



HAL
open science

Eligibilité des éléments de batterie lithium-ion issus de véhicules électriques pour une réutilisation en seconde vie;

William Wheeler

► To cite this version:

William Wheeler. Eligibilité des éléments de batterie lithium-ion issus de véhicules électriques pour une réutilisation en seconde vie;. Electronique. Université Claude Bernard - Lyon I, 2023. Français. NNT : 2023LYO10151 . tel-04561534

HAL Id: tel-04561534

<https://theses.hal.science/tel-04561534v1>

Submitted on 27 Apr 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'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1**

**Ecole Doctorale N° 160
ECOLE DOCTORALE ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE,
AUTOMATIQUE DE LYON**

Discipline : Génie Électrique

Soutenue publiquement le 13/09/2023, par :
William Wheeler

**Éligibilité des éléments de batterie
lithium-ion issus de véhicules
électriques pour une réutilisation
en seconde vie**

Devant le jury composé de :

| | | |
|-------------------|--|-----------------------|
| FORGEZ Christophe | Professeur des Universités, UTC | Président |
| BRIAT Olivier | Professeur des Universités, U. Bordeaux | Rapporteur |
| ALONSO Corinne | Professeure des Universités, U. Toulouse | Examinatrice |
| HINAJE Melika | Professeure des Universités, U. Lorraine | Examinatrice |
| RAULET Marie-Ange | Maître de Conférences, U. Lyon 1 | Examinatrice |
| SARI Ali | Professeur des Universités, U. Lyon 1 | Directeur de thèse |
| BULTEL Yann | Professeur des Universités, UGA | Co-directeur de thèse |
| VENET Pascal | Professeur des Universités, U. Lyon 1 | Co-directeur de thèse |
| MENIERE Frederic | Président, EVE System | Invité |
| PELISSIER Serge | Directeur de Recherche, UGE | Invité |
| RIVIERE Elie | Docteur Ingénieur R&D, EVE System | Invité |

Remerciements

Mes premiers mots vont aux membres du jury ayant accepté et pris le temps d'évaluer ce travail de recherche. Je souhaite remercier tout d'abord Christophe Forgez d'avoir rapporté ces travaux de recherche et d'avoir présidé le jury. Après le diplôme d'ingénieur à l'UTC, c'est un deuxième diplôme remis en main propre avec le doctorat ! Peut-être ensuite l'HDR ? Merci aussi à Olivier Briat d'avoir rapporté ces travaux et engagé les discussions lors de la soutenance de thèse. Mes pensées vont aussi à Melika Hinaje et Corinne Alonso qui ont accepté d'examiner ces travaux, mais qui malheureusement n'ont pas pu être présentes. Je leur adresse mes pensées et j'espère que nous aurons l'occasion d'échanger sur ces travaux à l'avenir. Merci à Marie-Ange Raullet pour avoir représenté l'université Claude Bernard Lyon 1, le laboratoire Ampère et pour avoir aussi participé à l'animation des échanges pendant la soutenance. Je souhaite également remercier Serge Pelissier pour avoir apporté un regard extérieur sur ces travaux en tant qu'expert scientifique lors des comités de suivi de thèse, pour avoir été présent et fortement impliqué lors des discussions de la soutenance de thèse et pour nos discussions de manière plus générale sur les batteries, leur réutilisation en seconde vie... Je souhaite enfin exprimer tout mon soutien aux équipes de Lyon pour le regroupement des plateformes expérimentales des laboratoires pour les recherches sur le stockage d'énergie. Je suis certain que ce projet apportera énormément aux recherches dans le domaine !

Je remercie l'ensemble de mes directeurs de thèse : Ali, Pascal et Yann pour m'avoir confié ce projet de recherche. J'ai pris un immense plaisir à travailler sur ces travaux de recherche aux laboratoires Ampère et au LEPMI. Je souhaite adresser un message tout particulier à Pascal pour son aide précieuse sur de nombreux aspects scientifiques, professionnels et personnels. Yann, merci aussi pour ton accueil à Grenoble, tes idées et tous les contacts que tu m'as donnés pour avancer. J'ai pris un grand plaisir à rencontrer et découvrir toutes ces personnes et leurs activités de recherche en électrochimie et sur les batteries : Céline, P.X., Laure, Rakesh, Nicolas et bien d'autres...

Je remercie l'entreprise EVE System pour avoir proposé et financé ce sujet de thèse CIFRE, plus qu'en avance sur son temps, qu'est la seconde vie des batteries de véhicules électriques ! Merci à Frédéric de m'avoir confié cette mission de recherche et merci à Elie pour ton suivi tout au long de la thèse. Merci aussi à toutes les équipes de l'entreprise pour leur accueil et le partage de leurs connaissances. Je vous souhaite que la famille EVE System continue de grandir : vous portez à bout de bras beaucoup de beaux projets pour les véhicules électriques.

Merci à tous les collègues du laboratoire Ampère avec qui j'ai apprécié échanger et partager pendant ces années de thèse. C'était un grand plaisir de participer avec vous à la vie du labo, au conseil de laboratoire, à l'organisation des événements, la création des

plus belles ecocups du labo et plus encore. Je remercie mes collègues et les doctorants du bâtiment Oméga pour les discussions, leur joie de tous les jours, les soirées cohésion et les sorties de labo. Je remercie aussi les collègues d'enseignements avec qui j'ai apprécié enseigner en IUT GMP et GEII, que ce soit en TD et TP. Merci au groupe des jeunes enseignants de l'IUT : Adèle, Cindy, Hugo, Jami, Margot, Pierre, Pilar... C'est la relève ! Merci pour votre énergie et votre accompagnement !

J'ai une liste de remerciements bien spécifiques pour des personnes que j'ai rencontrées au labo, que ce soit parmi les permanents ou les doctorants, que je considère maintenant comme des amis avant tout. Aux premiers doctorants que j'ai rencontrés à mon arrivée : Sofia, Etienne et Alexandre, je vous remercie infiniment pour votre accueil, votre humour, les rires et les sorties. Vous m'avez intégré à la vie de labo et alimenté de belles amitiés en dehors ! Merci à Edgar pour son énergie illimitée, toutes ses idées et son grain de folie qui nous a tous donné envie d'avancer plus loin (mais pas non plus de faire un petit voyage jusqu'en Chine à vélo). J'ai été très triste de vous voir partir du labo à la fin de votre thèse, mais aussi très heureux de vous voir découvrir de nouveaux horizons. Aux doctorants arrivés plus tard : Rania, Clémentine, Philippe, Jami, Loup et tous les autres, je vous remercie pour votre joie de vivre, les sorties et votre implication systématique dans le labo et en dehors pour créer toujours plus de « trucs » de folie (tous plus ou moins utiles bien sûr). Merci à Clémentine pour ta présence et ton implication au labo en restant toujours à l'écoute, attentionnée et de bonne humeur. Un remerciement particulier à Rania avec qui j'ai eu le plaisir de partager le bureau pendant 4 ans de thèse. Ça a été un réel plaisir de pouvoir échanger, s'entraider et se soutenir sans limite dans des situations qui étaient difficiles pour chacun de nous. Merci infiniment pour tous Rania ! Eva, merci pour ta force et ton courage, pour avoir fait avancer les doctorants et le labo avec conviction. Ça a été un plaisir de représenter les doctorants au conseil de laboratoire avec toi pendant plus de deux ans. Merci à nos deux nouveaux maîtres de conférence préférés, Margot et Hugo, pour nos discussions, leur perpétuelle envie de sorties, de proposer et partager pléthore de moments extras avec vous en dehors du labo. Vous m'avez beaucoup apporté, sur tous les plans, pendant cette année passée avec vous. Merci à Claire Lesieur pour son énergie, ses convictions et nos échanges qui m'ont fait aller de l'avant. Enfin une personne que je considérerai toujours comme un très bon ami après ces années de thèse et à qui je dois beaucoup, Lulu : merci pour tout ! La vie de labo, les sorties resto et ciné, les discussions et bien plus encore ! Merci à toutes et à tous, je vous aime tous beaucoup et vous serez toujours des amis pour moi.

Je souhaite aussi remercier mes amies et amis d'enfance qui sont à mes côtés depuis tout ce temps, et ce même avec la distance qui nous sépare. Merci aux vieux de la vielle : Nicolas, Louise, Jeanne, Manon... C'est toujours un plaisir de vous revoir et de savoir que vous êtes là à mes côtés ! Merci à Mathilde pour toutes ces années d'amitié depuis le lycée, et la confiance que m'apporte et que je porte dans cette amitié. C'est toujours un

plaisir de te retrouver pour partager nos vies et nos nouvelles aventures, où que ce soit (à force de déménager, on va finir par faire le tour du monde...). Merci à la team "tir à l'arc Lyon 1" : Adrien, Angéline et Marine pour le contact que nous avons gardé jusqu'à maintenant, nos sorties et nos voyages ! C'est toujours avec le plus grand des plaisirs de vous retrouver et de partager ces moments avec vous.

Enfin, mes derniers mots vont à ma famille présente depuis toujours. Merci à mes parents, frères et sœur : je suis le petit dernier de la fratrie et vous avez toujours été là ! Merci à toute la famille, au plaisir de tous vous revoir ! Merci à vous tous, les amis, la famille, pour votre attention, votre écoute, votre compréhension et votre aide dans des épreuves qui ont été particulièrement difficiles dans ces dernières années. J'espère pouvoir être autant là pour vous, que vous avez été présent toutes ces années pour moi. Grâce à vous, je continue d'avancer et je pars pour de nouvelles aventures en tant qu'enseignant-chercheur sur le vieillissement des batteries lithium-ion et des systèmes de stockage d'énergie.

*Deux vrais Amis vivaient au Monomotapa :
 L'un ne possédait rien qui n'appartînt à l'autre.
 Les amis de ce pays-là
 Valent bien, dit-on, ceux du nôtre.
 Une nuit que chacun s'occupait au sommeil,
 Et mettait à profit l'absence du soleil,
 Un de nos deux Amis sort du lit en alarme.
 Il court chez son intime, éveille les valets :
 Morphée avait touché le seuil de ce palais.
 L'Ami couché s'étonne ; il prend sa bourse, il s'arme,
 Vient trouver l'autre, et dit : « Il vous arrive peu
 De courir quand on dort ; vous me paraissez homme
 À mieux user du temps destiné pour le somme :
 N'auriez-vous point perdu tout votre argent au jeu ?
 En voici. S'il vous est venu quelque querelle,
 J'ai mon épée, allons. Vous ennuyez-vous point
 De coucher toujours seul ? une esclave assez belle
 Était à mes côtés : voulez-vous qu'on l'appelle ? »
 « Non, dit l'ami, ce n'est ni l'un ni l'autre point :
 Je vous rends grâce de ce zèle.
 Vous m'êtes, en dormant, un peu triste apparu ;
 J'ai craint qu'il ne fût vrai ; je suis vite accouru.
 Ce maudit songe en est la cause. »
 Qui d'eux aimait le mieux ? Que t'en semble, lecteur ?
 Cette difficulté vaut bien qu'on la propose.
 Qu'un ami véritable est une douce chose !
 Il cherche vos besoins au fond de votre cœur ;
 Il vous épargne la pudeur
 De les lui découvrir vous-même :
 Un songe, un rien, tout lui fait peur
 Quand il s'agit de ce qu'il aime.*

*Jean de La Fontaine, « Les Deux Amis »,
 Recueil des fables de La Fontaine, livre VIII (1678).*

Résumé

La réutilisation des batteries issues de véhicules électriques est un enjeu majeur pour prolonger leur durée de vie, limiter leurs impacts environnementaux, repousser leur coût de recyclage et améliorer leur valeur économique. La réutilisation n'est cependant pas sans risque. De nombreux aléas peuvent la remettre en cause : vieillissement imprévisible, inhomogénéité de vieillissement, démontage et processus de sélection complexe, défaut de sécurité...

Ces travaux ont pour but de diagnostiquer et d'estimer la durée de vie utile restante de batteries lithium-ion en vue de déterminer la possibilité d'une réutilisation en seconde vie. L'étude porte sur des cellules Lithium Fer Phosphate/Graphite.

Une campagne d'essai a permis de faire vieillir des cellules de l'état neuf jusqu'à des états de santé avancés de 30% pour certaines cellules. Des essais représentatifs d'usages menant à de tels états de santé sont peu courant dans la littérature. Ces données montrent un vieillissement non-linéaire entre la première et la seconde vie. La compréhension des phénomènes de vieillissement est donc nécessaire avant d'établir un diagnostic et un pronostic de l'état de santé des cellules.

L'étude post-mortem montre un vieillissement inhomogène de la cellule : l'électrode négative subit une dégradation hétérogène en surface avec des zones devenant non fonctionnelles. Une dégradation des caractéristiques électriques est également constatée sur les zones encore fonctionnelles. L'électrode positive conserve des caractéristiques similaires avant et après vieillissement.

La méthode de diagnostic de l'état de santé proposé permet d'associer la perte de capacité de la cellule aux différents modes de vieillissement, à savoir la consommation de lithium cyclable et la perte de matière active à l'électrode négative. La méthode est basée sur l'étude de la dérivation de la tension (DVA, « differential voltage analysis ») et sur l'analyse incrémentale de la capacité (ICA, « incremental capacity analysis ») au niveau de la cellule. La méthode se base sur le suivi des maximums locaux obtenues avec les méthodes ICA et DVA (« peak-tracking »).

A l'issue de ces travaux, des lois de vieillissement sont formulées pour estimer l'état de santé de l'électrode négative, la perte de lithium cyclable et le vieillissement de la cellule. La durée de vie utile restante est finalement estimée.

Mots Clés

Batterie lithium-ion ; Véhicule électrique ; Etat de santé ; SoH ; Analyse par Dérivation de la Tension ; DVA ; Analyse Incrémentale de la Capacité ; ICA ; Diagnostic ; Pronostic ; Durée de vie utile restante ; RUL ; Vieillissement accéléré ; Vieillissement en cyclage ; Lithium Fer Phosphate ; Graphite ; LFP ; G/LFP.

Reusability of lithium-ion batteries from electric vehicles in second life applications

Abstract

The reuse of batteries from electric vehicles is a major challenge to extend the life of these devices, limit their environmental impact, reduce their recycling cost and improve their economic value. However, reuse is not without risk. Numerous hazards can jeopardize reuse: unpredictable aging, inhomogeneity of aging, complex disassembly and selection process, safety...

The aim of this work is the diagnosis and prognosis of the remaining useful life of lithium-ion batteries in order to determine the possibility of reuse in a second life. The study concerns lithium-iron-phosphate/graphite cells.

An experiment aged fresh cells from new to advanced states of aging, up to 30% of state of health in some cases. Tests at equivalent states of health are uncommon in the literature. This data shows a non-linear aging between the first and second life. The understanding of the aging phenomena is therefore necessary before establishing a diagnosis and the prognosis of the cell's health status.

The postmortem study shows an inhomogeneous aging of the cell: the negative electrode undergoes a heterogeneous degradation on the surface. Functional areas have a degradation of their electrical characteristics. The positive electrode keeps similar characteristics before and after aging.

The proposed health diagnosis method allows associating the loss of cell capacity to different aging modes: loss of lithium inventory and loss of active material at the negative electrode. The method is based on the analysis of the cell voltage by differential voltage analysis (DVA) and incremental capacity analysis (ICA). The method uses the peak-tracking technique.

At the end of this diagnostic work, ageing laws are formulated for the ageing of the negative electrode and the loss of lithium inventory. Finally, the prognosis of cell aging is given on the basis of these two aging laws. The remaining useful life is then estimated.

Keywords

Lithium-ion battery; Electric vehicle; State of Health; SoH; Differential Voltage Analysis; DVA; Incremental Capacity Analysis; ICA; Diagnosis; Prognosis; Remaining Useful Life; RUL; Aging; Lithium Iron Phosphate; Graphite; LFP; G/LFP.

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| Introduction | 14 |
| Chapitre 1 Du pack batterie aux cellules : définitions de la constitution, du fonctionnement et des paramètres d'exploitation des batteries lithium-ion..... | 18 |
| 1.1 Définitions des constituants des batteries..... | 18 |
| 1.1.1 Du pack batterie à la cellule lithium-ion | 18 |
| 1.1.2 Constitution générale d'un accumulateur | 19 |
| 1.1.3 Les formats de cellules | 20 |
| 1.1.4 Caractéristiques des batteries lithium-ion | 22 |
| 1.1.5 Paramètres d'état pour les batteries lithium-ion | 24 |
| 1.2 Principe de fonctionnement d'un accumulateur lithium-ion | 27 |
| 1.2.1 Réaction d'oxydoréduction dans un accumulateur | 27 |
| 1.2.2 Force électromotrice et potentiel d'électrode..... | 28 |
| 1.3 Les matériaux pour les cellules lithium-ion..... | 32 |
| 1.3.1 Matériau actif pour l'électrode négative | 32 |
| 1.3.2 Matériau actif pour l'électrode positive | 36 |
| 1.3.3 Autres matériaux d'électrodes | 40 |
| 1.3.4 Fonctionnement d'une cellule complète..... | 41 |
| 1.4 Analyse des mécanismes de vieillissement | 43 |
| 1.4.1 Consommation du lithium cyclable | 43 |
| 1.4.2 Perte de conductivité..... | 49 |
| 1.4.3 Perte de matière active à l'électrode négative | 52 |
| 1.4.4 Perte de matière active à l'électrode positive | 53 |
| Chapitre 2 Étude des enjeux, des aléas et des risques de la réutilisation des batteries issues de véhicules électriques en seconde vie | 56 |
| 2.1 Introduction | 56 |
| 2.1.1 Seconde vie des batteries issues de véhicules électriques | 56 |
| 2.1.2 Enjeu, aléa, risque..... | 57 |
| 2.1.3 Cadre de la démarche | 58 |
| 2.2 L'enjeu des batteries issues des véhicules électriques et hybrides..... | 59 |
| 2.2.1 Développement du secteur de la mobilité électrique..... | 59 |

| | | |
|-------------------|---|------------|
| 2.2.2 | Analyse des enjeux environnementaux de la seconde vie | 67 |
| 2.2.3 | Analyse des enjeux économiques pour la seconde vie..... | 76 |
| 2.2.4 | Conclusion concernant les enjeux | 82 |
| 2.3 | Les aléas pouvant affecter la seconde vie des batteries..... | 83 |
| 2.3.1 | Aléas externes | 83 |
| 2.3.2 | Aléas internes..... | 86 |
| 2.3.3 | Méthodes de diagnostic des aléas..... | 98 |
| 2.3.4 | Méthodes de pronostic et de sélection existantes | 104 |
| 2.4 | Risques liés à la seconde vie des batteries lithium-ion : analyse croisée des enjeux et des aléas..... | 105 |
| 2.4.1 | Présentation du risque et discussion..... | 105 |
| 2.4.2 | Discussion du risque issu des aléas externes sur les enjeux | 105 |
| 2.4.3 | Discussion du risque issu des aléas internes sur les enjeux..... | 107 |
| 2.4.4 | Discussion du risque du processus de sélection et de réutilisation..... | 109 |
| 2.4.5 | Conclusion sur les risques de la réutilisation des batteries issues des véhicules électriques en seconde vie..... | 110 |
| Chapitre 3 | Protocole de vieillissement accéléré : définition, mise en œuvre et résultats | 111 |
| 3.1 | Apport du partenaire industriel | 111 |
| 3.2 | Objectif et périmètre de l'étude expérimentale..... | 112 |
| 3.3 | Cas d'études retenus pour le vieillissement accéléré | 113 |
| 3.3.1 | Matériel expérimental | 114 |
| 3.3.2 | Vieillissement accéléré | 119 |
| 3.3.3 | Profil d'utilisation type d'un véhicule électrique | 121 |
| 3.3.4 | Tension de fin de charge..... | 125 |
| 3.3.5 | Profondeur de décharge | 128 |
| 3.3.6 | Essais expérimentaux de vieillissement retenus..... | 129 |
| 3.4 | Étude du vieillissement en cyclage..... | 131 |
| 3.4.1 | Protocole expérimental | 131 |
| 3.4.2 | Evolution de l'impédance des cellules avant et après les essais de vieillissement..... | 135 |
| 3.4.3 | Evolution de l'état de santé en capacité avant et après les essais de vieillissement..... | 141 |

| | | |
|-------------------|---|------------|
| 3.4.4 | Comparaison des données de capacité et d'impédance | 147 |
| 3.4.5 | Conclusion sur les essais de vieillissement accélérés | 149 |
| Chapitre 4 | Analyse destructive « post-mortem » : caractérisation des matériaux d'électrodes LFP et Graphite avant et après vieillissement | 151 |
| 4.1 | Introduction | 151 |
| 4.2 | Protocole de caractérisation des matériaux d'électrode | 151 |
| 4.2.1 | Procédure de démontage de cellules 18650 | 151 |
| 4.2.2 | Étude dimensionnelle des électrodes | 153 |
| 4.2.3 | Procédure de prélèvement des matériaux pour la caractérisation électrique en pile bouton | 153 |
| 4.2.4 | Protocole de remontage en pile bouton | 154 |
| 4.2.5 | Support de caractérisation pour la pile bouton | 155 |
| 4.3 | Caractéristiques électriques des matériaux des électrodes | 156 |
| 4.3.1 | Méthode et résultats de caractérisation de cellules neuves..... | 156 |
| 4.3.2 | Résultat de caractérisation de cellules vieilles | 162 |
| 4.4 | Caractérisation optique des matériaux d'électrode : analyse comparative avant et après vieillissement | 164 |
| 4.4.1 | Électrode positive | 164 |
| 4.4.2 | Électrode négative..... | 168 |
| 4.5 | Conclusion de l'étude post mortem..... | 180 |
| Chapitre 5 | Diagnostic et pronostic de l'état de santé des cellules de batterie Graphite/LFP..... | 182 |
| 5.1 | Introduction | 182 |
| 5.2 | Méthode de diagnostic de l'état de santé de l'électrode négative | 182 |
| 5.2.1 | Présentation de la méthode de diagnostic par dérivation du profil de tension : ICA et DVA | 182 |
| 5.2.2 | Détection et suivi des modes de vieillissement | 184 |
| 5.2.3 | Estimation de l'état de santé de l'électrode négative | 190 |
| 5.2.4 | Résultats de la méthode de diagnostic : état de santé de l'électrode négative..... | 193 |
| 5.3 | Méthode de pronostic de l'état de santé | 196 |
| 5.3.1 | Développement de la méthode de pronostic | 197 |

| | | |
|---------------------------------|---|------------|
| 5.3.2 | Démarche d'estimation des paramètres de la loi de vieillissement | 199 |
| 5.3.3 | Analyse des résultats du pronostic | 200 |
| 5.3.4 | Conclusion sur l'outil de pronostic | 204 |
| Conclusion générale..... | | 206 |
| Bibliographie | | 210 |
| Table des figures..... | | 235 |
| Table des tableaux..... | | 242 |
| Annexes | | 244 |
| Annexe 1. | Mesures d'impédances | 244 |
| Annexe 2. | Résultat de la méthode de diagnostic pour les cellules des groupes 1 à 7 | 256 |

Introduction

La révolution industrielle, commencée à partir de la seconde moitié du XIXe siècle, a entraîné un changement de paradigme majeur en utilisant des sources d'énergie fossile à fort pouvoir énergétique. Ces ressources ont permis un développement soudain et massif des moyens de transport en réduisant les temps de voyage tout en massifiant les déplacements des biens et des personnes. Cela a permis l'explosion de la transformation des économies agricoles vers les économies industrielles. Cependant, ce n'est qu'à la fin du XXe siècle que les liens entre les émissions de gaz polluants et les évolutions climatiques interrogent la communauté internationale : la première conférence mondiale sur le climat a eu lieu en 1979.

Depuis plusieurs années, une remise en question profonde de nos sociétés modernes et de leur impact sur l'environnement est apparue. La consommation énergétique est notamment pointée pour avoir émis plusieurs milliards de tonnes de gaz à effet de serre dans l'atmosphère, dont des quantités massives de gaz carbonique (CO_2) via l'utilisation de plusieurs sources fossiles comme le charbon, le pétrole et le gaz depuis le début de la révolution industrielle. Le CO_2 constitue aujourd'hui près de 75% des émissions de gaz à effet de serre [1]. Depuis le début de la révolution industrielle, la concentration en CO_2 a plus que doublé alors qu'elle était stable sur les derniers 800 000 ans c'est-à-dire comprise entre 180 et 280 partie par million (ppm) [2]. En 2019, la valeur de la concentration de CO_2 est de 411 ppm [3]. Or, il est aujourd'hui montré que l'augmentation de la concentration de gaz à effet de serre dans l'atmosphère contribue au réchauffement global du climat. De plus, les pays les plus émetteurs de gaz à effet de serre ne sont pas les pays les plus impactés par les changements environnementaux [4]. Une prise de conscience internationale a mené à un accord en 2015 dans le cadre de la conférence internationale pour le climat de Paris (Conférence des Parties, COP21) [5]. Cet accord prévoit un effort collectif ayant pour but de limiter l'augmentation des températures moyennes à la surface du globe à une valeur inférieure à 2°C pour 2100. Ces mesures donnent des objectifs de réduction des émissions de CO_2 dans l'atmosphère. En France, le secteur du transport est le premier émetteur de CO_2 (31% des émissions) avant l'agriculture (19%), l'habitat et le tertiaire (18%), l'industrie manufacturière (18%), la production d'énergie (10%) ou la gestion des déchets (3%). Parmi le secteur des transports, l'automobile est le plus gros émetteur avec plus de 50% des émissions en 2018 [6].

Parmi tous les véhicules en circulation, les véhicules à moteur à combustion restent majoritaires sur le territoire alors qu'ils sont à l'origine de multiples pollutions. L'émission de microparticules ou d'oxyde d'azote (NO_x) est fortement liée à l'activité industrielle et au secteur du transport tous deux dangereux pour la santé humaine. Ces composés sont présents dans les grandes agglomérations à forte densité de population. Les perspectives données par 17 états envisagent un arrêt des ventes de véhicules à combustible fossile à

l'horizon 2030-2050 [7]. Dans ce contexte, le véhicule électrique permet d'intervenir sur plusieurs aspects. Premièrement, il permet de remplacer une flotte importante de véhicules à moteur thermique répartis sur le territoire en passant à l'énergie électrique. Cette transformation ne permet pas à elle seule un impact significatif sur le climat si l'énergie électrique consommée est produite à partir d'énergie fossile. Néanmoins, elle permet de déplacer les émissions polluantes hors des agglomérations. Deuxièmement, le changement d'architecture de la chaîne de traction du véhicule en passant à une électrification permet une diminution de la consommation d'énergie par un rendement beaucoup plus intéressant. Celui-ci est de l'ordre de 75% dans un cas défavorable pour le véhicule électrique (cycle urbain) contre 30% pour un véhicule thermique dans un cas favorable (cycle extra-urbain) [8]. Toutefois, il est à noter que ce changement d'architecture ne permet pas de compenser l'écart important d'énergie disponible dans ces deux systèmes. En effet, un moteur thermique transforme une source d'énergie en mouvement par un processus de combustion. Une batterie ne fait que stocker temporairement de l'énergie issue du réseau électrique par un phénomène d'oxydoréduction. Il en résulte que l'énergie stockée dans un même volume, appelé densité d'énergie, ou pour une même masse, appelé densité massique d'énergie, est sensiblement différente : environ 9 000 Wh/L et 12 000 Wh/kg pour l'essence contre seulement 200 à 600 Wh/L et 100 à 200 Wh/kg pour une batterie. Pour avoir une autonomie comparable entre un véhicule électrique à batterie par rapport à un véhicule thermique, il est nécessaire de transporter plusieurs centaines de kilogrammes (ou litres) de batteries contre quelques litres (ou quelques kilogrammes) d'essence. Troisièmement, le véhicule électrique permet de changer les sources d'énergie en passant d'une combustion de produit pétrolier à un mix énergétique issu du réseau électrique. Afin de diminuer l'impact de la production d'énergie, le mix énergétique électrique doit tendre à être le plus décarboné possible. En effet, le renouvellement des sources de production d'énergie électrique se fait progressivement par le raccordement de sources de production à très faible émission carbonée (hydraulique, solaire, éolien) et la fermeture progressive des anciennes centrales thermiques (charbon, pétrole, gaz).

Le recours massif à l'usage des batteries lithium-ion pour le développement de la mobilité électrique dans le monde entraîne des besoins importants en matières premières. Certaines chimies de batterie imposent l'utilisation de matériaux critiques afin de privilégier la densité d'énergie au détriment du coût et des sources d'approvisionnements. Ces éléments de stockage d'énergie ont une durée de vie limitée dépendant de la chimie de batterie choisie, des conditions de stockage ainsi que des conditions d'utilisation. En vieillissant, une batterie voit ses caractéristiques changer et notamment sa capacité diminuer. La notion de fin de vie ne signifie pas l'impossibilité d'utilisation de la batterie dans l'application du véhicule électrique, mais plutôt une baisse significative de la capacité de la batterie empêchant le véhicule de réaliser son profil de mission. La littérature

considère une perte de la capacité initiale de l'ordre de 20 à 30% pour le véhicule électrique pour parler de fin de première vie. Ce sont donc des éléments qui possèdent toujours une capacité de stockage d'énergie, entre 80% et 70% de la capacité initiale.

Une grande quantité de batteries usagées seront à traiter dans les années à venir. Bien que le recyclage et la récupération de 50% de la masse de la batterie soient rendus obligatoires au sein de l'Union européenne par la directive 2006/66/CE [9], cette opération représente un coût tant économique qu'environnemental. La question de la réutilisation des éléments de batteries utilisées dans les véhicules électriques est donc envisagée. Nous parlons alors de batterie de seconde vie en opposition à la première vie qui correspond à l'usage dans le véhicule électrique. La réutilisation peut être envisagée dans une nouvelle application pour un système de stockage d'énergie stationnaire ou pour la mobilité avec une contrainte d'autonomie moindre.

Dans le cadre de ce projet de recherche en partenariat avec EVE System, l'étude concerne la réutilisation de packs de batterie produits par l'entreprise. Ces packs sont destinés à des usages spécifiques appelés véhicules électriques industriels en opposition aux véhicules automobiles de série. Ces véhicules sont soit tout électriques (engin viticole, navette autonome), soit hybrides (frégates multimode). Les packs sont des assemblages spécifiques destinés à répondre au mieux aux besoins des clients. Bien que variés, les packs sont tous constitués de sous-ensembles identiques appelés modules. La thèse a pour objectif de déterminer les critères nécessaires à la prise de décision pour une réutilisation ou non d'un module de batterie pour une seconde vie. Dans le cas d'une utilisation dans une application de seconde vie, la revente de cette batterie doit être garantie par l'industriel. Les travaux portent sur le diagnostic et le pronostic de l'état de santé des cellules lithium-ion constituant un module afin de déterminer le reste de vie utile.

Le Chapitre 1 introduit les notions et définitions principales pour les systèmes de stockage de l'énergie électrique, basé sur la technologie lithium-ion. Les concepts de fonctionnement, d'assemblage, de définitions des processus de fonctionnement et de calcul des indicateurs introduits dans ce chapitre permettent la compréhension et le développement de la suite de ces travaux de recherche.

Le Chapitre 2 questionne de façon large le concept de seconde vie pour les batteries lithium-ion afin de faire ressortir les risques possibles. Dans la première partie de ce chapitre, il est nécessaire de rappeler les éléments nécessaires à la compréhension du risque. L'enjeu de la réutilisation de batterie en seconde vie sur les aspects économiques, environnementaux et techniques est abordé dans un second temps. Ensuite, les aléas détectés dans la littérature pouvant remettre en cause cette seconde vie sont considérés. Enfin une discussion sur les risques pour une réutilisation des batteries en seconde vie est développée. La discussion permet de faire ressortir les éléments à considérer en vue d'assurer le bon fonctionnement de batterie lors d'une réutilisation en seconde vie.

Le Chapitre 3 expose le protocole de vieillissement accéléré mis en place afin de recueillir les données de vieillissement de cellules lithium-ion. Ce chapitre aborde la mise en œuvre de ces méthodes ainsi que les résultats obtenus.

Le Chapitre 4 aborde les analyses destructives et post-mortem. Les résultats de caractérisation issus des analyses optiques et électriques, pour des sections d'électrodes positives et négatives, issues de cellules neuves ou vieilles, sont présentés. L'étude montre un vieillissement important et inhomogène de l'électrode négative pour des utilisations jusqu'à un faible état de santé de la cellule.

Le Chapitre 5 aborde la méthode de diagnostic et de pronostic développé au cours de ces travaux de recherche. La méthode de diagnostic de l'état de santé proposée permet d'associer la perte de capacité de la cellule à différents modes de vieillissement : consommation de lithium cyclable et perte de matière active à l'électrode négative. La méthode est basée sur l'analyse au niveau de la cellule par dérivation de la tension (DVA, « differential voltage analysis ») et par analyse incrémentale de la capacité (ICA, « incremental capacity analysis »). La méthode se base sur le suivi des maximums locaux obtenues avec les méthodes ICA et DVA (« peak tracking »). Des lois de vieillissement sont formulées pour le vieillissement de l'électrode négative et pour la perte de lithium cyclable afin de mettre en place un outil de pronostic. La loi de vieillissement pronostiquant le vieillissement de la cellule est ensuite exprimée. Ainsi, le reste de vie utile d'un module est déterminé à partir du résultat de chaque cellule.

Chapitre 1 Du pack batterie aux cellules : définitions de la constitution, du fonctionnement et des paramètres d'exploitation des batteries lithium-ion

1.1 Définitions des constituants des batteries

1.1.1 Du pack batterie à la cellule lithium-ion

Un système de stockage électrochimique lithium-ion est plus communément appelé pack batterie. C'est un assemblage de plusieurs modules, chaque module étant un assemblage de plusieurs cellules. La cellule est l'élément de base permettant le stockage de l'énergie électrique. La constitution de la cellule est décrite au paragraphe 1.1.2.

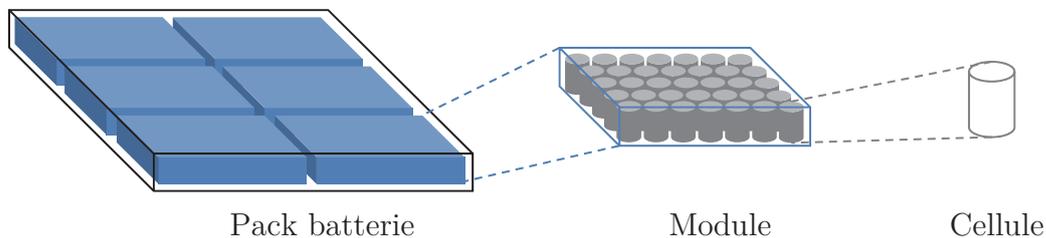


Figure 1.1 : Schéma de la composition d'un pack batterie avec plusieurs modules et d'un module de plusieurs cellules.

L'assemblage de module dans un pack batterie peut se faire en parallèle et/ou en série. Ces deux possibilités permettent respectivement d'assurer les fonctions de capacité et de puissance disponibles. La mise en série d'éléments permet une augmentation de la tension alors que la mise en parallèle permet une augmentation du courant et donc de la capacité. Il est possible alors de décrire ce montage par la notation $xPyS$, pour x modules en Parallèle et y modules en Série. Cette notation permet de décrire les différentes conceptions propres à chaque pack batterie. Cette notation peut aussi être utilisée pour décrire la constitution interne d'un module.

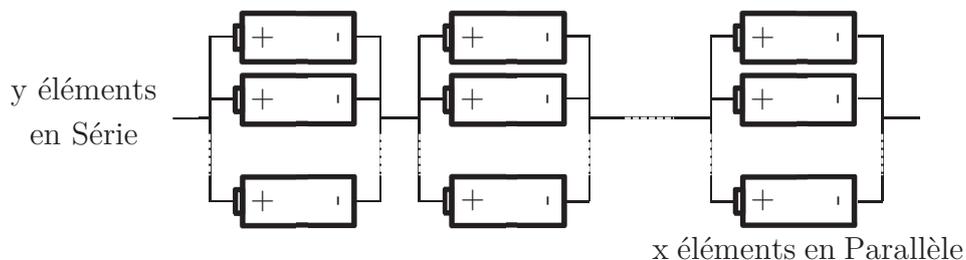


Figure 1.2 : Schéma d'un assemblage de la forme $xPyS$.

1.1.2 Constitution générale d'un accumulateur

De manière générale, la constitution interne d'une cellule se décompose de la manière suivante (Figure 1.3), et ce indépendamment de son format.

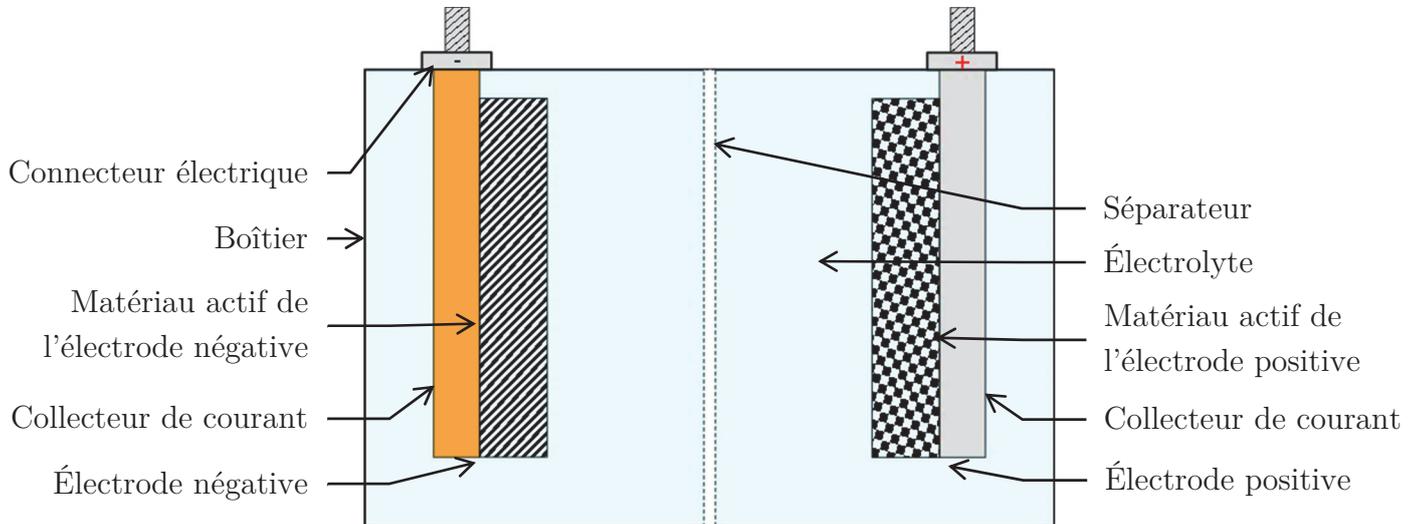


Figure 1.3 : Schéma descriptif des constituants d'un accumulateur lithium-ion.

Les éléments d'un accumulateur jouent différents rôles permettant le fonctionnement de celui-ci. La cellule se compose de :

- Un boîtier (« casing ») permet d'assurer la tenue mécanique de l'accumulateur. Il assure aussi l'étanchéité de la cellule électrochimique, il peut aussi assurer le maintien d'une pression mécanique pour assurer un bon contact entre les électrodes. Il permet de protéger l'élément d'une contamination extérieure (eau, dioxygène...) ainsi que d'éviter une pollution du milieu ambiant (gazéification de l'électrolyte, perte de lithium...). Les deux connecteurs électriques tenus par le boîtier permettent la connexion électrique avec un système extérieur. Un évent (non représenté sur la figure) est intégré afin d'évacuer les surpressions gazeuses pouvant apparaître, par exemple, en cas d'emballement thermique. Il est courant pour une cellule industrielle d'avoir un boîtier métallique relié électriquement à une des électrodes. Un isolant électrique est alors placé sur la cellule pour assurer une l'isolation électrique (film plastique).
- Deux électrodes composées respectivement :
 - o D'un collecteur de courant permettant le transfert des électrons entre le connecteur électrique et la matière active.
 - o D'une couche de matière active en surface du collecteur permettant la réaction d'oxydoréduction avec le lithium, le transfert des électrons avec le collecteur ainsi que le stockage de l'énergie.

- D'un séparateur entre les deux électrodes ayant pour caractéristique une très bonne isolation électrique (empêche le passage des électrons) et une bonne porosité à l'électrolyte permettant le transfert ionique.
- L'électrolyte joue le rôle de support pour le transport des charges ioniques entre les deux électrodes.

1.1.3 Les formats de cellules

Une cellule lithium-ion peut se présenter sous différents formats : prismatique, poche, cylindrique ou en pile bouton (Figure 1.4). Cela permet de répondre à des besoins spécifiques. Leurs fabrications et leurs compositions peuvent alors être différentes. Les électrodes sont néanmoins produites de manières similaires : un même dépôt de matière active sur chacune des faces des collecteurs de courant.

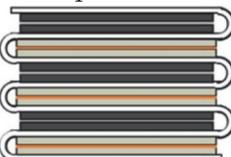
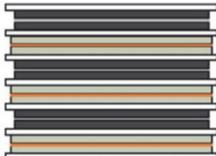
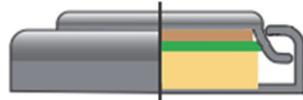
| | Assemblage par enroulement | Assemblage par superposition plan |
|--------------------|---|---|
| (a) Cylindrique |  | / |
| (b) Prismatique |  | Empilement feuillet  Empilement Z  |
| (c) Poche | / | Empilement feuillet  Empilement Z  |
| (d) Bouton | / |   |

Figure 1.4 : Formats de cellules industrielles et leurs principes d'assemblage [10,11].

- La cellule cylindrique (a) est très largement répandue et utilisée dans des formats standardisés grand public (AA, AAA) ou industriels (18650, 26650). Elle se constitue d'un bobineau unique constitué des deux électrodes avec séparateur et électrolyte. Cependant son utilisation dans un assemblage entraîne des espaces non exploités entre les cellules cylindriques et donc une capacité spécifique réduite pour un pack ou un module.
- La cellule poche (b) est constituée d'une superposition de feuillets en alternance : électrode positive, séparateur, électrode négative etc. Ce format n'est pas protégé par un boîtier rigide, il est de ce fait beaucoup plus sensible aux déformations mécaniques ou à un percement de la cellule. La conception du pack batterie est alors plus contraignante car elle doit protéger ses cellules. La conception en poche souple sans boîtier permet un gain d'espace dans l'assemblage. La connexion électrique se fait par des languettes souples nécessitant une opération de soudage (brasage). Le processus de fabrication en feuillet est en général plus lent que pour une cellule cylindrique.
- La cellule prismatique (c) est un format de cellule rigide pouvant être aussi bien de faible capacité (cellule amovible de téléphone portable, de l'ordre de l'ampère-heure) que de forte capacité (cellule pour véhicules électriques, de l'ordre de plusieurs dizaines d'ampères-heures). Le boîtier rigide permet une plus grande sécurité que la cellule poche en réduisant le risque de percement ou d'endommagement mécanique. Sa fabrication peut varier selon le choix du fabricant. Une première solution est de constituer un bobineau de façon similaire à une cellule cylindrique, puis de le déformer par écrasement avant insertion dans un boîtier [10]. Une autre solution consiste à faire le même assemblage que pour une cellule poche (par superposition [11]) avant de l'insérer dans un boîtier rigide. La connexion électrique peut se faire par un plot à visser ou par surfaces à souder.
- La cellule bouton (d) est constituée de deux électrodes circulaires enduites de matière active sur une seule face. La seconde face permet d'assurer le contact électrique avec le boîtier conducteur. Un séparateur est également présent entre les deux électrodes. Il peut être inséré en feuillet ou par un seul élément plié à plusieurs reprises. Ce format est utilisé pour un stockage d'énergie dans des applications de faible puissance et essentiellement pour des accumulateurs primaires (piles).

1.1.4 Caractéristiques des batteries lithium-ion

Un accumulateur possède plusieurs caractéristiques propres à son fonctionnement. Ce paragraphe introduit les définitions des principales caractéristiques des batteries lithium-ion. La plupart de celles-ci sont dépendantes de mesures électriques avant ou pendant l'utilisation permettant de donner une caractéristique à un instant donné ou le suivi de leurs évolutions au cours du temps.

