8. Elle correspond à l'application de la norme IEC 61960 [221]. Le C-rate pour chaque cellule sera donc exprimé en accord avec cette référence.

A toute fin utile, différents travaux et données d'essais sont disponibles dans la littérature pour les deux références étudiées : Panasonic B [86], [168], [222], [223] et LG MJ1 : [168], [215], [224], [225], [226].

### 3.2.2 Equipements de test à l'institut FEMTO-ST

L'ensemble des essais à l'institut FEMTO-ST (Belfort) ont été réalisés avec un banc de marque Chroma, modèle 17020 Battery Pack Tester à réinjection réseau<sup>26</sup>. Il consiste en une baie contenant tous les appareils nécessaires à la réalisation d'essais batteries. Sa composition et donc ses performances sont propres aux cahiers des charges du client.

Dans le cas présent, il est équipé de deux testeurs Chroma 69225-100-4 et d'un contrôleur principal Chroma 69200-1 offrant un total de 8 voies indépendantes de 100 V et 50 A chacune, et d'un enregistreur de données Hioki 8948 utilisé uniquement pour l'acquisition des températures. Il était complété d'une enceinte thermique Espec LU-124 capable de balayer une plage de -20 °C à 85 °C à une vitesse d'environ 1°C/min.

Le banc était piloté à l'aide du logiciel Chroma 17020 en version v1.0.2.24 fourni par le fabricant tandis que l'enceinte thermique était pilotée à l'aide d'une interface web mise à disposition par le fournisseur. Dans ce cas précis, le banc Chroma n'était pas en mesure de piloter l'enceinte thermique.

Les mesures de tension et courant sont réalisées par les testeurs tandis les mesures de températures sont réalisées par l'enregistreur de données à l'aide de thermocouples [227]. La Figure 37 donne un aperçu des équipements utilisés et du dispositif en place à l'institut FEMTO-ST.

<sup>26</sup> Les termes « réinjection réseau » désigne la faculté du banc à réinjecter l'énergie, issue de la décharge des batteries lors des essais, sur le réseau électrique 230V du laboratoire. Cela permet de réaliser des économies d'énergie là où habituellement cette énergie est dissipée (et donc perdue) sous forme de chaleur.



Figure 37 : Matériels d'essais utilisés à l'institut FEMTO-ST

L'ensemble des cellules ont été testées individuellement à l'aide de supports de cellules Arbin, 200A Cell Holder (PN 402652), disposant d'une mesure de tension quatre-fils<sup>27</sup> et garantissant une résistance de connexion homogène entre les cellules. Ces derniers étaient placés au sein de l'enceinte thermique évoquée précédemment comme le montre la Figure 38. Chaque cellule était instrumentée d'un thermocouple de type K placé en surface et centré. Il était maintenu par deux colliers de serrage en plastique et d'un ruban adhésif en aluminium de 5 cm<sup>2</sup>. Un second jeu de thermocouples a également été utilisé pour mesurer la température ambiante à proximité de chaque cellule dans le l'enceinte thermique

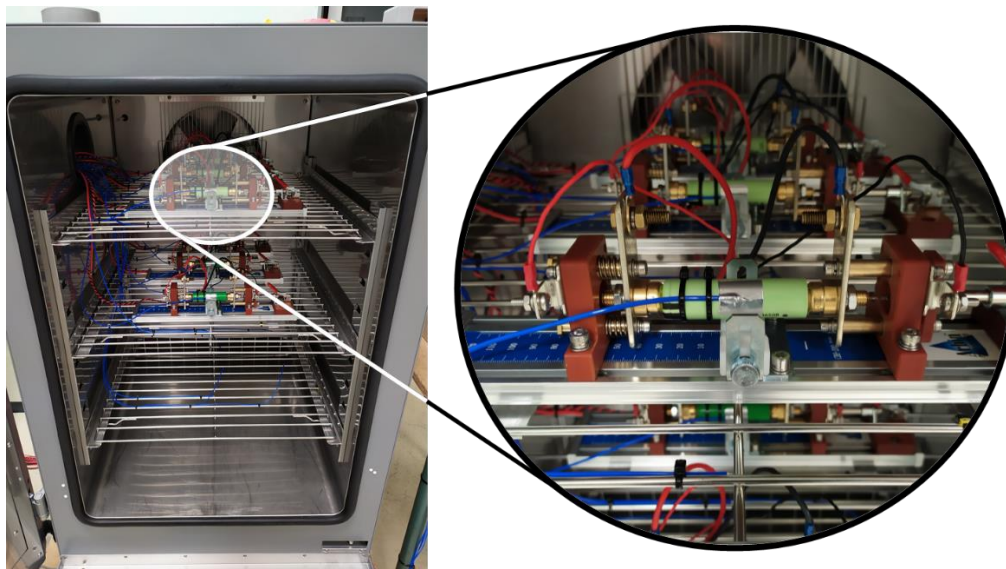


Figure 38 : Configuration et raccordement des cellules au sein de l'enceinte thermique

<sup>27</sup> La mesure dite « quatre-fils » est généralement utilisée dans la mesure des résistances électriques pour empêcher que les résistances de ligne et de connexion falsifient la mesure. Dans le cas des essais batterie, le courant circule dans deux des quatre lignes dimensionnées à cet effet à travers la batterie. Les deux lignes restantes permettent de mesurer la tension exacte aux bornes de la batterie sans subir l'influence de la loi d'Ohm, le courant y circulant étant négligeable.

Pour tous les essais réalisés sur ce dispositif, 6 des 8 voies du banc étaient utilisées afin de tester 3 cellules de chaque référence. Les Panasonic B étaient placés sur l'étagère du haut et les LG MJ1 sur l'étagère en-dessous. Les cellules étaient numérotées de 1 à 6 (ou de 7 à 12 selon le test) de devant à derrière et de haut en bas. La Figure 39 présente en détails le placement des cellules dans l'enceinte ainsi que la circulation de l'air qui y règne. Les cellules n°1, 2 et 3 en vert clair correspondent à la référence Panasonic B et les cellules n°4, 5 et 6 en vert foncé correspondent à la référence LG MJ1. Le déplacement de l'air par convection forcée est schématisé par les flèches en bleu clair. L'asservissement de la température de l'air est réalisé au point indiqué par le thermomètre.

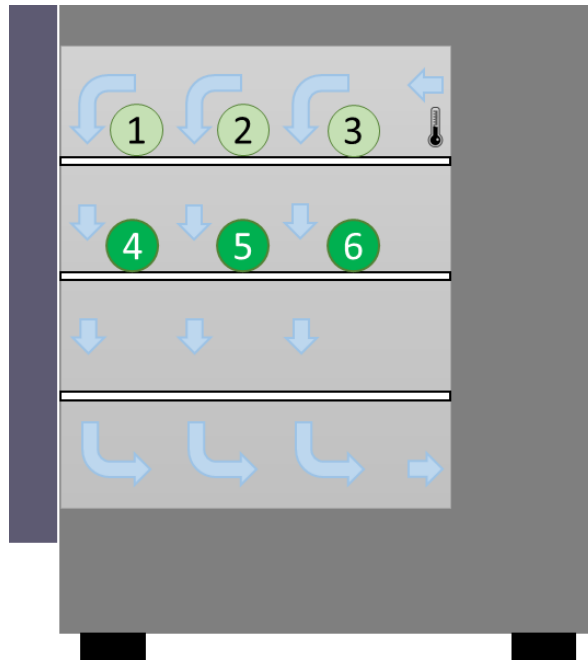


Figure 39 : Enceinte thermique vue de profil contenant les 6 cellules testées et leur emplacement.

### 3.2.3 Equipements de test au Batterietechnikum

L'ensemble des essais au Batterietechnikum ont été réalisés avec un banc de marque BaSyTec, modèle XCTS Mk II, possédant 20 voies indépendantes de 6 V et 40 A chacune. Il était complété d'une enceinte thermique Binder KT 170 afin de réaliser tous les essais à courant non-nul et toutes les caractérisations périodiques à 25 °C. Le vieillissement calendaire à 25 °C était également réalisé dans l'enceinte précédente, celui à 40 °C dans une enceinte Binder BS 155 et celui à 60 °C dans une enceinte Binder MK 115. La Figure 40 donne un aperçu des équipements utilisés au Batterietechnikum.



Figure 40 : Aperçu des équipements de test utilisés au Batterietechnikum. On retrouve en 1) le testeur, en 2) l'enceinte thermique à 25°C, en 3) l'enceinte thermique à 40°C et en 4) l'enceinte thermique à 60°C.

Toutes les cellules ont été testées individuellement à l'aide de languettes de nickel soudées électriquement sur les extrémités des cellules. Chaque languette était munie de deux fils de cuivre brasés afin de réaliser une mesure de tension quatre-fils. Les cellules étaient placées au sein des enceintes thermiques présentées précédemment comme le montre la Figure 41. Des borniers de raccordement Wago étaient utilisés pour raccorder les cellules au banc d'essais BaSyTec et permettaient une rotation facile lors des caractérisations périodiques à 25°C. Chaque cellule était instrumentée d'une sonde de température de type NTC [228] placée en surface et positionnée à proximité de la borne positive à l'aide de ruban adhésif isolant d'électricien.





Figure 41 : Aperçu des cellules installées dans les enceintes thermiques. A gauche est présentée l'enceinte thermique à 25°C contenant les caractérisations périodiques (étagère du haut), le cyclage à courant constant (étagère du milieu) et le cyclage en puissance (étagère du bas). A droite sont présentées les cellules stockées à 60°C, les stockages à 40°C et 25°C sont identiques.

### 3.3 Campagne d'essais de première vie automobile

Dans cette partie la méthodologie retenue pour réaliser les essais de première vie en usage automobile est présentée. Le choix et la construction de deux scénarios de référence sont d'abord présentés suivis de la méthode d'accélération utilisée pour réduire le temps d'essais. Enfin, la mise en œuvre pratique des essais est présentée notamment en regard du matériel utilisé et des contraintes sous-jacentes.

Les choix réalisés tiennent compte du matériel et du temps que nous avons eu à disposition pour ce projet. Les principales contraintes étaient : un banc d'essai 8 voies de 50 A 100 V, une durée d'essai d'environ six mois et une unique enceinte thermique pouvant réaliser des cycles d'environ 1°C/min. Pour rappel, le matériel utilisé est décrit en section 3.2.

#### 3.3.1 Choix et construction des cycles de référence

##### 3.3.1.1 Choix de deux scénarios fictifs

Conformément au chapitre 2, deux scénarios arbitraires sont déterminés selon le triptyque localisation-véhicule-conducteur afin de construire les deux scénarios de référence pour la campagne de vieillissement de première vie.

Le scénario A correspond à un véhicule Tesla Model S évoluant principalement sur autoroute tandis que le scénario B correspond à un véhicule Renault ZOE évoluant principalement en milieu rural. Les deux scénarios opèrent principalement au sein ou à proximité du Territoire-de-Belfort. Le Tableau 10 donne un aperçu de ces deux scénarios et le Tableau 11 les caractéristiques des deux véhicules.



**Tableau 10 : Scénarios A et B selon le triptyque localisation-véhicule-utilisateur**

Scénario	Véhicule	Localisation	Conducteur
A	Tesla Model S 90D Batterie 90 kWh Chimie NCA	Belfort (90000) Chef-lieu du Territoire-de-Belfort	Trajets maison-travail par autoroute Conduite dynamique Recharge complète hebdomadaire
B	Renault ZOE Q90 Batterie 45 kWh Chimie NMC	Echenans-sous-Mont-Vaudois (70400) Petite ville rurale en périphérie de Belfort	Trajets maison-travail par route de campagne Conduite dynamique Recharge complète quotidienne

Les deux scénarios ainsi définis permettent d’obtenir plusieurs paramètres bien distincts telles que la capacité des batteries (45 et 90 kWh), la chimie des batterie (NMC et NCA) ou l’utilisation principale (autoroute et route de campagne).

Côté représentativité, les deux véhicules choisis font partie des véhicules électriques les plus vendus en France ces dix dernières années [229]. Également, les trajets maison-travail représentent 20 % des déplacements et constituent la part la plus élevée en termes de trajets réguliers malgré leur faible pourcentage global [230].

**Tableau 11 : Principales caractéristiques des véhicules choisis**

Données	Tesla Model S 90D	Renault ZOE Q90
Aperçu		
Début de production	2017	2017
Batterie	90 kWh	ZE40 (40 kWh)
- Tension (V)	346 V	346 V
- Énergie installée	86 kWh	45,61 kWh
- Énergie utilisable	82 kWh	41 kWh
- DOD	95 %	90 %
- Densité énergétique	225 Wh/kg	150 Wh/kg
- Cellule (quantité)	Panasonic B (7104)	LG E63 (192)
Moteur (technologie)	2x 193 kW (Asynchrone)	65 kW (Synchrone à rotor bobiné)
Autonomie (NEDC)	557 km	370 km
Masse à vide	2199 kg	1480 kg

Les scénarios imaginés dans cette section seront in fine joués à l’échelle de la cellule, sur les références au format 18650 présentées en section 3.2.1. Conformément aux données techniques, le scénario A est associé la cellule Panasonic B présentant une chimie NCA. Il s’agit de la même référence utilisée dans le véhicule Tesla Model S considéré ici [213]. Pour le scénario B, la cellule LG MJ1 est choisie arborant une chimie plus récente NMC811. Pour des raisons de disponibilités et de facilité pour les tests, elle remplace la cellule sachet LG E63 de 65 Ah<sup>28</sup> normalement utilisée dans la Renault ZOE [231].

<sup>28</sup> Capacité en décharge à C/5.



### 3.3.1.2 Construction des cycles de référence

Les deux scénarios étant établis, il faut maintenant les traduire en cycles de référence c'est-à-dire en profils de température et de puissance pouvant être exécutés par les équipements de test. Pour cela on commence par le séquençage des cycles.

Le choix est fait de créer un profil d'usage annuel qui sera répété en boucle sur le banc d'essais. Il s'agit d'une année civile alternant plusieurs périodes de travail et de repos en accord avec le décompte de jours théoriques travaillés en France en une année, soit 228 jours [232].

Il est également décidé de se concentrer sur les trajets maison-travail et longue distance car étant représentatifs statistiquement parlant de l'usage moyen d'un français. Pour rappel, la section 3.3.1.1 a mis en avant l'aspect structurant des déplacements maison-travail au quotidien concernant la mobilité locale (distance < 80km). Celle-ci représente 99% des déplacements mais seulement 60% de la distance totale parcourue. Les voyages de longue distance bien que peu fréquents représentent donc 40% de la distance totale parcourue. Les scénarios qui suivent sont construits autour de ces deux éléments.

Pour les deux scénarios une semaine type de cyclage est définie (Figure 42) :

- Scénario A : Le conducteur réalise un aller-retour maison-travail de 42 km par jour du lundi au vendredi. Son logement se situe à Belfort et son lieu de travail à Montbéliard. La recharge complète du véhicule a lieu chaque fin de semaine. Aucun trajet n'a lieu le weekend.
- Scénario B : Le conducteur réalise deux allers-retours maison-travail pour un total de 44,5 km par jour du lundi au vendredi. Son logement se situe à Echenans-sous-Mont-Vaudois et son lieu de travail à Belfort. La recharge complète du véhicule est réalisée chaque soir de semaine. Aucun trajet n'a lieu le weekend.
- L'ensemble des trajets a lieu en matinée et en soirée. Les trajets du matin se terminent à 8h et les trajets du soir débutent à 17h. Dans le cas du scénario B, un aller-retour (sans interruption) est réalisé le matin et le second le soir.

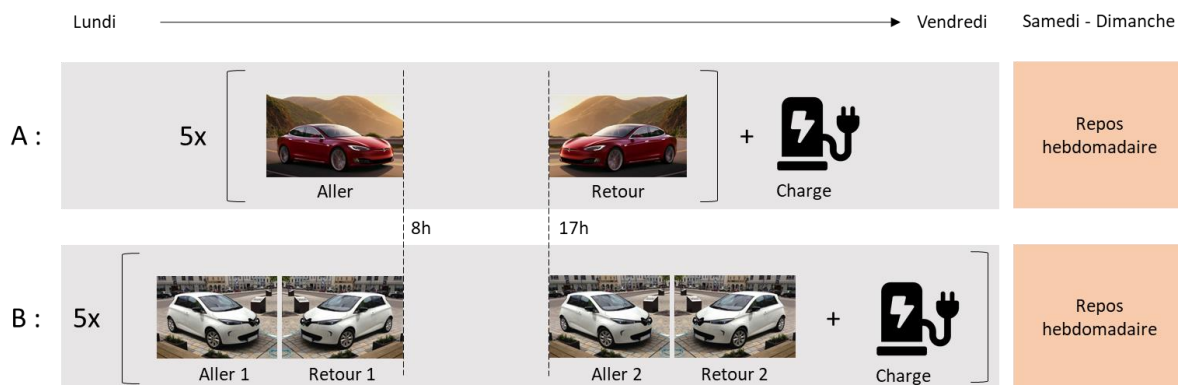


Figure 42 : Semaine test pour les scénarios A (haut) et B (bas)

L'année test (Figure 43), constituée de 365 jours, respecte une séquence de 15 semaines consécutives de travail suivie d'une période de repos. Au total, trois alternances travail-repos sont réalisées afin de construire l'année test. Les trois périodes de repos se partagent à part égale 50 jours d'inactivité soit environ 16,7 jours pour une période.

Les scénarios ainsi définis comptabilisent 45 semaines de 5 jours travaillés chacun, soit 225 jours travaillés au cours desquels le scénario A cumule 9 450 km (255 jours x 42 km) et le scénario B

10 012km (225 jours x 44,5 km). Ce choix de conception permet de situer les deux scénarios au plus près des moyennes françaises, soient 9 198 km/an parcourus et 228 jours/an travaillés [230].

Les roulages longues distances, non-évoqués jusqu'à présent, sont assimilés aux caractérisations périodiques réalisées après chaque période de 4 mois (15 semaines test + repos). En effet, la procédure de caractérisation réalisée (décrite en chapitre 4) constitue 6 cycles de charges-décharges complets. Cela représente 14,2 semaines-tests pour le scénario A ou 11,6 semaines-tests pour le scénario B en termes d'énergie échangée par la batterie. Si on analyse maintenant la distance parcourue, cela représente 48,6 % du total annuel pour le scénario A et 43,7 % pour le scénario B. Pour rappel, les statistiques françaises donnent 40 % du total annuel pour ces mêmes trajets.

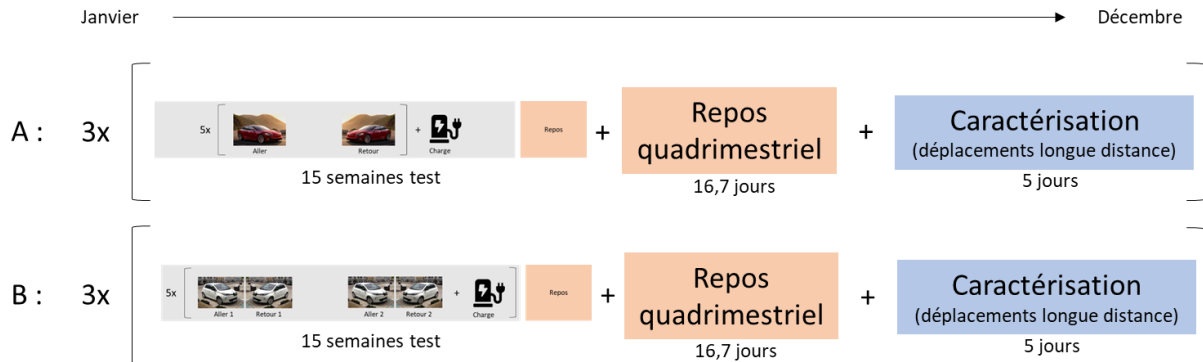


Figure 43 : Année test pour les scénarios A (haut) et B (bas)

Le séquençage étant terminé, il convient de définir plus précisément les périodes de roulages, les températures de test et la recharge des véhicules considérés. Ces trois éléments sont développés dans les sous-sections qui suivent. Ils permettront de créer concrètement les profils de puissance et de température qui devront être envoyés au banc d'essais pour cycler les batteries.

### 3.3.1.2.1 Roulages maison-travail

L'ensemble des roulages maison-travail ont été réalisés dans la vraie vie par moi-même à l'aide d'un véhicule électrique Renault ZOE Q90. Il s'agit en l'occurrence du même véhicule considéré dans le scénario B. Tous les trajets ont été enregistrés à l'aide d'une montre de sport Garmin Forerunner 735XT permettant l'obtention des données GPS à une fréquence continue de 1 Hz sous forme de fichier GPX<sup>29</sup>. L'objectif d'un tel exercice était d'obtenir à l'issue les profils de puissance correspondant à ces déplacements.

Les trajets réalisés sont les suivants :

- Scénario A : Belfort ⇔ Montbéliard par autoroute A36. Plus exactement, depuis le parking de l'UTBM de Belfort jusqu'au parking de l'UTBM de Montbéliard
- Scénario B : Echenans-sous-Mont-Vaudois ⇔ Belfort via Cravanche, Châlonvillars et Mandrevillars. Plus exactement, depuis le 24 route de Luze jusqu'au parking de l'UTBM de Belfort.

La Figure 44 illustre les deux itinéraires pour les deux scénarios et le Tableau 12 donne les principales caractéristiques de ces déplacements. Ils ont été réalisés plusieurs fois en conditions de circulation fluide au cours du mois d'octobre 2020. Seuls les enregistrements présentant la meilleure qualité de

<sup>29</sup> GPX (GPS eXchange Format) est un format ouvert de fichier permettant l'échange de coordonnées GPS. La plupart des applications ou des appareils GPS utilisent le format GPX comme le ou l'un des formats d'échange avec d'autres applications ou appareils GPS, en import ou en export [233].

données GPS ont été retenus. Un enregistrement aller et un enregistrement retour ont été retenus pour le scénario A et deux allers et deux retours pour le scénario B.

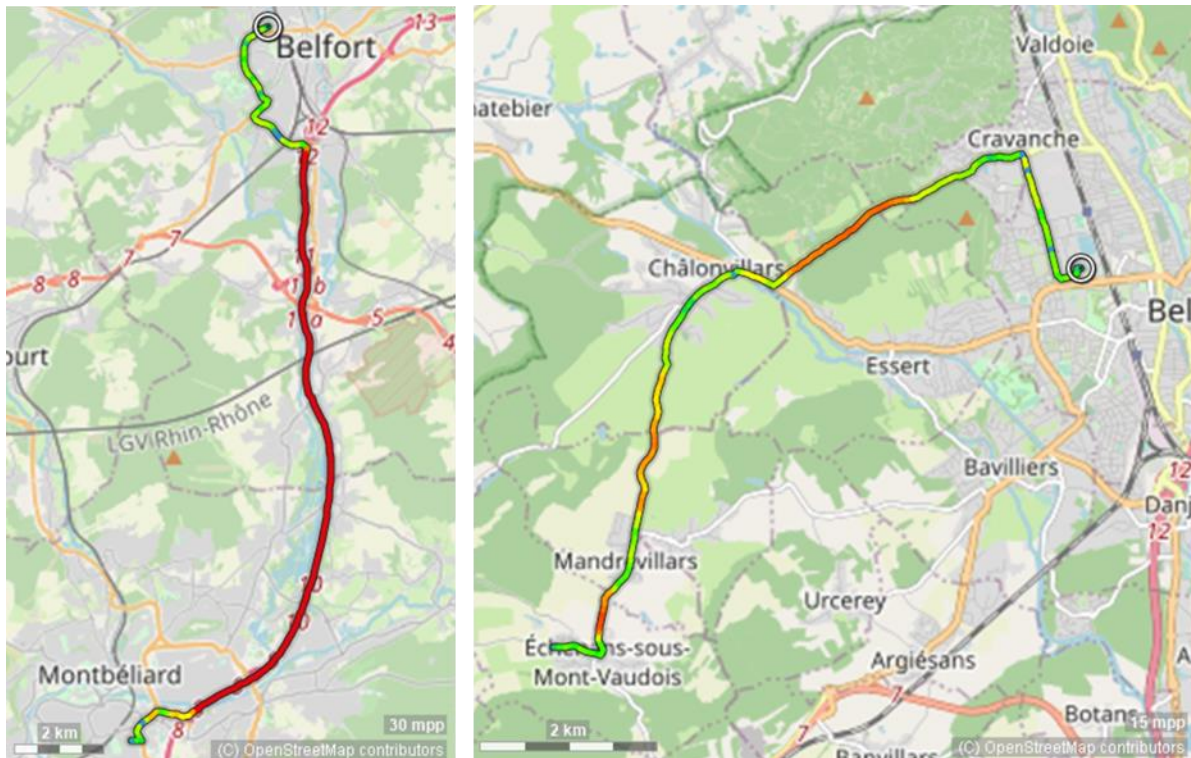


Figure 44 : Trajets aller des scénarios A (gauche) et B (droite). La coloration des traces GPS exprime la vitesse moyenne du véhicule, le bleu étant la vitesse la plus faible et le rouge la plus élevée sur le trajet considéré. Afin de garantir une meilleure lisibilité, l'échelle des deux cartographies est différente.

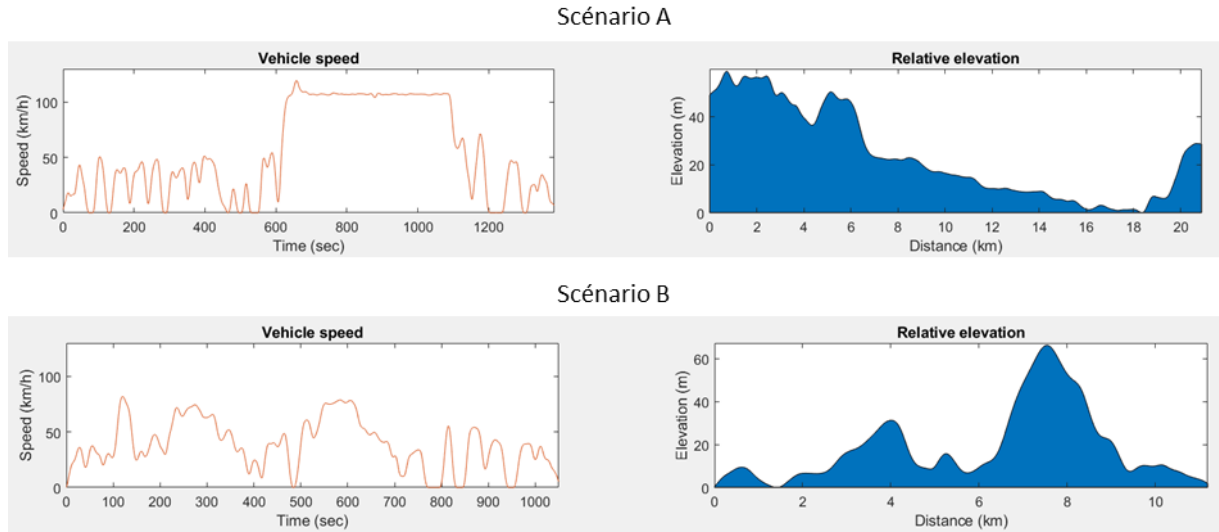
Tableau 12 : Principales caractéristiques des déplacements maison-travail pour les scénarios A et B. Les caractéristiques sont issues d'un unique trajet mais sont valables pour les autres.

Grandeurs	Scénario A	Scénario B
Distance	20,89 km	11,19 km
Durée de déplacement	00:21:30	00:16:31
Durée totale écoulée	00:23:06	00:17:31
Gain en altitude	-20 m	+2 m
Dénivelé cumulé (positif/négatif)	+64 m / -85m	+111 m / -109 m
Vitesse moyenne	54,27 km/h	38,33 km/h
Vitesse maximale	119,49 km/h	81,95 km/h

Les enregistrements retenus ont été prétraités avec le logiciel gratuit GPS Track Editor [234] afin de supprimer les points durant lesquels le véhicule était à l'arrêt au départ et à l'arrivée. Ils ont ensuite été traités sur le logiciel Matlab/Simulink afin d'obtenir les profils de puissance équivalents vus par la batterie du véhicule simulé en accord avec les deux scénarios.

Un premier traitement a lieu avec le logiciel Matlab permettant de convertir les données GPS (latitude, longitude, élévation) en deux vecteurs (Figure 45) : vitesse du véhicule (en m/s) et inclinaison de la chaussée par rapport à l'horizontale (en radians). La position est dérivée en fonction du temps pour obtenir la vitesse de déplacement horizontale en m/s tandis que l'élévation est dérivée en fonction de la position afin d'obtenir l'inclinaison de la chaussée par rapport à l'horizontale en radians. Les deux

vecteurs sont exprimés en fonction du temps avec un échantillonnage de 1 Hz. Afin de filtrer les données et limiter les dépassements durant les opérations de dérivations des splines<sup>30</sup> sont utilisées.



**Figure 45 : Profils de vitesse et d'élévation pour les scénarios A (haut) et B (bas)**

Les deux vecteurs sont ensuite injectés sur Simulink dans un modèle de véhicule électrique simple basé sur le principe fondamental de la dynamique<sup>31</sup>. Un bilan des forces appliquées à un véhicule en mouvement sur une chaussée en pente (Figure 46) permet d'obtenir la puissance aux roues du véhicule à chaque instant (équation 3-1) :

$$P_{roues} = v_{veh} \left( M_v \frac{dv_{veh}}{dt} + \frac{1}{2} \rho_{air} v_{veh}^2 S C_x + M_v g \sin(\alpha) + M_v g C_r \cos(\alpha) \right) \quad (3-1)$$

où  $v_{veh}$  est la vitesse du véhicule en  $m.s^{-1}$ ,  $\alpha$  est l'angle formé par la route par-rapport à l'horizontale en radians,  $g$  est l'accélération de la gravité en  $m.s^{-2}$ ,  $\rho_{air}$  est la densité de l'air au niveau de la mer à 15°C,  $M_v$  est la masse du véhicule en kg,  $C_x$  est le coefficient de trainée du véhicule,  $S$  est la surface frontale du véhicule en  $m^2$  et  $C_r$  est le coefficient de résistance au roulement. Le cadre théorique de cette équation est défini en [236] et un travail similaire l'utilise en [192].

<sup>30</sup> Une spline est une fonction définie par morceaux par des polynômes [235]. Spline est un terme anglais.

<sup>31</sup> Le principe fondamental de la dynamique (en abrégé, PFD) désigne une loi de physique mettant en relation la masse d'un objet, et l'accélération qu'il reçoit si des forces lui sont appliquées. On l'appelle aussi deuxième loi de Newton, ou relation fondamentale de la dynamique, ou encore RFD.

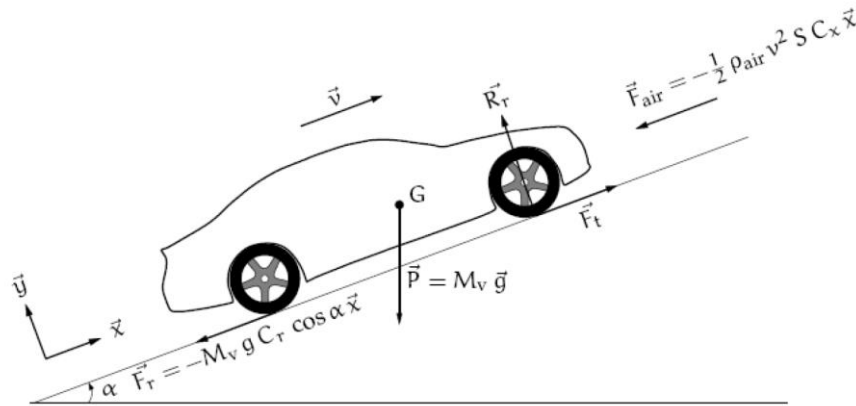


Figure 46 : Bilan des forces appliquées à un véhicule en mouvement sur une chaussée en pente

La puissance vue aux bornes de la batterie du véhicule considéré est ensuite calculée (Figure 47). Pour cela un rendement global de 90% est considéré pour le groupe motopropulseur et une récupération de 2/3 de la puissance aux roues lors du freinage est prise en compte. A cela s’ajoute la puissance consommée par les auxiliaires du véhicule *Paux*.

Enfin la puissance vue par une unique cellule du pack batterie est déduite en fonction de la configuration du pack. Elle est obtenue en divisant la puissance aux bornes de la batterie par le nombre de cellules composant le pack du véhicule considéré pour le scénario A. Pour le scénario B, la différence de capacité entre les cellules utilisées dans le véhicule Renault ZOE et les cellules testées ici (LG MJ1) est prise en compte via un paramètre de mise à l’échelle (scaling). Ce paramètre correspond au rapport des capacités (mesurées à C/5 en décharge) entre les cellules réelles et testées.



Figure 47 : Profils de puissance batterie et de courant équivalent à l’échelle de la cellule pour les scénarios A et B

On obtient ainsi les différents profils de puissance à la cellule, associés aux différents trajets et véhicules considérés. C’est un modèle simple qui ne modélise pas en détails toutes les spécificités de chaque véhicule mais qui est conçu pour obtenir une performance énergétique similaire à la réalité. Ainsi il permet d’obtenir des autonomies en cycle NEDC identiques à celles spécifiées par les constructeurs, soient 557 km pour la Tesla Model S et 370 km pour la Renault ZOE.

L'ensemble des paramètres utilisés pour la modélisation des deux véhicules est donné en Tableau 13. Les traces GPX ainsi que l'outil développé dans le cadre de ces travaux, pour le traitement des données et le calcul des profils de puissance, est accessible librement en [237].

**Tableau 13 : Paramètres du modèle**

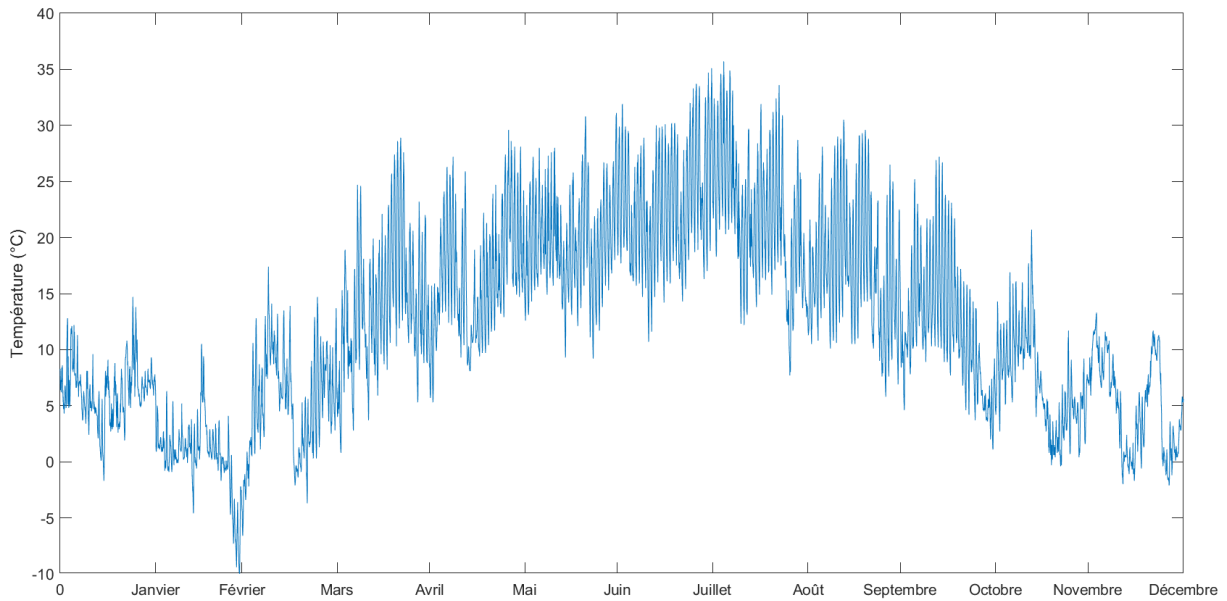
Paramètres	Description	Scénario A	Scénario B
rho_air	Masse volumique de l'air au niveau de la mer à 15°C (kg/m <sup>3</sup> )	1,225	
g	Accélération de la pesanteur (m/s <sup>-2</sup> )	9,81	
Mv	Masse à vide en ordre de marche du véhicule (kg)	2199	1480
SCx	Surface frontale du véhicule en m <sup>2</sup> x Coefficient de pénétration dans l'air	0,56	0,75
Cr	Coefficient de résistance au roulement (comprend également les pertes mécaniques du GMP)	0,012	0,009
nu_global	Rendement global du GMP	0,90	
k_regen	Part de freinage récupératif	2/3	
parallel	Nombre de cellule en parallèle dans le pack	74	2
series	Nombre de cellule en série dans le pack	96	96
scaling	Mise à l'échelle	1	17,45 <sup>32</sup>
Paux	Puissance des auxiliaires (W)	200	500

### 3.3.1.2.2 Température

Afin de déterminer la température à laquelle est soumise la batterie des véhicules, que ce soit en roulage ou en stationnement, les données météo de la ville de Belfort pour l'année 2018 ont été considérées. Ces dernières ont été enregistrées par une station météo professionnelle Vantage Pro 2 de Davis Instruments à raison d'un échantillon par minute. Les capteurs étaient situés sur le toit du laboratoire FEMTO-ST à Belfort aux coordonnées suivantes : lon. 6,845666 et lat. 47,642857.

Sur l'année 2018, les températures ont varié de -10°C à 35,7°C pour une moyenne de 12,4°C. Le profil annuel de température est présenté en Figure 48.

<sup>32</sup> Valeur incorrecte. La capacité de la cellule E63 considérée pour le calcul est de ~59 Ah (contre 65 Ah), soit 90% de la valeur correcte. Ce pourcentage correspond à la capacité utilisable et non à la capacité installée (réelle) de la cellule. Après correction le rapport est de 19,12. Pour la suite la valeur incorrecte de 17,45 est utilisée.



**Figure 48 : Profil de température de la ville de Belfort en 2018**

Pour cette étude, la température à laquelle la batterie est exposée est considérée égale à la température extérieure à l'ombre, c'est à dire égale à l'enregistrement de température annuel en 2018.

Sur les périodes de roulages définis dans les scénarios, la température moyenne annuelle est considérée (Figure 49) :

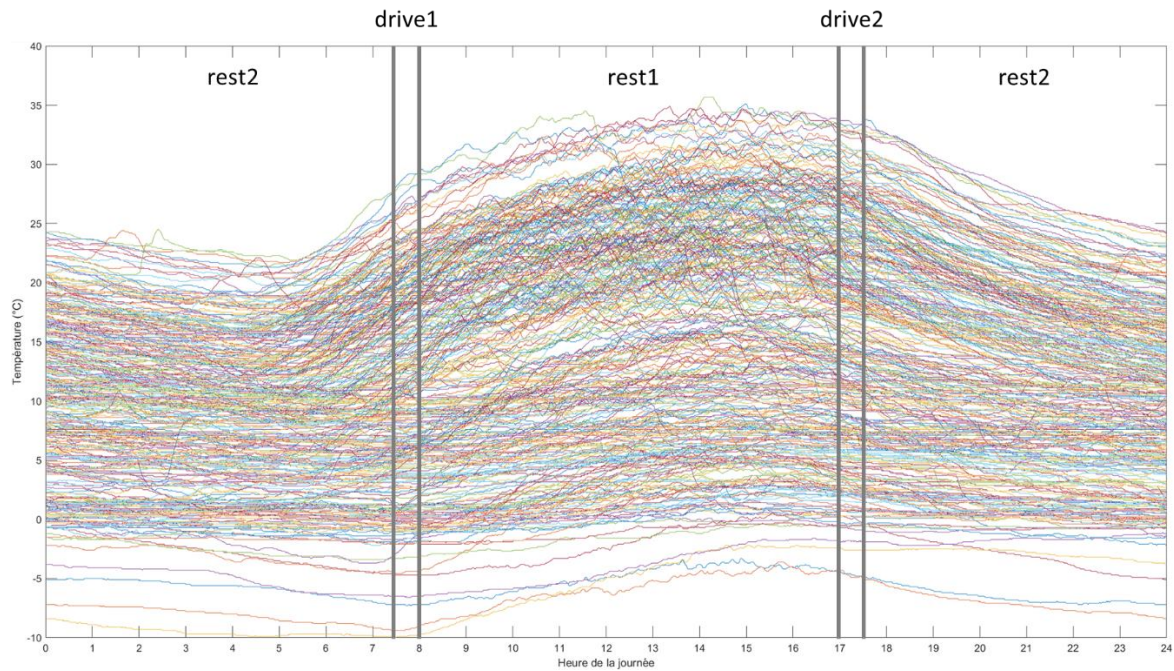
- 11,3°C durant *drive 1* (moyenne des températures de 07h26 à 08h00)
- 15,1°C durant *drive 2* (moyenne des températures de 17h00 à 17h34)

De même pour les périodes de stationnement définies dans les scénarios, la température moyenne est de :

- 14,8°C durant *rest 1* (moyenne des températures de 08h à 17h)
- 10,9°C durant *rest 2* (moyenne des températures de 17h35 à 07h25)

Dans le cadre des essais de première vie automobile, la température de test a été augmentée afin d'accélérer le vieillissement. La section 3.3.2 détaille avec précision comment les données de température présentées ici ont été utilisées pour les essais.





**Figure 49 : Profils de température des 365 jours de l'année 2018 à Belfort. Les traits verticaux délimitent les différentes phases des scénarios.**

### 3.3.1.2.3 Recharges

Les recharges complètes des véhicules ont lieu à la fin du dernier trajet de la journée pour le scénario B et à la fin de la semaine pour le scénario A. Elles sont considérées comme étant réalisées sur une borne de recharge domestique de 7,4kW (32 A). Une telle recharge nécessite l'achat d'une borne de recharge et implique généralement une augmentation de la puissance souscrite auprès du fournisseur d'énergie.

La durée théorique des recharges complètes est calculée en considérant l'énergie utilisable du véhicule (Tableau 11) divisée par la puissance de la borne de recharge, on obtient ainsi 11h (82 kWh / 7,4 kW) pour le scénario A et 5,5 h (41 kWh / 7,4 kW) pour le scénario B. Afin de simplifier cette étape dans les essais, des recharges CC-CV équivalentes en termes de temps sont utilisées.

Pour le scénario A, les recharges sont réalisées avec un courant de C/10 jusqu'à 4,1 V (tension cellule) puis le courant diminue jusqu'à atteindre un seuil de coupure de C/25. Pour le scénario B, les recharges sont réalisées avec un courant de C/5 jusqu'à 4,1 V puis le courant diminue jusqu'à atteindre un seuil de coupure de C/25.

Le seuil de tension de 4,1 V permet de respecter la profondeur de décharge spécifiée par le fabricant de chaque véhicule, à savoir 90 % ici. On considère que la profondeur de décharge est obtenue pour un SOC compris entre 5 % et 95 %. Ainsi une recharge à 4,1 V dans les conditions évoquées correspond à un état de charge d'environ 95 %. La Figure 50 et la Figure 51 illustrent ce seuil pour les deux scénarios.



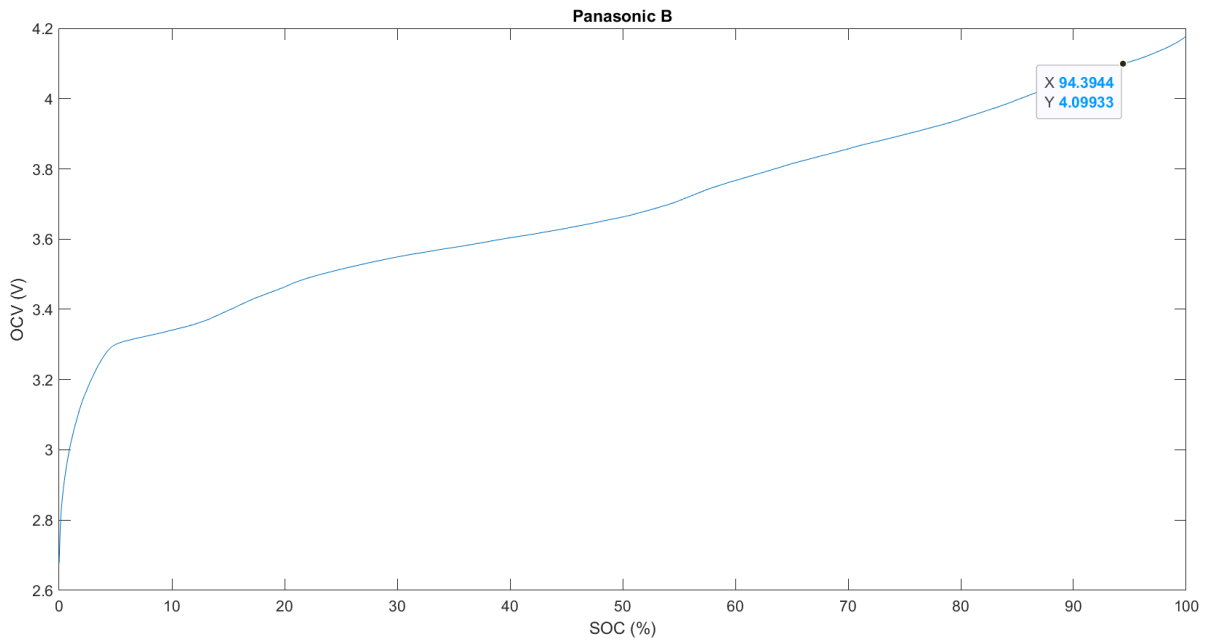


Figure 50 : pseudo-OCV vs SOC pour la référence Panasonic B

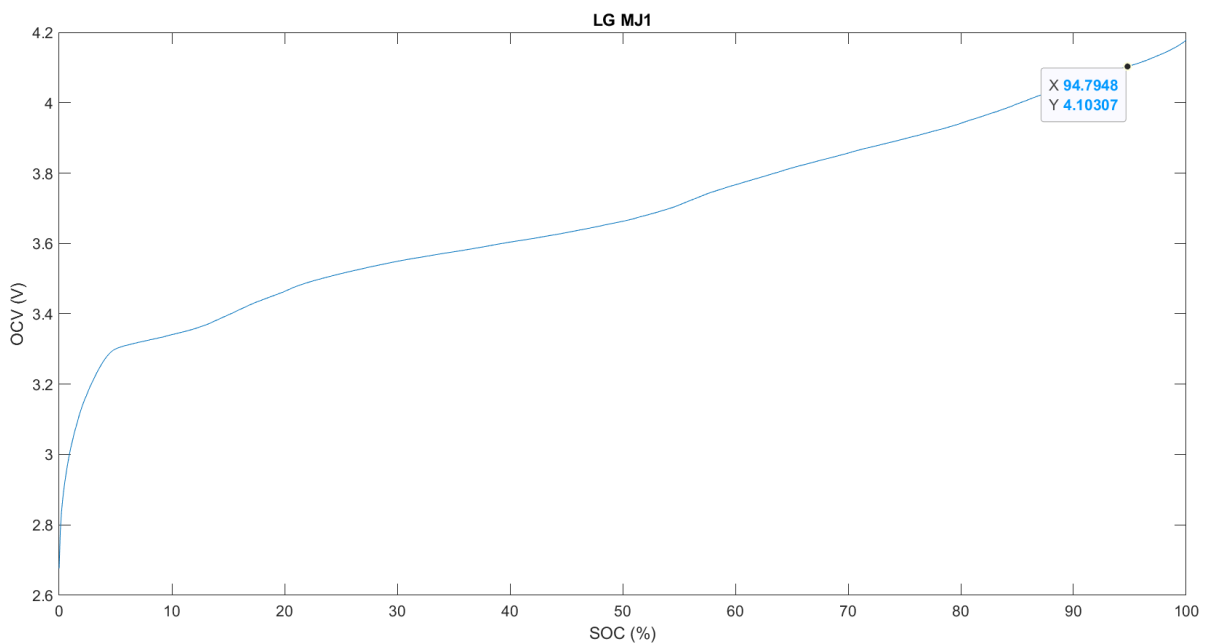


Figure 51 : pseudo-OCV vs SOC pour la référence LG MJ1

Le seuil bas de 5% de SOC n'est jamais atteint dans les deux scénarios, ces derniers étant conçus pour cela. En effet, une semaine de décharge dans le scénario A donne un DOD de 43 % soit une variation de 95 % à 52 % du SOC et une journée de décharge dans le scénario B donne un DOD de 11 % soit une variation de 95 % à 84 % du SOC.