1.1.4.1 Capacité

La capacité Q d'une cellule correspond à la quantité de charges stockée dans l'accumulateur. Elle s'exprime dans le système international en Coulomb [C]. Cependant, l'utilisation de l'ampère-heure [Ah] est largement plus répandue dans le domaine du stockage d'énergie, que ce soit en recherche ou dans l'industrie. Ainsi :

$$Q = \int I(t) dt \quad (1.1)$$

avec :

- Q la capacité de la cellule [Ah],
- I le courant traversant la cellule [A],
- t le temps en heure [h].

1.1.4.2 Régime de courant

Le régime de courant est également dénommé taux de Courant (C_{rate} , « *Current-rate* »). Il permet de normaliser le courant traversant la cellule par rapport à sa capacité nominale à l'état neuf. La capacité nominale est la valeur standard de la capacité de la cellule fournie par le fabricant.

Ainsi même si des éléments de tailles et de capacités variables acceptent des courants différents, leur taux de charge reste ainsi comparable. Cette information a pour unité [h^{-1}] mais est généralement donnée sans unité sous la forme xC ou C/x avec x un entier ou un réel. Le signe peut être utilisé afin de différencier les états de charge et de décharge. Par convention, nous prendrons C_{rate} positif pour la charge et un C_{rate} négatif pour la décharge. Il se définit par :

$$C_{rate} = \frac{I}{Q_{nom}} \quad (1.2)$$

avec :

- C_{rate} le régime de courant traversant la cellule [h^{-1}],
- I le courant traversant la cellule [A],
- Q_{nom} la capacité nominale de la cellule (donnée constructeur) [Ah].

Pour une cellule neuve, un taux de charge de 1C (ou -1C) indique que la capacité de la cellule est chargée ou déchargée en une heure, alors qu'un taux de 2C (ou -2C) entraîne une charge ou une décharge en trente minutes. Un taux de C/25 (ou -C/25) indique une charge ou une décharge de la cellule en 25 heures.

1.1.4.3 *Impédance et résistance*

L'impédance d'une cellule dépend des aspects résistifs et capacitifs des électrodes, ainsi que de phénomènes résistifs et inductifs issus des conducteurs de courant ou conditions de mesure. Dans une cellule, l'électrolyte est une part importante de la partie résistive. Le collecteur de courant et les autres connecteurs permettant la circulation des électrons sont aussi des éléments apportant une composante résistive. D'autres effets électrochimiques contribuent quant à eux aux aspects résistifs et capacitifs comme les phénomènes de double couches à l'interface électrode-électrolyte ou les phénomènes diffusifs dans les matériaux d'électrodes. La résistance qui est la partie réelle de l'impédance de la cellule s'exprime en ohm.

1.1.4.4 *Pôle d'une cellule*

Dans la littérature, les pôles négatifs et positifs des cellules sont parfois respectivement nommés « anode » et « cathode ». L'anode fait par définition référence au lieu de la réaction d'oxydation alors que la cathode fait référence à la réaction de réduction. Cette définition est donc acceptable si on considère le fonctionnement en décharge comme fonctionnement de référence. Dans le cas d'un accumulateur secondaire qui a une réversibilité de l'opération d'oxydoréduction, les lieux d'oxydation et de réduction s'intervertissent selon l'état de fonctionnement de la cellule (en charge ou en décharge).

Bien que par définition la position de la cathode et de l'anode dépend de la réaction d'oxydoréduction, il est courant de nommer les électrodes cathode et anode faisant respectivement référence à l'électrode positive et à l'électrode négative. Le fonctionnement en décharge de l'accumulateur est donc choisi comme référence. Pour rendre invariant le nom des pôles de la cellule selon le fonctionnement, nous préférons dans le manuscrit la dénomination de pôles positifs ou électrode positive ainsi que pôle négatif ou électrode négative. Le pôle positif d'une cellule est considéré comme le pôle avec le plus haut potentiel électrochimique.

1.1.4.5 *Énergie spécifique et énergie volumique*

L'énergie spécifique et l'énergie volumique permettent de décrire la quantité d'énergie que la cellule ou le pack batterie sont capables de stocker par unité de masse ou de volume. En anglais, ces deux caractéristiques sont aussi couramment dénommées *specific energy*, *energy density* ou *gravimetric energy density* pour le premier et *volumetric energy density* pour le second. Ces deux informations permettent de comparer la capacité apportée par un système de stockage d'énergie électrique (accumulateurs, supercondensateur...) pour une unité de masse ou de volume donnée.

1.1.4.6 Puissance spécifique et puissance volumique

La puissance spécifique et la puissance volumique permettent de décrire la puissance maximale par unité de masse ou de volume qu'une cellule ou un pack batterie est capable de fournir. En anglais, ces deux caractéristiques sont aussi respectivement dénommées *power density*, *specific power* ou *Power-to-Weight Ratio (PWR)* pour le premier et *volumetric power density* pour le second. Ces deux informations permettent de comparer les différents systèmes de stockage électrique ou bien différentes technologies d'accumulateurs et la capacité exploitable pour une unité de masse ou de volume donnée.

1.1.5 Paramètres d'état pour les batteries lithium-ion

Différents paramètres permettent de définir l'état d'une cellule et par extension d'un module ou d'un pack. Ces notions sont définies dans ce chapitre et sont nécessaires pour la suite du manuscrit. La Figure 1.5 ci-dessous permet de rappeler différentes notions traitant de la capacité d'une cellule. La capacité maximale exploitable à l'état neuf mesuré à 25°C correspond à la capacité initiale de la cellule. La mesure de la capacité maximale exploitable est dépendante des conditions d'utilisation : notamment de la température d'utilisation (impact élevé des faibles températures) et du régime de charge/décharge. Une température faible (plutôt inférieure à 10°C) limite la cinétique d'insertion et limite les capacités chargées et déchargées. Un régime de charge élevé (>2C) limite également l'intercalation du lithium d'insertion en fin de charge et de décharge.

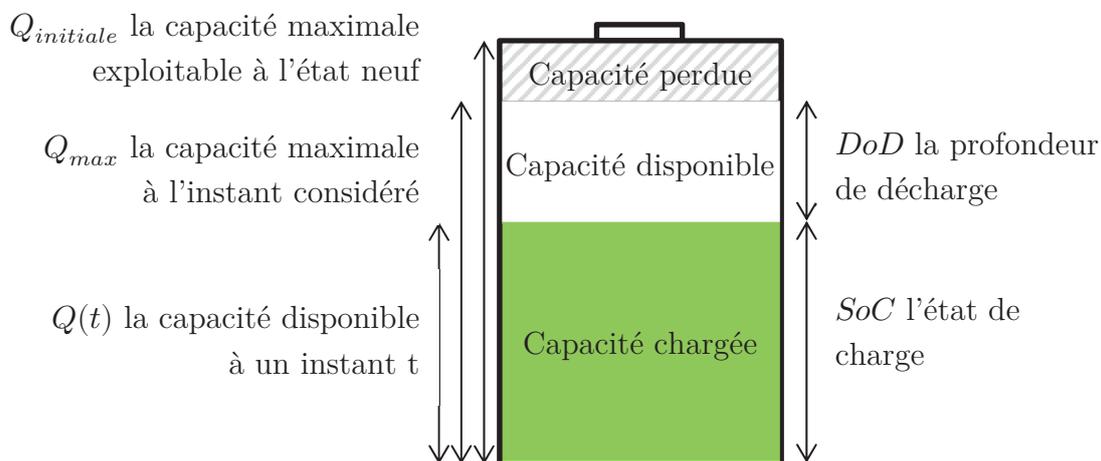


Figure 1.5 : Figure récapitulative des notions de capacité et d'état d'une cellule.

1.1.5.1 État de charge (SoC)

L'état de charge (SoC, *State of Charge*) permet de décrire la capacité disponible d'une cellule à un instant donné par rapport à la capacité maximale de l'accumulateur au même instant. Cette définition peut aussi s'appliquer à un module ou à un pack batterie. Cette notion s'exprime communément en pourcentage [%] par la relation suivante :

$$SoC = 100 \cdot \frac{Q(t)}{Q_{max}} \quad (1.3)$$

avec :

- SoC l'état de charge de la cellule à un instant t [%],
- $Q(t)$ la capacité de la cellule disponible à un instant t [Ah],
- Q_{max} la capacité maximale de la cellule à un instant t [Ah].

Un indicateur de $SoC=100\%$ correspond à une cellule complètement chargée, alors qu'une valeur de 0% indique une cellule complètement déchargée. Ainsi au cours du fonctionnement cet indicateur passe de 100% à 0% au cours d'une décharge complète et de 0% à 100% pour une charge complète.

1.1.5.2 Profondeur de décharge (DoD)

La profondeur de décharge (DoD, *Depth of Discharge*) est une grandeur complémentaire à l'état de charge. Cet indicateur est employé pour décrire la capacité déchargée au cours d'un cycle de décharge. Cette grandeur s'exprime en pourcentage [%] et se définit comme suit :

$$DoD(t) = 100 - SoC = 100 \cdot \left(1 - \frac{Q(t)}{Q_{max}}\right) \quad (1.4)$$

Une profondeur de décharge de 100% indique que la cellule a été déchargée d'un SoC de 100% jusqu'à un SoC de 0% . A contrario, une DoD de 0% indique que la cellule n'a pas été déchargée. Une DoD de 80% indique que la cellule a atteint un SoC de 20% après avoir fait une charge complète.

1.1.5.3 État de santé (SoH)

L'état de santé d'une batterie (SoH , *State of Health*) permet de décrire l'évolution du vieillissement de la batterie au cours du temps pour une cellule, un module ou un pack batterie. Cet indicateur est calculé à partir de la capacité ou de l'impédance d'une cellule. Nous les différencions par la notation SoH_Q pour le premier et SoH_R pour le second [12].

1.1.5.3.1 État de santé en capacité

L'état de santé en capacité permet de quantifier la capacité maximale stockable dans un accumulateur par rapport à sa capacité nominale. Cet indicateur est très répandu pour les véhicules électriques car leur autonomie, soit la distance parcourue par l'utilisateur avec le véhicule pour une charge complète, est un critère majeur [8]. Cet indicateur s'exprime en pourcentage [%] et se calcule à partir de la relation suivante :

$$SoH_Q(t) = 100 \cdot \frac{Q_{max}}{Q_{initiale}} \quad (1.5)$$

avec :

- $SoH_Q(t)$ l'état de santé selon la capacité de la cellule à un instant t [%],
- Q_{max} la capacité maximale exploitable de la cellule à un instant t [Ah],
- $Q_{initiale}$ la capacité maximale à l'état neuf de la cellule [Ah].

La capacité nominale peut être définie comme étant la valeur de la capacité théorique fournie par le fabricant ou bien la valeur de la capacité mesurée avant l'utilisation. Dans la suite du mémoire, nous considérerons que la valeur nominale est donnée par la première mesure de capacité avant l'utilisation.

Un état de santé de 100% indique une cellule neuve alors qu'une valeur de 0% indique une cellule inutilisable. Au cours de l'utilisation et du stockage, la cellule vieillit et voit sa capacité maximale diminuer au cours du temps. Une cellule neuve aura donc un SoH_Q de 100% et celui-ci diminuera par la suite. La littérature considère une fin de première vie des batteries une fois la barre de 80% à 70% de SOH_Q dépassée. L'autonomie d'un véhicule électrique est directement reliée à la capacité chargée dans la batterie. Ainsi avec un SoH_Q de 80 ou 70%, il est considéré que l'autonomie du véhicule est trop faible pour le besoin de l'utilisateur. Cette valeur d'état de santé est considérée comme critère de référence pour la fin de la première vie de la batterie dans les véhicules électriques.

1.1.5.3.2 État de santé en résistance (SoH_R)

Dans le cas de la puissance, l'état de santé en résistance permet de quantifier l'évolution de la résistance interne de l'accumulateur par rapport à sa résistance nominale ; c'est la résistance à un instant donné divisée par la résistance nominale. Cet indicateur est courant pour les véhicules hybrides car ils sont soumis à de forts courants, c'est-à-dire de fortes puissances lors des phases de freinage électrique ou de démarrage du véhicule [8]. Une résistance interne trop importante risque d'entraîner un défaut d'utilisation de la cellule ou du pack batterie par un passage en surtension ou sous-tension. Cet indicateur s'exprime en pourcentage [%] et se calcule à partir de la relation suivante :

$$SoH_R(t) = 100 \cdot \frac{R_{cellule}}{R_{nom}} \quad (1.6)$$

avec :

- $SoH_R(t)$ l'état de santé de la cellule à un instant t [%].
- $R_{cellule}(t)$ la résistance maximale de la cellule à un instant t [Ω].
- $R_{nom}(t)$ la résistance nominale de la cellule [Ω].

Un SoH_R de 100% correspond alors à la résistance de la cellule à l'état neuf. Cette valeur augmente au cours du vieillissement. Pour les véhicules hybrides, il est souvent considéré qu'une fois une valeur de résistance de 200% atteinte, la batterie n'est plus capable d'accepter ou de fournir des courants suffisants.

Considérer l'impédance de la cellule et son évolution au cours du temps pose différents problèmes. D'une part, l'impédance varie selon la fréquence de mesure et d'autre part les différents phénomènes de vieillissement n'ont pas le même impact sur l'évolution de l'impédance. Enfin, le résultat obtenu par une mesure de la résistance par impulsion de courant dépend du temps de l'impulsion.

1.2 Principe de fonctionnement d'un accumulateur lithium-ion

1.2.1 Réaction d'oxydoréduction dans un accumulateur

Un accumulateur fonctionne à partir d'une réaction d'oxydoréduction entre les deux électrodes sur la base d'un transfert d'ions dans la cellule et d'un transfert d'électrons dans le circuit électrique extérieur. La réaction se décompose en deux demi-réactions, une par électrode. Ce paragraphe propose de rappeler les réactions d'oxydoréduction intervenant dans un accumulateur lithium-ion.

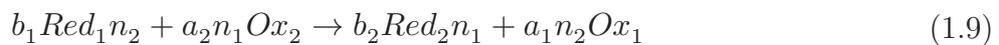
Dans le cas d'une décharge, une réaction d'oxydation a lieu à l'électrode négative et est exprimée par l'équation (1.7). L'électrode négative est alors l'anode.



Une réaction de réduction a alors lieu à l'électrode positive (1.8). L'électrode positive est alors la cathode.



Nous retrouvons alors la réaction d'oxydoréduction globale en décharge dans l'accumulateur grâce à l'équation (1.9).



Dans le cas d'un accumulateur secondaire, il suffit d'inverser les réactions de réduction et d'oxydation pour définir le fonctionnement en cours de charge. Nous avons alors une réaction d'oxydation à l'électrode positive et une réaction de réduction à l'électrode négative. L'électrode négative devient la cathode et l'électrode positive devient l'anode.

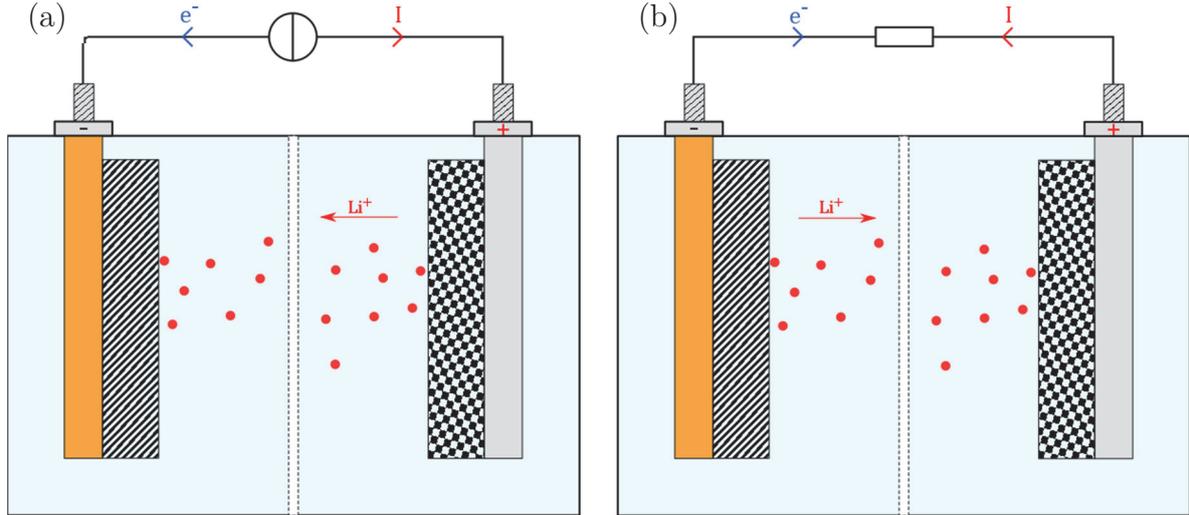


Figure 1.6 : Schéma de principe du fonctionnement d'un accumulateur (a) en charge et (b) en décharge.

1.2.2 Force électromotrice et potentiel d'électrode

1.2.2.1 Potentiel d'oxydoréduction

Le potentiel d'oxydoréduction E correspond au différentiel de potentiel électrique entre deux espèces d'un couple électrochimique. Il est donné par rapport à une électrode standard de référence : l'électrode standard à hydrogène (ESH). Le potentiel de circuit ouvert (OCP, « Open Circuit Potential ») ou le potentiel d'équilibre sont d'autres appellations du potentiel d'oxydoréduction E . Le potentiel d'oxydoréduction ne s'obtient que dans des conditions statiques, i.e. sans opérations d'oxydoréduction en cours.

Le potentiel d'électrode standard E^0 est une constante qui correspond au pouvoir de réduction dans des conditions standards c'est-à-dire à 25°C et à la pression atmosphérique. Il est mesuré dans des conditions standardisées et permet donc de comparer les valeurs de différents couples d'oxydoréduction.

La relation de Nernst permet d'exprimer le potentiel d'équilibre (E) comme étant la somme du potentiel standard $E^0_{/ESH}$ d'un couple électrochimique et de l'avancement de la réaction d'oxydoréduction. En considérant la demi-réaction (1.8), nous pouvons écrire la relation (1.10) :

$$E = E^0_{/ESH} + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \cdot \ln \left(\frac{a_{red}^{b_1}}{a_{ox}^{a_1}} \right) \quad (1.10)$$

avec :

- $f.é.m._{electrode/ESH}$ la force électromotrice de l'électrode par rapport à l'ESH [V],
- E le potentiel d'équilibre de la réaction [V],

- $E_{/ESH}^0$ le potentiel relatif standard de l'électrode par rapport à l'ESH [V],
- R la constante des gaz parfaits = $8,3144621 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,
- T la température en degrés kelvin [°K],
- n le nombre d'électrons échangés dans la demi-réaction,
- \mathcal{F} la constante de Faraday = $9,6485\cdot 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$,
- a_{red} l'activité chimique du réducteur,
- a_{Ox} l'activité chimique de l'oxydant,
- a_1 et b_1 les coefficients stœchiométriques issus de l'équation de demi-réaction.

Dans le domaine de l'étude des systèmes électrochimiques lithium-ion, la référence du potentiel est souvent exprimée par rapport au couple électrochimique Li/Li⁺. Ce nouveau point de référence implique un décalage de 3,04V sur les valeurs considérées par rapport à l'électrode standard à hydrogène. Le Tableau 1.1 propose quelques valeurs de potentiels d'électrodes standards pour les demi-réactions de l'électrode standard à hydrogène, lithium métal, ainsi que pour quelques matériaux d'électrodes utilisées dans les accumulateurs secondaires.

| Demi-réaction | $E_{/ESH}^0$ | $E_{vs Li/Li^+}^0$ |
|--|----------------|--------------------|
| $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H$ (réaction de référence) | 0 V | 3.04 V |
| $Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$ | -3.04 V | 0 V |
| $Li^+ + C_6 + e^- \rightleftharpoons LiC_6$ | -2.84 V | 0,20 V |
| $Li^+ + FePO_4 + e^- \rightleftharpoons LiFePO_4$ | 0,31 V | 3,45 V |

Tableau 1.1 : Potentiels standards d'électrode et potentiels face au lithium pour quelques équations de demi-réaction [13,14].

1.2.2.2 Tension de cellule

La force électromotrice (f.é.m.) correspond à la tension à vide de la cellule et s'exprime en volt [V]. C'est la différence de potentiel mesurée au repos entre les deux électrodes. Cette grandeur peut être également nommée tension à vide ou OCV (*Open Circuit Voltage*).

$$f.\acute{e}.m._{cellule} = E_{electrode+} - E_{electrode-} \quad (1.11)$$

La tension de cellule dépend directement de la réactivité des espèces électrochimiques en présence ainsi que des cinétiques chimiques dans l'accumulateur. Elle dépend de la force électromotrice ainsi que des phénomènes de chute ohmique ou de polarisation (activation et concentration) exprimés par l'équation (1.12) dans le cas de la décharge de la cellule. Dans ce cas, les phénomènes impliquent une diminution de la tension de la cellule. Par convention, un signe moins est utilisé dans l'équation.

$$U_{cellule} = f \cdot \dot{e} \cdot m_{cellule} - \eta_{act} - R \cdot i - \eta_{conc} \quad (1.12)$$

avec :

- $U_{cellule}$ la tension entre les pôles de la cellule [V],
- η_{act} la polarisation d'activation [V],
- $R \cdot i$ la chute ohmique [V],
- η_{conc} la polarisation de concentration [V].

La courbe de polarisation d'un accumulateur représentée sur la Figure 1.7 permet de différencier les phénomènes de polarisation d'activation et de concentration et de chute ohmique présentés dans l'équation (1.12) impactant la tension lors des processus de charge ou de décharge. Ils participent à la baisse du rendement de l'accumulateur. Ces différents phénomènes et leurs impacts selon la densité de courant sont représentés par la Figure 1.7.

La polarisation d'activation est liée à la résistance de transfert de charge à l'interface électrode/électrolyte. Elle dépend de l'énergie d'activation nécessaire pour produire un courant issu de la réaction d'oxydoréduction réversible. La chute ohmique est liée à la résistance de l'électrolyte ainsi qu'aux résistances électriques des électrodes (collecteurs, matière active...) et des différents composants du montage d'une cellule lithium-ion. La polarisation de concentration apparaît à des densités de courant élevé et est liée à l'apparition de gradient de concentration de sel de lithium dans l'électrolyte. La variation de la concentration en électrolyte aux électrodes est importante à un courant élevé du fait des propriétés des sels d'électrolyte utilisés.

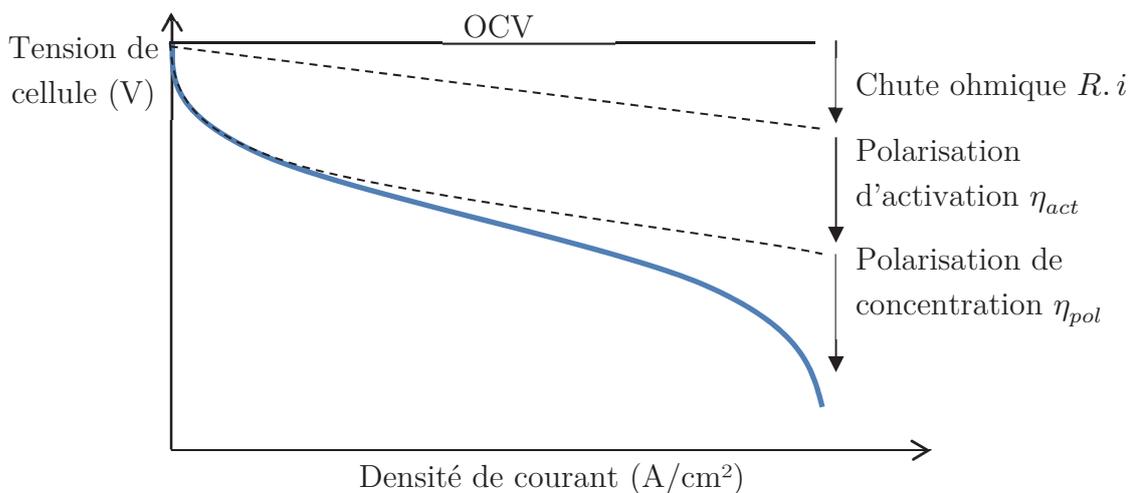


Figure 1.7 : Courbe de polarisation d'une cellule [15].

1.2.2.3 Tension, profil de tension et pseudo-OCV

Dans une cellule, les couples électrochimiques choisis sont directement responsables de l'apparition d'une tension qui est due à la différence de potentiel de chacune des électrodes. Bien que la tension de la cellule varie selon l'état de charge, une tension standard de référence est souvent considérée. Elle correspond à la tension moyenne de la cellule sur sa plage de fonctionnement. Le Tableau 1.2 donne la tension nominale de référence pour quelques chimies lithium-ion.

| Chimie | Tension nominale (V) |
|--------|----------------------|
| C-LCO | 3.6 |
| C-LMO | 3.7 |
| C-NMC | 3.6 |
| C-LFP | 3.2 |

Tableau 1.2 : Tension de cellule nominale pour quelques chimies lithium-ion [16].

La tension d'une cellule varie en fonction de l'état de charge. Ainsi il est possible de représenter la tension d'une cellule, et par extension le potentiel d'une électrode, en fonction de l'état de charge. La fonction obtenue est appelée profil de tension. Il correspondra dans le cas d'une cellule à la tension mesurée entre deux électrodes et dans le cas d'une électrode à la tension entre l'électrode considérée et une électrode de référence en lithium.

Le profil de tension de l'OCV s'obtient par une mesure de la tension de la cellule. Deux méthodes sont utilisées : l'OCV point par point ou en charge lente. La méthode GITT (Galvanostatic Intermittent Titration Technique) consiste à charger ou décharger la cellule par impulsion suivie d'une période de repos permettant une mesure de la tension à un état d'équilibre, et donc une mesure de l'OCV à plusieurs états de charge donnés. L'obtention du profil de tension par une charge ou décharge à courant continu et faible permet d'obtenir un profil s'approchant du profil de tension d'équilibre. Le résultat obtenu est appelé pseudo-OCV du fait de l'absence d'un état d'équilibre électrochimique. Cette méthode suppose l'utilisation d'un courant suffisamment faible pour que l'impact des phénomènes électrochimiques soit négligeable. Avec un taux de courant moyen (par exemple C/3), à cause des réactions électrochimiques, les caractéristiques du profil de tension (plateaux et pentes) sont visibles mais moins marquées qu'avec un faible taux de courant (C/25) [17,18]. Le résultat permet l'obtention d'un profil mesuré en continu au cours d'une charge ou d'une décharge plutôt qu'une discrétisation induite par la méthode GITT.

1.2.2.4 Rapport énergie/puissance

Le diagramme de Ragone représenté sur la Figure 1.8 permet de comparer les différentes technologies en termes de puissance et d'énergie spécifique. La technologie lithium-ion est aujourd'hui largement répandue dans les systèmes de stockage d'énergie, car elle

offre une bonne énergie spécifique et une puissance massique suffisante pour les véhicules électriques. L'énergie spécifique des batteries lithium-ion est 7 à 10 fois supérieure à celle des batteries plomb, et environ deux fois plus importante que les technologies NiCd et NiMH utilisées dans les années 2000. Quant à la puissance spécifique, les valeurs dépendent fortement de leur mise en forme.

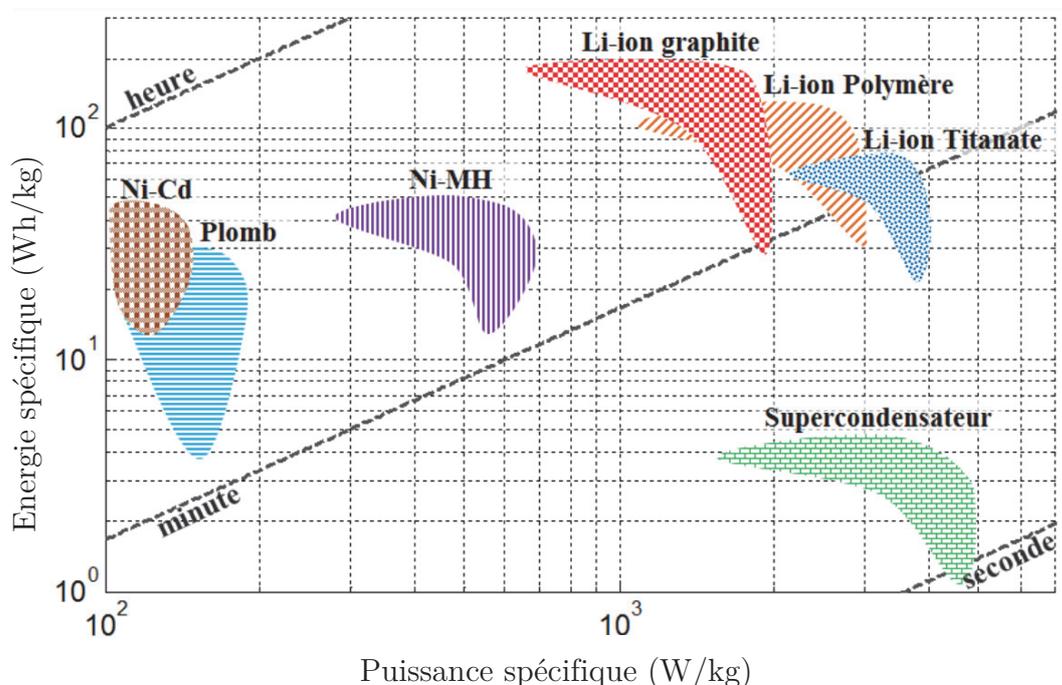


Figure 1.8 : diagramme de Ragone comparant plusieurs technologies de batteries [19].

Les accumulateurs lithium-ion font référence à un ensemble de chimie utilisant l'ion lithium pour le transfert de charge ionique dans l'opération d'oxydoréduction et l'intercalation de cet élément dans les matériaux d'électrodes. Pour l'électrode négative, le carbone sous forme de graphite est très largement utilisé, alors que pour l'électrode positive de nombreuses chimies existent : LMO (Lithium Manganèse Oxyde), NMC (Lithium Nickel Manganèse Cobalt), LFP (Lithium Fer Phosphate)... Dans le paragraphe suivant, les matériaux et l'électrochimie des batteries lithium-ion sont explicités.

1.3 Les matériaux pour les cellules lithium-ion

1.3.1 Matériau actif pour l'électrode négative

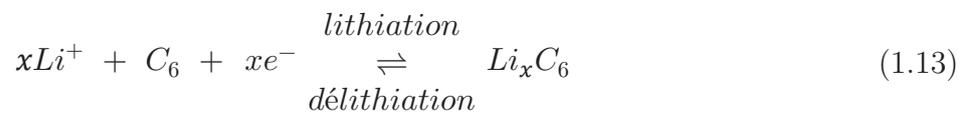
1.3.1.1 Généralités

Le graphite est couramment utilisé dans les cellules lithium-ion pour l'électrode négative. Contrairement aux cellules lithium métal, l'électrode en graphite est peu sensible au phénomène de formation de dendrites, dépôts de lithium métallique pouvant conduire à une mort soudaine de la cellule [20]. Le graphite offre un potentiel faible face au lithium

$E_{vs Li/Li^+}^0$ de seulement 0,2V ce qui en fait un bon candidat pour l'électrode négative [21]. Un potentiel faible pour l'électrode négative permet de maximiser la tension de cellule. L'utilisation du carbone sous sa forme de graphite permet une bonne intercalation du lithium dans le matériau tout en étant réversible avec une bonne tenue dans le temps [22]. Des recherches sont en cours pour proposer d'autres électrodes négatives, par exemple en silicium ou en carbone/silicium qui présentent de bonnes propriétés de rétention du lithium, mais un changement volumique très important de l'ordre de 300 % [23].

1.3.1.2 Processus d'intercalation du lithium

Le processus d'intercalation du lithium dans une électrode en graphite est décrit par l'équation de demi-réaction suivante :



Le graphite utilisé pour former l'électrode négative se compose de particules déposées sur le collecteur de courant. Chaque particule de graphite se compose d'une superposition de feuillets de graphène. Les feuillets de graphène sont composés d'hexagones de carbone du fait de la formation de 3 liaisons covalentes entre les atomes de carbone. La structure du graphite et de la maille élémentaire de forme ABA d'un cristal est présentée sur la Figure 1.9.

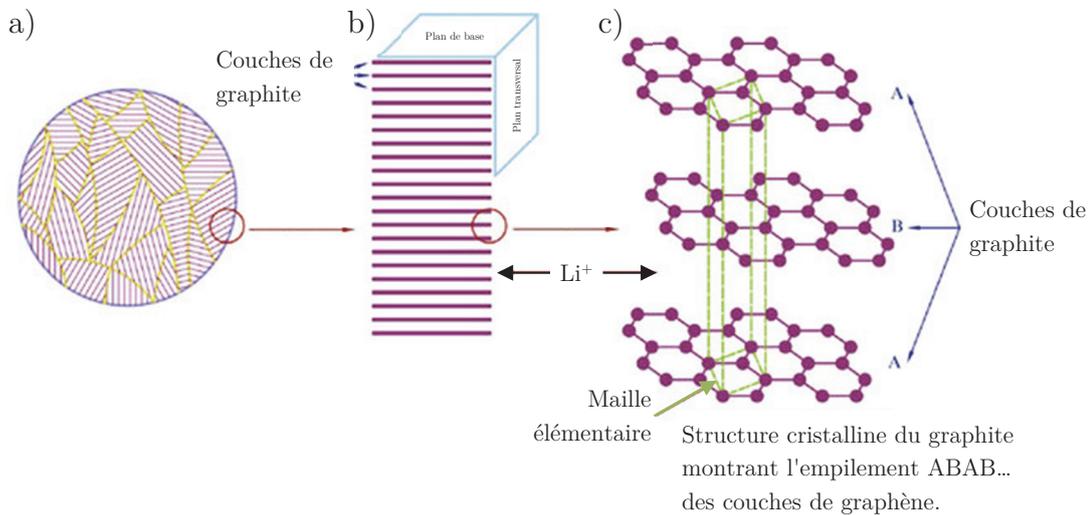


Figure 1.9 : Schéma de la structure de l'électrode en graphite. (a) Agrégat de grains de matière, (b) détail de la structure d'un grain de graphite et (c) détail d'une maille élémentaire [24].

Le processus d'intercalation du lithium dans l'électrode s'effectue entre les couches de graphite, c'est-à-dire qu'il se déplace dans le plan transversal. Le lithium ne peut pas se diffuser à travers des plans de graphène [25]. Le processus de lithiation entre l'état délithié (sans lithium inséré dans l'électrode) et lithié (état de lithiation maximal) s'effectue en plusieurs phases en passant par des états de remplissage spécifiques. Différents états intermédiaires existent et correspondent à des états d'intercalation spécifique. Ce sont plusieurs phases et structures spécifiques qui se succèdent lors du processus de lithiation ou délithiation.

D'après la littérature, ces différents états intermédiaires considérés sont : C, LiC_{72} , LiC_{36} , LiC_{18} , LiC_{12} , LiC_6 , correspondant respectivement à des taux de lithiation de 0, $\frac{1}{12}$, $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{2}$ et 1 [26–29]. La Figure 1.10 représente les états de lithiation intermédiaire correspondant à $\frac{1}{2}$ (étape 2), $\frac{1}{3}$ (étape 3), $\frac{1}{4}$ (étape 4). Le changement de l'empilement au cours de la lithiation ou de la délithiation entraîne une modification de la structure de maille [27]. Le passage d'un état délithié C à l'état lithié LiC_6 entraîne un changement du volume du matériau de 10% environ [30]. Deux modèles sont souvent considérés pour l'intercalation du lithium dans le matériau actif, le modèle de Rüdorff [31,32] et le modèle de Daumas-Hérolde [33].

Le modèle de Daumas-Hérolde propose un modèle d'intercalation considérant les plans de graphite comme souples et se déformant autour des ions lithium [25,34] contrairement au modèle de Rüdorff qui propose quant à lui un modèle de remplissage séquentiel des différentes couches. Le modèle de Rüdorff est plus simple pour comprendre le fonctionnement du remplissage des électrodes par du lithium, néanmoins plusieurs travaux tendent à montrer une certaine flexibilité du graphite, rendant le modèle de Daumas-Hérolde plus proche du comportement réel du matériau [25].

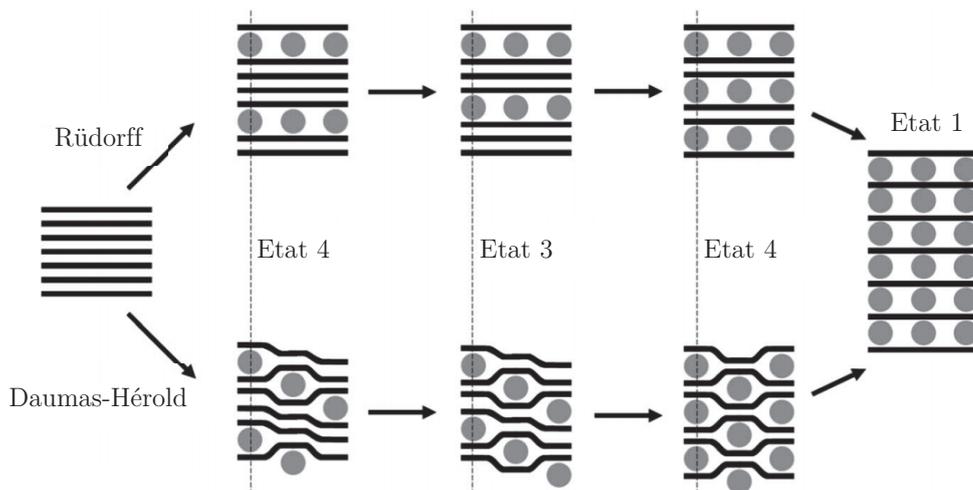


Figure 1.10 : Schéma comparatif des modèles de Rüdorff et Daumas-Hérolde pour quelques étapes d'intercalation [34].

Le processus d'intercalation du graphite est réversible, mais les processus d'intercalation et de désintercalation ne se font pas nécessairement de façon similaire. D'après David Allart et al. [35], la succession des phases cristallographiques se succédant diffère lors de lithiation et de la délithiation de l'électrode. Une hystérésis est constatée entre ces deux processus sur le profil de tension de l'électrode, et est lié à des constitutions de phases différentes.

1.3.1.3 Profil de potentiel d'électrode (Pseudo OCP)

Le mécanisme de lithiation ou délithiation a un impact direct sur le profil en tension de l'électrode en graphite. Le profil de potentiel de l'électrode (pseudo OCP) se compose de différents plateaux représentant les zones de fonctionnement entre deux phases et des zones de transition plus marquées pour les points de fonctionnement correspondant à une phase et à un état de remplissage de l'électrode négative (Figure 1.11). Cette caractéristique du profil du potentiel, liée directement à l'état de remplissage du matériau, est importante et sera exploitée dans la suite des travaux.

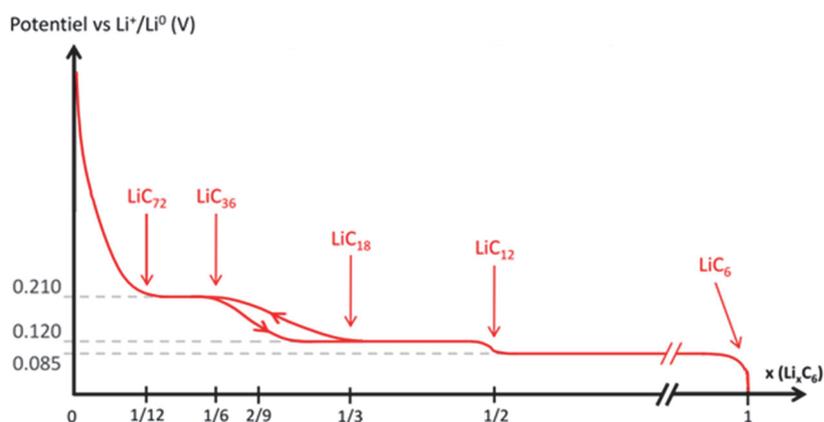


Figure 1.11 : Profil de tension de l'électrode en graphite vs Li/Li⁺. Les points caractéristiques de l'électrode sont rappelés [26].

Plus le régime de courant est élevé, plus les effets de l'impédance de la cellule sont importants. La Figure 1.12 présente la diminution de la tension au cours du fonctionnement des régimes de décharge de plus en plus importants. Un régime de décharge élevé entraîne un masquage des zones de transition entre les plateaux de tension précédemment décrits. Pour des régimes élevés, le taux de lithiation dans l'électrode négative atteint à la fin de la charge est plus faible. En effet, le point d'arrêt du fonctionnement est atteint plutôt du fait d'un abaissement trop important du potentiel de l'électrode à cause de l'impédance de la cellule [18].

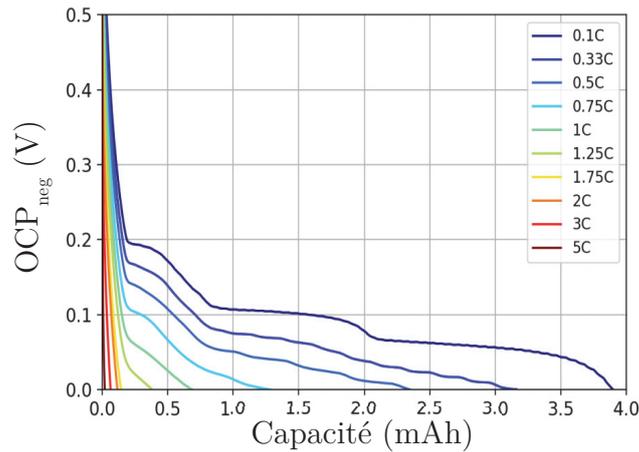


Figure 1.12 : Profil de tension de l'électrode négative en graphite à différents taux de courant par rapport au lithium [18].

1.3.2 Matériau actif pour l'électrode positive

1.3.2.1 Généralités

L'électrode positive peut être constituée de différents matériaux offrant des caractéristiques différentes selon le besoin de l'application. Dans ce paragraphe, les différentes familles de matériaux hôtes possibles et leur profil de tension associé sont présentés. Quelques caractéristiques ainsi que quelques valeurs sont rappelées concernant les batteries utilisées dans les véhicules électriques.

Trois structures de matériaux sont possibles pour constituer le matériau d'intercalation de l'électrode positive : lamellaire, spinelle ou olivine. Ces différentes structures ont un impact direct sur la tension nominale, la densité d'énergie et de puissance ou encore sur la courbe caractéristique du profil de tension. Chaque structure entraîne des profils de tension différents, entraînant des contraintes de fonctionnement spécifiques. Les olivines, structure de l'électrode LFP, vont plutôt avoir des profils de tension avec une faible variation, contrairement aux matériaux lamellaires ayant une pente plus marquée. Des profils de tension plutôt plats peuvent rendre plus complexe l'estimation d'indicateurs tels que le SoC ou le SoH.

La chimie LFP est plus sécuritaire du fait de sa bonne stabilité ou d'un point d'emballement thermique élevé contrairement à d'autres chimies. Elle n'est pas non plus sujette à emballement en cas de surtension comme le LCO ou le NMC. Le LFP a une bonne durée de vie, il est peu cher du fait de l'abondance des matériaux qui le compose, notamment le fer et le phosphate. Cependant, le LFP a l'inconvénient d'avoir une tension de fonctionnement plus faible, une capacité massique moindre et une puissance spécifique moyenne. Dans la suite de l'étude, seul le LFP sera considéré du fait de son utilisation dans le contexte d'étude avec le partenaire industriel.