### 3.3.2 Accélération

Dans cette partie, les scénarios A et B construits précédemment sont « accélérés » afin de réduire la durée des essais correspondant. Comme précisé en chapitre 2, seule une accélération en température est utilisée ici. La température est augmentée à 40°C durant les phases de stationnement *rest1* et *rest2* afin d'accélérer le vieillissement durant ces phases et de réduire leur durée. Il est à noter que la phase *rest2* contient également une période de charge qui est considéré comme longue. Durant les phases

de roulages *drive1* et *drive2* la température réelle est considérée. La Figure 52 illustre les profils de température et de puissance correspondant en fonction des différentes phases. Les phases de roulages ou phases « froides » sont représentées en bleu, les phases de stationnement ou « chaudes » en rose et les phases de montée et descente de température en blanc.

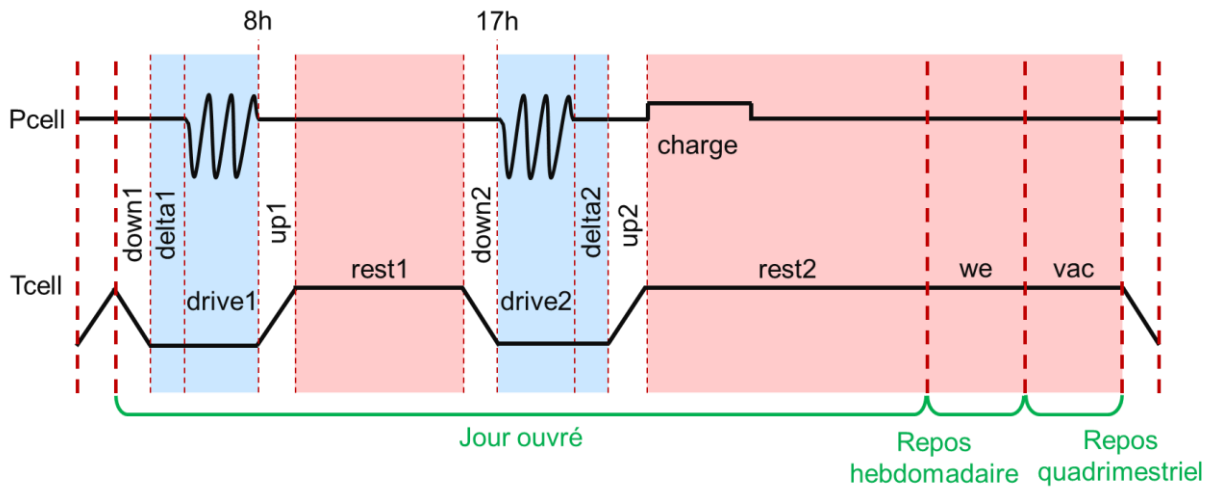


Figure 52 : Profils de puissance et de température prenant en compte l'accélération en température. Seul le scénario A est représenté ici, il est similaire au scénario B sauf sur la recharge qui intervient une fois par semaine au lieu d'une fois par jour

La construction du profil thermique et la durée des différentes phases suivent les règles suivantes :

- Les températures réelles sont utilisées durant les phases de roulages. La température moyenne sur chaque phase de roulages est considérée soit 11,3 °C en *drive1* et 15,1 °C en *drive2* durant 34 min.
- La charge a lieu en accord avec les scénarios définis précédemment à 40 °C. La charge étant une phase longue, entre 5 h et 10 h pour une recharge complète. En conséquence, la température est conservée à 40°C afin de conserver un facteur d'accélération en température intéressant.
- Les phases de montée et descente en température sont dépendantes de la rapidité de l'enceinte thermique utilisée.
- Les phases *rest1* et *rest2* à 40 °C sont calculées selon la loi d'Arrhenius en considérant une énergie d'activation de 50 kJ/mol (voir chapitre 2). La différence de température entre les températures réelles considérées sur la période et 40 °C permet de calculer l'augmentation des dégradations correspondantes et donc la réduction des durées correspondantes. Ainsi le temps équivalent à 40 °C = temps réel x k moyen à température réelle / k à 40°C
- Selon le même principe, les phases de montée et descente sont comptabilisées et considérées dans le vieillissement calendaire des phases *rest1* et *rest2*.
- Les phases de roulage étant réalisées à température moyenne, on ajoute à *rest1* et *rest2* la durée du calendrier manquant. En effet, la température d'Arrhenius équivalente sur ces phases est supérieure à la température moyenne, le vieillissement calendaire résultant est donc plus faible.

## Chapitre 3 : Conception et réalisation des campagnes de vieillissement accéléré

- Les phases *we* (repos hebdomadaire) et *vac* (repos quadrimestriel) sont calculées selon le même principe que les phases *rest1* et *rest2*.
- La phase de caractérisation a lieu à 25 °C et n'est pas considérée dans l'accélération en température. Cette caractérisation est présentée en détail en chapitre 4.

On obtient ainsi l'ensemble des durées et températures des différentes phases répertoriées en Figure 53. Il tient compte de l'enceinte thermique utilisée et de sa dynamique. Dans ces conditions, un facteur d'accélération de 4,06 est obtenu permettant par exemple de simuler quatre mois d'usage réel en 1 mois de test.

### Jour de semaine

Phases	delta1	drive1	up1	rest1	down2	drive2	delta2	up2	rest2	down1	Total
Durée réelle (min)	34			540		34			832		1440
Température considérée (°C)	11,3			17,5		15,1			12,7		
Durée test (min)	34	43	84	37	34	40	94	42			408
Température test (°C)	11,3	montée	40	descente	15,1	montée	40	descente			
Facteur d'accélération	1		3,3		1		4,7				3,53

### Repos hebdomadaire et quadrimestriel

Phases	we (2j)	vac/3
Durée réelle (min)	2880	24000
Température considérée (°C)	14,8	14,8
Durée test (min)	537	4472
Température test (°C)	40	40
Facteur d'accélération	5,4	5,4

### Synthèse

Année	Quad.
525600	175200
129381	43127
4,06	4,06

Figure 53 : Durées et températures des différentes phases après accélération en température

### 3.3.3 Mise en œuvre et réalisation

Après construction des scénarios A et B précédemment, ceux-ci sont mis en œuvre sur les moyens d'essai du laboratoire FEMTO-ST présentés en section 3.2.2. Pour chaque scénario, trois cellules sont utilisées afin de garantir la représentativité. La référence Panasonic B est associée au scénario A tandis que la référence LG MJ1 est associée au scénario B. Les trois cellules de chaque scénario sont donc cyclées à l'identique.

Pour ces essais, le cyclage est double à la fois en puissance et en température. Le cyclage en puissance est réalisé par l'équipement de test batterie Chroma et le cyclage en température par l'enceinte thermique Espec présentés en section 3.2.2. Cette dernière est commune aux deux scénarios. Les deux équipements de test sont totalement indépendants et n'ont pas la possibilité d'interagir. Par conséquent, les cyclages en puissance des scénarios A et B et le cyclage en température sont démarrés et exécutés simultanément sur les deux équipements. Leur synchronisation dépend ainsi de leur horloge interne. Les profils réels de courant, tension et température résultants pour les scénarios A et B sont donnés en Figure 54.

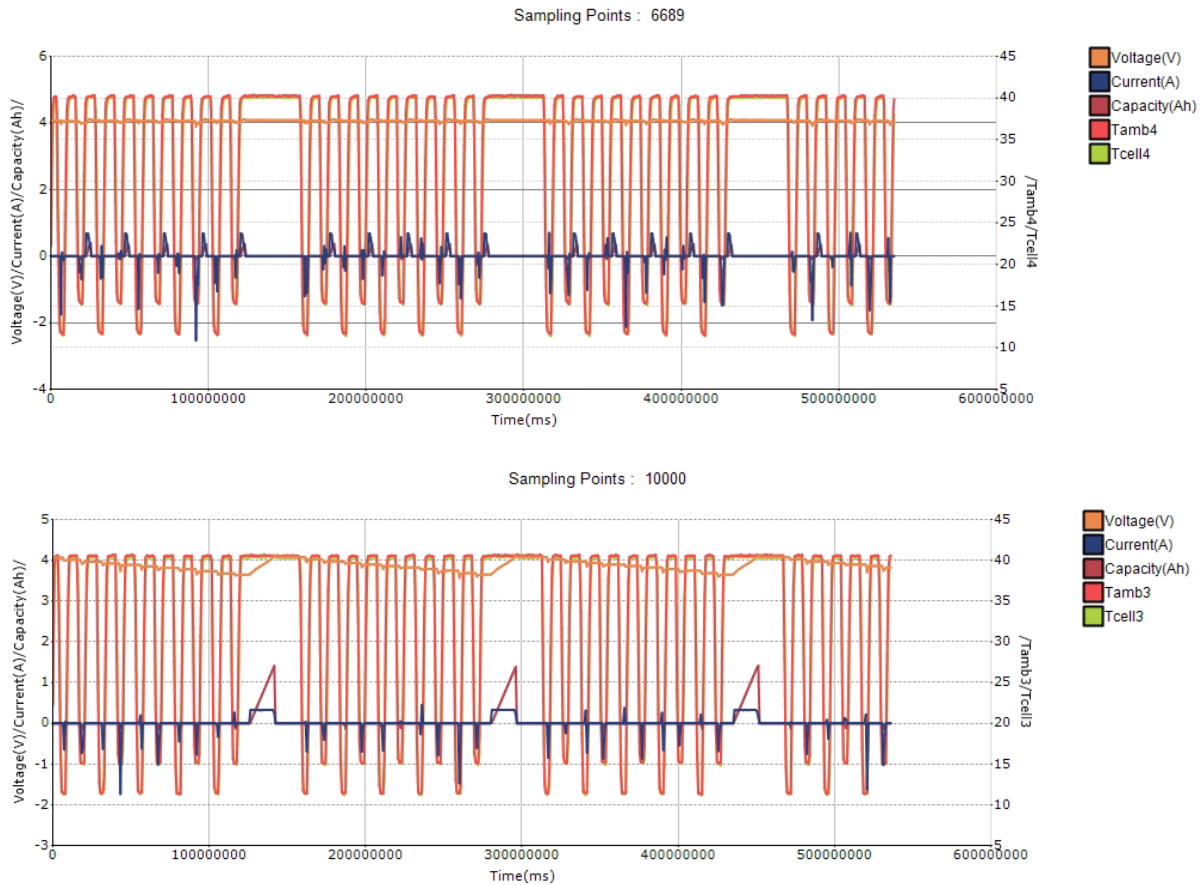


Figure 54 : Profils réels de courant, tension et température résultants pour les scénarios A (en haut) et B (en bas)

Une période de cyclage a une durée de 1 mois (29,9 jours exactement) correspondant aux découpages en trois parties égales de 4 mois (quadrimestre) des scénarios A et B réalisés précédemment. Elle est systématiquement suivie d'une phase de caractérisation d'une durée de 5 jours environ décrite en chapitre 4. Chaque période de cyclage et de caractérisation est lancée manuellement. Le tout est précédé d'une première caractérisation dite initiale. Les essais ont débuté le 5 mars 2021 et ont été stoppés le 9 octobre 2021 pour un total de six périodes exécutées soit deux ans d'utilisation réelle. La Figure 55 schématise l'exécution des essais et précise le calendrier correspondant.



Figure 55 : Calendrier correspondant à l'exécution des essais

### 3.4 Campagne d'essais complémentaires

En complément des vieillissements de première vie automobile plus complexes que la littérature, des vieillissements plus « classiques » ont été réalisés en partie en collaboration avec le Batterietechnikum

en Allemagne. L'objectif de la collaboration était de comparer les spécificités des cyclages complexes vis-à-vis des cyclages simples et d'avoir une expertise à la fois système et électrochimique sur les essais réalisés. Ils avaient également pour intérêt de vérifier les hypothèses prises pour la réalisation de la première campagne et d'évaluer de manière isolée les contributions au vieillissement. 3 essais complémentaires ont été réalisés au total : un stockage à température constante (25 °C, 40 °C et 60 °C), un cyclage en puissance selon les profils d'usage réel et un cyclage rapide en température. Ils sont présentés en détails dans les sous-sections suivantes.

### 3.4.1 Stockage à température constante

Afin de valider les hypothèses d'accélération en température, des essais de stockage à température constante et sans courant ont été réalisés à 25 °C, 40 °C et 60 °C. L'objectif était de mesurer les vitesses de vieillissement et de construire un graphe d'Arrhenius (voir Figure 56) afin de retrouver les énergies d'activation en jeu pour les deux cellules testées. Le SOC considéré pour les essais était celui le plus représenté dans les essais de première vie, en l'occurrence 95 %. Il n'était pas maintenu durant le stockage et était actualisé après chaque caractérisation par une recharge CC-CV à 4,1 V (voir section 3.3.1.2.3). 9 cellules de chaque référence ont été testées, soit 3 pour chaque température. La caractérisation (détaillée en chapitre 4) a lieu tous les 35 jours, en cohérence avec la fréquence des caractérisations réalisées durant la campagne d'essais de première vie automobile. D'après les hypothèses formulées en chapitre 2 dont notamment l'énergie d'activation de 50 kJ/mol, les correspondances en termes d'accélération sont les suivantes :

- Un an de stockage à 25°C correspond à 179 jours soit un facteur d'accélération de 2,04 en comparaison avec les scénarios de première vie.
- Un an de stockage à 40°C correspond à 68 jours soit un facteur d'accélération de 5,37 en comparaison avec les scénarios de première vie.
- Un an de stockage à 60°C correspond à 21 jours soit un facteur d'accélération de 16 en comparaison avec les scénarios de première vie. Attention, à cette température la loi d'Arrhenius est toujours valable mais l'énergie d'activation en jeu peut changer (voir chapitre 2).

L'accélération calculée est relative à la température d'Arrhenius équivalente du profil de température annuel enregistré à Belfort en 2018, soit 14,8°C. Pour des raisons matérielles, les caractérisations ont été réalisées manuellement dans une autre enceinte thermique accolée au testeur batterie (plus d'informations sont données en section 3.2).

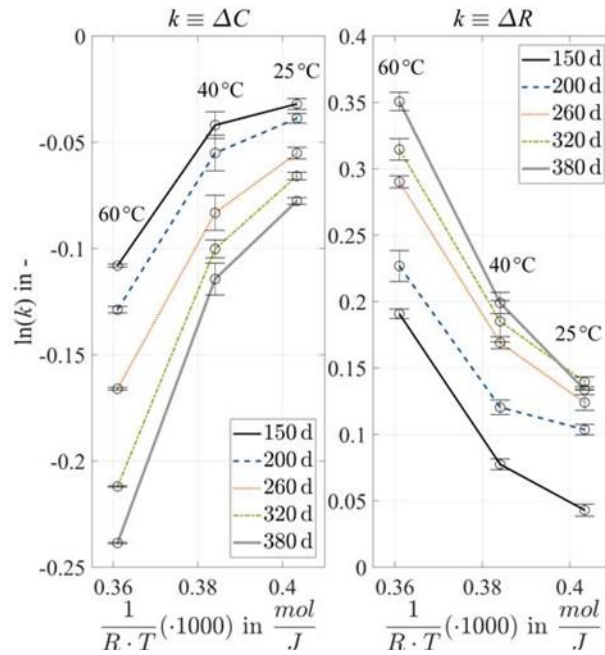


Figure 56 : Exemple de graphes d'Arrhenius extrait de [132]

### 3.4.2 Cyclage en puissance uniquement

Afin de séparer la contribution au vieillissement en puissance des essais de première vie, des tests reprenant uniquement le cyclage en puissance ont été réalisés.

Trois cellules de chaque référence sont utilisées. Le cyclage reprend la même conception que les essais de première vie à laquelle est retirée le cyclage en température. Au lieu de cela, la température est maintenue constante à 25°C et l'ensemble des intervalles de temps entre les roulages et les charges sont réduits à 30 min de pause. Les profils en puissance ainsi que les conditions de charge restent inchangés. L'isolation du cyclage en puissance est illustrée en Figure 57. Une caractérisation a lieu toutes les années équivalentes d'après les scénarios de première vie.

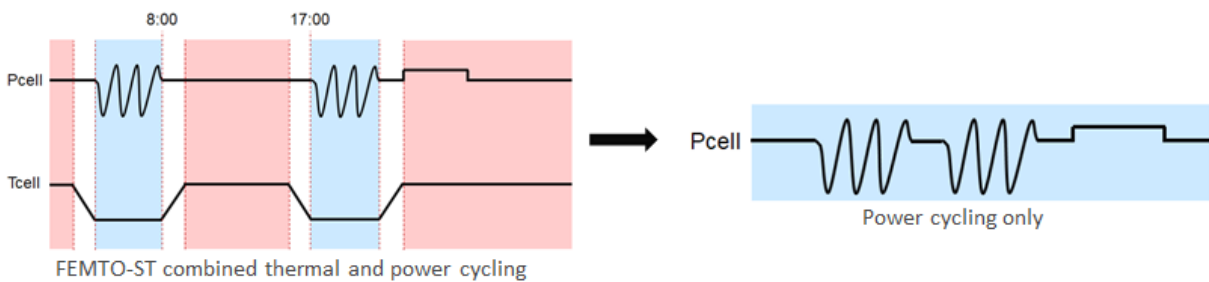


Figure 57 : Cyclage initial (gauche) et cyclage de puissance en supprimant les phases à température élevée (droit)

### 3.4.3 Cyclage en température uniquement

De manière similaire aux essais précédents, la partie cyclage thermique pure est extraite des essais de première vie afin d'évaluer la contribution au vieillissement du « yoyo » thermique engendré par ces cycles.

Trois cellules de chaque référence sont utilisées. Cet essai est le seul des essais complémentaires à avoir eu lieu à l'institut FEMTO-ST afin de réutiliser la même enceinte thermique et obtenir les mêmes dynamiques. Le cyclage thermique des scénarios A et B est repris à l'identique tout en supprimant les

temps de pause entre montée et descente en température (Figure 58). Cela représente au total 450 cycles de montée-descente en température pour un an de scénario A ou B. La température évolue entre 11,3 °C et 40 °C pour le premier échelon et entre 15,1 °C et 40 °C pour le second échelon. Les caractérisations ont lieu dans les mêmes conditions que les essais de première vie, c'est-à-dire tous les 4 mois équivalent soient tous les 150 montées et descente en température.

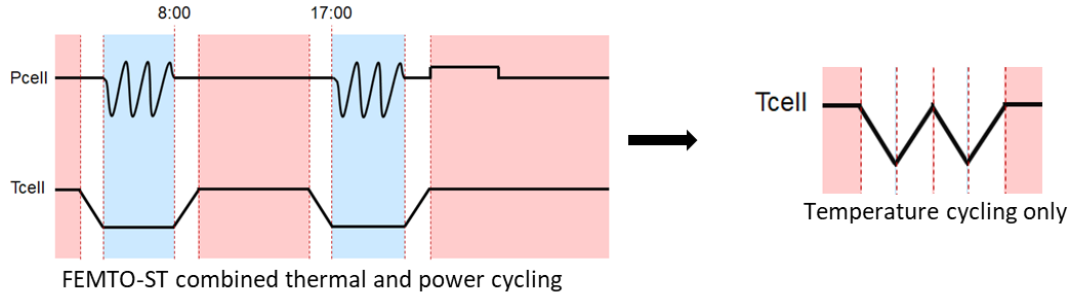


Figure 58 : Cyclage initial (droite) et cyclage en température isolé (gauche)

Le profil résultant du cyclage thermique mesuré en surface d'une cellule est présenté en Figure 59. Il affiche une vitesse moyenne de montée et de descente de 0,6 °C/min identique aux essais accélérés de première vie. La fréquence est de 22,2 cycles par jour contre 3,53 dans les essais accélérés de première vie soit une accélération fréquentielle d'un facteur 6,3.

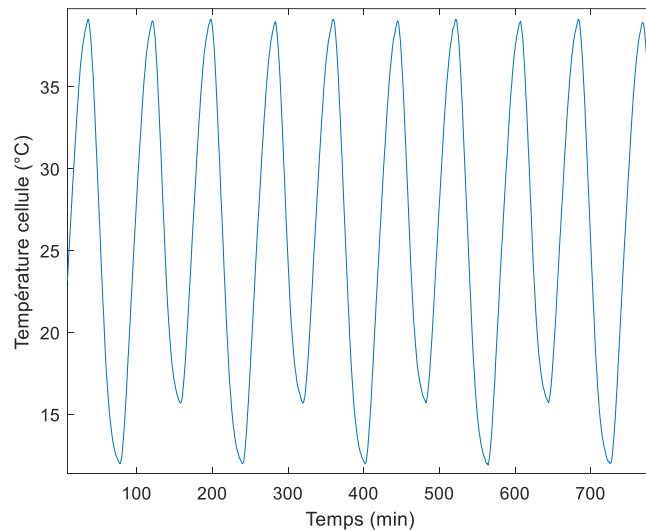


Figure 59 : Extrait du cyclage thermique mesurée à la surface d'une cellule

### 3.5 Synthèse des essais

Les différents essais qui ont eu lieu sont résumés en Tableau 14. Ce tableau donne pour chaque type d'essai l'endroit où ils ont été conduits, le nombre et le type des cellules utilisées et les dates de début et de fin d'essai. L'ensemble des essais a représenté une période ininterrompue de 16 mois de début mars 2021 jusqu'à juillet 2022, avec jusqu'à trois campagnes d'essai en parallèle. Au total, un nombre de 36 cellules (18 par référence) ont été testées. Les résultats des essais sont présentés en détail en chapitre 5. La numérotation interne utilisée pour les désigner est donnée en Tableau 15. Toutes les campagnes ont été stoppées de manière programmée. Seules les cellules de la campagne de stockage à 60 °C ont été retirées avant la date de fin programmée. Le critère de fin était le dépassement de la température maximale de recharge de 45 °C (critère indiqué par les fabricants des cellules).

Tableau 14 : Synthèse des essais

Campagne d'essai	Laboratoire	Cellule (lot)	Dates
1 <sup>ère</sup> vie automobile	FEMTO-ST (Belfort)	3 LGMJ1 (T141) 3 PANAB (0427)	Du 05/03/2021 Au 11/10/2021 (220 jours)
1 <sup>ère</sup> vie : Cyclage en température	FEMTO-ST (Belfort)	3 LGMJ1 (T141) 3 PANAB (0427)	Du 26/11/2021 Au 23/02/2022 (89 jours)
1 <sup>ère</sup> vie : Cyclage en puissance	Batterietechnikum (Karlsruhe)	3 LGMJ1 (T259) 3 PANAB (8801)	Du 13/08/2021 Au 20/07/2022 (341 jours)
Température constante	Batterietechnikum (Karlsruhe)	3 x 3 LGMJ1 (T259) 3 x 3 PANAB (8801)	Du 01/04/2021 Au 20/07/2022 (475 jours)

Tableau 15 : Numérotation des cellules testées

Numéro de cellule	Cellule (lot)	Campagne d'essai
1, 2, 3	Panasonic B (0427)	1 <sup>ère</sup> vie automobile
4, 5, 6	LG MJ1 (T141)	1 <sup>ère</sup> vie automobile
7, 8, 9	Panasonic B (0427)	1 <sup>ère</sup> vie : température uniquement
10, 11, 12	LG MJ1 (T141)	1 <sup>ère</sup> vie : température uniquement
EXT_53415, EXT_53416, EXT_53417	LG MJ1 (T259)	Température constante (25 °C)
EXT_53418, EXT_53419, EXT_53420	LG MJ1 (T259)	Température constante (40 °C)
EXT_53421, EXT_53422, EXT_53423	LG MJ1 (T259)	Température constante (60 °C)
EXT_53430, EXT_53431, EXT_53432	Panasonic (8801)	Température constante (25 °C)
EXT_53433, EXT_53434, EXT_53435	Panasonic (8801)	Température constante (40 °C)
EXT_53436, EXT_53437, EXT_53438	Panasonic (8801)	Température constante (60 °C)
EXT_53475, EXT_53476, EXT_53477	LG MJ1 (T259)	1 <sup>ère</sup> vie : puissance uniquement
EXT_53481, EXT_53482, EXT_53483	Panasonic (8801)	1 <sup>ère</sup> vie : puissance uniquement

### 3.6 Conclusion du chapitre

Ce chapitre présente le matériel et les méthodes utilisés pour la réalisation des essais de vieillissement accéléré développés dans le cadre de ce travail. Il débute par l'introduction des équipements de tests utilisés à l'institut FEMTO-ST et au Batterietechnikum ainsi que des cellules testées. Il poursuit par la conception de différentes campagnes de test puis se termine par un synthèse des essais réalisés et un inventaire des cellules testées.

Une description détaillée de la conception des essais de première vie automobile est fournie. Elle consiste en trois étapes, d'abord l'identification d'un triptyque conducteur, véhicule et cycle de conduite pour chacun des deux scénarios de première vie retenus. Deuxièmement, l'accélération de ces deux scénarios grâce à la méthodologie identifiée en chapitre 2 et finalement sa mise en œuvre sur le matériel à disposition sont présentées. Cette première campagne a pour objectif de mettre en œuvre et valider la méthodologie d'accélération du vieillissement. Pour cela, deux cas d'usages réalistes sont utilisés et diffèrent sur plusieurs paramètres dont la chimie de la batterie et l'usage principal du véhicule. L'objectif ici n'est pas d'étudier l'influence de ces paramètres mais plutôt d'appliquer la méthodologie à deux scénarios de première vie bien distincts.

Une seconde campagne dite complémentaire est ensuite présentée afin de vérifier les hypothèses de conception de la première. Elle permet d'isoler les différentes contributions au vieillissement



rencontrées à l'aide de tests « simples » et avec un nombre limité de paramètres. L'influence de la température constante, du cyclage dynamique en puissance et des montées-descentes en températures est ainsi investiguée.


Tous les essais sont effectués à l'échelle de la cellule sur deux références 18650, chaque essai est reproduit sur trois cellules distinctes sur trois voies d'essais différentes. Même si l'objectif est d'étudier l'utilisation des batteries dans un véhicule électrique sous forme de pack batterie, les essais et la méthodologie ont été développés à l'échelle de la cellule. Cela a permis de réaliser les essais tout en respectant les limitations de notre matériel.


Ce chapitre a mis en avant deux aspects limitant importants quant à la méthodologie développée. Le premier est une conception et une mise en œuvre plus complexe faisant par exemple l'usage de programme d'essais de plus d'une centaine d'étapes. Le second aspect sont les limitations fonctionnelles des équipements de test face à ces essais plus complexes. En particulier de nombreux dysfonctionnements ont été rencontrés sur les deux systèmes de test utilisés lors de la création des campagnes mettant en avant le manque de robustesse de ces systèmes encore peu conçus à cet effet.

Cette approche de conception et réalisation des campagnes de vieillissement accéléré a abouti à une durée d'essai totale de 16 mois avec l'utilisation de 36 cellules. Les résultats sont présentés et analysés en chapitre 5.

## Chapitre 4

# Caractérisation du vieillissement durant les campagnes d'essais

 Temps de lecture : 47 min (24 pages)

 En une phrase : Ce chapitre présente les tests de performance les plus utilisés pour caractériser le vieillissement au cours d'une campagne d'essais et la procédure retenue dans le cadre de ce travail

### Plan succinct du chapitre

4.1	Introduction du chapitre .....	88
4.2	Les tests de performances pour caractériser le vieillissement .....	88
4.3	Les tests de performances dans le milieu normatif .....	91
4.4	Les tests de performances dans la littérature scientifique .....	92
4.5	Procédure de caractérisation retenue pour les campagnes d'essais.....	103
4.6	Conclusion du chapitre.....	109

### Résumé du chapitre

Des campagnes d'essais à long terme sont nécessaires pour comprendre le comportement en vieillissement des batteries lithium-ion dans les applications de transport. Au cours de ces campagnes, une procédure de caractérisation est utilisée pour suivre le vieillissement. Cependant, aucun consensus n'a été trouvé sur la procédure à utiliser. En effet, elle est soumise à l'étude considérée et surtout aux contraintes de temps et d'équipement. Ces mesures peuvent être réalisées à l'aide de différentes techniques in-situ ou ex-situ plus ou moins invasives. Ce chapitre se concentre sur la mesure ex-situ des performances au cours du vieillissement aussi appelée « Reference Performance Test » (RPT). La mesure de la capacité, de la résistance interne et de l'OCV de la batterie sont les tests les plus courants qui le composent. Ces trois tests sont discutés au regard de la littérature au travers plusieurs cas concrets de RPT utilisés sur des campagnes de vieillissement accélérés. A l'échelle du RPT, plusieurs aspects dont la durée, la pertinence des données ou l'impact sur le vieillissement sont analysés. Il apparaît une grande disparité entre les travaux passés en revue. Suite à cette analyse, le RPT retenu pour nos essais est présenté. Il est conçu de façon à faire partie intégrante du vieillissement afin de minimiser son impact sur le vieillissement. Cela permet également de « surdimensionner » volontairement ce RPT dans le but de le réduire après analyse des résultats en chapitre 5. La procédure construite est d'une durée d'environ 5 jours et intègre en plus des tests de capacité, résistance et OCV un test d'autonomie basé sur le WLTC.

## 4.1 Introduction du chapitre

Durant les phases de fonctionnement et de repos, les batteries lithium-ion vieillissent, entraînant une diminution de leur énergie stockable et une augmentation de leur résistance interne [238]. Il est donc nécessaire de comprendre les causes responsables du vieillissement pour optimiser leur utilisation (voir chapitre 1). Dans cette optique, les tests de vieillissement accéléré en conditions de laboratoire sont un moyen efficace d'étudier les dégradations sur une durée de test réduite [183], [239]. Les cellules sont sollicitées avec des cycles d'utilisation spécifiques et leurs performances en vieillissement sont régulièrement mesurées pour observer leur évolution dans le temps. Cela permet d'étudier le comportement en dégradation des batteries ainsi que de le modéliser. Pour ce faire, une procédure précise de caractérisation du vieillissement, également appelée test de performance de référence (RPT, « reference performance test » en anglais), est définie. Au cours du RPT, trois grandeurs sont généralement déterminées : la capacité de la cellule, sa résistance interne et son profil de tension en circuit ouvert (OCV). Les deux premières sont utilisées pour quantifier la diminution de l'énergie et de la puissance, tandis que la dernière est utilisée avec succès depuis plusieurs années pour analyser les modes de dégradation [74]. Cette approche de caractérisation par les performances est dite « non-invasive » dans le sens où l'intégrité physique de la cellule n'est pas atteinte, que ce soit par des analyses post-mortem [240] ou in-situ [241]. Elle permet de suivre le vieillissement des cellules sans besoin matériel supplémentaire autre que ceux utilisés pour le vieillissement accéléré. D'autres approches non-invasives telles que la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS en anglais) [242] nécessitent du matériel supplémentaire et ne seront pas abordées dans ce travail.

Ce chapitre débute par une présentation des tests de performances les plus communément utilisés. Les normes adressant les performances sont ensuite traitées puis une analyse critique des RPT utilisés dans la littérature est menée. Fort de cette analyse, le chapitre se termine par la description de la procédure de caractérisation utilisée dans le cadre de ce travail.

## 4.2 Les tests de performances pour caractériser le vieillissement

Cette première section introduit les tests de performances les plus utilisés pour caractériser les batteries que ce soit à l'échelle de la cellule ou du pack. Comme tout système de stockage de l'énergie, les batteries sont caractérisées par leur énergie et leur puissance se traduisant en capacité et résistance lorsqu'il est fait abstraction de la tension. Ces grandeurs sont habituellement utilisées comme indicateurs de performance et par extension de vieillissement en particulier dans le monde industriel où les performances dictent la valeur résiduelle d'un produit. En complément, la détermination du profil de tension en circuit ouvert permet de caractériser le comportement en vieillissement de l'accumulateur.

Plusieurs tests existent pour mesurer la capacité et la résistance interne ou déterminer le profil de tension en circuit ouvert. Il est donc fait mention de « mesures » et de « détermination » dans les sous-sections qui suivent. Néanmoins par la suite et par extension on parlera de test de capacité, de test de résistance interne et de test d'OCV.

Une combinaison de plusieurs de ces tests est généralement constituée afin de créer un test de performance de référence. Celui-ci est alors régulièrement exécuté au cours d'une campagne d'essais afin de suivre le vieillissement des batteries.

### 4.2.1 Mesure de la capacité

La mesure de la capacité est toujours effectuée par un test de capacité généralement composé d'une charge complète à courant constant puis tension constante (CC-CV) suivie d'une décharge à courant

constant (CC). Il est effectué systématiquement dans chaque RPT rapporté dans la littérature. Ce test quantifie l'évolution de la quantité de charge disponible de la cellule. Il constitue donc un indicateur essentiel du vieillissement. La capacité est principalement déterminée en décharge par intégration du courant aussi appelé comptage de coulomb (ou Coulomb counting en anglais), pour une température et un C-rate fixes. Ce test nécessite normalement un balayage de 100% de la profondeur de décharge de la batterie. Il peut être réalisé plusieurs fois consécutivement afin de stabiliser la mesure de capacité et accroître la robustesse et la répétabilité du test. La Figure 60 en présente un aperçu.

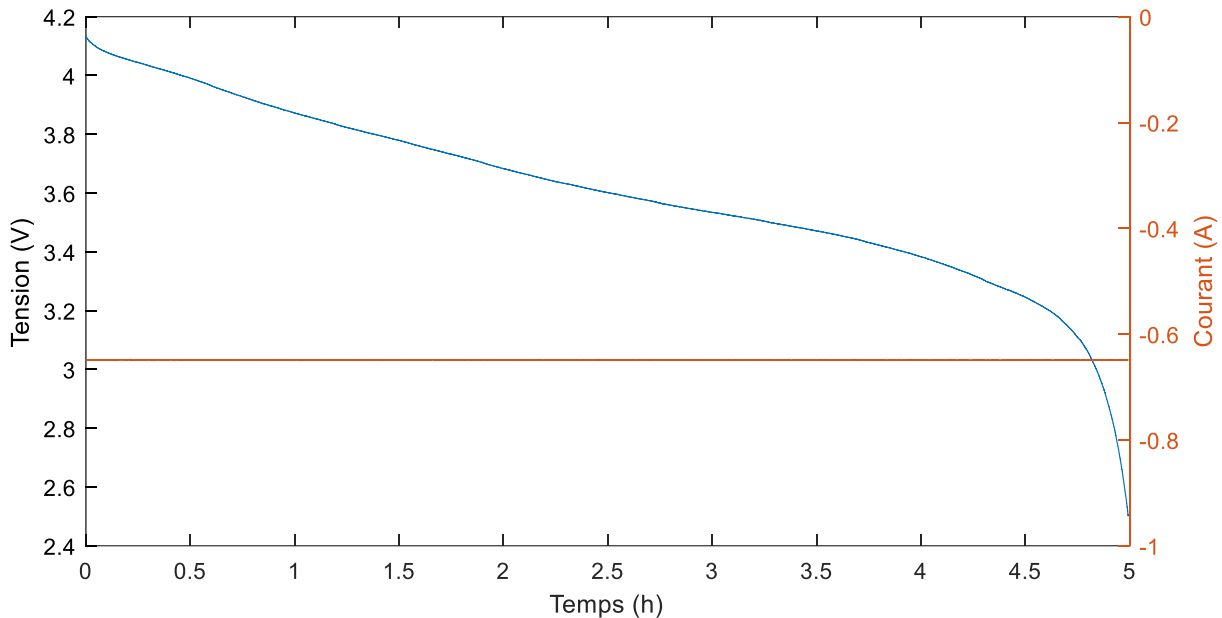


Figure 60 : Test de capacité à courant constant réalisé sur une cellule en décharge

#### 4.2.2 Mesure de la résistance interne

La mesure de la résistance interne est généralement déterminée par un test d'impulsion connu sous les noms anglais de « Pulse Power Test » (PPT), « Hybrid Pulse Power Characterisation » (HPPC) ou « Direct Current Internal Resistance test » (DCIR test). Ils utilisent des impulsions de courant rectangulaires pour induire des chutes de tension permettant de mesurer la résistance de l'impulsion avec la loi d'Ohm. Ils sont généralement réalisés à différents niveaux de SOC et à différentes températures. En fonction de la durée des pulses il est possible de mesurer plusieurs constantes de temps correspondant à plusieurs phénomènes agissant au sein de la cellule [243]. La partie purement résistive se mesure dans les premiers instants après application de l'impulsion. D'autres méthodes comme le test d'EIS donnent accès à l'impédance complexe de la cellule mais sort du périmètre de ce travail car moins utilisé et nécessitant des moyens de test supplémentaires. Comme le test de capacité, le PPT est également effectué sur la plupart des protocoles de RPT et permet de suivre la perte de puissance de la cellule. La Figure 61 en présente un aperçu.

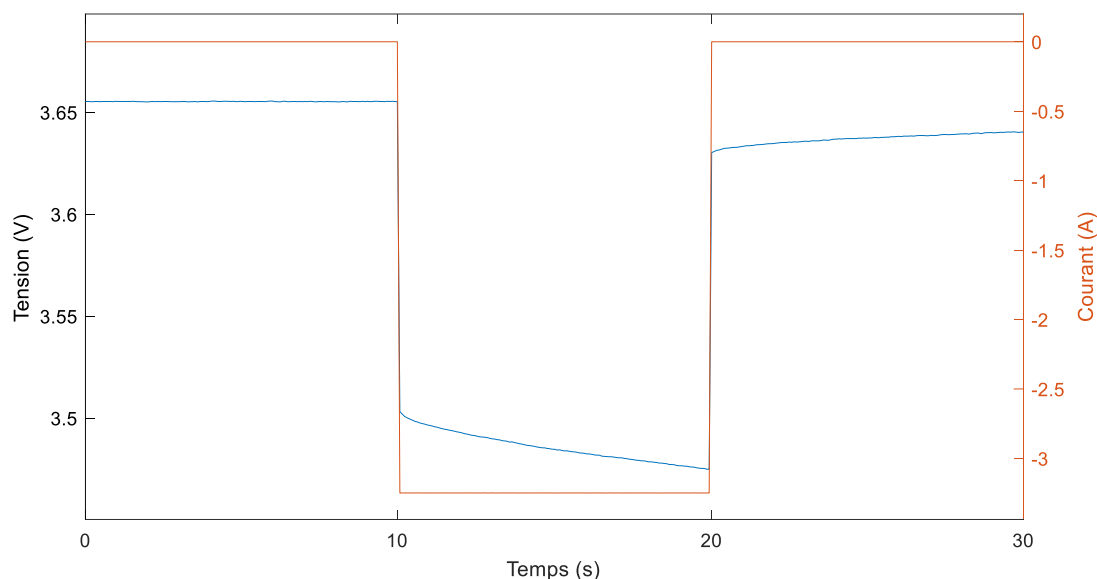


Figure 61 : Impulsion de courant en décharge appliqué à une cellule durant 10 s

#### 4.2.3 Détermination du profil de tension en circuit ouvert

La cellule peut également être caractérisée par sa tension en circuit ouvert (OCV). Une partie des RPT intègrent donc un test pour déterminer cette OCV ou quasi-OCV par rapport au SOC de la cellule. Cette caractéristique permet entre autres à l'aide de techniques de spectroscopie de tension électrochimique (Electrochemical Voltage Spectroscopy - EVS) de déterminer les modes de dégradation de la cellule. Pour la détermination du quasi-OCV, deux méthodes sont principalement utilisées : le test à faible courant qui est similaire au test de capacité mais avec un faible courant généralement situé autour de C/25 et la technique de titrage intermittent galvanostatique (Galvanostatic Intermittent Titration Technique - GITT) qui consiste à décharger la batterie à un SOC spécifique et à attendre la fin du phénomène de relaxation pour mesurer plusieurs points d'OCV. Le test d'OCV a plusieurs finalités dont la détermination de la FEM (force électromotrice<sup>33</sup>), l'estimation du rendement ou la mesure de la capacité avec une faible influence de la résistance interne. Elle permet également de réaliser une analyse de la capacité incrémentale (ICA – Incremental Capacity Analysis) en inversant puis dérivant la courbe d'OCV par rapport à la capacité chargée (ou déchargée). Son analyse a permis depuis une dizaine d'année d'obtenir de bons résultats dans la détermination des modes de dégradation dans une batterie et de manière non-invasive [245]. La Figure 62 présente un aperçu d'un test d'OCV à courant faible et les étapes de transformation afin de construire la courbe d'ICA. Une méthode similaire utilisant la dérivée de la tension par-rapport à la capacité, appelée analyse de la tension différentielle (DVA – Differential Voltage Analysis), est également utilisée pour déterminer l'état de santé et estimer certains mécanismes ou modes de dégradations.

<sup>33</sup> Dans un circuit électrique, pour mettre en mouvement des charges, il est nécessaire de fournir du travail, et la force électromotrice correspond au travail que fournit un générateur au circuit par unité de charge [244].

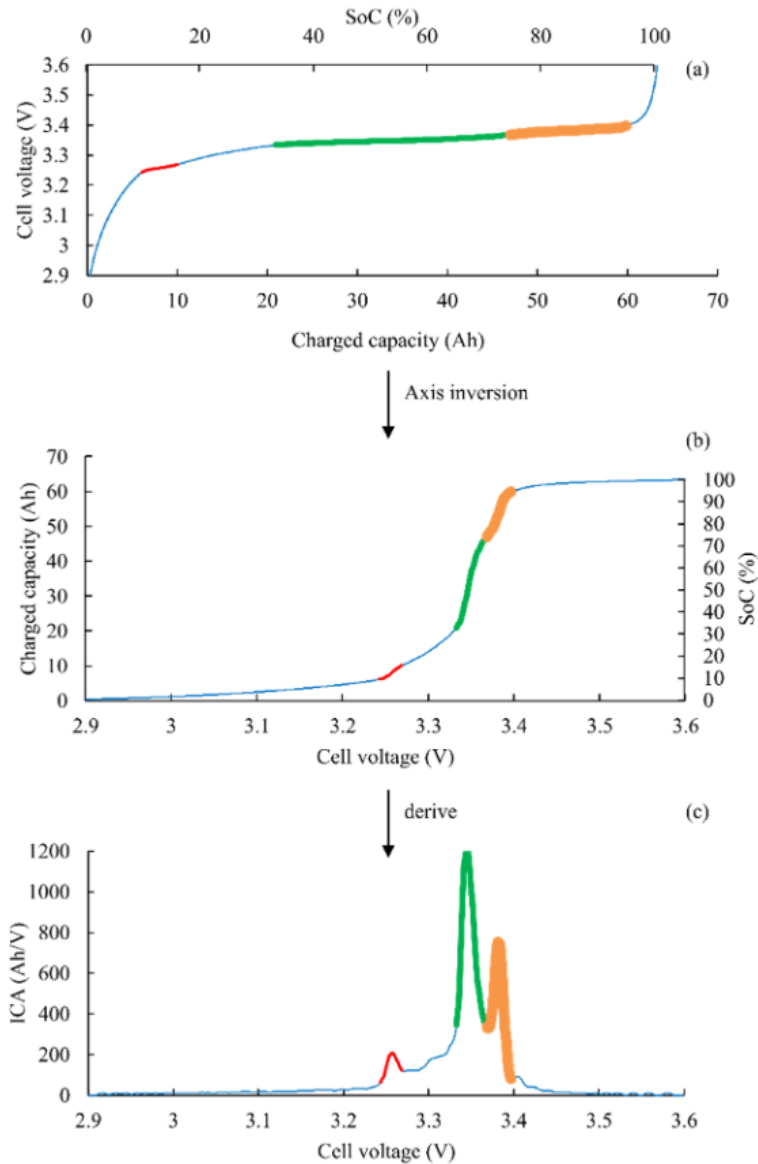


Figure 62 : Construction d'une courbe d'ICA depuis une recharge à faible courant [131]

### 4.3 Les tests de performances dans le milieu normatif

Plusieurs normes et réglementations ont été définies dans le domaine des batteries pour répondre aux besoins industriels notamment pour les batteries lithium-ion. Elles sont la réponse à des difficultés liées à la sécurité, aux performances ou à la variation de durée de vie rencontrées au cours de la vie des batteries lithium-ion. À ce jour, l'évolution des réglementations est en retard par rapport au développement rapide de la technologie lithium-ion, et la méthode d'évaluation et l'évaluation système ne sont pas encore satisfaisantes par-rapport aux exigences.

Un bref aperçu des grandes lignes de la réglementation est donné par la suite. À l'heure actuelle, les normes peuvent être classées selon leur région d'application y incluant des normes internationales. On peut également les classer selon le type de domaine visé, l'application ou la technologie, comme présenté en Tableau 16.

Certaines normes, comme l'IEC 62660-1, suivent dans les grandes lignes les procédures de RPT. Un autre outil intéressant pour étudier les normes autour des batteries est le site en référence [246]. Si

on applique un filtre pour identifier uniquement les standards qui incluent les essais de performance on obtient la liste présentée en Tableau 16.

**Tableau 16 : Normes adressant l'évaluation des performances**

Référence	Application	Type	Système	Editeur	Année	Géographie
SAE J1798	EV	Batterie	Module	SAE	2019	Etats-Unis
SAE J2758	EV	Batterie	Pack	SAE	2018	Etats-Unis
DOE/ID-11069	EV	Batterie	Tous	US DOE	2003	Etats-Unis
INL/EXT-14-32849	EV	Batterie	Tous	US DOE	2014	Etats-Unis
INL/EXT-15-34184	EV	Batterie	Tous	US DOE	2020	Etats-Unis
IEC/EN 61960-3	Portable	Li-ion	Tous	IEC, CENELEC	2017	Monde/Europe
IEC/EN 62620	Industrie	Li-ion	Cellule, Pack	IEC, CENELEC	2014	Monde/Europe
IEC/EN 62660-1	EV	Li-ion	Cellule	IEC, CENELEC	2018	Monde/Europe
ISO 12405-4	EV	Li-ion	Module, Pack	ISO	2018	Monde
QC/T 743-2006	EV	Li-ion	Cellule	NC	2006	Chine

Le standard qui semblait le mieux d'écrire les tests de performance est l'ISO 12405-4 :2018 qui couvre entre autres des essais pour définir l'énergie et la capacité à différentes températures, la puissance et la résistance interne, les pertes de SOC, les limitations de puissance en fonction de la température et le rendement énergétique ainsi qu'un pré-conditionnement et des cycles standards.

Une autre réglementation se rapprochant et probablement plus accessible, mais qui regroupe bien les aspects intéressants pour les essais de performance est le « Battery Test Manual for Baseline & Benchmarking Pre-commercial Cells » du « US Naval Research Laboratory » [247]. Cette réglementation propose d'autres essais spécifiques pour le diagnostic de la capacité, le cyclage à température ambiante ou le vieillissement calendaire.

Contrairement à d'autres procédures RPT trouvées dans la littérature et présentées dans les sections suivantes, cette description de procédure contient des spécifications détaillées des temps de pause entre les différents étapes de la procédure.

#### 4.4 Les tests de performances dans la littérature scientifique

Dans cette section, plusieurs RPT issus de la littérature scientifique ont été sélectionnés et examinés. Cette sélection tente de donner un large aperçu des travaux réalisés jusqu'à présent. Cependant, il faut noter que cette étude ne peut pas être exhaustive en vue de l'envergure d'applications de batteries. De plus toutes les études ne présentent pas leur protocole en détail et certaines informations peuvent manquer. Pour ces raisons, l'examen peut être limité sur certains aspects. Toutes ces études sont résumées dans le Tableau 17.

Dans la suite, les articles et réglementations sélectionnés sont analysés en ce qui concerne les trois principaux paramètres mesurés par le RPT : la capacité, la résistance et le profil OCV. Les tests utilisés pour mesurer ces paramètres sont donnés et comparés entre les différents RPT. Ensuite, le contenu et la chronologie des procédures sont étudiés. Pour finir, les RPT sont étudiés « dans leur ensemble » dans la dernière section, permettant de visualiser leurs forces et faiblesses en fonction des applications considérées. Cette analyse est ensuite utilisée pour définir un RPT adapté pour notre cas.

Tableau 17 : Vue d'ensemble des différentes campagnes d'essais de vieillissement étudié

Référence	Année	Résumé	Application	Essais de vieillissement	Cellules (chimie, format, capacité)
Braco <i>et al.</i> [248]	2020	Tests accélérés de batteries de seconde vie pour étudier les critères de fin de vie	EV en première vie	Cycles de charge/décharge complètes à 1C	LMO, sachet, 33 Ah
Sarasketa-Zabala <i>et al.</i> [184]	2014	Développement de modèles prédictifs du vieillissement calendaire et cyclique	Applications utilisant la technologie LFP, inclus la mobilité	Calendaire : différentes conditions de stockage. Cyclage : différents DOD et C-rate.	LFP, 26650, 2,3 Ah
Grolleau <i>et al.</i> [207]	2016	Essais de vieillissement accéléré combinant calendaire et cyclage	EV HEV	Cycles automobiles alternés avec des périodes de pause	43 Ah / 26 Ah
Belt <i>et al.</i> [249]	2007	Étude des effets de la température sur la perte de capacité et de puissance	Automobile	Cycles de batterie à 40°C et 20% DOD	12 Ah
Han <i>et al.</i> [250]	2014	Comparaison de la durée de vie de cinq cellules commerciales dans un véhicule électrique	EV	Cycles EV typiques	NMC+LTO, 20 Ah LFP, 60 Ah LFP, 11 Ah LMO, 10 et 35 Ah
Spagnol <i>et al.</i> [251]	2010	Développement d'un estimateur embarqué des paramètres de vieillissement pour l'estimation et le pronostic	HEV	Cycles synthétiques à partir d'un cycle de conduite réel	LFP, 26650, 2,3 Ah
Wang <i>et al.</i> [180]	2011	Étude d'une cellule spécifique avec un grand nombre de tests de vieillissement, pour construire un modèle de vieillissement	Applications utilisant la technologie LFP, y compris le transport	Grande matrice de test, avec différentes températures, DOD, C-rates	LFP, 26650, 2,2 Ah
Bloom <i>et al.</i> [252]	2001	Investigations sur le vieillissement calendaire et cyclique à différentes températures	Cité par [250] comme cycle de référence pour des applications automobiles	Haute température, 2 SOC, et 2 DOD différents	NCO, 18650, 0,9 Ah
Gering <i>et al.</i> [253]	2011	Étude de la dépendance au chemin parcouru dans les applications de véhicules hybrides rechargeables	PHEV HEV	Cyclage thermique et investigation de différents chemins typiques	NMC+LMO, 18650, 1,9 Ah



Li <i>et al.</i> [254]	2018	Vieillessement accélérés pour estimateurs de SOC	EV	Profils de courant dynamiques spécifiques aux applications EV	NMC, 45 Ah
Martinez-Laserna <i>et al.</i> [15]	2018	Etude du comportement en dégradation des batteries en seconde vie	EV en première vie Stationnaire en seconde vie	Vieillessement accéléré avec des profils d'application stationnaires synthétiques	NMC, 20 Ah
Baure <i>et</i> Dubarry [255]	2019	Comparaison de données de conduite réelles à des cycles de conduite synthétiques en termes de dégradations cellulaires	EV	3 cycles de conduite synthétiques 1 cycle de conduite réel	NCA, 18650, 3,4 Ah
Khalegi <i>et al.</i> [256]	2021	Etude de dégradation des cellules dans différentes conditions avec l'objectif de mettre en place un outil de pronostique	Plusieurs applications		NMC/C, pouch, 20Ah, NMC/C, prismatic, 43Ah
Kim <i>et al.</i> [257]	2019	Etude de SOH basé sur des données en utilisant des protocolls de RPT réduits	EV	Différent cycles de conduite crée	NMC, 18650, 2Ah
Xie <i>et al.</i> [258]	2022	Vieillessement inhomogène dans des grands cellules de batterie	Non définie	2C with additional compression	NMC622/C, 60Ah
Hassini <i>et al.</i> [259]	2022	Benchmarking de batteries en deuxième vie pour une utilisation dans des stations de recharge	Station de recharge	Test de capacité, Essai d'impédance, C/50, Cycles réels	Samsung SDI 94Ah, BMWi3 2ème vie (NMC)

#### 4.4.1 Test de capacité

Le Tableau 18 présente les paramètres utilisés pour les essais de capacité dans les applications étudiées. Ce tableau indique le régime de décharge utilisé, le nombre de fois où cette décharge est répétée et comment la charge précédente a été obtenue.

Le Tableau 18 permet de constater que les taux de décharge et les températures utilisés pour définir la capacité des batteries diffèrent selon les RPT. Le taux de décharge utilisé est généralement étroitement lié à la technologie de la cellule, et donc à son taux nominal. Ainsi, Sarasketa-Zabala *et al.* et Spagnol *et al.* utilisent un taux de décharge de 1C pour caractériser leurs cellules LFP [184], [251]. Cette chimie est en effet caractérisée par sa capacité à délivrer des puissances élevées. Braco *et al.*, Li *et al.*, Martinez-Laserna *et al.* et Khalegi *et al.* ont caractérisé des batteries NMC [15], [248], [254], [256], [259]. Ces batteries sont généralement utilisées pour répondre à des besoins énergétiques élevés, et leur courant nominal est donc plus faible que celui des batteries LFP. Cela justifie l'utilisation d'un taux de décharge plus faible à C/3. Pour le processus de charge précédant la décharge, le but de cette charge est de charger complètement la batterie. Le taux de charge est généralement choisi comme le taux de charge nominal de la cellule [184]. Le temps de repos est rarement spécifié dans le RPT mais il est essentiel pour s'assurer que les processus de relaxation de la cellule sont presque terminés.

Il est également intéressant de noter qu'il n'existe pas de consensus sur la température de caractérisation, bien que la plupart de ces tests soient réalisés à 25 °C. Cette température nominale est généralement différente de celle utilisée pour les tests de vieillissement, 45 °C pour Han *et al.* [250] et 40 °C pour Li *et al.* [254].

Plusieurs protocoles réalisent plusieurs décharges identiques en boucle pour obtenir une valeur de capacité plus précise. Sarasketa-Zabala *et al.*, Martinez-Laserna *et al.*, Belt *et al.*, Khalegi *et al.* et Hassini *et al.* réalisent ce test 3 fois [15], [184], [249], [256], [259] tandis que Han *et al.* le réalisent même 4 fois [250]. Cependant, alors que la plupart des auteurs ne considèrent que la dernière valeur obtenue, Sarasketa-Zabala *et al.* et Han *et al.* font la moyenne des valeurs obtenues pour définir la capacité de la cellule [184], [250].

On peut noter que plusieurs protocoles visent à mesurer les capacités à plusieurs courants de décharge. Cela permet de déterminer la quantité de charge disponible en fonction de l'utilisation de la cellule. Grolleau *et al.* [207] ont choisi d'utiliser un faible courant de décharge pour estimer en même temps la caractéristique OCV-SOC de la cellule (voir section 4.4.3).

Tableau 18 : Vue globale des essais de capacité

Référence	C-rate en charge	Courant de coupure	C-rate en décharge	Itérations	Temps de pause
Braco <i>et al.</i> [248]	C/3	C/33	C/3	2	1h
Sarasketa-Zabala <i>et al.</i> [184]	1C	C/20	1C	3	-
Grolleau <i>et al.</i> [207]	-	C/20	C/10	1	-
Belt <i>et al.</i> [249]	-	-	1C	3	-
Han <i>et al.</i> [250]	C/3	-	C/3	4	1h
Spagnol <i>et al.</i> [251]	-	-	1C	1	-
Wang <i>et al.</i> [180]	-	-	C/20, C/2, 6C	2	-
Bloom <i>et al.</i> [252]	-	-	1C	1	-
Gering <i>et al.</i> [253]	C/10, C/5, C/2, 1C, 2C	-	C/10, C/5, C/2, 1C, 2C	1	-
Li <i>et al.</i> [254]	C/3	-	C/3	1	3h
Martinez-Laserna <i>et al.</i> [15]	C/3	-	C/3	3	-
Baure et Dubarry [255]	C/35, C/5, C/3	-	C/35, C/5, C/3	1	-
Khalegi <i>et al.</i> [256]	C/2, C/5	-	C/2, C/5	3	-
Kim <i>et al.</i> [257]	C/25	-	C/25	-	1h
Xie <i>et al.</i> [258]	C/3	C/20	C/3	3	-
Hassini <i>et al.</i> [259]	-	-	-	3	-

#### 4.4.2 Test de résistance interne

Comme le test de capacité, le PPT est également effectué sur la plupart des protocoles RPT et permet de suivre la perte de puissance de la cellule. Pour définir un tel test, il est nécessaire de préciser les niveaux de SOC considérés, les intensités d'impulsion, les temps de repos imposés entre les impulsions et après avoir atteint un niveau de SOC. Le Tableau 19 présente toutes ces informations ainsi que la méthode utilisée pour passer d'un SOC à un autre. Dans tous les protocoles présentés dans ce document, le test de caractérisation de la résistance est effectué en décharge.

D'après le Tableau 19, on peut noter que si le protocole HPPC est le plus utilisé, la configuration utilisée varie dans tous les RPT. En effet, certains identifient les valeurs de résistance tous les 10% du SOC, alors que d'autres préfèrent les estimer tous les 15%, 20% ou même seulement à des niveaux spécifiques. Ainsi, un compromis doit être fait entre la précision souhaitée et le temps nécessaire à la

réalisation du test. Par exemple, pour optimiser ce temps de test, Martinez-Laserna *et al.* [15] ont choisi de déterminer la valeur de la résistance interne uniquement à trois niveaux de SOC principaux : le SOC moyen de leur cycle de vieillissement (50%) et les valeurs de SOC extrêmes (80 % et 20 %). Par ailleurs, certains auteurs se sont interrogés sur l'impact de ce test sur le vieillissement des cellules. En effet, même si la durée est courte, l'intensité des impulsions peut être élevée et avoir un impact significatif. Gering *et al.* [253] ont préféré réaliser un low-HPPC (L-HPPC) pour déterminer les valeurs de résistance à des intensités plus faibles que les normes proposées.

Pour atteindre précisément le niveau de SOC souhaité, plusieurs méthodes sont utilisées. Wang *et al.* [180] considèrent le temps et le taux de décharge pour obtenir une variation spécifique du SOC. D'autres RPT déchargent plutôt la cellule en mode CC-CV à un niveau de tension spécifique, équivalent au SOC visé et obtenu par les caractéristiques OCV versus SOC. Pour augmenter la précision du test, Sarasketa-Zabala *et al.* et Li *et al.* [184], [254] ont également ajouté une phase de compensation du SOC entre les impulsions. Cette compensation est effectuée à faible courant. Bloom *et al.* [252] ont considéré la perte de SOC due aux impulsions dans la décharge aux niveaux de SOC suivants.

On peut également noter que parmi tous les auteurs sélectionnés, seuls Baure et Dubarry [255] n'ont pas réalisé de test spécifique pour caractériser la résistance de la cellule. Ces derniers ont préféré estimer la valeur de la résistance interne à partir du test de capacité. Comme ils ont effectué une décharge à très faible courant (C/35), ils ont pu déterminer les caractéristiques OCV vs SOC de leurs cellules. La valeur de la résistance interne a ensuite été estimée à différents niveaux de SOC à partir de la chute de tension entre les caractéristiques à C/35 et à C/3. Si seule la résistance de décharge à C/3 était déterminée, le gain de temps sur ce test est considérable.

Enfin, Braco *et al.* [248] ont également considéré uniquement les impulsions de décharge. Pour simplifier ce test, leur protocole consiste en des phases de décharge jusqu'à certains niveaux de SOC définis, suivies de phases de repos. Les valeurs de résistance aux niveaux de SOC sont déterminées à la 10<sup>ème</sup> seconde de chaque phase de décharge. Khalegi *et al.* [256], malgré les essais à différents SOC et courants définissent leur référence à une SOC de 50 %, une décharge de 0,5C et une durée d'impulsion de 10 s.

Tableau 19 : Vue d'ensemble des tests de pulses

Références	Niveaux de SOC (%)	C-rate	Durée d'impulsion	Temps de pause @SOC	Temps de pause après impulsion
Braco <i>et al.</i> [248]	90→10 Δ= 20	-	-	1h	-
Sarasketa-Zabala <i>et al.</i> [184]	90→20 Δ= 10	10C, 4C	17s	2h	5 min
Grolleau <i>et al.</i> [207]	100→0 Δ= 15	C/2 et ?	10s	45 min	45 min
Belt <i>et al.</i> [249]	-	5C	-	-	-
Han <i>et al.</i> [250]	-	2C, 1C	30s / 10s (Dch/Ch)	-	40s
Spagnol <i>et al.</i> [251]	-	9C, 7C, 6C, 3C, 2C	-	-	-
Wang <i>et al.</i> [180]	100→0, Δ= 10	5C, 3.75C	18s-10s	1h	32
Bloom <i>et al.</i> [252]	90→10, Δ= 10	-	-	1h	-
Gering <i>et al.</i> [253]	-	-	-	-	-
Li <i>et al.</i> [254]	80→20 Δ= 20	-	10s	-	10 min
Martinez-Laserna <i>et al.</i> [15]	80-50-20	0.5C, 1C, 1.5C, 2C, 2,5C	10s	-	-
Khalegi <i>et al.</i> [256]	80 - 50 - 20	0.33C, 0.5C, 1C	10s	-	-
Hassini <i>et al.</i> [259]	20 → 90	0.3C, 0.5C, 0.8C, 1C et 1.3C	-	-	-

#### 4.4.3 Test à faible courant

Le Tableau 20 se concentre sur le test à faible courant et montre les différents C-rate employés. On peut observer que toutes les études ne réalisent pas spécifiquement le test d'OCV car il peut prendre beaucoup de temps. Cependant, les deux méthodes peuvent être trouvées. Par exemple, le quasi-OCV est réalisé par Bloom *et al.* [252]. Ils ont utilisé un taux de charge à C/25 alors que Sarasketa-Zabala *et al.* [184] l'ont réalisé à un taux plus élevé à C/5. Les chutes résistives sont alors plus importantes et la précision de cette caractéristique est contestable. Ils justifient ce choix en indiquant que c'est le taux de courant le plus élevé qui fait apparaître les plateaux sur leurs cellules LFP. Li *et al.* et Han *et al.* [250], [254] ont préféré utiliser la méthode GITT. Martinez-Laserna *et al.* [15] ont choisi de déterminer l'OCV à la fois en charge et en décharge. Cette technique leur permet d'effectuer le cycle à des taux plus élevés sans perdre beaucoup de précision sur la caractéristique. En effet, les pertes résistives en charge sont censées compenser celles en décharge en faisant la moyenne des deux courbes obtenues. Dans d'autres RPT, la détermination de l'OCV est obtenue à partir de tests de capacité [207], [255] ou de PPT [207], [250].

Tableau 20 : Synthèse des essais d'OCV

Référence	Protocole	Taux en C
Sarasketa-Zabala <i>et al.</i> [184]	quasi-OCV pendant décharge	C/5
Bloom <i>et al.</i> [252]	quasi-OCV pendant décharge	C/25
Gering <i>et al.</i> [253]	quasi-OCV pendant décharge	C/25
Martinez-Laserna <i>et al.</i> [15]	quasi-OCV pendant charge et décharge	C/5
Hassini <i>et al.</i> [259]	quasi-OCV pendant charge et décharge	C/25

#### 4.4.4 Contenu et séquençage

Si les tests de capacité et de puissance d'impulsion sont effectués dans tous les RPT, de nombreux autres tests sont mis en œuvre dans les protocoles sélectionnés. Il est également pertinent de noter que l'ordre des principales étapes peut différer. Les protocoles sont donc définis en fonction de leur fréquence et de leur durée afin de ne pas interrompre les tests de vieillissement pendant une trop longue période et de ne pas trop impacter la cellule. Dans cette optique, certains auteurs ont préféré définir deux protocoles : un protocole détaillé (detailed cycle - DC) réalisé occasionnellement, et un protocole court (short cycle - SC) réalisé plus fréquemment, par exemple tous les mois de test. Dans cette section, les différentes étapes du RPT sélectionné sont présentées. Le Tableau 21 résume le contenu et la séquence des différents RPT en termes de DC et SC. Leur ordre d'exécution est donné par les numéros qui suivent. A titre d'exemple, « SC-2 » dans la colonne « test de capacité » signifie que la référence correspondante utilise une caractérisation courte qui contient un test de capacité joué en position 2.

Parmi les tests réalisés dans ces protocoles, tous commencent soit par une phase de pré-conditionnement (la cellule effectue quelques cycles complets), soit par le test de capacité. Cependant, comme vu précédemment, ce test de capacité peut être répété plusieurs fois. Certains articles [184], [255] incluent donc la phase de pré-conditionnement dans le test de capacité, ainsi répété plusieurs fois. Il est également intéressant de noter que plusieurs RPT intègrent une EIS à différents niveaux de SOC. Un tel test prend du temps et nécessite un équipement spécifique. Par conséquent, il n'est pas systématiquement retrouvé. Han *et al.* [250] ont combiné leur test HPPC à différents niveaux de SOC, avec le test OCV versus SOC. Selon les auteurs, cette approche est très pertinente pour gagner du temps en RPT. Cependant, elle peut facilement conduire à un biais dans les valeurs OCV obtenues. En effet, la compensation des impulsions doit être parfaitement réalisée, en tenant compte des impacts des taux de charge et des températures internes de la cellule. Enfin, d'autres tests peuvent être ajoutés dans le RPT périodique. Spagnol *et al.* [251] ont réalisé le test de démarrage à froid alors que Wang *et al.* [180] ont préféré réaliser le test d'autodécharge.

On peut également noter qu'il n'existe pas de normes sur la périodicité de ces tests. Certains chercheurs préfèrent un suivi fréquent, comme Li *et al.* [254] qui l'ont effectué chaque semaine. D'autres [15], [250], [255], considèrent plutôt quatre semaines. Cependant, il est pertinent d'observer que la fréquence des tests est liée au test de vieillissement. Grolleau *et al.* [207] ont adapté la fréquence en fonction de la sollicitation. Ils ont choisi de réaliser le RPT sur des cellules soumises à des tests de cyclage deux fois plus fréquemment que sur des cellules soumises à des tests de vieillissement calendaire. De même, Wang *et al.* [180] ont choisi de réaliser le RPT plus fréquemment sur les cellules soumises à des tests de courant élevé que sur celles soumises à des régimes de courant faible.

## Chapitre 4 : Caractérisation du vieillissement durant les campagnes d'essais

Les tests détaillés sont tout à fait pertinents pour suivre les caractéristiques des cellules qui ne nécessitent pas d'observation périodique ou dont la variation dans le temps ou les cycles est faible. Parmi les auteurs examinés, six ont choisi d'ajouter des tests détaillés occasionnels pour caractériser plus précisément la cellule. Ces tests ont entre autres permis de définir les caractéristiques des cellules à des températures différentes des températures nominales, classiquement autour de 25°C [184], [207], [249], [253]. On peut noter que la plupart d'entre eux n'ont retenu que trois températures : une basse (5 ou 10°C), une nominale (autour de 25°C) et une haute (40 ou 45°C). Dans les protocoles RPT détaillés, on trouve généralement les quasi-OCV [15], [252], [253], [254], qui prennent beaucoup de temps, des tests de capacité plus complets ou des tests nécessitant un matériel spécifique, comme l'EIS [15], [184].

**Tableau 21 : Vue d'ensemble du contenu RPT et séquences d'essai**

Référence	Pre-conditionnement	Essais de capacité	Essais de résistance	OCV vs SOC test	EIS	Démarrage à froid	Auto-décharge	Essai de rendement
Braco <i>et al.</i> [248]		SC-1	SC-2	-	-	-	-	-
Sarasketa-Zabala <i>et al.</i> [184]	SC-1 DC-1	SC-2 DC-2/6	SC-4 DC-4	SC-3 DC-3	DC-5	-	-	-
Grolleau <i>et al.</i> [207]	-	SC-1	SC-2	SC-1	-	-	-	-
Belt <i>et al.</i> [249]	-	SC-1 DC-1	SC-2 DC-2	-	-	DC-4	DC-3	DC-5
Han <i>et al.</i> [250]	-	SC-1	SC-2	-	-	-	-	-
Spagnol <i>et al.</i> [251]	-	SC-1	SC-2/4	-	SC-5	SC-3	-	-
Wang <i>et al.</i> [180]	-	SC-1	SC-4		SC-3		SC-2	-
Bloom <i>et al.</i> [252]	-	SC-1	SC-2	DC-1	-	-	-	-
Gering <i>et al.</i> [253]	-	SC-1	SC-2	DC-1	SC-3		DC-2	-
Li <i>et al.</i> [254]	-	SC-1 DC-1	DC-3	DC-2	-	-	-	-
Martinez-Laserna <i>et al.</i> [15]	-	SC-1 DC-1	SC-2 DC-2	DC-3	DC-4	-	-	-
Baure et Dubarry [255]	SC-1	SC-2	SC-2	-	-	-	-	-
Khalegi <i>et al.</i> [256]	DC-1	DC-2	DC-3	-	-	-	-	-
Hassini <i>et al.</i> [259]	-	DC-1	DC-2	DC-3	-	-	-	-

#### 4.4.5 Analyse systémique : durée, informations collectées, caractère invasif

Les RPT utilisés dans les études de vieillissement sélectionnées sont très différents les uns des autres. Si certaines recherches se concentrent sur la comparaison des tests entre eux, il pourrait être également pertinent de comparer les protocoles dans leur ensemble. En effet, le RPT doit être optimisé pour obtenir des informations précises sur les cellules, tout en interrompant le moins possible les tests de vieillissement et ayant une influence limitée au vieillissement [260]. Pour les définir, des compromis ont été faits par les auteurs afin d'obtenir des caractérisations suffisamment précises en un minimum de temps. Il est également essentiel de préciser que le niveau de précision souhaité est étroitement lié à l'application considérée. Par exemple, l'estimateur SOC proposé par Li *et al.* [254] nécessite un suivi régulier et précis de l'évolution de la capacité. La précision sur le PPT n'est pas essentielle, et ce test est légitimement simplifié. Cependant, il est intéressant de comparer les différents RPT en termes de temps qu'ils nécessitent, en termes d'influence qu'ils ont sur le vieillissement et en termes de pertinence des chiffres obtenus.

Pour la quantifier, il a été décidé d'attribuer un score à ces protocoles pour les comparer. Ce score évalue la façon dont sont obtenues les trois caractéristiques principales de la cellule : sa capacité, sa résistance interne et sa courbe OCV. Chacun de ces tests est noté sur 1. Des points sont également ajoutés à ce score si des tests supplémentaires ont été effectués, par exemple EIS, test de démarrage à froid, etc. Pour le test de capacité, le score obtenu tient compte du nombre de répétitions du test, de la vitesse à laquelle la décharge est effectuée et de la manière dont la cellule est complètement chargée. Pour le test de puissance, le score tient compte du nombre de SOC étudiés et du temps de repos à chaque niveau, du nombre d'impulsions et du temps de repos entre chaque impulsion. Enfin, le score OCV est évalué en fonction du taux de charge utilisé. Si la méthode GITT est utilisée, le score prend en compte le nombre de SOC étudiés et les temps de relaxation imposés à chaque niveau. Ces scores sont donc une image de la complexité du RPT mais sont également liés à la quantité de données collectées. Ils sont toutefois empiriques mais permettent une comparaison des RPT entre eux sur la base de critères quantitatifs. La Figure 63 montre les RPT classés en fonction de leur durée et du score qu'ils ont obtenu.

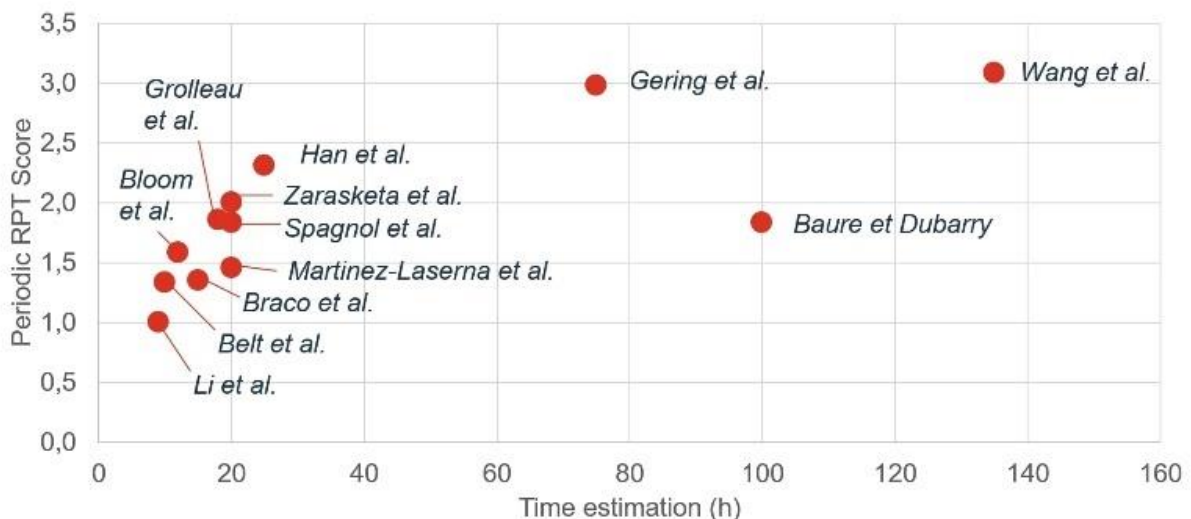


Figure 63 : Scores des RPT en fonction de la durée de la procédure

Rationnellement, on peut observer que les RPT les mieux notés nécessitent le plus de temps. Il est intéressant de noter que le RPT utilisé par Baure et Dubarry [255] ne présente pas un compromis score/temps intéressant par rapport aux autres RPT et aux critères retenus. En effet, ces derniers ne

réalisent que trois cycles de capacité, dont un cycle de charge-décharge à C/35. Ils n'évaluent pas la valeur de la résistance interne avec un test dédié.

Or la plupart des tests périodiques durent entre 10 et 20 heures. Ainsi, trois RPT peuvent être distingués en fonction du temps qu'ils consomment. Cependant, ces protocoles sont répétés à une fréquence plus faible que les autres. Il est donc intéressant de représenter ces mêmes scores en considérant à la fois la durée qu'ils nécessitent, mais aussi la fréquence à laquelle ils sont réalisés. Il a donc été calculé pour ces protocoles la proportion du temps de l'épreuve de vieillissement consacrée à cette RPT. Cette fois, le score a été réévalué en considérant la RPT réalisée occasionnellement (généralement au début et à la fin des tests). Les résultats sont présentés dans la Figure 64.

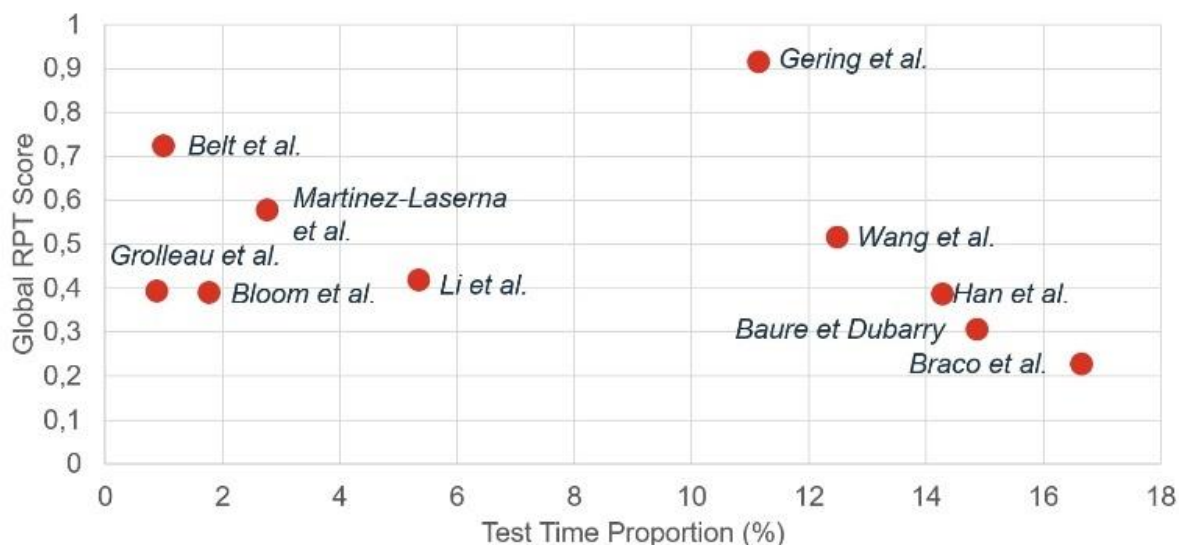


Figure 64 : Réévaluation des scores en fonction du ratio du temps de test de vieillissement consacré à la caractérisation des cellules

On peut observer que certains RPT représentent plus de 10% des tests de vieillissement. Ceci est considérable, car l'impact des RPT sur le vieillissement cellulaire ne doit pas être négligé. Bien que le RPT de Braco *et al.* soit relativement court, il est répété si fréquemment qu'il représente le RPT avec le pire rapport entre la durée du RPT et la durée du test de vieillissement. Wang *et al.*, Baure et Dubarry et Gering *et al.* ont des RPT très longs qu'ils répètent tous les mois. Sarasketa-Zabala *et al.* et Spagnol *et al.* n'ont pas pu être inclus dans la Figure 64 car ils ne précisent pas la fréquence à laquelle ils effectuent ces RPT.

Concernant la Figure 63 et la Figure 64, quatre protocoles peuvent être distingués. Gering *et al.* et Wang *et al.* ont les scores les plus élevés. Belt *et al.* présente le meilleur score de compromis / proportion de temps dédié au RPT, tandis que Han *et al.* ont le meilleur score de ratio / temps passé sur le RPT.

Il est donc pertinent de comparer ces quatre RPT selon les critères suivants : score de RPT périodique, score de RPT global (incluant le RPT détaillé), temps de RPT périodique, proportion globale de temps dédié au RPT, matériel nécessaire et impact du RPT sur le vieillissement cellulaire. La Figure 65 compare les quatre derniers essais comparatifs randomisés en fonction de ces indicateurs. Dans cette figure, les indicateurs ont été normalisés par rapport au maximum atteint par le RPT.

Logiquement, Belt *et al.* et Wang *et al.* atteignent le maximum pour le score et la proportion de temps. Cependant, ils nécessitent plus d'équipement que les autres protocoles pour réaliser les tests de EIS et à basse température. On peut également noter qu'ils ont un impact plus important sur les cellules que



les deux autres RPT. En effet, les tests à  $-30^{\circ}\text{C}$  et les taux élevés utilisés causent plus de dégradations aux cellules que les tests fréquents mais à faible taux réalisés par Han *et al.* ou le L-HPPC réalisé par Belt *et al.* afin de ne pas endommager les cellules. Enfin, la raison pour laquelle le RPT obtenu par Han *et al.* [11] représente un ratio élevé de temps d'essai est que les régimes de décharge utilisés sont assez faibles. L'impact sur le vieillissement est donc minimisé par rapport au test de vieillissement réalisé.

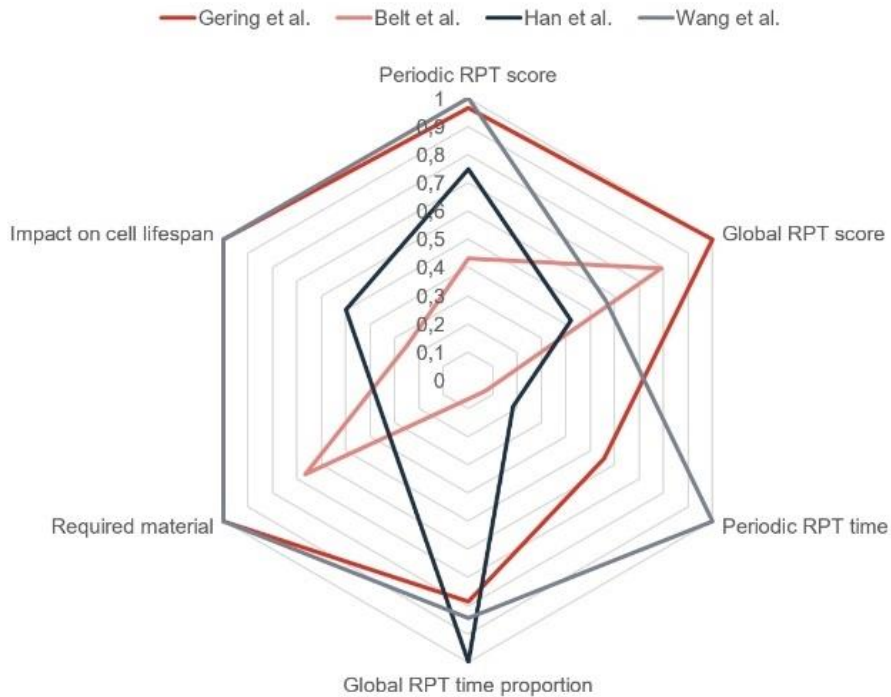


Figure 65 : Forces et faiblesses de quatre RPT spécifiques

#### 4.4.6 Vers des méthodes plus rapides et moins invasives

Une étude de cas a été réalisée dans cette section sur la base de plusieurs campagnes d'essais de vieillissement. Elles ont été le support de comparaisons et de discussions sur les différences rencontrées dans la définition des procédures RPT dans l'objectif de proposer un RPT adapté pour notre étude. Parmi les différentes possibilités de test, la définition d'un RPT le mieux adapté semble être un compromis qui doit prendre en compte l'objectif de l'étude et sera également limité par le matériel, l'influence du RPT sur le vieillissement et le temps. Cependant, en fonction de l'application et des cellules considérées, ces inconvénients peuvent être réduits à l'aide d'un plan de test intelligent. Par exemple, le fait de diviser la procédure en deux parties, l'une courte et l'autre détaillée, peut réduire ses impacts en termes de temps et de vieillissement indésirable.

De plus, la comparaison des différents paramètres de test a mis en évidence certaines zones d'ombre. Par exemple, le choix de l'ordre des étapes ou le temps de repos entre les étapes sont rarement expliqués même si on peut imaginer qu'ils ont une influence non négligeable sur les paramètres identifiés et l'influence des RPT sur le vieillissement des cellules. Des investigations plus approfondies sont nécessaires pour évaluer ces paramètres en détail et créer un cadre commun de test en fonction de l'application ou des cellules considérées.

Pour finir, comme on peut le voir dans les différents tableaux présentés dans cette section, les procédures de RPT utilisées dans la littérature sont peu documentées. De nombreux paramètres sont manquants, les équipements utilisés sont rarement mentionnés et les méthodes de calcul peu

détaillées. En réponse, la section suivante présente le RPT retenu dans le cadre des essais développées en chapitre 3.

#### 4.5 Procédure de caractérisation retenue pour les campagnes d'essais

La caractérisation du vieillissement dans le cadre de ces travaux a été réalisée à l'aide d'une unique procédure. Elle est identique dans tous les essais décrits en chapitre 3. Elle se compose d'un test de capacité, suivi d'un test à faible courant puis d'un test HPPC. Ces derniers sont utilisés dans la majorité des RPT de la littérature pour suivre le vieillissement durant les essais. La procédure se termine par un test d'autonomie, basé sur le cycle de conduite WLTC, rarement utilisé à cet effet.

Chacun des trois premiers tests a été conçu en accord avec la littérature et les procédures les plus utilisées et précises ont été retenues (décrites en détail dans les sections suivantes). L'objectif était d'obtenir une procédure relativement bien détaillée et complète avec pour perspective de la réduire dans un second temps grâce à l'analyse des résultats d'essais. Pour compenser la durée et l'invasivité de la procédure, celle-ci est considérée comme partie intégrante du vieillissement, en particulier le test d'autonomie. La procédure de caractérisation est, au sein de notre étude de vieillissement, assimilée aux trajets longue distance (>80 km) des scénarios A et B conçus au chapitre 3.

Le Tableau 22 présente une synthèse de la procédure de caractérisation complète avec ces quatre phases : test de capacité, test à faible courant, test de résistance interne et test d'autonomie. Les points clés et la durée estimative par phase sont précisés. La chronologie de la procédure en Figure 66. L'intégralité de la procédure est réalisée dans une enceinte thermique avec convection forcée à 25°C à l'aide du matériel décrit en chapitre 3. Les conditions de la procédure de caractérisation respectent les plages d'utilisations des cellules Panasonic B et LG MJ1 définies par leur fabricant respectif, en particulier les plages de tension, de courant et de température sont strictement respectées.

Il est important de souligner que la procédure de caractérisation complète dure 116,5 h soit presque 5 jours. Elle comprend 6 phases de charge et décharge dont 5 avec un DOD supérieur ou égal à 95%. Celle-ci ne représente pas uniquement une durée d'essai importante mais peut également exercer une influence sur le vieillissement.

**Tableau 22 : Procédure de caractérisation complète**

N°	Procédure	Description	Durée (h) <sup>34</sup>
1	Test de capacité (3 itérations)	Charge CC-CV : C/2 – 4,2V (arrêt C/25) Décharge CC : C/5 – 4,2V (arrêt 2,5V) 3 <sup>ème</sup> cycle utilisé pour déterminer la capacité de décharge pour le calcul du SOC	30
2	Test à courant faible	Charge CC : C/25 – 4,2V (pas de phase CV) Décharge CC : C/25 – 2,5V (pas de phase CV)	51
3	Test de résistance interne (HPPC)	@ 80-50-20% SOC Pulses de décharge/charge symétriques (dans l'ordre) : C/5, C/2, 1C Dernier pulse (décharge uniquement) : 1,5C/2C (PANAB/LMJ1) 30 min de pause après avoir atteint chaque niveau de SOC 10s d'impulsion et 5min de repos après chaque pulse	11,5
4	Test d'autonomie (WLTP)	WLTC joué en boucle, de 95% SOC jusqu'à une tension de coupure de 2,5V 30min de pause après chaque cycle	16 - 24
Durée totale			116,5 (4j21h)

<sup>34</sup> Durées moyennes constatées lors des essais avec un SOH des cellules de 100%.

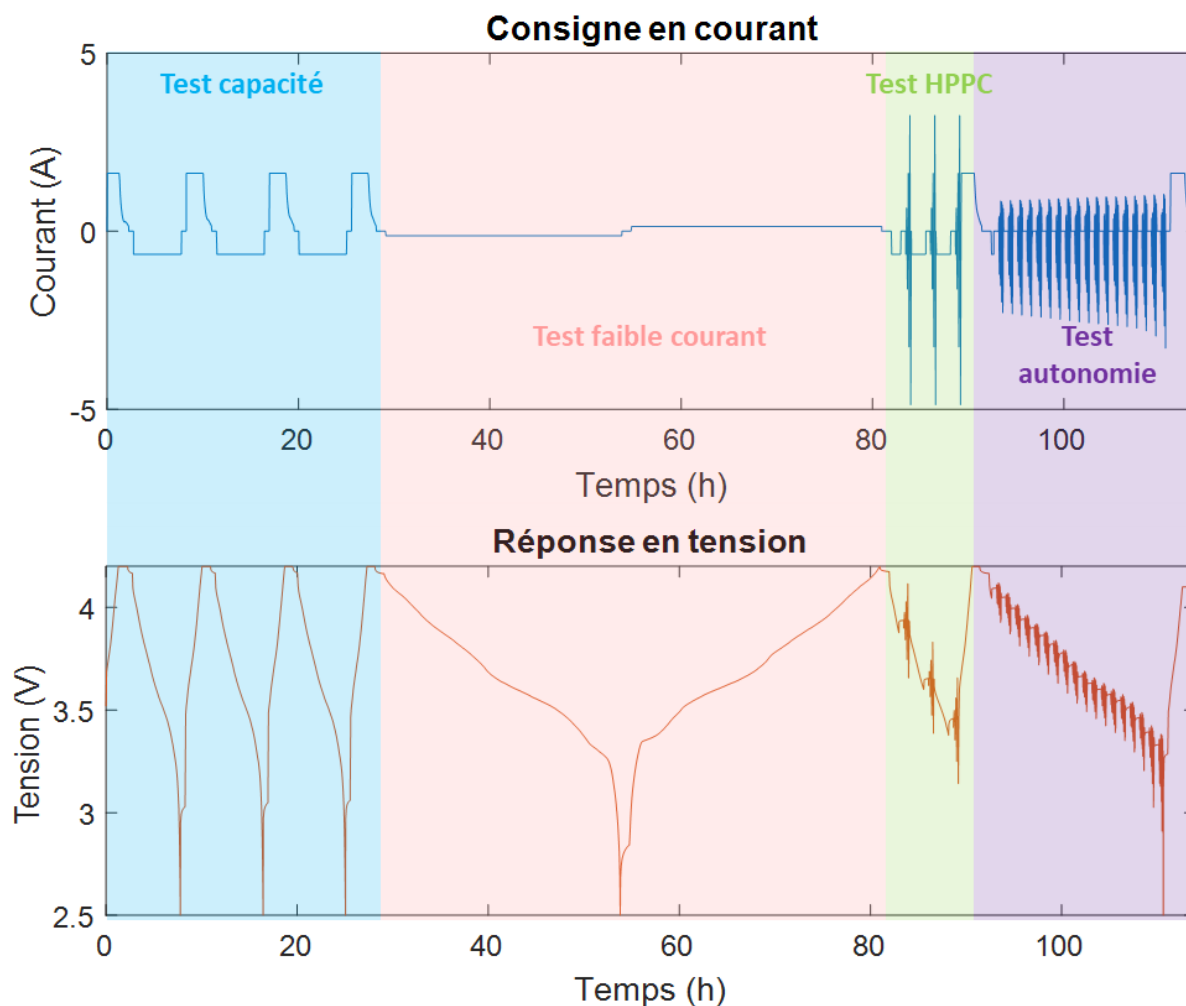


Figure 66 : Procédure de caractérisation retenue

#### 4.5.1 C-rate considérés

Pour la suite de cette section, les C-rate exprimés sont relatif à la capacité minimale définie sur la fiche technique fournie par les fabricants, soient 3250 mAh pour la référence Panasonic B et 3400 mAh pour la référence LG MJ1. Le Tableau 23 présente les correspondances entre les C-rate utilisés et les courants en ampère. Les valeurs indiquées « hors spécifications » ne sont pas autorisées par le fabricant de la cellule.

Tableau 23 : Correspondance entre C-rate et courant en ampère considérés

C-rate	Panasonic B (A)	LG MJ1 (A)
C/25 Courant de coupure en phase CV	0,130	0,136
C/5	0,650	0,680
C/2	1,625	1,700
1C Capacité nominale (minimum)	3,250	3,400
1,5C	4,875	5,100
2C	Hors spécifications	6,800
2,5C	Hors spécifications	8,500
2,94C	Hors spécifications	10,000

#### 4.5.2 Charge et décharge en conditions standards

Avant de décrire les différents tests constituant la procédure de caractérisation, des conditions standards de charge et décharge sont définies. Elles constituent la base du test de capacité et sert de référence pour construire la procédure au complet. Ce standard est très proche des conditions de test dans lesquelles est définie la capacité sur la fiche technique des cellules étudiées. Il reprend en partie la norme IEC 61960 qui normalise la capacité minimale indiquée sur la fiche technique.

La charge standard est de type CC-CV avec un courant constant de C/2 jusqu'à 4,2 V et un courant de coupure en phase de CV de C/25. La décharge est de type CC avec un courant constant de C/5 et une tension de coupure de 2,5 V. Le choix du courant de décharge peut interpellé dû à sa valeur plus faible que le taux de charge. Cette valeur est inspirée par les normes IEC 61960 et IEC 62620 qui proposent une valeur de C/5 pour des applications portables et industrielles, les normes IEC 62660-1 et ISO 12405-2 proposent C/3 pour des applications véhicule électrique et les normes IEC 62660-1 et ISO 12405-1 proposent 1C pour des applications véhicule hybride [261]. Dans notre cas, la valeur de C/5 a été retenue car les essais sont réalisés à l'échelle de la cellule et que celle-ci sont usuellement comparées à l'aide de la capacité à C/5. Ce courant permet également une influence moindre de la résistance interne, qui s'accroît avec le vieillissement, sur le comportement thermique de la cellule.

Les charge et décharge sont définies à 25°C. Cette température est actuellement la plus utilisée dans les normes et la littérature récentes [262]. Le Tableau 24 synthétise les conditions de test décrites précédemment. Ces conditions standards diffèrent des fiches techniques des cellules uniquement sur les courants de fin de charge : C/50 pour la Panasonic B et C/68 pour le LG MJ1.

**Tableau 24 : Conditions de test standards en charge et en décharge**

	<b>Charge standard</b>	<b>Décharge standard</b>
Type	CC-CV	CC
Courant	C/2	C/5
Tension de coupure	4,2V	2,5V
Courant de coupure	C/25	aucun
Température	25 °C	25 °C

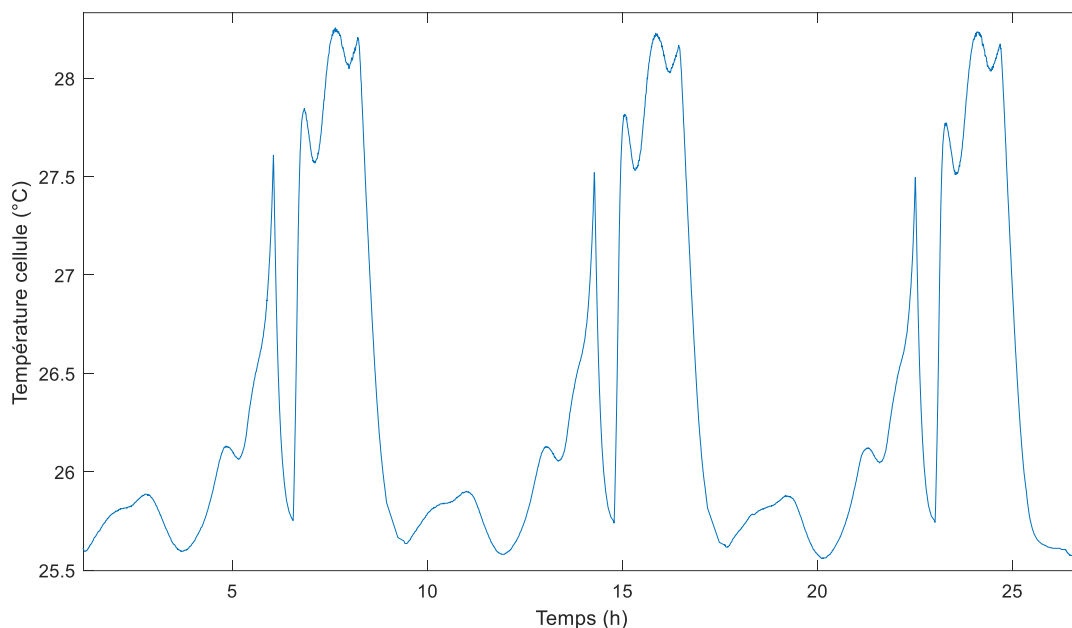
#### 4.5.3 Test de capacité

Le test de capacité est défini en accord avec les conditions standards décrites à la section précédente. L'objectif principal de ce test est de suivre l'évolution de la capacité nominale des cellules au cours des essais et du vieillissement. Il permet également de suivre l'évolution des courbes de tension, le comportement thermique des cellules ou encore le rendement du cycle.

La procédure se compose de trois cycles de charge-décharge successifs entrecoupés de 30 min de pause. Cela permet aux cellules de se relaxer, la tension se stabilise alors à la quasi-OCV et la température de surface revient à la température ambiante de l'enceinte thermique. La fiche technique de la cellule LG MJ1 recommande également un temps de pause minimum entre charge et décharge de 20 min.

La Figure 67 montre l'évolution de la température de la cellule Panasonic (SOH 100%) lors d'un test de capacité. Le temps de pause permet un retour de la température au niveau initial après chaque charge et décharge. Il est à noter que les courants utilisés permettent une faible élévation en température inférieure à 3°C. On remarque également que les débuts et fins de charge et décharge sont les plus exothermiques avec une nette démarcation pour la fin de décharge.