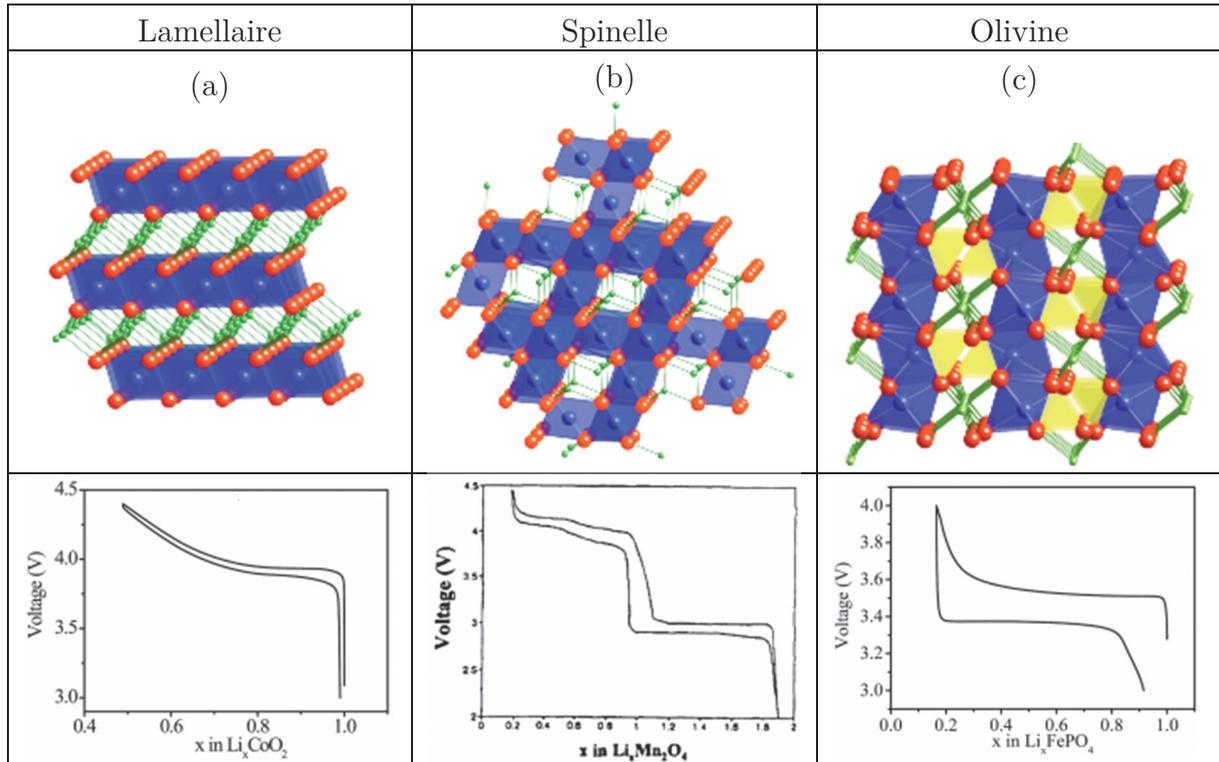
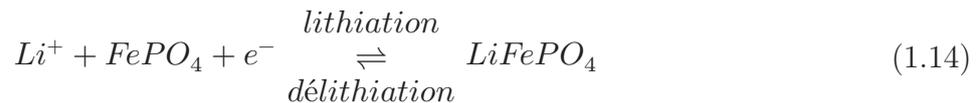


Figure 1.13 : Structures cristallines et profils de tension types pour différents matériaux d'électrode. Figure issue (Vert : ions lithium ; jaune : phosphore ; bleu : matériaux d'intercalation, cobalt (a), manganèse (b), fer (c)) [36].

1.3.2.2 Processus d'intercalation du lithium dans l'électrode LFP (Lithium Fer Phosphate)

Le processus d'intercalation du lithium suit la demi-réaction suivante :



L'insertion du lithium dans le LFP a été originellement considérée par la littérature comme suivant le modèle cœur-coquille (*shrinking-core model*), parfois nommé réduction du noyau [37,38], proposé dès l'origine par Goodenough et al. et étudié par Andersson et al. [39,40]. Dans tous les cas considérés, les auteurs considèrent une juxtaposition des phases lithiées et délithiées séparées par un front de phase. Cette analogie propose de considérer le phénomène de délithiation par une extraction du lithium débutant par la surface extérieure, avec un front de phase se déplaçant vers le cœur de la particule dans la direction radiale.

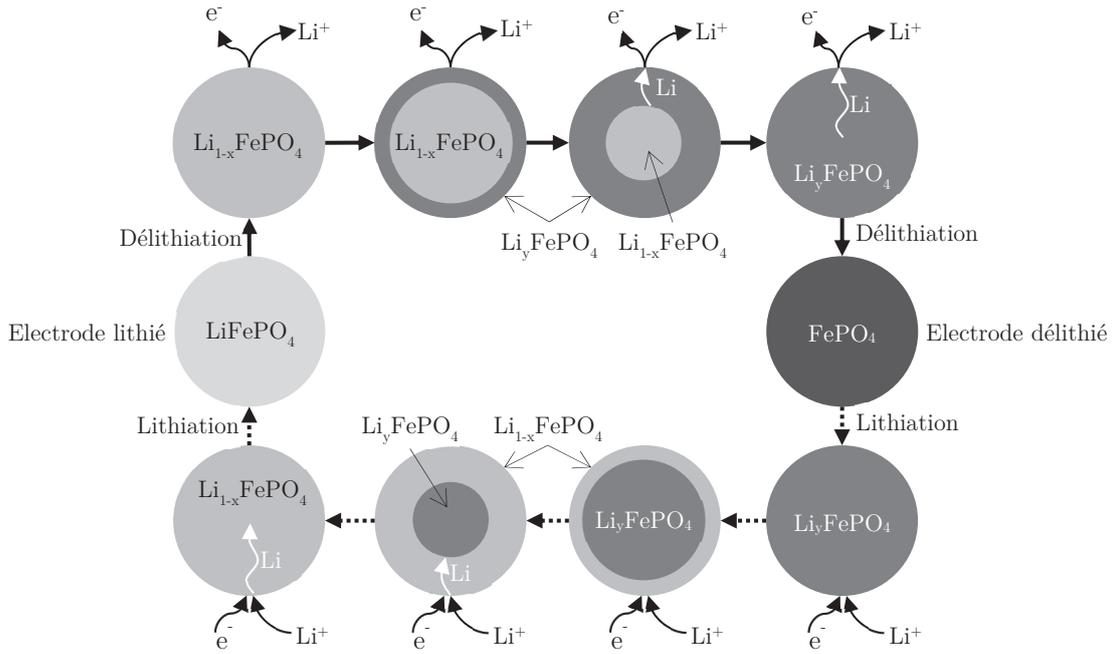


Figure 1.14 : Schéma de fonctionnement du modèle cœur coquille. Les valeurs de x et y sont proches de 0 [41].

Inversement, le processus de lithiation se fait par une insertion du lithium des surfaces extérieures vers l'intérieur, avec un déplacement du front toujours dans la direction radiale vers l'intérieur du grain de matière considéré. La Figure 1.14 présente les étapes de fonctionnement en charge et en décharge.

Cette hypothèse de fonctionnement considère que les couches externes sont toujours exploitées en priorité pouvant conduire à l'apparition de plusieurs zones lithiées et/ou délithié dans la particule. Le cas d'une décharge partielle suivi d'une charge partielle est présenté sur la Figure 1.15. Dans ce cas, une nouvelle phase apparaîtra sur la surface extérieure du grain lors de la recharge. Cette nouvelle couche évolue par l'insertion du lithium en remplissant en premier lieu la couche externe, puis évolue dans la direction radiale vers le centre du grain jusqu'à retrouver l'autre partie lithiée. Le système conserve toujours une juxtaposition de phases LiFePO_4 et FePO_4 selon Srinivasan et Newman [41,42].

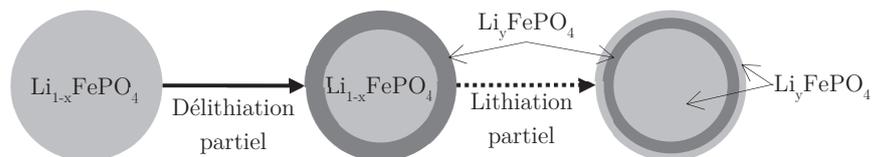


Figure 1.15 : Illustration de l'impact du parcours d'utilisation sur le grain de matière selon la théorie cœur-coquille [41].

Cette hypothèse évoluera plus tard selon les observations de Prosini et présenté en Figure 1.16 [43]. Il propose plutôt un modèle au cœur constitué de FePO_4 et une coquille en LiFePO_4 quel que soit le mode de fonctionnement. Ceci est contraire à la proposition du modèle cœur-coquille pour le processus de délithiation. Cette vision semble plutôt conforme avec les observations de Lafont et al. [44] et Richardson et al. [45].

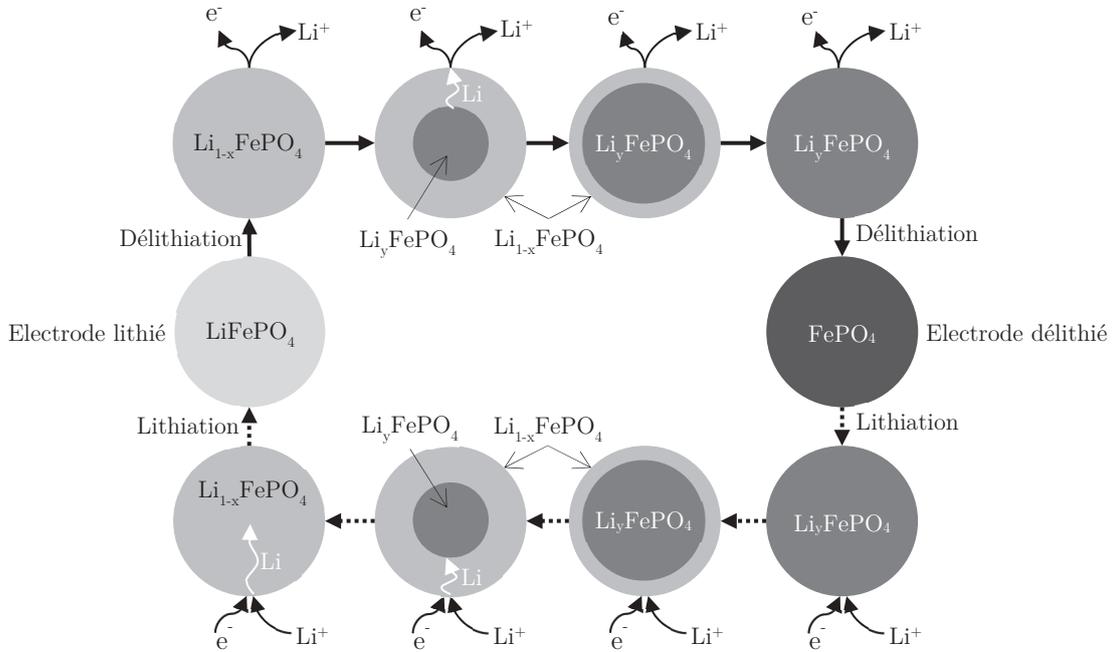


Figure 1.16 : Schéma de fonctionnement du modèle cœur délithié FePO_4 et coquille lithiée LiFePO_4 .

1.3.2.3 Profil de potentiel d'électrode (OCP)

La représentation du comportement du LFP en charge et en décharge par un système à deux phases lors des processus d'intercalation et de désintercalation du lithium dans l'électrode entraîne un profil de tension très plat dans une plage de fonctionnement comprise en 20% et 80% de SoC. A très faible régime de courant, il est souvent considéré que la tension mesurée est très proche du potentiel de l'électrode (impédance de la cellule est négligée). Dans ce cas nous parlons de pseudo potentiel d'électrode (pseudo OCP). Dans cette plage, une variation de tension d'uniquement 0,2V est observée. Au-delà, l'évolution est plus importante et même brutale aux extrêmes lorsque le matériau est complètement lithié ou délithié.

À des régimes élevés, la forme du profil de tension en plateau change et peut présenter une pente plus importante comme présenté en Figure 1.17. La capacité chargée ou déchargée dans l'électrode étant alors moins importante.

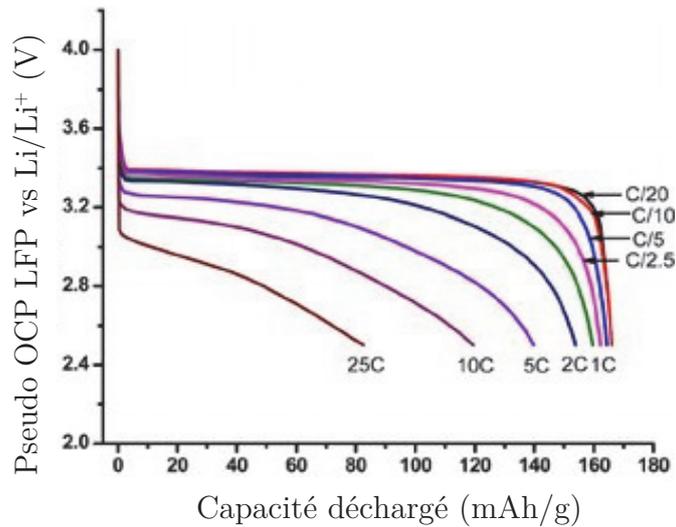


Figure 1.17 : Pseudo-OCV de l'électrode LFP pour différents régimes de charges [46].

1.3.3 Autres matériaux d'électrodes

L'électrode est constituée de plusieurs matériaux autres que le matériau actif. En effet, le maintien mécanique ainsi que le contact électrique doivent être assurés entre les grains de matière active et le collecteur de courant. La Figure 1.18 schématise le mélange de ces différents constituants. Les différents constituants répondent à des besoins spécifiques :

- Le collecteur de courant est une feuille de métal conductrice sur laquelle est déposée l'encre constituant la partie active de l'électrode. Dans le cas des batteries LFP, le collecteur de courant est une feuille de cuivre pour l'électrode négative et une feuille d'aluminium pour l'électrode positive.
- Le carbone permet la conduction électronique à travers du liant polymère.
- Le liant polymère permet la cohésion mécanique de l'ensemble. Il permet la cohésion de la matière active avec les additifs ainsi qu'avec le collecteur de courant.

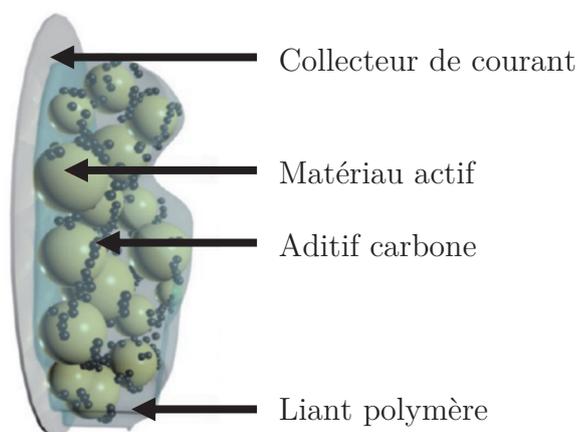
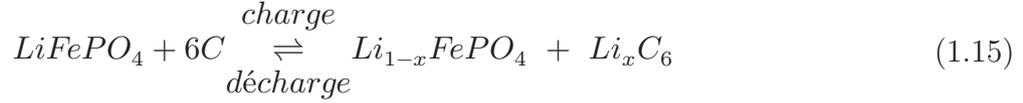


Figure 1.18 : Illustration de l'assemblage des matériaux d'électrode [47].

1.3.4 Fonctionnement d'une cellule complète

1.3.4.1 Processus d'oxydoréduction d'une cellule complète

La cellule complète LFP suit la réaction d'oxydoréduction (1.15) issue des deux demi-réactions des électrodes négative (1.13) et positive (1.14). La réaction d'oxydoréduction est intégralement réversible.



1.3.4.2 Profil de tension d'une cellule au cours du fonctionnement

Le profil de tension d'une cellule LFP est directement lié à la différence de potentiel des électrodes. Il s'exprime par l'équation suivante :

$$V_{\text{cell}} = E_{\text{electrode positive vs Li/Li}^+} - E_{\text{electrode négative vs Li/Li}^+} \quad (1.16)$$

La Figure 1.19, issue des travaux de Mergo Mbeya et al. [48], montre le profil de tension type d'une cellule C-LFP, le profil de tension dépendant de la différence de potentiels des deux électrodes.

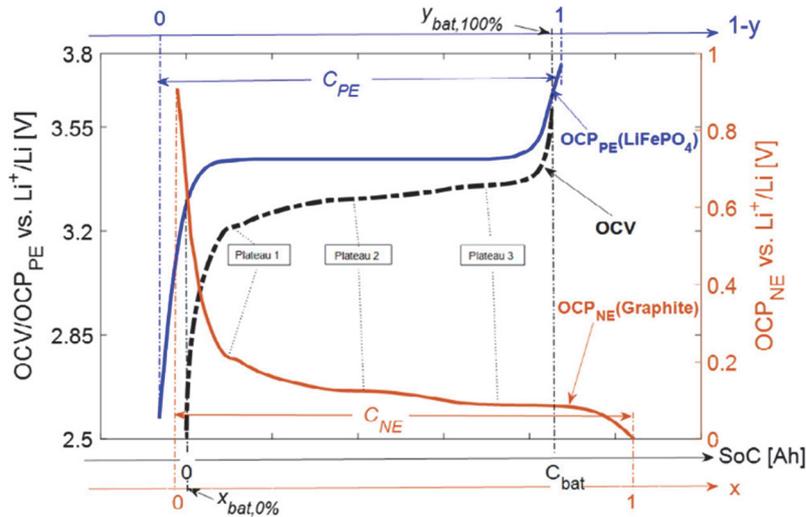


Figure 1.19 : Profil de tension d'une cellule LFP (noir) et potentiel de l'électrode positive (PE) (en bleu) et de l'électrode négative (NE) (en orange) face au lithium.

Schéma issu de [48] et basé sur les travaux de [49,50].

1.3.4.3 Dépendance du profil de tension au régime de courant

Le profil de tension, de même que les profils de potentiel des électrodes, est influencé par l'utilisation (les régimes de courant) ou par des paramètres de conception ou de fabrication de la cellule et des électrodes (épaisseur de matière active, taille des grains de

matière, mélange uniforme du matériau actif tel que le percolant, matière active...), dépôt résistifs aux passages des ions ou des électrons). Ce profil de tension peut être déformé notamment aux extrémités ou dans la zone centrale en lissant les pentes de tensions entre plateaux.

Les effets de polarisation, d'activation, de résistance ont un impact dès les faibles régimes de courant (Figure 1.20). Les effets de polarisation de concentrations ont un impact important à des régimes de courant élevés entraînant une modification importante du profil de tension par rapport au profil à courant faible.

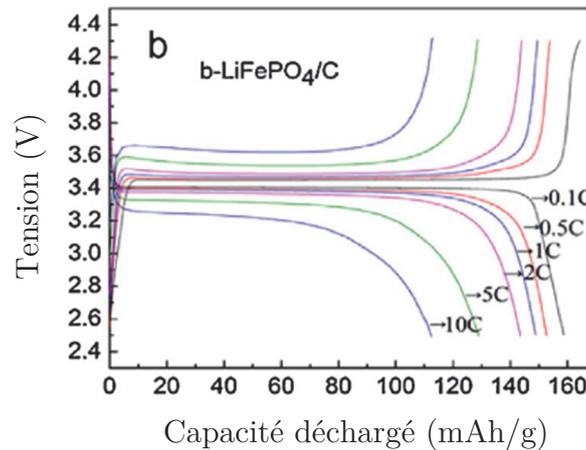


Figure 1.20 : Profils de tensions d'une cellule LFP en charge ou en décharge pour plusieurs régimes de courant [51].

1.3.4.4 Relation entre quantité de matière aux électrodes et capacité de la batterie

Dans le cas des accumulateurs lithium-ion, la quantité de lithium cyclable est directement liée à la capacité de l'électrode positive lors de la fabrication de la cellule [52]. Une partie du lithium cyclable est perdue après la fabrication pour former la première couche de passivation sur l'électrode négative. L'impact de la formation de dépôt de passivation en surface de l'électrode négative (SEI) implique graphiquement l'apparition d'un décalage horizontal entre les profils de tension de l'électrode positive et de l'électrode négative. Une perte de matière active à l'électrode signifie qu'une partie du matériau de l'électrode est inaccessible aux ions lithium. Ce phénomène entraîne un resserrement du profil de tension de l'électrode concernée et ainsi des changements dans le profil de tension de la cellule. Ces principes constituent les fondations de la méthode de diagnostic proposée au Chapitre 5.

La capacité des électrodes (électrode négative et électrode positive) n'est pas forcément identique, même lors de la fabrication de la cellule. Ce paramètre est à prendre en compte pour modéliser le fonctionnement de la cellule ou évaluer la capacité respective des électrodes au cours du vieillissement. La capacité de la batterie est dépendante du lithium cyclable disponible, mais aussi de la capacité des électrodes à stocker par insertion ce

lithium lors de l'utilisation. Les stratégies de conception des cellules lithium-ion appliquées dans l'industrie impliquent une différence de capacité exploitable entre les électrodes positives et négatives. L'électrode négative a une capacité plus importante que la positive à la fabrication de la cellule électrochimique. Cette différence de capacité d'électrode est exprimée avec la notion de ratio de charge LR (*Load Ratio*) [50]. Cet indicateur exprime le ratio des capacités des électrodes régi selon l'équation (1.17). Du fait de la capacité excédentaire à l'électrode négative, ce ratio est supérieur à un à l'état neuf.

$$LR = \frac{Q_{max \text{ elec. nég.}}}{Q_{max \text{ elec. pos.}}} \quad (1.17)$$

avec :

- LR le ratio de charge des électrodes dans une cellule,
- $Q_{max \text{ elec. pos.}}$ la capacité de l'électrode positive [Ah],
- $Q_{max \text{ elec. nég.}}$ la capacité de l'électrode négative [Ah].

1.4 Analyse des mécanismes de vieillissement

Les mécanismes de vieillissement pouvant affecter le fonctionnement des cellules lithium-ion sont nombreux. Ils sont fortement dépendants de la chimie de l'accumulateur, des conditions d'utilisation (température, régime de courant...) mais aussi de choix de conception pouvant modifier la réactivité des composés ou la dynamique d'insertion du lithium dans les matériaux d'insertion (composition de l'électrolyte, épaisseur des électrodes...). Cette partie propose une synthèse des principaux mécanismes de vieillissement pouvant apparaître dans les cellules lithium-ion Graphite/LFP.

1.4.1 Consommation du lithium cyclable

1.4.1.1 SEI

La croissance de la couche de passivation solide se formant en surface de l'électrode négative (SEI, « Solide Electrolyte Interface ») est considérée comme le phénomène prépondérant dans le vieillissement des cellules lithium-ion, et ce notamment sur les premiers cycles d'utilisation de la batterie lorsque l'électrode en graphite rentre en contact avec l'électrolyte [53,54]. La SEI est considérée comme perméable aux ions lithiums et étanche aux électrons. Elle se forme par réduction du lithium avec l'électrolyte [24,55]. Si cette couche de passivation se forme dans de bonnes conditions, elle est alors réputée pour interrompre naturellement son processus de formation une fois l'électrode recouverte. Elle n'empêche donc pas la réversibilité de l'opération d'oxydoréduction de la batterie. Sa formation a un impact sur l'augmentation de l'impédance de la cellule ainsi que sur la diminution de la capacité de la cellule [53].

Sa formation s'opère par la réduction de multiples éléments. Elle est complexe et dépend directement des composés de l'électrolyte (cf. Figure 1.21) [56,57]. Les dépôts formés sont organiques ou inorganiques [58–60]. Il est toutefois possible de considérer une formation en deux couches selon certains auteurs : une couche de SEI interne en contact avec l'électrode négative et une couche externe au contact de l'électrolyte. La couche SEI interne est dense et est considérée comme isolant la surface de l'électrode en graphite d'un contact direct avec l'électrolyte, empêchant ainsi la co-intercalation du solvant à l'intérieur de l'électrode. La couche de SEI interne est cependant considérée comme hautement conductrice pour les ions Li^+ . La couche SEI externe est très poreuse, permettant aux ions Li^+ solvatés de passer à travers la couche SEI interne [61].

La croissance de la SEI est une cause de la perte de capacité de la batterie et de l'augmentation de l'impédance d'une cellule lithium-ion due à la consommation de lithium cyclable. Elle permet cependant de protéger l'électrode négative et limite la réaction de formation d'une nouvelle couche de SEI ainsi que la co-intercalation du solvant dans l'électrode. Elle est considérée comme le phénomène principal de la consommation de lithium cyclable (LLI).

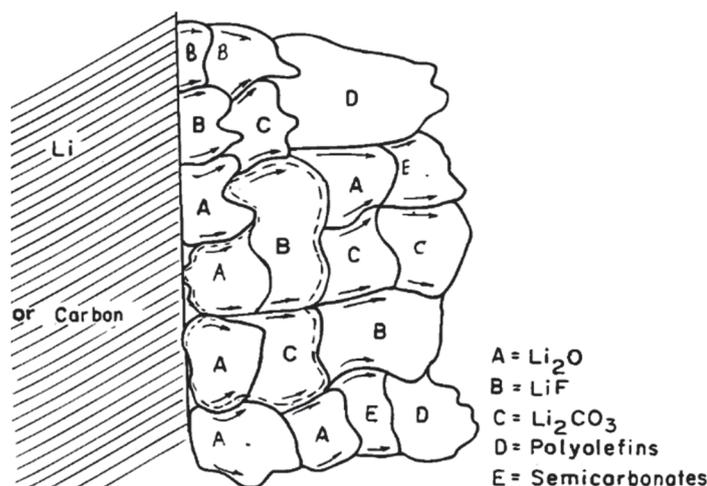


Figure 1.21 : Figure de la formation et de la composition de la SEI [56].

La SEI se forme quel que soit l'état de la cellule : en stockage ou en utilisation. Pour un vieillissement calendaire deux paramètres influençant la formation de la SEI, sont rapportés par la littérature :

- La température est le paramètre ayant la plus grande influence sur le vieillissement calendaire. Il s'explique par une approche considérant une augmentation exponentielle des réactions chimiques avec l'augmentation de la température exprimée par la loi d'Arrhenius [62]. L'accélération est donc d'autant plus importante que la différence de température avec la température ambiante est grande.
- Le niveau d'état de charge (SoC) a un impact sur le vieillissement calendaire. Certains auteurs proposent d'approcher l'impact du niveau d'état de charge sur la

vitesse du vieillissement par une fonction exponentielle [63] ou polynomiale [64]. Néanmoins, certaines publications montrent que cette approche ne permet pas de décrire correctement l'influence du niveau d'état de charge sur le vieillissement [65]. Certains auteurs remarquent que des écarts apparaissent pour un état de charge moyen ou état de charge élevé : des « plateaux » apparaissent dans la courbe de dépendance entre le niveau d'état de charge et l'accélération du vieillissement [65]. Keil et al. proposent d'attribuer ce phénomène de plateau au potentiel de l'électrode négative [66]. D'autres auteurs considèrent une fonction approchée dépendante du potentiel de circuit ouvert permettant une meilleure précision, mais ne permettant pas de lier l'équation aux phénomènes électrochimiques. Enfin, Schimpe et al. proposent de considérer la différence de potentiel à l'électrode négative dans la formation de la SEI et de baser l'approche par une équation de Tafel reformulée [65].

Au cours du vieillissement de la cellule, de nouveaux dépôts de SEI peuvent se former sur l'électrode à cause de différents phénomènes liés à son utilisation. La Figure 1.22 représente les différents phénomènes pouvant modifier ou détruire la SEI [67]. Une nouvelle couche est alors susceptible de se former. Les facteurs pouvant être mis en cause pour cette nouvelle formation de SEI sont décrits ci-dessous.

- Le changement de volume de l'électrode en graphite entre ses phases lithiées et délithiées étant de presque 10%, ce changement peut entraîner un craquellement de la SEI du fait de sa fragilité et sa faible résistance aux changements de volume [49].
- Une hétérogénéité des densités de courant sur l'électrode, et ainsi des courants élevés peut conduire à une formation de SEI poreuse. Cette couche poreuse n'empêche pas la formation d'un dépôt supplémentaire, car elle ne bloque plus le passage des électrons nécessaires à l'opération de réduction des composés.
- Une dissolution des espèces de l'électrode positive ou des espèces de l'électrolyte conduisant à une acidification peut également entraîner une fissuration de la SEI, et donc la formation d'un nouveau dépôt [53,54,68].

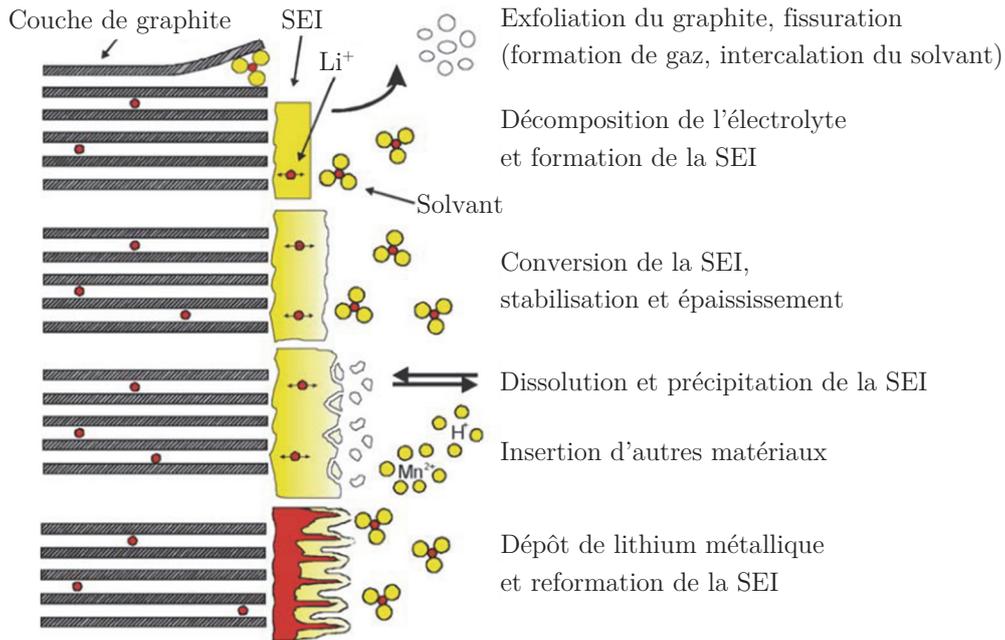


Figure 1.22 : Figure des phénomènes de vieillissement pouvant atteindre la SEI [67].

1.4.1.2 Lithium plating

Le lithium plating, ou dépôt métallique de lithium, est un dépôt en surface de l'électrode négative constitué d'ions lithium n'ayant pu diffuser dans le graphite. Celui-ci peut se former en cas de limitation du transfert de charge ou en cas de limitation de la diffusion. Ces deux limites sont représentées sur la Figure 1.23. Ce phénomène apparaît dans le cas de la lithiation du graphite, donc pendant la recharge de la cellule. Le lithium-plating est à considérer comme un accélérateur de la perte de lithium cyclable par la formation d'un dépôt susceptible de réagir avec l'électrolyte et de former un nouveau dépôt.

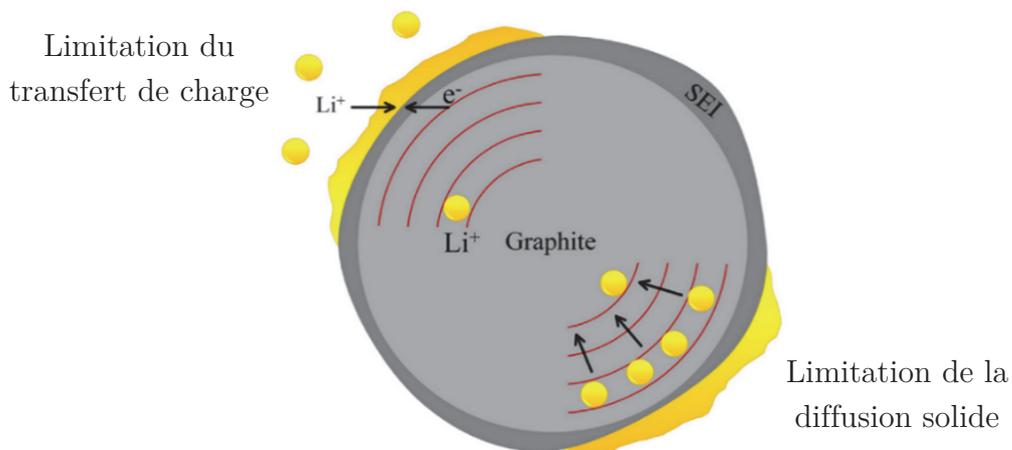


Figure 1.23 : Figure des conditions d'apparition du lithium plating dans le cas de la limite de transfert de charge et de la limite de diffusion solide [69].

Ces deux cas de formations possibles de dépôt de lithium métallique sont :

- Pour la limitation du transfert de charge, ce dépôt se forme si le potentiel de l'électrode négative devient négatif face au lithium, c'est-à-dire $OCV_{neg} < 0V$ vs Li/Li^+ (cf. Figure 1.24). Dans ce cas, le lithium ne s'insère plus dans l'électrode [69]. Cette situation apparaît de façon généralisée sur l'électrode dans des cas d'utilisation extrêmes : à fort courant de charge, pour une impédance élevée, et dans des conditions de température négative. Elle est plus probable pour les zones de fonctionnement de l'électrode à des potentiels faibles, notamment en fin de charge entre les états de lithiation LiC_{12} et LiC_6 où le potentiel de l'électrode est proche de celui du lithium. Le potentiel de l'électrode étant plus bas, les surtensions sont alors plus faciles à atteindre.

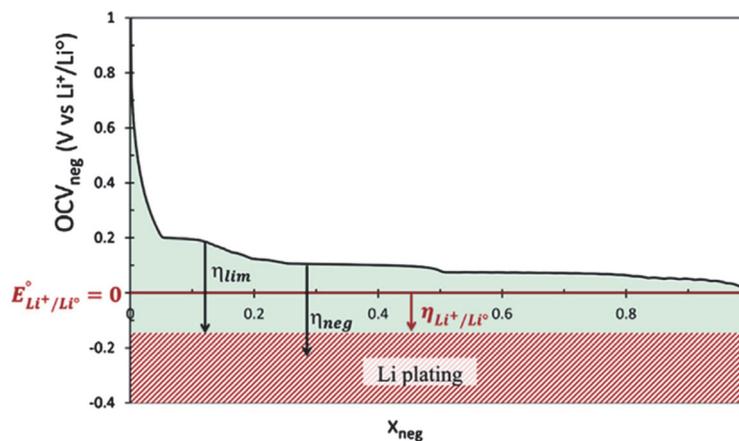


Figure 1.24 : Cas de la limitation du transfert de charge pour la formation de dépôt de lithium métallique [69].

- Pour la limite de diffusion, le lithium peut être réduit dans sa diffusion dans l'électrode conduisant à une lithiation importante en surface. Ce cas peut apparaître localement si un défaut entraîne une insertion du lithium plus difficile ou si un composé obstruant le passage empêche la diffusion des ions lithium. Le cas d'une électrode négative complètement lithié peut aussi être un cas d'apparition de lithium plating. Le lithium ne pouvant plus s'insérer dans l'électrode, celui-ci se dépose en surface (cf. Figure 1.25). De plus, le stockage d'une électrode à haute température conduit à un phénomène de blocage empêchant d'atteindre un état de lithiation jusqu'à l'état complètement lithié LiC_6 [220]. L'équilibrage entre la quantité de lithium cyclable et la capacité des électrodes à recevoir ces éléments est donc un paramètre important.

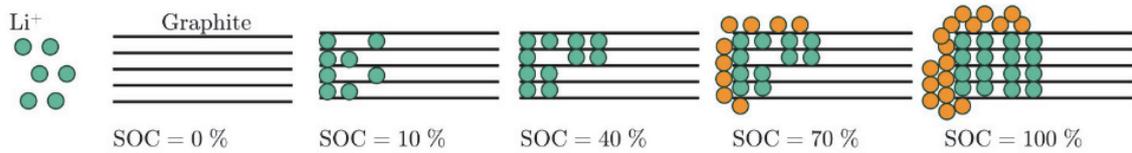


Figure 1.25 : Limitation du transfert de charge, en vert le lithium inséré dans l'électrode et en orange le dépôt en surface [70].

Le lithium plating peut se former sous deux formes distinctes comme présentées sur la Figure 1.26. Une partie est susceptible de se former en surface de l'électrode, restant électriquement en contact avec celle-ci. Il est alors possible dans le cas d'une décharge de retirer un électron et de former un ion lithium pouvant migrer à l'électrode positive. Ce premier dépôt est appelé lithium plating réversible (« reversible lithium plating »), car il n'entraîne pas la perte définitive du lithium cyclable [71]. L'autre possibilité de formation est un dépôt en surface de la SEI, alors faiblement relié électriquement à l'électrode négative. Le lithium est alors perdu si une rupture de contact intervient entre l'électrode et le dépôt en surface. Le dépôt de lithium métallique en contact direct avec l'électrolyte est susceptible d'être consommé et ainsi de former un nouveau dépôt de SEI ou un précipité [71,72]. Cette seconde forme est alors une perte irréversible [71]. La formation de lithium plating n'entraîne donc pas forcément une perte définitive de l'intégralité du lithium déposé.

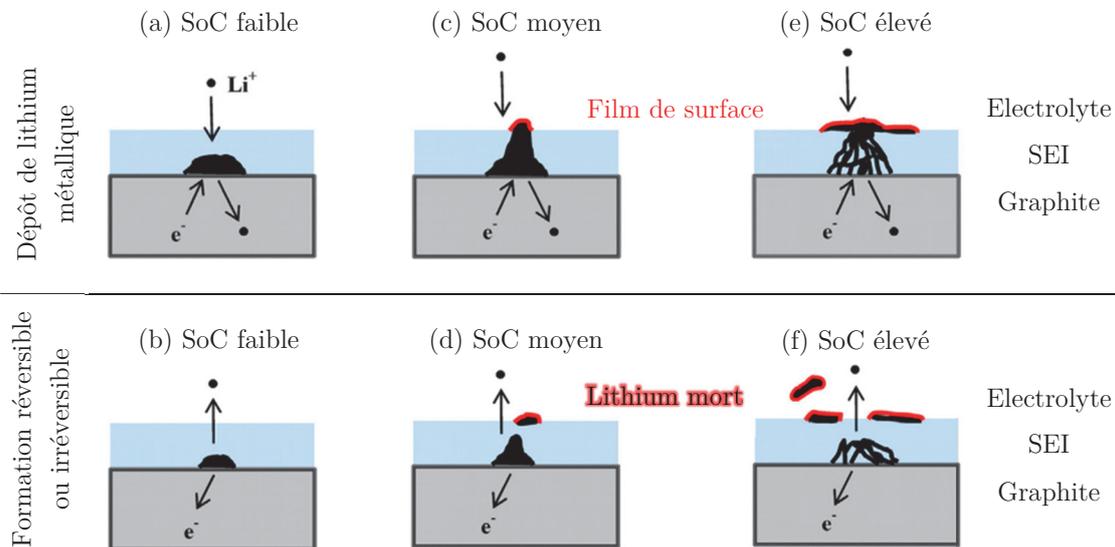


Figure 1.26 : Formation et consommation du lithium plating. En noir la formation, du de lithium plating et en rouge la formation de lithium plating irréversible [71].

1.4.1.3 Dendrites

Les dendrites sont un cas particulier du dépôt de lithium métallique en surface de l'électrode. Une dendrite correspond à un dépôt métallique de forme non régulière, pouvant conduire à l'amoncellement de lithium entraînant à terme une structure suffisamment épaisse pour percer le séparateur et créer un court-circuit interne. Comme pour le lithium-plating, ce dépôt se forme en surface de l'électrode négative pendant l'opération de recharge [73].

Cependant, ce cas de formation n'est que peu observé pour des cellules lithium-ion. L'utilisation de matériaux d'intercalation du lithium aux électrodes contrairement aux cellules lithium métalliques permet de limiter l'apparition du phénomène. Les technologies lithium métallique sont réputées pour faire apparaître ce défaut rapidement, rendant leur utilisation incertaine [22], bien que le lithium métal soit un très bon candidat pour la création d'un accumulateur secondaire, car pouvant doubler ou tripler la capacité des cellules lithium-ion actuelles [74]. Les électrodes en lithium métal sont aujourd'hui majoritairement utilisées pour la fabrication de piles non rechargeables en raison des problèmes de sécurité (formations de dendrites notamment) [75]. Le développement de batteries tout-solides est une solution possible pour limiter ce risque.

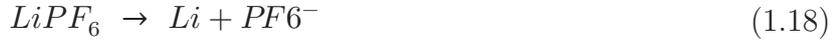
1.4.2 Perte de conductivité

1.4.2.1 Dégradation de l'électrolyte

Au cours du vieillissement d'une cellule lithium-ion, l'électrolyte est susceptible de se dégrader. Le choix des composés de l'électrolyte peut changer les réactions induisant la formation de la SEI : cela peut modifier sa vitesse de formation ainsi que ses différentes propriétés : porosité ou résistivité [47]. Dans les accumulateurs secondaires lithium-ion, la grande majorité des électrolytes utilisés sont liquides, souvent composés de plusieurs éléments dont des solvants organiques et des sels de lithium. Les solvants organiques couramment utilisés sont le carbonate de propylène (PC), le carbonate d'éthylène (EC), le carbonate de diéthylène (DEC), le carbonate de diméthyle (DMC). L'utilisation d'additifs supplémentaires peut renforcer la stabilité chimique, ce qui permet d'améliorer la durée de vie, les performances, la durabilité et la sécurité des cellules [76].

Le sel de lithium hexafluorophosphate (LiPF_6) est un composé couramment utilisé dans la composition de l'électrolyte des cellules lithium-ion pour les véhicules électriques [77]. Jonas Henschel et al. montrent que la décomposition du LiPF_6 est importante au cours du vieillissement d'une batterie de véhicule électrique. Il participe notamment à la formation de la SEI [78]. Sa décomposition dépend aussi des autres composés de l'électrolyte : la combinaison EC/DMC semble plus favorable, car elle réduit la vitesse de réaction par rapport à d'autres combinaisons comme PC/DEC, PC/DMC ou EC/DEC. Les combinaisons sont respectivement classées de la plus réactive à la moins réactive [79]. Le LiPF_6 participe également à l'acidification [78]. Le LiPF_6 est considéré comme stable en

atmosphère sèche, mais peut devenir instable en présence d'eau (H₂O) ou d'alcool (composés contenant un groupe hydroxyle -OH) [80]. Le LiPF₆ peut alors se décomposer ou se dissoudre, entraînant la décomposition entraînant la formation de pentafluorure de phosphore (PF₅) :



Le PF₅ est fortement réactif en présence d'eau, produisant rapidement du fluorure de phosphoryle (POF₃) et de l'acide fluorhydrique (HF).



Le fluorure de phosphoryle (POF₃) est mesuré en quantité importante dans le cas de cellules ayant vieilli avec un profil d'utilisation de véhicule électrique comme décrit par Jonas Henschel [78]. L'acide fluorhydrique (HF) est susceptible de réagir avec les ions lithium produisant des protons H⁺. Si une partie du LiPF₆ a subi une dissolution, le protons peut alors réagir avec le PF₆⁻ produisant à nouveau de l'acide fluorhydrique et du pentafluorure de phosphore. La formation de PF₅ a été détectée par Sophie Solchenbach [81]. Ces deux composés réagissent à leur tour en suivant les équations (1.21) et (1.22). Ces deux mécanismes ont donc pour effet de réalimenter le processus d'acidification du milieu.



1.4.2.2 Dégradation du séparateur

Le séparateur peut être sujet à des dégradations pouvant affecter sa caractéristique de conducteur ionique ou d'isolant électrique. La résistance au transport des ions peut augmenter par la formation de dépôt en surface du séparateur pouvant boucher ses pores empêchant ainsi le passage des ions. Tobias et al. montrent l'apparition d'un dépôt sur le séparateur après le vieillissement d'une cellule lithium-ion [82]. Celui-ci apparaît en face de l'électrode négative au niveau de l'apparition d'un dépôt de lithium métallique. L'auteur pointe une modification du séparateur au lieu de dépôt. L'origine de ce défaut peut être issu d'une réaction chimique, d'une surchauffe localisée ou d'une contrainte mécanique [53,83]. Or l'association de dépôt de lithium métallique sur l'électrode associée à un séparateur endommagé peut conduire à des problèmes de sécurité [84]. Dans le cas de cellules Lithium Fer Phosphate (LFP), un dépôt de fer sur le séparateur est possible [85].

1.4.2.3 *Dissolution du collecteur de courant*

Le collecteur de courant en cuivre (électrode négative) peut subir une dissolution et former un dépôt métallique en surface de l'électrode. Le dépôt métallique empêche alors la diffusion des ions lithium. La zone de l'électrode devient donc inexploitable. Les causes principales d'une dissolution du collecteur de courant en cuivre semblent être un état de charge de la cellule faible (potentiel d'électrode négative élevé) ou une décharge profonde [54,86]. Ce cas de fonctionnement ne peut survenir dans le cas de modules ou packs batterie industriels, car le BMS a un rôle protecteur empêchant l'utilisation au-dessus ou en-dessous de la tension minimale.