Lors de la procédure, la décharge du troisième test de capacité est utilisée pour déterminer la valeur de la capacité. Cette dernière permet par la suite de calculer l'état de charge de la cellule par comptage de Coulombs pour les tests de résistance interne et d'autonomie.



**Figure 67 : Evolution de la température cellule lors d'un test de capacité. Température mesurée en surface sur une cellule LG MJ1.**

#### 4.5.4 Test à faible courant

Le test à faible courant est comparable au test de capacité décrit précédemment. Il débute par une décharge à C/25 suivi d'une charge à C/25, séparées par une pause de 1h. Au préalable, la cellule est rechargée selon les conditions standards. La décharge et la charge sont réalisées à courant constant mais ne sont pas suivies d'une phase de CV, le courant définit pour la phase CV étant ici égal au courant de la phase CC. Ce test sera principalement exploité afin de réaliser une analyse de capacité incrémentale permettant notamment d'établir et de quantifier les modes de dégradations en jeu durant le vieillissement. La faible valeur de courant utilisée permet de réduire très fortement l'influence de la résistance interne sur la capacité. Les courbes de charge et de décharge peuvent être moyennées pour obtenir une approximation de la courbe d'OCV de la cellule [263].

#### 4.5.5 Test de résistance interne

Le test de résistance interne consiste en une série de pulses de courant en charge et en décharge à plusieurs niveaux de SOC. Il a pour objectif de caractériser les performances en puissance de la cellule et d'établir leurs suivi durant le vieillissement comme indicateur d'état de santé.

La cellule est préalablement chargée puis le test est réalisé en décharge, le tout selon les conditions standards. Une série de 4 pulses est réalisée à 80%, 50% et 20% de SOC. Les pulses sont symétriques et dans l'ordre suivant pour les deux références de cellule : C/5, C/2 et 1C. Un quatrième pulse uniquement en décharge complète la série, il a une valeur de 1,5C pour la cellule Panasonic et de 2C pour la cellule LG MJ1. Les pulses sont d'abord réalisés en décharge puis en recharge permettant de maintenir un SOC relativement constant dans le cas des pulses symétriques. Une série de pulses est systématiquement précédée d'un temps de pause de 30 min et chaque pulse est ensuite espacée de 5 min. La durée d'un pulse est de 10 s. L'ensemble des paramètres de test sont synthétisés en Tableau 25.

Il est à noter que le dernier pulse non symétrique a pour effet d'abaisser le SOC lors du test. Le décalage est d'autant plus important en fin de procédure car la série de pulses est jouée trois fois. Cette erreur a été détectée après le lancement de la campagne d'essais au sein de l'institut FEMTO-ST. Elle a été corrigée pour l'ensemble des tests réalisées au Batterietechnikum mais est restée en l'état pour ceux réalisés à l'institut FEMTO-ST. La correction apporte un pulse supplémentaire de 1 A en recharge après le dernier pulse non symétrique afin de le compenser. La durée de ce dernier est calculée telle que la quantité d'ampère-heure déchargée au pulse précédent soit compensée, soit 15 s pour la cellule Panasonic B et 20 s pour la cellule LG MJ1.

**Tableau 25 : Paramètres utilisés pour le test de résistance interne**

Paramètre	Valeur
Etats de charge investigués	80%, 50%, 20%
Pulses en décharge (Panasonic B)	C/5 – C/2 – 1C – 1,5C
Pulses en décharge (LG MJ1)	C/5 – C/2 – 1C – 2C
Pulses en charge	C/5 – C/2 – 1C – (1C durant 15 ou 20 sec)
Repos avant pulses	30 min
Pause entre chaque pulse	5 min
Durée pulse	10 sec

Remarques :

- Un pulse de charge à un SOC élevé (>90%) peut conduire à un dépassement de la tension maximale de la cellule d'autant plus que le courant est élevé. Il en est de même pour un pulse de décharge à un SOC faible. Le choix des courants et des SOC doit considérer cet aspect. En cas de doute, les pulses peuvent être programmés sous la forme d'une charge/décharge en CC-CV, ainsi si la tension minimale ou maximale est atteinte, la tension sature et la procédure ne déclenche aucun seuil de sécurité sur le banc d'essais.
- Les différents temps de relaxation ayant lieu au cours de la procédure peuvent être utilisés comme autant de point pour construire la courbe d'OCV de la cellule. On peut ainsi combiner intelligemment deux tests différents (voir technique GITT présentée en section 4.2.2).

#### 4.5.6 Test d'autonomie

Un cycle de conduite WLTC de classe 3 (détaillé en chapitre 2) est utilisé ici afin d'estimer à l'échelle d'une cellule l'autonomie équivalente de la batterie dans le véhicule considéré. Ce test reprend les modèles des véhicules Renault ZOE et Tesla Model S décrits en chapitre 3 afin de calculer le profil de puissance équivalent à l'échelle d'une seule cellule. Les correspondances cellule-véhicule établies par les scénarios A et B du chapitre 3 sont conservées. Pour rappel, la cellule Panasonic B est associée au véhicule Tesla Model S et la cellule LG MJ1 au véhicule Renault ZOE. Le profil de puissance résultant aux bornes de la batterie du véhicule Tesla Model S est donné pour exemple en Figure 68.

Le test d'autonomie est réalisé en exécutant en boucle les profils de puissance définies pour chaque cellule jusqu'à atteindre une décharge complète caractérisée ici par l'atteinte d'une tension de 2,5 V. Avant le début du test les cellules sont rechargées selon la procédure standard puis déchargées à 95 % de SOC par comptage de Coulomb. Chaque cycle, d'une durée de 30 min, sont précédés par une pause de 30 min.

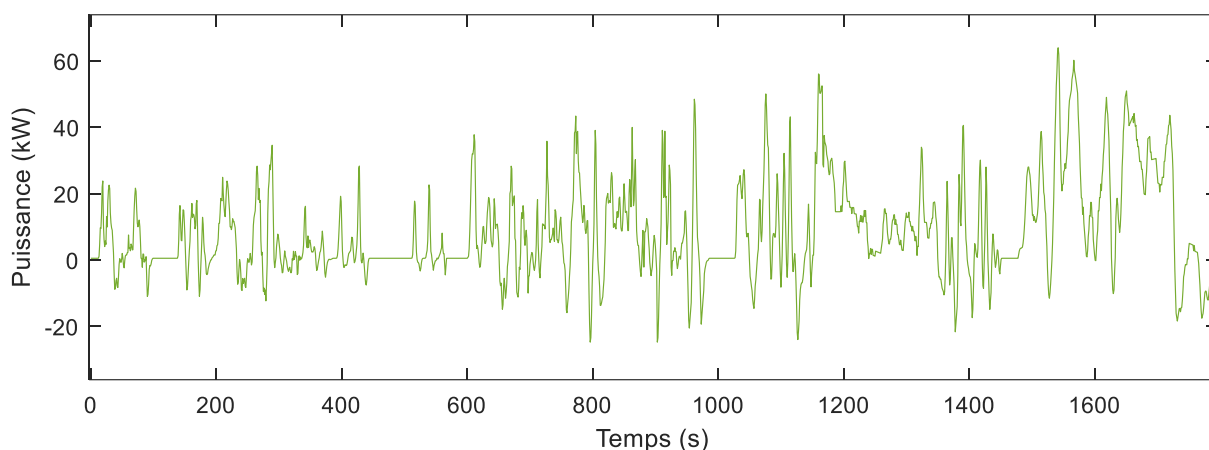


Figure 68 : Profil de puissance batterie résultant du cycle WLTC classe 3 (Tesla Model S)

Le Tableau 26 présente les caractéristiques des cycles WLTP tels que déterminés dans ce test d'autonomie. Les valeurs présentées sont des valeurs théoriques déterminées à l'aide du modèle et des paramètres des véhicules présentés en chapitre 3. Une batterie neuve est considérée. Aucune valeur officielle d'autonomie WLTP n'a été communiqué par les constructeurs pour ces deux véhicules commercialisés en 2017. Les calculs réalisés sont uniquement basés sur des flux énergétiques et ne considèrent pas toutes les spécificités d'un véhicule réel.

Tableau 26 : Caractéristiques des cycles WLTP considérés pour le test d'autonomie en fonction des véhicules

	Tesla Model S 90D	Renault ZOE Q90
Energie consommée par cycle	4,11 kWh	3,21 kWh
Energie batterie utilisable	82 kWh	41 kWh
Nombre de cycle jusqu'à décharge complète	21,24	13,19
Autonomie estimée (WLTP)	464 km	297 km

#### 4.5.7 Données complémentaires

Cette section complète la procédure de test décrite en section 4.5 notamment les temps de pause et l'enchaînement des différents tests.

La procédure est systématiquement exécutée à 25 °C en enceinte thermique avec convection forcée. Un temps de repos minimum de 2 h à 25 °C est respecté avant et après chaque RPT afin de relaxer les cellules et d'homogénéiser les températures ambiantes et au cœur des cellules.

Au sein même du RPT, chaque test est suivi d'une charge à 100 % selon les conditions standards et un repos de 1 h est appliqué. Au sein même d'un test, une pause de 30 min est systématiquement respectée entre une charge et une décharge à l'exception du test à faible courant où une pause de 1 h est appliquée.

## 4.6 Conclusion du chapitre

Le chapitre 4 a introduit le besoin de RPT réguliers pour caractériser le vieillissement au cours des campagnes d'essais accélérés. Les tests de capacité, de résistance et d'OCV sont les plus utilisés dans la littérature et permettent à l'aide du même matériel utilisé pour le vieillissement de suivre le vieillissement au cours des campagnes. Une description de ces tests et des principales grandeurs




mesurées grâce à eux ont ensuite été données. Néanmoins il est apparu que les conditions d'exécution et le contenu d'un RPT sont très variables d'une étude à une autre.


Face à ce constat, une revue de littérature a été dressée à la fois dans le domaine réglementaire et normatif mais aussi scientifique. Dans ce dernier, plus d'une dizaine de travaux ont été sélectionnés et comparés pour leur RPT utilisés. Ceux-ci ont permis de détailler les différentes stratégies utilisées par chacun et d'analyser pour la première fois le RPT dans son ensemble d'un point de vue systématique incluant les durées, les informations récoltées, l'impact sur le vieillissement et le matériel nécessaire.

Sur la base de ce travail, la procédure utilisée sur nos tests de vieillissement accéléré a pu être définie. Elle contient les trois principaux tests utilisés dans la littérature et contient un quatrième test d'autonomie sur la base d'un cycle WLTC. Malgré une durée de 5 jours, le RPT a été conçu pour contribuer au vieillissement des scénarios de première vie définis en chapitre 3. Il permet ainsi de mettre à profit le RPT pour accélérer les essais et réduire leur durée et l'impact relatif de la procédure. Cette double fonction a également permis de « surdimensionner » la procédure dans l'objectif de la réduire par la suite. Cette analyse sera menée en chapitre 5.

## Chapitre 5

# Présentation et analyse des résultats expérimentaux

 Temps de lecture : 67 min (37 pages)

 En une phrase : Ce chapitre présente les résultats obtenus lors des campagnes de vieillissement accéléré et en fait l'analyse au regard des problématiques identifiées en chapitre 1.

### Plan succinct du chapitre

5.1	Introduction du chapitre .....	112
5.2	Éléments préliminaires.....	112
5.3	Vieillissement .....	116
5.4	Caractérisation .....	139
5.5	Conclusion du chapitre.....	146

### Résumé du chapitre

Dans les chapitres précédents, l'accélération et la caractérisation du vieillissement ont été deux axes explorés afin de réduire la durée des essais tout en conservant une bonne fidélité des dégradations. Le premier axe a fait l'objet d'une nouvelle approche de vieillissement accéléré tandis que le second a proposé une intégration de la caractérisation comme partie intégrante du vieillissement. Ils ont abouti à la réalisation de 4 campagnes d'essais qui sont analysées en détails dans ce chapitre. Les résultats affichent un vieillissement majoritairement calendaire sur les deux scénarios de première vie automobile conçus. La vitesse de dégradation obtenue avec la méthodologie d'accélération est plus lente que prévue (x1,6 au lieu de 4) mais l'utilisation d'une température de 40 °C conserve la nature du vieillissement en capacité et résistance. Le cyclage thermique induit par la méthodologie d'accélération à un impact non-négligeable sur le vieillissement mais sa contribution a pu être supprimée par le calcul est une prédiction de la capacité sur 10 ans des scénarios a pu être établie. Concernant la procédure de caractérisation son impact sur le vieillissement est discuté mais n'a ici aucun caractère invasif sur le test de première vie car faisant partie intégrante dès la conception des scénarios de vieillissement. En revanche plusieurs solutions de réduction sont identifiées pour minimiser l'impact de la caractérisation dans le cas où elle ne serait pas intégrée au vieillissement. Ces analyses permettent d'élaborer des perspectives sur l'accélération des essais autant du point de vue du vieillissement des batteries que celui des procédures de caractérisation.

## 5.1 Introduction du chapitre

Les chapitres précédents ont permis de développer les deux axes de travail de la thèse et de poser les matériels et méthodes nécessaires à la réalisation des campagnes d'essais. Les chapitres 2 et 3 ont d'abord présentés une nouvelle approche ayant pour but d'accélérer les campagnes d'essais tout en conservant la fidélité des dégradations dans le cadre d'une application de première vie automobile. Le chapitre 4 a ensuite posé un regard critique sur les procédures de caractérisation du vieillissement et leur caractère invasif avant d'introduire celle utilisée dans ce travail. La procédure est en particulier intégrée aux scénarios de première vie imaginés en chapitre 3 et contribue à ce titre au vieillissement en plus de le mesurer.

Ces deux axes de travail ont abouti à la réalisation de 4 campagnes d'essais sur une durée cumulée de 16 mois au sein de deux laboratoires. La présentation et l'analyse des résultats font l'objet de ce chapitre. Il débute par les éléments préliminaires indispensables au développement de ce chapitre puis se décompose en deux grandes parties. La première fait l'analyse du vieillissement au cours des 4 campagnes d'essais accélérés afin de valider la nouvelle approche proposée et de vérifier ses hypothèses de conception. La seconde se focalise ensuite sur la procédure de caractérisation utilisée afin d'en réduire la durée et l'impact sur le vieillissement. Les résultats présentés permettront de conclure sur les apports de chacun des axes de travail développés dans cette thèse.

## 5.2 Eléments préliminaires

### 5.2.1 Pré-conditionnement et sélection des cellules

Un test de sélection des cellules, aussi appelé test de pré-conditionnement ou test de rodage selon les auteurs, est conseillé avant de débiter une campagne d'essais [209], [261]. Il doit permettre de vérifier que la capacité des cellules est stable, car au cours des premiers cycles d'une cellule, sa capacité peut augmenter ou la performance de la cellule peut se détériorer rapidement en raison d'un défaut de production. En particulier, il permet de vérifier que les couches de SEI soient bien formées [264].

Aucune sélection des cellules n'a été réalisée avant le début de nos campagnes d'essais néanmoins le premier RPT effectué avant chaque campagne peut nous renseigner sur leurs performances. En l'occurrence le test de capacité du RPT contient trois cycles de charge-décharge à C/5. L'évolution des capacités en décharge est ici analysée au cours des trois cycles. La Figure 69 donne un exemple d'évolution de la capacité des cellules sur les trois premiers cycles. La tendance observée est identique pour l'ensemble des cellules testées à savoir une évolution linéaire décroissante pour les cellules Panasonic et un gain en capacité au cycle n°2 pour les cellules LG.

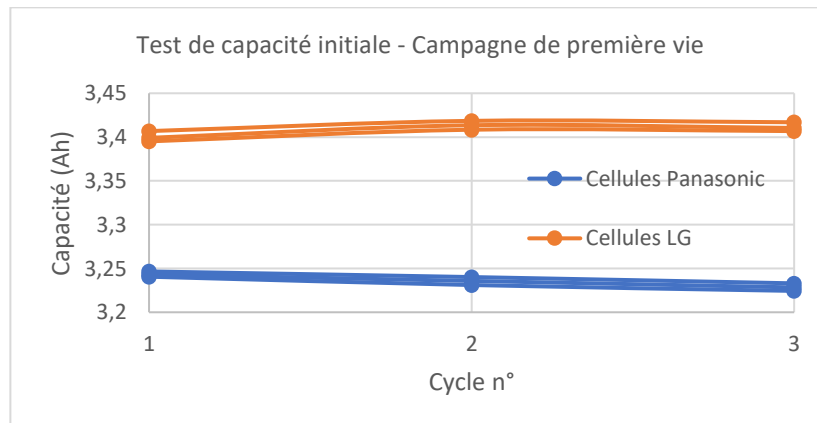
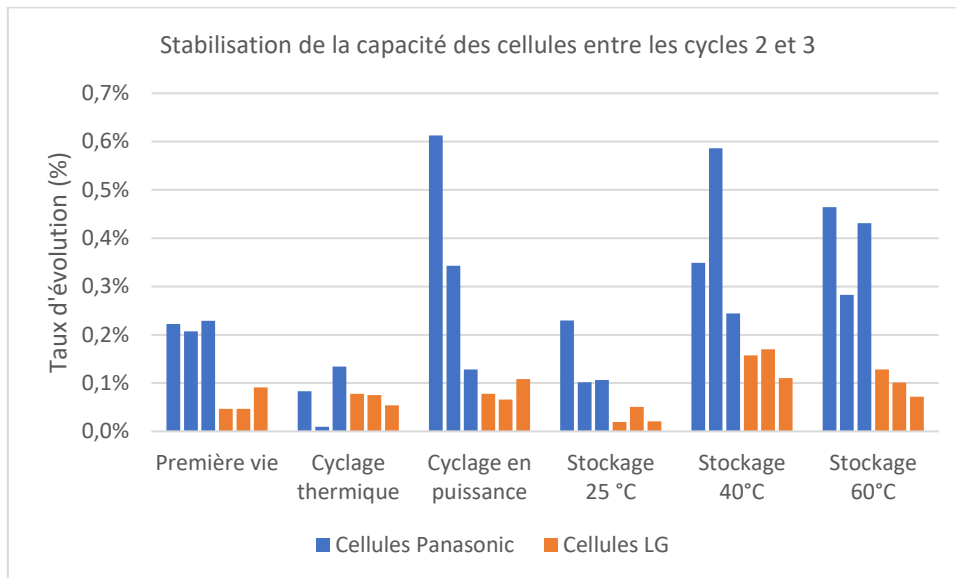


Figure 69 : Test de capacité initial pour la campagne d'essais de première vie. Les trois cycles du test sont représentés pour les 6 cellules testées.

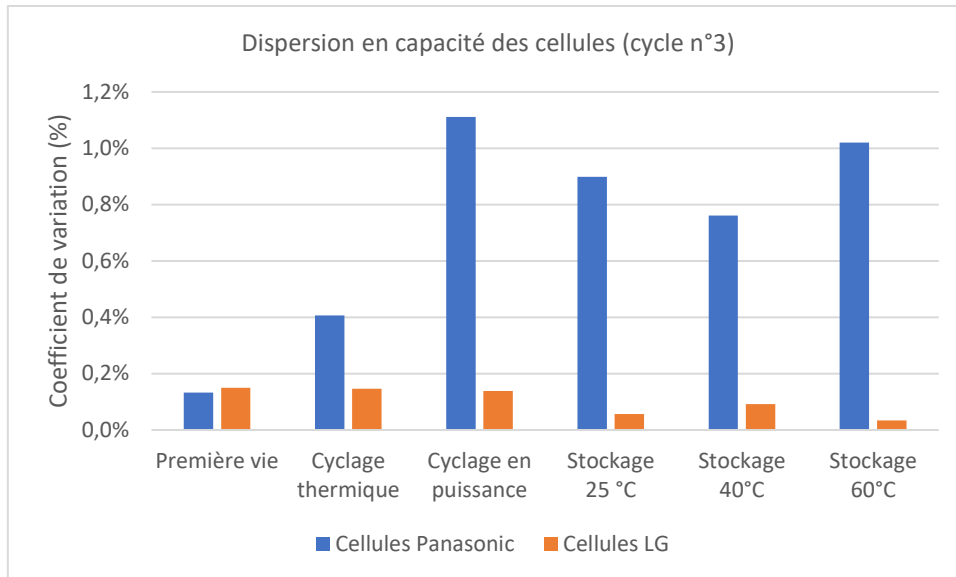
Par la suite, l'ensemble des cellules est analysé selon deux grandeurs. Une première mesure compare la capacité du dernier cycle par-rapport à celui qui précède pour quantifier la stabilisation de la capacité (taux d'évolution). Une seconde mesure quantifie la dispersion des capacités au sein de chaque lot de cellules testées (coefficient de variation). Le Tableau 27 donne un exemple d'application pour les trois cellules Panasonic de la campagne d'essais de première vie. La Figure 70 présente le taux d'évolution de la capacité entre les cycles 2 et 3 du test de capacité pour toutes les cellules testées et la Figure 71 le coefficient de variation de chaque lot de cellules testées.

**Tableau 27 : Résultats du test de capacité initial. Campagne de première vie, cellules Panasonic.**

Panasonic B	Capacité en décharge (Ah)			Différence (3 comp. à 2)
	Cycle 1	Cycle 2	Cycle 3	
Cellule 1	3,2466	3,2402	3,233	0,22%
Cellule 2	3,2406	3,2311	3,2244	0,21%
Cellule 3	3,2432	3,2358	3,2284	0,23%
Différence	0,09%	0,14%	0,13%	

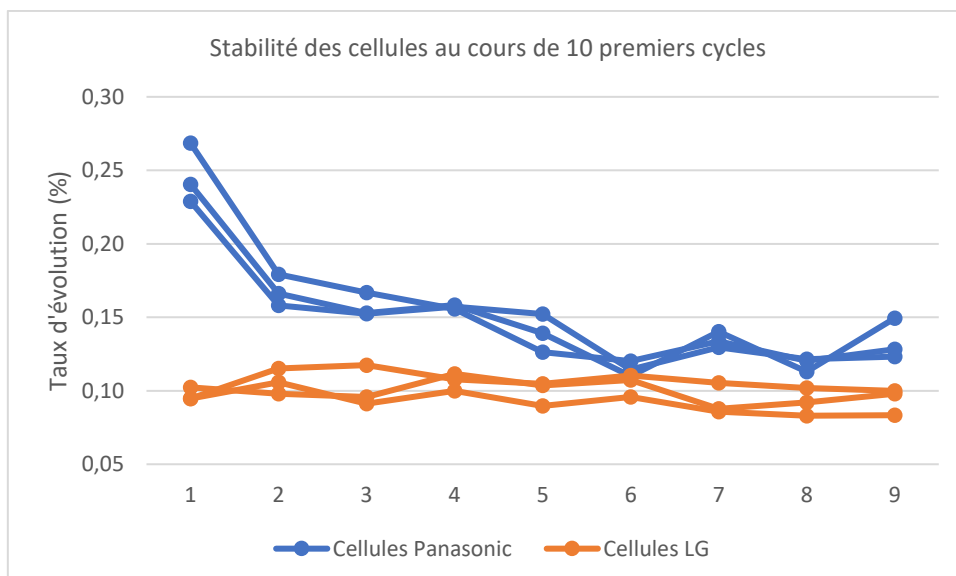


**Figure 70 : Taux d'évolution de la capacité entre les cycles 2 et 3 du test de capacité initial. Toutes les cellules testées sont représentées soit trois cellules Panasonic et trois cellules LG pour chaque campagne d'essais.**



**Figure 71 : Coefficient de variation en capacité des lots de trois cellules testées sur chaque campagne d'essais. Valeurs obtenues à partir du troisième cycle du test de capacité initial.**

Pour la mesure de stabilité des cellules, on relève un taux d'évolution moyen de 0,17 % avec une stabilité plus marquée pour les cellules LG (valeur moyenne de 0,08% contre 0,26 % pour les Panasonic) et un maximum à 0,61 %. Dans la littérature, Mulder *et al.* [265] recommandent de respecter un critère de taux d'évolution inférieur à 2 % en s'appuyant notamment sur la norme INL/EXT-15-34184 (voir chapitre 4) qui l'utilise. Dubarry et Baure [51] indiquent quant à eux une valeur inférieure à 0,2 % pour la même grandeur mais n'en précisent pas la raison. Quand le premier critère est respecté, le second l'est uniquement pour les cellules LG. Pour les cellules Panasonic, 12 cellules sur 18 le dépassent pouvant indiquer une stabilisation moins rapide pour cette référence. Un essai de 10 cycles de pré-conditionnement mené sur des cellules neuves confirme une stabilisation en fonction du nombre de cycles plus tardive pour la référence Panasonic. Les équipements et les lots de cellules utilisés sont ceux de l'institut FEMTO-ST. Les taux d'évolution après chaque cycle pour les 6 cellules testées (3 Panasonic + 3 LG) sont présentés en Figure 72.



**Figure 72 : Taux d'évolution de 6 cellules neuves (3 cellules Panasonic + 3 cellules LG) au cours de 10 cycles de charge-décharge. Les conditions sont identiques au test de capacité du RPT.**

Pour la mesure de dispersion des cellules, on observe une moyenne de 0,72 % pour la référence Panasonic et 0,10 % pour la référence LG. Les moyennes sont cependant calculées sur l'ensemble des cellules testées indifféremment des lots utilisés. Le lot de cellules Panasonic utilisé au Batterietechnikum (essais de cyclage en puissance et stockages à température constante) présente notamment une dispersion plus élevée. Cette analyse de dispersion à l'aide des coefficients de variation est recommandée par Mulder *et al.* [265] néanmoins aucun critère de sélection n'est indiqué. La dispersion en début d'essais est principalement liée à la dispersion introduite lors de la fabrication des cellules. Elle est donc propre à chaque référence (voire lot) de cellules. Avec une approche similaire à Dubarry et Baure [51], un critère de sélection statistique est appliqué. Les premier et troisième quartiles sont déterminés pour les valeurs de capacité (cycle n°3 du test de capacité) pour chaque référence de cellule. L'intervalle interquartile est ensuite élargi d'un facteur 3 afin de déterminer les cellules marginales. Les résultats sont présentés en Figure 73.

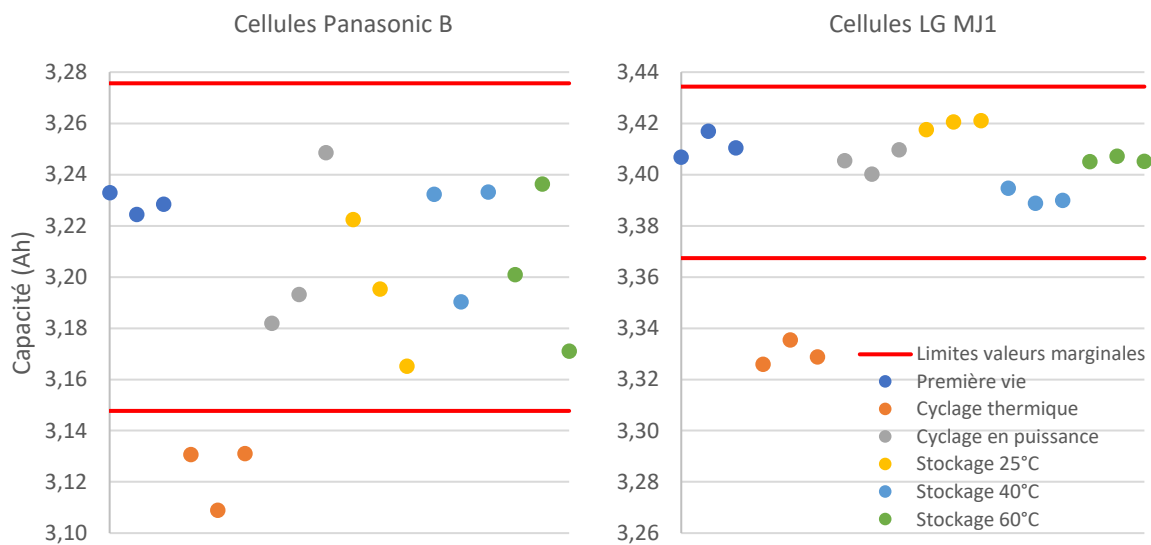


Figure 73 : Dispersion des cellules pour chaque référence

Les cellules utilisées pour le cyclage thermique n'ont pas été considérées pour le calcul des quartiles et des limites des valeurs marginales. Ces cellules appartenaient au même lot que la campagne de première vie mais étaient plus âgées de 9 mois à la date de lancement des essais. Les valeurs de capacité plus basses relevées pour ces cellules mettent en avant un vieillissement calendaire marqué durant cette période de stockage supplémentaire atteignant presque 3 % en capacité nominale. La cause probable est le stockage des cellules à température ambiante durant la période d'été dans une pièce particulièrement exposée aux fortes chaleurs.

En-dehors des cellules du cyclage thermique, aucune cellule marginale n'est détectée. On constate de nouveau une dispersion plus importante pour les cellules Panasonic testées au Batterietechnikum (essais de cyclage en puissance et stockages à température constante) qui peut être le signe d'un lot plus hétérogène mais il est également le plus âgée à la date de début des essais. Afin de mieux contextualiser les résultats, le Tableau 28 récapitule les âges des cellules au lancement des différentes campagnes d'essais.

Tableau 28 : Âges des cellules au lancement des différentes campagnes d'essais

	Première vie	Cyclage thermique	Cyclage en puissance	Stockage à 25, 40 et 60 °C
Panasonic B	10 mois	1 an 7 mois	2 ans 11 mois	2 ans 7 mois
LG MJ1	8 mois	1 an 5 mois	10 mois	6 mois

## 5.2.2 Exploitation des données de caractérisation

Dans la section 5.3, l'analyse des résultats est pratiquée à l'aide des grandeurs décrites dans les sous-sections ci-après. Ces grandeurs sont exploitées à partir de la procédure de caractérisation détaillée en section 4.5. Le test d'autonomie ne sera pas exploité dans ce travail.

### 5.2.2.1 Capacité

La mesure de la capacité de chaque cellule est réalisée à partir du test de capacité. Pour cela, la valeur mesurée lors de la troisième décharge (à C/5) du test est utilisée. La valeur est celle calculée directement par l'équipement de test concerné. Bien que la méthode de calcul (et le filtrage éventuel) ne soit pas explicitement renseignée par le fabricant des équipements de test utilisés, celle-ci est à priori réalisée avant échantillonnage des données.

### 5.2.2.2 Résistance

La mesure de la résistance interne est réalisée à partir du pulse de décharge à 1C à 50 % de SOC lors du test de résistance. La valeur est calculée à 10 s d'après la loi d'Ohm. Le choix de ce pulse en particulier n'est pas motivé par une quelconque analyse préalable mais par la volonté d'être aligné avec les conditions opérations les plus fréquemment utilisées dans la littérature. Le choix du pulse sera discuté en section 5.4.2.

La précision des mesures réalisées sur le banc de test utilisé à l'institut FEMTO-ST est plus faible que celle du banc de test utilisé au Batterietechnikum. Cela est particulièrement visible sur la mesure des résistances. La raison est l'utilisation d'un banc dimensionné principalement pour des modules ou petits packs batterie, la gamme de mesure est donc peu adaptée à des cellules unitaires et de faible capacité. L'analyse des données a pu révéler des pics visibles dans les données vers 3,6 V correspondant à un changement de calibre de mesure de la tension.

### 5.2.2.3 IC

Les courbes de capacité incrémentale (IC pour « Incremental Capacity » en anglais) sont déterminées à l'aide du test à faible courant. Seule la décharge à C/25 est utilisée. Les données des courbes de capacité en fonction de la tension sont d'abord filtrées telles qu'un point soit conservé tous les 3 mV. La tension est ensuite filtrée avec la fonction *smooth* du logiciel Matlab avec un paramètre de 1%. Après dérivation, l'IC est filtrée de façon identique à la tension. La méthodologie utilisée est applicable à l'ensemble des données indépendamment des matériels de test utilisés ici et permet de minimiser la réduction d'amplitude et le décalage des pics de l'IC.

## 5.3 Vieillessement

Cette partie dresse l'analyse des différentes campagnes de tests réalisés. Les résultats sont ensuite exploités afin de vérifier les hypothèses de conception de la campagne de première vie automobile et de statuer sur la méthodologie d'accélération du vieillissement utilisée.

### 5.3.1 Température constante

#### 5.3.1.1 Aperçu général des résultats

Les résultats des essais menés à température constante sont présentés en Figure 74. Elles représentent respectivement l'évolution des capacités et des résistances internes à 10 s des cellules au cours du temps pour les trois températures de stockage : 25 °C, 40 °C et 60 °C.

On observe une dégradation des performances avec la température de stockage pour les deux références de cellules étudiées. Pour les températures de 25 °C et 40 °C, les pertes moyennes en capacité relative sont respectivement de 7% et 9% pour les deux références après 450 jours de stockage. Les courbes décrivent une loi de type puissance évaluée plus en détails par la suite ( $R^2$  moyen = 9982). Pour les mêmes températures, l'augmentation de la résistance interne des cellules sur 450 jours diffère selon la référence de cellule. Pour la référence Panasonic, on observe une augmentation de 23 % à 25°C et de 36% à 40 °C. Pour la référence LG, on observe une augmentation totale quasi-nulle (0,2 %) à 25 °C et de 8 % à 40 °C. Cette dernière présente notamment une baisse de résistance interne comprise entre 1 et 2% à l'issue des 50 premiers jours de stockage (voir section 5.3.1.4). En-dehors de cette baisse ponctuelle les différentes courbes présentent une allure plutôt linéaire en particulier à 25 °C et analysée plus en détails par la suite.

Les résultats en capacité à 25 °C et 40 °C sont cohérents avec des tests similaires à température constante réalisés au cours du projet européen Everlasting avec la cellule LG MJ1 [226]. Après 350 jours, les cellules stockées à 90 % de SOC affichent des pertes d'environ 8,75 % à 25 °C et 11,25 % à 45 °C (lecture graphique) soit en moyenne 3 points supérieurs à nos tests pour la même durée. Les courbes décrivent également une loi de puissance. Les tests de capacité durant les check-up ont été réalisés à 1C contre C/5 ici.

A 60 °C, toutes les cellules ont dû être retirées avant la fin du test (à 386 jours pour la dernière) après avoir échouées lors d'une caractérisation périodique après 80 % de SOH pour la référence Panasonic et 60 % de SOH pour la LG. En termes de capacité, la vitesse de dégradation est beaucoup plus marquée par-rapport aux autres températures dès les 100 premiers jours et pour les deux références de cellule avec une vitesse moyenne de dégradation d'environ 7,5 % / 100 jours, deux fois supérieure qu'à 25°C. L'allure des courbes à 60 °C décrit une tendance identique qu'à 25 °C et 40 °C en début de vie puis présente une accélération (coude de vieillissement) après environ 330 jours pour la référence Panasonic B et 140 jours pour la référence LG MJ1. En termes de résistance interne, la vitesse de dégradation à 60 °C est également plus marquée qu'à 25 C ou 40 °C dès les premiers jours de stockage et sans baisse constatée pour la référence LG. Comme pour la capacité on note une accélération du vieillissement mais plus tardif, entre 35 et 50 jours, et par conséquent peu visible pour la référence Panasonic.

Cette première analyse des résultats montre une non-corrélation systématique entre l'évolution de la capacité et de la résistance interne sur la durée de stockage en termes d'évolution relative et d'allure. Cela pourrait indiquer des mécanismes de dégradation différents à l'origine de la baisse de capacité et de l'augmentation de la résistance interne [172]. Par ailleurs, on note que le test de capacité à un courant relativement faible de C/5 pour un RPT permet d'observer cette décorrélation entre résistance et capacité. Les deux références de cellule diffèrent également en termes de comportement avec une sensibilité plus importante au temps de la cellule Panasonic d'après la résistance interne. A contrario, la référence LG présente une sensibilité plus élevée à haute température (60 °C) corroborée par la littérature pour la chimie NMC à un SOC élevé (95 % ici) [49], [266].



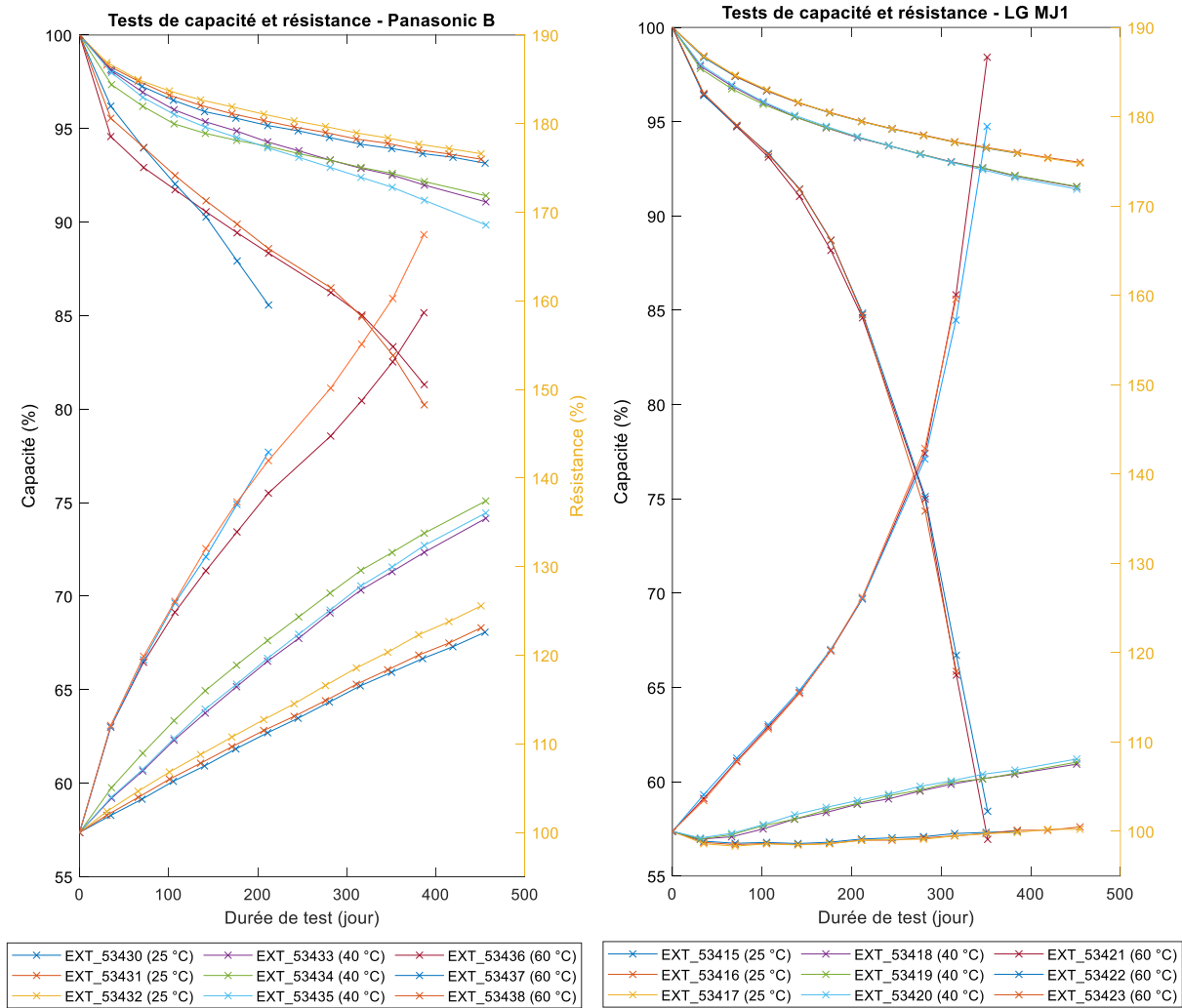


Figure 74 : Evolution des capacités et des résistances des cellules au cours du temps pour les trois températures de stockage. Les segments reliant les points servent uniquement à faciliter la lecture des résultats.

### 5.3.1.2 Dépendance au temps

La dépendance au temps en vieillissement calendaire est généralement modélisée empiriquement à l'aide de lois ou d'une combinaison de lois linéaire, logarithmique, exponentielle ou de puissance en particulier à la racine carrée du temps, à la puissance 0,75 ou encore 0,8 [49], [187], [198], [267]. Une approche identique est adoptée dans cette section. Les ajustements de courbes sont réalisés à partir de la moyenne des trois courbes de capacité/résistance pour chaque référence de cellule et chaque température. L'attention est portée en priorité sur les températures de 25° C et 40 °C pour leur utilité dans la suite de ces travaux.

Pour les courbes de capacité, la loi de puissance donne les meilleurs résultats pour un minimum de paramètres. Ils sont donnés en Tableau 29 pour chaque température et référence de cellule. L'équation 5-1 donne la capacité ainsi modélisée où  $C(t)$  est la capacité relative en pourcent et  $t$  la durée de stockage en nombre de jour. Le paramètre  $b$  est constant sur l'ensemble des températures et cellules et affiche une moyenne de 0,52 confirmant la dépendance à la racine carrée du temps largement répandu dans la littérature. Les résultats à 60 °C sont déterminés uniquement à l'aide des premiers points des courbes avant l'apparition du coude de vieillissement, de 0 à 282 jours pour la référence Panasonic et de 0 à 72 jours pour la référence LG.

$$C(t) = a \cdot t^b + c \quad (5-1)$$

Tableau 29 : Paramètres d'ajustement de l'équation 5-1 sur les résultats en capacité.

Modèle	Panasonic B			LG MJ1		
	25 °C	40 °C	60 °C	25 °C	40 °C	60 °C
$at^b + c$						
a	-0,3026	-0,3418	-0,6871	-0,2951	-0,3864	-0,5459
b	0,5029	0,5337	0,5252	0,5271	0,5083	0,5290
c	100	99,99	99,91	100,1	100	100
R <sup>2</sup>	0,9993	0,9975	0,9973	0,9967	0,9994	1

Pour les courbes de résistance, la dépendance à la racine carrée du temps n'est pas vérifiée. L'utilisation de lois de puissance permet un bon ajustement ( $R^2$  moyen = 0,9993) pour la référence Panasonic B mais avec un paramètre b (puissance) décroissant avec la température (0,9 à 25 °C, 0,79 à 40 °C et 0,65 à 60 °C). Cela vaut également pour la référence LG (1 à 25 °C et 0,64 à 40 °C) sauf à 60 °C. D'autre part, l'utilisation d'une loi linéaire est intéressante pour la référence LG avec une RMSE moyenne de 0,15 pour les trois températures. La loi s'ajuste également bien à 25 °C ( $R^2 = 0,9981$ ) mais peine à s'ajuster à 40 °C et 60 °C en raison d'une composante en puissance plus marquée à ces températures. L'équation 5-2 donne la résistance modélisée pour une loi de puissance où  $R(t)$  est la résistance relative en pourcent et  $t$  la durée de stockage en nombre de jour. Deux ajustements sont réalisés avec  $b \neq 1$  et  $b = 1$  (modèle linéaire). Les résultats paramétriques des deux approches sont présentés en Tableau 30. En raison de la baisse transitoire de résistance pour la référence LG en début de stockage, les 70 premiers jours ont été exclus des ajustements à 25 °C et 40 °C. De même et comme pour la capacité, les points après le coude de vieillissement ont été ignorés à 60 °C.

$$R(t) = a \cdot t^b + c \quad (5-2)$$

Tableau 30 : Paramètres d'ajustement de l'équation 5-2 sur les résultats en résistance.

Modèle	Panasonic B			LG MJ1		
	25 °C	40 °C	60 °C	25 °C	40 °C	60 °C
$at^b + c$						
a	-0,09891	-0,302	-1,238	-0,005293	-0,2376	-0,1168
b	0,8982	0,7878	0,6483	1	0,6382	0,9887
c	99,94	99,56	99,88	97,8	96,09	100
R <sup>2</sup>	0,9998	0,9985	0,9997	0,9643	0,9995	1
RMSE	0,1021	0,4431	0,3252	0,1346	0,06641	0,04623

Modèle	Panasonic B			LG MJ1		
	25 °C	40 °C	60 °C	25 °C	40 °C	60 °C
$at + b$						
a	-0,05234	-0,07992	-0,1619	-0,005293	-0,02133	-0,1104
b	100,7	102,2	105,6	97,8	98,59	100
R <sup>2</sup>	0,9981	0,9887	0,9614	0,9643	0,9908	0,9999
RMSE	0,3471	1,259	3,294	0,1346	0,2638	0,05171

### 5.3.1.3 Dépendance à la température

La dépendance à la température en vieillissement calendaire est communément modélisée à l'aide de la loi d'Arrhenius présentée en chapitre 2. En accord avec celle-ci les résultats du stockage à température constante sont dans un premier temps analysés à l'aide de graphes d'Arrhenius. La dépendance à la température selon la capacité est exposée en Figure 75 et celle à la résistance en

Figure 76 pour chaque référence de cellule. Le facteur de vitesse  $k$  s'exprime ici en variation relative de la capacité ou de la résistance en fonction du nombre de jour depuis le début du stockage, l'unité est en % / jour<sup>35</sup>. Les résultats ont été ajustés à l'aide de spline cubique d'Hermite<sup>36</sup> afin d'interpoler un point tous les 35 jours exactement, les RPT pouvant parfois être déphasés de quelques jours selon les tests. Tous les diagrammes d'Arrhenius se terminent à 350 jours correspondant à l'arrêt du premier test à 60 °C. Pour les résultats en résistance de la cellule LG, le diagramme commence à 140 jours pour s'abstraire de la baisse initiale à 25 °C et 40 °C que l'on considère ponctuelle et peu liée à la température (phénomène étudié en section 5.3.1.4).

Pour la capacité entre 25 °C et 40 °C, l'énergie d'activation (pente de la courbe) est constante pour les deux références de cellule sur toute la durée du stockage pouvant attester d'un unique mécanisme de dégradation dominant à l'œuvre durant toute la période. Entre 40 °C et 60 °C, l'énergie d'activation est doublée par-rapport aux températures précédentes et constante en début de stockage pour les deux références de cellule. Elle augmente rapidement dans un second temps avec l'apparition des coudes de vieillissement observés en début de section. Ce résultat est en accord avec l'apparition d'un ou plusieurs nouveaux mécanismes de vieillissement dominants au-delà de 40 °C comme discuté en chapitre 2. Le seuil exact reste néanmoins à définir à l'aide de tests complémentaires pour chaque cellule.

Pour la résistance on observe un comportement différent pour les deux références de cellule avec une énergie d'activation plus élevée et stable à toutes les températures hors coude de vieillissement. Les mécanismes régissant la résistance semblent donc être différents de ceux régissant la capacité et agir à des vitesses différentes.

Le Tableau 31 répertorie les énergies d'activation mesurées pour chaque référence de cellule et chaque plage de température en capacité et en résistance. Les énergies mesurées en capacité sont relativement faibles vis-à-vis de la littérature (voir chapitre 2) dans laquelle un facteur d'accélération moyen de 1,5 est trouvé correspondant à une énergie d'activation supérieure à 20 kJ/mol [78]. Néanmoins les comparaisons sont difficiles car les valeurs sont dépendantes de plusieurs paramètres : chimie, SOC, RPT. Les énergies d'activation en résistance diffèrent également avec la littérature car éloignées de celles en capacité en particulier pour la référence LG MJ1.

**Tableau 31 : Energies d'activation mesurées en fonction de la capacité et de la résistance pour les deux références de cellule. Pour les températures de 40 à 60 °C, l'énergie indiquée est celle avant apparition du coude de vieillissement le cas échéant (\*).**

Ea (kJ/mol)	Capacité		Résistance	
	Panasonic B	LG MJ1	Panasonic B	LG MJ1
25 – 40 °C	15,6	8,26	25,5	73,7
40 – 60 °C*	27,8	18,7	26,7	72,7

<sup>35</sup> Pour le diagramme d'Arrhenius, Waldmann *et al.* rappellent l'importance d'utiliser des taux avec l'unité 1/temps [199]. Zhang *et al.* ont obtenu des valeurs nettement inférieures pour leurs énergies d'activation, parce qu'ils n'ont pas utilisé de taux, mais des capacités de décharge dans leur diagramme [268].

<sup>36</sup> Spline de degré trois permettant de construire un polynôme de degré minimal interpolant une fonction en deux points avec ses tangentes [269].