Le collecteur de courant en aluminium (électrode positive) est aussi susceptible de se dissoudre et de transiter vers l'électrode négative dans plusieurs conditions [87]. Les facteurs affectant la dissolution du collecteur de courant en aluminium sont multiples : l'état de surface de l'aluminium (épaisseur et homogénéité de l'oxydation de surface, revêtement de surface et la stabilité du matériau), les composés d'électrolytes (type et ratio des solvants, additifs, des sels d'électrolyte et des produits issus des décompositions) ou les conditions d'utilisation (température d'utilisation, tension maximale d'utilisation et le temps passé à un potentiel élevé) [88]. Par exemple, lorsqu'une surface de collecteur courant en aluminium entre en contact avec une solution électrolytique contenant des sels de Li (notamment LiBF_4 et LiPF_6), la surface se corrode et des piqûres de corrosion de l'aluminium se produisent.

1.4.2.4 *Dégradation du liant (binder)*

Le liant (binder) permettant le maintien de la cohésion mécanique de l'électrode peut aussi être sujet à un vieillissement au cours de l'utilisation. Le PVDF est un liant couramment utilisé dans les cellules lithium-ion à l'électrode positive et à l'électrode négative [89]. Une dégradation du liant entraîne une diminution de la stabilité mécanique de l'électrode pouvant affecter les contacts entre grains de matière active ou avec le collecteur courant.

L'électrode positive contient également d'autres composés pour assurer la conductivité des électrons entre le collecteur de courant et les grains de matière active. Dans son étude sur une électrode olivine Lithium Fer Phosphate (LFP), Demirock et al. montrent que l'origine de la détérioration du module d'élasticité et de la dureté des électrodes LFP est principalement due à la dégradation du liant PVDF [90].

1.4.3 Perte de matière active à l'électrode négative

1.4.3.1 *Changement structurel*

L'orientation des particules de matière active a un rôle dans la cyclabilité de l'électrode. La nature et l'orientation des particules de graphite influencent la capacité réversible de l'électrode négative [53]. Par exemple, les particules de graphite moins orientées ont une plus faible capacité réversible en raison d'une cinétique d'intercalation du lithium plus difficile [91–95]. Les changements structurels peuvent provoquer une contrainte mécanique sur les défauts et sur les liaisons C-C ce qui peut entraîner la formation de fissures ou de dommages structurels [54].

Un changement d'orientation de particules au cours du vieillissement conduit à une cinétique d'intercalation plus difficile, mais ce facteur ne semble pas être la cause principale de dégradation de la batterie selon Markervich et al. [96]. Schuster et al. [97] supposent un changement structurel irréversible de l'électrode négative en graphite dans le cas de fonctionnement à un état de charge faible [97]. Cependant, ni la taille des particules ni les paramètres du réseau ne changent significativement avec ces processus de dégradation d'après Maleki et al. [98]. Bien que la structure cristalline de l'anode ne change généralement pas avec le vieillissement, une modification pendant le fonctionnement de la batterie a été rapportée par la littérature [53].

1.4.3.2 *Craquellement/fissuration*

L'apparition de fissures se fait au cours de l'utilisation entre les grains de matière active. Les changements de volume de 10 % ou moins n'ont qu'un impact mineur sur la réversibilité du matériau. Les changements de volume sont rapportés comme une cause de l'apparition de fissures dans le matériau [99]. Le cyclage des batteries lithium-ion à un régime et à un état de charge élevés induisent des contraintes mécaniques sur le réseau de graphite de l'électrode négative en raison du gradient de lithiation. Cette contrainte mécanique causée par l'insertion et la désinsertion des ions lithium fissure les particules de graphite et les rend moins orientées par rapport à celles d'origine [53,100]. Les contraintes mécaniques lors des processus de lithiation ou de délithiation sont susceptibles d'engendrer des changements géométriques des électrodes pouvant dégrader ou rendre impossible l'échange d'ions lithium ou accélérer la formation de la SEI [82].

L'utilisation de la cellule est un facteur d'apparition ou d'accélération du phénomène. Le cyclage des batteries à des régimes de courant élevés entraîne de forts gradients de concentration de lithium, et ainsi des paramètres de mailles différents dans un même grain de matière active. L'insertion non homogène du lithium dans la matière active engendre alors des contraintes mécaniques au sein de la particule [53]. Un régime de courant élevé impacte la taille des fissures et le nombre de charges et décharges semble augmenter leurs apparitions [99]. Le cyclage à une profondeur de décharge (DoD) élevé se révèle comme pouvant également être problématique pour les électrodes négatives en graphite [82]. La contrainte mécanique causée par l'insertion et la désinsertion du lithium

peut entraîner une fissuration de l'électrode pouvant conduire à une isolation d'une partie de la matière active. Le cas de pénétration de solvant dans l'électrode négative est évoqué par la littérature [49,54]. L'intercalation des solvants dans l'électrode, la fissuration et l'exfoliation du graphite dues à la réduction de l'électrolyte à l'intérieur du graphite et/ou le dégagement de gaz à l'intérieur du graphite conduisent à une dégradation de l'électrode [54].

1.4.3.3 *Dépôts métalliques en surface de l'électrode négative*

Une dissolution des espèces de l'électrode positive (Fer, Manganèse, Cobalt...) est susceptible de se déposer en surface de l'électrode et de rendre inaccessible la matière active aux ions lithium. Dongjiang et al. concluent que la dégradation du graphite est une conséquence de la détérioration de la structure du graphite ainsi que du dépôt de métal sur l'électrode, ce qui a été confirmé par des analyses Raman et XPS [101]. Dans des conditions de température élevée, des composés issus de l'électrode positive peuvent se dissoudre dans l'électrolyte puis migrer vers l'électrode négative où ils se déposent en surface sous la forme de dépôt métallique. La précipitation de ces ions peut bloquer les couches de graphène, conduisant à une inaccessibilité partielle de l'électrode en graphite pour l'intercalation du lithium [101].

1.4.4 Perte de matière active à l'électrode positive

1.4.4.1 *Changement structurel*

L'électrode positive peut aussi subir des changements structurels au cours du vieillissement. L'insertion/extraction des ions lithium entraîne des modifications du volume des matériaux, ce qui peut induire des contraintes et des déformations mécaniques sur les particules d'oxyde et, par conséquent, sur l'électrode. De plus, des transitions de phase peuvent se produire, ce qui entraîne une distorsion du réseau cristallin et des contraintes mécaniques supplémentaires.

Les électrodes olivines en Lithium Fer Phosphate (LFP) ne semblent pas ou peu affectées par des changements structurels au cours du vieillissement. Ces électrodes sont majoritairement affectés par des phénomènes de dissolution de ses composés et notamment du fer [102].

Les autres chimies d'électrodes positives sont susceptibles d'observer des phénomènes de dégradations similaires ou spécifiques à chacune d'entre elles [54,103–105].

1.4.4.2 *Film de surface à l'électrode positive*

Les matériaux d'électrodes positives sont également sujets à des mécanismes de vieillissement spécifiques. L'apparition d'un film de surface à l'électrode positive dépend de sa chimie. Ce dépôt de surface est aussi appelé film de surface cathodique ou CEI (« Cathode Electrolyte Interphase ») [106].

Dans le cas du Lithium Phosphate de Fer (LFP), la formation d'un film fortement résistif de composition peut apparaître en surface. Celui-ci peut entraîner une inaccessibilité d'une partie du matériau [107]. Ce dépôt ne se forme pas de manière uniforme sur l'électrode et semble dépendre des conditions d'utilisation pour sa formation. Selon la température et le courant d'utilisation, celui-ci apparaît au milieu ou au bord de l'électrode positive [108].

1.4.4.3 *Dissolution des matériaux de l'électrode positive*

Dans le cas du Lithium Fer Phosphate (LFP), des dépôts de fer ont été détectés en surface de l'électrode négative, et sont mis en cause comme catalyseur de l'épaississement de la SEI [107,109]. La dissolution du fer est constatée dans certaines études lorsque l'électrolyte LiPF_6 est utilisé. Des études montrent que l'utilisation d'autres composés d'électrolytes ont la capacité de réduire cette dissolution [107,109,110]. Pour des tensions élevées, supérieures à 4V, le fer déposé en surface de l'électrode est susceptible de former un dépôt conduisant à la formation de dendrites pouvant conduire à un percement du séparateur [85]. Néanmoins dans une application réelle ce cas ne doit pas se produire : le BMS doit interrompre le fonctionnement avant qu'une tension trop élevée n'apparaisse. Dans des conditions de température élevée, les ions de fer de l'électrode positive se dissolvent dans l'électrolyte par une réaction d'échange avec les ion H^+ résiduels dans l'électrolyte [111]. Par la suite, ces ions métalliques diffusent/migrent vers la négative où ils se déposent en dépôt métallique. La précipitation de ces ions de fer présente plusieurs inconvénients en ce qui concerne la performance de la batterie :

- la réduction de ces ions va consommer une partie des électrons cyclables entraînant des pertes de capacité irréversible,
- les clusters métalliques peuvent accélérer la formation de SEI en facilitant le transport électronique,
- le fer peut bloquer les couches de graphène, conduisant à une inaccessibilité partielle de l'électrode en graphite pour l'intercalation des ions lithium.

Cependant la dissolution du fer dans le cas des cellules LFP reste faible [112]. D'après Anseán et al. [113], plusieurs auteurs considèrent que le vieillissement de l'électrode positive est trop faible pour que son impact sur la cellule soit considéré [114–119].

Les autres chimies d'électrodes sont susceptibles d'observer une dissolution et une transition métallique vers l'électrode négative [54,103,104,120,121].

Le chapitre 1 définit les termes nécessaires à la suite du manuscrit. Les notions de la constitution des batteries lithium-ion sont abordées sur différents aspects : l'assemblage des packs batteries, modules et cellules ; la composition interne des cellules ; leurs paramètres d'utilisation ; leurs caractéristiques électriques ; leur fonctionnement électrochimique et enfin les principaux phénomènes de vieillissement pouvant apparaître.

Le chapitre 2 propose une analyse de la seconde vie des batteries avec leurs enjeux économiques, environnementaux et techniques. Les aléas pouvant remettre en cause la réutilisation des batteries pour une seconde vie sont présentés ainsi que les moyens de détecter les batteries potentiellement réutilisables. Enfin, une discussion présentera les risques d'utiliser des batteries de seconde vie et les moyens de prévention et de protection à mettre en place.

Chapitre 2 Étude des enjeux, des aléas et des risques de la réutilisation des batteries issues de véhicules électriques en seconde vie

2.1 Introduction

2.1.1 Seconde vie des batteries issues de véhicules électriques

Quels sont les risques de réutiliser une batterie de véhicule électrique dans une application de seconde vie ? Cette question pose un problème complexe. Un problème tant industriel que scientifique apparaît entre la nécessité d'assurer le fonctionnement et la sécurité du produit vendu. Or il est aujourd'hui difficile de pronostiquer la durée de vie restante et le comportement futur d'une batterie dans des conditions d'usage diverses.

Le secteur du véhicule électrique et par extension celui des batteries destinées aux véhicules électriques est un marché en expansion rapide. Dans les prochaines années, une quantité importante de batteries en fin de première vie reviendra aux industriels qui devront gérer ces objets, aujourd'hui considérés comme des déchets industriels [9]. La catégorisation en déchet industriel implique l'obligation pour le vendeur de reprendre la batterie ainsi que de gérer l'intégralité du retraitement. Par ailleurs, il ne suffit pas de reprendre ces assemblages ou ces éléments pour pouvoir simplement les réutiliser dans une nouvelle application.

Une batterie est un système fabriqué en série avec des cellules de caractéristiques proches. Les batteries ont ensuite des environnements d'utilisation hétérogènes, des contraintes d'utilisation différentes selon l'application visée et aussi une disparité de vieillissement entre chacun des éléments d'un même pack batterie. Plusieurs garanties sont à fournir avant une remise en circulation de ces éléments que ce soit pour les performances ou la sécurité : pouvons-nous garantir une capacité minimum pour un nombre de cycles défini pour une application de seconde vie ? Pouvons-nous garantir que la puissance nécessaire pour la nouvelle application sera disponible durant la durée de vie projetée ? Pouvons-nous garantir un fonctionnement en toute sécurité dans l'application de seconde vie ?

La question de l'équilibre économique pour une réutilisation en seconde vie est également un enjeu industriel majeur. Entre coût de recyclage, de sélection et de remise en circulation de ces packs batteries, la possibilité d'atteindre un équilibre économique interroge. Enfin, l'enjeu environnemental est aussi une question importante pour ces éléments, que ce soit pour la seconde vie ou l'ensemble de leur cycle de vie. Il faut gérer l'ensemble de ces incertitudes et contraintes dans un contexte industriel. Il paraît alors nécessaire de s'interroger sur le risque pris par un industriel pour remettre en circulation des batteries dans des applications de seconde vie.

2.1.2 Enjeu, aléa, risque

Pour répondre à ces questions, nous proposons d'introduire le contexte de ces travaux de recherche dans le cadre d'une réflexion sur la vulnérabilité des batteries issues des véhicules électriques lors d'une réutilisation en seconde vie. L'analyse consiste en l'étude du risque pour une réutilisation en seconde vie. Le risque traduit la possibilité d'un événement, appelé aléa, pouvant affecter plus ou moins fortement notre enjeu. Ainsi, le risque présenté à la Figure 2.1 est la résultante directe du produit des enjeux soumis aux aléas [122]. L'enjeu de la réutilisation en seconde vie peut être remis en cause ou compromis par l'apparition d'un aléa. Le questionnement du risque et de sa gestion s'avère nécessaire pour assurer une réutilisation en seconde vie des batteries issues de véhicules électriques.

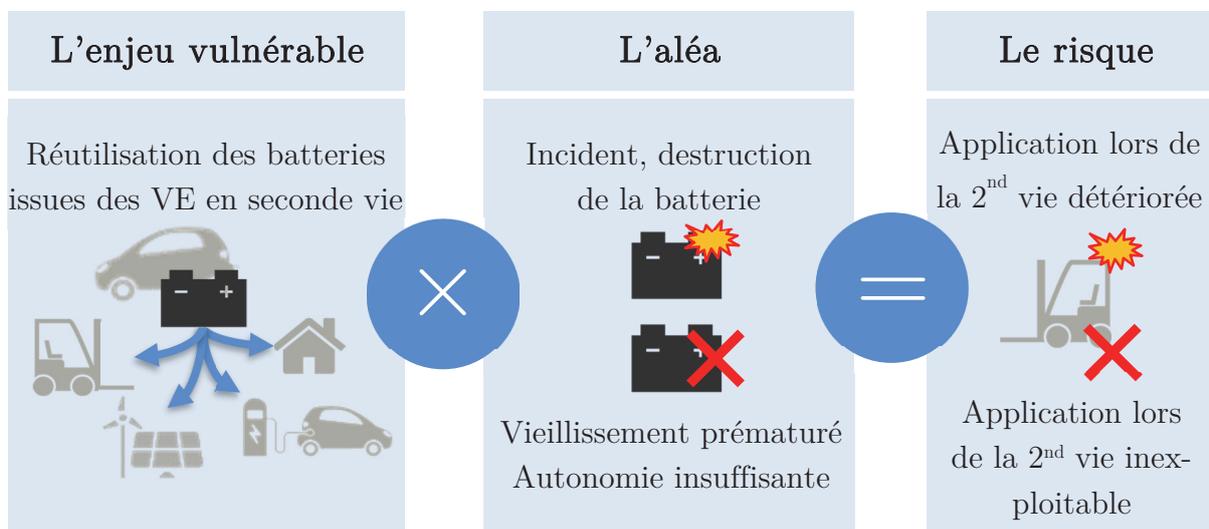


Figure 2.1 : Schéma illustrant le risque comme produit des aléas et des enjeux.

L'objectif à atteindre est la possibilité d'une réutilisation des batteries en raison d'un gain potentiel d'un point de vue environnemental ou économique. Des aléas sont attendus et doivent être gérés. Si l'aléa est connu, identifiable et prévisible ; il est alors possible de mettre en place des dispositifs de protection ou de prévention. Si le risque est prévisible, il est alors possible de mettre en place les protocoles pour prendre une décision assurant le fonctionnement de l'application en seconde vie. Plusieurs moyens de protection peuvent être mis en œuvre :

- Positionner la réutilisation dans une application où le problème ne peut pas apparaître.
- Connaître les paramètres d'apparition et d'évolution des phénomènes à risque.
- Connaître les cas de fonctionnement rendant impossible une réutilisation.

La mise en place d'une stratégie de gestion du risque permet d'envisager la remise en service des batteries issues de véhicules électriques.

Dans notre cas d'étude, l'enjeu est la réutilisation des batteries issues de véhicules en fin de première vie dans des applications de seconde vie. Les aléas peuvent être issus des conditions d'utilisation spécifiques (facteurs externes) ou bien des phénomènes électrochimiques (facteurs internes) pouvant réduire la disponibilité ou rendre inutilisables ces batteries. Se poser la question de la réutilisation en seconde vie revient alors à interroger les risques pouvant apparaître. Cela nécessite de considérer dans un premier temps les enjeux des batteries de véhicules électriques pour une réutilisation en seconde vie : c'est-à-dire les volumes de batteries en jeu et les aspects environnementaux et économiques. Ensuite, il sera nécessaire de répertorier les aléas possibles que nous identifierons grâce à la littérature. Des méthodes d'analyse et de sélection seront aussi répertoriées. Enfin, l'étude du risque se fera par l'interrogation de l'apparition des aléas possibles dans une batterie de seconde vie.

2.1.3 Cadre de la démarche

La partie 2.2 portera tout d'abord sur les évolutions attendues des véhicules électriques et des batteries dans les prochaines années. Les applications possibles de seconde vie seront répertoriées et la possibilité pour celles-ci d'absorber un grand nombre d'éléments en réutilisation sera questionnée. L'aspect environnemental sera abordé au travers de l'impact potentiel du cycle de vie de la batterie, des véhicules électriques et des applications de seconde vie. La question est aussi de vérifier si la réutilisation en seconde vie permet une diminution des impacts environnementaux et dans quelles proportions. Enfin la question économique liée aux batteries de seconde vie est un point crucial à considérer au niveau industriel. Entre autres, le coût d'une batterie de seconde vie face à une batterie neuve est un point clé à déterminer.

Les aléas pouvant affecter les batteries de seconde vie seront abordés dans la partie 2.3. Leur appréciation est nécessaire pour estimer leurs impacts potentiels. Des aléas internes à la batterie sont liés aux différents phénomènes de vieillissements réduisant la capacité des batteries, limitant la puissance disponible ou pouvant compromettre la sécurité de fonctionnement.

La discussion permettra ensuite d'évaluer le risque associé à une réutilisation de ces batteries dans une seconde vie, sur la base de l'enjeu et des aléas identifiés pour la seconde vie. Ce cadre donnera les objectifs et le contour de l'étude de la sélection des éléments pour une réutilisation en seconde vie.

2.2 L'enjeu des batteries issues des véhicules électriques et hybrides

2.2.1 Développement du secteur de la mobilité électrique

2.2.1.1 Perspectives et développement du marché des véhicules électriques

Le marché des véhicules électriques et hybrides est en constante croissance depuis une dizaine d'années. Ce développement s'explique par une énergie embarquée devenue suffisante dans le véhicule pour assurer une distance de déplacement correcte pour l'utilisateur et être compétitif face aux véhicules thermiques. Aujourd'hui, la technologie des accumulateurs lithium-ion est la plus utilisée dans les applications électroportatives et de mobilité électrique. Cette technologie permet une très bonne densité d'énergie, une puissance spécifique suffisante pour la plupart des applications et une très bonne durée de vie par rapport à d'autres technologies de batteries existantes [10].

Les estimations de l'Agence Internationale de l'Énergie (IEA, « International Energy Agency ») quantifient à 16,5 millions de véhicules électriques en 2022 alors qu'ils n'étaient que 3,3 millions en 2018 et environ 400 000 en 2013 [123,124]. Le rythme des ventes de véhicules électriques à batteries (BEV, « battery electric vehicle ») et hybrides (HEV, « hybrid electric vehicle ») croît rapidement, les ventes pour ces véhicules devenant supérieures à 10 millions de ventes annuelles après l'année 2020. Les projections des parts de ventes des véhicules électrifiées se situeront entre 20 à 35% en 2025 et entre 30 à 60% en 2030 [123]. Entre 130 et 280 millions de véhicules électriques et hybrides sont attendus à l'horizon 2030 dans le monde et environ un milliard en 2040 comme présenté sur la Figure 2.2 [7,125–127]. Ces besoins massifs de systèmes de stockage de l'énergie électrique pour le VE entraînent naturellement une augmentation du besoin d'accumulateurs lithium-ion.

Si l'ordre de grandeur de la croissance du marché reste un objet de débat, la tendance à l'accroissement des besoins de batteries pour les véhicules électriques est une certitude. Un rapport pour la Commission européenne estime les besoins en cellules lithium-ion pour les fabricants de véhicules électriques sur le marché européen entre 37 et 117 GWh en 2025 selon le scénario considéré [128,129]. Les deux scénarios considérés sont les suivants : un premier « *conservative scenario* » permet d'atteindre les objectifs environnementaux en termes d'émission de CO₂ et un second plus « optimiste » considère des mesures gouvernementales incitatives pour rendre les véhicules électriques plus avantageux économiquement que les véhicules conventionnels. Ces ordres de grandeur pour les besoins en batteries lithium-ion de véhicules électriques sont partagés par plusieurs auteurs de la littérature [130–132].

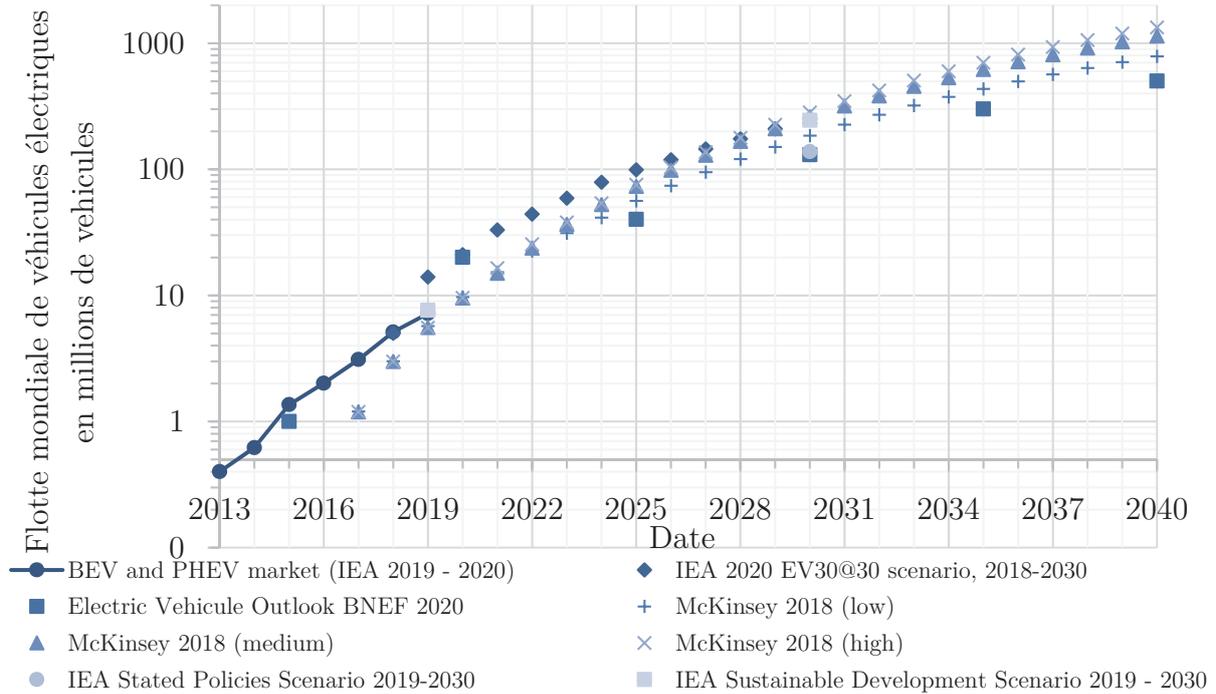


Figure 2.2 : Développement mondial prévu pour le marché des véhicules électriques. Réalisé à partir de l'IEA [7,125], BNEF [126] et McKinsey [127].

2.2.1.2 Perspectives et développement du marché des batteries lithium-ion

L'augmentation de l'autonomie des véhicules électriques est directement liée à l'énergie embarquée dans les batteries lithium-ion. La technologie lithium-ion a permis une rupture technologique impliquant un fort accroissement des densités énergétiques face aux autres technologies NiMH, NiCd ou plomb. L'énergie dans une batterie lithium-ion de Renault Zoé est passée de 23,3 kWh entre 2012 et 2016, à 52 kWh en 2022. Un an après sa commercialisation, la Tesla modèle X a une batterie qui est passée de 70 kWh à 100 kWh. La capacité des packs batterie vendus aujourd'hui a tendance encore à augmenter. Cette augmentation s'explique par une amélioration de la densité d'énergie des cellules, une optimisation de l'architecture des packs ou une augmentation de la taille de la batterie embarquée. L'amélioration des technologies des cellules lithium-ion permet de meilleures densités d'énergie ou d'énergie spécifique et donc une augmentation de la capacité sans changement du pack batterie [133,134]. En 2016, la densité d'énergie pratique des batteries lithium-ion atteint au maximum 200 Wh/kg [135]. En 2020, les valeurs rencontrées atteignent 230 Wh/kg et même jusqu'à 265 Wh/kg pour certaines cellules cylindriques [134].

Les valeurs sont moindres à l'échelle d'un module ou d'un pack batterie puisque l'électronique embarquée (BMS), les équipements de refroidissement, les câblages et de l'assemblage contribuent à diminuer la densité d'énergie. Les valeurs d'énergies spécifiques pour les batteries de véhicules électriques se situent entre 80 et 150 Wh/kg [135,136]. Entre 2016 et 2019, la densité d'énergie d'un module ou d'un pack batterie a augmenté

respectivement de 25% et de 21% [134]. Les améliorations de la capacité des cellules ne permettent pas d'expliquer à elles seules le gain important en autonomie des véhicules électriques. Une optimisation de la conception améliorant le taux de remplissage d'un pack batterie par ses cellules permet aussi d'augmenter l'énergie stockée. Le format et l'agencement des éléments sont deux des possibilités d'optimisation [137]. L'augmentation de la capacité d'un pack batterie peut aussi se faire par l'augmentation de matière active au détriment de la masse du pack batterie. Ainsi Renault revendique une énergie spécifique de 150 Wh/kg [136], mais entre la nouvelle génération du pack et la génération précédente, la masse de la batterie a augmenté en passant de 305 kg à 326 kg, boîtier inclus [138,139].

L'augmentation du besoin en stockage d'énergie est donc une conséquence de plusieurs facteurs : l'augmentation des ventes de véhicules électriques et l'augmentation de la capacité des batteries qui est principalement liée à l'amélioration de la technologie et à l'optimisation des assemblages. D'autres applications que les VE utilisant la technologie lithium-ion peuvent avoir un impact sur l'évolution de leurs besoins.

Jusqu'en 2016, les appareils électroniques étaient les premiers consommateurs de système de stockage d'énergie rechargeable (en termes de capacité) (Figure 2.17) [140]. Le stockage d'énergie stationnaire représente quant à lui moins de 10% des besoins selon l'étude. Depuis 2017, le marché du véhicule électrique est le premier consommateur de cellules lithium-ion. Les projections proposent un rapport du besoin en stockage d'énergie de 90% pour le transport et 10% pour l'électronique et le stockage d'énergie stationnaire en 2030 (Figure 2.3) [140]. Les besoins des appareils électroniques grand public et stationnaires seront donc à l'avenir minoritaires face aux besoins des véhicules électriques.

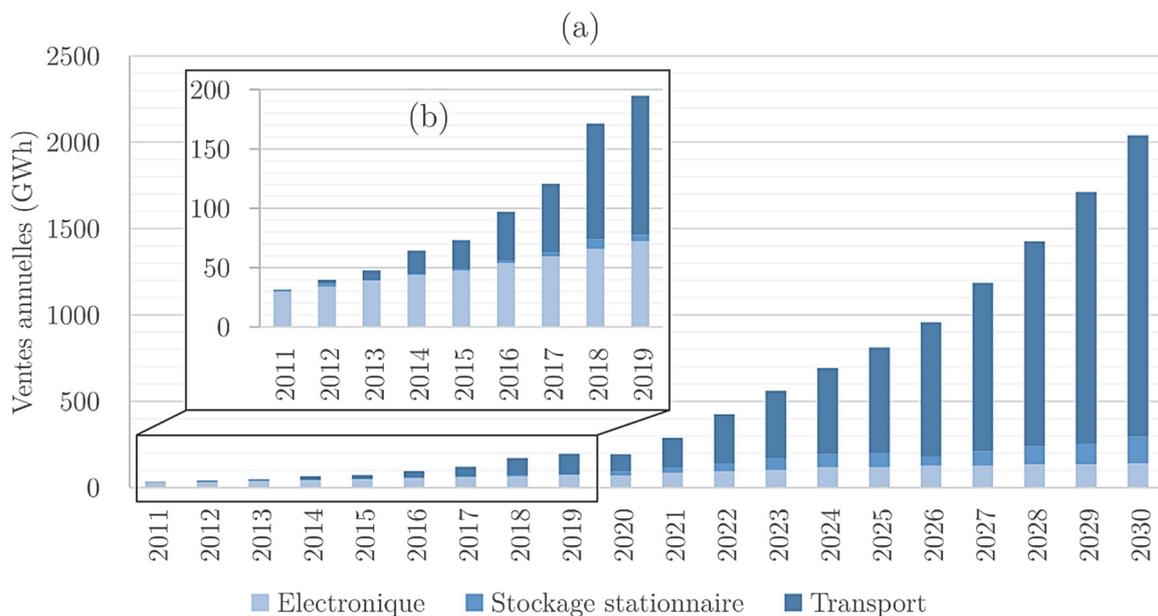


Figure 2.3 : Ventes mondiales de batteries lithium-ion : (b) entre 2011 et 2019 et (a) projection jusqu'en 2030. Repris et modifié de [140].

Le besoin entre les équipements électroniques et les VE est très différent en termes de stockage d'énergie. Aujourd'hui, nous pouvons considérer environ 50kWh installés dans un véhicule routier individuel contre seulement 10 à 50Wh dans les appareils électroniques grand public ; soit un rapport d'environ 1000 entre ces deux types d'application. Le véhicule électrique concentre plusieurs dizaines ou centaines de cellules dans un véhicule alors que l'électronique grand public utilise une ou quelques cellules par appareil.

Le traitement de la question des batteries issues des véhicules électriques est donc une question majeure au vu de la quantité d'éléments produits et à venir. Les packs batteries des véhicules électriques ont l'avantage de regrouper plusieurs cellules identiques. Le marché du réemploi des batteries en seconde vie dépend de la durée de vie dans la première utilisation ainsi que de la disponibilité des éléments en seconde vie.

2.2.1.3 *Influence du marché des batteries de véhicules électriques sur la seconde vie*

La littérature estime que les batteries finiront leurs premières vies avec une capacité disponible restante de l'ordre de 70% à 80% de la capacité à l'état neuf [141–143]. Par ailleurs, les projections proposées par plusieurs études estiment une durée de vie des batteries de véhicule électrique de 7 à 10 ans [142,144,145]. De ce fait, les volumes de batteries en fin de première vie suivront l'évolution des ventes de véhicules électriques avec un retard de 7 à 10 ans. Un volume significatif de batteries en fin de première vie sera disponible à l'horizon 2025. Selon une étude de McKinsey, environ 15GWh sont attendus en 2025 et entre 112-227 GWh en 2030 [146].

La législation européenne impose aux fabricants de véhicules électriques de récupérer les batteries sans surcoût. De plus, ils ont l'obligation de financer le retraitement et le recyclage de 50% de la masse du pack batterie [9]. Une réutilisation de ces éléments plutôt que leur recyclage peut être une solution pour allonger leur durée de vie et repousser leur recyclage. Cependant, l'intégralité de ces éléments ne seront pas tous réutilisables. Dans certains cas, l'utilisation des batteries à la fin de la première vie ne sera plus possible [147]. Cela peut être due à une fin prématurée par endommagement ou à une destruction du pack batterie, ou à un vieillissement trop important du pack batterie conduisant à une durée de vie restante exploitable trop faible [148]. Comme le vieillissement d'un pack batterie ou d'un module est souvent hétérogène [149], des décisions spécifiques par module ou par cellule pour un pack batterie considéré peuvent être envisagées.

Bien que le marché du véhicule électrique soit en forte expansion et qu'un volume important d'éléments sera disponible dans les prochaines années, la faisabilité technique de la réutilisation des éléments issus des véhicules électriques dépend des conditions d'utilisation en première vie. La décision d'une réutilisation dépend aussi des disponibilités d'applications pouvant accueillir un volume significatif de batteries de seconde vie.

2.2.1.4 Les applications de seconde vie possibles

La littérature identifie plusieurs applications possibles pour une réutilisation des batteries de seconde vie. Richter propose une revue de la littérature et retient 3 catégories d'application possibles : stationnaire, quasi stationnaire et mobile [144]. La différenciation des installations du réseau électrique et des installations stationnaires locales se fait par la notion de position avant ou après le compteur électrique ; respectivement appelés en amont du compteur (FTM, « *Front-of-the-meter* ») et en aval du compteur (BTM, « *Behind-the-meter* ») [150]. Le premier fait référence à des installations de réseau électrique à un échelon régional ou national alors que le second fait référence à des installations individuelles. Le Tableau 2.1 propose une répartition des applications possibles des accumulateurs secondaires en seconde vie.

| | En amont du compteur (FTM) | | Après le compteur (BTM) | |
|-----------------------------|--|--|---|---|
| | Centrale de production | Réseau (Transmission et distribution) | Résidentiel, tertiaire et RES local | Véhicules |
| Stationnaire Réseau | -Ecrêtage puissance (« <i>pick shaving</i> ») - Décalage de la demande (« <i>Energy shifting</i> ») -Réserve primaire -Réserve secondaire -Démarrage autonome (« <i>Black start</i> ») | -Décalage de la demande -Réserve primaire -Réserve secondaire -Démarrage autonome | -Ecrêtage puissance -Stockage d'énergie temporaire (« <i>Energy time shifting, energy arbitrage</i> ») -Alimentation sans interruption (UPS, « <i>Uninterruptible Power Supply</i> ») | -V2X : Véhicule électrique intelligent (V2G, V2H...) -Ecrêtage puissance |
| Stationnaire Hors réseau | | | -Autoconsommation -Micro-réseau | -Décalage demande -Chargeur VE hors réseau |
| Quasi-stationnaire | | | -Stockage décentralisé temporaire | |
| Mobile | | | | -Véhicules industriels -Véhicules courte distance |

Tableau 2.1 : Types d'applications pour les batteries de seconde vie. Tableau inspiré de Rehme et al. [144] et Reid et al. [130].

Les applications stationnaires font référence à des applications incluses dans le réseau électrique ou hors réseau, plus communément dénommé *on-grid* ou *off-grid*. Pour le stockage stationnaire sur le réseau, le stockage est possible à plusieurs niveaux : dans le centre de production d'énergie, sur le réseau haute/très haute tension ou bien à proximité de l'utilisateur final sur le réseau basse tension. Dans le premier cas, le stockage est utilisé pour compenser des décalages temporels entre la production et la consommation. Le stockage sur le réseau permet aussi d'envisager cette possibilité ainsi que le stockage

d'énergie primaire ou secondaire pour assurer la stabilité du réseau électrique. Dans le cas du stockage décentralisé, il est envisageable de retrouver des systèmes de stockage pour limiter les appels de courant des consommateurs (particuliers, secteurs tertiaires ou industriels), ou de stocker et consommer a posteriori une production issue d'énergie renouvelable. Enfin, le véhicule électrique peut aussi être vu comme un moyen de stockage décentralisé. De nombreuses études évoquent différentes éventualités avec le concept de véhicule connecté V2X. Celui-ci peut être connecté au réseau (V2G, « Vehicle-to-Grid »), au bâtiment (V2B, « Vehicle-to-Building ») ou au logement (V2H, « Vehicle-to-Home »). Cela permet d'injecter l'énergie stockée par les batteries des véhicules à l'échelle respectivement du réseau, du bâtiment ou d'une maison [151].

Le stockage quasi stationnaire fait référence de son côté à une typologie de système de stockage jouant le rôle de stockage stationnaire pouvant être déplacé périodiquement. Rehme et al. évoquent par exemple un système de stockage équivalent à un générateur électrique [144].

Enfin, une réutilisation des batteries dans des applications mobiles pourrait être envisagée dans des véhicules nécessitant moins d'autonomie, comme des véhicules courtes distances ou industriels, ou tolérant plus de masse embarquée. En effet, même avec 30% de perte de capacité, la densité d'énergie massique ou volumique reste nettement supérieure à celle des batteries au plomb actuellement utilisées dans ces applications. Neubauer et al. proposent ainsi d'interroger l'intérêt de remplacer les batteries plomb par des batteries lithium-ion de seconde vie [152].

La littérature retient de nombreuses applications liées aux systèmes stationnaires comme pouvant être viables pour des batteries de seconde vie. Reinhardt et al. indiquent que ces solutions stationnaires sont les plus prometteuses [132,153–156]. Il est notamment considéré que la capacité moindre des batteries de seconde vie peut être compensée par un plus grand nombre de packs installés sur une application stationnaire. Cette approche est plus discutable pour des véhicules du fait des limitations contraignantes en poids et volume.

La littérature étudie plusieurs usages possibles pour la réutilisation des batteries de véhicules électriques dans des applications de seconde vie. De nombreux projets d'expérimentation ont déjà été réalisés. Le Tableau 2.2 donne des références de projet de recherche pour des applications de seconde vie spécifiques. Les projets sont triés selon les familles d'applications recensées au Tableau 2.1. Le nombre de projets menés par des industriels est également en augmentation [146].

| | Avant le compteur (FTM) | | Après le compteur (BTM) | |
|-----------------------------|--|---|--|---|
| | Centrale de production | Réseau (Transmission et distribution) | Résidentiel, tertiaire et énergie renouvelable locale | Véhicules |
| Stationnaire Réseau | <p>Écrêtage de puissance : Casals et al. [157], batteries NMC : régulation d'énergie et de fréquence pour turbine à gaz.</p> <p>Écrêtage de puissance : Martinez-Laserna et al. [158] : régulation de la puissance réseau.</p> | <p>Décalage de la demande : Casals et al. [159], batteries NMC dans un transformateur de quartier.</p> <p>Réserve primaire et secondaire : Janota et al. [160] : régulation d'énergie et de fréquence. Errigo et al. [161], stockage convertisseur DC/DC MMC.</p> | <p>Écrêtage de puissance : Martinez-Laserna et al. [158] : gestion de la puissance pour un habitat.</p> <p>Décalage de la demande & écrêtage de puissance : Casals et al. [159], batteries NMC : stockage d'énergie issu des EnR et stabilisation réseau local.</p> <p>Energy shifting : Casals et al. [162], batterie lithium-ion : arbitrage d'énergie.</p> | <p>V2G & Écrêtage puissance : Gohla-Neudecker et al. [163], batteries NMC: stockage pour la charge rapide de VE et intégration au réseau intelligent.</p> <p>Écrêtage puissance : Casals et al. [159], batteries NMC : charge rapide pour VE.</p> |
| Stationnaire Hors réseau | | | <p>Autoconsommation : Casals et al. [159], batteries NMC : stockage d'énergie issu des EnR pour utilisation locale.</p> <p>Autoconsommation : Casals et al. [162], batteries lithium-ion : Autoconsommation.</p> <p>Micro-réseau : Lacap et al. [164], pack batterie lithium-ion : démonstrateur de micro réseau.</p> <p>Micro-réseau : Casals et al. [162], batterie lithium-ion : Alimentation de secours installation isolée.</p> | <p>Hors réseau : Tong et al. [165], batterie LFP : chargeur de VE photovoltaïque hors réseau.</p> |
| Quasi-stationnaire | | | Stockage décentralisé temporaire | |
| Mobile | | | | <p>Véhicules industriels</p> <p>Véhicule courte distance</p> |

Tableau 2.2 : Exemples d'applications étudiées pour une réutilisation en seconde vie des batteries lithium-ions.

2.2.1.5 *Volume des batteries en fin de première vie et disponibilité des applications de seconde vie*

Un grand nombre d'applications sont envisagées par la littérature. Cependant, une grande diversité d'applications n'implique pas une capacité importante d'absorption des batteries de seconde vie. La Figure 2.3 montre que le marché mondial des besoins en stockage stationnaire subira une forte évolution à l'horizon 2030 passant de 25 GWh en 2020 à 150 GWh en 2030. Ce marché est considéré avec attention pour la seconde vie des batteries, car il est moins contraignant que celui des véhicules électriques sur le critère de densité d'énergie. Néanmoins, les projections d'évolution montrent un besoin en GWh nettement différent entre le stockage stationnaire et celui pour les véhicules électriques : les prévisions en 2030 montrent une demande 10 fois plus importante pour le transport que pour le stockage stationnaire. Le marché du stockage stationnaire se décompose en besoins très différents. Les prévisions pour le stockage réseau sont estimées à environ 150 GWh d'ici 2030 dont 50 GWh pour les usages industriels incluant UPS, datacenter et les télécommunications. Les valeurs annoncées sont comparables à celles de l'étude de McKinsey calculant un besoin en batteries pour le stockage stationnaire de 183 GWh en 2030 [166]. Selon cette même étude, pour cette période, les batteries de seconde vie seraient suffisantes pour assurer entre 60 et 100% des besoins de ces applications. Une analyse de l'IEA estime 218 GWh de stockage installé en 2040 [167] contre 1,1 TWh pour une étude de BloombergNEF [168]. Du fait du décalage des volumes de 8 à 10 ans pour le marché de la seconde vie, les ventes de 2020 seront susceptibles de répondre aux besoins de stockage stationnaire à l'horizon 2030 [166]. La demande en batteries de première vie attendue en 2030 pour les véhicules électriques sera nettement supérieure aux besoins des marchés stationnaires. Une réutilisation dans des véhicules plus petits peut être considérée, qu'ils soient pour le grand public ou l'industrie. Par exemple, les véhicules industriels (chariots élévateurs...) représenteront un besoin de 70GWh en 2030.

Du fait des volumes de stockage d'énergie nécessaire dans une installation stationnaire, les packs batteries de seconde vie sont donc un bon candidat pour assurer ce stockage. Cependant, l'énergie nécessaire pour l'ensemble des applications stationnaires est plus faible que celui des véhicules électriques de première vie [140]. Les autres applications comme celles liées aux petits véhicules électriques pourront potentiellement absorber une partie de ces éléments, mais peu de données sont aujourd'hui disponibles.

Dans cette partie, nous avons montré que le développement du marché de la batterie de seconde vie est directement lié à la fin de vie des véhicules électriques, et de ce fait aux ventes de batterie pour les VE en considérant un retard de 8 à 10 ans. La réutilisation est envisageable dans de nombreuses applications étudiées par la littérature. Le stockage stationnaire est le candidat le plus étudié pour absorber le volume important de batteries pour une réutilisation avant retraitement. L'intérêt d'une telle réutilisation reste aussi à vérifier sur les plans environnementaux et économiques. Ces deux points sont abordés dans les deux paragraphes suivants (2.2.2 et 2.2.3).

2.2.2 Analyse des enjeux environnementaux de la seconde vie

2.2.2.1 Concept du cycle de vie

Le cycle de vie d'un produit consiste à considérer l'intégralité des étapes de sa vie de l'extraction des matières premières à sa destruction en considérant les étapes intermédiaires comme sa fabrication, son transport, son usage, le recyclage et aussi d'éventuelles remises en formes et réutilisation [147]. L'économie circulaire est une approche visant à réduire les déchets et à garantir la durabilité environnementale des produits après leur utilisation. Considérer plusieurs utilisations successives d'un même produit permet d'éviter la fabrication et l'utilisation d'un produit neuf mais elle implique, potentiellement des étapes supplémentaires de reconditionnement avant réutilisation. L'étude du cycle de vie des batteries de VE nécessite de prendre en compte les différentes étapes de l'extraction des matériaux jusqu'à leur utilisation, puis leur recyclage et leur réutilisation. Le principe de l'économie circulaire présenté sur la Figure 2.4 comprend plusieurs étapes dans le cycle de vie d'un produit.