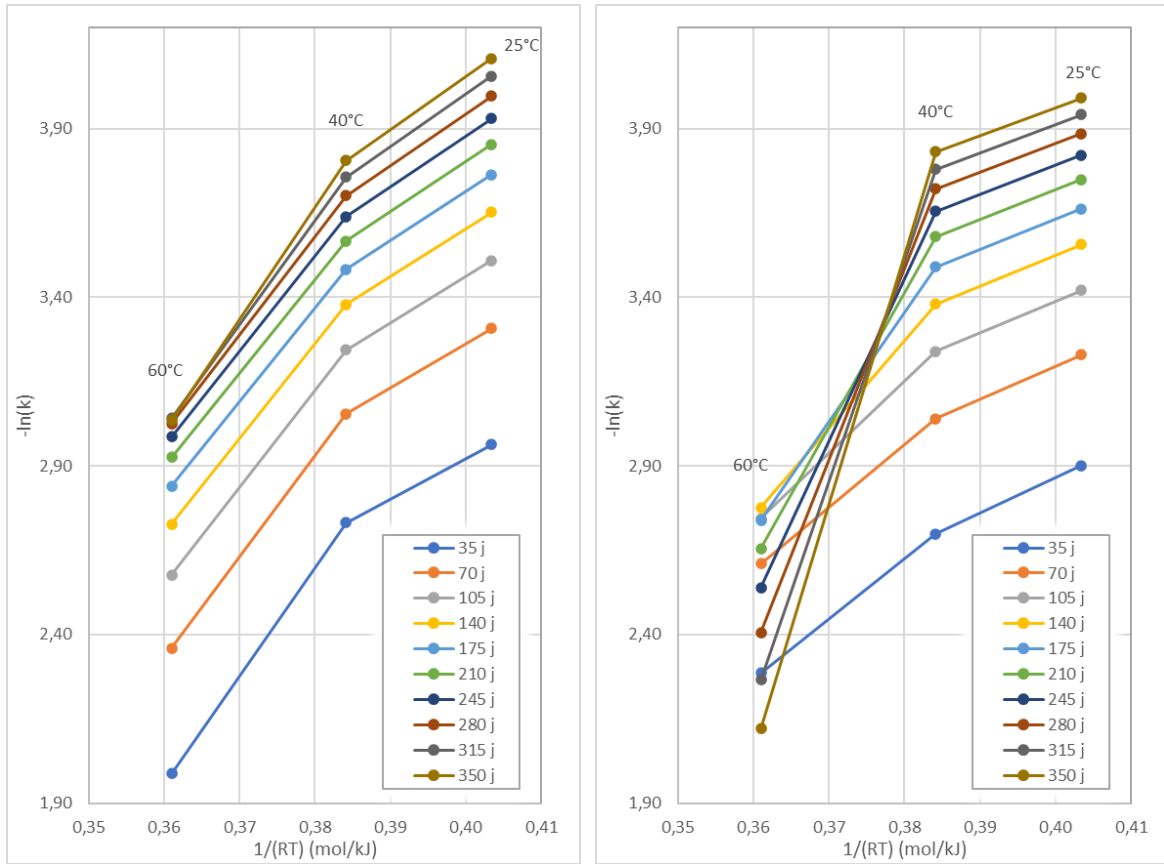


Figure 75 : Graphe d'Arrhenius en capacité pour les cellules Panasonic B (gauche) et LG MJ1 (droite)

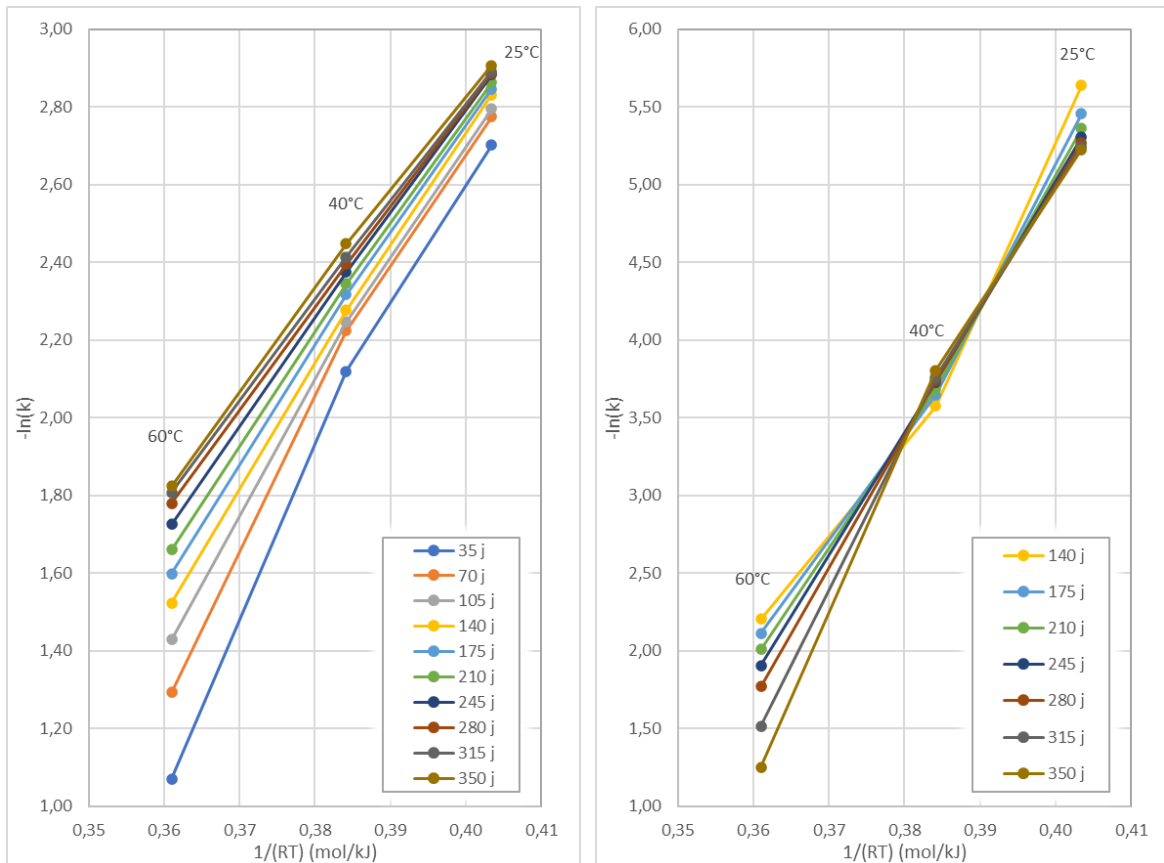


Figure 76 : Graphe d'Arrhenius en résistance pour les cellules Panasonic B (gauche) et LG MJ1 (droite)

### 5.3.1.4 Corrections sur le calcul de l'énergie d'activation

Dans cette partie on propose d'évaluer l'impact de deux éléments sur le calcul de l'énergie d'activation réalisé précédemment en section 5.3.1.2.

#### 5.3.1.4.1 Gain initial en performances

Le premier élément est la chute de résistance observée durant les 100 premiers jours de stockage à 25 °C et 40 °C pour la référence LG. Un gain initial de capacité et une chute initiale de résistance ont déjà été observés dans diverses études de vieillissement calendaire et sont souvent expliqués par l'effet d'anode passive<sup>37</sup> [171], [190], [198], [270]. Cette hypothèse est appuyée par la non-réalisation de cyclage des cellules avant le début des essais. Ils peuvent aussi être expliqués par le caractère invasif de la caractérisation souligné par Krupp *et al.* mais les auteurs précisent que cet effet est limité avec l'utilisation d'un courant inférieur à 1C durant le test de capacité [271]. Un dernier travail l'attribue dans le cas d'un stockage à température constante à un effet de relaxation suite à l'application du RPT [201].

En prenant comme hypothèse que ce phénomène est transitoire, situé en début de stockage et indépendant de la température, il est proposé de l'isoler. Pour cela, les ajustements de courbes réalisés à l'aide d'une loi de puissance en 5.3.1.2 et présentés en Tableau 29 sont utilisés. L'intégralité des points à 25 °C et 40 °C sont d'abord ajustés par des fonctions rationnelles (degré 3 au numérateur et degré 2 au dénominateur) puis la seconde partie interpolée juste avant en est soustraite. Le phénomène transitoire est ainsi isolé et présenté en Figure 77 pour la référence LG. Une approche identique est par ailleurs utilisée par Werner *et al.* pour étudier le phénomène de recouvrement de capacité<sup>37</sup> sur une cellule NCA [200].

En considérant un tel phénomène initial, l'allure général de la courbe utilisée après 100 jours pour calculer les énergies d'activation reste inchangée. L'offset d'environ 2,5 % ne modifie pas non plus le calcul des énergies basé sur des vitesses en % / jour.

Le phénomène va essentiellement modifier le profil des courbes au cours des 100 premiers jours de stockage. En le supprimant pour la cellule LG pour les trois températures (Figure 77), on retrouve à 60 °C une allure respectant une loi de puissance, avant l'atteinte du coude de vieillissement, en accord avec le reste des résultats en section 5.3.1.2.

---

<sup>37</sup> Augmentation de la surface active de l'électrode ayant généralement lieu en début de vie des cellules. Se traduit généralement par un gain en performances temporaire. Pour plus de détails : [190].

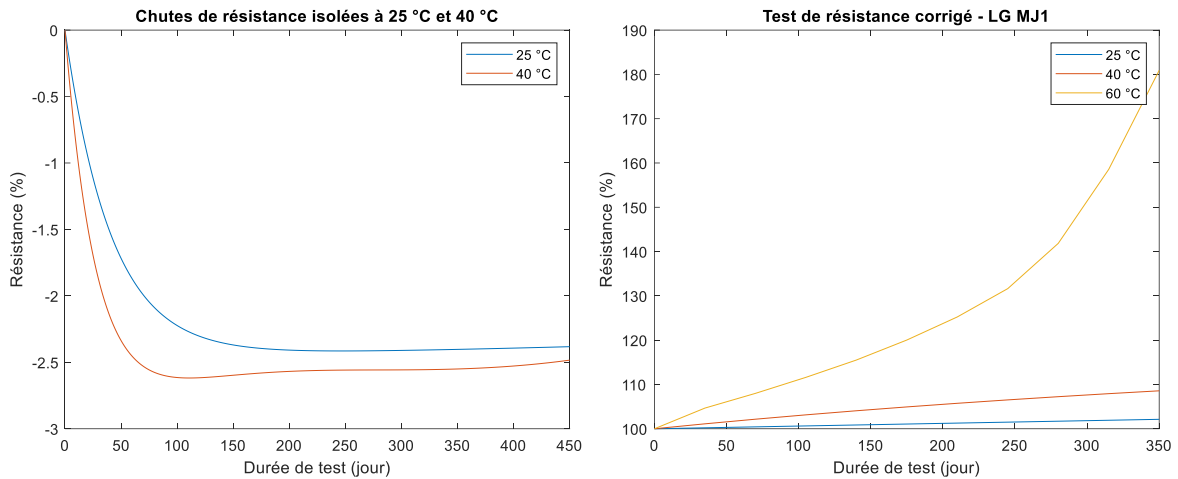


Figure 77 : Chutes de résistance isolées à 25 °C et 40 °C pour la référence LG (gauche) et test de résistance avec suppression de la baisse initiale pour la même référence (droite)

#### 5.3.1.4.2 Caractère invasif du RPT

Le second élément pouvant impacter le calcul de l'énergie d'activation est le caractère invasif des caractérisations régulières. En particulier il sera étudié ici l'impact du temps passé à 25 °C au lieu de la température de stockage durant les caractérisations. Pour rappel ce dernier est d'environ 5 jours à chaque RPT soit 70 jours sur les 450 jours de stockage (soit 16% du temps de test).

Afin d'évaluer l'impact des caractérisations sur les résultats des calculs d'énergies d'activation, la contribution au vieillissement de chaque RPT est retirée des résultats en capacité et résistance du stockage à toutes les températures. Le calcul des énergies d'activation peut ensuite être actualisé et les résultats comparés aux précédents.

La contribution au vieillissement des RPT est calculée à l'aide des résultats du stockage obtenus à 25 °C pour chaque référence de cellule. A cette température, la température du stockage est égale à celle des RPT et les résultats ne sont donc pas impactés par la température (différente) du RPT<sup>38</sup>. En considérant que le vieillissement calendaire est indépendant de l'historique, la contribution au vieillissement peut être déterminée à l'aide de l'équation 5-6 présentée en section 5.3.1.5.2. Après chaque période de stockage de 30 jours, cette même équation donne la vitesse de dégradation à 25 °C pour les 5 jours de RPT qui suivent. Après intégration sur la durée de chaque RPT, la totalité des contributions au vieillissement des RPT est obtenue et peut être soustraite. Un exemple sur les résultats en capacité des cellules Panasonic B est donné en Tableau 32.

<sup>38</sup> Malgré l'échauffement des cellules au cours des RPT, la température moyenne des cellules durant un RPT est de 26°C. L'échauffement des cellules a donc été négligé ici.

**Tableau 32 : Contributions au vieillissement des RPT sur les résultats en capacité pour la référence Panasonic B**

Capacité (%)	25°C	40°C	60°C
35 j	-0,13	-0,10	-0,05
70 j	-0,09	-0,07	-0,03
105 j	-0,07	-0,06	-0,03
140 j	-0,06	-0,05	-0,03
175 j	-0,06	-0,04	-0,02
210 j	-0,05	-0,04	-0,02
245 j	-0,05	-0,04	-0,02
280 j	-0,04	-0,03	-0,02
315 j	-0,04	-0,03	-0,02
350 j	-0,04	-0,03	-0,01
Somme	-0,64	-0,48	-0,24

Les résultats du stockage ainsi actualisés présentent des différences de +/- 1 kJ.mol<sup>-1</sup> sur les énergies d'activation calculées pour la capacité. Pour les résultats en résistance aucune différence n'est calculée car les résultats à 25 °C décrivent une relation linéaire avec le temps de stockage. Les contributions au vieillissement des RPT à soustraire sont donc égales à toutes les températures et à tous les instants. Ils n'entraînent par conséquent aucun changement dans le calcul des énergies d'activation.

### 5.3.1.5 Modélisation du vieillissement calendaire

#### 5.3.1.5.1 Modèle de capacité

L'analyse des résultats en stockage permet d'établir des modèles empiriques en combinant les dépendances au temps et à la température identifiées. Pour la capacité, une loi de puissance selon la racine carrée du temps sera utilisée ici. La capacité relative exprimée en pourcent est présentée en équation 5-3. Elle est fonction de la durée  $t$  (jour) et de la température  $T$  (K) de stockage.  $\alpha_{cap}(T)$  est le facteur de vieillissement est dépend de la température selon la loi d'Arrhenius.

$$C(t) = 100 - \alpha_{cap}(T) \cdot \sqrt{t} \quad (5-3)$$

Le Tableau 33 donne les paramètres d'ajustement identifiés à l'aide des résultats des deux références de cellule et des trois températures de stockage. Le champ d'application du modèle s'arrête à l'apparition des coudes de vieillissement qui ne seront pas analysés dans ce travail.

**Tableau 33 : Paramètres d'ajustement du modèle de capacité présenté en équation 5-3.**

Modèle	Panasonic B			LG MJ1		
	25 °C	40 °C	60 °C	25 °C	40 °C	60 °C
$100 - \alpha_{cap}(T) \cdot \sqrt{t}$						
$\alpha_{cap}(T)$	0,3083	0,4133	0,7889	0,3378	0,4020	0,6140
R <sup>2</sup>	0,9993	0,9960	0,9968	0,9944	0,9991	0,9997
RMSE	0,0507	0,1626	0,2421	0,1617	0,0731	0,0439

La dépendance à la température est ensuite donnée en équation 5-4 par le facteur de vieillissement  $\alpha_{cap}(T)$  qui s'exprime en fonction de la température (K). La relation est considérée pour l'énergie d'activation identifiée entre 25 °C et 40 °C pour chaque référence de cellule.

$$\alpha_{cap}(T) = A e^{\frac{-Ea}{RT}} \quad (5-4)$$

Les paramètres de l'équation 5-4 sont identifiés à l'aide des résultats du Tableau 33 pour les températures de 25 °C et 40 °C. Ils sont répertoriés en Tableau 34 pour les deux références de cellules. Les tests ayant tous été réalisés à un SOC unique de 95 %, la dépendance au SOC ne sera ni étudiée ni intégrée à l'équation 5-4. Seule la capacité sera modélisée dans la section 5.3.1.5 car aucun modèle de résistance ne sera utilisé par la suite.

**Tableau 34 : Paramètres de l'équation 5-4**

Paramètres	Panasonic B	LG MJ1
A (%/jour)	140,10	12,771
Ea (kJ/mol)	15,168	9,0043

### 5.3.1.5.2 Vitesse de dégradation indépendante du point de départ

Les modèles exprimés dans les deux sections précédentes sont dépendants du point de départ et ne peuvent pas être appliqués si la température n'est pas constante. Cette section propose d'utiliser leur forme dérivée afin de s'abstraire de cette contrainte.

Pour le modèle de capacité, l'équation 5-3 est dérivée afin d'obtenir la vitesse de dégradation en capacité en fonction du temps en équation 5-5.

$$\frac{dC(t)}{dt} = \frac{-\alpha_{cap}(T)}{2\sqrt{t}} \quad (5-5)$$

Les équations 5-3 et 5-5 permettent ensuite d'exprimer la vitesse de dégradation en fonction de l'état de la batterie (capacité résiduelle) à un instant t devenant ainsi indépendante du point de départ.

$$\frac{dC(t)}{dt} = \frac{-\alpha_{cap}^2(T)}{2(100 - C(t))} \quad (5-6)$$

Un tel modèle permet d'être appliqué sur des conditions dynamiques de stockage. Cela considère que le vieillissement n'est pas dépendant de l'historique, on peut ainsi par principe d'accumulation considérer que le vieillissement est le résultat des différentes conditions de stockage [172], [173].

## 5.3.2 Cyclage thermique rapide

### 5.3.2.1 Aperçu général des résultats

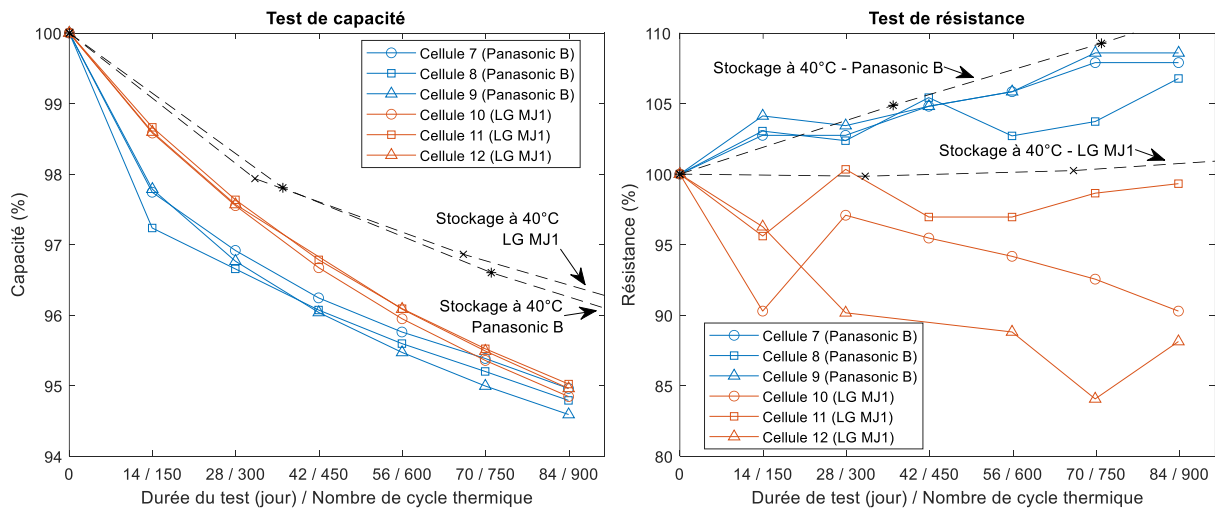
Les résultats des essais menés en cyclage thermique sont présentés en Figure 78. Elle présente respectivement l'évolution des capacités et des résistances internes à 10 s des cellules au cours du temps pour les deux références de cellule. Un RPT est réalisé après chaque période de 14 jours ou 150 cycles de montées-descentes en températures correspondant à un quadrimestre de première vie automobile conçue en chapitre 3. Le temps est ici proportionnel au nombre de cycles thermiques hors phases de caractérisation.

On observe une dégradation des performances avec le temps et le nombre de cycles thermiques pour les deux références de cellules étudiées. La capacité pour les deux références affiche une décroissance respectant une loi de puissance en fonction du temps/nombre de cycles néanmoins la puissance est différente entre les deux références de cellule et non égale à 0,5 (0,43 pour Panasonic et 0,68 pour LG). La résistance croît pour la cellule Panasonic B et décroît pour la cellule LG MJ1. Les mesures de résistances manquent de précision en raison de la faible précision du banc de test utilisé et de la faible valeur des résistances mesurées.



Une comparaison des résultats avec ceux du stockage à température constante à 40 °C (voir Figure 78) met en avant une baisse de capacité plus importante de 5,2 % contre 3,8 % (+1,4 %) pour la référence Panasonic et de 5,1 % contre 3,7 % (+1,4 %) pour la référence Panasonic soit une vitesse globale de dégradation multipliée par 1,38 sur la durée du test. La résistance à contrario présente des valeurs plus basses par-rapport au stockage à température constante à 40 °C pour les deux références de cellules. Néanmoins les résultats en résistance manquent de précision sur ce test et sont gouvernés dans les 100 premiers jours de stockage par un phénomène de chute de résistance pour la cellule LG sur le test de stockage à 40 °C constant.

Ces premiers résultats mettent en avant un stress supplémentaire ajouté par les montées-descentes en température sur la baisse de la capacité. En effet les températures du cyclage thermique oscillent entre 40 °C et 11,3 °C et provoquent une baisse de capacité et une hausse de la résistance plus importantes qu'à 40 °C constant sur la même durée.



**Figure 78 : Evolution des capacités (à gauche) et des résistances internes (à droite) des cellules LG et Panasonic au cours du temps lors du cyclage thermique rapide. Les résultats du RPT n°4, à 42 jours de test pour la cellule n°12 n’ont pas été représentés en raison d’un défaut de mesure lors du RPT.**

### 5.3.2.2 Contribution au vieillissement des montées-descentes en température

Les résultats en capacité du cyclage thermique (moyenne des trois cellules) pour les deux références sont comparés à leurs composantes calendaires pures en Figure 79. Celle-ci est obtenue à l’aide du modèle de dégradation basé sur la vitesse établit en section 5.3.1.5.2, il permet d’être appliqué au profil de température variable étudié ici. Cette première comparaison confirme une différence de vitesse de dégradation bien marquée entre le cyclage thermique et ses composantes calendaires pures. On note un facteur de 1,8 pour la référence Panasonic et de 1,6 pour la référence LG. Les résultats sont comparés dans un second temps à ceux du stockage à 60 °C constant (Figure 79), température à laquelle ils se rapprochent le plus en termes de vitesses de dégradation avec des ratios de 0,72 et 0,90 respectivement pour les références Panasonic et LG. Cette similarité sur les 80 premiers jours de stockage peut questionner quant à l’apparition à venir de coudes de vieillissement comme rencontrés sur les stockages à 60 °C. Cela mettrait en évidence un vieillissement accéléré voire de nature différente provoqué par le stress des montées-descentes rapides en température.

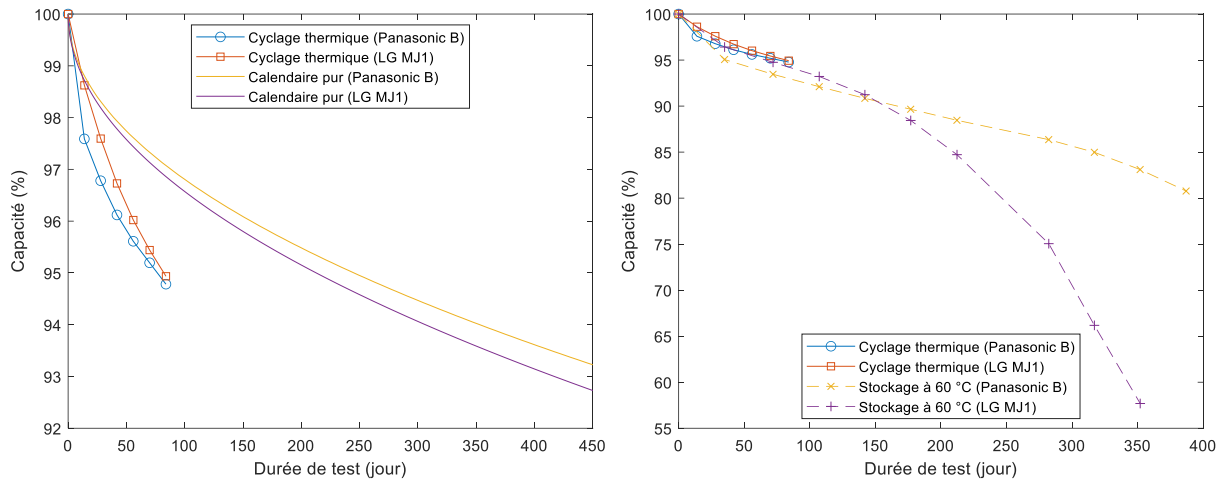


Figure 79 : Résultats en capacité du cyclage thermique comparés à leurs composantes calendaires pures (gauche) et aux résultats du stockage à 60 °C constant (droite)

### 5.3.2.3 Contribution au vieillissement des caractérisations

Dans le cadre de cet essai, la contribution des caractérisations aux résultats peut être questionnée. En effet, le nombre de caractérisation pour des durées égales est 2,5 fois plus élevé sur cet essai que celui à température constante : un RPT tous les 14 jours contre 1 RPT tous les 35 jours. Les comparaisons effectuées dans les sections précédentes, entre le test de cyclage thermique et les tests à température constante, pourraient donc être biaisées.

Afin d’apporter des éléments complémentaires de comparaison, les résultats en capacité du cyclage thermique sont comparés à leurs composantes calendaires pures comme en Figure 79, néanmoins cette fois-ci les données sont tracées en fonction du nombre de RPT et non plus en fonction de la durée de test (Figure 80). La composante calendaire pur du cyclage thermique est pour cela mise à l’échelle et extrapolée afin d’obtenir 7 caractérisations à raison d’un RPT chaque 35 jours (au lieu de 14 jours).

Pour la référence Panasonic B, la perte de capacité en cyclage thermique est plus importante que l’équivalent calendaire mis à l’échelle du nombre de RPT. La différence est de 0,6 % à l’issue du 7<sup>ème</sup> RPT. Pour la référence LG MJ1, la perte de capacité en cyclage thermique décroît moins rapidement que la composante calendaire durant les premiers RPT puis décroît plus rapidement après le 6<sup>ème</sup> RPT.

Ces résultats montrent une dégradation supérieure (ou qui tend à l’être) en présence de cyclage thermique par-rapport à l’équivalent en calendaire pur malgré la mise à l’échelle en fonction du nombre de RPT. Ce constat ne permet pas de qualifier ni de quantifier l’impact des caractérisations sur les résultats mais permet néanmoins de confirmer une dégradation additionnelle liée uniquement aux montées-descentes en température. Celle-ci sera d’autant plus grande que l’impact du RPT pourra être négligé sur le vieillissement.

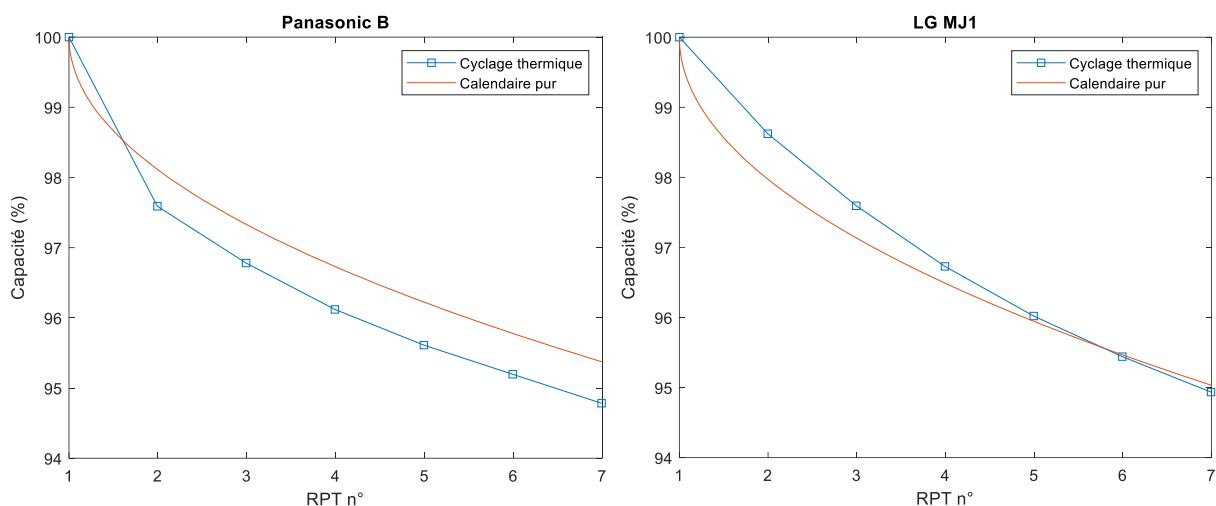


Figure 80 : Résultats en capacité du cyclage thermique comparés à leurs composantes calendaires pures en fonction du nombre de RPT.

### 5.3.3 Cyclage dynamique en puissance

Les résultats des essais menés à l'aide de cycles dynamiques en puissance sont présentés en Figure 81. Elle présente respectivement l'évolution des capacités et des résistances internes à 10 s des cellules au cours du temps pour les deux références de cellule. Un RPT est réalisé après l'exécution d'un an équivalent de cyclage en puissance selon les scénarios de première vie automobile conçus en chapitre 3. Les courants de charge utilisés sont également identiques aux scénarios conçus. Le test ainsi exécuté permet de réaliser une année équivalente (caractérisation comprise) en environ 30,2 jours pour la référence Panasonic B et environ 37,2 jours pour la référence LG MJ1.

La cellule EXT\_53475 ne sera pas considérée pour l'étude car ayant subi un cyclage différent des autres cellules à cause d'un dysfonctionnement du banc d'essais. Pour la même raison les données au-delà de 9 années équivalentes (270 jours de test) pour la référence Panasonic B et 7 années équivalentes (260 jours de test) pour la référence LG MJ1 ne seront pas retenues.

Le cyclage en puissance étant réalisé à 25 °C constant, une comparaison des résultats avec ceux du stockage à 25 °C constant est réalisée (Figure 81). Elle permet d'évaluer la part de vieillissement cyclique induit par ce test indépendamment du vieillissement calendaire. On suppose dans ce cas que les contributions sont additives. L'échauffement thermique des cellules au cours du test est minime avec une moyenne de 25,8 °C et une élévation maximale en cyclage routier de +2 °C.

Pour la référence Panasonic B, un écart important est constaté entre le cyclage en puissance et le vieillissement uniquement calendaire à 25 °C avec une vitesse de vieillissement en capacité et résistance multiplié par 1,4. Pour la référence LG MJ1, l'écart est faible avec une vitesse de vieillissement en capacité et résistance multiplié par 1,03. La différence entre les deux références de cellules peut être due à la nature du cyclage utilisé qui est différent selon les scénarios de première vie. La référence de cellule et la chimie peuvent également être à l'origine de cette différence. Malgré plusieurs différences entre les deux scénarios de cyclage en première vie, la différence la plus marquée concerne le DOD qui est environ 5 fois plus important pour le scénario A (Panasonic B) et pourrait expliquer un vieillissement en cyclage plus important que sur le second scénario (LG MJ1).

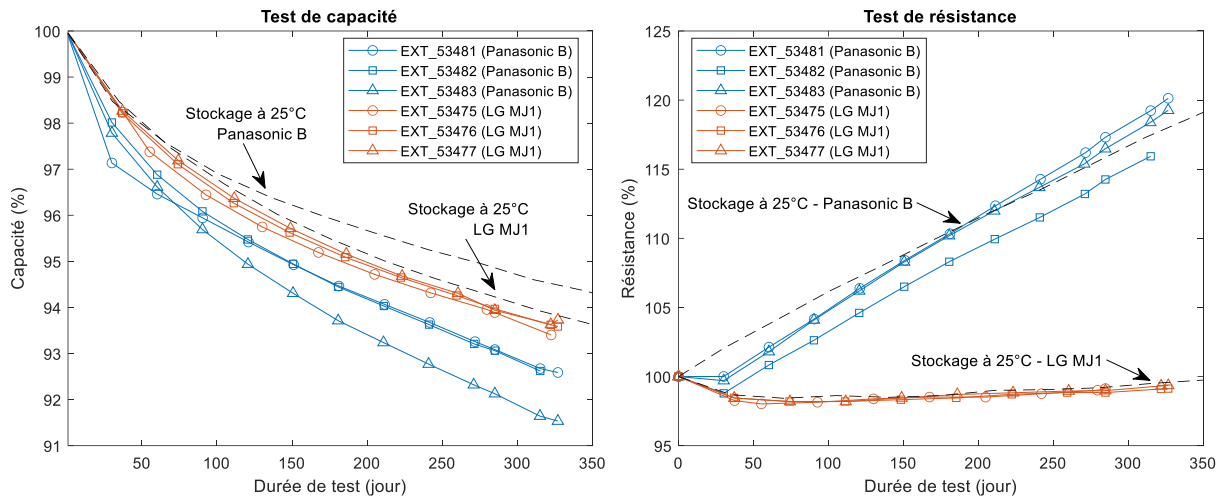


Figure 81 : Evolution des capacités (à gauche) et des résistances internes (à droite) des cellules LG et Panasonic au cours du temps lors du cyclage dynamique en puissance.

### 5.3.4 Première vie automobile

#### 5.3.4.1 Aperçu général des résultats

Les résultats des essais de première vie automobile sont présentés en Figure 82. Elle présente respectivement l'évolution des capacités et des résistances internes à 10 s des cellules au cours du temps pour les deux références de cellule. Un RPT est réalisé tous les 35 jours et chaque période correspond à l'exécution d'un quadrimestre équivalent en accord les scénarios de première vie A et B. 6 périodes ont été réalisées pour un total de 215 jours de test et 2 ans de scénario équivalent. A l'issue, une perte de capacité moyenne respective de 7,2 % et 6,7 % pour les références Panasonic et LG est obtenue ainsi qu'une élévation moyenne respective des résistances de 6 % et 1 %.

Une comparaison avec le test de stockage à 40 °C (Figure 82) permet d'observer une vitesse de dégradation en capacité plus importante pour ce test. Cela indique que le vieillissement engendré par les scénarios de première vie ne peut se résumer uniquement au vieillissement calendaire lié à la température de test. Le cyclage en puissance, le cyclage thermique et/ou les RPT ont donc un impact supplémentaire sur la baisse de capacité qui sera discuter dans la section suivante. Cet élément est notable car les phases stationnaires sont prédominantes dans les scénarios de vieillissement utilisés : leur part est de 88,2 % à l'échelle d'une année type (après accélération).

A contrario, la vitesse de dégradation en résistance est inférieure à celle du stockage à 40 °C. Néanmoins la faible évolution de la résistance combinée au manque de précision de la mesure réalisée par l'équipement de test Chroma ne permet pas de statuer valablement. En l'état les résultats indiqueraient de nouveau une décorrélacion de la capacité et de la résistance vis-à-vis d'un stress identique. Un raisonnement par logique accumulative ne serait pas applicable dans ce cas pour l'évolution de la résistance.

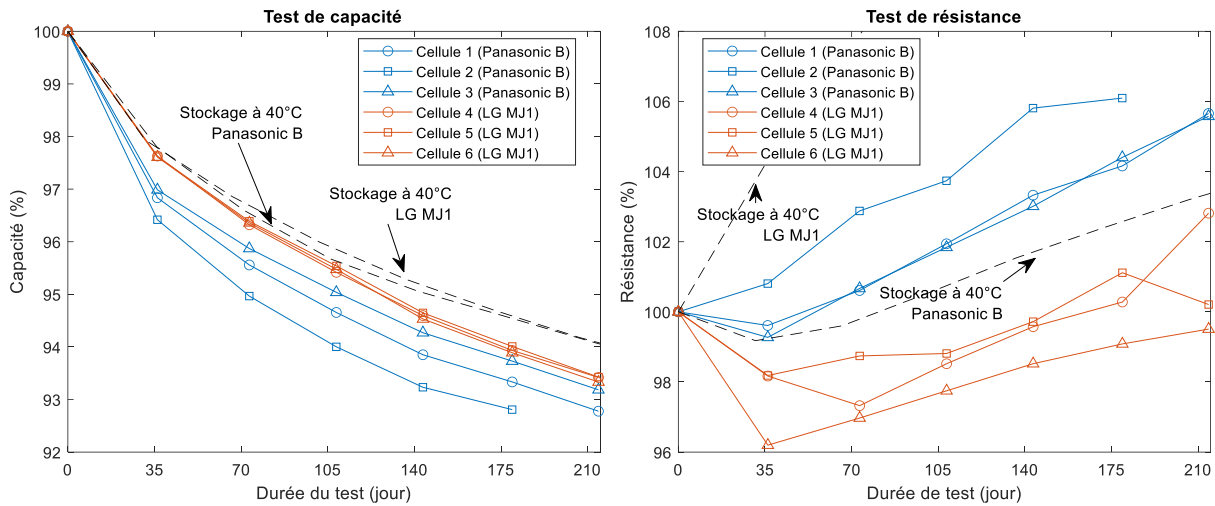


Figure 82 : Evolution des capacités (à gauche) et des résistances internes (à droite) des cellules LG et Panasonic au cours du temps lors des essais de première vie automobile.

### 5.3.4.2 Additivité des contributions au vieillissement

Cette section a pour objectif de reconstituer la baisse de capacité obtenue lors du test de première vie automobile à l'aide des tests complémentaires réalisés. Ces derniers ont permis d'isoler plusieurs composantes du vieillissement à l'œuvre sur le test de première vie. Pour cela une logique additive des contributions est supposée. Elle est adoptée car les phases stationnaires et donc les vieillissements calendaires sont prédominants au cours de ce test. Néanmoins il présente des limites comme exposé en chapitre 1. En particulier, les vieillissements calendaire et cyclique peuvent ne pas s'ajouter linéairement [82] et le vieillissement peut être dépendant de l'historique [70].

Seule la baisse de capacité sera étudiée ici, notamment en raison d'une faible précision des mesures de résistance pour les tests réalisés sur le banc d'essais Chroma.

#### 5.3.4.2.1 Contribution calendaire

La contribution calendaire sur le test de première vie est calculée à partir des profils réels des températures des cellules sur le test (Figure 83). Pour cela, le modèle de vitesse de dégradation présenté en section 5.3.1.5.2 est utilisé et s'appuie sur les résultats des tests de stockage à température constante à 25 °C et 40 °C. L'équation 5-6 permet de calculer à chaque instant  $t$  la vitesse de dégradation en fonction du profil de température réelle et de la capacité résiduelle à cet instant. La vitesse calculée à l'instant  $t$  permet ensuite par intégration de calculer la nouvelle capacité résiduelle à l'instant  $t+1$ . La courbe de capacité est ainsi obtenue par itérations successives à partir du profil de température réelle du test. Elle est présentée en Figure 86.

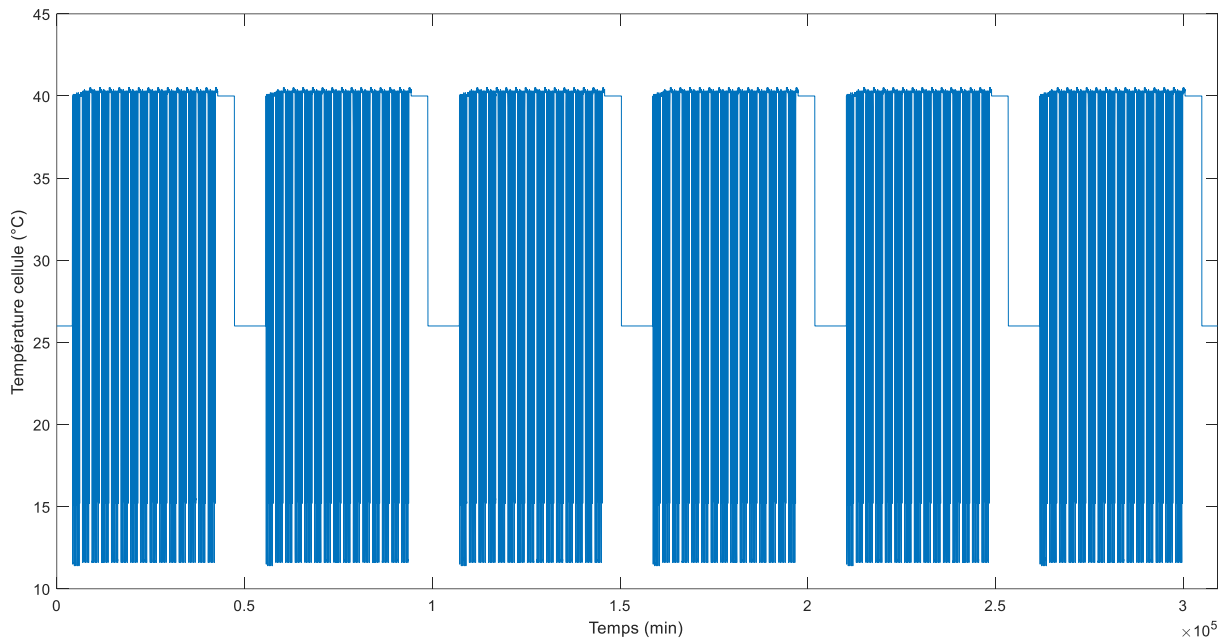


Figure 83 : Température de surface de la cellule n°1 au cours du test de première vie automobile.

### 5.3.4.2.2 Contribution cyclique

La contribution cyclique est calculée à partir du test de cyclage en puissance. Pour cela on soustrait la composante calendaire pure sur le test aux résultats en capacité. Cette composante est calculée directement à l'aide du modèle de capacité (équation 5-3) de la section 5.3.1.5.1 pour une température de 25,8 °C constante (température moyenne constatée sur le test). On obtient ainsi la contribution cyclique du test de cyclage en puissance en Figure 84. Celle-ci est ensuite mise à l'échelle du test de première vie automobile pour ne garder que deux années équivalentes de cyclage (Figure 84). Deux années de cyclage sont équivalentes à 60,4 jours de test pour la référence Panasonic B et 74,4 jours pour la référence LG. La somme des contributions calendaire et cyclique est visualisable en Figure 86.

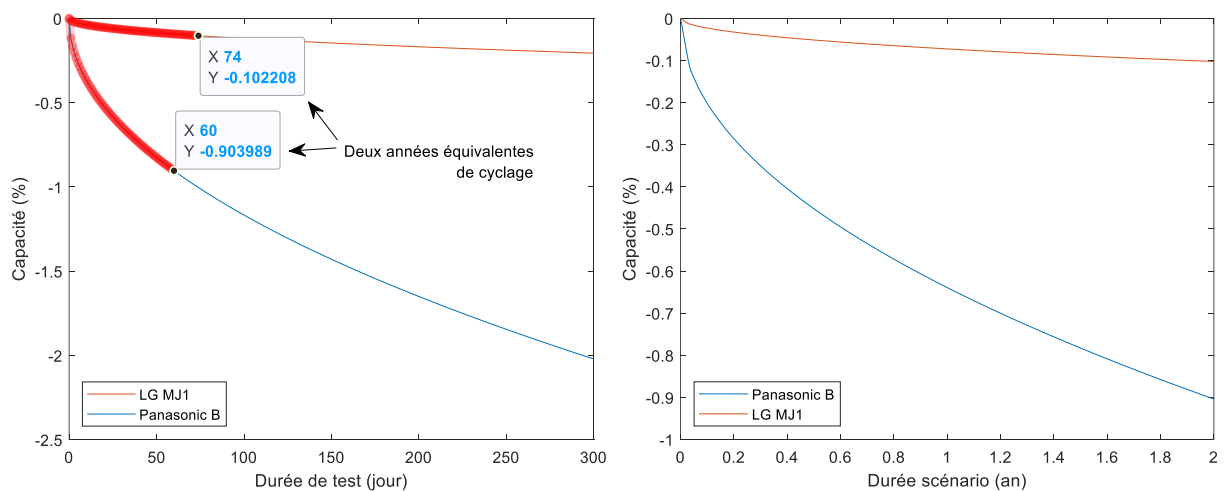
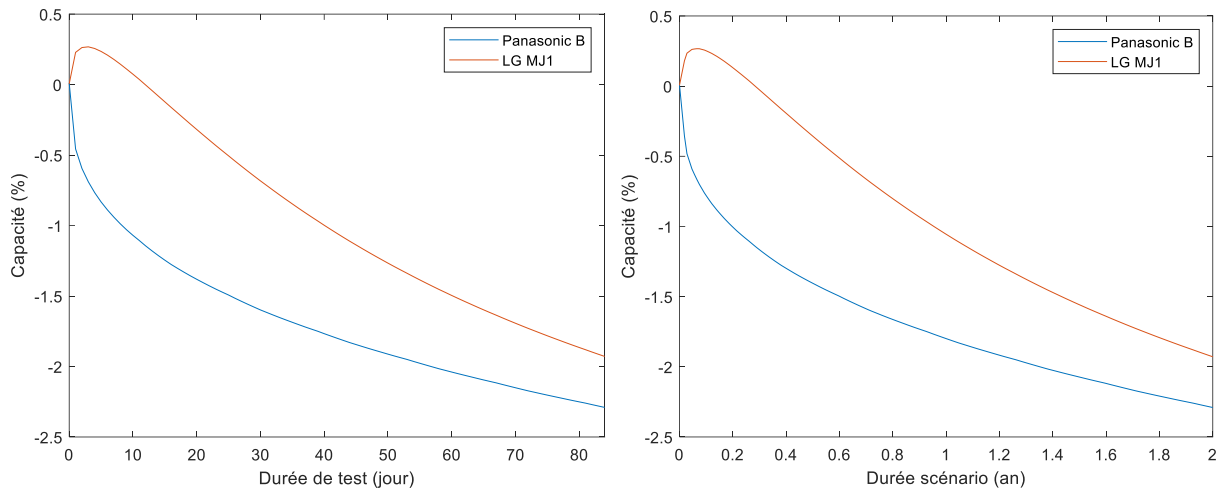


Figure 84 : Contribution cyclique du test de cyclage en puissance (à gauche) et du test de première vie après mise à l'échelle (à droite)

### 5.3.4.2.3 Contribution du cyclage thermique

La contribution du cyclage thermique seule est calculée de manière identique à la contribution cyclique (en puissance). Elle est isolée en soustrayant la contribution calendaire seule du test à partir du profil réel de température du cyclage thermique. Pour rappel, une comparaison des courbes de capacité du

cyclage thermique et des composantes calendaires pures est visualisable en Figure 79. Leur différence est disponible en Figure 85. Elle est ensuite mise à l'échelle du test de première vie (Figure 85). Le nombre de cycles thermiques et de RPT est équivalent à celui du test de première vie, seule la durée d'exécution change : un quadrimestre équivaut à 14 jours sur le test de cyclage thermique contre 30 jours sur le test de première vie. La somme des contributions calendaire, cyclique et des montées-descente en température est visualisable en Figure 86. Suite à la section 5.3.2.3, on considère pour l'instant que l'impact des RPT sur le test de cyclage thermique est négligeable.



**Figure 85 : Contribution des montées-descente en température du test de cyclage thermique (à gauche) et du test de première vie après mise à l'échelle (à droite)**

#### 5.3.4.2.4 Somme des contributions

Suite aux calculs des différentes contributions réalisés dans les sections précédentes, leurs sommes successives sont illustrées en Figure 86. La somme finale donne des courbes de capacité en-deçà des courbes réelle donc une dégradation plus importante. La différence s'élève à 1,31% pour la référence Panasonic B et à 0,84 % pour la référence LG MJ1 à l'issue des 214 jours de test (ou 2 ans de scénario). Une hypothèse possible expliquant cette différence pourrait être la différence de fréquence du cyclage thermique entre le test de première vie et le test de cyclage thermique rapide. Une augmentation de la fréquence aurait ici un impact croissant sur le vieillissement. Il en résulterait une contribution surévaluée entraînant la différence observée.

Dans cette hypothèse, un facteur de correction est appliqué sur la contribution au vieillissement des montées-descentes en température. Un facteur de correction proportionnel de 0,5 est utilisé et permet de minimiser l'erreur entre la somme totale des contributions et les résultats du test de première vie. Une RMSE inférieure à 0,1 % est ainsi obtenue pour les références Panasonic B et LG MJ1. La nouvelle somme des contributions et sa comparaison avec les résultats est visualisable en Figure 86. L'utilisation d'un facteur de correction identique pour les deux références de cellules renforce l'hypothèse d'une loi liant la fréquence du cyclage thermique et la perte de la capacité.

L'analyse de la répartition des contributions au vieillissement pour les deux références de cellule est visualisable en Figure 87. Elle met en avant une prédominance du vieillissement calendaire à hauteur de 72,3 % pour Panasonic B et 83,6 % pour LG MJ1. La différence entre les deux cellules se situe pour la majeure partie sur la part du vieillissement cyclique qui est 8,8 fois plus important pour la cellule LG MJ1. La part du vieillissement calendaire est relativement proche de la part des phases stationnaires dans les scénarios accélérés : 88,2 % hors RPT et 75,6 % RPT inclus.

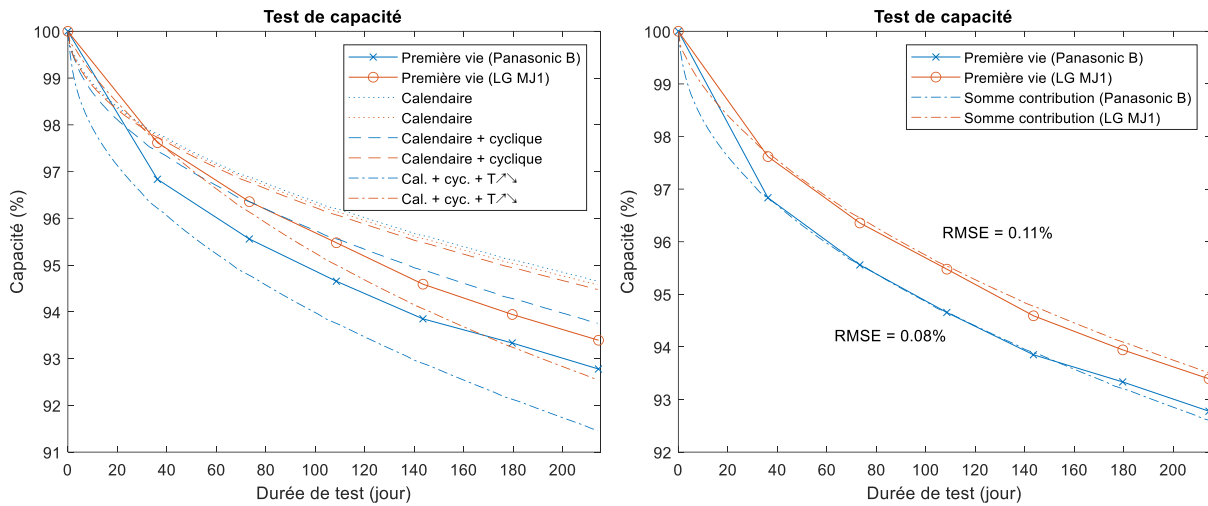


Figure 86 : Comparaison des résultats en capacité avec les différentes contributions au vieillissement estimées sur le test de première vie automobile. Avant correction à gauche et après correction à droite.

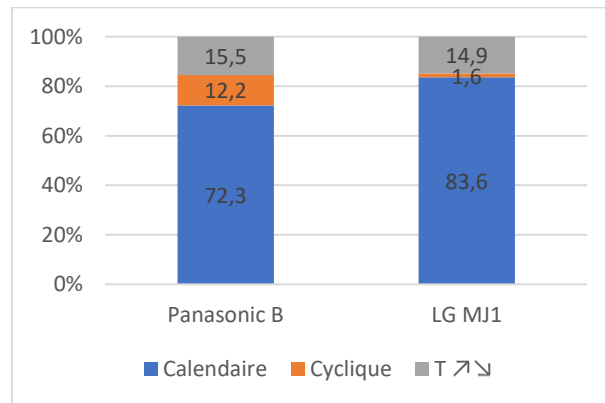


Figure 87 : Répartition des contributions au vieillissement

#### 5.3.4.2.5 Limites de l'approche additive

Comme introduit en début de section 5.3.4.2, l'approche additive menée dans les sous-sections précédentes possède plusieurs limites liées aux propriétés du vieillissement des accumulateurs lithium-ion mais également des tests réalisés et des données à disposition. Les limites principales sont énumérées sans ordre particulier ci-après :

- Le SOC moyen sur une année type de première vie est plus faible que le SOC utilisé pour les tests de stockage à température constante (95%). Il est de 75 % pour le scénario A (Panasonic B) et de 90 % pour le scénario B (LG MJ1) en début de vie (SOH des cellules = 100%). Le vieillissement calendaire est généralement croissant avec le SOC moyen [49], sa contribution pourrait donc être surestimée ici. La relation entre SOC et capacité n'est toutefois pas modélisable facilement ni strictement monotone. Keil *et al.* [266] ont mis en avant une influence du SOC beaucoup plus marquée au-delà de 60 % pour des cellules NCA et NMC. De plus, pour la cellule NMC, l'influence du SOC à 80 % est plus importante qu'à 95 % à 40 °C.
- Pour des raisons matérielles, une température de 25 °C a été utilisée sur le test de cyclage en puissance alors que des températures plus basses, 11,3 °C et 15,1 °C, sont utilisées sur ces mêmes cycles lors du test de première vie. Le lien entre la température et le vieillissement cyclique est moins évident que pour le vieillissement calendaire (voir chapitre 2) et aucune tendance ne pourra être identifiée ici. En revanche le phénomène de placage de lithium est



favorisé à basse température. Waldmann *et al.* ont par exemple montré une prédominance de ce mécanisme pour une cellule NMC/LMO en-dessous de 25 °C [199].

- Le calcul de la contribution calendaire tel que réalisé sur les différents tests suppose une non-dépendance à l'historique du vieillissement. Deux études montrent néanmoins une non-dépendance à l'historique de la baisse de la capacité en vieillissement calendaire en fonction de la température pour une cellule NMC [172] et une cellule LFP [173].
- Les vieillissements calendaire et cyclique ne peuvent pas être combinés linéairement dans plusieurs études [82], [84], [208]. En revanche, le vieillissement calendaire est ici prédominant.
- L'impact du RPT sur le vieillissement n'est pas connu. Néanmoins son impact a été soustrait de chacune des contributions calculées hormis de la contribution calendaire. En effet cette dernière porte la contribution des RPT à travers les résultats des tests de stockage à température constant et du modèle en vieillissement utilisé. La contribution calendaire étant systématiquement soustraite des autres composantes, l'impact du RPT est de fait retiré. Cela n'est pas entièrement le cas pour la composante cyclique car la fréquence des RPT est plus faible sur le test de cyclage en puissance que sur les scénarios étudiés.

#### 5.3.4.3 Prédiction

Sur la base des résultats obtenus en section 5.3.4.3, une prédiction de la capacité pour 10 ans de scénarios est donnée en Figure 88. Pour cela, la somme des contributions calendaire et cyclique calculées précédemment est utilisée comme point de départ (l'effet du cyclage thermique n'est pas considéré ici). Les données au-delà de 2 ans sont ensuite extrapolées à l'aide de lois de puissance ajustées sur les premiers résultats (Tableau 35). Ce choix est réalisé en raison de la prédominance du vieillissement calendaire et de sa modélisation courante dans la littérature selon une loi de puissance.

Des baisses de capacité de 13,8 % pour le scénario A (Panasonic B) et de 12,2 % pour le scénario B (LG MJ1) sont obtenues après 10 ans de scénario. Ces résultats sont bien en-deçà du critère de fin de vie de 20 % habituellement retenue dans le milieu automobile. Néanmoins la prédiction est basée sur une étude à l'échelle de la cellule et ne considère pas la dispersion des cellules dans le pack batterie. De plus les scénarios conçus sont relativement conservateurs et n'incluent aucun évènement singulier : aucune recharge rapide n'est réalisée (recharge sur autoroute), aucune température extrême n'est utilisée (déplacement hivernaux ou estivaux), le DOD hors RPT reste faible.

Tableau 35 : Paramètres d'ajustement des lois de puissance utilisées pour les prédictions

$100 - at^b$	Panasonic B	LG MJ1
a	0,4182	0,3722
b	0,5038	0,5026
R <sup>2</sup>	0,9999	1
RMSE	0,015	0,008

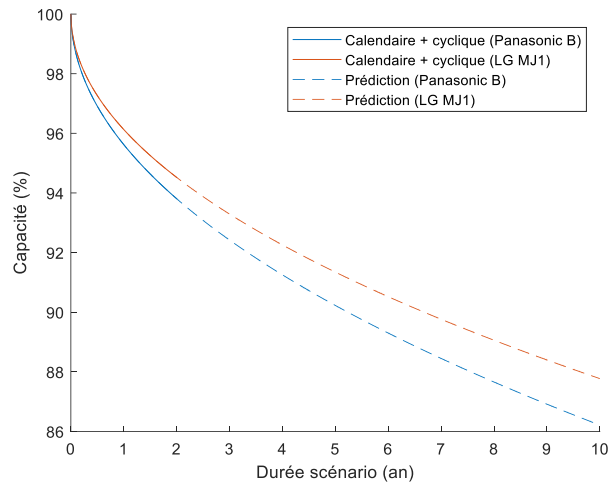


Figure 88 : Prédiction de la capacité sur 10 années de scénario

### 5.3.5 Vérification des hypothèses de conception

Suite à l'analyse des résultats des vieillissements, les sous-sections suivantes discutent des hypothèses de conception de la campagne de première vie automobile et en particulier de l'aspect invasif de la méthodologie d'accélération du vieillissement utilisée.

#### 5.3.5.1 Augmentation de la température à 40 °C

Cette sous-section vérifie l'aspect conservatif d'une augmentation de la température à 40 °C par rapport au profil de température de Belfort (moyenne annuelle de 12,4 °C). Celle-ci est utilisée comme moyen d'accélérer le vieillissement des scénarios A et B. Pour cette vérification, l'étude des vieillissements à température constante est utilisée.

Dans un premier temps les énergies d'activation calculées selon l'évolution des capacités au cours du temps (Tableau 31) affichent une augmentation supérieure de 10 points entre les plages 25-40 °C et 40-60 °C. Ces résultats indiquent qu'un changement d'énergie d'activation a lieu entre 25 et 60 °C mais ne précisent pas la température pivot. Néanmoins la revue de littérature présentée en chapitre 2 la situe vers 40 °C bien que dépendante de la cellule étudiée. De plus, l'évolution des capacités à 25 °C et 40 °C présentent des allures similaires (Figure 74) et peuvent être modélisées à l'aide du même modèle (section 5.3.1.5.1) pour lequel l'énergie d'activation considérée est identique. En l'état, une augmentation à 40 °C sur la plage de température étudiée et pour les cellules considérées permet a priori d'accélérer le vieillissement sans modification de la nature du vieillissement du point de vue de la capacité. Dans un deuxième temps, la même analyse menée en fonction des résultats en résistance interne affiche une constance de l'énergie d'activation de 25 °C à 60 °C. Une élévation en température à 40 °C pour accélérer le vieillissement n'aura donc pas d'effet sur sa nature du point de vue de la résistance interne.

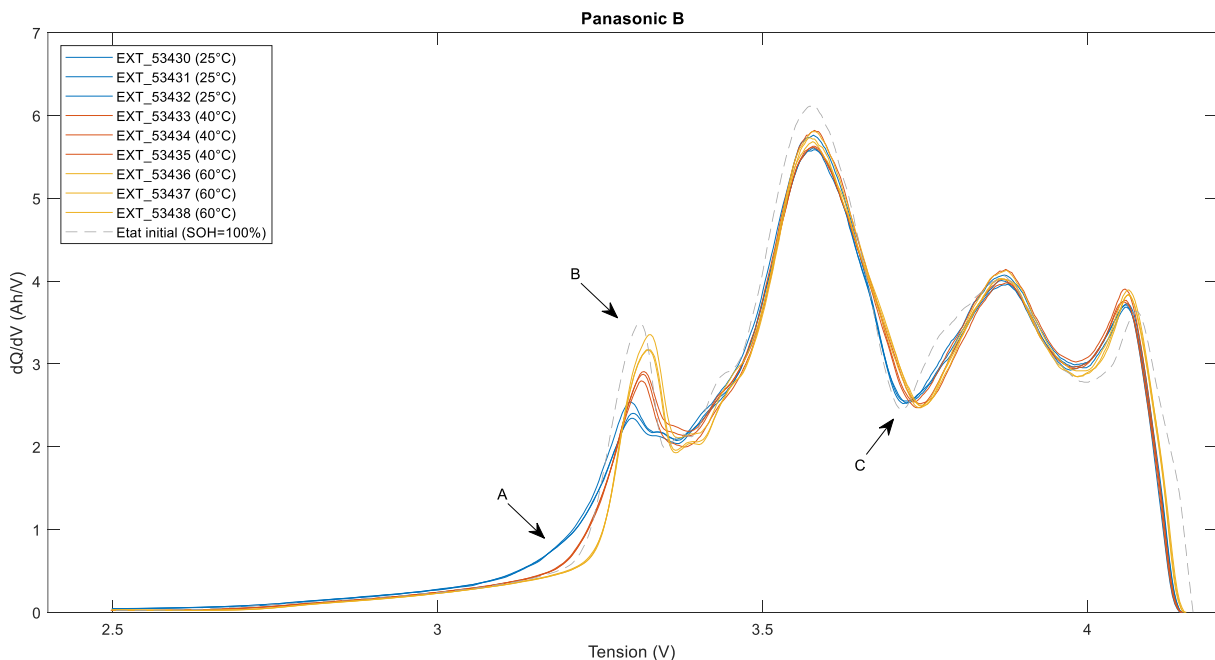
Une granularité de test plus grande autour de 40 °C permettrait de déterminer avec précision le point de bascule comme réalisé par Hahn *et al.* tous les 2,5 °C à partir de 40°C [198]. Dans cette dernière étude, il est identifié au-delà de 52,5 °C et permettrait selon les cellules étudiées une accélération du vieillissement plus importante que celle réalisée ici à 40 °C. Par exemple, les données du projet européen EVERLASTING [226] confirment une conservation de la nature du vieillissement selon la capacité pour la cellule LG MJ1 étudiée dans notre travail.

La capacité et la résistance valident à ce stade l'aspect conservateur de l'augmentation de la température à 40 °C. Néanmoins ces grandeurs peuvent ne pas décrire totalement les mécanismes de

dégradations à l'œuvre au sein des cellules et une analyse plus poussée est nécessaire pour valider les premières observations [262]. Une analyse de la capacité incrémentale est donc menée sur les deux références de cellule. Les courbes d'IC réalisées pour les trois températures de stockage sont comparées pour une dégradation égale en termes de capacité (Figure 89 et Figure 90). En raison de la granularité des caractérisations pour les trois températures, la tolérance sur la valeur de capacité de comparaison est de  $\pm 0,22\%$ . La valeur retenue correspond à la dernière caractérisation effectuée sur le stockage à 25 °C constant qui constitue le dernier point commun entre les trois stockages en température et également le point le plus avancé en termes de vieillissement : 93,40 % pour Panasonic B et 93,02 % pour LG MJ1. Ces points correspondent aux caractérisations n°14 (25 °C), 9 (40 °C) et 3 (60 °C) pour Panasonic B et n°14 (25 °C), 10 (40 °C) et 4 (60 °C) pour LG MJ1.

Pour les cellules Panasonic B (Figure 89), les courbes d'IC pour les trois températures divergent significativement au niveau des caractéristiques A et B et dans une moindre mesure en C. Le pic B en particulier se révèle être dépendant sur son amplitude du nombre de caractérisations exécutées au moment de la réalisation du test d'OCV et non de la différence de température entre les trois tests. La Figure 91 permet d'observer la relation qui lie l'amplitude du pic B en fonctions du nombre de caractérisations. A 60 °C les courbes correspondantes divergent au moment où le coude de vieillissement apparaît en capacité. Pour les cellules LG MJ1 (Figure 90), les courbes d'IC se superposent relativement bien. De légères différences d'amplitude et de tension sont relevées aux points A, B, C et D.

Cette première analyse ne permet pas de constater le comportement observé sur la capacité en termes d'énergie d'activation. Les trois températures se distinguent particulièrement sur l'IC des cellules Panasonic B mais il n'y a pas de différence franche entre la température de 60 °C et les deux autres. Une analyse plus approfondie des résultats d'ICA et en particulier des caractéristiques identifiées précédemment devraient permettre d'apporter plus d'informations sur les modes de dégradation à l'œuvre pour les trois températures de stockage.



**Figure 89 : IC comparative des trois températures de stockage pour des valeurs de capacités identiques pour la cellule Panasonic B.**

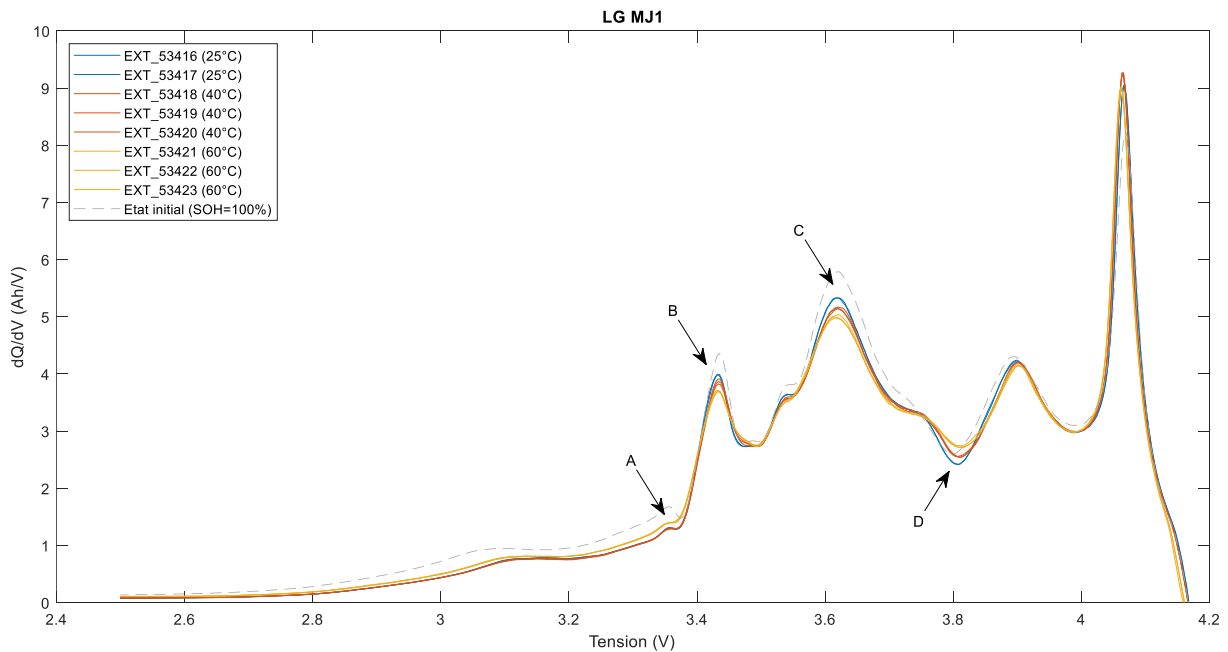


Figure 90 : IC comparative des trois températures de stockage pour des valeurs de capacités identiques pour la cellule LG MJ1.

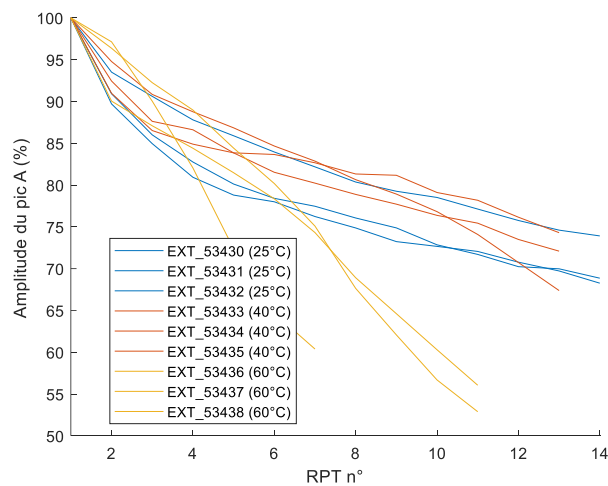


Figure 91 : Amplitude du pic A en fonction du nombre de caractérisations (cellule Panasonic B).

### 5.3.5.2 Valeur des énergies d'activation des cellules testées

Les tests de stockage à température constante ont permis d'établir les énergies d'activation ( $E_a$ ) en jeu dans l'évolution de la capacité et de la résistance en section 5.3.1.3. Pour rappel, un extrait du Tableau 31 est présenté en Tableau 36 reprenant les énergies d'activation pour la plage de température de 25 °C à 40 °C. L'objectif de cette section est de considérer les nouvelles valeurs d' $E_a$  calculées dans la conception des scénarios de première vie. Une valeur unique de 50 kJ/mol avait été précédemment retenue pour l'accélération des deux scénarios car étant une valeur médiane dans la littérature.

Les valeurs expérimentales disponibles en Tableau 36 sont pour la majorité inférieures à la valeur de 50 kJ/mol considérée initialement. Seule l' $E_a$  liée à la résistance pour la référence LG MJ1 est supérieure. Le facteur d'accélération de 4 espérait avec l'augmentation de la température à 40 °C sur les scénarios sera donc plus faible. On constate également une différence importante entre les  $E_a$  liées à la capacité et celles liées à la résistance qui sont supérieures. L'augmentation de la température

pourrait donc avoir une influence quantitative différente en termes de vieillissement selon que l'on considère la capacité ou la résistance comme indicateur. Pour la suite, seul l'Ea liée à la capacité sera considérée car l'analyse du vieillissement s'est focalisée principalement sur cette grandeur dans ce travail.

**Tableau 36 : Valeurs des énergies d'activation issues des tests à températures constantes.**

Ea (kJ/mol)	Capacité		Résistance	
	Panasonic B	LG MJ1	Panasonic B	LG MJ1
25 – 40 °C	15,6	8,26	25,5	73,7

Une piste pouvant expliquer une faible Ea par-rapport à la littérature est la densité énergétique élevée des cellules 18650 choisies pour cette étude. Peu de cellules orientées énergie ont été testées dans la littérature et l'accès à leur Ea et d'autant plus restreint car peu communiqué. Le Tableau 37 présente un inventaire des cellules NCA et NMC étudiées dans la littérature et pour lesquelles l'Ea est communiquée. On peut constater des Ea plus faibles pour les cellules typées énergie bien que l'inventaire soit court. A titre de comparaison, le projet européen EVERLASTING qui a étudié la référence LG MJ1 a trouvé une Ea égale à 12,8 kJ/mol [226].

**Tableau 37 : Energies d'activation identifiées dans la littérature pour des vieillissements calendaires entre 25 °C et 45 °C. La liste est restreinte aux chimies NCA et NMC.**

Etude	Energie d'activation (kJ/mol)	Cellule	Chimie	Catégorie
[187]	58	Sanyo UR18650E 2,05Ah	NMC	Puissance
[272]	43,6	Pouch 10Ah	NMC 111	NC
[198]	27,7-28,7	li-Tec HEA50 50,8Ah	NMC 111	Energie
[132]	17,4	Sony (Murata) US18650VC7 3,5 Ah	NCA + SiG	Energie
[273]	50-55	Quallion GEN2	NCA	Puissance

L'impact d'une Ea plus faible est rapidement important en termes de facteur d'accélération, ces deux grandeurs étant liées par une relation exponentielle. L'actualisation des Ea pour les deux scénarios donne les nouveaux facteurs d'accélération suivants : 1,68 pour le scénario A et 1,32 pour le scénario B. En conséquence les temps de stockage à 40 °C utilisés dans les deux scénarios sont sous-dimensionnés. Il en résulte un vieillissement calendaire moins important sur les deux scénarios ou un vieillissement cyclique plus important selon le point de vue. En termes de temporalité, les journées des scénarios apparaissent plus courtes ou la fréquence des roulages trop élevée. Ces éléments sont à mettre en regard des résultats obtenus en section 5.3.4.2.4 où les parts des vieillissements calendaire et cyclique sont chiffrés. Des scénarios correctement dimensionnés auraient pour conséquence une part de vieillissement calendaire plus importante que celle calculée à partir des résultats du test de première vie.

### 5.3.5.3 Impact du cyclage thermique rapide

Le test de cyclage thermique en section 5.3.2 a mis en évidence l'impact important des montées et descentes cycliques en température. Celles-ci ont une amplitude maximale allant de 11,3 °C à 40 °C et induisent un vieillissement supérieur à l'utilisation d'une température constante de 40 °C sur la même durée. La même propriété est confirmée en section 5.3.4.2 sur le test de première vie où la somme des contributions calendaire et cyclique ne parvient pas à reconstituer avec exactitude l'évolution en capacité des cellules. Cette somme présente une perte de capacité inférieure à celle obtenue sur le test de première vie et les allures des courbes ne correspondent pas. Toutefois, l'impact sur la capacité

des montées-descente en température pour un même nombre de cycles apparait moins important sur le test de première vie que sur le test de cyclage thermique où un facteur 2 est identifié.

La seule différence entre ces deux tests concernant le cyclage thermique est la fréquence de celui-ci. Au cours du test de cyclage thermique, seules les montées-descentes en température du test de première vie sont exécutées en boucle et les temps de stabilisation en température sont supprimés. La fréquence est donc supérieure sur le test de cyclage thermique : 22,22 cycles par jour (2 montées-descentes en 162 min) contre 3,53 cycles par jour (2 montées-descentes en 408 min), soit un facteur 6,3.

A notre connaissance, l'effet des montées-descentes en température sur le vieillissement des batteries lithium-ion n'a jamais été étudié. Cet effet est bien maîtrisé dans le domaine de la mécanique pour réaliser des tests de vieillissement accéléré. Il est couramment modélisé dans ce contexte par la loi de Norris-Landzberg (NL) introduite en chapitre 2 (équation 2-2) qui fait intervenir comme paramètre la de fréquence des cycles thermiques. Cependant la loi telle qu'énoncée ne permet pas une application dans notre cas car l'augmentation de la fréquence de test par rapport à la fréquence d'usage conduit à une diminution du facteur d'accélération, soit l'effet contraire du phénomène observé.

La loi de NL originale ne distingue pas l'effet de la rampe en température (en °C/min) du temps de maintien en température. La fréquence est historiquement principalement associée au temps de maintien et ne considère pas l'effet de la rampe. Une correction a donc été proposée par Wu *et al.* [274] distinguant ces deux paramètres. Dans notre cas, les rampes des montées-descentes en température sont identiques entre les tests de cyclage thermique et de première vie et indiquent un impact sur le vieillissement lié aux temps de maintien. Dans le domaine mécanique, ces deniers engendrent un vieillissement plus important avec l'augmentation de leur durée conformément à loi d'Arrhenius. A contrario, leur réduction entraîne un vieillissement plus important dans notre étude. Une raison possible pourrait être la présence prolongée d'un gradient thermique au sein des cellules sans possibilité de stabilisation en raison de l'absence de temps de maintien. Cela mettrait en avant l'impact sur le vieillissement de l'exposition prolongée des cellules à des gradients de température même en l'absence de cyclage.

Quand l'impact du temps de maintien semble expliquer la différence de contribution au vieillissement des montées-descente en températures entre les tests de première vie et de cyclage thermique, l'impact des rampes sur le vieillissement n'est pas exclu mais ne peut pas être évalué ici. Cette évaluation fera partie des perspectives de ce travail.

### 5.4 Caractérisation

Dans cette section la procédure de caractérisation et les différents tests qui la composent sont analysés puis discutés à l'aide des résultats expérimentaux. L'objectif est de réduire la procédure tout en maintenant un suivi précis du vieillissement.

Les tests du RPT sont d'abord analysés un par un puis les possibilités de réduction sont synthétisées d'un point de vue systémique à l'échelle de la procédure complète. Pour cela les données de toutes les campagnes d'essais sont utilisées et présentées dans les sections qui suivent.

#### 5.4.1 Test de capacité

Le test de capacité est réalisé dans ce travail de thèse conformément au chapitre 4. Il consiste en la réalisation de 3 charges-décharges complètes successives. La valeur de capacité est mesurée en décharge par comptage de Coulombs au cours de la troisième itération. Cette sous-section se concentre sur l'analyse comparative des trois itérations afin de potentiellement en supprimer. Pour

cela, la Figure 92 présente les trois itérations de chaque test de capacité réalisé aux cours de chaque campagne d'essais, seul les résultats d'une cellule parmi les trois cellules identiques testées sont présentés pour chaque essais pour faciliter la lecture.

Une première lecture graphique permet de constater une différence d'amplitude et de comportement entre la première itération et les deux suivantes. Les itérations n°2 et 3 sont en revanche groupées et présentent le même comportement. Les différents graphes présentés en Figure 92 sont à comparer avec vigilance car ayant des échelles de temps et de capacité différentes. Afin de quantifier ces différences, les itérations n°1 et n°2 sont comparées à la n°3 par le calcul des RMSE et des coefficients de corrélation linéaire (R). Les résultats pour chaque essai sont présentés en Figure 93 et les valeurs médianes pour l'ensemble des essais en Tableau 38.

Les résultats du Tableau 38 pour l'itération n°2 confirment la lecture graphique avec une RMSE inférieure à 0,0051 Ah soit moins de 0,2 % quand la valeur est ramenée à la capacité d'une cellule. Une exception demeure pour le stockage à 60 °C avec une RMSE égale à 1,32 % pour la référence LG uniquement. Concernant la valeur de R, celle-ci est élevée et comprise entre 0,9993 et 1.

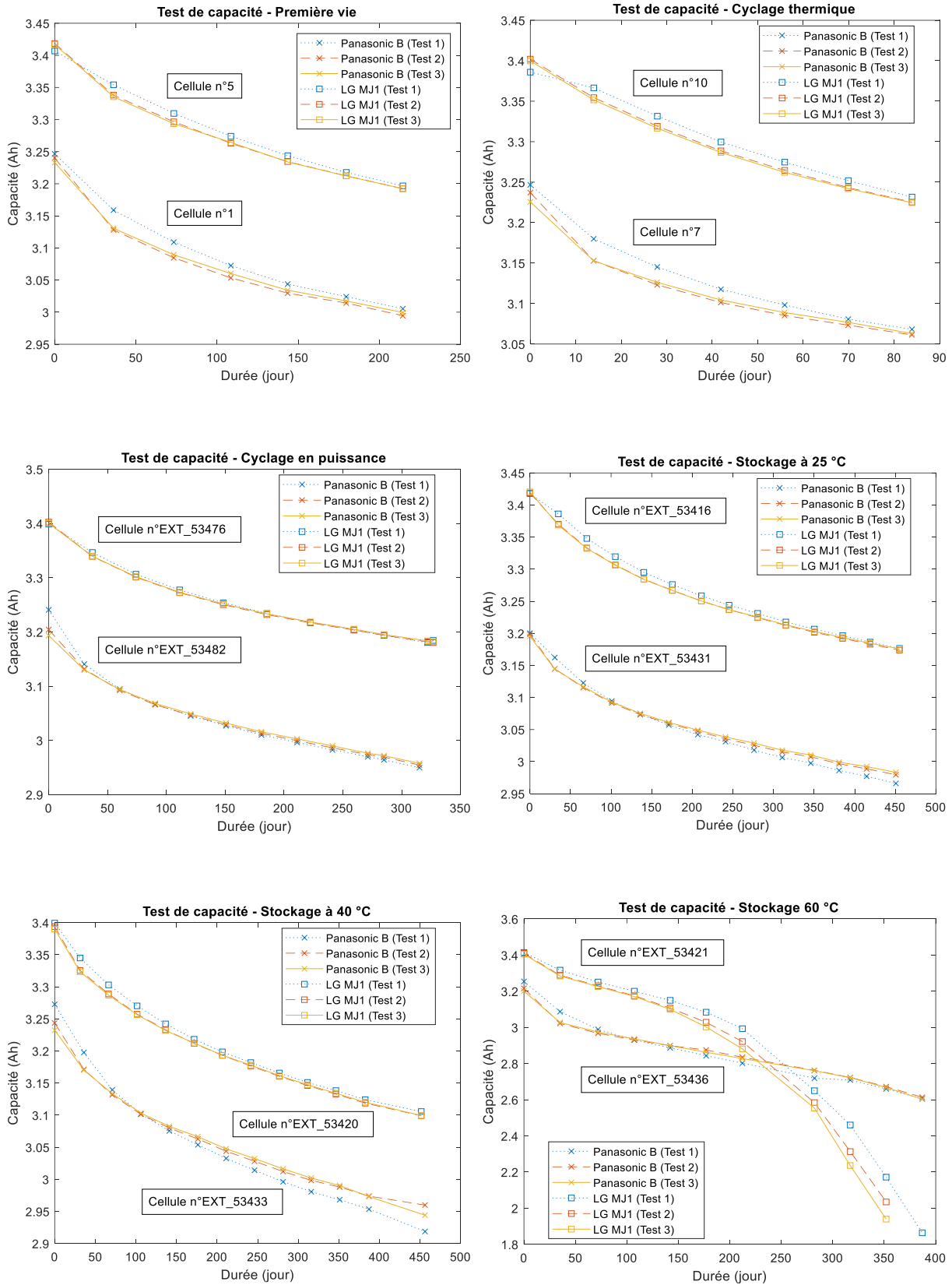
Les résultats du Tableau 38 pour l'itération n°1 donnent une erreur médiane trois fois plus élevée de 0,0159 Ah soit moins de 0,5 % quand la valeur est ramenée à la capacité d'une cellule. Une exception demeure également pour le stockage à 60 °C avec une RMSE égale à 3,45 % pour la référence LG uniquement. Concernant la valeur de R, celle-ci est comprise entre 0,9967 et 0,9980.

L'ensemble des résultats pour l'itération n°2 confirment son utilisation comme référence pour le test de capacité et permet donc de raccourcir la procédure en supprimant la troisième itération. La première itération serait également utilisable mais sous certaines conditions et en considérant l'erreur engendrée. La RMSE globale sur une campagne d'essais est relativement faible (inférieure à 0,5% de la capacité de la cellule) néanmoins elle est parfois plus élevée localement comme en témoignent les valeurs de R plus faibles (0,9967 – 0,9980). En particulier les écarts les plus élevés sont constatés lors des changements de pente sur les résultats de l'itération n°3. Les premiers tests de capacité réalisés sur les campagnes d'essais sont les plus touchés et un des facteurs responsables pourrait être le non-pré-conditionnement (rodage) des cellules avant le début des essais. Les résultats du stockage à 60 °C sont également impactés notamment lors de la survenue du coude de vieillissement.

Plus généralement, la charge qui précède la première itération n'est pas identique aux itérations suivantes en termes de SOC de départ et de temps de pause qui précède. Cela est accentué par le fait que les RPT sont lancés manuellement par un opérateur sur la quasi-totalité des essais et avec donc des temps de pauses variables avant chaque RPT. Par ailleurs, l'essais de cyclage en puissance, seul essai où le RPT est exécuté automatiquement par le banc d'essais, affiche la meilleur corrélation entre les trois itérations du test de capacité.

En prenant comme hypothèse que la première itération du test de capacité est dictée uniquement par la charge qui précède, il serait préférable de débiter le RPT par une décharge complète puis de réaliser une charge complète identique aux itérations suivantes. Cette approche n'a pas été retenue dans ce travail de thèse car l'état de charge des cellules avant RPT était systématiquement élevé (environ 95 %) et l'auteur souhaitait évaluer l'effet de ces conditions de charge différentes sur les résultats de la première itération du test.

## Chapitre 5 : Présentation et analyse des résultats expérimentaux



**Figure 92 : Tests de capacité pour chaque essais et chaque référence de cellule. Les trois itérations du test sont représentées pour comparaison. Une seule cellule par test est représentée pour faciliter la lecture, les résultats étant similaires.**



## Chapitre 5 : Présentation et analyse des résultats expérimentaux

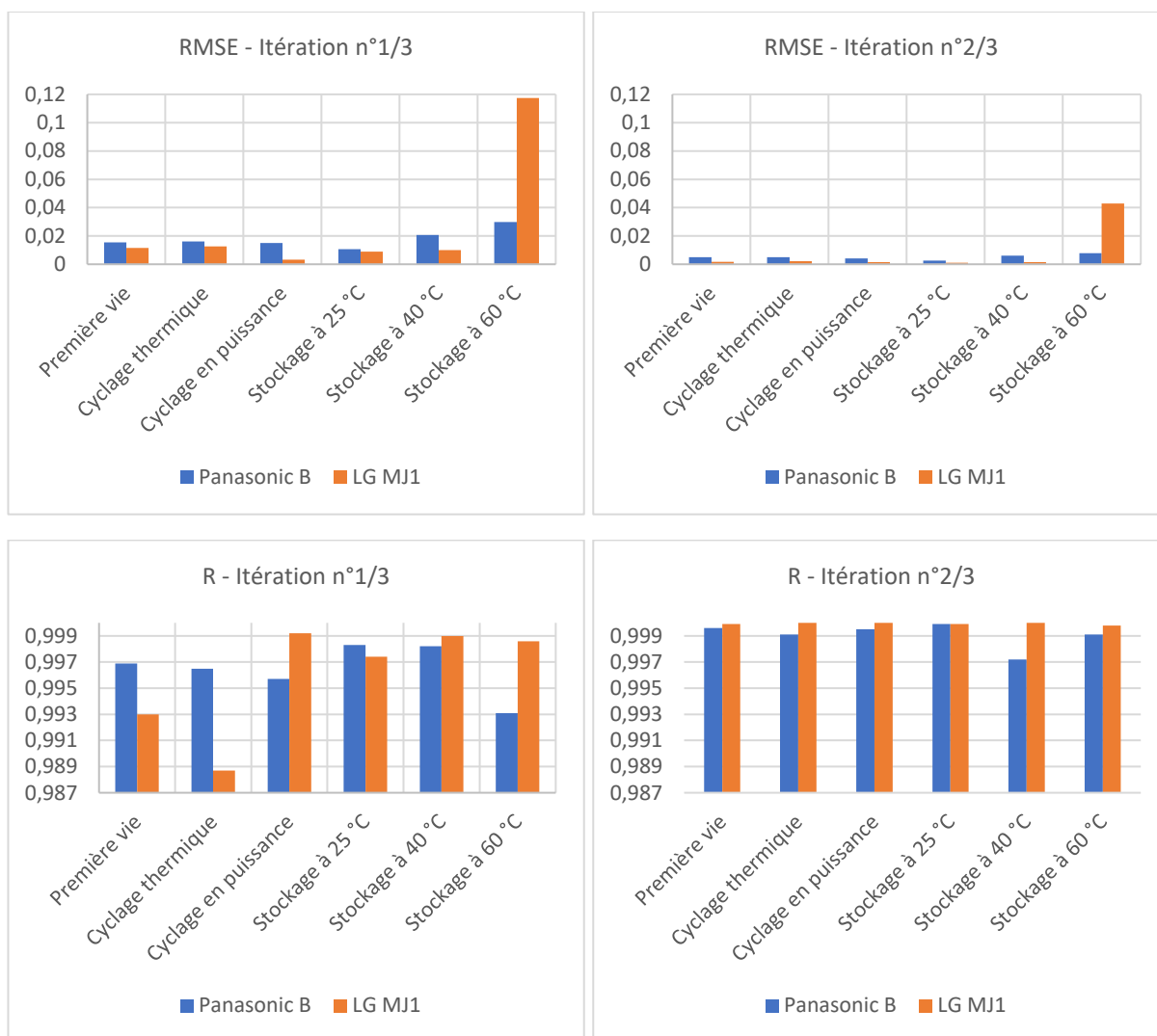


Figure 93 : Valeurs des RMSE (haut) et R (bas) pour les itérations n°1 et n°2 du test de capacité par-rapport à la n°3 pour chaque essais.

Tableau 38 : Comparaison des itérations n°1 et n°2 du test de capacité par-rapport à la n°3. Valeurs médianes des RMSE et R relevées sur l'ensemble des essais.

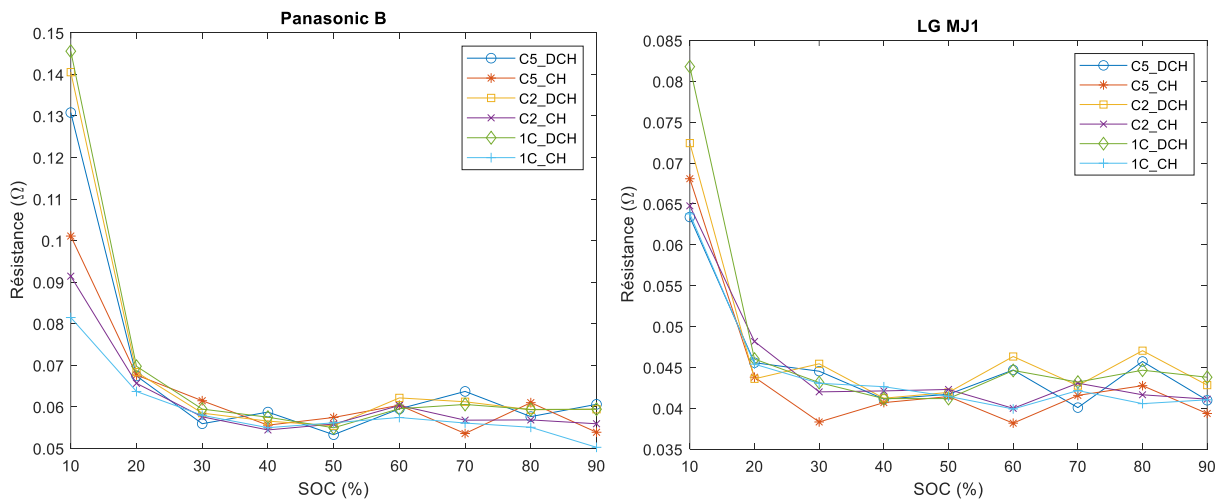
	Itération n°1/3		Itération n°2/3	
	RMSE	R	RMSE	R
Panasonic	0,0159	0,9967	0,0051	0,9993
LG	0,0108	0,9980	0,0017	1,0000

### 5.4.2 Test de résistance interne

Le test de résistance interne est réalisé dans ce travail de thèse conformément au protocole défini au chapitre 4. Il consiste en la réalisation de plusieurs pulses en décharge et charge à différents courants et SOC. Précédemment la valeur de résistance retenue était celle mesurée à 10 s après application du pulse de décharge à 1C et à 50 % de SOC. Dans la littérature, le choix du pulse retenu dans les études n'est pas ou peu justifié. Par exemple, Stroe *et al.* [267] utilisent un pulse en décharge à 80% de SOC tandis que Barai *et al.* [243] utilisent un pulse à 50% de SOC et n'en précisent pas la raison. Cette sous-section se concentre donc sur l'analyse comparative des différents pulses appliqués afin de potentiellement réduire la durée et la complexité du test. Dans cette section seules, les dépendances au SOC, au C-rate et au signe du pulse sont analysées, les autres paramètres de pulse étant fixes dans notre RPT.

Pour commencer, la Figure 94 présente les résistances à 25 °C mesurées tous les 10 % de SOC, de 10 % à 90 % de SOC, en début de vie. Les résultats ont été obtenus lors d'une caractérisation détaillée non décrite dans ce document. Son exécution a eu lieu avec les équipements de tests de l'institut FEMTO-ST et était similaire à la procédure décrite en chapitre 4 mais avec 10 points de SOC explorés au lieu de 3.

L'analyse de la Figure 94 montre une résistance en valeur absolue plus importante pour la référence Panasonic B en accord avec les courants maximum spécifiés par les constructeurs des cellules : 5 A pour Panasonic B et 10 A pour LG MJ1. Le comportement en fonction du SOC est similaire pour les deux cellules, avec des valeurs relativement monotones de 90 % à 20 % de SOC puis une augmentation jusqu'à 200 % à 10 % de SOC pour le pulse de 1C en décharge. La valeur la plus basse est obtenue à 50 % de SOC et un plateau de valeurs légèrement plus élevées se dessine de 60 % à 90 % de SOC. Dans l'ensemble la résistance est plus élevée en décharge qu'en charge. Les résistances en décharge sont croissantes avec le C-rate tandis qu'elles sont décroissantes en charge. Ces observations sont en accord avec la littérature [262], [275].



**Figure 94 : Valeurs des résistances des cellules Panasonic B et LG MJ1 de 10 à 90 % de SOC par incrément de 10 %. Des courants de pulse de 1C, C/2 et C/5 sont comparés en charge et décharge. Les cellules testées sont neuves.**

Une première analyse comme celle menée précédemment en début de vie peut orienter le choix du pulse que ce soit en C-rate, SOC et charge/décharge. Par exemple, Krupp *et al.* [271] utilisent un SOC de 10 % car présentant la résistance la plus élevée et justifient que les changements en résistance sont ainsi mieux identifiables. C'est également le cas ici où les pulse à 10 % de SOC sont les plus élevés en particulier en décharge à 1C où il est maximal. Néanmoins il convient de s'assurer que le

comportement en vieillissement de ce pulse soit représentatif du vieillissement. Pour cela, les tests de résistance réalisés sur les différentes campagnes d'essais sont analysés ci-après. Pour faciliter la lecture, seuls les résultats des tests de cyclage en puissance et de stockage à température constante seront présentés dans les figures car ayant une plus grande précision. Sauf mention contraire, les comportements observés pour les tests non illustrés sont similaires.

La Figure 95 présente l'évolution des résistances absolues en fonction du temps pour les tests de cyclage en puissance et de stockage à 25-40-60 °C. Pour l'ensemble des tests et des cellules, la valeur de la résistance à 50 % de SOC est la plus faible sur toute la durée du test et confirme les observations réalisées en début de vie. Les résistances les plus élevées sont situées à 20 % de SOC pour la référence Panasonic B et à 80 % de SOC pour la référence LG MJ1 en début de vieillissement. Dans le cas particulier du test de stockage à 60 °C, les résistances de la Panasonic B à 20 % de SOC deviennent plus faibles que celles à 80 % au cours du temps. Un phénomène similaire est observé pour la LG MJ1 pour laquelle les résistances à 20 % deviennent plus faibles que celles à 50 %. Concernant la différence entre la charge et la décharge, les résistances sont systématiquement plus élevées en charge pour tous les tests et cellules. Dans l'objectif de suivre le vieillissement, le choix d'un pulse à 80 % en décharge est donc indiqué pour les cellules étudiées et les tests menés ici car la valeur absolue plus élevée permettra une mesure plus précise.