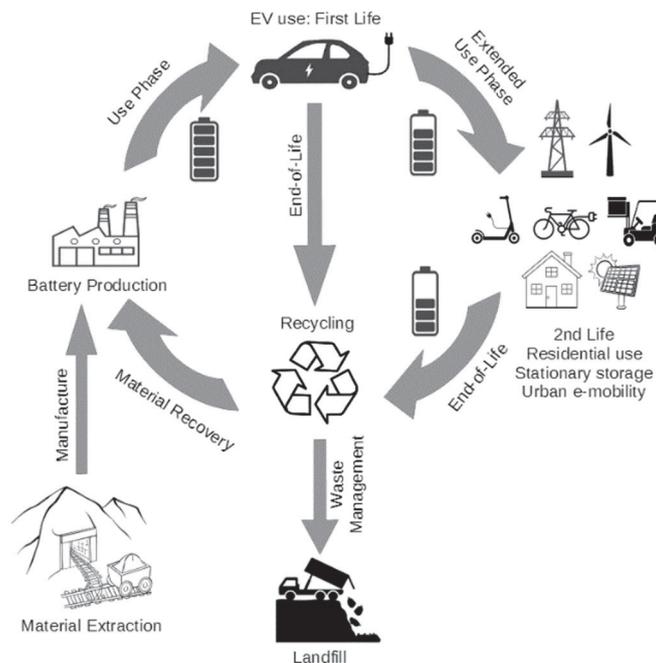


Figure 2.4 : Schématisation du principe de l'économie circulaire dans le cas de batteries de véhicules électriques [147].

L'analyse du cycle de vie ou ACV (LCA, « Life Cycle Assessment ») se définit comme étant une méthode d'analyse de l'impact d'un produit sur l'ensemble de son cycle de vie. Réaliser une étude ACV peut se faire grâce à la norme ISO 14040 [169]. Ce type d'étude nécessite la définition d'hypothèses d'analyse et d'indicateurs quantifiables afin d'obtenir des résultats comparables pour l'étude de plusieurs systèmes ou plusieurs utilisations.

Hawkins et al. proposent une revue de différentes études sur les véhicules électriques ce qui permet de faire ressortir différents indicateurs des travaux considérés [170]. Les

études cherchent à évaluer l'impact d'un système sur un facteur spécifique dans le cadre d'une analyse d'un produit sur l'ensemble de son cycle de vie. L'impact étudié le plus couramment dans la littérature est le potentiel de réchauffement global ou PRG (GWP, *Global Warming Potential*), et l'indicateur le plus utilisé est le kilogramme de dioxyde de carbone équivalent (kgCO₂eq.) [171]. Le principe d'équivalence permet de considérer le pouvoir de réchauffement de chacun des gaz à effet de serre ou GES (GHG, i.e. Green-House Gas) émis par rapport à une référence, ici le CO₂, et ainsi de donner un impact global issu des différents gaz polluants émis. Chaque gaz a un pouvoir réchauffant spécifique par rapport au CO₂. Des valeurs de référence sont données dans le Tableau 2.3.

| Gaz | Formule | Pouvoir réchauffant (100 ans) |
|--------------------|------------------|-------------------------------|
| Dioxyde de carbone | CO ₂ | 1 |
| Méthane | CH ₄ | 28 |
| Protoxyde d'azote | N ₂ O | 265 |

Tableau 2.3 : Valeurs de référence de pouvoir réchauffant par rapport au CO₂ [172,173].

Ces valeurs permettent d'étudier l'influence des GES émis dues à la fabrication, à l'utilisation et au recyclage des véhicules électriques incluant leur pack batterie. Les émissions en kgCO₂eq. sont déjà largement utilisées pour évaluer l'impact de différentes activités [170]. D'autres gaz émis sont parfois inclus dans l'étude comme par exemple les NOX, CO, SO₂ ou N₂O. D'autres indicateurs sont aussi utilisables pour étudier les impacts sur l'environnement ou les êtres vivants, mais ils sont beaucoup moins étudiés. Il est possible de citer par exemple le potentiel d'acidification (Acidification Potential, AP), le potentiel de toxicité humaine (Human Toxicity Potential, HTP), ou encore le potentiel d'eutrophisation (eutrophication potential, EP) [170,174–176]. La procédure d'évaluation dans une analyse ACV est la même, seul l'indicateur d'évaluation change.

2.2.2.2 Impact environnemental des véhicules électriques

Contrairement aux véhicules thermiques, les VE n'émettent pas de polluant à l'échappement pour générer le déplacement lors de leur utilisation. La pollution émise par le VE est directement liée aux sources d'énergie électrique utilisées lors de sa recharge. L'impact de la fabrication d'un véhicule électrique par rapport à un véhicule thermique est aussi différente. L'ACV est nécessaire pour comparer l'impact des véhicules électriques par rapport aux véhicules thermiques. Les paramètres à considérer sont pour le VE sont le mix énergétique de la production d'électricité lors de sa recharge, la production, l'assemblage, le retraitement et une éventuelle réutilisation.

La Figure 2.5 propose une comparaison des valeurs obtenues pour 3 véhicules : électrique, diesel et essence. Bien que les étapes de production du véhicule aient un impact

environnemental similaire, le véhicule électrique nécessite la fabrication d'une batterie avec une incidence environnementale importante. La production de la batterie représente près de 40% des émissions de CO₂ pour construire un véhicule électrique. De ce fait, la production intrinsèque des véhicules électriques est plus polluante que celle des véhicules thermiques.

Cependant le véhicule électrique est moins polluant si l'usage est considéré. En effet, la production de l'essence ou du diesel, puis sa combustion a des retombées environnementales bien supérieures à la production de l'énergie électrique en Europe. La différence est suffisante pour compenser l'écart identifié à la production.

Le retraitement a un coût environnemental plus élevé pour les véhicules électriques à cause de la batterie lithium-ion. Néanmoins ce surcoût environnemental du retraitement du véhicule électrique est compensé par une maintenance moindre. L'impact du retraitement et de la maintenance est faible face à l'usage et la fabrication : entre 6,5% et 9% de l'impact total pour les 3 véhicules. Les valeurs cumulées de la maintenance et du retraitement sont 1,5 ou 2 fois plus faibles pour le véhicule électrique que pour les véhicules diesel ou essence.

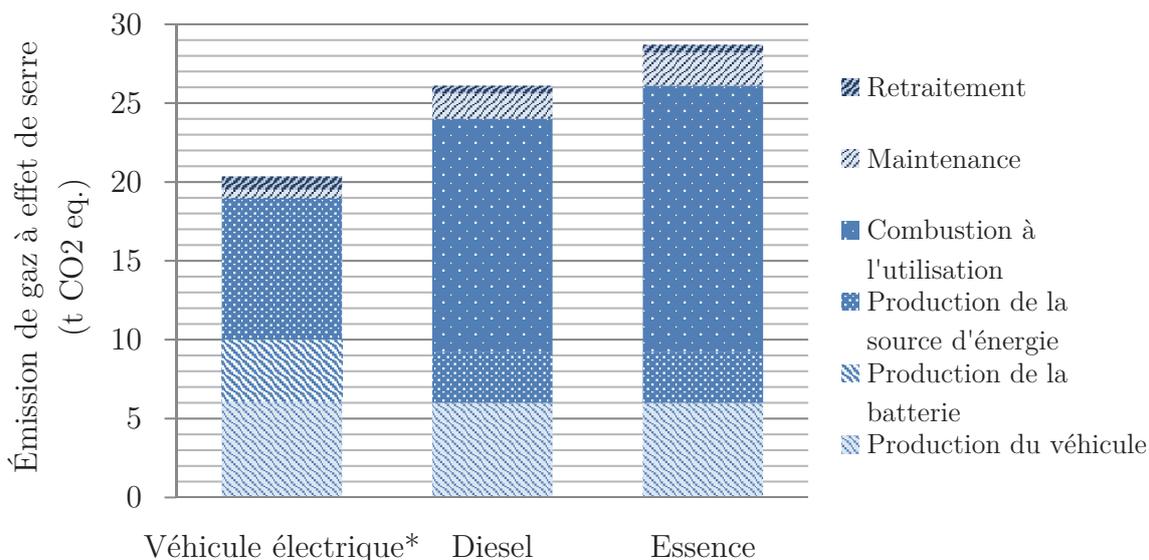


Figure 2.5 : Émission de gaz à effet de serre sur le cycle de vie de véhicule électrique, essence et diesel [177]. * En considérant le mix énergétique européen pour les émissions à l'utilisation des véhicules électriques.

Les paragraphes 2.2.2.3 et 2.2.2.4 abordent respectivement les questions de l'influence environnementale de l'usage et de la fabrication du véhicule électrique. Le paragraphe 2.2.2.5 présente l'intérêt du recyclage des VE et de leurs batteries. Enfin, le paragraphe 2.2.2.6 explique l'intérêt environnemental d'une réutilisation des batteries entre la fin de la première vie et leur recyclage.

2.2.2.3 *Impact environnemental des véhicules électriques à l'usage*

2.2.2.3.1 *Mix énergétique*

L'ACV prend en compte les sources d'énergie primaire utilisées pour la production de l'électricité permettant la recharge des VE. Les sources d'énergie primaire pour la production de l'électricité sont nombreuses : charbon, gaz, pétrole, nucléaire, hydraulique, éolien ou solaire. Chaque pays utilise différentes technologies et sources d'énergie primaire pour produire son électricité. La production globale issue de ces différentes sources est appelée mix énergétique. Les émissions de GES dépendent des sources d'énergie primaire. L'agence internationale pour l'énergie (IEA, « International Energy Agency ») souligne que la demande d'électricité augmentera rapidement, et que la demande issue des véhicules électriques en Europe passera de 100 à 200 TWh d'ici 2030 [123]. Cette augmentation du besoin est non négligeable par rapport à la production brute annuelle de l'UE des 27 de 2900 TWh en 2019 [178].

L'installation de nouvelles centrales électriques restera nécessaire pour répondre tant à la demande énergétique qu'à la diminution des émissions de GES par l'intégration des énergies renouvelables. La Figure 2.6 présente les émissions de CO₂ par kWh en fonction de la production d'énergie en 2019 pour certains pays de l'Union européenne. Le Tableau 2.4 donne les émissions de CO₂ équivalentes pour les sources d'énergie primaire considérées. Il est à noter que les valeurs données sont très différentes d'une étude à l'autre, ici seules des valeurs moyennes sont indiquées [179,180]. Chaque point de la figure 2.6 représente les émissions de carbone équivalentes pour une heure de production électrique dans un pays donné. Par exemple, la Suède et la France ont une incidence très faible sur les émissions grâce à l'utilisation de sources d'énergie primaire telles que l'hydraulique, l'éolienne et le nucléaire pour 80% de leur mix énergétique. Dans le même temps, la production annuelle d'énergie est quatre fois plus élevée en France qu'en Suède. La Pologne utilise principalement du charbon et a donc une répercussion environnementale plus élevée. La forte dispersion de ces données ne permet pas d'évaluer l'impact environnemental aisément. Un indicateur d'émission moyen en gCO₂eq./kWh sur une année à l'échelle d'un pays ou d'un continent doit être calculé.

La moyenne européenne des émissions de carbone équivalentes se situe entre 420 et 450 gCO₂ eq./kWh. Cette valeur est utilisée dans plusieurs études ACV s'intéressant au VE sur le continent européen. Elle a l'intérêt de prendre en compte diverses sources d'énergie primaire dans un seul mix énergétique continental [162,181]. Ainsi, l'impact des batteries des VE est étudié et comparable à l'échelle du continent.

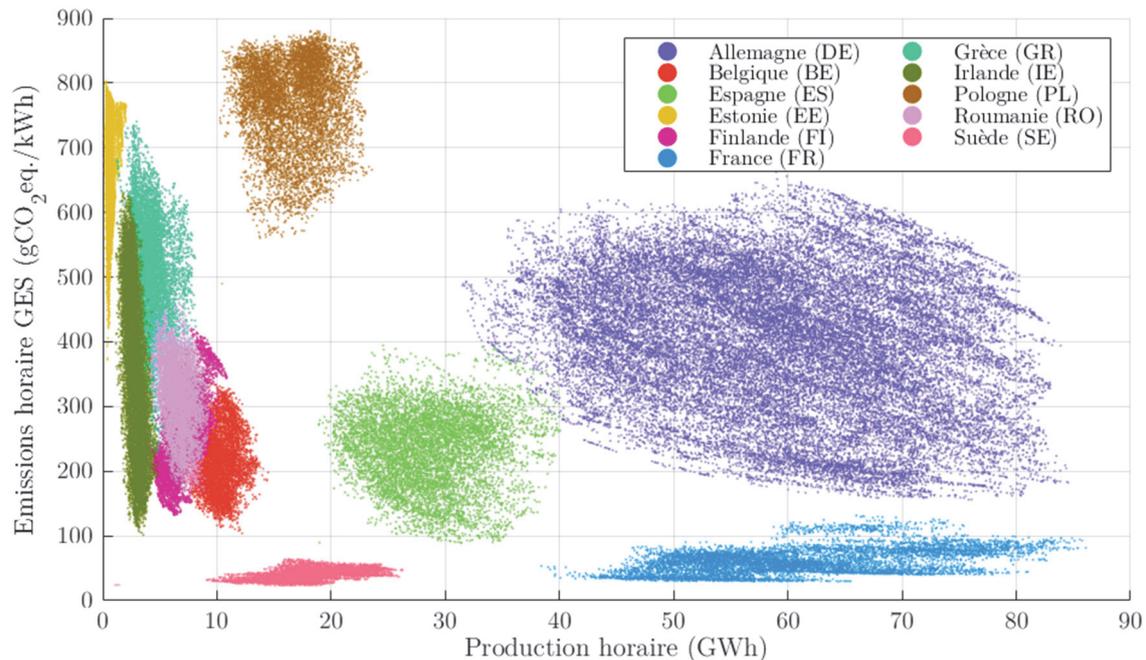


Figure 2.6 : GES pour la production d'électricité dans certains États de l'Union européenne : émissions de CO₂eq par heure de production. Données de production horaire de l'ENTSOe [182]. Estimations des émissions équivalentes calculées avec les valeurs du Tableau 2.4.

| Source d'énergie | Émissions CO ₂ équivalent (gCO ₂ eq/kWh) |
|--------------------------------|---|
| Houille | 820 |
| Lignite | 910 |
| Gaz | 490 |
| Biomasse (déchets) | 740 |
| Biomasse (autres) | 230 |
| Géothermie | 38 |
| Hydroélectricité | 24 |
| Nucléaire | 12 |
| Solaire | 48 |
| Éolien terrestre | 11 |
| Éolien offshore | 12 |
| Autres (moyenne européenne) | 420 |

Tableau 2.4: Émissions moyennes de GES pour différentes sources d'énergie primaire. Données provenant de IPCC [180].

2.2.2.3.2 *Impact du mix énergétique sur les émissions des VE*

Ellingsen et al. rappellent que l'impact d'un VE à l'usage dépend du mix énergétique considéré [183]. Dans le cas où il est plus défavorable, c.-à-d. majoritairement composé d'énergie fossile (environ 80%), les émissions de GES liés aux véhicules électriques sont proches de celles des véhicules thermiques [184]. Dans une configuration de mix énergétique européen, la réduction des émissions de GES entre un VE et un véhicule thermique permet une réduction de 20%. Dans un mix énergétique très faiblement carboné, les émissions sont au moins deux fois inférieures pour les VE que pour les véhicules conventionnels [177]. Moro et Lonza [181] évaluent l'intensité carbone du mix électrique européen à 540 gCO₂eq/kWh en 2009 et 447 gCO₂eq/kWh en 2013. L'Agence Européenne pour l'Environnement (EEA, « European Environment Agency ») a pour objectif de réduire les émissions de CO₂ équivalent du réseau électrique de l'UE de 73% entre les valeurs de 2015 et celles de 2050. Cela correspond à un passage de 300 gCO₂eq/kWh en 2015 à 200 gCO₂eq/kWh en 2030 puis 80 gCO₂eq/kWh en 2050. Pour un véhicule électrique, cela implique une réduction des émissions de CO₂ à l'utilisation de 73 % [185].

2.2.2.4 *Impact environnemental de la fabrication des véhicules électriques et des batteries lithium-ion*

La fabrication du véhicule et de la batterie représente une part importante des émissions polluantes du VE. Le processus de fabrication de la batterie est l'un des éléments les plus polluants. La technologie de l'accumulateur ainsi que sa capacité sont des paramètres qui influencent fortement l'impact environnemental lors de la phase de fabrication. En considérant un mix énergétique européen de 421 gCO₂/kWh (2010-2013) et une batterie de 40 kWh, Canals Casals considère que 46% des émissions issues de la fabrication du VE proviennent de la production du pack batterie [162]. Cependant, la consommation d'énergie dépend de la technologie lithium-ion utilisée. Dunn et al. donnent l'énergie nécessaire pour la production d'un véhicule électrique à batterie pour différents matériaux de cellule [186]. La consommation d'énergie peut varier du simple au double selon la chimie employée : 80 MJ/kg pour le LFP (Lithium Fer Phosphate) ; 110 MJ/kg pour le NMC (Nickel Manganèse Cobalt) et 160 MJ/kg pour le LCO (Lithium Oxyde de Cobalt) [186].

Ellingsen et al. [187] comparent l'impact environnemental des véhicules électriques avec 4 formats de batteries (18, 24, 42 et 60 kWh) à celui des véhicules thermiques équivalents (en considérant le mix énergétique européen de 521 g CO₂eq/kWh de Itten et al. [188]). Dans chaque cas, les VE ont un impact moindre que les véhicules thermiques. L'étude d'Ellingsen montre néanmoins l'impact défavorable d'un véhicule électrique possédant une batterie de forte capacité dans le mix énergétique électrique européen (la valeur de l'impact environnemental est plus faible aujourd'hui que lors de l'étude). L'incidence environnementale est alors similaire à celle d'un véhicule thermique moyen. Depuis l'étude d'Ellingsen, le marché des VE a évolué et la capacité des batteries a augmenté. Par ailleurs, le mix électrique européen a été réévalué par Moro et Lonza [181]

qui estiment un mix énergétique de 447 gCO₂eq/kWh. Grâce à une revue comparative de différentes ACV dans le secteur automobile, Tolomeo montre que l'utilisation des VE permet de réduire l'impact environnemental du secteur du transport [189].

Certains auteurs ont également étudié d'autres indicateurs que le potentiel de réchauffement climatique GWP (« Global Warming Potential ») en gCO₂eq. plus couramment utilisé [170,174–176,190,191]. Il existe aussi :

- L'acidification photochimique ou POFP (« Photochemical Oxidation Formation Potential »), permettant d'analyser la formation de polluants secondaires formés par réaction à la lumière (comme par exemple l'ozone).
- L'écotoxicité et l'eutrophisation ou FEP (« Freshwater Eutrophication Potential »), qui évaluent la pollution des sols et des cours d'eau par le déversement de nutriments comme les azotes (N) et phosphores (P) provoquant un surdéveloppement des plantes pouvant conduire par exemple à une privation d'oxygène dans le milieu aquatique.
- La diminution des ressources disponibles ou FDP (« Fossil-resource Depletion Potential ») ou MDP « Metal Depletion Potential », qui permet d'analyser les minéraux et ressources utilisés et qui est principalement influencée par le taux de ressources extraites.

Leila et al. [190] étudient l'impact du véhicule à combustion interne et d'un véhicule électrique sur ces indicateurs. L'étude montre que sur l'ensemble des indicateurs environnementaux considérés, seul le MDP semble défavorable à la réutilisation des batteries de seconde vie du fait d'une forte consommation de matière avec des réserves faibles. Les indicateurs étudiés, GWP, POFP, FEP, et FDP sont eux favorables à la réutilisation des batteries de seconde vie.

L'extraction des matières premières pour la fabrication des batteries interroge aussi. L'extraction du lithium est bien moins consommatrice d'énergie et moins polluante que l'extraction d'autres composés comme le cobalt ou le nickel, mais une vigilance reste nécessaire [186]. L'utilisation de batteries sans cobalt, par exemple de chimie LFP, ou avec une proportion de cobalt plus faible, en passant par exemple du NMC 111 au NMC 811, peut aussi être une solution pour limiter les répercussions environnementales.

La fabrication de batteries nécessite des quantités importantes de matériaux, dont la plupart sont considérés comme critiques [192]. Sur le long terme, la problématique de consommation excessive des ressources permettant la production des batteries de véhicules électriques peut être en partie endiguée par le recyclage et la récupération des matériaux critiques.

2.2.2.5 *Intérêt du recyclage*

Dans l'ensemble du cycle de vie du véhicule électrique et de sa batterie, l'activité de retraitement a un faible impact sur les émissions polluantes mondiales de CO₂ par rapport à celles de la production et de l'utilisation [162,187]. Le recyclage des batteries permet de réutiliser une partie des matériaux dans les nouvelles batteries limitant ainsi le besoin d'extraction de nouveaux matériaux, et donc les pollutions issues de son extraction, de son raffinement et de son transport [147]. Plusieurs procédés de recyclage existent comme par exemple l'hydrométallurgie ou la pyrométallurgie, pour récupérer les éléments sous forme de concentré ou d'alliage pouvant être réutilisés à différents niveaux des étapes de fabrication [146]. Le recyclage des batteries permet un processus de fabrication en cycle fermé, ce qui entraîne une réduction des matériaux extraits de l'environnement. Cela permet également de réduire l'impact environnemental. La réduction de l'extraction des matériaux permet aussi une réduction de la consommation d'énergie pour la production des batteries [186,187]. Néanmoins, le recyclage et la récupération de plus de 50% des matériaux semblent encore aujourd'hui un défi pour Y. Kotak et al. [147].

Le recyclage des batteries lithium-ion est une obligation à la charge du producteur de la batterie depuis la directive européenne 2006/66/CE [9]. Une réforme du règlement du parlement européen et du conseil introduite en décembre 2020 prévoit l'augmentation des taux de recyclage (fraction des masses sortantes divisée par les masses entrantes dans le processus de recyclage) des batteries lithium-ion pour atteindre un minimum de 65% en 2025 de valorisation de matériaux spécifiques comme le cobalt, le nickel, le lithium ou le cuivre. Le recyclage est une étape clé pour récupérer les matériaux de base des batteries des véhicules afin de réduire les conséquences de l'extraction des matériaux. Comme à la fin de leur première vie, les batteries ont encore une capacité restante de 80 à 70% de la capacité nominale, une réutilisation avant recyclage est envisageable.

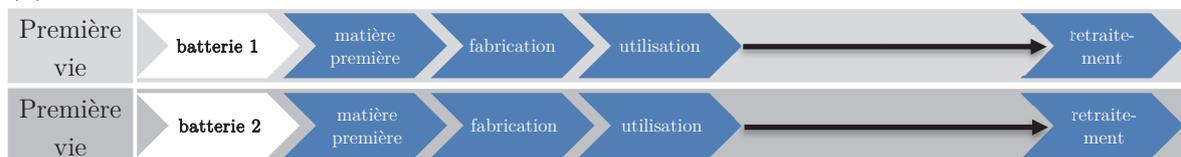
2.2.2.6 *Intérêt d'une réutilisation en seconde vie avant le recyclage*

La littérature propose une réutilisation de batteries issues de VE dans une nouvelle application. Cette réutilisation est alors appelée seconde vie. Elle a pour but de réduire l'impact environnemental des batteries de VE. Cette hypothèse d'une seconde vie change l'approche de l'ACV sur les véhicules électriques et les batteries. Premièrement, la réutilisation de la batterie permet d'éviter la fabrication d'une nouvelle batterie, et donc d'économiser les matériaux et l'énergie nécessaires à sa fabrication. Le cycle de vie est donc modifié comme présenté sur la Figure 2.7. Deuxièmement, la réutilisation entraîne un besoin moins important de batteries neuves impliquant une plus faible quantité de batteries à fabriquer et recycler. Cela permet de limiter la consommation des ressources et la production de déchets ainsi que d'économiser de l'énergie pour les étapes associées.

Néanmoins les batteries de seconde vie ont des performances inférieures : une capacité plus faible à la capacité d'origine et une résistance interne plus importante. Elles ont également une efficacité moindre impliquant une augmentation des pertes. L'évaluation

environnementale de la réutilisation d'une batterie de VE en seconde vie implique de prendre en compte le changement de ces différents paramètres. Les études de la littérature montrent de manière générale l'intérêt environnemental de la réutilisation des batteries issues de VE en seconde vie pour différentes applications. L'utilisation de batteries de seconde vie en complément des énergies renouvelables est également très vertueux [158]. L'ACV des batteries de seconde vie dans les applications stationnaires est particulièrement étudiée. Selon Canals Casals [162], l'usage de celles-ci en stockage stationnaire n'est intéressant d'un point de vue environnemental que dans le cas de l'utilisation d'énergie renouvelable. Dans le cas d'un mix électrique avec un impact carbone plus élevé, les pertes dans le système de stockage induisent une surconsommation d'énergie et une augmentation de l'impact carbone. De plus, quelle que soit l'application testée avec des batteries au plomb, les résultats sont significativement meilleurs avec des batteries lithium-ion de seconde vie du point de vue environnemental. Les batteries lithium-ion de seconde vie ont encore une durée de vie plus longue qu'une batterie au plomb neuve [162]. C. S. Ioakimidis et al. [193] trouvent des résultats comparables dans le cas de batteries LFP utilisées en seconde vie. La seconde vie est largement préférable à la fabrication d'une nouvelle batterie malgré des pertes plus importantes. Néanmoins, l'efficacité environnementale des batteries de seconde vie dépend fortement de leur durée de vie prévue et de leur vieillissement [194].

(a) Cas de deux batteries de première vie :



(b) Cas d'une batterie avec réutilisation en seconde vie :

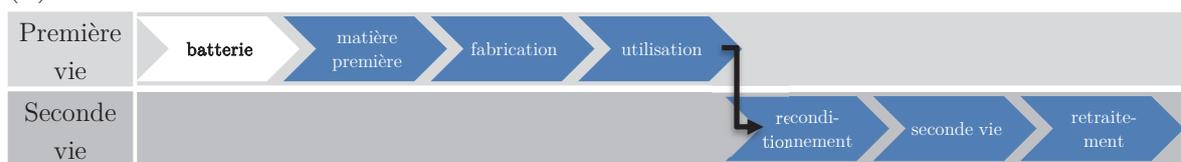


Figure 2.7 : Schéma du cycle de vie d'une batterie de VE dans le cas (a) utilisation de deux batteries pour deux applications (sans seconde vie) et dans le cas (b) d'une batterie utilisée dans une application de première vie puis réutilisée dans une nouvelle application en seconde vie.

2.2.3 Analyse des enjeux économiques pour la seconde vie

2.2.3.1 Coût du véhicule électrique

Le coût du véhicule électrique à l'achat est aujourd'hui encore plus élevé que celui des véhicules thermiques. En 2020, le coût d'un VE était environ 30% supérieur à celui d'un véhicule thermique [195]. Pour 2030 une baisse significative du coût des VE est prévue, mais celui-ci devrait rester supérieur avec une surcoût estimé à 9% [195]. L'acceptabilité sociale d'un tel surcoût nécessite aujourd'hui la mise en place d'un accompagnement financier pour favoriser le remplacement des véhicules conventionnels.

Une revue de la littérature proposée par König et al. [195] recense l'origine des coûts de production pour ces deux catégories de véhicules. La Figure 2.8 donne le détail des coûts du VE électrique par origine : moteur et batterie, chaîne d'entraînement, châssis, assemblage, intérieur et extérieur. Les postes de coûts sont similaires d'un véhicule à l'autre, seules les catégories motorisation/batterie et entraînement électrique sont sensiblement affectées par le type de véhicule.

La motorisation électrique est sensiblement moins chère qu'une motorisation thermique. Le changement de motorisation permet aussi une réduction des coûts de la chaîne d'entraînement mécanique, mais nécessite l'ajout d'une chaîne de conversion électrique (convertisseur de puissance, câbles de section importante...) pour la traction électrique. Le changement implique l'utilisation d'une batterie ayant un impact élevé sur le coût global du véhicule électrique. Pour un pack batterie de 50 kWh, le coût de ce dernier est estimé à 8000€ en 2020 et devrait diminuer pour atteindre un coût de 4000€ en 2030. La chaîne d'entraînement représente plus de 50% des coûts du véhicule électrique contre 30% pour le véhicule thermique.

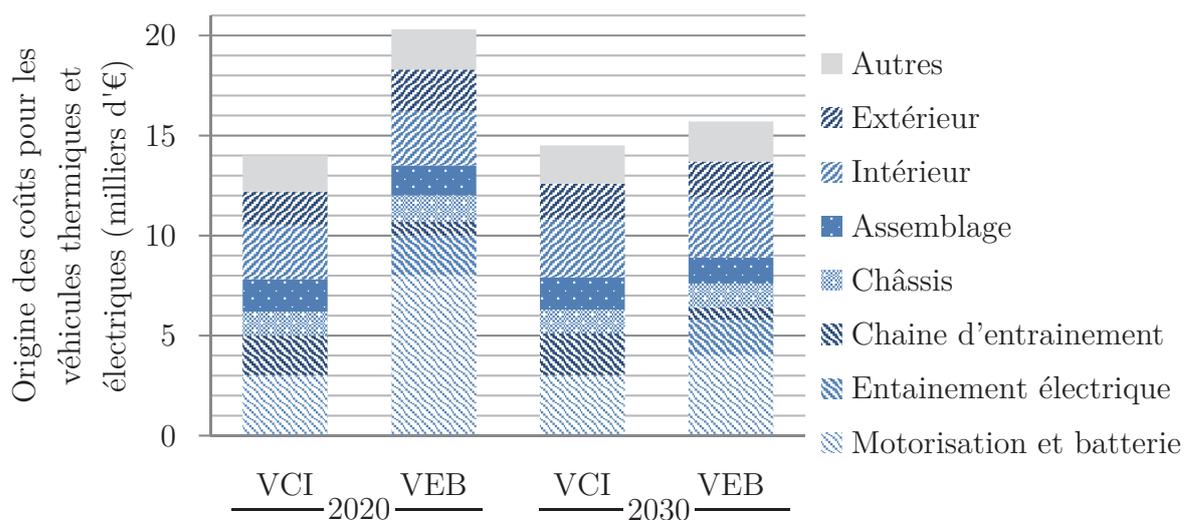


Figure 2.8 : Comparaison des coûts des véhicules thermiques et électriques en 2020 et prévision pour 2030. VCI : véhicule combustion interne, VEB : véhicule électrique à batterie [195].

Le pack batterie est le premier poste de coût d'un véhicule électrique, mais il ne dépend pas uniquement que du coût des cellules électrochimiques. Dans l'étude, le pack batterie est composé du BMS, des connectiques et des matériaux permettant l'assemblage. La réduction du coût de pack batterie est donc un enjeu majeur pour la diminution du prix des VE.

2.2.3.2 Évolution du coût des batteries de première vie

Le coût des batteries des VE a considérablement diminué au cours des dernières années. Or, pour être économiquement viable, le coût des batteries de seconde vie doit être plus attractif que celui des batteries neuves. Le coût des batteries de seconde vie dépend du marché des batteries neuves dont l'évolution est à la baisse [196]. Le prix par kWh a diminué d'environ 70 %, passant de 650 \$/kWh à 156 \$/kWh entre 2016 et 2020 [166,197,198]. Nykvist et Nilsson constatent la même tendance à la baisse pour les packs batteries des VE. Ils envisagent un coût de batterie autour ou inférieur à 250 \$/kWh pour 2030. Dans plusieurs études recensées par Mauler et al., les perspectives de prix pour les nouvelles batteries des VE sont données entre 100 et 200 \$/kWh d'ici 2025 (Figure 2.9) [198]. L'évolution du prix des packs batteries constatée dans l'industrie est représentée en rouge entre 2010 et 2020 (Figure 2.9). Dans la projection la plus favorable recensée, une réduction des coûts permettrait une diminution de 60% du coût par kilowattheure à l'horizon 2030 par rapport à 2019 [166].

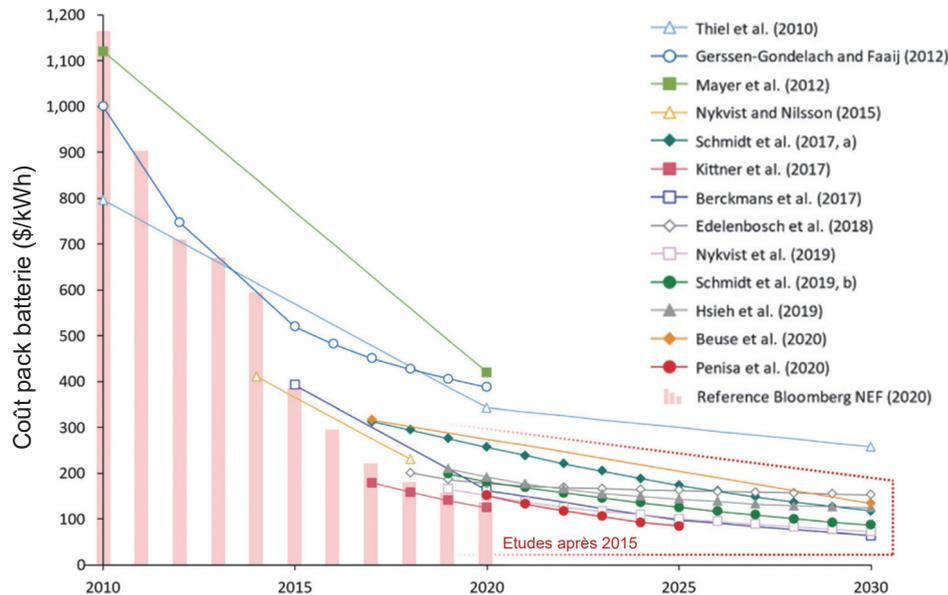


Figure 2.9 : Prévision du coût des packs batteries pour les véhicules électriques [198].

La diminution du coût dans les projections des études s'explique par de multiples facteurs [166] :

- La diminution de la quantité de matériaux à coût élevé, par exemple grâce au passage du NMC_{111} au NMC_{311} ou NMC_{811} qui permet de diminuer la quantité de

cobalt passant de 33% de la composition à 20% ou 10%. Ce changement permet la diminution du prix de la cellule ainsi que l'amélioration de la capacité. Cela peut aussi se faire par un changement de chimie utilisant des matériaux moins onéreux comme par exemple grâce à l'utilisation du LFP.

- L'amélioration de la capacité massique du pack entraînant une réduction du coût par kilowattheure.
- L'amélioration du processus de fabrication et les économies d'échelle due à la forte augmentation de la demande de packs batteries.

L'origine de la diminution du coût des packs batterie s'explique principalement par la baisse des coûts des cellules électrochimiques. En effet, ces derniers représentent la moitié du prix d'un pack batterie [199]. Les autres coûts sont principalement issus du BMS, de l'intégration en module et pack, des éléments d'assemblage et des coûts de main d'œuvre. Ces coûts sont représentés sur la Figure 2.10. Celui des cellules a fortement diminué depuis leur première commercialisation puisqu'il est passé d'environ 1000 \$/kWh en 2000 à 200 \$/kWh en 2019. Les études anticipent des coûts de 75 \$/kWh à l'horizon 2030 et 25 \$/kWh en 2040 [200].

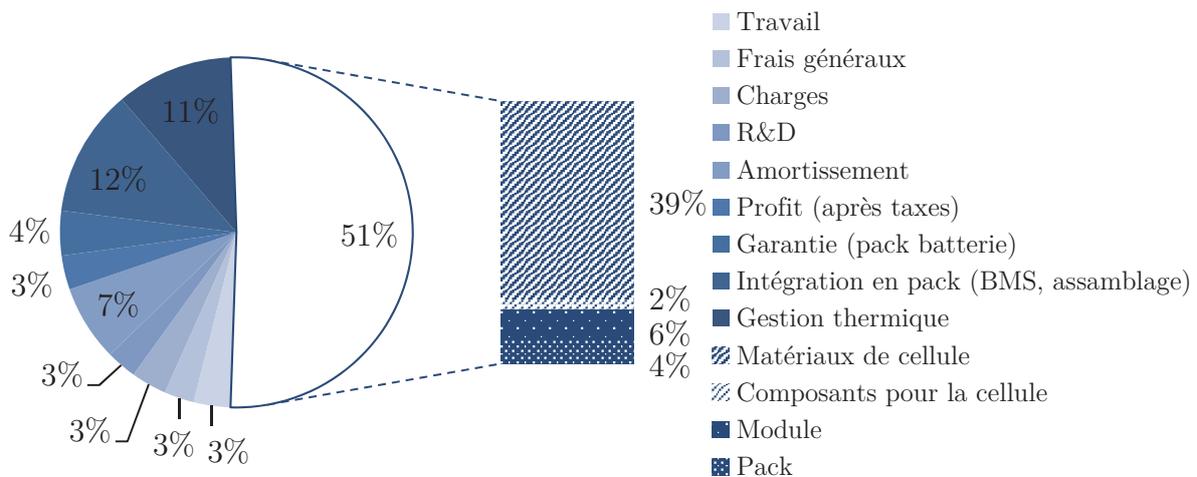


Figure 2.10 : Estimation des coûts d'un pack batterie [199].

2.2.3.3 Coût du recyclage des accumulateurs lithium-ion

Aujourd'hui, les batteries sont récupérées par les fabricants de VE. En Europe, le recyclage des batteries est rendu obligatoire par une directive européenne imposant un taux de recyclage minimum de 50% de la masse de la batterie [9]. Ces éléments étant considérés comme des déchets industriels, le coût du recyclage est à la charge du fabricant.

Le coût de retraitement est lié à la valeur des matériaux à récupérer ainsi qu'à leurs quantités en présence dans les cellules. La viabilité économique du recyclage des batteries lithium-ion est liée aux métaux à forte valeur comme le cobalt ou le nickel [201]. Ersha

et al. montrent qu'un gain ou un équilibre économique pour le recycleur semble atteignable seulement pour une partie des cellules lithium-ion [202]. L'intérêt économique du recyclage est évalué en estimant le profit résultant du recyclage, qui correspond à la différence entre les revenus générés par la revente des matériaux et les coûts associés. Les coûts se composent de la collecte, du transport, du coût résiduel de l'équipement à reprendre (coût de rachat pour la réutilisation), de la consommation d'énergie et d'eau, ainsi que des coûts du travail et des composés chimiques nécessaires au processus de recyclage. Les valeurs estimées pour les chimies LMO et LCO sont positives, respectivement de 4 300 \$/t et 28 000 \$/t [203,204]. Pour d'autres chimies comme le LFP, un équilibre financier est plus difficilement envisageable sans financement du recyclage. Ainsi, Sun et al. calculent un profit compris entre 0 \$ et 196 \$/t ce qui peut remettre en cause l'intérêt économique du recyclage des matériaux à faible valeur [205]. Peu d'études présentent des travaux détaillés sur l'intérêt économique du NMC. Le cobalt est un composé de valeur élevé présent en quantité importante dans les cellules LCO (entre 5 et 20%) [206]. Cela explique l'intérêt économique élevé du recyclage pour les chimies de batteries avec du cobalt. Canals Casals et al. montrent que les recycleurs demandent un financement du recyclage si les cellules contiennent moins de 5% de cobalt [207]. Les batteries lithium-ion fonctionnant sans cobalt et avec des matériaux de faible valeur, comme le LFP, ont donc un coût de recyclage plus élevé. Enfin, le coût du recyclage des batteries lithium-ion ne devrait pas diminuer de manière significative dans les prochaines années [208]. Il est nécessaire de questionner la réutilisation en seconde vie afin de repousser les coûts de recyclages, notamment pour les chimies contenant une faible quantité de matériaux à faible valeur, et ainsi d'augmenter la valeur économique de la batterie.

2.2.3.4 *Le marché des batteries de seconde vie*

Les batteries de seconde vie sont en concurrence avec les nouvelles batteries ayant une énergie spécifique plus élevée et des volumes de production importants. Elles ont une énergie spécifique plus faible en raison d'une part de leur vieillissement et d'autre part car elles sont d'une technologie plus ancienne. Pour être compétitives face à des technologies de stockage d'énergie de première vie en constante amélioration avec une diminution de leurs coûts, le prix des batteries de seconde vie doit être inférieur aux batteries neuves. Différents coûts économiques entrent en jeu pour les batteries de seconde vie tels que ceux liés à leur collecte, à leurs essais et contrôles pour la sélection des éléments ainsi que ceux de remise en forme pour constituer un nouveau pack batterie. Le coût de remise en circulation doit malgré cela rester inférieur au coût d'une batterie neuve dont le coût est prévu en constante diminution [166].

Dans une perspective de marché de seconde vie, la littérature suppose que les batteries des VE auront une valeur résiduelle. Cela signifie qu'elles ne seront pas considérées comme des déchets, mais comme des composants pouvant être revendus. Les études envisagent donc un rachat du pack de batteries. Dans ce cadre, il est possible d'envisager

trois formes de marchés possibles : le marché fermé, le marché ouvert et le marché intermédiaire [209]. Klör et al. comparent les trois formes de marchés que pourrait prendre celui de la seconde vie des batteries issues de VE. Le fonctionnement de ces trois marchés est donné à la Figure 2.11. Le marché fermé consiste en une supervision complète du cycle de vie des batteries par leur constructeur initial, de la première vie à la fin de la deuxième vie. Le marché intermédiaire est basé sur un acteur supplémentaire en charge de la gestion de la transition entre la fin d'utilisation en première vie et celle de seconde vie. L'acteur supplémentaire collecte les packs batteries auprès des utilisateurs finaux ou des constructeurs automobiles qui sont responsables du traitement des batteries en fin de vie (le pack étant considéré comme un déchet industriel dans l'Union Européenne). Le marché ouvert suppose un libre accès à l'information et au marché des packs batteries, permettant à tous les acteurs de prendre part librement à la remise en circulation en seconde vie. Le marché fermé et le marché intermédiaire impliquent tous deux un acteur gérant la collecte et la reconfiguration des packs ou modules pour répondre aux besoins de l'application de seconde vie visée. Contrairement aux deux premières formes de marché, le marché ouvert considère que le réassemblage est possible par n'importe quel acteur pour un assemblage de solutions disponibles sur le marché.

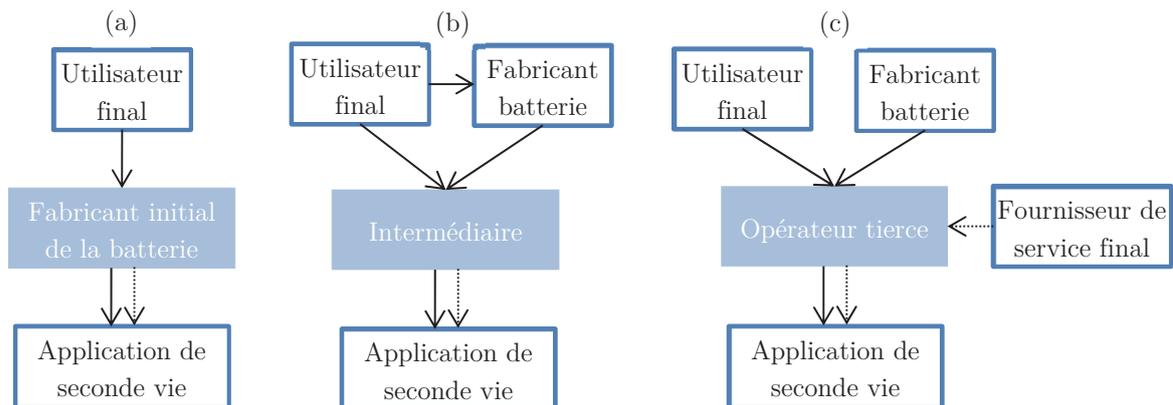


Figure 2.11 : Schéma des trois formes de marché possibles pour les batteries de seconde vie : (a) fermé, (b) intermédiaire et (c) ouvert. Inspiré de [209].

Selon Klör et al. le manque de connaissances sur la qualité et l'applicabilité de la batterie pour une réutilisation rend la mise en place d'un marché ouvert complexe. Ils concluent que les incertitudes sur le marché des batteries de VE ainsi que le manque d'accès aux informations et le manque d'enregistrement de données accessibles par le BMS rendent les formes de marché fermé ou intermédiaire plus probables à court et moyen termes. Cependant, des réformes réglementaires peuvent modifier les possibilités. Par exemple, la réforme de l'UE pour les batteries de seconde vie ainsi que la mise en place d'un passeport européen des batteries de VE visent à ouvrir l'information disponible dans le pack batterie afin de simplifier la mise en place de leur réutilisation [210].