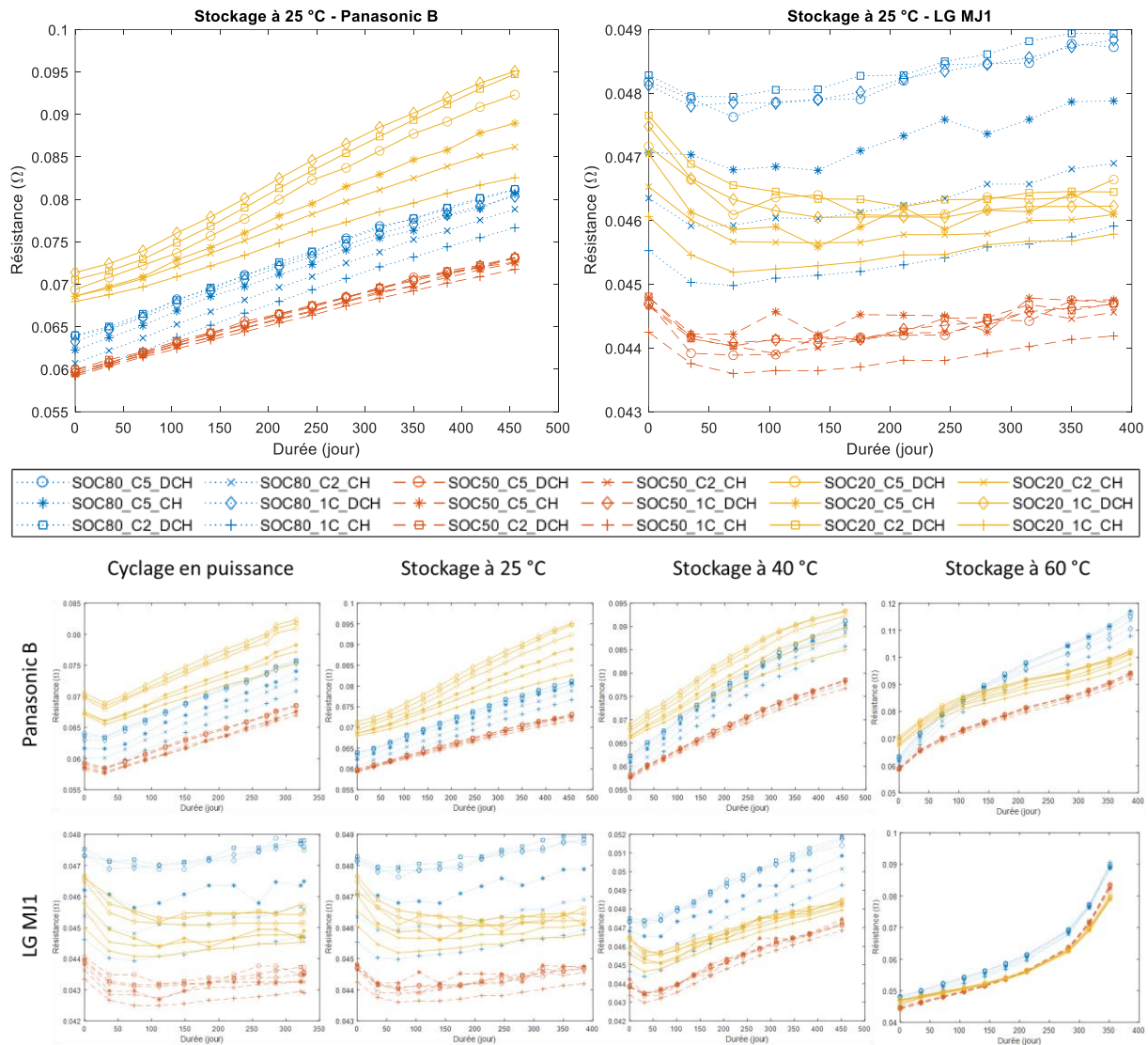


Figure 95 : Valeurs absolues des résistances pour le test de stockage à 25 °C (haut) et comparaison de tous les tests (bas).

La Figure 96 présente l'évolution des résistances absolues en fonction du temps pour les tests de cyclage en puissance et de stockage à 25-40-60 °C. Pour tous les tests et toutes les cellules, les valeurs des résistances sont gouvernées de la même manière : la dépendance au SOC est dominante devant la dépendance au signe du pulse elle-même dominante devant celle du C-rate. Le choix d'un pulse se concentra ainsi en premier sur la valeur du SOC retenu qui aura une plus grande importance sur les résultats. En complément, pour un SOC donné, la dispersion selon les autres paramètres sera la plus élevée à un SOC de 20 % puis 80 % et 50 %. Le choix d'un pulse à 50 % peut ainsi rendre moins sensible la mesure indépendamment des autres paramètres fixés. Il est à noter que les résistances à 20 %, permettant une valeur absolue la plus élevée, sont également les plus sensibles aux autres paramètres. Cela peut s'expliquer par une valeur de résistance moins stable à bas SOC qui sera rapidement amplifiée par une éventuelle dérive du SOC lors du test. De nouveau à 20 % de SOC, le phénomène initial de baisse de résistance rencontré en section 5.3.1.4.1 est bien plus marqué. Ce SOC est donc à privilégier pour étudier ce phénomène.

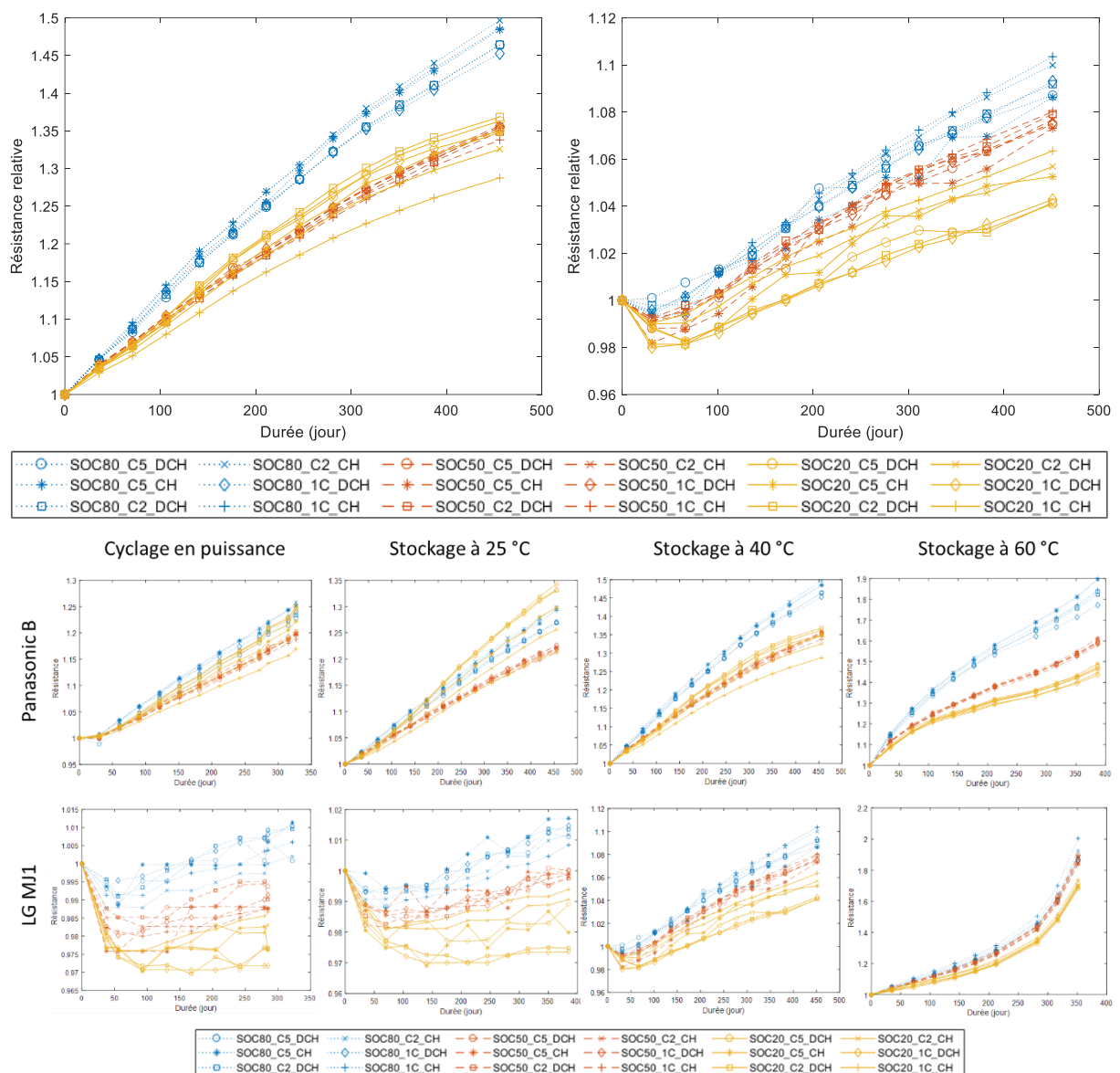


Figure 96 : Valeurs relatives des résistances pour le test de stockage à 40 °C (haut) et comparaison de tous les tests (bas).

Pour conclure cette section, les analyses des valeurs relatives et absolues des tests de résistance ont permis d'établir plusieurs critères de choix dans l'exécution des pulses selon le DOD, le signe du pulse

et le C-rate. Il apparaît dans le cadre du RPT, des tests et des cellules étudiés que le choix des pulses est à adapter aux besoins spécifiques du test en question. Le choix du SOC est ici le critère le plus important par son influence sur les résultats. Une valeur de 20 % permettra d'avoir des résultats plus précis mais plus sensibles aux dérives et autres paramètres. A contrario un SOC de 50 % permettra d'avoir des valeurs plus stables mais moins précises. Enfin un SOC de 80 % apparaît comme un compromis en précision et stabilité. D'autres éléments seront également à considérer tels que la finalité des résultats. Pour suivre le vieillissement, un seul pulse peut suffire quand plusieurs seront nécessaires si l'on souhaite modéliser les performances en vieillissement des cellules. Un choix avisé du pulse permettra une plus grande pertinence des résultats et dans certains cas de réduire la complexité et le temps du test. Toutefois, en regard des autres tests composant notre RPT, l'économie de temps réalisée par la suppression de pulses peut sembler négligeable. Par exemple, un test d'OCV à C/20 au lieu de C/25 est une solution plus efficace pour réduire la durée de la procédure complète.

## 5.5 Conclusion du chapitre

Le chapitre 5 conclut le travail réalisé par l'analyse des résultats expérimentaux. Cette analyse traite dans un premier temps de la méthodologie d'essais accélérés développée en chapitre 3 puis se concentre sur la réduction du RPT conçu en chapitre 4. L'objectif de ces deux axes est de contribuer à réduire la durée des essais de vieillissement accélérés en particulier pour des applications de première vie automobile tout en conservant une bonne fidélité des dégradations vis-à-vis des usages réels.

Sur le premier axe, l'analyse des campagnes de vieillissement complémentaires permet dans un premier temps de reconstituer l'évolution de la capacité obtenue sur le test de première vie. Les contributions du vieillissement calendaire, cyclique et des montées-descente en température sont isolées à partir des tests de stockage à température constante, de cyclage en puissance et de cyclage thermique puis additionnées linéairement. Cette approche semble valider pour ces essais uniquement la non-dépendance du vieillissement à l'historique et le principe d'additivité des contributions calendaire et cyclique sur l'évolution de la capacité. La part importante du vieillissement calendaire dans les deux scénarios pourrait en être la raison.

Dans un second temps, les hypothèses de conception de la campagne de première vie automobile ainsi que de la méthodologie d'essai accélérée sont vérifiées. L'augmentation de la température à 40 °C utilisée pour l'accélération des phases de parking ne présente aucune modification de la nature du vieillissement selon la capacité et la résistance. Le calcul des énergies d'activation des cellules étudiées permet ensuite de corriger le facteur d'accélération estimée à 4 initialement : il passe à 1,68 pour le scénario A et à 1,32 pour le scénario B. Les cellules NCA et NMC à forte densité d'énergie bien que peu étudiées dans la littérature présentent des énergies d'activation faibles en accord avec celles identifiées ici. L'impact du cyclage thermique est finalement évalué, il présente une contribution non-négligeable sur le vieillissement et nos scénarios de première vie, dont la nature exacte reste à déterminer. Il a cependant pu être supprimé par le calcul afin de donner une prédiction sur 10 ans de la capacité pour les deux scénarios.

Sur le second axe de travail, des propositions de réductions du RPT ont été établies sur les tests de capacité et de résistance dans le cadre des essais menés. Le test de capacité contenant initialement 3 cycles de charge-décharge peut être réduit à 2 cycles et des perspectives sont ouvertes pour une réduction à 1 cycle seulement. Pour le test de résistance, l'utilisation d'un seul pulse de courant peut suffire dans le cas présent car le comportement en vieillissement de cette grandeur est similaire aux différents C-rate et SOC employés, et conforme à la littérature établie. Il est recommandé d'utiliser un C-rate élevé afin d'accroître la perturbation générée et avoir une plus grande précision de mesure,

toutefois il est préconisé de ne pas utiliser de C-rate en-dehors des spécifications du constructeur de la cellule.

Les deux axes de travail explorés ont permis d'apporter de nouvelles contributions dans le domaine des essais accélérés, en particulier dans le cadre d'un usage automobile (de première vie). Dans l'objectif d'une seconde vie et pour accroître les fondements de la méthodologie utilisée, l'exécution des scénarios A et B sur des durées plus longues (10 ans ou plus) permettrait d'observer d'éventuels comportements divergents que ceux établis et de gagner en précision. En particulier, la survenue d'un coude de vieillissement n'est pas à exclure et n'a pas été considéré ni modélisé ici. En complément, le travail réalisé pourrait être étendu à l'analyse de la résistance qui ne présente pas le même comportement que la capacité ici. Une analyse des mécanismes et/ou modes de dégradations internes détaillée via l'ICA par exemple permettrait également de caractériser la réalité physique du vieillissement indépendamment de l'évolution de la capacité et de la résistance. Enfin ce dernier chapitre a permis d'apporter l'analyse de deux cellules commerciales au format 18650 de chimies NCA et NMC à forte densité d'énergie. Il a été noté par ailleurs une plus grande dispersion de la référence Panasonic B qui a une date de commercialisation plus ancienne comparée à la LG MJ1.



## Conclusion générale et perspectives

Le travail effectué dans cette thèse s'inscrit dans la réalisation d'essais accélérés pour l'étude des batteries lithium-ion. Le but de cette étude est le développement d'une nouvelle méthodologie permettant un vieillissement sur banc d'essais fidèle en termes de dégradation et représentatif d'un usage automobile. Elle adresse en particulier la conception d'essais de validation sans toutefois s'y restreindre. Ce travail contribue à l'étude de la seconde vie des batteries des voitures électriques en adressant la première vie, celle-ci étant jugée comme déterminante sur les performances et la dégradation des batteries au cours de la seconde.

Dans le chapitre 1, les fondamentaux sur les accumulateurs lithium-ion sont présentés. Un effort de vulgarisation est réalisé afin de faciliter la compréhension des notions importantes et ouvrir ce travail au plus grand nombre. Il débute par les principales caractéristiques des accumulateurs lithium-ion et leur utilisation en batterie au sein des véhicules électriques. Cette technologie confère à ces derniers une énergie multipliée par 5 par rapport à une batterie plomb et une faible autodécharge. Bien qu'elle ne permette pas d'égaliser un véhicule thermique en termes de performances (pour lesquelles deux tonnes de batteries seraient nécessaires), elle permet de combler en 2023 plus de 80% des trajets quotidiens. Néanmoins les batteries lithium-ion sont sensibles à l'usage et nécessitent un circuit électronique de contrôle pour opérer correctement. De plus leur vieillissement dépend fortement des conditions d'utilisation, il n'est pas linéaire et la fin de vie peut être rapide et imprévisible. Ces caractéristiques intrinsèques à la technologie, complexifient l'étude des batteries notamment lorsqu'il est question d'une seconde vie. Cette seconde vie serait une opportunité à la fois environnementale et économique dans le développement des batteries et un atout majeur dans la quête de souveraineté récente impulsée en Europe. La viabilité technique (et pas uniquement) reste à être démontrée et constitue le terreau de ces travaux. La première vie des batteries est par la suite étudiée sous le prisme de deux axes de travail : accélérer les essais sur banc en étant conservatif en termes de dégradation et caractériser le vieillissement au cours de ces derniers sans être invasif.

Le chapitre 2 se concentre sur l'accélération des essais sur la base d'une première vie automobile. L'état de l'art révèle au cours de celle-ci des usages très variés mais caractérisés par un faible taux d'utilisation d'environ 5-10% du temps. Il révèle également un marché du véhicule électrique dominé par les technologies NCA et NMC et un usage maison - travail dominant. En termes de kilométrage, les trajets du quotidien ne dépassent pas 30 km et représentent la majorité des déplacements quand les trajets longue distance (> 80 km) sont exceptionnels mais représentent presque la majorité de la distance parcourue. Concernant l'accélération des essais, peu d'études adressent la fidélité et la représentativité des dégradations. Les travaux existants mettent en avant une faible fidélité de la plupart des essais couramment utilisés dans les études de vieillissement, en particulier les essais à courant constant. Un vieillissement réalisé à l'aide de la WLTP pourtant plus représentative peut également montrer ses limites dans l'élaboration d'essais fidèles. Côté facteur d'accélération, la température, le courant et la suppression des temps de repos sont les plus utilisés. Néanmoins leurs impacts sur la nature du vieillissement sont rarement considérés dans les études. L'effet de la température sur le vieillissement suit communément une loi d'Arrhenius en stockage calendaire, il apparaît toutefois une limite à son usage où l'application d'une température trop élevée, au-delà de 40 °C, peut être altérer la nature des mécanismes de dégradation. L'effet du courant est beaucoup moins évident et affiche des tendances différentes selon les conditions de cyclage et les cellules étudiées. Enfin la suppression des temps de repos prive les essais d'une grande partie du vieillissement calendaire pourtant prédominant en usage automobile.



## Conclusion générale et perspectives

Sur la base de scénarios d'usages réels, nous proposons d'exploiter le faible taux d'utilisation caractéristique des usages automobiles afin de proposer une nouvelle approche de vieillissement accéléré. Durant ces périodes, une augmentation de la température à 40 °C est proposée afin d'accélérer le vieillissement calendaire permettent de conserver son impact sur le vieillissement global sans toutefois altérer la fidélité des périodes de roulage conservées en l'état. Cette approche est basée sur la loi d'Arrhenius qui possède une dépendance exponentielle avec l'énergie d'activation elle-même fortement dépendante des cellules considérées. L'accélération qui en découle peut ainsi s'étendre de 1 à 10 selon la cellule étudiée.

Le chapitre 3 présente la mise en œuvre expérimentale de la méthodologie d'essais accélérés identifiée au chapitre précédent. Pour cela deux scénarios de première vie sont imaginés et conçus dans le respect des statistiques françaises de déplacement puis accélérés selon la méthodologie retenue. Ils sont conçus sur la base d'une semaine type de déplacements maison-travail puis complétés par des périodes stationnaires de weekends et de vacances pour constituer une année entière. Les scénarios représentent deux usages d'utilisateur particulier qui se veulent le plus représentatif de la réalité : le premier scénario considère un véhicule Tesla Model S avec des déplacements majoritairement sur autoroute et le second un véhicule Renault ZOE évoluant majoritairement sur route de campagne. Pour être le plus réaliste possible, nous avons réalisés les trajets imaginés dans le Territoire-de-Belfort à l'aide d'un véhicule électrique Renault ZOE, identique à celui considéré dans le second scénario. Les données enregistrées sous forme de traces GPS à l'aide d'une montre de running ont permis de déterminer les profils dynamiques en puissance pour les deux scénarios à l'aide des modèles simples des deux véhicules. L'accélération des scénarios a ensuite été réalisée sur la base d'une énergie d'activation théorique de 50 kJ/mol et du profil de température réelle de la ville de Belfort permettant ainsi un facteur d'accélération de 4. Afin de vérifier les hypothèses de conception et valider la méthodologie, trois essais complémentaires sont développés, pour cela les contributions en température constante, cyclage en puissance et cyclage en température sont isolées.

Dans le cadre de ce travail, les essais sont implémentés à l'échelle de la cellule, en l'occurrence ici des cellules cylindriques 18650. Des références à haute densité d'énergie sont utilisées : la Panasonic B et la LG MJ1 (3250mAh et 3400mAh) de chimie respective NCA et NMC. Chaque référence est associée à un scénario de première vie. Les équipements de test de deux laboratoires, en France et en Allemagne, sont utilisés. Un total de 36 cellules est testé sur une durée cumulée de 16 mois. La mise en œuvre a mis en avant les limites des équipements de tests non conçus pour exécuter des profils complexes contenant plus de 100 étapes. En particulier de nombreux défauts logiciels ont été relevés mettant en avant le manque de maturité des systèmes de test pour batterie.

Le chapitre 4 se focalise sur les procédures de caractérisation du vieillissement et en particulier les tests de performances (RPT) permettant de ne pas utiliser de matériel supplémentaire autres que les équipements déjà utilisés pour le vieillissement. L'état de l'art de ces procédures met en avant une très grande liberté dans leur conception, un manque de pratiques communes et d'explications sur les raisons du choix des procédures et de leur impact sur le vieillissement. Une combinaison des tests de capacité, de résistance interne et d'OCV est couramment réalisée. Plusieurs combinaisons sont analysées au travers de la littérature soulignant différentes stratégies. Les procédures dans leur ensemble sont étudiées pour la première fois d'un point de vue systémique permettant d'évaluer divers aspects tels que la quantité et la qualité des données récoltées, la fréquence et la durée d'exécution, la composition de la procédure et son impact sur le vieillissement. Il ressort que le RPT est surtout propre à l'étude et doit être conçu en ce sens, ce travail sert donc de support pour concevoir son propre RPT.

## Conclusion générale et perspectives

Suite à cette analyse, le RPT retenu pour nos campagnes d'essais est présenté. Il est constitué des principaux tests : capacité, résistance et OCV, et est complété d'un test d'autonomie basé sur la WLTP. La procédure d'une durée de 5 jours et relativement invasive en termes de capacité (Ah) échangée mais est assimilée aux trajets longue distance dans les scénarios conçus en chapitre 3. Cela permet une utilisation intelligente de la procédure de caractérisation permettant d'annuler relativement son impact habituellement non souhaité sur le vieillissement. Sa composition particulièrement exhaustive permet une réduction de la procédure en chapitre 5.

Le chapitre 5 clôture ce travail par la présentation et l'analyse des résultats expérimentaux. Dans un premier temps les vieillissements des différentes campagnes sont analysés. Les résultats des campagnes complémentaires permettent d'isoler les différentes contributions calendaire, cyclique et cyclage thermique puis de reconstituer le vieillissement en capacité obtenu sur les deux scénarios par addition linéaire. Les hypothèses de conception des essais et de la méthodologie sont ensuite vérifiées une par une. L'utilisation d'une température de 40 °C est d'abord validée comme étant conservatrice quant à la nature du vieillissement selon la capacité et la résistance. Le calcul des énergies d'activation est ensuite réalisé pour les deux références de cellule. Les valeurs obtenues s'avèrent inférieures à l'hypothèse de départ de 50 kJ/mol, 15,6 kJ/mol pour la cellule Panasonic et 8,26 kJ/mol pour la cellule LG, ayant pour conséquence un vieillissement moins important qu'attendu conformément à la méthodologie. D'un facteur 4 nous passons à un facteur 1,68 pour le scénario A et 1,32 pour le scénario B. Une raison possible serait une énergie d'activation sur la plage étudiée (~10-40 °C) plus faible pour les cellules NCA et NMC à forte densité d'énergie. Le cyclage thermique induit par la méthodologie est finalement évalué. Son impact à haute fréquence, étudié pour la première fois ici, serait plus important sur le vieillissement qu'une température constante de 40 °C. Le cyclage thermique provoque donc un stress supplémentaire sur les cellules mais dans une moindre mesure lorsque la fréquence diminue.

Dans un second temps les résultats de la procédure de caractérisation sont analysés. Le test de capacité peut être réduit dans notre cas à deux cycles au lieu de trois, soient 8 h de gagnés à chaque RPT et des pistes pour une réduction à un seul cycle sont ouvertes. Côté test de résistance, celui-ci peut être réduit à l'application d'un unique pulse pour suivre le vieillissement. Le choix des paramètres du pulse est avant tout lié à l'étude réalisée et aux caractéristiques des cellules étudiées. Une analyse en amont des essais ainsi qu'après permettra de sélectionner les paramètres les plus pertinents. Pour cela, les différents critères de choix sont donnés en chapitre 5.

La campagne de première vie, complétée par la campagne d'essais complémentaires, ont permis d'extrapoler le vieillissement induit par chaque scénario sur 10 ans. Des baisses de capacité de 13,8 % pour le scénario A (Panasonic B) et de 12,2 % pour le scénario B (LG MJ1) sont obtenues. La correction des énergies d'activation permet d'entrevoir un vieillissement réel plus important pour ces mêmes scénarios sur 10 ans. Les résultats dénotent un vieillissement calendaire prédominant (entre 72,3 et 83,6 % selon le scénario). Cette durée de vie est néanmoins liée aux scénarios, aux véhicules et aux batteries considérées. En particulier les scénarios n'incluent pas d'événements singuliers tels que des températures extrêmes ou des recharges rapides. De plus les véhicules Tesla Model S et Renault ZOE proposent de grandes capacités de stockage favorables à un vieillissement cyclique doux avec des C-rate moyens de C/5. Un dimensionnement plus restreint pourrait avoir un impact plus important sur le vieillissement cyclique qui pourrait devenir alors plus important devant le vieillissement calendaire. Cette étude est donc limitée à l'étude des véhicules de grande capacité. Par ailleurs, cet aspect de dimensionnement est un argument majeur dans le passage des batteries automobile en seconde vie. Un dimensionnement de la capacité de la batterie plus en adéquation avec l'usage principal du véhicule comme préconisé en introduction (réduction des émissions liées à la fabrication des EV) irait à l'encontre de l'intérêt de la seconde vie.

## Conclusion générale et perspectives

La méthodologie d'accélération du vieillissement proposée dans ce travail est particulièrement adaptée aux applications automobiles dans le cadre d'un usage privé. Elle peut également s'étendre à d'autres applications possédant un faible taux d'utilisation de la batterie. C'est le cas de plusieurs applications stationnaires. Pour accélérer d'avantage le vieillissement, une augmentation de la température peut être envisagée au-delà de 40 °C tant que cela reste sans impact sur la nature du vieillissement. Un deuxième levier plus important est l'énergie d'activation des cellules étudiées qui permettra une accélération exponentiellement croissante avec son augmentation. Les cellules LFP sont particulièrement indiquées pour cela car possédant une énergie d'activation généralement supérieure à 50 kJ/mol dans la littérature. Enfin l'enceinte thermique utilisée pour les essais peut également permettre de maximiser le temps passé à 40 °C pour accélérer le vieillissement calendaire et donc réduire le temps de test si ses performances en montée et descente en température sont importantes.

Les travaux réalisés soulèvent de nouvelles problématiques et nous amènent à proposer pour la suite les développements suivants :

- Les résultats d'essais ont mis en avant un vieillissement majoritairement calendaire dans les scénarios étudiés. La méthodologie utilisée de vieillissement accéléré pourrait donc être réduite aux seules phases de stockage à 40 °C constant. Afin de conserver l'influence du SOC sur le vieillissement, des charges ou décharges lentes permettraient d'actualiser régulièrement le SOC en fonction des scénarios d'usage. La procédure d'essais serait ainsi simplifiée, le cyclage thermique supprimé et le vieillissement plus rapide.
- En lien direct avec la perspective précédente, il serait nécessaire d'établir la limite à partir de laquelle le vieillissement cyclique devient non-négligeable devant le vieillissement calendaire. Une capacité de batterie moins importante, un taux d'utilisation plus grand ou l'usage fréquent de recharges rapides pourraient par exemple accroître significativement la part de vieillissement cyclique.
- Etudier spécifiquement l'impact du cyclage thermique rapide sur le vieillissement notamment en termes de dégradation internes. Cela permettrait de quantifier plus précisément la fidélité de la méthodologie de vieillissement accéléré.

## Bibliographie

- [1] « Total cost of ownership: How electric vehicles and ICE vehicles compare », LeasePlan. Consulté le: 23 mai 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.leaseplan.com/en-ix/blog/tco/ownership-cost-ev-ice/>
- [2] « Electric Vehicles: Total Cost of Ownership Tool – Data Tools », IEA. Consulté le: 23 mai 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-tools/electric-vehicles-total-cost-of-ownership-tool>
- [3] « Total Cost of Ownership (TCO) for Electric Vehicles (EV) vs Internal Combustion Engine Vehicles (ICE) ». Consulté le: 23 mai 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://nickelinstitute.org/>
- [4] « Empreinte carbone », *Wikipédia*. 20 avril 2023. Consulté le: 24 mai 2023. [En ligne]. Disponible sur: [https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Empreinte\\_carbone&oldid=203513442](https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Empreinte_carbone&oldid=203513442)
- [5] « Impact sur le climat des objets et gestes | Impact CO2 ». Consulté le: 24 mai 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://impactco2.fr/>
- [6] C. Robert, A. Ravey, R. Perey, et D. Hissel, « Environmental impacts of batteries for transportation application according to different life cycle steps », in *2022 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)*, Merced, CA, USA: IEEE, nov. 2022, p. 1-6. doi: 10.1109/VPPC55846.2022.10003370.
- [7] « MONDIAL DE L’AUTOMOBILE : L’ADEME PUBLIE SON AVIS SUR LE VÉHICULE ÉLECTRIQUE : UNE BATTERIE DE TAILLE RAISONNABLE ASSURE UNE PERTINENCE CLIMATIQUE ET ECONOMIQUE », ADEME Presse. Consulté le: 11 mai 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://presse.ademe.fr/2022/10/mondial-de-lautomobile-lademe-publie-son-avis-sur-le-vehicule-electrique-une-batterie-de-taille-raisonnable-assure-une-pertinence-climatique-et-economique.html>
- [8] S. Pelissier, « Autonomie des voitures électriques, quand le mieux devient l’ennemi du bien », *The Conversation*. Consulté le: 11 août 2021. [En ligne]. Disponible sur: <http://theconversation.com/autonomie-des-voitures-electriques-quand-le-mieux-devient-lennemi-du-bien-106099>
- [9] « Union européenne : vers l’interdiction de voitures neuves à moteur thermique dès 2035 », *vie-publique.fr*. Consulté le: 17 avril 2023. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.vie-publique.fr/en-bref/285406-les-eurodeputes-votent-linterdiction-des-moteurs-thermiques-en-2035>
- [10] O. Ubertalli, « Batteries électriques : comment la France veut rattraper son retard face à la Chine », *Le Point*. Consulté le: 23 mai 2023. [En ligne]. Disponible sur: [https://www.lepoint.fr/economie/macron-veut-faire-du-nord-le-pole-europeen-de-la-batterie-electrique-12-05-2023-2519842\\_28.php](https://www.lepoint.fr/economie/macron-veut-faire-du-nord-le-pole-europeen-de-la-batterie-electrique-12-05-2023-2519842_28.php)
- [11] « Les Hauts-de-France, la vallée de la batterie », Région Hauts-de-France. Consulté le: 23 mai 2023. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.hautsdefrance.fr/categorie/dossiers/les-hauts-de-france-la-vallee-de-la-batterie/>
- [12] « Allier : une première mine de lithium prévue en France », *Franceinfo*. Consulté le: 23 mai 2023. [En ligne]. Disponible sur: [https://www.francetvinfo.fr/economie/energie/allier-une-premiere-mine-de-lithium-prevue-en-france\\_5438842.html](https://www.francetvinfo.fr/economie/energie/allier-une-premiere-mine-de-lithium-prevue-en-france_5438842.html)
- [13] « Lithium-ion battery demand forecast for 2030 | McKinsey ». Consulté le: 23 mai 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.mckinsey.com/industries/automotive-and-assembly/our-insights/battery-2030-resilient-sustainable-and-circular>

## Bibliographie

- [14] E. Martinez-Laserna *et al.*, « Battery second life: Hype, hope or reality? A critical review of the state of the art », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 93, p. 701-718, oct. 2018, doi: 10.1016/j.rser.2018.04.035.
- [15] E. Martinez-Laserna *et al.*, « Technical Viability of Battery Second Life: A Study From the Ageing Perspective », *IEEE Trans. Ind. Appl.*, vol. 54, n° 3, Art. n° 3, mai 2018, doi: 10.1109/TIA.2018.2801262.
- [16] I. Baghdadi, « Prise en compte des modes de vieillissement dans la modélisation des performances de batteries lithium-ion pour l'évaluation de leur durée de vie en usage automobile », thesis, Bordeaux, 2017. Consulté le: 21 février 2019. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2017BORD0633>
- [17] « Plan d'expériences », *Wikipédia*. 23 septembre 2022. Consulté le: 24 mai 2023. [En ligne]. Disponible sur: [https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Plan\\_d%27exp%C3%A9riences&oldid=197180969](https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Plan_d%27exp%C3%A9riences&oldid=197180969)
- [18] « Pile alcaline », *Wikipédia*. 3 juin 2021. Consulté le: 24 juin 2021. [En ligne]. Disponible sur: [https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Pile\\_alcaline&oldid=183500287](https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Pile_alcaline&oldid=183500287)
- [19] « Accumulateur lithium-ion », *Wikipédia*. 10 mai 2021. Consulté le: 24 juin 2021. [En ligne]. Disponible sur: [https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Accumulateur\\_lithium-ion&oldid=182775657](https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Accumulateur_lithium-ion&oldid=182775657)
- [20] « Accumulateur lithium », *Wikipédia*. 20 mai 2021. Consulté le: 24 juin 2021. [En ligne]. Disponible sur: [https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Accumulateur\\_lithium&oldid=183082589](https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Accumulateur_lithium&oldid=183082589)
- [21] « Effet mémoire », *Wikipédia*. 1 mars 2021. Consulté le: 24 juin 2021. [En ligne]. Disponible sur: [https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Effet\\_m%C3%A9moire&oldid=180433766](https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Effet_m%C3%A9moire&oldid=180433766)
- [22] « CCFA | Comité des Constructeurs Français d'Automobiles », CCFA | Comité des Constructeurs Français d'Automobiles. Consulté le: 25 juin 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://ccfa.fr/>
- [23] « Nouvelle ZOE - Voiture citadine électrique - Renault ». Consulté le: 25 juin 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.renault.fr/vehicules-electriques/zoe.html>
- [24] « La Jamais contente », *Wikipédia*. 6 mars 2021. Consulté le: 25 juin 2021. [En ligne]. Disponible sur: [https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=La\\_Jamais\\_contente&oldid=180616026](https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=La_Jamais_contente&oldid=180616026)
- [25] T. Reddy et D. Linden, *Linden's Handbook of Batteries (4th Edition)*. New York, USA: McGraw-Hill Professional Publishing, 2010. Consulté le: 25 octobre 2018. [En ligne]. Disponible sur: <http://public.eblib.com/choice/publicfullrecord.aspx?p=4658226>
- [26] « Electropaedia, Energy Sources and Storage and History of Technology ». Consulté le: 18 octobre 2018. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.mpoweruk.com/>
- [27] « Battery University », Battery University. Consulté le: 24 juin 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://batteryuniversity.com/>
- [28] S. PELISSIER, A. SARI, et P. VENET, « Batteries électriques pour applications portables et embarquées - Fondamentaux », *Tech. Ing. Électronique Puissance Convers. Gest.*, vol. base documentaire : TIB283DUO., n° ref. article : e2140, Art. n° ref. article : e2140, 2018, [En ligne]. Disponible sur: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/electronique-photonique-th13/electronique-de-puissance-conversion-et-gestion-42283210/batteries-electriques-pour-applications-portables-et-embarquees-e2140/>
- [29] S. PÉLISSIER, A. SARI, et P. VENET, « Batteries électriques pour applications portables et embarquées - Technologies », n° ref. article : e2141, Art. n° ref. article : e2141, 2018, [En ligne]. Disponible sur: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/electronique->

## Bibliographie

- photonique-th13/electronique-de-puissance-conversion-et-gestion-42283210/batteries-electriques-pour-applications-portables-et-embarquees-e2141/
- [30] F. LE CRAS et D. BLOCH, « De Volta aux accumulateurs Li-ion Développement des batteries au lithium », *Tech. Ing. Stock. Lénergie*, vol. base documentaire : TIB638DUO., n° ref. article : be8620, Art. n° ref. article : be8620, 2016, [En ligne]. Disponible sur: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/energies-th4/stockage-de-l-energie-42638210/de-volta-aux-accumulateurs-li-ion-be8620/>
- [31] « Batterie solide », *Wikipédia*. 18 octobre 2020. Consulté le: 5 juillet 2021. [En ligne]. Disponible sur: [https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Batterie\\_solide&oldid=175681808](https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Batterie_solide&oldid=175681808)
- [32] « Polyoléfine », *Wikipédia*. 28 juillet 2021. Consulté le: 6 décembre 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Polyol%C3%A9fine&oldid=185040102>
- [33] « BU-306: What is the Function of the Separator? », Battery University. Consulté le: 6 décembre 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://batteryuniversity.com/article/bu-306-what-is-the-function-of-the-separator>
- [34] « Composition - Les Batteries Lithium-ion ». Consulté le: 27 janvier 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://sites.google.com/site/fesherierjojkoqdr/partie-i-les-caracteristiques-des-batteries-li-ion/fonctionnement>
- [35] *How to Make a Battery in 7 Easy Steps*. Consulté le: 29 juin 2021. [En ligne Vidéo]. Disponible sur: <https://www.youtube.com/watch?v=CqUFLaKElGQ>
- [36] *Faire des meilleures batteries en utilisant l'Intelligence Artificielle - Pint of Science 2020*. Consulté le: 29 juin 2021. [En ligne Vidéo]. Disponible sur: <https://www.youtube.com/watch?v=nST2fqtJA90>
- [37] G. L. Plett, *Battery management systems. Vol. 1: Battery Modeling*. in Artech House power engineering and power electronics. Boston: Artech House, 2015.
- [38] M. F. R. Zwicker, M. Moghadam, W. Zhang, et C. V. Nielsen, « Automotive battery pack manufacturing – a review of battery to tab joining », *J. Adv. Join. Process.*, vol. 1, p. 100017, mars 2020, doi: 10.1016/j.jajp.2020.100017.
- [39] « Scilabus ». Consulté le: 24 juin 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.scilabus.com/>
- [40] « L'inéluctable dégradation des batteries de nos téléphones intelligents ». Consulté le: 24 juin 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://ici.radio-canada.ca/ohdio/premiere/emissions/moteur-de-recherche/segments/chronique/352908/piles-ions-lithium-explication-chimie>
- [41] « Comment fonctionne une batterie lithium-ion? », Parlons sciences. Consulté le: 5 octobre 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://parlonssciences.ca/ressources-pedagogiques/les-stim-en-contexte/comment-fonctionne-une-batterie-lithium-ion>
- [42] « Analogie électro-hydraulique », *Wikipédia*. 20 avril 2021. Consulté le: 4 juillet 2021. [En ligne]. Disponible sur: [https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Analogie\\_%C3%A9lectro-hydraulique&oldid=182120466](https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Analogie_%C3%A9lectro-hydraulique&oldid=182120466)
- [43] V. J. Ovejas et A. Cuadras, « Effects of cycling on lithium-ion battery hysteresis and overvoltage », *Sci. Rep.*, vol. 9, n° 1, p. 1-9, oct. 2019, doi: 10.1038/s41598-019-51474-5.
- [44] « Principe de Pascal », *Wikipédia*. 22 mars 2021. Consulté le: 4 juillet 2021. [En ligne]. Disponible sur: [https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Principe\\_de\\_Pascal&oldid=181120954](https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Principe_de_Pascal&oldid=181120954)
- [45] Kokam, « Kokam Lithium Polymer battery Assembly and operation manual (Rev.1) ».
- [46] Y.-D. Youngdungpo-Gu, « Datasheet LG MJ1 ».
- [47] « Datasheet Panasonic B ».

## Bibliographie

- [48] A. Barai *et al.*, « Transportation Safety of Lithium Iron Phosphate Batteries - A Feasibility Study of Storing at Very Low States of Charge », *Sci. Rep.*, vol. 7, n° 1, Art. n° 1, juill. 2017, doi: 10.1038/s41598-017-05438-2.
- [49] M. Dubarry, N. Qin, et P. Brooker, « Calendar aging of commercial Li-ion cells of different chemistries – A review », *Curr. Opin. Electrochem.*, vol. 9, p. 106-113, juin 2018, doi: 10.1016/j.coelec.2018.05.023.
- [50] « To what degree does temperature impact EV range? », Geotab. Consulté le: 2 juillet 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.geotab.com/blog/ev-range/>
- [51] M. Dubarry et G. Baure, « Perspective on Commercial Li-ion Battery Testing, Best Practices for Simple and Effective Protocols », *Electronics*, vol. 9, n° 1, Art. n° 1, janv. 2020, doi: 10.3390/electronics9010152.
- [52] « BU-205: Types of Lithium-ion », Battery University. Consulté le: 24 janvier 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://batteryuniversity.com/article/bu-205-types-of-lithium-ion>
- [53] R. Schnee, « Vers un cadre conceptuel de modèles d'affaires soutenables pour l'électromobilité », 2021. Consulté le: 24 janvier 2022. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/s209982>
- [54] « BU-212: Future Batteries », Battery University. Consulté le: 1 juillet 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://batteryuniversity.com/article/bu-212-future-batteries>
- [55] J.-M. Tarascon, « Quel futur pour les batteries ? », Pourlascience.fr. Consulté le: 1 juillet 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.pourlascience.fr/sd/technologie/quel-futur-pour-les-batteries-21651.php>
- [56] « Tiamat ». Consulté le: 1 juillet 2021. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.tiamat-energy.com/>
- [57] G. Assat, « Anionic redox for high-energy batteries. Fundamental understanding, practical challenges, and future outlook », phdthesis, Sorbonne Université, 2018. Consulté le: 14 décembre 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02865554>
- [58] A. Juton *et al.*, *Technologies des voitures électriques: motorisations, batteries, hydrogène, recharge et interactions réseau*. 2021.
- [59] « Tesla Model S », *Wikipédia*. 23 novembre 2021. Consulté le: 13 décembre 2021. [En ligne]. Disponible sur: [https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Tesla\\_Model\\_S&oldid=188238887](https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Tesla_Model_S&oldid=188238887)
- [60] admin, « Le nouveau bloc batterie structurel de Tesla – Ce n'est pas de cellule à pack, c'est de cellule à corps », FR24 News France. Consulté le: 9 septembre 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.fr24news.com/fr/a/2020/10/le-nouveau-bloc-batterie-structurel-de-tesla-ce-nest-pas-de-cellule-a-pack-cest-de-cellule-a-corps.html>
- [61] D. Andrea, *Lithium-ion batteries and applications. Volume 1: Batteries*. in Power engineering. Boston London: Artech House, 2020.
- [62] D. Andrea, *Lithium-ion batteries and applications. Volume 2: Applications*. in Power engineering. Boston London: Artech House, 2020.
- [63] M. Toll, « DIY Lithium Batteries: How to Build Your Own Battery Packs », p. 241.
- [64] T. Sivert, « Je construis mon véhicule électrique », p. 141.
- [65] « BU-908: Battery Management System (BMS) », Battery University. Consulté le: 7 décembre 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://batteryuniversity.com/article/bu-908-battery-management-system-bms>

## Bibliographie

- [66] julienbms, « PCM vs BMS, le dilemme des assembleurs », BMS PowerSafe®. Consulté le: 17 avril 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://bmspowersafe.com/fr/technologie/pcm-2/>
- [67] D. Beck, P. Dechent, M. Junker, D. U. Sauer, et M. Dubarry, « Inhomogeneities and Cell-to-Cell Variations in Lithium-Ion Batteries, a Review », *Energies*, vol. 14, n° 11, Art. n° 11, janv. 2021, doi: 10.3390/en14113276.
- [68] C. Schlasza, P. Ostertag, D. Chrenko, R. Kriesten, et D. Bouquain, « Review on the aging mechanisms in Li-ion batteries for electric vehicles based on the FMEA method », in *2014 IEEE Transportation Electrification Conference and Expo (ITEC)*, juin 2014, p. 1-6. doi: 10.1109/ITEC.2014.6861811.
- [69] M. Dubarry, G. Baure, et D. Anseán, « Perspective on State-of-Health Determination in Lithium-Ion Batteries », *J. Electrochem. Energy Convers. Storage*, vol. 17, n° 044701, mars 2020, doi: 10.1115/1.4045008.
- [70] T. Raj, A. A. Wang, C. W. Monroe, et D. A. Howey, « Investigation of Path-Dependent Degradation in Lithium-Ion Batteries\*\* », *Batter. Supercaps*, vol. 3, n° 12, p. 1377-1385, déc. 2020, doi: 10.1002/batt.202000160.
- [71] G. Baure et M. Dubarry, « Synthetic vs. Real Driving Cycles: A Comparison of Electric Vehicle Battery Degradation », *Batteries*, vol. 5, n° 2, Art. n° 2, juin 2019, doi: 10.3390/batteries5020042.
- [72] J. Vetter *et al.*, « Ageing mechanisms in lithium-ion batteries », *J. Power Sources*, vol. 147, n° 1, Art. n° 1, sept. 2005, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.01.006.
- [73] C. R. Birkl, M. R. Roberts, E. McTurk, P. G. Bruce, et D. A. Howey, « Degradation diagnostics for lithium ion cells », *J. Power Sources*, vol. 341, p. 373-386, févr. 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.12.011.
- [74] M. Dubarry, C. Truchot, et B. Y. Liaw, « Synthesize battery degradation modes via a diagnostic and prognostic model », *J. Power Sources*, vol. 219, p. 204-216, déc. 2012, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.07.016.
- [75] M. Broussely *et al.*, « Main aging mechanisms in Li ion batteries », *J. Power Sources*, vol. 146, n° 1, Art. n° 1, août 2005, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.03.172.
- [76] R. Xiong, Y. Pan, W. Shen, H. Li, et F. Sun, « Lithium-ion battery aging mechanisms and diagnosis method for automotive applications: Recent advances and perspectives », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 131, p. 110048, oct. 2020, doi: 10.1016/j.rser.2020.110048.
- [77] J. S. Edge *et al.*, « Lithium ion battery degradation: what you need to know », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 23, n° 14, p. 8200-8221, avr. 2021, doi: 10.1039/D1CP00359C.
- [78] W. Vermeer, G. R. Chandra Mouli, et P. Bauer, « A Comprehensive Review on the Characteristics and Modeling of Lithium-Ion Battery Aging », *IEEE Trans. Transp. Electrification*, vol. 8, n° 2, p. 2205-2232, juin 2022, doi: 10.1109/TTE.2021.3138357.
- [79] S. J. An, J. Li, C. Daniel, D. Mohanty, S. Nagpure, et D. L. Wood, « The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling », *Carbon*, vol. 105, p. 52-76, août 2016, doi: 10.1016/j.carbon.2016.04.008.
- [80] T. Waldmann, B.-I. Hogg, et M. Wohlfahrt-Mehrens, « Li plating as unwanted side reaction in commercial Li-ion cells – A review », *J. Power Sources*, vol. 384, p. 107-124, avr. 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.02.063.
- [81] A. Barré, B. Deguilhem, S. Grolleau, M. Gérard, F. Suard, et D. Riu, « A review on lithium-ion battery ageing mechanisms and estimations for automotive applications », *J. Power Sources*, vol. 241, p. 680-689, nov. 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.05.040.