Le processus d'adaptation d'un pack batterie à une seconde vie implique des coûts de reconditionnement, pour les tests et concernant la main-d'œuvre. Cready et al. détaillent ces coûts sur le processus de remise en état des modules de batteries pour une seconde vie [211]. Ceux-ci sont liés au rachat des packs, aux processus de tests et aux équipements associés ainsi qu'au coût du travail (Figure 2.12). La valeur estimée de ces coûts est d'environ 150 \$/kWh. Celle-ci est dans l'intervalle de la valeur estimée à l'horizon 2025 qui est entre 100 et 200 \$/kWh . Casals et al. [207] estiment que le processus de reconfiguration pour la remise en forme est responsable d'une augmentation de 40% à 70% du temps de travail par rapport à une réutilisation directe des éléments. Par ailleurs, la stratégie de cette remise en circulation a également un impact important sur le prix final. Casals et al. estiment le coût par kWh des batteries issues de VE dans deux cas : pour une réutilisation directe sans modification du pack ou après une reconstruction de pack. Ils concluent que la réutilisation directe est nettement moins chère, pouvant atteindre une réduction par deux des coûts des batteries de seconde vie. Or le coût de remise en circulation est un enjeu important à déterminer afin de rendre une seconde vie possible pour un grand nombre d'applications.

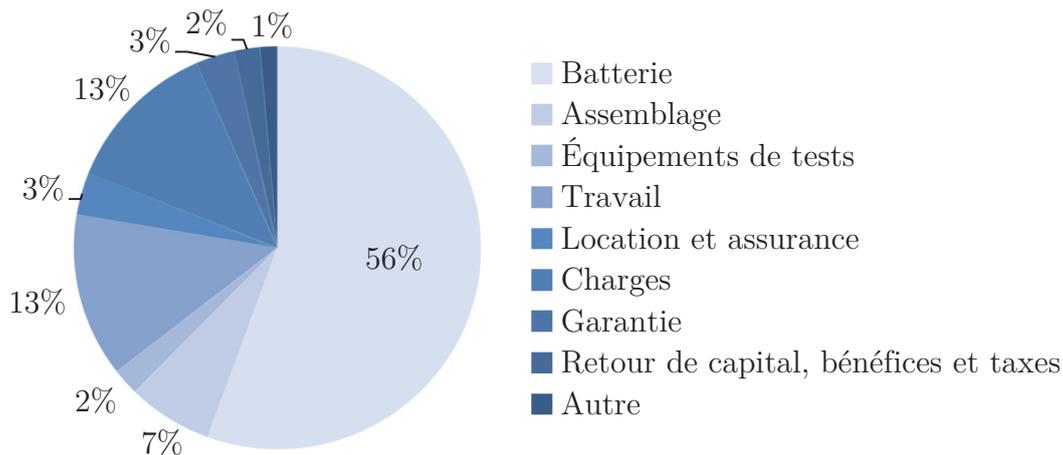


Figure 2.12 : Analyse du coût de remise en état des batteries de véhicules électriques pour une réutilisation en seconde vie. Reproduit à partir de [211].

Le coût de remise en circulation des batteries issues des véhicules électriques pour une seconde vie est une question encore soumise à discussion dans la littérature. Par ailleurs, le prix à ne pas dépasser pour des batteries de seconde vie permettant leur adoption sur le marché est une autre question soumise à discussion. Les deux questions sont indépendantes car la première estime le coût de remise en forme dans différents cas alors que la seconde cherche à connaître l'acceptabilité du coût pour le marché pour une application visée. Les possibilités de réutilisation en seconde vie sont liées aux applications avec un coût acceptable pour le marché [212]. Selon Haram et al., les estimations du coût de revente pour une seconde vie sont trop optimistes dans certaines études : 44 \$/kWh incluant un coût de remise en état de 20 \$/kWh [213] ; Rallo et al. estiment un coût de

remise en forme par kilowattheure de 32 €, 60 € ou 76 € pour une réutilisation du pack, des modules ou des cellules [214]. L'intérêt économique de certaines applications en seconde vie n'est pertinent que dans le cas où le coût de réemploi est très faible. Le coût d'achat des batteries de seconde vie pour rendre ces applications viables doit être inférieur au coût de remise en état évalué. Pour Casals et al., le cas de stockage stationnaire résidentiel n'est intéressant que si l'achat de la batterie de seconde vie se fait à moins de 38.3 €/kWh [215]. Cette valeur est cohérente avec Kelleher [213] d'après Haram et al. [212]. Or cette valeur semble bien inférieure aux coûts estimés pour la remise en forme des éléments de stockage d'énergie entre la première et la seconde vie.

2.2.4 Conclusion concernant les enjeux

Les auteurs ont des méthodes d'estimations donnant des résultats similaires pour l'estimation du coût de remise en état pour une seconde vie. Cependant, la variation des résultats entre les études reste importante. Le prix de vente des batteries de seconde vie varie de 44 à 300 \$/kWh d'après les travaux de recherche présents dans la littérature. Il est largement admis dans la plupart des études que le prix diminuera à moins de 100 \$/kWh dans les années à venir. [212]. Malgré des résultats avec des amplitudes variables, les études comparant différents scénarios de réutilisation par rapport à une non-réutilisation concordent néanmoins sur l'intérêt d'une réutilisation en seconde vie.

Dans cette première partie, il est montré que l'enjeu de réutiliser les batteries issues de véhicules électriques est possible du fait de l'arrivée prochaine d'un grand nombre d'éléments en fin de première vie. Les volumes disponibles dans les prochaines années sont directement liés à l'évolution du marché des véhicules électriques. L'existence de nombreuses applications de seconde vie est démontrée, notamment dans les applications stationnaires. Le volume de ce marché est cependant nettement plus faible que celui des batteries pour véhicules électriques. La disponibilité de ces éléments pour un reconditionnement et une réutilisation en seconde vie est une opportunité pour diminuer l'impact environnemental des packs batteries, ainsi que de l'ensemble de la filière du véhicule électrique. D'un point de vue économique, la seconde vie permet de repousser les coûts de recyclage ainsi que de mutualiser ce coût sur plusieurs utilisations. Le coût de remise en circulation des batteries doit cependant rester inférieur au coût des batteries neuves afin qu'elles restent compétitives sur le marché.

Cependant, des aléas sont susceptibles de remettre en cause la faisabilité d'une réutilisation en seconde vie. Ces aléas peuvent être soit directement liés aux cellules lithium-ion (diminution de l'état de santé en capacité ou en résistance), soit liés à leur environnement d'utilisation (assemblage, disparité des usages, de température, ...). Répertorier les différents aléas, leur implication et les moyens de détection est nécessaire avant de discuter des risques pouvant remettre en cause une réutilisation en seconde vie.

2.3 Les aléas pouvant affecter la seconde vie des batteries

La compréhension des aléas est nécessaire pour estimer les impacts possibles. Les aléas pouvant affecter les batteries de première vie sont issus de l'environnement extérieur pouvant être lié aux conditions de fonctionnement ou à un incident (par exemple, à la suite d'un incident de la circulation). Des aléas internes à la batterie sont envisageables en raison des différents phénomènes de vieillissement réduisant la capacité des batteries, limitant la puissance disponible ou pouvant compromettre la sécurité de fonctionnement.

2.3.1 Aléas externes

2.3.1.1 *Hétérogénéités des cellules*

Des disparités existent dès la fabrication des cellules. La disparité des caractéristiques des cellules lithium-ion constituant un pack batterie est constatée par différents auteurs. Paul et al. ont effectué un test de vieillissement avec 96 cellules en série [216]. À l'état neuf, la disparité des cellules suit une distribution suivant une loi normale, que ce soit pour la capacité ou la résistance [216]. Campestrini et al. ont mesuré la même répartition [217]. Baumhöfer et al. ont observé les disparités de caractéristiques de cellules lithium-ion fer phosphate (LFP) à l'état neuf et après le vieillissement [218]. Les auteurs ont montré qu'une disparité de caractéristiques existe dès la fabrication. An et al. ont également observé une disparité de capacité de plus de 5473 cellules quasi linéaire par rapport à leur masse [219]. La disparité de vieillissement augmente à la fin de l'utilisation en première vie. Dans des conditions d'essais identiques, la cellule la plus endommagée après les essais de vieillissement a une capacité restante 25% plus faible que la moins affectée [219]. De plus, d'après Baumhöfer et al., toutes les cellules testées subissent une accélération du vieillissement à partir de 80% ~ 85% d'état de santé [218].

Le format de la cellule (cylindrique, prismatique ou poche) peut influencer le vieillissement de la cellule. Par exemple, la cellule poche a une aire de contact avec l'extérieur plus grande que la cellule cylindrique. Le cœur d'une cellule cylindrique peut être plus sensible aux contraintes mécaniques internes. Rubino et al. montrent un vieillissement plus rapide pour une cellule prismatique par rapport à une cellule cylindrique pour des électrodes identiques [220].

Les disparités de vieillissement des cellules lithium-ion est à considérer, car dans une configuration de pack ou module avec un montage des éléments en série, l'élément le plus faible est limitant.

2.3.1.2 *Hétérogénéités apportées par l'assemblage électrique*

Le montage en série peut introduire un vieillissement spécifique. Au niveau d'un pack batterie, Lih et al. ont observé des disparités des caractéristiques des cellules dans 8 packs LFP 16S-1P avec des conditions d'utilisation différentes [221]. Certains packs ont subi un vieillissement plutôt homogène alors que deux ont eu des cellules avec une dispersion de caractéristiques importantes. L'usage du véhicule électrique est différent pour chaque

utilisateur et donc cela a impacté les contraintes sur le pack batterie. Associé aux hétérogénéités des éléments, il conduit à des disparités d'hétérogénéités entre les packs. De manière similaire, Campestrini et al. montrent un vieillissement différent entre une cellule seule et des cellules dans un assemblage en série [217]. La disparité de l'état de santé des cellules implique une limitation du fonctionnement d'un module ou d'un pack constitué de cellules en série par l'élément le plus faible [216]. Les caractéristiques des cellules dans le montage électrique influent donc directement sur son exploitation, et ainsi sur les possibilités de réutilisation.

La méthode de connexion électrique entre les cellules dans le montage d'un module ou d'un pack entraîne des caractéristiques électriques différentes. La résistance de contact électrique de la connectique engendre des pertes importantes dans les assemblages de batteries lithium-ion. Brand et al. montrent les différentes caractéristiques possibles dans le cas d'un contact électrique par soudage. Plusieurs techniques sont comparées : soudage par résistance, soudage laser ou soudage ultrasonore [222]. De manière plus générales, le contact électrique est dépendant de l'état de surface, de la pression de contact, du type de joint et des matériaux [223].

2.3.1.3 *Hétérogénéités apportées par l'assemblage mécanique*

L'assemblage électrique a aussi son rôle lors de l'exploitation de la batterie, l'assemblage mécanique des éléments n'est pas à négliger. L'assemblage des cellules en module et pack se fait par l'intermédiaire d'éléments de montage mécanique pour assurer le maintien de l'ensemble des cellules. Le montage mécanique peut permettre d'assurer une pression mécanique nécessaire au bon fonctionnement du montage [112]. Une batterie soumise à une pression externe peut avoir une meilleure durée de vie [224]. Par contre, une pression trop élevée peut impliquer une diminution de la durée de vie de la batterie [225,226]. Bach et al. ont observé l'impact d'un maintien mécanique par serrage sur une cellule cylindrique [82]. La formation de dépôt de lithium métallique sur l'électrode négative apparaît dans les zones soumises à une pression mécanique plus importante. La formation de gaz apparaissant au cours du vieillissement peut engendrer une augmentation de la pression dans l'assemblage, participant aussi à la dégradation du fonctionnement.

La position des cellules au sein du pack batterie influence elle aussi sur la répartition des températures dans l'assemblage [227]. La disposition des éléments dans un module ou pack ainsi que la méthode de refroidissement peuvent induire un gradient de température. Des choix de conception de l'assemblage des éléments et de leur orientation peuvent participer à l'apparition d'hétérogénéités de températures entre les cellules et à l'intérieur des cellules [228–230]. La connectique électrique entre les éléments peut aussi jouer un rôle dans le transfert thermique entre eux [229]. Le gradient de température dans l'assemblage ainsi que la variation de température moyenne au cours du temps influencent l'hétérogénéité de vieillissement des éléments dans des proportions plus ou moins importantes. Une température de vieillissement élevée est une cause majeure de

vieillessement pour les batteries lithium-ion [231]. D'après Werner et al., le gradient de température influence notamment l'évolution de la résistance [232]. Il semble en particulier affecter la capacité et la résistance de polarisation. Une variation importante de la température au cours du temps a un impact sur la capacité et l'impédance [232]. Le changement de température semble avoir plus d'impact sur le vieillissement qu'un gradient de température constant au cours du temps [233].

Des disparités entre les packs batteries issus des véhicules électriques sont donc attendues et ont été énumérées. Une disparité issue des usages est également observée.

2.3.1.4 *Hétérogénéités des applications et des usages*

Les batteries de véhicules électriques avec des usages différents auront des capacités, des impédances et des états de santé en fin de première vie variables [234]. À ce jour, la littérature considère que la fin de vie pour une batterie de véhicule électrique se situe entre 70% ou 80% de sa capacité initiale. Une disparité dans l'état de santé en fin de première vie est donc naturellement attendue entre les batteries de véhicules [235].

Le type d'application entraîne une grande variabilité sur les contraintes d'utilisation d'un pack batterie. Pour un véhicule électrique à batterie la capacité de cette dernière est importante permettant une circulation de plusieurs heures. Le régime de courant moyen de charge ou décharge sont alors relativement faibles. Des crêtes de courants sont néanmoins possibles au cours de l'utilisation dans les phases d'accélération ou de freinage régénératif. Les véhicules hybrides nécessitent une capacité de batterie plus faible, mais subissent des régimes de courant moyen plus élevés.

Les principaux facteurs externes issus de l'utilisation sur le vieillissement (l'état de santé) sont le régime de courant, la température des cellules (dépendant de la température extérieure et de l'utilisation), la profondeur de décharge et l'état de charge [234]. Le profil d'usage de chaque véhicule peut entraîner des mécanismes de vieillissements différents.

Enfin, les accidents potentiels de véhicules entraînent des situations pouvant placer la batterie dans des situations critiques : une déformation du pack et des modules/cellules présents à l'intérieur ou un percement des éléments [236]. Cette déformation mécanique peut engendrer un défaut électrique par l'apparition d'un court-circuit interne ou externe.

Par ailleurs, un défaut de BMS peut entraîner une surcharge des éléments. Le BMS doit assurer et prévenir les risques de sécurité issus de ces conditions pouvant conduire à l'apparition d'un emballement thermique et donc à la génération de fumée, de flammes ou d'explosion.

De nombreux paramètres liés à la conception et à la fabrication des cellules, la conception et la fabrication des assemblages en modules ou pack influencent le vieillissement en première vie et l'apparition d'aléas internes.

2.3.2 Aléas internes

2.3.2.1 Généralités sur le vieillissement pour les accumulateurs lithium-ion

L'énergie et la puissance disponibles des cellules lithium-ion dépendent des choix des matériaux et de la conception de la cellule, c'est à dire les couples électrochimiques des électrodes, le séparateur et l'électrolyte pour le transport de charges ioniques, la proportion des matériaux, le choix de la méthode d'assemblage. Un collecteur de courant plus épais permet de minimiser les effets résistifs, mais diminue la capacité massique de la cellule en réduisant la quantité de matière active. De la même façon, augmenter l'épaisseur de matière active de l'électrode permet d'augmenter l'énergie massique mais aussi l'impédance de la cellule limitant ainsi sa puissance et augmentant la dissipation thermique. Enfin, le choix du matériau actif de l'électrode impose l'énergie et la capacité spécifique de l'électrode et de la cellule [112].

Les cellules lithium-ion sont sujettes à un vieillissement au cours du stockage et de l'utilisation. Ce vieillissement est perceptible par l'utilisateur au cours du temps, notamment par la diminution de l'autonomie du système. Cette perte d'autonomie est directement liée à la perte de capacité de la batterie, conséquence des réactions parasites apparaissant dans l'élément électrochimique. D'autres paramètres sont sujets à une évolution avec le vieillissement comme l'augmentation de l'impédance des cellules. Celle-ci entraîne une diminution de la puissance disponible ainsi qu'une augmentation des pertes par effet Joule. Le vieillissement d'un accumulateur électrochimique apparaît dès la fabrication de l'élément jusqu'à sa mort ou sa destruction, que celui-ci soit au repos ou en cours d'utilisation. Le vieillissement calendaire désigne un vieillissement de l'élément sans courant transitant par l'élément. Un vieillissement en cyclage fait référence à un vieillissement lié à l'utilisation avec un courant transitant par l'élément. Un vieillissement mixte est un vieillissement alternant des phases de repos et d'utilisation. Ce dernier correspond à la plupart des applications réelles. Les études expérimentales se concentrent majoritairement sur les deux premiers vieillissements afin de différencier les vieillissements et leurs conditions d'apparitions. Redondo et al. [237] montrent une forte non-linéarité de la combinaison du vieillissement en cyclage et en calendaire et proposent un modèle de vieillissement combiné reposant sur la formulation d'une vitesse de réaction en deux étapes. La première permet l'identification d'une loi d'Eyring pour le vieillissement calendaire. La deuxième étape exploite les résultats expérimentaux du vieillissement en cyclage pour les combiner au modèle de vieillissement calendaire identifié précédemment. Un modèle combiné est alors obtenu.

L'évolution des phénomènes électrochimiques dans la cellule est un aléa à contrôler au cours du vieillissement de la cellule. Il faut vérifier que l'enjeu de réutilisation en seconde vie n'est pas remis en cause en fonction de cette évolution. Les mécanismes de vieillissement sont liés aux phénomènes électrochimiques affectant les matériaux des cellules lithium-ion. Ils peuvent être regroupés grâce aux modes de vieillissement qui classifient les vieillissements en fonction de leurs influences.

2.3.2.2 Mécanismes de vieillissement

Birkl et al. proposent une synthèse des phénomènes de vieillissement pouvant apparaître au sein des cellules lithium-ion [49]. La Figure 2.13 issue de cette synthèse propose une représentation des différents phénomènes pouvant apparaître. Ces mécanismes sont nombreux et susceptibles d'affecter les différents composants dans la cellule. Ce paragraphe propose de référencer les mécanismes de vieillissement pouvant intervenir au sein de la cellule.

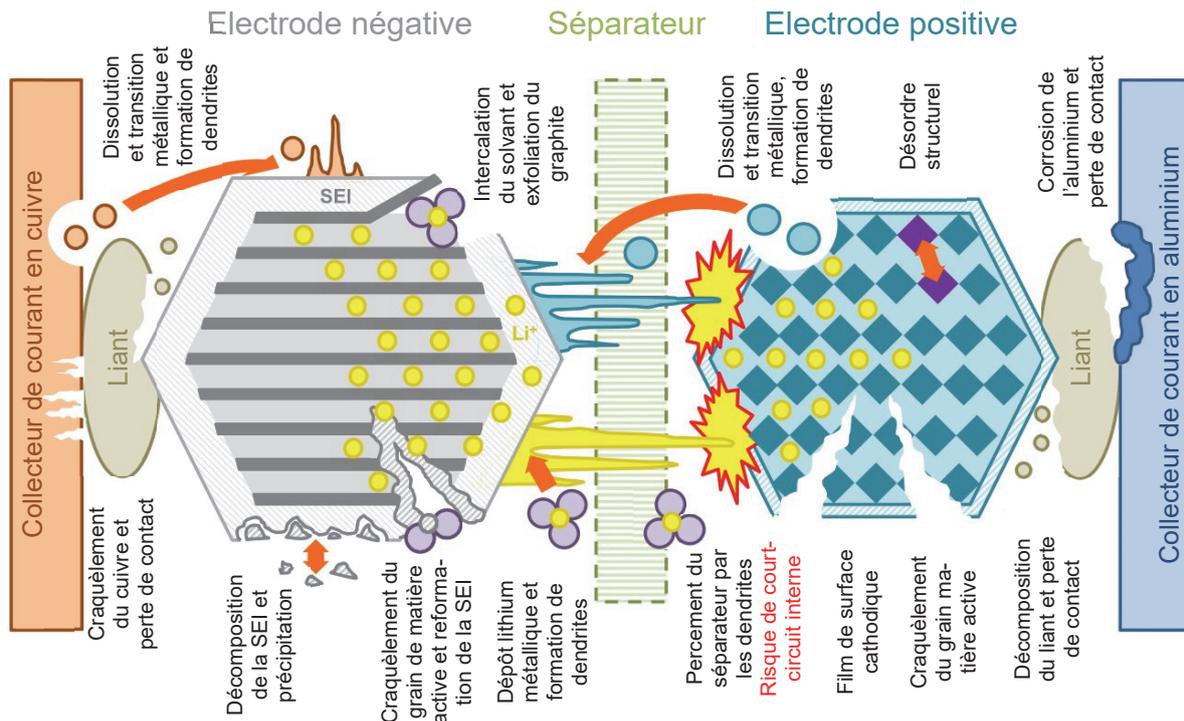


Figure 2.13 : Figure résumant les mécanismes de dégradations dans une cellule lithium-ion. Figure traduite et modifiée d'après Birkl et al. [49].

De manière générale, les vieillissements pouvant apparaître dans les cellules lithium-ion représentés sur la Figure 2.13 sont les suivants :

- Le lithium servant de porteur ionique peut être réduit par des composés d'électrolyte conduisant à la formation d'une passivation de la surface des électrodes (SEI) ou à se déposer sous forme métallique en surface des électrodes. La couche de passivation (SEI) permet de protéger l'électrode de l'électrolyte mais augmente la résistance de transfert de charge. Elle peut se dégrader par fissuration ou décomposition. Quant au lithium métallique déposé en surface, il peut en partie s'isoler électriquement et devenir définitivement inexploitable.
- Les matériaux d'électrodes sont susceptibles d'être affectés par des phénomènes de vieillissement spécifiques :

- Il est possible que le métal de l'électrode positive se dissolve et se dépose sur l'électrode négative ou le séparateur. L'électrode positive peut subir des changements structuraux ; une fissuration de la matière active ou une perte de contact électrique entre les grains de matière et le collecteur de courant due à une dégradation du liant. La dissolution des métaux des matériaux d'électrodes est susceptible de former des dépôts métalliques en surface. Enfin, une couche de passivation très résistive peut se former.
- L'électrode négative peut subir l'intercalation de solvant et l'exfoliation du graphite ; la fissuration de la matière active ou la passivation de sa surface en contact avec l'électrolyte.
- Les collecteurs de courant permettant la connexion électrique entre la matière active et la connectique de la cellule peuvent être corrodés ou fissurés. La qualité du contact électrique est alors réduite. La dissolution des métaux des collecteurs peut participer à la formation de dépôt métallique en surface des électrodes.
- Le liant polymère permettant la cohésion de la matière active et le contact avec le collecteur de courant peut être dégradé conduisant à un décollement et à une perte de contact électrique.
- Une détérioration de l'additif (carbone) permettant la circulation des électrons entre le collecteur de courant et les particules de matières actives peut entraîner une limitation ou un blocage du passage du courant dans l'électrode.
- Le séparateur est susceptible de subir des dépôts en surface, un bouchage des pores ou un percement par la formation de dendrites.

Les mécanismes de dégradations sont nombreux et dépendants de la conception (format, dimension, chimie des électrodes...), de l'utilisation (temps d'utilisation et de repos, courant de charge et de décharge, profondeur de décharge...) ou de l'environnement (température ambiante). Il n'est pas possible de diagnostiquer l'évolution de chacun de ces vieillissements pendant la vie d'une cellule à partir de simples mesures électriques au cours de l'utilisation ou de repos. Il est donc nécessaire de regrouper ces phénomènes de vieillissement par groupe d'effets similaires à l'aide des modes de vieillissement.

2.3.2.3 Modes de vieillissement

Le concept de mode de vieillissement permet de mettre en avant l'impact des mécanismes de vieillissement. Ainsi, 3 modes de vieillissements principaux sont communément répertoriés dans la littérature [49,50,238,239] :

- La perte de lithium cyclable (LLI, « Loss of Lithium Inventory ») correspond à une diminution de la quantité de lithium pouvant participer à l'opération d'oxydoréduction et ainsi au transfert de charges dans la cellule. La LLI est en lien direct avec la diminution de la capacité de la batterie.
- La perte de matière active aux électrodes (LAM, « Loss of Active Material »), correspond à une diminution de la quantité de la matière active participant à l'opération d'oxydoréduction. L'intercalation ou la désintercalation des ions lithium dans certains grains de matières est rendue impossible dans les cas de perte de conductivités électrique ou ionique ou si la matière active est complètement lithiée ou délithiée.
 - o La perte de matière active à l'électrode positive (LAM_{PE}, « Loss of Active Material at the Positive Electrode ») correspond à la diminution affectant l'électrode positive.
 - o La Perte de matière active à l'électrode négative (LAM_{NE}, « Loss of Active Material at the Negative Electrode ») correspond à la diminution affectant l'électrode négative.

La perte de conductivité (CL, « Conductivity Loss») est un mode parfois utilisé dans la littérature pour prendre en compte la dégradation de la conductivité de l'électrolyte ou des matériaux des électrodes [240]. L'endommagement du collecteur de courant, la dégradation du liant ou des composés de l'électrolyte participent à l'augmentation de la résistance. Ils sont à l'origine de la diminution des conductivités ionique ou électronique [241]. Ce mode de vieillissement engendre une augmentation de l'impédance de la cellule impliquant une diminution de la puissance disponible.

La Figure 2.14 propose une synthèse des mécanismes de vieillissement pouvant apparaître dans les cellules lithium-ion. Ceux-ci sont regroupés par mode de vieillissement. Les causes et les conséquences découlant des mécanismes de vieillissement sont représentées.

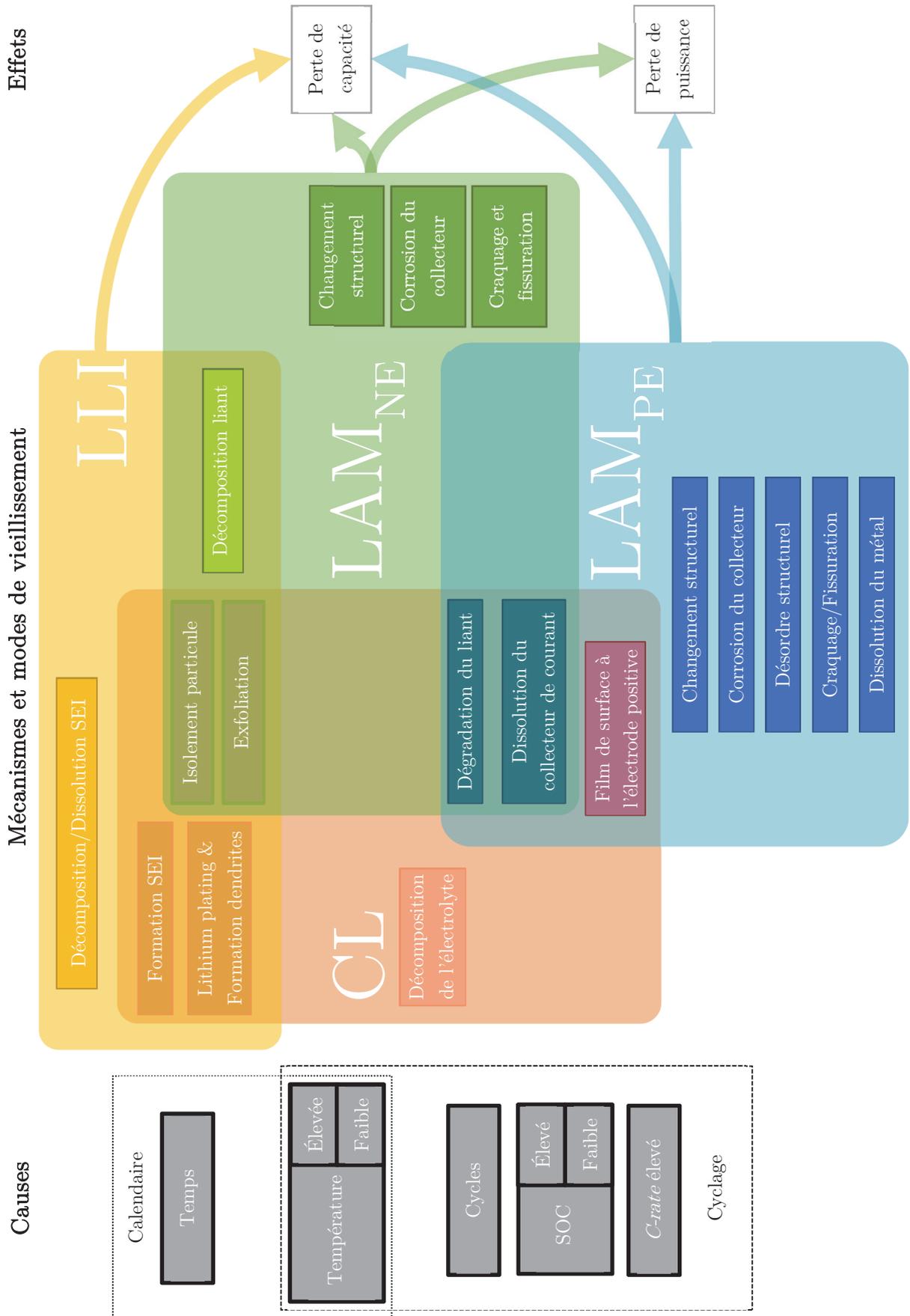


Figure 2.14 : Graphique des facteurs d'accélération des mécanismes de vieillissement (regroupés en modes de vieillissement) et de leurs conséquences.

2.3.2.4 Impact sur les performances de la cellule lithium-ion

2.3.2.4.1 Diminution de la capacité et de l'état de santé SoH_Q

La diminution de la capacité d'un système de stockage électrochimique peut se définir comme la réduction de la capacité maximale qu'il est possible de décharger au cours du temps. Nous parlerons alors d'une diminution de l'état de santé SoH_Q. La perte de capacité a une influence directe sur la diminution de l'énergie embarquée dans la cellule électrochimique. Spotnitz décrit dès 2003 les évolutions observées de l'état de santé d'une cellule lithium-ion dans le cas d'un vieillissement calendaire ou d'un vieillissement en cyclage comme représenté sur la Figure 2.15 [242].

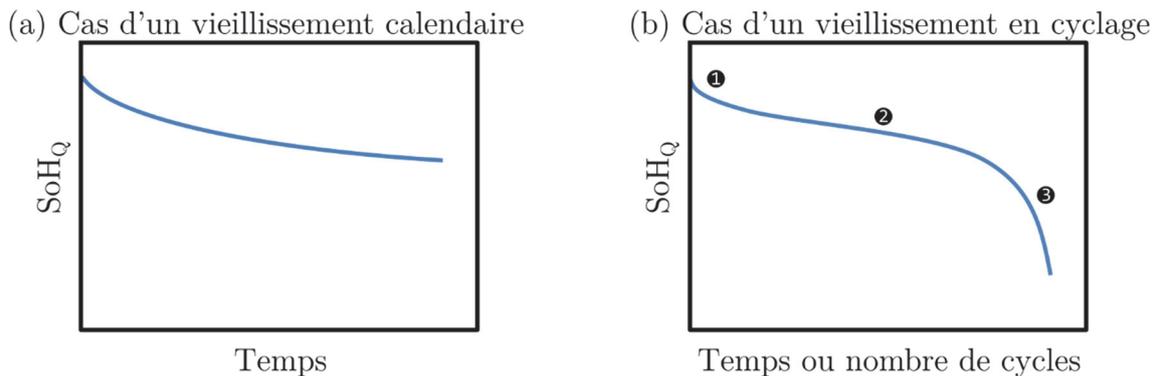


Figure 2.15 : Formes caractéristiques de la diminution de l'état de santé d'une cellule de batterie pour (a) un vieillissement calendaire et (b) pour un vieillissement en cyclage. Figures issues de [242].

Les modes de vieillissement ont un impact spécifique sur la perte de la capacité de la cellule au cours du temps. Ils sont considérés dans la littérature pour expliquer les différentes dynamiques de vieillissement des cellules lithium-ion.

La formation de la SEI est un phénomène couramment considéré. Dans le cas du vieillissement calendaire, la forme usuellement observée et présentée sur la Figure 2.15 (a) est une décroissance de l'état de santé SoH_Q avec un ralentissement continu au cours du temps. Ce vieillissement est associé à une consommation du lithium cyclable (LLI) [243]. Ce phénomène est souvent modélisé de façon empirique par une évolution du SoH en racine carrée du temps [12]. C'est le cas lors du vieillissement calendaire de cellule LFP comme révélé par de nombreux auteurs [63,109,244,245]. Cette forme de vieillissement est aussi observée pour d'autres chimies : LMO [246], LCO [247], NMC [248–250] ou pour le mélange NMC-LMO [251]. Une évolution suivant une fonction $t^{\frac{3}{4}}$ [252] ou exponentielle [253,254] peut également être proposées dans la littérature. Quelques auteurs proposent également une évolution selon la loi d'Eyring [237,255].

Certains auteurs considèrent que le vieillissement en utilisation peut être considéré comme une composition d'un vieillissement calendaire et en cyclage [65]. Néanmoins, Redondo et al. montrent qu'en cas de vieillissement alternant vieillissement calendaire et en cyclage, la combinaison des vieillissements est fortement non linéaire [237].

Dans le cas d'un vieillissement en cyclage, le profil du vieillissement en fonction du temps ou du nombre de cycles est très variable selon les chimies étudiées et les conditions expérimentales choisies. De manière générale, il peut s'approcher de la Figure 2.15 (b). Le vieillissement sur les segments ❶ et ❷ est souvent considéré par la littérature comme étant dû à la consommation de lithium cyclable [112]. Les causes principales relevées révélées sont :

- La formation des premières couches de SEI entraîne un vieillissement rapide représenté par le tracé (❶). Elle est la cause privilégiée dans l'explication du vieillissement des cellules lithium-ion au cours du cyclage, notamment pour le vieillissement en première vie. De la même façon que pour le vieillissement calendaire, la formation de la SEI est la cause principale du vieillissement impliquant une diminution de l'état de santé en capacité.
- Un vieillissement plus lent prend la suite (❷) dû à la croissance continue de la SEI et au vieillissement de l'électrolyte. La dégradation des matériaux de l'électrode positive peut participer à ce vieillissement. La fissuration et la fragmentation de la SEI entraînent la formation d'une nouvelle couche parcellaire de SEI poursuivant la consommation de lithium cyclable.
- Une accélération du vieillissement apparaît ensuite (❸). Elle est attribuée dans la littérature à la dégradation des contacts électriques (entre le collecteur de courant et la matière active) ou ionique (assèchement de l'électrolyte) des matériaux constituant les électrodes positives ou négatives. Les causes de la perte de matière active aux électrodes (LAM_{PE} et LAM_{NE}) sont : la dégradation mécanique de l'ensemble, les changements volumiques des électrodes ou l'isolation électrique de parties d'électrode. L'apparition de dépôt de lithium métallique est aussi observée dans des états de vieillissement avancés. L'accélération soudaine de la perte de capacité après un cyclage prolongé est observée par plusieurs auteurs de la littérature pour différentes chimies : NCA, LFP [118], NMC [97,256] ou le mélange LMO-NMC [257]. Ces différentes cellules comportent toutes une électrode négative en graphite. Schuster indiquait en 2015 que l'étude de l'accélération de la perte de capacité n'était que peu étudiée et proposait de vérifier l'impact de l'électrode négative sur l'accélération de la diminution de l'état de santé [97].

L'accélération du vieillissement intervient pour plusieurs auteurs étudiant le vieillissement de cellules LFP [82,118,258,259]. Ceux-ci observent une accélération de la perte de capacité des cellules à partir d'un état de santé SOH_Q de 80% environ. Schuster et al. [97] observent que la morphologie de l'électrode positive n'est que peu modifiée contrai-

rement à l'électrode négative. Les auteurs estiment que l'accélération de la perte de capacité est facilitée par des conditions d'usage tels que : des régimes élevés, des changements de tension élevée et des températures basses.

Birkel et al. proposent de considérer la capacité d'une cellule comme étant limitée par le mode de dégradation le plus avancé. Plusieurs scénarios sont proposés montrant l'impact d'une perte de lithium cyclable (LLI) pure (par exemple la formation de la SEI) ou d'une perte de matière active aux électrodes : positive (LAM_{PE}) ou négative (LAM_{NE}) [49]. En considérant les différents modes de vieillissement, le changement de vitesse de diminution de l'état de santé SoH_Q d'une cellule peut s'expliquer par une évolution des modes de vieillissement à des rythmes différents. Cette hypothèse proposée par Dubarry et al. résulte de la limitation de la capacité de la cellule par le mode de vieillissement le plus limitant [50]. La Figure 2.16 synthétise ces considérations avec deux modes de vieillissement en rappelant les estimations de fin de première vie et de fin de seconde vie.

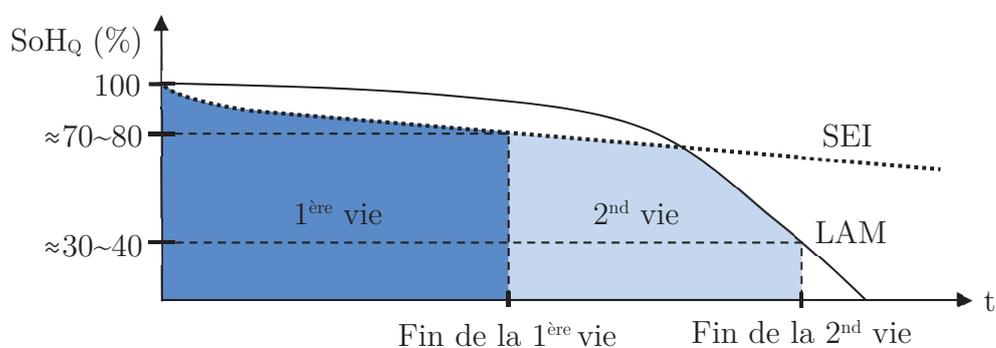


Figure 2.16 : Schéma de l'évolution de l'état de santé de la capacité (SoH_Q) de la cellule en première et seconde vie (surfaces bleues) et des vieillissements SEI et LAM impactant la capacité au cours du temps/de l'utilisation.

Anseán et al. concluent leurs travaux par le constat que le vieillissement de l'électrode positive LFP est négligeable [113]. L'étude compare deux vieillissements de cellules LFP avec une décharge continue et une décharge représentative d'un véhicule électrique. Dans le deuxième cas, l'étude montre un vieillissement de l'électrode négative ainsi que l'accélération de la perte de capacité de la cellule après 700 cycles. La cellule en charge rapide et décharge à courant constant n'est pas affectée par ce phénomène. Ils suggèrent que le vieillissement de l'électrode négative entraîne une impossibilité d'insertion du lithium conduisant à la formation de dépôt de lithium métallique à sa surface. Ce dépôt accélère la consommation du lithium cyclable par des réactions parasites avec l'électrolyte, et donc accroît la perte de capacité de la cellule.

L'aléa de l'accélération soudaine de la diminution de la capacité est donc à contrôler. Si celui-ci apparaît trop tôt, trop rapidement ou de manière soudaine ; la réutilisation en seconde vie sera à éviter. L'enjeu de la réutilisation en seconde vie sera alors remis en cause.

2.3.2.4.2 Evolution de l'impédance et de l'état de santé SoH_R

Le vieillissement de la cellule lithium-ion entraîne une augmentation de l'impédance des cellules au cours du vieillissement. Cette augmentation influence la puissance disponible pour l'utilisation. De plus, au cours de l'utilisation, une impédance plus grande entraîne une plus forte variation de tension pour un même besoin en courant. Les limites minimale et maximale de tension de la cellule sont atteintes plus rapidement avec une impédance élevée, notamment pour un état de charge faible ou élevé.

Pastor-Fernandez et al. [240] proposent d'associer les différents modes de vieillissements et leur influence sur l'évolution de l'impédance de cellules lithium-ion. Iurilli propose une méthode similaire [260]. L'identification des différents phénomènes électriques et physicochimiques est présentée grâce à la Figure 2.17 avec :

- La diffusion des ions dans l'électrode (④) à basse fréquence (inférieur à 10^0 Hz) impliquant le transport des particules chargées ou non-chargées permettant d'équilibrer les différences de concentration produites par la variation du potentiel électrochimique. Elle peut être représentée par une impédance de Warburg sur le schéma électrique équivalent.
- Le transfert de charge à l'interface électrode/électrolyte et la prise en compte des couches de passivation de surface (② et ③) compris entre 10^0 Hz et 10^3 Hz. Il n'est pas toujours possible de distinguer ces deux phénomènes du fait de fréquences caractéristiques proches. Ils sont parfois représentés par un seul circuit R-CPE parallèle ou un ou plusieurs circuits R-C parallèle. Ces deux phénomènes correspondent à un phénomène d'interface entre l'électrode et l'électrolyte :
 - Le phénomène de transfert de charge (③) représente la réaction électrochimique d'intercalation et de désintercalation du lithium. L'accumulation de charges de signes différents à l'interface électrode/électrolyte sur une courte distance crée un effet de capacité appelé double couche. La capacité de double couche est proportionnelle aux degrés de porosité et de tortuosité de l'électrode [240]. Le phénomène se modélise par un ou plusieurs circuits R-C parallèle ou un circuit R-CPE parallèle représentant respectivement la résistance de transfert de charge R_{ct} et la capacité de double couche C_{dl} .
 - La formation de la SEI (②) entraîne un comportement électrochimique complexe participant à l'augmentation de l'impédance. Il se modélise de façon similaire au phénomène de transfert de charge d'où l'utilisation d'un modèle équivalent R-CPE parallèle [261]. La taille du cercle augmente avec la formation de la SEI au cours du vieillissement.

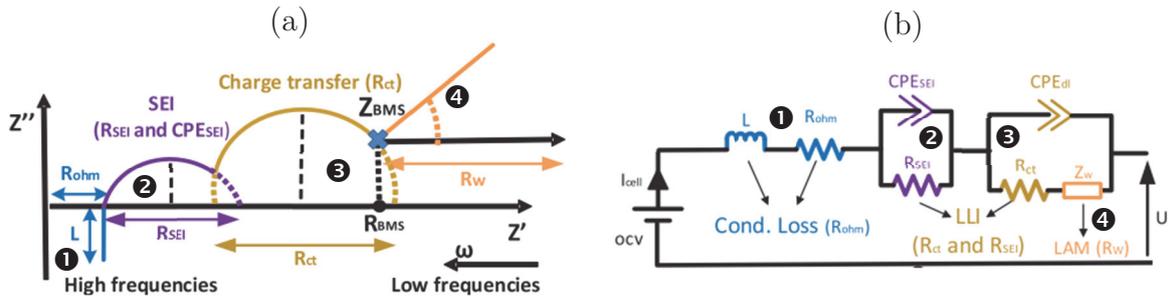


Figure 2.17 : Relation entre (a) les mesures issues de l'impédancemétrie représentée par un diagramme de Nyquist et (b) les paramètres d'un circuit équivalent (Randles modifié) pour les différents modes de vieillissement [240].

- La résistance ohmique (❶) représente la somme des résistances des composants de la cellule : électrode, électrolyte et collecteur de courant [241]. La valeur de la résistance ohmique est égale à la partie réelle minimale de l'impédance Z . L'aspect inductif à haute fréquence (supérieur à 10^3 Hz) représenté par une inductance L est dû à la connectique de la cellule et aux enroulements des électrodes.

Les modes de vieillissement ont des influences différentes sur l'évolution des paramètres de l'impédance de la cellule :

- La perte de lithium cyclable (LLI) modifie la réponse à moyenne fréquence de l'impédance par la formation et l'épaississement de la SEI ainsi que par la limitation du transfert des charges.
 - o La formation de la SEI entraînant une augmentation du dépôt en surface de l'électrode négative augmente l'impédance à l'interface électrode/électrolyte. L'évolution de R_{SEI} représente cette évolution de la couche de passivation.
 - o L'augmentation de la résistance de transfert de charge R_{ct} représente un ralentissement des réactions électrochimiques permettant le processus d'intercalation et de désintercalation.
- La perte de matière active aux électrodes (LAM) est corrélée par Pastor-Fernandez et al. à l'évolution de la partie réelle de l'impédance de Warburg [240]. Elle serait engendrée par une différence de concentration entre les particules de matière active qui entraîne des transformations structurales des électrodes poreuses affectant la diffusion des ions dans l'électrode [54].

L'étude de l'évolution de la résistance au cours du vieillissement est grandement dépendante de la façon dont elle est mesurée. Cette mesure peut se faire à une fréquence de 1 kHz [112]. Elle peut également être effectuée par impulsion de courant [118]. Schuster et al. observent une corrélation entre l'accélération subite de la perte de capacité et

l'augmentation de l'impédance de la cellule [97]. L'évolution de la résistance mesurée par les auteurs au cours des vieillissements n'est pas forcément corrélée à la perte de capacité de la cellule, mais à l'évolution de tout ou partie de certains modes de vieillissement.

L'augmentation de l'impédance entraîne une limitation de la puissance disponible de la cellule. Une résistance trop élevée peut entraîner une limitation de puissance pour une utilisation de la batterie en seconde vie ou un échauffement trop important. L'aléa de l'augmentation de l'impédance est donc à prévenir pour pouvoir assurer le fonctionnement de la batterie de seconde vie pour des points de fonctionnement à puissance élevé.

2.3.2.4.3 *Défaut de sécurité*

Selon Wen et al. [262], les problèmes de sécurité des batteries lithium-ion sont principalement dus à la défaillance de composants (matières actives, électrolytes ou collecteur de courant) dans certaines conditions d'utilisations conduisant à une surcharge, à un emballement thermique, à la croissance de dendrites ou à un dégagement de gaz.

L'emballement thermique d'une cellule a pour origine une élévation de la température interne ou externe de la cellule, les deux phénomènes pouvant se combiner. L'élévation de la température interne est fortement liée à une utilisation abusive de la batterie. L'échauffement peut être provoqué par un courant élevé et/ou une résistance interne élevée et/ou une surcharge. L'emballement provoque la formation de gaz pour la plupart inflammables ainsi que des gaz toxiques tel que le monoxyde de carbone (CO) [263].

Le déclenchement de l'emballement thermique peut se décomposer en plusieurs étapes. En dessous de la température limite θ_1 , la cellule ne génère pas de chaleur hormis celle due à l'utilisation. Au-delà, l'emballement thermique se déclenche. Entre θ_1 et θ_2 , le taux d'évolution de la température évolue de façon quasi exponentielle. Au-delà de θ_2 , l'emballement thermique survient. La température maximale avant l'emballement thermique est dépendante de la chimie de l'électrode. Le Tableau 2.5 présente des valeurs de référence de température limite d'emballement thermique ainsi que les températures maximales relevées pendant l'emballement pour trois électrodes disponibles sur le marché [263]. Par ailleurs, les auteurs remarquent que l'emballement thermique est atteint plus rapidement sur des cellules de taille et d'énergie plus importantes [263].

L'emballement thermique est fortement dépendant de la stabilité de la chimie de l'électrode positive. Mac-Neil et al. comparent plusieurs matériaux actifs pour l'électrode positive à des températures élevées et leurs réactions avec l'électrolyte. Les auteurs concluent que les cellules LFP sont plus stables et donc plus intéressantes du point de vue de la sécurité que les autres chimies testées [264]. Cette conclusion est partagée par Golubkov et al. montrant une évolution plus faible de la température lors de l'emballement thermique [263]. Enfin, le dépôt de lithium métallique sur l'électrode est un facteur déterminant dans l'abaissement de la température d'apparition de l'emballement thermique, la valeur limite avant l'emballement thermique pouvant être réduite de moitié

[106,265,266]. Ce dépôt peut apparaître à cause d'une utilisation excessive (charge rapide) ou à cause du vieillissement. L'emballage thermique est aussi influencé par l'état de charge, la connexion électrique ou la disposition de l'élément dans le pack [267].

| | LCO/NMC | NMC | LFP |
|---------------------|--------------|--------------|--------------------|
| θ_1 (°C) | 149 ± 2 | 168 ± 1 | 195 ± 8 |
| θ_2 (°C) | 208 ± 2 | 223 ± 3 | $\approx \theta_1$ |
| θ_{max} (°C) | 853 ± 24 | 678 ± 13 | 404 ± 23 |

Tableau 2.5 : Valeurs de référence de température (°C) avant l'emballage thermique θ_1 , l'emballage thermique rapide θ_2 et la température maximale mesurée lors de l'emballage thermique. Valeurs issues de [263].

Le dégagement de gaz est issu de la dégradation des liquides organiques de l'électrolyte inflammable contenant un sel de lithium (LiPF_6) et un mélange de solvants organiques de type alkylcarbonate, tels que le carbonate d'éthylène (EC), le carbonate de diéthyle (DEC), le carbonate de diméthyle (DMC) et le carbonate d'éthylméthyle (EMC). Ces composés sont thermodynamiquement instables à partir d'un potentiel de 4 volts [262]. Cependant, le BMS doit avoir un rôle de protection et empêcher la surcharge de la cellule. La formation de gaz peut néanmoins se faire dans des conditions d'utilisations standard au cours du stockage, du cyclage ou pour des températures élevées. Une génération trop importante de gaz peut entraîner une surpression dans la cellule, contribuant à la dégradation des matériaux ou conduire à l'ouverture de l'événement de la cellule conduisant à son assèchement.

Ces problèmes de sécurité peuvent intervenir au même moment du fait de leur comportement combiné. Par exemple, un échauffement de la cellule va participer à la formation de gaz consommant l'électrolyte, réduisant la conductivité ionique, augmentant la résistance de la cellule et participant à son échauffement lors du passage du courant. Par ailleurs, l'apparition de dépôt métallique ou de dendrites sur les électrodes peut entraîner un court-circuit interne provoquant une surchauffe de l'élément.

Afin de réutiliser les batteries pour une seconde vie, la détection et le suivi des aléas est nécessaire afin d'établir un pronostic fiable permettant :

- d'assurer le fonctionnement en seconde vie sur la durée attendue,
- de permettre le fonctionnement en tout point de fonctionnement prévu du système,
- d'assurer un fonctionnement en sécurité.

La nécessité d'outils de diagnostic et pronostic est donc importante pour identifier les modes de vieillissement.

2.3.3 Méthodes de diagnostic des aléas

Le diagnostic des batteries lithium-ion permet d'estimer leur état de santé, l'évolution des paramètres électriques ainsi que l'évolution des phénomènes électrochimiques internes aux cellules. Le diagnostic peut se faire de manière intrusive ou non intrusive.

Les techniques intrusives (appelées essais post-mortem) nécessitent un démontage de la cellule, soit sa destruction. Elles permettent une étude en laboratoire sur les phénomènes électrochimiques qui sont intervenus dans la cellule après les essais de vieillissement. Elles permettent également la caractérisation sur des éléments neufs.

Les méthodes non intrusives peuvent être utilisées au cours du vieillissement des batteries, en laboratoire ou in situ, pour évaluer l'évolution du vieillissement au cours de l'utilisation. Les techniques intrusives recensées par Waldmann et al. [268] sont représentées à la Figure 2.18 mais ne seront pas discutées dans ce chapitre.

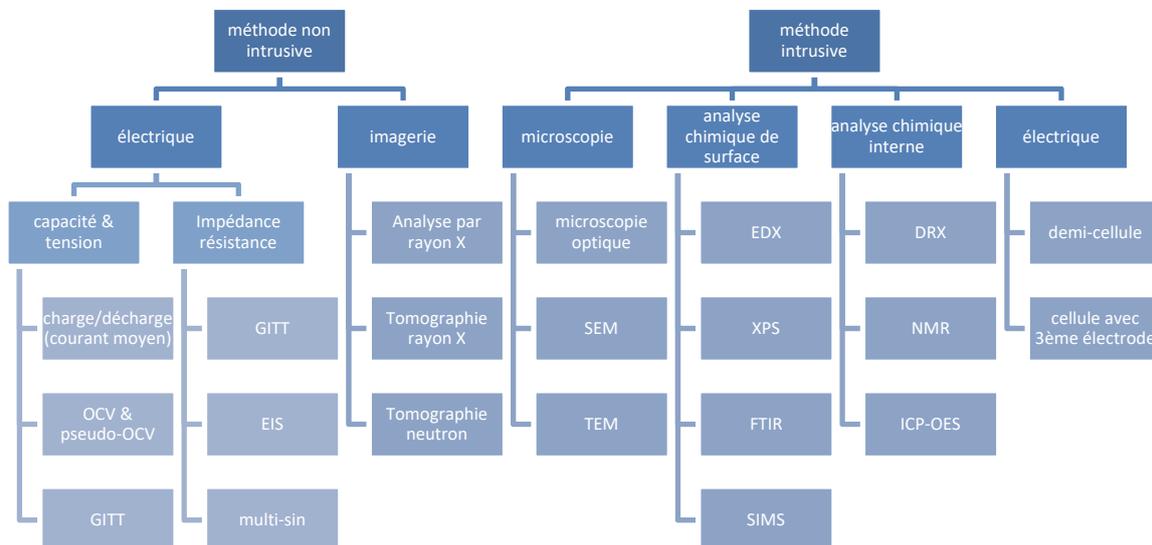


Figure 2.18 : Figure récapitulative des méthodes de diagnostic destructives et non destructives dans le cas de l'étude de cellules lithium-ion [17,268].

Ce paragraphe 2.3.3 propose de présenter des méthodes de diagnostic non intrusives pour les cellules lithium-ion permettant leur réutilisation en seconde vie. Elles se basent sur la mesure de signaux électriques en tension et courant afin de caractériser sa capacité, son impédance. Ces caractéristiques peuvent être obtenues par différentes méthodes. Barai et al. proposent une revue des méthodes de caractérisation non intrusives des cellules lithium-ion [17]. Elles sont récapitulées sur la Figure 2.18 et discutées ci-dessous.

2.3.3.1 Capacité

La mesure de la capacité en charge ou en décharge permet la caractérisation de l'état de santé en capacité de la cellule. Le résultat obtenu peut varier selon la procédure choisie compte tenu des effets de polarisation de la cellule dus au courant de mesure, à la température, au protocole de charge et de décharge (charge ou décharge à courant constant (CC) ou courant constant puis tension constante (CC-CV)), aux tensions limites de fin de charge ou décharge, à la limite de courant lors de la phase CV. Barai et al. ont remarqué que la plupart des études académiques utilisent un taux de charge et de décharge de 1C ou C/3 à 25°C [17]. Quelques méthodes normalisées de caractérisation de la capacité des batteries pour véhicules électriques et hybrides sont recensées dans le Tableau 2.6.

| Normes | Courant de test (A) | | Température de l'essai (°C) |
|--------------|--|--------------------------------------|-----------------------------|
| | Batterie pour véhicule électrique | Batterie pour véhicule hybride | |
| IEC 62.660-1 | C/3 | 1C | -25, 0, 25, 45 |
| ISO 12 405-1 | / | 1C, 10C ou C_{\max} de la batterie | -18, 0, 25, 40 |
| ISO 12 405-2 | C/3, 1C, 2C ou C_{\max} de la batterie | / | -18, 0, 25, 40 |

Tableau 2.6 : Conditions de mesure de la capacité telle que proposées dans les normes internationales [17,269].

2.3.3.2 OCV et pseudo-OCV

La mesure de la tension en circuit ouvert peut être effectuée par GITT « Galvanostatic Intermittent Titration Technique » ou à courant faible. Par définition, il n'est pas possible de mesurer la tension de circuit ouvert (OCV) en fonction de l'état de charge (SoC) en continu. Deux méthodes sont possibles.

La technique GITT est une méthode de charge et décharge par incrément de la capacité chargée. La charge ou la décharge se fait par pas de courant entrecoupé d'une pause suffisamment longue pour atteindre l'équilibre thermodynamique et donc la tension de circuit ouvert. Le temps de caractérisation est dépendant des temps de relaxation. Par exemple Barai et al. estiment obtenir un optimum entre le temps passé et la précision de la mesure pour des incréments de 1% de l'état de charge et un repos de 4h, ce qui correspond à environ 17 jours de caractérisation. La technique GITT permet une bonne précision par rapport au pseudo-OCV, mais nécessite une durée de mise en œuvre importante [270].

La méthode de charge et décharge à régime de courant faible permet l'obtention de la tension de la cellule en fonction de l'état de charge en continu. Cependant, les effets cinétiques interviennent du fait du passage du courant. La mesure obtenue diffère donc

de l'OCV réel. Il est alors question de pseudo-OCV. L'utilisation d'un courant faible, typiquement C/25 [17], permet de limiter ces effets. De plus, cette méthode permet une caractérisation en quelques heures ou dizaines d'heures selon le taux de courant choisi, par exemple 25h avec un taux de C/25. Petzl et al. montrent l'intérêt d'un taux de courant faible afin d'obtenir une courbe de pseudo-OCV exploitable [271]. Les méthodes GITT et pseudo-OCV sont comparées à la Figure 2.19.

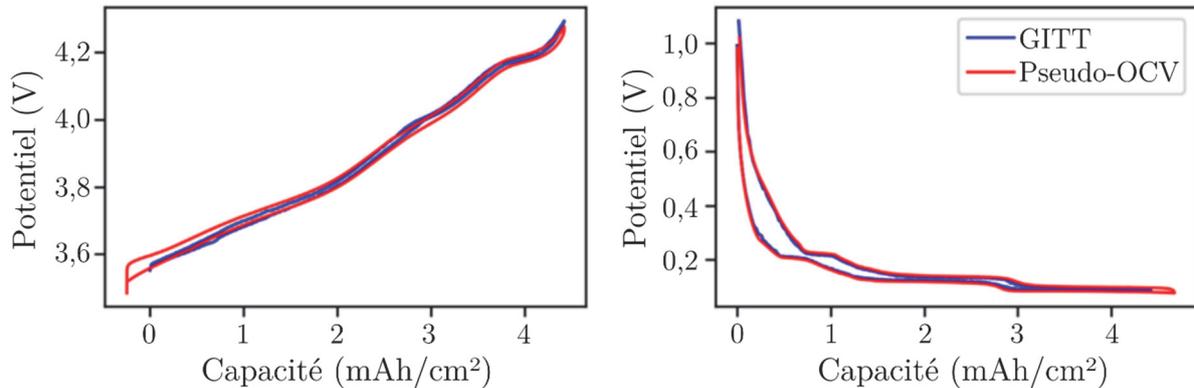


Figure 2.19 : Comparaison de l'OCV obtenu par (a) GITT et (b) pseudo-OCV. Figure issue et traduite de [272].

L'exploitation du profil de tension de l'OCV permet d'obtenir des informations sur les mécanismes de dégradation intervenant dans les cellules lithium-ion. Les méthodes d'analyse par dérivation : l'analyse incrémentale de la capacité (ICA) et la dérivée de la tension (DVA) permettent l'étude des matériaux d'électrodes. Ces méthodes sont développées dans ces travaux de recherche et présentées au Chapitre 5. La Figure 2.20 représente un profil de tension de cellule LFP en charge et les courbes obtenues par ICA et DVA.

- La DVA exprimée par l'équation (2.1) permet d'étudier les variations de la tension selon la capacité chargée ou déchargée. La position des maximums de cette courbe correspond à la position des plus fortes pentes sur le profil de tension temporel de l'OCV.

$$DVA = \frac{dV}{dQ} \quad [\text{V/Ah}] \quad (2.1)$$

- L'ICA exprimée par l'équation (2.2) permet d'étudier les variations de capacité selon l'évolution de la tension au cours de la charge ou de la décharge. La position des pics de la courbe obtenue correspond à celle des plateaux du profil de tension de l'OCV. Par convention, l'ICA est représentée avec une inversion des axes dans un plan $ICA = f(V)$.

$$ICA = \frac{dQ}{dV} \quad [\text{Ah/V}] \quad (2.2)$$

Dans le cas de l'électrode négative en graphite, le profil de potentiel de l'électrode fait apparaître des plateaux et des changements de tensions en fonction du taux de lithiation de l'électrode. La capacité chargée entre deux points caractéristiques est donc directement proportionnel à la quantité de lithium inséré dans l'électrode. Dans le cas de l'électrode positive, chaque chimie a un profil de potentiel spécifique. L'électrode LFP est un cas particulier avec un profil de potentiel très plat pour un état de charge compris entre 15% et 85% et une pente importante aux états de charge proches de 0% et 100%. Dans ce cas, aucune variation n'existe : aucun point ne peut être détecté par les méthodes de dérivation.

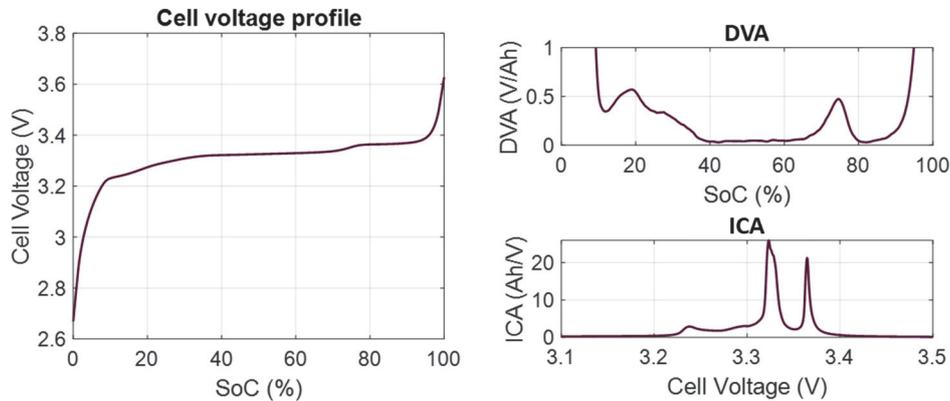


Figure 2.20 : Présentation des méthodes par dérivation ICA et DVA. Obtention des points de plus faible et plus forte pente sur le profil de tension (pseudo-OCV) [273].

La technique est dépendante des conditions de mesure : température, courant et profondeur de décharge. Riviere et al. proposent une exploitation de l'ICA en embarqué au cours de la recharge d'un véhicule à C/3 afin d'estimer l'évolution de l'état de santé d'une batterie LFP [274]. Les variations des températures et des charges, partielles ou complètes, sont prises en compte dans l'évaluation de l'état de santé de la batterie LFP du véhicule électrique.

Les changements de signature dans le profil de tension permettent également d'estimer les modes de vieillissement dans une cellule [50]. Dubarry et al. montrent que l'utilisation des méthodes ICA et DVA permet une différenciation des modes de vieillissement (LLI, LAM_{NE}, LAM_{PE}) d'une cellule lithium-ion. Chaque mode de vieillissement a une influence différente sur les courbes d'ICA et DVA. Ces influences sont présentées dans le Tableau 2.7. Selon Barai et al. [17], la méthode permet, grâce à la position des points caractéristiques, d'identifier et d'effectuer un suivi des modes de vieillissement [274–281]. La méthode par ajustement de courbe (« curve fitting ») permet d'obtenir un résultat à partir d'un profil complet [281–287] ou partiel [288,289].

| | Changement sur la courbe ICA | Changement sur la courbe DVA | Changement du profil de tension | Ratio de charge (LR) |
|-------------------|--|--|--|----------------------|
| LLI | Diminution de l'aire sous les pics | Troncature de la courbe | Troncature du profil de tension (décalage des profils des potentiels des électrodes) | = |
| LAM _{NE} | Diminution d'une partie des pics | Rapprochement des pics de l'électrode positive | Contraction du profil de potentiel de l'électrode négative | Diminution ↓ |
| LAM _{PE} | Diminution d'une partie des pics | Rapprochement des pics de l'électrode négative | Contraction du profil de potentiel de l'électrode positive | Augmentation ↑ |
| CL | Augmentation de la résistance, décalage des pics | / | Augmentation/diminution de la tension pour la charge/décharge | = |

Tableau 2.7 : Tableau récapitulatif des influences des modes de vieillissement sur les courbes d'ICA et DVA. À partir des résultats de [50].

Les mesures obtenues pour une électrode peuvent être traitées de la même façon que pour l'OCV de la cellule complète par dérivation par ICA ou DVA. L'obtention de l'OCP de chacune des électrodes est nécessaire pour isoler les plateaux et les pentes du profil de potentiel de chacune des électrodes en utilisant le profil de tension de la cellule complète. La Figure 2.21 propose une reconstitution de la pseudo-OCV d'une cellule LFP à partir des pseudo-potential de chacune des électrodes [290].

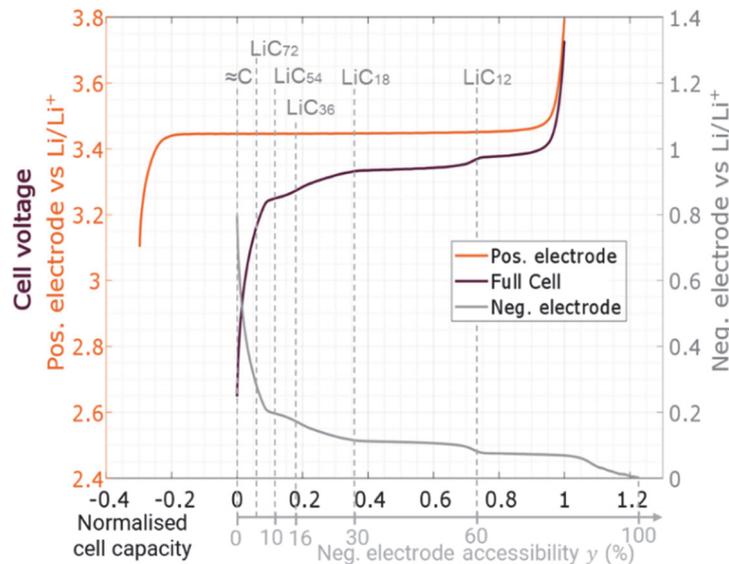


Figure 2.21 : Reconstitution de la pseudo-OCV d'une cellule complète à partir de la caractérisation des profils de potentiel des électrodes en demi-pile vs Li/Li⁺ [273,290].

2.3.3.3 Impédance/Résistance

Les méthodes permettant une évaluation de l'impédance des cellules lithium-ion sont généralement basées sur des mesures par impulsion de courant.

La technique GITT permet également d'identifier les phénomènes résistifs et de relaxation de la cellule à des niveaux d'état de charge donnés. Le but n'est pas ici d'obtenir le profil temporel de l'OCV de la cellule mais de caractériser l'évolution de la tension lors des phases de relaxation. Cela permet d'identifier les paramètres d'un modèle équivalent de l'impédance de la cellule comme la résistance série ou les éléments liés à la relaxation des électrodes. Les valeurs obtenues dépendent du schéma électrique équivalent de l'impédance. D'autres profils normalisés comme HPPC (« Hybrid Pulse Power Characterization ») et DST (« Dynamic Stress Test ») peuvent être utilisés.

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS « Electrochemical Impedance Spectroscopy ») est couramment utilisée pour caractériser les phénomènes électrochimiques sur une large gamme de fréquences. Elle permet d'identifier les mécanismes de diffusion, d'interface et ceux résistifs et inductifs par rapprochement des phénomènes à un circuit électrique équivalent [260]. Chaque paramètre représente l'évolution d'un phénomène électrochimique comme proposé par Iurilli et al. [260]. L'approche multisinus proposée par Widanage et al. pour les cellules lithium-ion consiste en l'injection d'un courant rectangulaire dans la cellule afin d'étudier la réponse en tension dans le champ fréquentiel [291].

2.3.3.4 Imagerie

L'imagerie est présentée par Waldmann et al. [268] comme un outil permettant l'observation de la position des éléments (électrodes, séparateurs...) des cellules lithium-ion. Elle permet l'observation des déformations mécaniques des composants après le vieillissement et avant une éventuelle ouverture de la cellule. Par exemple, une perte de contact mécanique entraînant une perte de contact électrique peut être observée.

L'imagerie par rayon X permet l'observation de changements mécaniques au sein d'une cellule par l'obtention d'une image. L'image permet d'observer des déformations dans le plan de l'image, mais cela n'est pas suffisant pour analyser les autres directions de déformations. Plusieurs prises de vue sous différents angles peuvent donc être nécessaires.

La tomographie par rayon X est réalisée par une multitude d'images au cours de la rotation de l'objet. Un modèle tridimensionnel peut être reconstruit ce qui peut permettre de révéler de nombreux détails sur les déformations ou le déplacement des éléments d'une cellule lors d'un vieillissement [292]. Cette technique est coûteuse et complexe en raison de la quantité de données et de calculs pour reconstruire les images 3D. La tomographie par neutrons est présentée comme un outil permettant d'obtenir des informations macroscopiques ou des informations chimiques. Elle implique néanmoins une contamination radioactive après le traitement par neutrons.

Les méthodes de diagnostic permettent de déterminer les paramètres nécessaires à l'établissement d'un pronostic de durée de vie utile restante d'une cellule ou d'un assemblage, ce qui permettra de prendre une décision quant à leur éventuelle réutilisation.

2.3.4 Méthodes de pronostic et de sélection existantes

La sélection des batteries de seconde vie peut se faire à plusieurs niveaux. Trois solutions de sélection sont possibles : la réutilisation directe d'un pack en seconde vie ; le démontage du pack et une sélection par module ; le démontage intégral du pack et des modules et une sélection au niveau de la cellule. Le temps de l'opération de caractérisation des éléments et le coût de l'opération de sélection augmentent de façon croissante en passant d'une réutilisation directe d'un pack au démontage au niveau de la cellule [235]. Le démontage du pack puis le processus de choix au niveau du module ou de la cellule, permet de mieux adapter le format de la batterie de seconde vie à la nouvelle application visée [235,293]. En effet, le format des packs batteries lithium-ion issus des véhicules électriques est spécifique à chaque constructeur automobile. Selon l'application de seconde vie visée, la forme géométrique et les caractéristiques du pack ne sont pas forcément adaptées à une réutilisation directe en seconde vie. Peu de méthodes sont proposées dans la littérature pour effectuer un choix de sélection et de réassemblage.

La solution d'une réutilisation directe du pack batterie dans la seconde application est proposée par plusieurs études académiques et testée par plusieurs industriels. Gohla-Neudecker propose ainsi une réutilisation directe des packs pour un usage stationnaire. La sélection des packs se fait en cherchant des états de santé similaires en fin de première vie ainsi que des conditions d'utilisation similaires à partir des données d'historique de la batterie [163].

La sélection au niveau de la cellule est proposée et développée par Lee et al. [294]. La reconfiguration permet de réduire les variations entre cellules d'un même module ou pack. La proposition consiste lors d'un premier filtrage à réaliser une première sélection des cellules pour assurer une homogénéité des capacités disponibles. Les cellules avec un SoH trop faible ou trop élevé sont évacuées. Le reste des cellules est ensuite divisé selon le nombre de packs souhaité en minimisant les variations de capacité entre les cellules. La dernière étape consiste en un regroupement selon des paramètres dynamiques tels que la résistance ohmique, la résistance de diffusion et/ou la tension en circuit ouvert.

Zhou et al. proposent de considérer une sélection des éléments pour une seconde vie comme un problème de regroupement. Ils regroupent les batteries avec des caractéristiques similaires selon la tension des cellules, leur capacité restante et leur résistance. Les auteurs utilisent un algorithme des « k-means » pour effectuer un regroupement à partir de données issues du vieillissement de cellules 18650 [295,296].

Les aléas pouvant atteindre les batteries de véhicules électriques sont nombreux. Ils peuvent être d'origine interne aux éléments du fait du vieillissement par des phénomènes électrochimiques parasites. Ils peuvent aussi être d'origine externe du fait des inhomogénéités de fabrication des éléments, de montage ou de condition d'utilisation. Peu de méthodes de sélection des batteries de seconde vie sont proposées pour assurer la pérennité de la réutilisation. Les aléas peuvent remettre en cause la réutilisation en seconde vie de batteries issues de véhicules électriques. L'apparition d'un ou plusieurs aléas est un risque à considérer et à gérer afin d'assurer la réutilisation en seconde vie.

2.4 Risques liés à la seconde vie des batteries lithium-ion : analyse croisée des enjeux et des aléas

2.4.1 Présentation du risque et discussion

La notion de risque apparaît du fait de l'enjeu de la réutilisation de batteries alors que de nombreux aléas peuvent remettre en cause cette réutilisation. Ce paragraphe propose de discuter de la notion du risque de la réutilisation des batteries issues de véhicules électriques pour une seconde vie. La discussion est réalisée grâce à une analyse croisée des aléas et enjeux précédemment décrits. Elle peut être présentée par la . La discussion du risque est un point de départ pour proposer des moyens de protection ou de prévention afin d'assurer la réutilisation sur une durée donnée pour un nombre de cycles suffisants. La protection consiste à assurer la résilience de l'application de seconde vie face à la survenue d'un aléa alors que la prévention propose d'évaluer l'éventualité de l'apparition d'un aléa.

2.4.2 Discussion du risque issu des aléas externes sur les enjeux

2.4.2.1 *Les hétérogénéités de caractéristiques*

Les hétérogénéités de vieillissement entre les packs issus de différents véhicules électriques ou entre les éléments d'un même pack sont un risque pouvant limiter la durée de fonctionnement au cours de la seconde vie. Le composant le plus faible en série limite le fonctionnement de l'ensemble du montage. Cet aléa peut remettre en cause l'enjeu des volumes de batteries pour la réutilisation en seconde vie, notamment si seuls quelques éléments suffisent pour limiter la durée de vie de l'ensemble du montage. Les moyens de préventions sont ici inexistantes ou complexes à mettre en place : Les cellules d'un module ou d'un pack ont des caractéristiques variables à l'état neuf. De plus, l'usage varie entre chaque véhicule. La fabrication de module avec des caractéristiques proches permettrait de réduire l'écart à l'état neuf, mais ne permettrait pas de garantir un vieillissement homogène en première vie. La mise en place d'un processus de sélection pour la seconde vie des modules ou des cellules est une solution pour reconditionner des assemblages avec des éléments ayant des états de santé similaires.

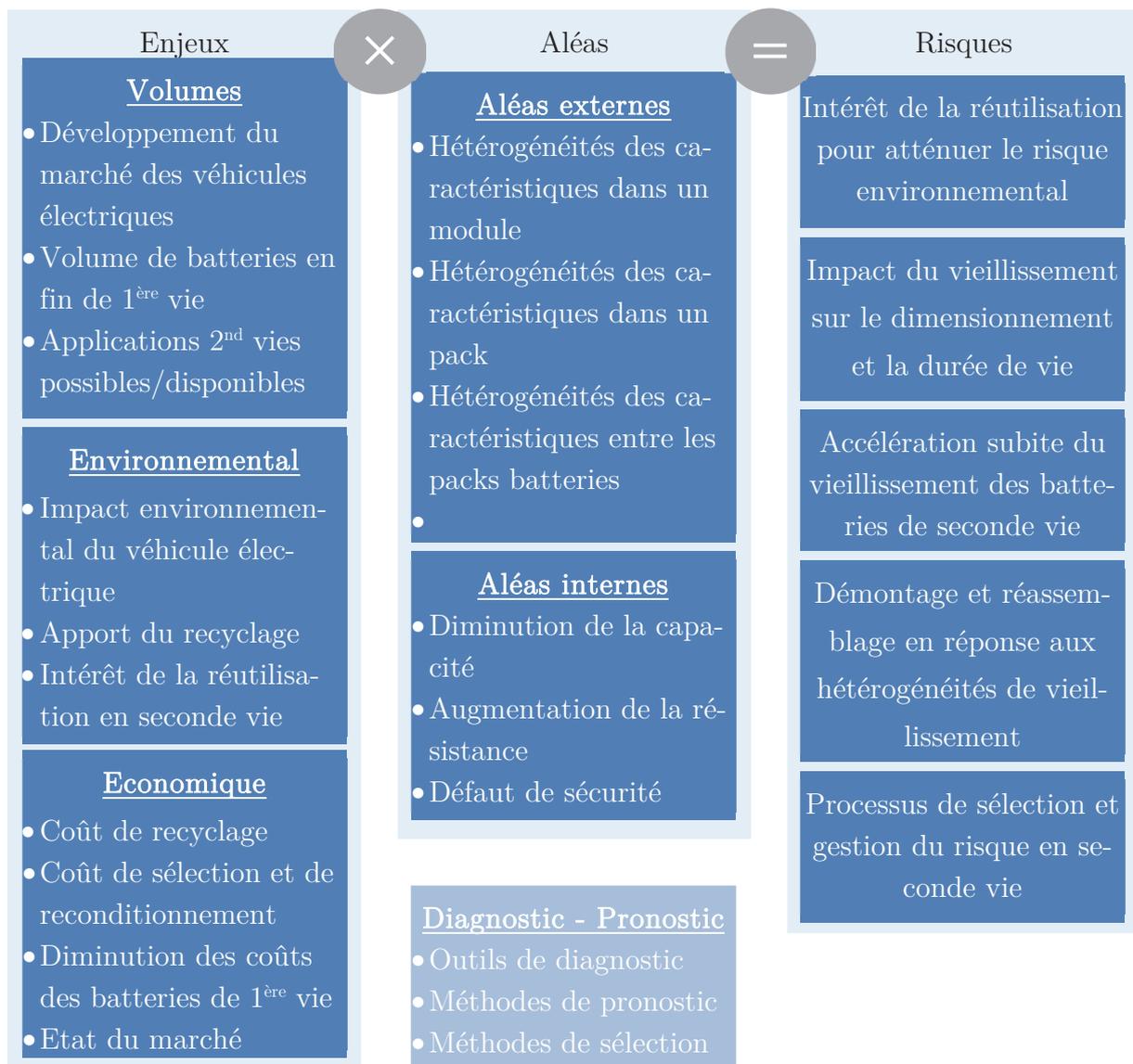


Figure 2.22 : Formation du risque : analyse croisée des enjeux et des aléas.

2.4.2.2 Niveau de sélection des éléments

Le démontage des packs issus de véhicules électriques peut permettre un reconditionnement dans des assemblages plus petits pouvant s'adapter à des applications avec des dimensions plus faibles ou nécessitant une autonomie (ou une capacité) réduite. Le démontage et le réassemblage soulèvent plusieurs points à risque pour la seconde vie. D'une part, la faisabilité technique du démontage est dépendante de la conception d'origine qui peut rendre l'opération de démontage complexe ou impossible (connexion électrique soudée, résine pour la conduction thermique...). D'autre part, la caractérisation et le tri de tous les composants nécessitent un effort d'organisation, de gestion, de suivi et de traçabilité afin de permettre la recomposition d'un module ou d'un pack homogène. Les problématiques de la gestion et du tri sont d'autant plus importantes que la forte accélération des ventes de véhicules électriques induira plusieurs millions de packs dans cette situation dans les 10 prochaines années.

Le démontage de pack et la sélection au niveau des cellules ou modules permettent d'optimiser la durée de réutilisation en seconde vie. D'un point de vue environnemental, une sélection au niveau des éléments permet de s'affranchir des composants les plus faibles qui limitent le fonctionnement d'un assemblage série. La sélection et la réutilisation des éléments aux caractéristiques homogènes dans un même assemblage permet d'optimiser la durée d'exploitation des éléments en seconde vie. Les éléments avec les meilleures performances permettront de répondre aux applications avec les plus fortes contraintes (d'encombrement, d'autonomie ou de puissance nécessaire) alors que les éléments plus faibles peuvent répondre à d'autres applications moins exigeantes.

Le choix du niveau de démontage peut devenir un risque économique du fait du coût pour assurer ces opérations de démontage. L'enjeu des batteries de seconde vie nécessite un coût de seconde vie le plus faible possible. Le démontage au niveau des cellules engendre des coûts de démontage, de tri et de remontage nettement plus importants que ceux au niveau des modules. Or nous avons vu dans les enjeux la nécessité de compétitivité face à des batteries de nouvelle génération avec un coût par unité de masse ou de volume en constante diminution. Afin d'assurer la réutilisation en seconde vie des batteries issues de véhicules électriques et de limiter le risque, un équilibre entre performance, durée de vie, impact environnemental et coût économique doit donc être trouvé.

2.4.3 Discussion du risque issu des aléas internes sur les enjeux

2.4.3.1 *Vieillessement et perte de capacité*

Le vieillissement des accumulateurs lithium-ion implique une diminution de la capacité et donc de l'autonomie pour une réutilisation en seconde vie. D'un point de vue technique, le pack de seconde vie devra répondre au besoin de l'application avec les mêmes caractéristiques qu'une batterie neuve. L'utilisation de batteries de seconde vie implique l'utilisation de cellules ou modules avec une densité d'énergie plus faible qui doit être compensée par l'utilisation d'un plus grand nombre d'éléments. L'écart de densité d'énergie est dû au vieillissement des batteries en fin de première vie et dans une moindre mesure aux améliorations techniques des nouvelles technologies de batteries augmentant leur densité d'énergie. L'utilisation d'un plus grand nombre d'éléments nécessite une adaptation de l'assemblage, une électronique pouvant contrôler les éléments supplémentaires ainsi qu'un redimensionnement de la gestion thermique. Un plus grand nombre d'éléments de cellules de seconde vie implique des pertes plus importantes du fait de l'augmentation de leur résistance avec le vieillissement. Un pack de seconde vie sera donc plus imposant par unité de volume et de masse qu'un pack de première vie lithium-ion pour une capacité identique. Une réutilisation en stationnaire n'implique en général pas de limite sur ces paramètres et n'est pas sujette à ce risque, alors qu'un véhicule électrique peut voir ses performances affectées par une masse plus importante. Dans ce cas, les batteries lithium-ion de seconde vie peuvent être mises en compétition avec d'autres technologies comme le plomb. Dans ce cas, le pack a des performances supérieures. Avec un vieillissement de

40%, une batterie lithium-ion est plus dense en énergie qu'une batterie plomb tout en ayant une durée de vie plus importante (soit un nombre de cycles d'utilisation plus important). La réutilisation de batteries lithium-ion peut donc permettre d'éviter l'utilisation et la fabrication de batteries plomb.

2.4.3.2 Coude de vieillissement

L'aléa du vieillissement des batteries et de son accélération au cours de la seconde vie est un risque susceptible de remettre en cause la réutilisation en seconde vie. La revue des aléas montre que le vieillissement des batteries lithium-ion peut s'accélérer au cours du temps et de l'utilisation. Un vieillissement accéléré risque d'entraîner une limitation de l'autonomie ou de la puissance empêchant l'accomplissement de toutes les tâches prévues. Ce risque peut avoir deux conséquences économiques. Premièrement, l'équilibre économique de l'application de seconde vie peut être remis en cause si sa fin de vie intervient prématurément. Un remplacement plus fréquent du système implique une augmentation des coûts d'exploitations pouvant remettre en cause l'équilibre économique de l'application de seconde vie. Deuxièmement, la revente d'une batterie de seconde vie implique une garantie pour une durée ou un nombre de cycles donnés. Le risque de la fin de vie prématurée doit être empêché en amont par le pronostic de la durée de vie utile restante. Ce pronostic doit prendre en compte les utilisations prévues jusqu'à des états de santé faibles représentatifs de la fin de vie de la seconde application.

2.4.3.3 Sécurité lors de la réutilisation

La sécurité de la réutilisation en seconde vie doit aussi être assurée. La littérature montre que le risque lié à l'emballement thermique peut apparaître plus rapidement avec le vieillissement. Ce risque peut entraîner des conséquences directes sur l'application de seconde vie avec l'endommagement ou la destruction de la batterie. Ce paramètre doit donc être pris en compte en amont lors de la conception de l'application de seconde vie du fait d'un échauffement plus important des cellules dû à leurs impédances plus élevées. En prévention, la conception du pack de seconde vie doit permettre une gestion thermique avec l'évacuation des calories de l'assemblage lors du fonctionnement. Le BMS doit permettre d'interrompre le fonctionnement avant l'atteinte du seuil de température d'emballement.

Les autres risques liés à l'exploitation doivent être prévus et gérés de la même façon que dans un véhicule électrique : les cas de décharge profonde, de surcharge ou d'apparition de court-circuit doivent être prévus et protégés en amont. Par exemple un moyen de protection est de permettre au BMS d'empêcher la poursuite du fonctionnement alors qu'un moyen de prévention est de dimensionner le pack batterie pour ne pas atteindre les points de fonctionnement limites. L'enregistrement et le signalement des utilisations abusives peuvent être pris en compte afin d'identifier le potentiel de réutilisabilité des éléments du pack batterie.

2.4.4 Discussion du risque du processus de sélection et de réutilisation

Peu de processus de sélection proposent de pronostiquer la durée de vie utile restante pour une réutilisation en seconde vie. Des données issues de la première vie sont nécessaires pour effectuer un pronostic. Pour cela, certaines données doivent être enregistrées par le BMS au cours de la première vie du véhicule électrique. Ces données peuvent être nécessaires pour procéder à une analyse afin de former un nouvel assemblage d'un pack de seconde vie. Or l'accès aux données est limité à cause de la faible quantité de mesures enregistrées et/ou par des protections empêchant l'accessibilité et leur exploitation par des opérateurs externes. Si les données ne sont pas disponibles ou ne sont pas accessibles librement à tous les acteurs, cela limite la qualité de la classification. Si les données ne sont pas accessibles, les acteurs tiers ne peuvent s'intégrer au marché. De ce fait, une forme de marché fermé s'impose à cause d'une inégalité d'accès à l'information. L'arrivée d'acteurs tiers pourrait permettre de stimuler le marché des batteries de seconde vie. Les marchés intermédiaires ou ouverts sont plus difficiles à mettre en place dans ce cas. L'historique des mesures n'étant pas existant ou publiquement disponible, seule une caractérisation en fin de première vie est envisageable. La nécessité de mettre en place des moyens de caractérisation implique un temps et un coût supplémentaire pour les acteurs tiers. Le risque lié à l'inégalité d'accès aux données limite les possibilités pour les acteurs indépendants. Ce risque peut être évité en appliquant le principe d'ouverture et d'accès aux informations. La réforme européenne des batteries introduit le principe du passeport européen des batteries afin de rendre publiques plusieurs informations parmi lesquelles la capacité restante du pack, la perte de capacité, la limite de puissance, la résistance interne ou les modifications et réparations effectuées [210]. Néanmoins, cette proposition ne permet pas de connaître l'état spécifique des modules ou cellules ou encore leur évolution au cours du temps et de l'utilisation.

La méthode de regroupement de cellules ou modules permet d'obtenir une batterie de seconde vie avec des caractéristiques plus homogènes du fait d'un niveau de vieillissement similaire. Cependant un niveau d'état de santé similaire ne permet pas d'assurer que le vieillissement en première vie a été identique, ou qu'il le sera en seconde vie. Le pronostic de durée de vie utile restante doit donc prendre en compte les phénomènes de vieillissement passés et à venir pour chaque élément. Un regroupement des cellules ou modules avec un pronostic de vieillissement similaire peut alors être envisagé plutôt qu'un regroupement avec des conditions initiales similaires.

2.4.5 Conclusion sur les risques de la réutilisation des batteries issues des véhicules électriques en seconde vie

La résilience de la réutilisation en seconde vie des batteries issues des véhicules électriques dépend de la gestion des aléas. Les aléas identifiés doivent être gérés par une prévention et une protection permettant une prise de décision de réutilisation garantissant un bon fonctionnement en seconde vie et assurant les enjeux techniques, économiques et environnementaux.

Ces travaux de recherche proposent de répondre en partie à la problématique du risque pour une réutilisation en seconde vie. Ils se concentrent sur l'étude des modes de vieillissement des cellules lithium-ion afin d'établir un outil de diagnostic et de pronostic des évolutions sur l'ensemble du cycle de vie d'une cellule, c'est à dire en première et en seconde vie. L'étude basée sur un plan expérimental de vieillissement propose de faire ressortir les paramètres conduisant à l'apparition d'une accélération du vieillissement des cellules lithium-ion.

Chapitre 3 Protocole de vieillissement accéléré : définition, mise en œuvre et résultats

3.1 Apport du partenaire industriel

Ces travaux de recherche ont pour but de déterminer les paramètres à surveiller en vue d'établir un outil de diagnostic de l'état de santé d'une cellule. Cet outil permettra un pronostic fiable de l'évolution de l'état de santé du pack batterie. Dans le cadre de ce projet de recherche financé par EVE System, la réutilisation de modules issus de packs batteries produits par l'entreprise constituées de cellules Graphite/LFP est considérée.