## Bibliographie

- [82] E. Redondo-Iglesias, P. Venet, et S. Pelissier, « Calendar and cycling ageing combination of batteries in electric vehicles », *Microelectron. Reliab.*, vol. 88-90, p. 1212-1215, sept. 2018, doi: 10.1016/j.microrel.2018.06.113.
- [83] Q. Badey, « Étude des mécanismes et modélisation du vieillissement des batteries lithium-ion dans le cadre d'un usage automobile », phdthesis, Université Paris Sud - Paris XI, 2012. Consulté le: 4 avril 2019. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2012PA112052>
- [84] E. Redondo-Iglesias, P. Venet, et S. Pelissier, « Modelling Lithium-Ion Battery Ageing in Electric Vehicle Applications—Calendar and Cycling Ageing Combination Effects », *Batteries*, vol. 6, n° 1, Art. n° 1, mars 2020, doi: 10.3390/batteries6010014.
- [85] M. Ben-Marzouk, G. Clerc, S. Pelissier, A. Sari, et P. Venet, « Determination of the electric vehicles driving modes in real life conditions by classification methods », in *2018 IEEE International Conference on Industrial Technology (ICIT)*, févr. 2018, p. 2060-2065. doi: 10.1109/ICIT.2018.8352506.
- [86] Y. Preger *et al.*, « Degradation of Commercial Lithium-Ion Cells as a Function of Chemistry and Cycling Conditions », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 167, n° 12, p. 120532, janv. 2020, doi: 10.1149/1945-7111/abae37.
- [87] M. Woody, M. Arbabzadeh, G. M. Lewis, G. A. Keoleian, et A. Stefanopoulou, « Strategies to limit degradation and maximize Li-ion battery service lifetime - Critical review and guidance for stakeholders », *J. Energy Storage*, vol. 28, p. 101231, avr. 2020, doi: 10.1016/j.est.2020.101231.
- [88] M. Lucu *et al.*, « Data-driven nonparametric Li-ion battery ageing model aiming at learning from real operation data – Part A: Storage operation », *J. Energy Storage*, vol. 30, p. 101409, août 2020, doi: 10.1016/j.est.2020.101409.
- [89] X. Han *et al.*, « A review on the key issues of the lithium ion battery degradation among the whole life cycle », *eTransportation*, vol. 1, p. 100005, août 2019, doi: 10.1016/j.etrans.2019.100005.
- [90] A. J. Warnecke, M. Danzer, et D. U. Sauer, « Degradation Mechanisms in NMC-Based Lithium-Ion Batteries », Aachen, 2017.
- [91] J. Guo, Y. Li, J. Meng, K. Pedersen, L. Gurevich, et D.-I. Stroe, « Understanding the mechanism of capacity increase during early cycling of commercial NMC/graphite lithium-ion batteries », *J. Energy Chem.*, vol. 74, p. 34-44, nov. 2022, doi: 10.1016/j.jechem.2022.07.005.
- [92] P. Kuntz, « Evolution du comportement sécuritaire de batterie lithium-ion pendant leur vieillissement », These de doctorat, Université Grenoble Alpes, 2020. Consulté le: 25 janvier 2022. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2020GRALI069>
- [93] S. F. Schuster, « Reuse of Automotive Lithium-Ion Batteries: An Assessment from the Cell Aging Perspective », Dissertation, Technische Universität München, München, 2016. doi: 10.13140/RG.2.2.22454.29765.
- [94] P. M. Attia *et al.*, « Review—“Knees” in Lithium-Ion Battery Aging Trajectories », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 169, n° 6, p. 060517, juin 2022, doi: 10.1149/1945-7111/ac6d13.
- [95] « NF EN IEC 62660-1 », Afnor EDITIONS. Consulté le: 21 janvier 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://m.boutique.afnor.org/fr-fr/norme/nf-en-iec-626601/elements-daccumulateurs-lithiumion-pour-la-propulsion-des-vehicules-routier/fa191895/82677>
- [96] « Jill Pestana sur Twitter », Twitter. Consulté le: 18 avril 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://twitter.com/jillpestana/status/1565772479271800832>
- [97] « Que peut nous dire l'étude de 6 300 VE sur la santé des batteries des VE ? », Geotab. Consulté le: 16 décembre 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.geotab.com/fr/blog/ve-batterie/>

## Bibliographie

- [98] « Can Tesla's batteries find a second-life use? », *bestmagazine*, vol. Winter 2021, n° 71, 2021. Consulté le: 18 avril 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://emags.bestmag.co.uk/BESTMAG71-Winter2021/offline/download.pdf>
- [99] C. Essl, A. W. Golubkov, et A. Fuchs, « Influence of Aging on the Failing Behavior of Automotive Lithium-Ion Batteries », *Batteries*, vol. 7, n° 2, Art. n° 2, juin 2021, doi: 10.3390/batteries7020023.
- [100] ADEME, « Etude de la seconde vie des batteries des véhicules électriques et hybrides rechargeables », juin 2011.
- [101] « Quel est le poids d'une batterie de voiture électrique ? », IZI by EDF. Consulté le: 14 décembre 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://izi-by-edf.fr/blog/voiture-electrique-poids-batterie/>
- [102] « Global EV Outlook 2020 – Analysis », IEA. Consulté le: 14 décembre 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.iea.org/reports/global-ev-outlook-2020>
- [103] « Global Energy Storage Market Set to Hit One Terawatt-Hour by 2030 », BloombergNEF. Consulté le: 25 janvier 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://about.bnef.com/blog/global-energy-storage-market-set-to-hit-one-terawatt-hour-by-2030/>
- [104] L. C. Casals, B. Amante García, et C. Canal, « Second life batteries lifespan: Rest of useful life and environmental analysis », *J. Environ. Manage.*, vol. 232, p. 354-363, févr. 2019, doi: 10.1016/j.jenvman.2018.11.046.
- [105] Willy Tomboy, « Second Life of Industrial Batteries for E-mobility: The Regulatory Aspects »,
- [106] « Taxe carbone », *Wikipédia*. 24 janvier 2022. Consulté le: 26 janvier 2022. [En ligne]. Disponible sur: [https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Taxe\\_carbone&oldid=190190177](https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Taxe_carbone&oldid=190190177)
- [107] « Substances critiques et stratégiques | MineralInfo ». Consulté le: 26 janvier 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.mineralinfo.fr/fr/securite-des-approvisionnements-pour-leconomie/substances-critiques-strategiques>
- [108] ADEME, « Electrification du parc automobile mondial et criticité du Lithium à l'horizo... », oct. 2018. Consulté le: 10 décembre 2018. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.ademe.fr/electrification-parc-automobile-mondial-criticite-lithium-a-lhorizon-2050>
- [109] D. Larcher et J.-M. Tarascon, « Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage », *Nat. Chem.*, vol. 7, n° 1, p. 19-29, janv. 2015, doi: 10.1038/nchem.2085.
- [110] « IFPEN | Les métaux dans la transition énergétique », IFPEN. Consulté le: 26 janvier 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.ifpenergiesnouvelles.fr/enjeux-et-prospective/decryptages/climat-environnement-et-economie-circulaire/les-metaux-transition-energetique>
- [111] « Les enjeux du recyclage des batteries », Verkor. Consulté le: 26 janvier 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://verkor.com/les-enjeux-du-recyclage-des-batteries/>
- [112] S. Pelissier, « Peut-on recycler les batteries des véhicules électriques ? », *The Conversation*. Consulté le: 20 octobre 2021. [En ligne]. Disponible sur: <http://theconversation.com/peut-on-recycler-les-batteries-des-vehicules-electriques-167007>
- [113] « Millions of electric cars are coming. What happens to all the dead batteries? » Consulté le: 23 septembre 2021. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.science.org/content/article/millions-electric-cars-are-coming-what-happens-all-dead-batteries>
- [114] G. Harper *et al.*, « Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles », *Nature*, vol. 575, n° 7781, Art. n° 7781, nov. 2019, doi: 10.1038/s41586-019-1682-5.

## Bibliographie

- [115] J. Neubauer, K. Smith, E. Wood, et A. Pesaran, « Identifying and Overcoming Critical Barriers to Widespread Second Use of PEV Batteries », NREL/TP--5400-63332, 1171780, févr. 2015. doi: 10.2172/1171780.
- [116] ADEME, « Synthèse projet ABattReLife - Automotive Battery Recycling and Second Life », oct. 2015. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.ademe.fr/automotive-battery-recycling-and-2nd-life>
- [117] E. Hossain, D. Murtaugh, J. Mody, H. M. R. Faruque, Md. S. Haque Sunny, et N. Mohammad, « A Comprehensive Review on Second-Life Batteries: Current State, Manufacturing Considerations, Applications, Impacts, Barriers Potential Solutions, Business Strategies, and Policies », *IEEE Access*, vol. 7, p. 73215-73252, 2019, doi: 10.1109/ACCESS.2019.2917859.
- [118] « DRA06 – Opération B3 : Seconde vie des batteries Li-ion | Ineris ». Consulté le: 26 janvier 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.ineris.fr/fr/dra06-operation-b3-seconde-vie-batteries-li-ion>
- [119] M. H. S. M. Haram, J. W. Lee, G. Ramasamy, E. E. Ngu, S. P. Thiagarajah, et Y. H. Lee, « Feasibility of utilising second life EV batteries: Applications, lifespan, economics, environmental impact, assessment, and challenges », *Alex. Eng. J.*, vol. 60, n° 5, p. 4517-4536, oct. 2021, doi: 10.1016/j.aej.2021.03.021.
- [120] « SNAM : collecte et recyclage de batteries, filière véhicules hybrides et électriques ». Consulté le: 27 janvier 2022. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.snam.com/>
- [121] « Affordable energy storage | EcarACCU | Second life batteries », EcarACCU. Consulté le: 27 janvier 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://ecaraccu.nl/>
- [122] « Relectrify », Relectrify. Consulté le: 27 janvier 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.relectrify.com>
- [123] « Accueil », Carwatt. Consulté le: 27 janvier 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://carwatt.net/fr/accueil/>
- [124] H. Quinard, E. Redondo-Iglesias, S. Pelissier, et P. Venet, « Fast Electrical Characterizations of High-Energy Second Life Lithium-Ion Batteries for Embedded and Stationary Applications », *Batteries*, vol. 5, n° 1, Art. n° 1, mars 2019, doi: 10.3390/batteries5010033.
- [125] M. Baumann, S. Rohr, et M. Lienkamp, « Cloud-connected battery management for decision making on second-life of electric vehicle batteries », in *2018 Thirteenth International Conference on Ecological Vehicles and Renewable Energies (EVER)*, avr. 2018, p. 1-6. doi: 10.1109/EVER.2018.8362355.
- [126] M. Monhof, D. Beverungen, B. Klör, et S. Bräuer, « Extending Battery Management Systems for Making Informed Decisions on Battery Reuse », in *New Horizons in Design Science: Broadening the Research Agenda*, B. Donnellan, M. Helfert, J. Kenneally, D. VanderMeer, M. Rothenberger, et R. Winter, Éd., in Lecture Notes in Computer Science. Cham: Springer International Publishing, 2015, p. 447-454. doi: 10.1007/978-3-319-18714-3\_37.
- [127] F. Salinas, « Second life assessment of Lithium-ion cells obtained from portable electronics », 2021. Consulté le: 2 septembre 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://depositonce.tu-berlin.de/handle/11303/13091>
- [128] S. Rohr *et al.*, « Quantifying Uncertainties in Reusing Lithium-Ion Batteries from Electric Vehicles », *Procedia Manuf.*, vol. 8, p. 603-610, janv. 2017, doi: 10.1016/j.promfg.2017.02.077.
- [129] « Questions et réponses sur la proposition de règlement relatif aux batteries », European Commission. Consulté le: 27 janvier 2022. [En ligne]. Disponible sur: [https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/fr/qanda\\_20\\_2311](https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/fr/qanda_20_2311)

## Bibliographie

- [130] T. Plattard, N. Barnel, L. Assaud, S. Franger, et J.-M. Duffault, « Combining a Fatigue Model and an Incremental Capacity Analysis on a Commercial NMC/Graphite Cell under Constant Current Cycling with and without Calendar Aging », *Batteries*, vol. 5, n° 1, Art. n° 1, mars 2019, doi: 10.3390/batteries5010036.
- [131] E. Riviere, A. Sari, P. Venet, F. Meniere, et Y. Bultel, « Innovative Incremental Capacity Analysis Implementation for C/LiFePO<sub>4</sub> Cell State-of-Health Estimation in Electrical Vehicles », *Batteries*, vol. 5, n° 2, Art. n° 2, juin 2019, doi: 10.3390/batteries5020037.
- [132] T. Gewald, M. Lienkamp, D. Lehmkuhl, et A. Hahn, « Accelerated Aging Characterization of Lithium-Ion Cells: Limitation of Arrhenius Dependency », in *2019 Fourteenth International Conference on Ecological Vehicles and Renewable Energies (EVER)*, mai 2019, p. 1-10. doi: 10.1109/EVER.2019.8813534.
- [133] W. Sierzchula, S. Bakker, K. Maat, et B. van Wee, « The influence of financial incentives and other socio-economic factors on electric vehicle adoption », *Energy Policy*, vol. 68, p. 183-194, mai 2014, doi: 10.1016/j.enpol.2014.01.043.
- [134] B. Lunz, Z. Yan, J. B. Gerschler, et D. U. Sauer, « Influence of plug-in hybrid electric vehicle charging strategies on charging and battery degradation costs », *Energy Policy*, vol. 46, p. 511-519, juill. 2012, doi: 10.1016/j.enpol.2012.04.017.
- [135] « Étude de 6 300 VE sur la santé des batteries des VE », Geotab. Consulté le: 28 octobre 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.geotab.com/fr/blog/dégradation-batterie-voiture-électrique/>
- [136] « 2020 Chevy Bolt EV | Affordable All Electric Car », Chevrolet. Consulté le: 15 mai 2020. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.chevrolet.com/index/vehicles/2020/cars/bolt-ev/overview.html>
- [137] « Vehicle Warranty ». Consulté le: 15 mai 2020. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.tesla.com/support/vehicle-warranty>
- [138] E. Martinez-Laserna *et al.*, « Technical Viability of Battery Second Life: A Study From the Ageing Perspective », *IEEE Trans. Ind. Appl.*, vol. 54, n° 3, p. 2703-2713, mai 2018, doi: 10.1109/TIA.2018.2801262.
- [139] F. Sc, « La fin des voitures thermiques pour 2035 ? », IZI by EDF. Consulté le: 28 octobre 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://izi-by-edf.fr/blog/fin-vehicule-leger/>
- [140] J. Neubauer, K. Smith, E. Wood, et A. Pesaran, « Identifying and Overcoming Critical Barriers to Widespread Second Use of PEV Batteries », NREL/TP--5400-63332, 1171780, févr. 2015. doi: 10.2172/1171780.
- [141] K. Richa, C. W. Babbitt, et G. Gaustad, « Eco-Efficiency Analysis of a Lithium-Ion Battery Waste Hierarchy Inspired by Circular Economy: LIB Waste Hierarchy Inspired by Circular Economy », *J. Ind. Ecol.*, vol. 21, n° 3, p. 715-730, juin 2017, doi: 10.1111/jiec.12607.
- [142] « Electric vehicles, second life batteries, and their effect on the power sector | McKinsey ». Consulté le: 28 octobre 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.mckinsey.com/industries/automotive-and-assembly/our-insights/second-life-ev-batteries-the-newest-value-pool-in-energy-storage>
- [143] C. R. Birkel, M. R. Roberts, E. McTurk, P. G. Bruce, et D. A. Howey, « Degradation diagnostics for lithium ion cells », *J. Power Sources*, vol. 341, p. 373-386, févr. 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.12.011.

## Bibliographie

- [144] E. Redondo-Iglesias, P. Venet, et S. Pelissier, « Calendar and cycling ageing combination of batteries in electric vehicles », *Microelectron. Reliab.*, vol. 88-90, p. 1212-1215, sept. 2018, doi: 10.1016/j.microrel.2018.06.113.
- [145] « Enquête sur la mobilité des personnes 2018-2019 | Données et études statistiques ». Consulté le: 13 mai 2020. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/enquete-sur-la-mobilite-des-personnes-2018-2019>
- [146] J. S. Neubauer, E. Wood, et A. Pesaran, « A Second Life for Electric Vehicle Batteries: Answering Questions on Battery Degradation and Value », *SAE Int. J. Mater. Manuf.*, vol. 8, n° 2, avr. 2015, doi: 10.4271/2015-01-1306.
- [147] Roland Irle, « Global BEV & PHEV Sales for 2019 », EV-volumes.com. Consulté le: 11 mai 2020. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.ev-volumes.com/country/total-world-plug-in-vehicle-volumes/>
- [148] « Climate », *Wikipedia*. 6 mai 2020. Consulté le: 13 mai 2020. [En ligne]. Disponible sur: <https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Climate&oldid=955270222>
- [149] G. E. Blomgren, « The Development and Future of Lithium Ion Batteries », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, n° 1, p. A5019-A5025, janv. 2017, doi: 10.1149/2.0251701jes.
- [150] G. Zubi, R. Dufo-López, M. Carvalho, et G. Pasaoglu, « The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 89, p. 292-308, juin 2018, doi: 10.1016/j.rser.2018.03.002.
- [151] ADEME, « Etude de la seconde vie des batteries des véhicules électriques et hybrides rechargeables », juin 2011.
- [152] M. O. Ramoni et H.-C. Zhang, « End-of-life (EOL) issues and options for electric vehicle batteries », *Clean Technol. Environ. Policy*, vol. 15, n° 6, p. 881-891, déc. 2013, doi: 10.1007/s10098-013-0588-4.
- [153] K. Richa, C. W. Babbitt, G. Gaustad, et X. Wang, « A future perspective on lithium-ion battery waste flows from electric vehicles », *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 83, p. 63-76, févr. 2014, doi: 10.1016/j.resconrec.2013.11.008.
- [154] S. Saxena, C. Le Floch, J. MacDonald, et S. Moura, « Quantifying EV battery end-of-life through analysis of travel needs with vehicle powertrain models », *J. Power Sources*, vol. 282, p. 265-276, mai 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.01.072.
- [155] L. Vichard, « Contribution à l'étude du vieillissement des composants batterie et pile à combustible en usage réel », thesis, Bourgogne Franche-Comté, 2019. Consulté le: 29 avril 2020. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2019UBFCA018>
- [156] C. Lorenzo, R. Tabusse, D. Bouquain, S. Hibon, et D. Hissel, « Study of lithium-ion battery ageing cycled with current profiles from railway applications », in *2021 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)*, oct. 2021, p. 1-6. doi: 10.1109/VPPC53923.2021.9699254.
- [157] A. Barré, F. Suard, M. Gérard, M. Montaru, et D. Riu, « Statistical analysis for understanding and predicting battery degradations in real-life electric vehicle use », *J. Power Sources*, vol. 245, p. 846-856, janv. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.07.052.
- [158] T. Gewald, A. Hahn, et M. Lienkamp, « Accelerated Aging Characterization of Lithium-Ion Cells in Automotive Applications - Development of an Appropriate Reference Cycle », 2019, doi: 10.13140/RG.2.2.30256.61445.
- [159] C. Nebl, F.-O. Kotzur, D. Koch, et H.-G. Schweiger, « Prediction of constant power delivery of lithium-ion cells at high loads », *J. Energy Storage*, vol. 30, p. 101552, août 2020, doi: 10.1016/j.est.2020.101552.

## Bibliographie

- [160] E. Pawlenko, « BatterietechnikumForschung und Entwicklung - Zellentwicklung/-tests ». Consulté le: 28 octobre 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.batterietechnikum.kit.edu/351.php>
- [161] K. L. Gering *et al.*, « Investigation of path dependence in commercial lithium-ion cells chosen for plug-in hybrid vehicle duty cycle protocols », *J. Power Sources*, vol. 196, n° 7, Art. n° 7, avr. 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.05.058.
- [162] G. Fontaras *et al.*, « The difference between reported and real-world CO2 emissions: How much improvement can be expected by WLTP introduction? », *Transp. Res. Procedia*, vol. 25, p. 3933-3943, janv. 2017, doi: 10.1016/j.trpro.2017.05.333.
- [163] M. Lauraux, « WLTP - NEDC : les différences des cycles d'homologations de véhicules », Automobile Propre. Consulté le: 28 octobre 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.automobile-propre.com/dossiers/wltp-nedc-les-differences-des-cycles-dhomologations-de-vehicules/>
- [164] « Downsizing (mécanique) », *Wikipédia*. 17 octobre 2022. Consulté le: 3 mai 2023. [En ligne]. Disponible sur: [https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Downsizing\\_\(m%C3%A9canique\)&oldid=197889166](https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Downsizing_(m%C3%A9canique)&oldid=197889166)
- [165] *The Dieselgate*. Consulté le: 28 octobre 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-319-48323-8>
- [166] T. Gewald *et al.*, « Characterization and Concept Validation of Lithium-Ion Batteries in Automotive Applications by Load Spectrum Analysis », 2018, p. 8.
- [167] M. André, « Real-world driving cycles for measuring cars pollutant emissions – Part A: The ARTEMIS European driving cycles », p. 97, juin 2004.
- [168] H. Popp *et al.*, « Ante-mortem analysis, electrical, thermal, and ageing testing of state-of-the-art cylindrical lithium-ion cells », *E Elektrotechnik Informationstechnik*, vol. 137, n° 4, p. 169-176, août 2020, doi: 10.1007/s00502-020-00814-9.
- [169] I. Cendoya, « Selection of commercial cells to fit a multiple purpose modular battery pack concept: iModBatt ».
- [170] E. Sarasketa-Zabala, I. Gandiaga, L. M. Rodriguez-Martinez, et I. Villarreal, « Calendar ageing analysis of a LiFePO<sub>4</sub>/graphite cell with dynamic model validations: Towards realistic lifetime predictions », *J. Power Sources*, vol. 272, p. 45-57, déc. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.08.051.
- [171] J. de Hoog *et al.*, « Combined cycling and calendar capacity fade modeling of a Nickel-Manganese-Cobalt Oxide Cell with real-life profile validation », *Appl. Energy*, vol. 200, p. 47-61, août 2017, doi: 10.1016/j.apenergy.2017.05.018.
- [172] L. Su *et al.*, « Path dependence of lithium ion cells aging under storage conditions », *J. Power Sources*, vol. 315, p. 35-46, mai 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.03.043.
- [173] S. Grolleau *et al.*, « Calendar aging of commercial graphite/LiFePO<sub>4</sub> cell – Predicting capacity fade under time dependent storage conditions », *J. Power Sources*, vol. 255, p. 450-458, juin 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.11.098.
- [174] M. Dubarry *et al.*, « Evaluation of commercial lithium-ion cells based on composite positive electrode for plug-in hybrid electric vehicle applications. Part II. Degradation mechanism under 2C cycle aging », *J. Power Sources*, vol. 196, n° 23, p. 10336-10343, déc. 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.08.078.

## Bibliographie

- [175] G. Ning, B. Haran, et B. N. Popov, « Capacity fade study of lithium-ion batteries cycled at high discharge rates », *J. Power Sources*, vol. 117, n° 1, p. 160-169, mai 2003, doi: 10.1016/S0378-7753(03)00029-6.
- [176] K. Takei *et al.*, « Cycle life estimation of lithium secondary battery by extrapolation method and accelerated aging test », *J. Power Sources*, vol. 97-98, p. 697-701, juill. 2001, doi: 10.1016/S0378-7753(01)00646-2.
- [177] M. Ecker *et al.*, « Development of a lifetime prediction model for lithium-ion batteries based on extended accelerated aging test data », *J. Power Sources*, vol. 215, p. 248-257, oct. 2012, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.05.012.
- [178] K. Jalkanen, J. Karppinen, L. Skogström, T. Laurila, M. Nisula, et K. Vuorilehto, « Cycle aging of commercial NMC/graphite pouch cells at different temperatures », *Appl. Energy*, vol. 154, p. 160-172, sept. 2015, doi: 10.1016/j.apenergy.2015.04.110.
- [179] W. Gu, Z. Sun, X. Wei, et H. Dai, « A new method of accelerated life testing based on the Grey System Theory for a model-based lithium-ion battery life evaluation system », *J. Power Sources*, vol. 267, p. 366-379, déc. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.05.103.
- [180] J. Wang *et al.*, « Cycle-life model for graphite-LiFePO<sub>4</sub> cells », *J. Power Sources*, vol. 196, n° 8, p. 3942-3948, avr. 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.11.134.
- [181] S. B. Peterson, J. Apt, et J. F. Whitacre, « Lithium-ion battery cell degradation resulting from realistic vehicle and vehicle-to-grid utilization », *J. Power Sources*, vol. 195, n° 8, p. 2385-2392, avr. 2010, doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.10.010.
- [182] E. Sarasketa-Zabala, E. Martinez-Laserna, M. Bercibar, I. Gandiaga, L. M. Rodriguez-Martinez, et I. Villarreal, « Realistic lifetime prediction approach for Li-ion batteries », *Appl. Energy*, vol. 162, p. 839-852, janv. 2016, doi: 10.1016/j.apenergy.2015.10.115.
- [183] T. Gewald et M. Lienkamp, « A systematic method for accelerated aging characterization of lithium-ion cells in automotive applications », *Forsch. Im Ingenieurwesen*, vol. 83, n° 4, Art. n° 4, déc. 2019, doi: 10.1007/s10010-019-00318-9.
- [184] E. Sarasketa-Zabala, E. Martinez-Laserna, M. Bercibar, I. Gandiaga, L. M. Rodriguez-Martinez, et I. Villarreal, « Realistic lifetime prediction approach for Li-ion batteries », *Appl. Energy*, vol. 162, p. 839-852, janv. 2016, doi: 10.1016/j.apenergy.2015.10.115.
- [185] N. Omar *et al.*, « Lithium iron phosphate based battery – Assessment of the aging parameters and development of cycle life model », *Appl. Energy*, vol. 113, p. 1575-1585, janv. 2014, doi: 10.1016/j.apenergy.2013.09.003.
- [186] B. Xu, A. Oudalov, A. Ulbig, G. Andersson, et D. S. Kirschen, « Modeling of Lithium-Ion Battery Degradation for Cell Life Assessment », *IEEE Trans. Smart Grid*, vol. 9, n° 2, Art. n° 2, mars 2018, doi: 10.1109/TSG.2016.2578950.
- [187] J. Schmalstieg, S. Käbitz, M. Ecker, et D. U. Sauer, « From accelerated aging tests to a lifetime prediction model: Analyzing lithium-ion batteries », in *2013 World Electric Vehicle Symposium and Exhibition (EVS27)*, nov. 2013, p. 1-12. doi: 10.1109/EVS.2013.6914753.
- [188] S. Barcellona et L. Piegari, « Effect of current on cycle aging of lithium ion batteries », *J. Energy Storage*, vol. 29, p. 101310, juin 2020, doi: 10.1016/j.est.2020.101310.
- [189] « Effet Peltier », *Wikipédia*. 20 octobre 2021. Consulté le: 7 mai 2023. [En ligne]. Disponible sur: [https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Effet\\_Peltier&oldid=187298181](https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Effet_Peltier&oldid=187298181)
- [190] M. Lewerenz, J. Münnix, J. Schmalstieg, S. Käbitz, M. Knips, et D. U. Sauer, « Systematic aging of commercial LiFePO<sub>4</sub>|Graphite cylindrical cells including a theory explaining rise of capacity

## Bibliographie

- during aging », *J. Power Sources*, vol. 345, p. 254-263, 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.01.133.
- [191] M. Storch *et al.*, « Cycle parameter dependent degradation analysis in automotive lithium-ion cells », *J. Power Sources*, vol. 506, p. 230227, sept. 2021, doi: 10.1016/j.jpowsour.2021.230227.
- [192] P. Keil et A. Jossen, « Charging protocols for lithium-ion batteries and their impact on cycle life—An experimental study with different 18650 high-power cells », *J. Energy Storage*, vol. 6, p. 125-141, mai 2016, doi: 10.1016/j.est.2016.02.005.
- [193] « Arrhenius equation », *Wikipedia*. 30 avril 2020. Consulté le: 14 mai 2020. [En ligne]. Disponible sur: [https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Arrhenius\\_equation&oldid=954073846](https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Arrhenius_equation&oldid=954073846)
- [194] R. Spotnitz, « Simulation of capacity fade in lithium-ion batteries », *J. Power Sources*, vol. 113, n° 1, p. 72-80, janv. 2003, doi: 10.1016/S0378-7753(02)00490-1.
- [195] E. Redondo-Iglesias, P. Venet, et S. Pelissier, « Eyring acceleration model for predicting calendar ageing of lithium-ion batteries », *J. Energy Storage*, vol. 13, p. 176-183, oct. 2017, doi: 10.1016/j.est.2017.06.009.
- [196] W. Diao, Y. Xing, S. Saxena, et M. Pecht, « Evaluation of Present Accelerated Temperature Testing and Modeling of Batteries », *Appl. Sci.*, vol. 8, n° 10, Art. n° 10, oct. 2018, doi: 10.3390/app8101786.
- [197] T. Gewalt, M. Lienkamp, D. Lehmkuhl, et A. Hahn, « Accelerated Aging Characterization of Lithium-Ion Cells: Limitation of Arrhenius Dependency », in *2019 Fourteenth International Conference on Ecological Vehicles and Renewable Energies (EVER)*, mai 2019, p. 1-10. doi: 10.1109/EVER.2019.8813534.
- [198] S. L. Hahn, M. Storch, R. Swaminathan, B. Obry, J. Bandlow, et K. P. Birke, « Quantitative validation of calendar aging models for lithium-ion batteries », *J. Power Sources*, vol. 400, p. 402-414, oct. 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.08.019.
- [199] T. Waldmann, M. Wilka, M. Kasper, M. Fleischhammer, et M. Wohlfahrt-Mehrens, « Temperature dependent ageing mechanisms in Lithium-ion batteries – A Post-Mortem study », *J. Power Sources*, vol. 262, p. 129-135, sept. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.112.
- [200] D. Werner, S. Paarmann, et T. Wetzel, « Calendar Aging of Li-Ion Cells—Experimental Investigation and Empirical Correlation », *Batteries*, vol. 7, n° 2, Art. n° 2, juin 2021, doi: 10.3390/batteries7020028.
- [201] M. Reichert *et al.*, « Influence of relaxation time on the lifetime of commercial lithium-ion cells », *J. Power Sources*, vol. 239, p. 45-53, oct. 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.03.053.
- [202] « Temps moyen entre pannes », *Wikipédia*. 2 février 2023. Consulté le: 7 mai 2023. [En ligne]. Disponible sur: [https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Temps\\_moyen\\_entre\\_pannes&oldid=201009593](https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Temps_moyen_entre_pannes&oldid=201009593)
- [203] « Solder fatigue », *Wikipedia*. 10 novembre 2022. Consulté le: 7 mai 2023. [En ligne]. Disponible sur: [https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Solder\\_fatigue&oldid=1121170658](https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Solder_fatigue&oldid=1121170658)
- [204] Y.-C. Lin et K.-J. Chung, « Lifetime Prognosis of Lithium-Ion Batteries Through Novel Accelerated Degradation Measurements and a Combined Gamma Process and Monte Carlo Method », *Appl. Sci.*, vol. 9, n° 3, Art. n° 3, janv. 2019, doi: 10.3390/app9030559.
- [205] E. Sarasketa-Zabala, I. Gandiaga, E. Martinez-Laserna, L. M. Rodriguez-Martinez, et I. Villarreal, « Cycle ageing analysis of a LiFePO<sub>4</sub>/graphite cell with dynamic model validations: Towards realistic lifetime predictions », *J. Power Sources*, vol. 275, p. 573-587, févr. 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.10.153.



## Bibliographie

- [206] Y.-C. Lin, K.-J. Chung, et C.-C. Hsiao, « A Novel Double Dynamic Stress Accelerated Degradation Test to Evaluate Power Fade of Batteries for Electric Vehicles », in *Intelligent Technologies and Engineering Systems*, J. Juang et Y.-C. Huang, Éd., in Lecture Notes in Electrical Engineering. New York, NY: Springer, 2013, p. 161-168. doi: 10.1007/978-1-4614-6747-2\_20.
- [207] S. Grolleau, I. Baghdadi, P. Gyan, M. Ben-Marzouk, et F. Duclaud, « Capacity Fade of Lithium-Ion Batteries upon Mixed Calendar/Cycling Aging Protocol », *World Electr. Veh. J.*, vol. 8, n° 2, Art. n° 2, juin 2016, doi: 10.3390/wevj8020339.
- [208] S. Grolleau, I. Baghdadi, P. Gyan, M. Ben-Marzouk, et F. Duclaud, « Capacity Fade of Lithium-Ion Batteries upon Mixed Calendar/Cycling Aging Protocol », *World Electr. Veh. J.*, vol. 8, n° 2, Art. n° 2, juin 2016, doi: 10.3390/wevj8020339.
- [209] M. Dubarry et G. Baure, « Perspective on Commercial Li-ion Battery Testing, Best Practices for Simple and Effective Protocols », *Electronics*, vol. 9, n° 1, Art. n° 1, janv. 2020, doi: 10.3390/electronics9010152.
- [210] Y. Demoli et P. Lannoy, « III. Déplacements quotidiens et usages de l'automobile », in Repères. , Paris: La Découverte, 2019, p. 41-57. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.cairn.info/sociologie-de-l-automobile--9782707197955-p-41.htm>
- [211] G. Baure, A. Devie, et M. Dubarry, « Battery Durability and Reliability under Electric Utility Grid Operations: Path Dependence of Battery Degradation », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, n° 10, Art. n° 10, juin 2019, doi: 10.1149/2.0971910jes.
- [212] « Climat de la France », *Wikipédia*. 8 avril 2023. Consulté le: 8 mai 2023. [En ligne]. Disponible sur: [https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Climat\\_de\\_la\\_France&oldid=203072360](https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Climat_de_la_France&oldid=203072360)
- [213] « Panasonic NCR18650B (Unprotected, Flat-top) », 18650 Battery | BATTERY BRO. Consulté le: 6 novembre 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://batterybro.com/products/panasonic-b-ncr18650b-3400mah-4-8a>
- [214] « Cell Benchmarking », Battery Design. Consulté le: 8 mai 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.batterydesign.net/battery-cell/cell-benchmarking/>
- [215] T. M. M. Heenan *et al.*, « An Advanced Microstructural and Electrochemical Datasheet on 18650 Li-Ion Batteries with Nickel-Rich NMC811 Cathodes and Graphite-Silicon Anodes », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 167, n° 14, p. 140530, nov. 2020, doi: 10.1149/1945-7111/abc4c1.
- [216] « Page d'accueil | NKON ». Consulté le: 4 novembre 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.nkon.nl/fr/>
- [217] « TS-Solutions GmbH », TS-Solutions GmbH. Consulté le: 4 novembre 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.tssolutions.de/>
- [218] RESEARCHINTERFACES, « What do we know about next-generation NMC 811 cathode? », Research Interfaces. Consulté le: 7 février 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://researchinterfaces.com/know-next-generation-nmc-811-cathode/>
- [219] « Best 18650 Battery | 18650 Guide - Comparison Chart », 18650BatteryStore.com. Consulté le: 3 février 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.18650battery.com/pages/best-18650-battery-guide>
- [220] « 18650 Date Code Lookup Tool », 18650 Battery | BATTERY BRO. Consulté le: 3 février 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://batterybro.com/pages/18650-date-code-lookup-tool>
- [221] « IEC 61960:2011 ». Consulté le: 4 novembre 2022. [En ligne]. Disponible sur: [https://www.iecee.org/dyn/www/f?p=106:49:0::: FSP\\_STD\\_ID:6163](https://www.iecee.org/dyn/www/f?p=106:49:0::: FSP_STD_ID:6163)

## Bibliographie

- [222] V. Muenzel *et al.*, « A Comparative Testing Study of Commercial 18650-Format Lithium-Ion Battery Cells », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, n° 8, p. A1592, mai 2015, doi: 10.1149/2.0721508jes.
- [223] A. Soto, A. Berrueta, P. Sanchis, et A. Ursúa, « Analysis of the main battery characterization techniques and experimental comparison of commercial 18650 Li-ion cells », in *2019 IEEE International Conference on Environment and Electrical Engineering and 2019 IEEE Industrial and Commercial Power Systems Europe (EEEIC / I CPS Europe)*, juin 2019, p. 1-6. doi: 10.1109/EEEIC.2019.8783862.
- [224] Y. Fan, Y. Bao, C. Ling, Y. Chu, X. Tan, et S. Yang, « Experimental study on the thermal management performance of air cooling for high energy density cylindrical lithium-ion batteries », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 155, p. 96-109, juin 2019, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2019.03.157.
- [225] J. Sturm *et al.*, « Modeling and simulation of inhomogeneities in a 18650 nickel-rich, silicon-graphite lithium-ion cell during fast charging », *J. Power Sources*, vol. 412, p. 204-223, févr. 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.11.043.
- [226] Khiem Trad (VITO), « D2.3 – Report containing aging test profiles and test results », EVERLASTING, févr. 2020. Consulté le: 4 novembre 2022. [En ligne]. Disponible sur: [https://everlasting-project.eu/wp-content/uploads/2020/03/EVERLASTING\\_D2.3\\_final\\_20200228.pdf](https://everlasting-project.eu/wp-content/uploads/2020/03/EVERLASTING_D2.3_final_20200228.pdf)
- [227] « Thermocouple », *Wikipédia*. 24 août 2022. Consulté le: 10 novembre 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Thermocouple&oldid=196392842>
- [228] « Thermistance », *Wikipédia*. 20 septembre 2022. Consulté le: 10 novembre 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Thermistance&oldid=197102225>
- [229] « Chiffres des ventes & immatriculations de voitures électriques en France », Automobile Propre. Consulté le: 25 juin 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.automobile-propre.com/dossiers/chiffres-vente-immatriculations-france/>
- [230] « Enquête sur la mobilité des personnes 2018-2019 | Données et études statistiques ». Consulté le: 13 mai 2020. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/enquete-sur-la-mobilite-des-personnes-2018-2019>
- [231] G. Saldana, J. I. S. Martin, I. Zamora, F. J. Asensio, O. Onederra, et M. Gonzalez, « Empirical Electrical and Degradation Model for Electric Vehicle Batteries », *IEEE Access*, vol. 8, p. 155576-155589, 2020, doi: 10.1109/ACCESS.2020.3019477.
- [232] Laurence, « La durée du travail hebdomadaire, mensuelle et annuelle en France », JURISTIQUE. Consulté le: 6 novembre 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.juristique.org/social/duree-du-travail>
- [233] « GPX (format de fichier) », *Wikipédia*. 16 avril 2022. Consulté le: 7 novembre 2022. [En ligne]. Disponible sur: [https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=GPX\\_\(format\\_de\\_fichier\)&oldid=192907576](https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=GPX_(format_de_fichier)&oldid=192907576)
- [234] « GPS Track Editor », GPS Track Editor. Consulté le: 10 octobre 2022. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.gpstrackeditor.com>
- [235] « Spline », *Wikipédia*. 25 avril 2022. Consulté le: 8 novembre 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Spline&oldid=193141580>
- [236] K. Reif, Éd., *Fundamentals of Automotive and Engine Technology*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2014. doi: 10.1007/978-3-658-03972-1.

## Bibliographie

- [237] R. Tabusse, « Jeu de données : Modèle énergétique de véhicule électrique ». 8 avril 2022. [En ligne]. Disponible sur: [https://dataosu.obs-besancon.fr/FR-18008901306731-2022-04-08\\_Electric-vehicule-energy-model.html](https://dataosu.obs-besancon.fr/FR-18008901306731-2022-04-08_Electric-vehicule-energy-model.html)
- [238] C. Schlasza, P. Ostertag, D. Chrenko, R. Kriesten, et D. Bouquain, « Review on the aging mechanisms in Li-ion batteries for electric vehicles based on the FMEA method », in *2014 IEEE Transportation Electrification Conference and Expo (ITEC)*, juin 2014, p. 1-6. doi: 10.1109/ITEC.2014.6861811.
- [239] R. Tabusse, D. Bouquain, S. Jemei, et D. Chrenko, « Battery aging test design during first and second life », in *2020 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)*, nov. 2020, p. 1-6. doi: 10.1109/VPPC49601.2020.9330977.
- [240] T. Waldmann *et al.*, « Review—Post-Mortem Analysis of Aged Lithium-Ion Batteries: Disassembly Methodology and Physico-Chemical Analysis Techniques », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, n° 10, Art. n° 10, 2016, doi: 10.1149/2.1211609jes.
- [241] P. P. R. M. L. Harks, F. M. Mulder, et P. H. L. Notten, « In situ methods for Li-ion battery research: A review of recent developments », *J. Power Sources*, vol. 288, p. 92-105, août 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.04.084.
- [242] U. Tröltzsch, O. Kanoun, et H.-R. Tränkler, « Characterizing aging effects of lithium ion batteries by impedance spectroscopy », *Electrochimica Acta*, vol. 51, n° 8, Art. n° 8, janv. 2006, doi: 10.1016/j.electacta.2005.02.148.
- [243] A. Barai, K. Uddin, W. D. Widanage, A. McGordon, et P. Jennings, « A study of the influence of measurement timescale on internal resistance characterisation methodologies for lithium-ion cells », *Sci. Rep.*, vol. 8, n° 1, Art. n° 1, janv. 2018, doi: 10.1038/s41598-017-18424-5.
- [244] « Force électromotrice », *Wikipédia*. 23 novembre 2022. Consulté le: 19 juillet 2023. [En ligne]. Disponible sur: [https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Force\\_%C3%A9lectromotrice&oldid=198905882](https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Force_%C3%A9lectromotrice&oldid=198905882)
- [245] C. Pastor-Fernández, T. F. Yu, W. D. Widanage, et J. Marco, « Critical review of non-invasive diagnosis techniques for quantification of degradation modes in lithium-ion batteries », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 109, p. 138-159, juill. 2019, doi: 10.1016/j.rser.2019.03.060.
- [246] EnergyVille, « BatteryStandards ». Consulté le: 5 octobre 2018. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.batterystandards.info/>
- [247] COREY T LOVE et DILLON HAYMAN, « Battery Test Manual for Baseline & Benchmarking Pre-commercial Cells ». Consulté le: 9 mai 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://apps.dtic.mil/sti/pdfs/AD1182429.pdf>
- [248] E. Braco, I. San Martín, A. Berrueta, P. Sanchis, et A. Ursúa, « Experimental assessment of cycling ageing of lithium-ion second-life batteries from electric vehicles », *J. Energy Storage*, vol. 32, p. 101695, déc. 2020, doi: 10.1016/j.est.2020.101695.
- [249] J. R. Belt, C. D. Ho, T. J. Miller, M. A. Habib, et T. Q. Duong, « The effect of temperature on capacity and power in cycled lithium ion batteries », *J. Power Sources*, vol. 142, n° 1, p. 354-360, mars 2005, doi: 10.1016/j.jpowsour.2004.10.029.
- [250] X. Han, M. Ouyang, L. Lu, J. Li, Y. Zheng, et Z. Li, « A comparative study of commercial lithium ion battery cycle life in electrical vehicle: Aging mechanism identification », *J. Power Sources*, vol. 251, p. 38-54, avr. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.11.029.
- [251] P. Spagnol, S. Onori, N. Madella, Y. Guezennec, et J. Neal, « Aging and Characterization of Li-Ion Batteries in a HEV Application for Lifetime Estimation », *IFAC Proc. Vol.*, vol. 43, n° 7, p. 186-191, juill. 2010, doi: 10.3182/20100712-3-DE-2013.00186.

## Bibliographie

- [252] I. Bloom *et al.*, « An accelerated calendar and cycle life study of Li-ion cells », *J. Power Sources*, vol. 101, n° 2, p. 238-247, oct. 2001, doi: 10.1016/S0378-7753(01)00783-2.
- [253] K. L. Gering *et al.*, « Investigation of path dependence in commercial lithium-ion cells chosen for plug-in hybrid vehicle duty cycle protocols », *J. Power Sources*, vol. 196, n° 7, p. 3395-3403, avr. 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.05.058.
- [254] S. Li, S. Pischinger, C. He, L. Liang, et M. Stapelbroek, « A comparative study of model-based capacity estimation algorithms in dual estimation frameworks for lithium-ion batteries under an accelerated aging test », *Appl. Energy*, vol. 212, p. 1522-1536, févr. 2018, doi: 10.1016/j.apenergy.2018.01.008.
- [255] G. Baure et M. Dubarry, « Synthetic vs. Real Driving Cycles: A Comparison of Electric Vehicle Battery Degradation », *Batteries*, vol. 5, n° 2, p. 42, juin 2019, doi: 10.3390/batteries5020042.
- [256] S. Khaleghi *et al.*, « Developing an online data-driven approach for prognostics and health management of lithium-ion batteries », *Appl. Energy*, vol. 308, p. 118348, févr. 2022, doi: 10.1016/j.apenergy.2021.118348.
- [257] J. Kim *et al.*, « Data-Driven State of Health Estimation of Li-Ion Batteries With RPT-Reduced Experimental Data », *IEEE Access*, vol. 7, p. 106987-106997, 2019, doi: 10.1109/ACCESS.2019.2932719.
- [258] Y. Xie *et al.*, « Inhomogeneous degradation induced by lithium plating in a large-format lithium-ion battery », *J. Power Sources*, vol. 542, p. 231753, sept. 2022, doi: 10.1016/j.jpowsour.2022.231753.
- [259] M. Hassini, E. Redondo-Iglesias, P. Venet, S. Gillet, et Y. Zitouni, « Second Life Batteries in a Mobile Charging Station: Model Based Performance Assessment », juin 2022.
- [260] J. P. Christophersen, C. D. Ho, C. G. Motloch, D. Howell, et H. L. Hess, « Effects of Reference Performance Testing during Aging Using Commercial Lithium-Ion Cells », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, n° 7, p. A1406, mai 2006, doi: 10.1149/1.2201473.
- [261] G. Mulder, K. Trad, et K. D. Craemer, « Draft White Paper - Test methods for improved battery cell understanding ».
- [262] A. Barai *et al.*, « A comparison of methodologies for the non-invasive characterisation of commercial Li-ion cells », *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 72, p. 1-31, mai 2019, doi: 10.1016/j.pecs.2019.01.001.
- [263] C. Truchot, M. Dubarry, et B. Y. Liaw, « State-of-charge estimation and uncertainty for lithium-ion battery strings », *Appl. Energy*, vol. 119, p. 218-227, avr. 2014, doi: 10.1016/j.apenergy.2013.12.046.
- [264] D. L. Wood, J. Li, et S. J. An, « Formation Challenges of Lithium-Ion Battery Manufacturing », *Joule*, vol. 3, n° 12, p. 2884-2888, déc. 2019, doi: 10.1016/j.joule.2019.11.002.
- [265] G. Mulder, K. Trad, et K. D. Craemer, « Draft White Paper - Test methods for improved battery cell understanding ».
- [266] P. Keil *et al.*, « Calendar Aging of Lithium-Ion Batteries », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, n° 9, p. A1872, juill. 2016, doi: 10.1149/2.0411609jes.
- [267] D.-I. Stroe, M. Swierczynski, S. K. Kar, et R. Teodorescu, « Degradation Behavior of Lithium-Ion Batteries During Calendar Ageing—The Case of the Internal Resistance Increase », *IEEE Trans. Ind. Appl.*, vol. 54, n° 1, p. 517-525, janv. 2018, doi: 10.1109/TIA.2017.2756026.
- [268] Y. Zhang et C.-Y. Wang, « Cycle-Life Characterization of Automotive Lithium-Ion Batteries with LiNiO<sub>2</sub> Cathode », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, n° 7, p. A527, 2009, doi: 10.1149/1.3126385.

## Bibliographie

- [269] « Spline cubique d'Hermitte », *Wikipédia*. 28 mars 2018. Consulté le: 4 mai 2023. [En ligne]. Disponible sur: [https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Spline\\_cubique\\_d%27Hermitte&oldid=146864393](https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Spline_cubique_d%27Hermitte&oldid=146864393)
- [270] M. Naumann, M. Schimpe, P. Keil, H. C. Hesse, et A. Jossen, « Analysis and modeling of calendar aging of a commercial LiFePO<sub>4</sub>/graphite cell », *J. Energy Storage*, vol. 17, p. 153-169, juin 2018, doi: 10.1016/j.est.2018.01.019.
- [271] A. Krupp, R. Beckmann, T. Diekmann, E. Ferg, F. Schuldt, et C. Agert, « Calendar aging model for lithium-ion batteries considering the influence of cell characterization », *J. Energy Storage*, vol. 45, p. 103506, janv. 2022, doi: 10.1016/j.est.2021.103506.
- [272] S. Käbitz *et al.*, « Cycle and calendar life study of a graphite|LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> Li-ion high energy system. Part A: Full cell characterization », *J. Power Sources*, vol. 239, p. 572-583, oct. 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.03.045.
- [273] B. Y. Liaw, E. P. Roth, R. G. Jungst, G. Nagasubramanian, H. L. Case, et D. H. Doughty, « Correlation of Arrhenius behaviors in power and capacity fades with cell impedance and heat generation in cylindrical lithium-ion cells », *J. Power Sources*, vol. 119-121, p. 874-886, juin 2003, doi: 10.1016/S0378-7753(03)00196-4.
- [274] K. C. Wu, C. H. Lee, et K.-N. Chiang, « Characterization of Thermal Cycling Ramp Rate and Dwell Time Effects on AF (Acceleration Factor) Estimation », in *2016 IEEE 66th Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*, mai 2016, p. 251-256. doi: 10.1109/ECTC.2016.18.
- [275] L. Wildfeuer, N. Wassiliadis, C. Reiter, M. Baumann, et M. Lienkamp, « Experimental Characterization of Li-Ion Battery Resistance at the Cell, Module and Pack Level », in *2019 Fourteenth International Conference on Ecological Vehicles and Renewable Energies (EVER)*, Monte-Carlo, Monaco: IEEE, mai 2019, p. 1-12. doi: 10.1109/EVER.2019.8813578.