Ces packs batteries sont conçus spécifiquement pour la production de véhicules électriques industriels. Le volume de ces véhicules est faible en opposition avec les véhicules automobiles de série. Dans ce cadre, les packs sont donc des assemblages produits en petite série et destinés à répondre au mieux à des besoins spécifiques. Bien que variés, les packs sont tous constitués de sous-ensembles identiques appelés modules. La thèse a pour objectif de déterminer les critères nécessaires à la prise de décision pour une réutilisation ou non d'un module de batterie pour une seconde vie. Dans le cas d'une utilisation dans une application de seconde vie, le fonctionnement de la batterie doit être garanti.

L'évaluation de la perte de capacité des cellules lithium-ion, et par extension la diminution de leur état de santé SoH, est primordiale afin d'assurer une certaine autonomie pour répondre au besoin de l'application de seconde vie. Le vieillissement de cellules lithium-ion est étudié depuis plusieurs années dans la littérature en vue de proposer des modèles de vieillissement pour un usage dans un véhicule électrique. Si le vieillissement au début de la vie de la batterie dans une application de véhicule électrique est bien connu, le vieillissement des batteries avec des états de santé faible, au-delà de l'usage en première vie est peu étudié. L'arrêt des études expérimentales en fin de première vie s'explique par le fait qu'elles considèrent principalement le comportement des batteries dans les véhicules électriques. La réutilisation des batteries en seconde vie est une opportunité économique et environnementale qui implique leur fonctionnement à des états de vieillissement avancés. Or des risques existent comme présenté dans le chapitre 2.3, notamment celui d'une accélération soudaine du vieillissement.

Les modules issus du partenaire industriel considérés pour une réutilisation en seconde vie sont constitués de cellules prismatiques d'un fournisseur extérieur. Celles-ci sont assemblées et maintenues mécaniquement pour constituer un module (Cf. Figure 3.1), plusieurs modules constituant le pack batterie complet.

- Le module considéré est un assemblage de 12 cellules prismatiques en série : 1P12S. La tension nominale du module est de 38,4V et la tension maximale de fonctionnement en fin de charge d'environ 43,5V. Ces modules sont utilisés dans des packs allant de 2 modules, soit 5kWh-50V dans un véhicule hybride rechargeable, jusqu'à

12 modules pour de grands véhicules électriques, soit 45kWh-650V (bus électriques, applications navales...). Un cas d'application pour le naval atteignant 700kWh a également été développé.

- Dans le cas d'un véhicule électrique industriel, le circuit de gestion d'un module a plusieurs fonctions dont la mesure de la tension et de la température de chaque cellule, l'équilibrage des tensions des cellules, la mesure du courant d'utilisation et le calcul des états de charge et de santé. Ces informations sont alors transmises au BMS. Ce dernier a une fonction de sécurité et peut, par exemple, actionner des alarmes ou ouvrir le circuit de puissance en cas d'atteinte d'un point de fonctionnement critique au niveau d'une ou plusieurs cellules. Les cas critiques peuvent être une surchauffe, une surcharge, une surdécharge...
- Les éléments d'assemblage mécanique et électrique permettent le maintien et le transport du module, de limiter sa déformation mécanique par pression et d'assurer la protection contre les risques de court-circuit.

L'évolution du vieillissement des modules doit être connue, quantifiée et prévisible au mieux dans différentes conditions d'utilisation. Ce chapitre présente une étude de vieillissement accéléré afin de quantifier le vieillissement de batterie lithium-ion.

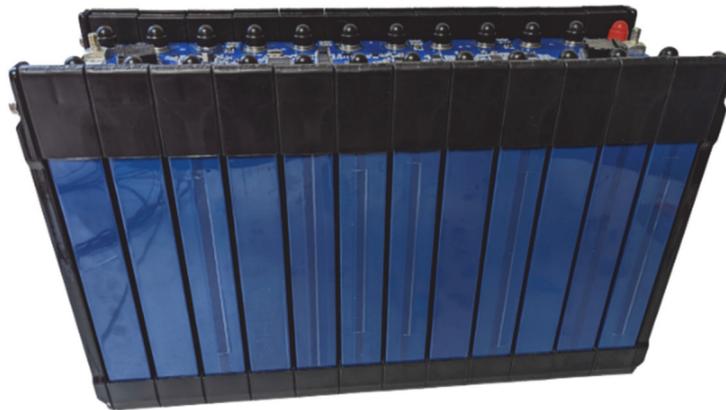


Figure 3.1 : Photo du module de véhicule industriel considéré.

3.2 Objectif et périmètre de l'étude expérimentale

L'étude expérimentale a pour but d'étudier le vieillissement de cellules lithium-ion de l'état neuf à un état représentatif de la fin de la seconde vie. L'obtention de données de vieillissement représentatives d'un usage de première et de seconde vie est nécessaire afin de caractériser ce vieillissement. Comme les essais de vieillissement jusqu'à un état de santé représentatif de la fin de seconde vie ont été réalisés lors d'une thèse de doctorat, un vieillissement accéléré a été considéré. Les essais menés ont pour objectif :

- d'obtenir des cellules vieilles dans des conditions représentatives d'un véhicule électrique rechargeable ou hybride jusqu'à des états de santé typiques d'une fin de seconde vie,
- de favoriser les mécanismes de vieillissements représentatifs de différents types de véhicules électriques afin d'évaluer leurs impacts,
- d'obtenir des données au cours des essais pour établir des outils de diagnostic,
- mettre au point des outils de diagnostic et pronostic,
- de comparer les vieillissements estimés à partir des outils de diagnostic avec des analyses post-mortem issues de cellules vieilles.

Le choix a été fait de considérer des cellules neuves comme point de départ de l'étude expérimentale. L'étude ne porte pas directement sur le vieillissement de modules du fait de contraintes techniques à la mise en place des essais sur de multiples cas de vieillissement. Les axes de l'étude expérimentale ont pour but :

- d'étudier le vieillissement des cellules lithium-ion dans des conditions de fonctionnement de première vie connues,
- d'obtenir des données de caractérisation sur l'ensemble de la première et de la seconde vie,
- de déterminer les paramètres à surveiller au cours de la première vie (mesure embarquée) ou à évaluer en fin de première vie (mesure hors ligne).

Dans ce chapitre, le matériel, la méthode et les résultats des vieillissements accélérés sont présentés. L'apport de la littérature et les cas d'études retenus sont tout d'abord présentés. Puis, le matériel expérimental et les conditions de montage sont décrits. Ensuite, les méthodes de réalisation des essais de vieillissement accéléré et de caractérisation sont détaillées. Enfin, les résultats obtenus au cours des essais de vieillissements sont présentés. L'analyse post mortem des cellules vieilles sera présentée au chapitre 4.

3.3 Cas d'études retenus pour le vieillissement accéléré

Le but est d'étudier le comportement des cellules lithium-ion dans différentes conditions d'usages possibles. D'une part, les essais permettent d'étudier le vieillissement de cellules dans le cas d'un véhicule électrique standard. D'autre part, l'étude vise à faire apparaître les paramètres de fonctionnement pouvant accélérer le vieillissement des cellules lithium-ion. Le premier sous-paragraphe décrit les différents paramètres pouvant affecter le vieillissement des cellules Graphite/LFP. Cela permettra de définir les différents paramètres retenus pour la mise en place des essais expérimentaux.

3.3.1 Matériel expérimental

3.3.1.1 *Étuves/Enceintes climatiques*

Les équipements disponibles dans les laboratoires permettent d'effectuer les essais de vieillissement à température contrôlée afin d'accélérer le vieillissement. Dans le cadre des essais expérimentaux au laboratoire Ampère, une enceinte climatique Vötsh 190L et une étuve Memmert 416L ont été utilisées pour réaliser les essais à températures contrôlées. Pour les essais situés au LEPMI, une étuve France-Etuve de contenance 112L a été mise à disposition pour la réalisation des essais expérimentaux.

3.3.1.2 *Bancs de vieillissement et de caractérisation*

Les essais de vieillissement sont réalisés sur des bancs de cyclage ARBIN. Les programmes de vieillissement et de caractérisation sont préenregistrés sur les appareils. L'enregistrement des données de mesures à un point par seconde est réalisé par ces appareils. Les équipements actuellement disponibles au laboratoire Ampère permettent la réalisation d'essais de vieillissement pour des modules à tension moyenne ($<30V$) ainsi que des cellules de forte ou faible capacité (équipements présentés à la Figure 3.2). Le LEPMI est équipé d'un banc de cyclage pour des cellules de petite dimension. Les caractéristiques et limites techniques des bancs de vieillissements utilisés dans notre étude sont présentées dans le Tableau 3.1.



Figure 3.2 : Équipements des essais expérimentaux au laboratoire Ampère. De gauche à droite : banc ARBIN 16 voies, ARBIN 1 voie 500A, ARBIN 2 voies 200A, étuve Memmert et banc ARBIN 28 voies 2A.

| | Arbin 500A | Arbin 200A | Arbin 10A | Arbin 2A | Arbin 5A |
|---------------------------|------------------------------|------------------------------|---------------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Localisation | Ampère | Ampère | Ampère | Ampère | LEPMI |
| Nombre de voies | 1 | 2 | 16 | 28 | 8 |
| Courant max calibre 1 | +/- 500A ($\pm 0,05\%$) | +/- 200A ($\pm 0,05\%$) | +/- 10A ($\pm 4\text{mA}$) | +/- 2A ($\pm 0,02\%$) | +/- 5A ($\pm 0,02\%$) |
| Courant max calibre 2 | +/- 50A ($\pm 0,05\%$) | +/- 20A ($\pm 0,05\%$) | +/- 0.5A ($\pm 200 \mu\text{A}$) | +/-100mA ($\pm 0,02\%$) | +/-100mA ($\pm 0,02\%$) |
| Courant max calibre 3 | +/- 1A ($\pm 0,05\%$) | +/- 1A ($\pm 0,05\%$) | +/- 20mA ($\pm 8 \mu\text{A}$) | +/- 1mA ($\pm 0,02\%$) | +/- 1mA ($\pm 0,02\%$) |
| Courant max calibre 4 | / | / | +/- 1mA ($\pm 400 \text{nA}$) | / | / |
| Résolution mesure courant | 16 bit | 16 bit | 24 bit | 16 bit | 16 bit |
| Mesure de tension | 0~30V ($\pm 0,05\%$) | 0~10V ($\pm 0,05\%$) | 0~5V ($\pm 0,01\%$) | 0~5V ($\pm 0,02\%$) | -2~10V ($\pm 0,02\%$) |
| Résolution mesure tension | 16 bit | 16 bit | 24 bit | 16 bit | 16 bit |

Tableau 3.1 : Caractéristiques des bancs de vieillissement disponibles aux laboratoires Ampère et LEPMI.

3.3.1.3 Montage des essais expérimentaux

L'analyse du vieillissement n'étant techniquement pas possible pour un module du fait des limitations et de la disponibilité des moyens expérimentaux, le choix a été fait de mettre en place une étude expérimentale sur les cellules utilisées par l'industriel. Le montage d'une cellule se fait en connexion directe sur une voie du banc de vieillissement. Les essais sont contrôlés et mesurés indépendamment sur chacune des voies des bancs de vieillissement, aucun recours à un équipement tiers tel qu'un BMS n'est requis.

L'étude expérimentale s'intéresse au vieillissement des cellules prismatiques Graphite/LFP utilisées dans les modules pour véhicules électriques du partenaire industriel. Des cellules issues de deux fournisseurs sont étudiées : celles-ci seront dénommées LFP1 et LFP2. Les caractéristiques des cellules industrielles sont explicitées dans le Tableau 3.3. En raison des limitations techniques des bancs expérimentaux permettant le vieillissement en cyclage de cellules, le plan expérimental est étendu avec des cellules cylindriques Graphite/LFP de plus petites dimensions au format 18650. Ces cellules de chimie identique permettent d'étendre le plan expérimental à des conditions de vieillissement supplémentaires. Les différents formats de cellules sont présentés sur la Figure 3.3. Les cellules cylindriques de petites tailles ont l'avantage de permettre leur ouverture pour une étude post mortem. Cette possibilité a été mise en place pour vérifier des résultats expérimentaux. L'analyse post-mortem est présentée au chapitre 4.

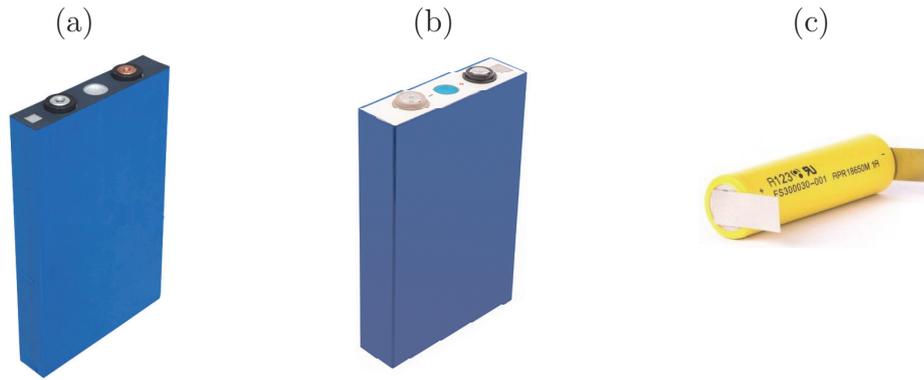


Figure 3.3 : Cellules utilisées dans l'étude expérimentale : (a) prismatique LFP1, (b) prismatique LFP2 et (c) cellule 18650 A123.

| | Caractéristique | LFP1 | LFP2 | 18650 |
|------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-------------------------|
| Valeurs de références | Capacité nominale | 72 Ah | 105 Ah | 1,1 Ah |
| | Résistance à 1kHz | 0,1~0,5 mΩ | ≤0,5 mΩ | / |
| | Tension nominale | 3,2 V | 3,2 V | 3,2 V |
| | Tension min/max | 2,5/3,65 V | 2,5/3,65 V | 2/3,65 V |
| | Régime de courant max charge/décharge | 1/-1* C *pic -2C toléré | 1/-3 C | 3,6/-37 C |
| | Masse | 1,78 kg | 1,98 kg | 39 g |
| | Dimensions de la cellule | L=215,8 mm l=30 mm h=135 mm | L=195,5mm l=36,7mm h=130,3mm | ∅=18,2 mm L=64,95 mm |
| | Énergie spécifique | 129,4 Wh/kg | 169,7 Wh/kg | 90,2 Wh/kg |
| | Énergie volumique | 263,6 Wh/L | 359,4 Wh/L | 208,3 Wh/L |

Tableau 3.2 : Valeurs caractéristiques des cellules prismatiques LFP1, LFP2 et des cellules cylindriques 18650.

| | Caractéristique | LFP1 | LFP2 | 18650 |
|-----------|----------------------------------|--|------|--|
| Matériaux | Matériaux à l'électrode positive | LiFePO ₄ , C, PVDF, (Al) 163 μm*208 mm* 124 mm | / | / |
| | Électrode négative | C, CMC, SBR, (Cu). Dimension : 109 μm*210 mm* 127 mm | / | / |
| | Séparateur | Polypropylène. Dimension : 20 μm*195 mm* 21476 mm | / | / |
| | Composés de l'électrolyte | LiPF ₆ , DMC, EMC, EC | / | LiPF ₆ , EC*, PC*, DEC*, DMC*, EMC* |

Tableau 3.3 : Valeurs caractéristiques des composants des cellules prismatiques LFP1, LFP2 et des cellules cylindriques 18650. *L'électrolyte est composé d'un ou de plusieurs des solvants mentionnés. Certaines données techniques sont indisponibles.

3.3.1.4 Supports et connectiques

3.3.1.4.1 Cellules prismatiques

Afin de mettre en place des essais de vieillissement dans des conditions de montage similaires à la réalité industrielle, les cellules prismatiques sont montées entre deux supports permettant l'assemblage d'un module et de lutter contre le gonflement des cellules. Dans le cadre des essais expérimentaux, les contre-plaques sont utilisés afin de reproduire l'effort de serrage sur la cellule de façon similaire à l'assemblage réel.

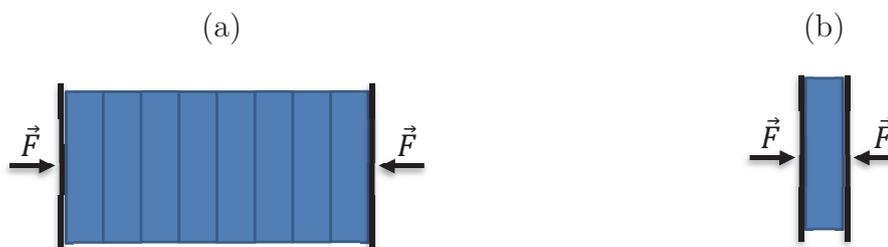


Figure 3.4 : Schéma de montage mécanique pour les cellules prismatiques dans (a) un module industriel et (b) pour une cellule dans l'étude de vieillissement accéléré. En bleu les cellules, en noir le système de serrage.

La connectique électrique représentée sur la Figure 3.5 est réalisée par serrage sur le plot de connexion de la cellule par un montage de type tige filetée et écrou. La connectique de puissance est en contact direct avec le plot de connexion de la cellule. Les mesures de tension sont effectuées sur la tige filetée en prise directe avec le plot de connexion de la cellule. Les cosses des mesures de tension sont isolées de la connectique de puissance par une rondelle plastique. Le but de ce montage est de mesurer la tension

du plot de la cellule en s'affranchissant des artefacts issus de la superposition des cosses sur le plot de cellule. Un câble de mesure de tension supplémentaire est ajouté sur la cellule pour les mesures d'impédancemétrie. L'injection de courant nécessaire pour la mesure d'impédance dans la cellule est réalisée par un repiquage sur le câble de puissance en provenance du banc de vieillissement. Le montage est réalisé de façon similaire sur les deux plots de connexion dans la même orientation afin de limiter les effets de boucles sur les mesures.

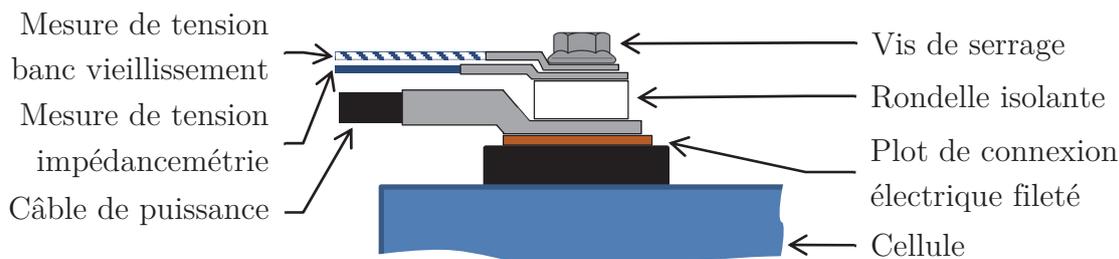


Figure 3.5 : Schéma de principe de la connectique pour les cellules prismatiques.

3.3.1.4.2 Cellules cylindriques

Les cellules cylindriques 18650 sont livrées avec des languettes de connexion sur chacun des plots de la cellule. Afin de simplifier les opérations de câblage et de connexion, les cellules sont soudées sur un circuit imprimé qui a été conçu à cet effet. Le circuit imprimé permet l'injection de courant et la mesure de tension par des pistes dédiées entre les languettes de la cellule et les connectiques en direction des bancs de vieillissement ou de l'impédancemètre. La conception en symétrie de la carte permet la connexion de deux voies de cyclage en parallèle afin de doubler le courant disponible. Dans ce cas, deux voies du banc de vieillissement sont utilisées pour fournir le courant.

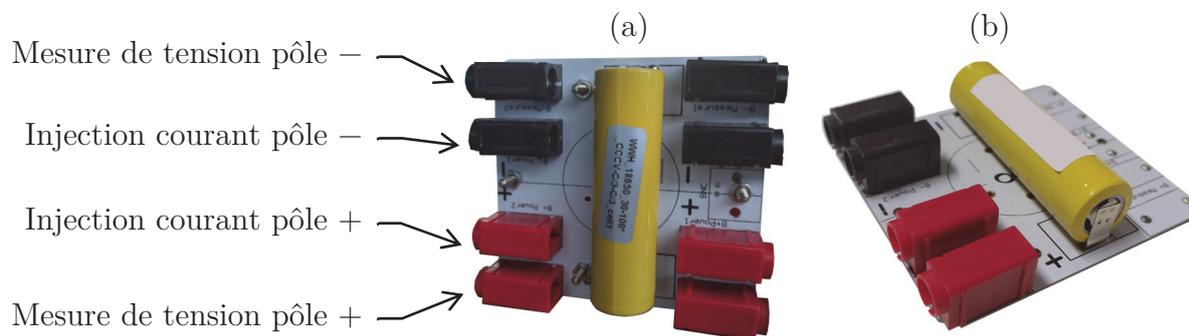


Figure 3.6 : Support de connexion pour cellules 18650 au format (a) double et (b) simple.

3.3.2 Vieillessement accéléré

Les essais sont réalisés à température élevée (50°C) afin d'accélérer les réactions parasites participant à la perte de capacité de la cellule. L'accélération du vieillissement des cellules lithium-ion est considérée par rapport à une température de référence : une température ambiante de 25°C. Cette partie propose d'évaluer le facteur d'accélération du vieillissement pour une température de 50°C pour les différents types de cellules considérés. Cela permet d'évaluer le temps nécessaire des essais expérimentaux pour atteindre un vieillissement représentatif à la fin de la seconde vie (SoH = 30 à 40%).

Le facteur d'accélération se définit comme le rapport des temps de vieillissement pour deux essais à températures distinctes pour atteindre un même état de santé. Il se définit alors par la loi d'Arrhenius sous sa forme différentielle :

$$\frac{d \ln(k)}{dT} = \frac{E_a}{k_B \cdot T^2} \quad (3.1)$$

avec :

- k la vitesse de réaction [-],
- E_a l'énergie d'activation [eV],
- k_B la constante de Boltzmann [$8.61733326 \cdot 10^{-5}$ eV/°K],
- T la température [°K].

Afin de simplifier son écriture, il est considéré que l'énergie d'activation E_a est indépendante de la température sur un intervalle suffisamment restreint. Dans notre cas d'étude, nous considérons cette approximation pour l'intervalle de température de fonctionnement des cellules lithium-ion. L'intégration de la loi d'Arrhenius permet alors d'exprimer le facteur d'accélération :

$$k = A \cdot e^{\left(\frac{E_a}{k_B \cdot T}\right)} \quad (3.2)$$

avec :

- A le terme préexponentiel [-],

L'expression du facteur d'accélération permet finalement d'exprimer le rapport des temps t_a et t_b pour atteindre le même état de vieillissement à 2 températures T_a et T_b différentes à l'équation (3.3). Afin de déterminer le facteur d'accélération du vieillissement, l'énergie d'activation E_a pour chaque cellule doit être connue.

$$FA = \frac{t_a}{t_b} = e^{\left(\frac{E_a}{k_B} \cdot \left(\frac{1}{T_a} - \frac{1}{T_b}\right)\right)} \quad (3.3)$$

Le facteur d'accélération des cellules prismatiques LFP1 entre la température ambiante de 25°C et de 50°C a été estimé par E. Rivière à 2,35 ce qui correspond à une énergie d'activation de 0,29 eV [8].

Le facteur d'accélération des cellules 18650 est déterminé à partir des données issues de la littérature pour des cellules du même fabricant et de même référence [297]. L'énergie d'activation est déterminée à partir du graphique d'Arrhenius sur la Figure 3.7. Ce dernier se construit à partir du logarithme du facteur d'accélération exprimé par l'équation (3.7). Cette forme permet de travailler sur une fonction linéaire permettant d'associer le coefficient directeur de la droite au coefficient $\frac{E_a}{k_B}$.

$$\ln(FA) = \ln(A) + \frac{E_a}{k_B} \cdot \frac{1}{T} \quad (3.4)$$

La linéarisation permet de déterminer l'énergie d'activation de l'équation (3.4) à partir du coefficient directeur de la droite $-\frac{E_a}{k_B}$ et de la constante de Boltzmann k_B . L'énergie d'activation estimée est de 0,261 eV. Le facteur d'accélération du vieillissement entre 25°C et 50°C est alors de 2,2.

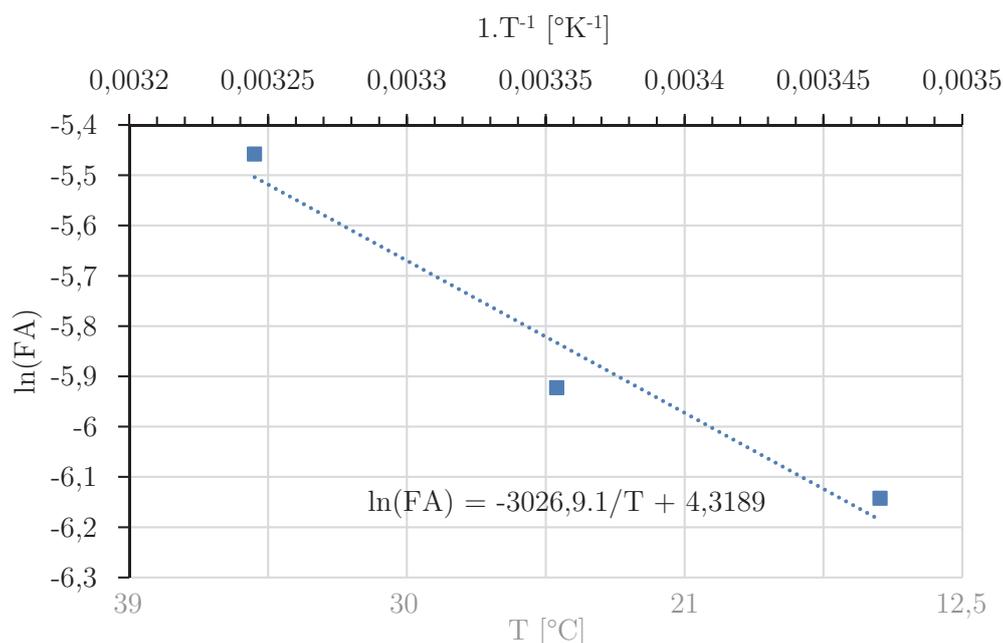


Figure 3.7 : Graphique d'Arrhenius pour les cellules LFP 18650. Les températures en degrés Celsius sont fournies à titre indicatif. Données issues de [297].

Le vieillissement à 50°C permet donc de réduire le temps des expérimentations et le nombre de cycles à réaliser d'un facteur compris entre 2,2 et 2,35 selon le format de la cellule.

A partir des données du constructeur à notre disposition, les cellules LFP1 atteignent un état de santé de 84% après 2000 cycles à une température de 25°C. Pour les cellules

18650, un état de santé de 93% est atteint après 1700 cycles à cette même température de 25°C. Un cycle est considéré ici pour une profondeur de décharge de 100%. Il est à noter que les données du constructeur sont fournies sur un nombre de cycles faible et que le vieillissement est considéré comme linéaire.

En prenant en compte les facteurs d'accélération précédemment déterminés, un vieillissement à 50°C permet donc d'atteindre un état de santé de 40% après 3000 cycles pour les cellules LFP1 et après 6600 cycles pour les cellules 18650. L'accélération du vieillissement des cellules prismatiques issus des essais de E. Rivière [8] est plutôt fiable, car issue d'essais effectués à 25°C et 50°C. Pour les cellules 18650, le résultat est à relativiser, car les données du constructeur ainsi que les données présentées par Preger et al. [297] considèrent un vieillissement à 25°C linéaire sur 1700 cycles jusqu'à un SoH de 95%. Le manque de données sur des vieillissements à des états de santé plus faibles rend donc incertain l'évaluation, d'autant qu'une accélération du vieillissement peut être attendue, comme observée par la littérature.

3.3.3 Profil d'utilisation type d'un véhicule électrique

3.3.3.1 Impact du courant sur le vieillissement

Le vieillissement des batteries Graphite/LFP est dépendant du courant d'exploitation de la cellule. Un usage de type véhicule électrique entraîne une variété de courant dans la batterie plus ou moins importante selon la vitesse du véhicule ou les pics de puissances lors des accélérations ou des freinages. Le profil de mission de la batterie d'un véhicule électrique est différent d'une décharge à courant constant, il se constitue d'une succession de phases de décharge avec des pics de courants plus ou moins forts.

- Pour les essais de vieillissement de la batterie, le choix considéré a été de prendre en compte son usage avec un profil type d'une utilisation de véhicule électrique. Le cycle WLTP, introduit en 2017 par la réglementation européenne, vise à mieux évaluer les consommations et les émissions des véhicules [298]. Ce profil d'utilisation est choisi car plus représentatif d'un usage réel que le cycle NEDC utilisé précédemment avec des vitesses testées plus élevées, de plus fortes accélérations...
- Le cycle WLTP (*Worldwide harmonized Light vehicles Test Procedures*) est un cycle normalisé de conduite utilisé pour comparer les consommations ainsi que les émissions polluantes des véhicules essence. Il est composé de 4 phases à basse, moyenne, haute et extra haute vitesse (130 km/h maximum) représentant différents usages : urbain, extra urbain ou autoroute.

3.3.3.2 Cycle de décharge représentatif d'un véhicule électrique

L'utilisation du cycle WLTP peut ainsi permettre de réaliser un vieillissement représentatif de l'utilisation de la batterie d'un véhicule électrique tout en ayant une diversité de régime de courant au cours de la décharge, du freinage régénératif... Le motif de base présenté sur la Figure 3.8 est répété plusieurs fois afin d'atteindre le niveau de décharge de la batterie souhaité. Plusieurs considérations sont nécessaires afin d'extraire du cycle WLTP un profil d'utilisation en courant pour le vieillissement de cellules lithium-ion :

- les formes et la masse du véhicule considéré,
- les efforts sur le véhicule,
- le rendement de la chaîne d'entraînement,
- le temps de décharge de la batterie.

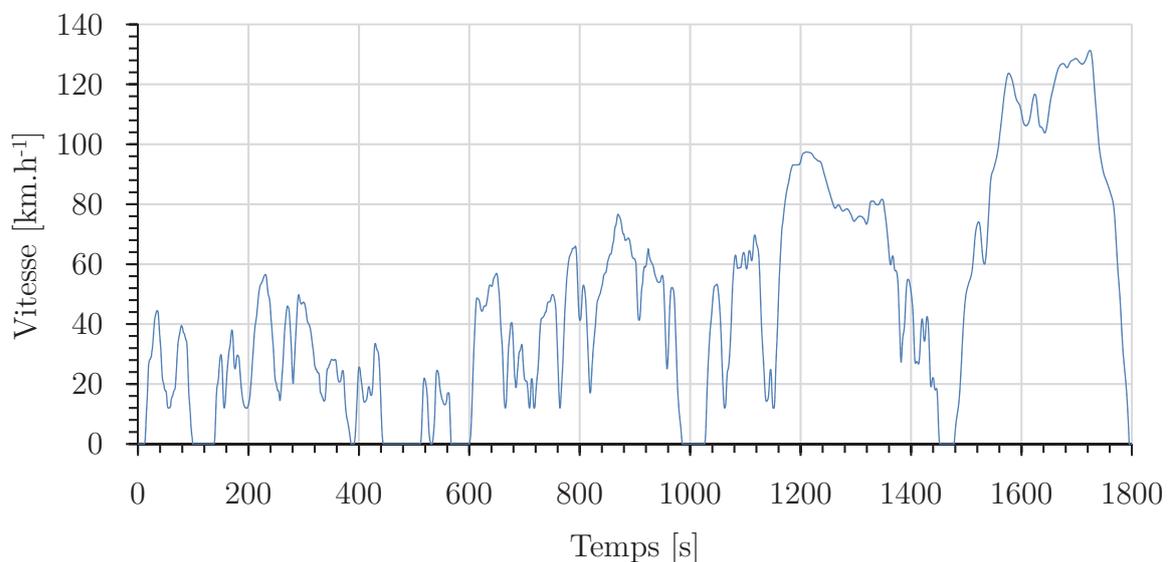


Figure 3.8 : Courbe de la vitesse du véhicule lors d'un cycle WLTP.

Le calcul du profil de courant à appliquer à la batterie (ou à la cellule) est réalisé à partir du cycle WLTP en considérant un véhicule moyen. Le régime de courant est estimé pour le véhicule dont les caractéristiques sont disponibles dans le Tableau 3.4. L'estimation du besoin en puissance du véhicule se fait en considérant qu'il circule sur un terrain plat le long d'un axe \vec{x} .

| Caractéristique du véhicule | Valeur de référence |
|---------------------------------------|---------------------|
| Masse [kg] | 1500 |
| Coef. de pénétration dans l'air SCx | 0,75 |
| Coef. résistance au roulement Crr [1] | 0,01 |

Tableau 3.4 : Valeurs caractéristiques d'un véhicule moyen pour l'estimation du régime de courant.

La puissance du véhicule à un instant t est estimée alors par l'équation :

$$P_{EV}(t) = V_{\vec{x}}(t) \cdot \sum F_{ext/\vec{x}}(t) \quad (3.5)$$

avec :

- P_{EV} la puissance du véhicule à un instant t [W],
- $V_{\vec{x}}$ la vitesse à un instant t portée par le vecteur \vec{x} [m/s],
- $F_{ext,\vec{x}}$ l'ensemble des forces extérieures portées par le vecteur \vec{x} [N].

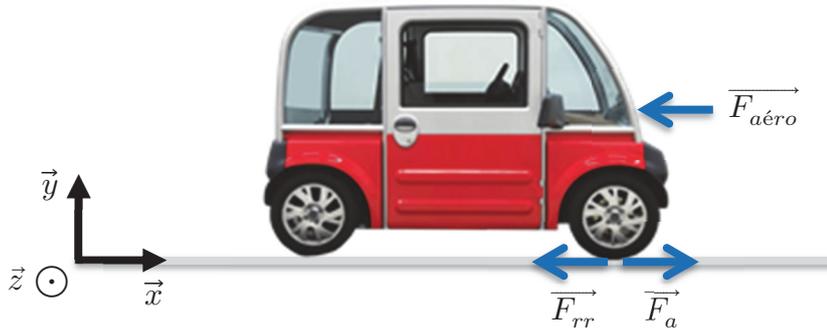


Figure 3.9 : Inventaire des forces s'exerçant sur le véhicule circulant sur un terrain plat.

La somme des forces extérieures considérées est composée des efforts dus à l'accélération (consigne de vitesse), les forces de frottement issues de la résistance au roulement et des trainées aérodynamiques :

$$\sum \vec{F}_{ext} = \vec{F}_a + \vec{F}_{rr} + \vec{F}_{aéro} \quad (3.6)$$

avec :

- \vec{F}_a la force d'accélération du véhicule [N],
- \vec{F}_{rr} la force de résistance au roulement [N],
- $\vec{F}_{aéro}$ la force de trainée aérodynamique [N].

Les trois forces considérées s'expriment ainsi :

$$\vec{F}_a = m \cdot \vec{a}_x \quad \text{et} \quad \vec{a}_x = \frac{dV_x}{dt} \quad (3.7)$$

$$\vec{F}_{rr} = C_{rr} \cdot \|\vec{F}_n\| \cdot \vec{x} = C_{rr} \cdot m \cdot g \cdot \vec{x} \quad (3.8)$$

$$\vec{F}_{aéro} = \frac{1}{2} \cdot \rho \cdot SCx \cdot V_x^2 \cdot \vec{x} \quad (3.9)$$

avec :

- m la masse du véhicule [kg],
- C_{rr} le coefficient de résistance au roulement [1],
- SCx le coefficient de pénétration dans l'air [m²],
- ρ la masse volumique de l'air [kg.m⁻³],
- g l'accélération de la pesanteur [m.s⁻²].

La puissance du pack batterie est évaluée en considérant un rendement $\eta = 0,8$ de la chaîne de traction (moteur, variateur, réducteur) en traction et en freinage électrique :

$$\begin{cases} \text{Traction électrique : } P_{bat} = \frac{P_{EV}}{\eta} & [\text{W}] \\ \text{Freinage électrique : } P_{bat} = \eta \cdot P_{EV} & [\text{W}] \end{cases} \quad (3.10)$$

Le régime de courant du pack batterie est estimé lors de sa décharge intégrale en trois heures. Les batteries étudiées utilisent des cellules LFP au profil de tension très plat. La tension du pack batterie est donc supposée constante au cours de son utilisation. Le courant de décharge est alors proportionnel à la puissance à un coefficient près. De ces considérations, le régime de courant instantané utilisé pour les essais de vieillissement peut être estimé comme le rapport entre la puissance instantanée et un coefficient correcteur k :

$$C_{rate}(t) = \frac{I_{bat}}{k} = \frac{P_{bat}}{k'} \quad (3.11)$$

k' est un coefficient correcteur représentant le rapport de la puissance moyenne sur l'ensemble du cycle WLTP par le régime de décharge moyen $\overline{C_{rate}}$ souhaité :

$$k' = \frac{\frac{1}{T_{WLTP}} \cdot \int_0^{T_{WLTP}} P_{bat}(t) dt}{\overline{C_{rate}}} \quad (3.12)$$

avec :

- T_{WLTP} le temps total du cycle WLTP [s].

La courbe obtenue sur la Figure 3.10 est le résultat de l'estimation du régime de courant dans un pack batterie avec toutes les cellules en série. Ce profil de décharge sera utilisé pour tous les essais de vieillissement typique d'un véhicule électrique : elle sera dénommée « décharge WLTP ». Pour chaque type de cellules, le profil de courant utilisé pour les essais expérimentaux est calculé à partir de la capacité nominale de la cellule :

$$I(t) = C_{rate}(t) \cdot C_{nom} \quad (3.13)$$

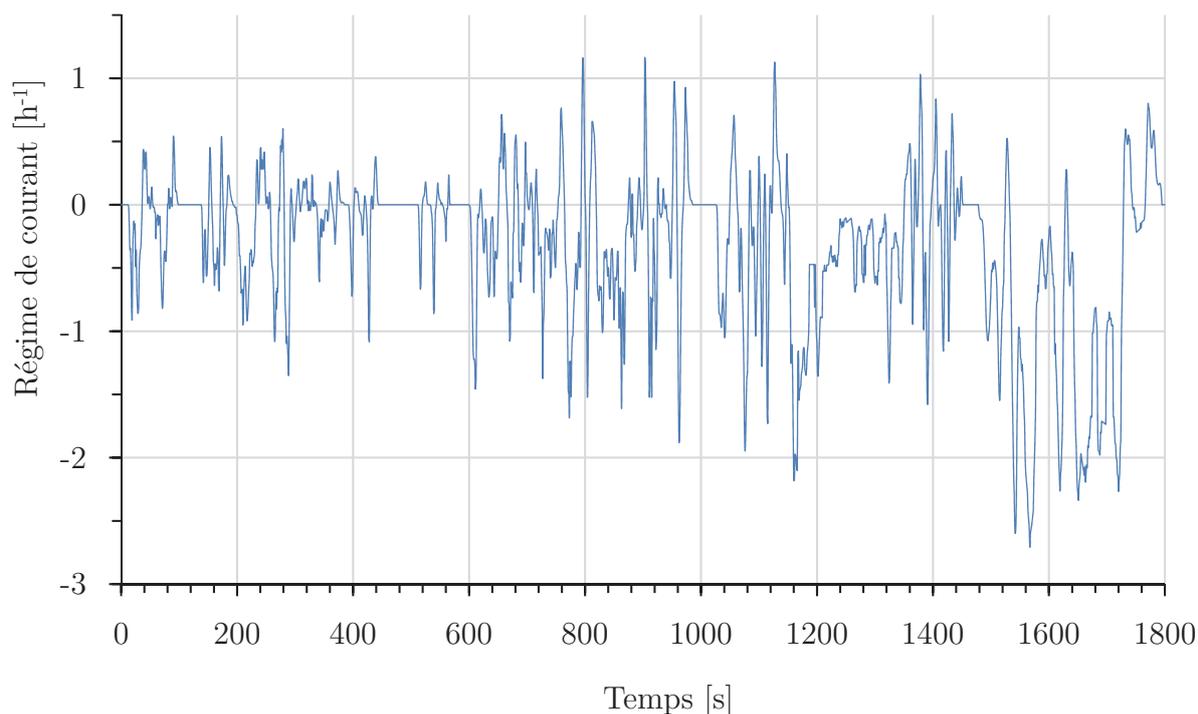


Figure 3.10 : Régime de courant estimé dans le pack batterie pour une décharge WLTP à une moyenne de $-C/3$.

3.3.3.3 Régime de courant élevé

Des régimes de courant de charge et de décharge des cellules lithium-ion élevés accélèrent le vieillissement des cellules lithium-ion. Ce fonctionnement se retrouve lors des charges rapides de véhicules électriques ou dans le cas de véhicules hybrides.

Pour la chimie Graphite/LFP, un régime de charge élevé peut être défini à l'aide d'un facteur d'accélération du vieillissement par rapport à une charge plus lente [259]. R. Mathieu [259] montre que l'augmentation du régime de charge augmente la vitesse de la perte de capacité. Un fort courant a plus d'impact en charge qu'en décharge, celui-ci étant plus dégradant pour un état de charge faible ou élevé. L'impact dépend également du protocole de charge [299,300].

Dans nos travaux, un régime de courant de 2C en courant continu en charge ou en décharge sera utilisé comme valeur pour une charge ou une décharge rapide.

3.3.4 Tension de fin de charge

R. Mathieu [259] a observé que l'abaissement de la tension de fin de charge en phase CV peut permettre de réduire le vieillissement et de repousser l'accélération de la diminution de la perte de capacité. Il montre que dans le cas du vieillissement d'une cellule Graphite/LFP en charge rapide, l'abaissement de la tension de fin de charge permet d'augmenter le nombre de cycles réalisé par un facteur de 3,5 avant d'atteindre 70%

d'état de santé. Le vieillissement est donc fortement réduit dans ce cas en première vie. L'abaissement de la tension de fin de charge implique un possible allongement de la durée de charge à cause de celle de la phase CV. Une modification du seuil de tension de fin de charge induit aussi une variation de la capacité chargée.

De manière plus générale, la question de l'abaissement de la tension de fin de charge et de son impact sur le vieillissement nécessite de s'interroger sur le protocole de charge. R. Mathieu propose une comparaison de différents protocoles de charge rapide optimisés. Il montre la forte dépendance de l'impact du protocole de charge sur le vieillissement de la cellule [259]. De manière similaire, K. Mergo-Mbeya et al. [301,302] ont proposé un protocole de charge optimisé permettant de limiter l'apparition d'un dépôt de lithium plating. Pour cela, ils proposent d'évaluer le potentiel de l'électrode négative afin de conserver une valeur positive. Le but est de prendre en compte l'évolution des paramètres internes (résistance de l'électrode) et externes (température) afin de conserver un potentiel d'électrode légèrement supérieur à zéro afin de maximiser le courant de charge favorisant l'insertion du lithium dans l'électrode tout en minimisant l'apparition de dépôt de lithium métallique en surface.

La diminution de la tension de fin de charge de la cellule induit une réduction de la capacité chargée des cellules et du pack au cours de l'utilisation. Le profil de tension à vide des cellules LFP est très plat avec une forte variation de la tension pour un état de charge faible ou élevé. Un faible impact sur la capacité chargée est donc attendu. Dans cette partie, l'impact d'un abaissement de la tension de fin de charge sur le vieillissement de cellules LFP est étudié.

Un abaissement de la tension de fin de charge implique une plus faible capacité chargée par rapport au fonctionnement nominal prévu. Un test de charge sur les cellules 18650 et prismatiques LFP1 a été conduit afin d'estimer la capacité non exploitée de la cellule pour différentes tensions de fin de charge. Pour chaque cellule, 5 charges CC-CV et décharges successives sont réalisées avec des paliers de 50mV entre 3,65V à 3,4V (cf. Figure 3.11). Les essais sont réalisés à un régime de courant en charge de $C/3$. La fin de phase CV a lieu à $C/10$. Les essais sont réalisés à température ambiante de 24°C. Les résultats sont présentés sur la Figure 3.12.

La capacité chargée diminue de plus en plus fortement entre chaque palier, quel que soit le format de la cellule testée. La variation est plus marquée pour la cellule 18650 que pour la cellule prismatique LFP1. Le maximum de perte de capacité est de 4% pour la cellule 18650 et de seulement 1,3% pour la cellule LFP1.

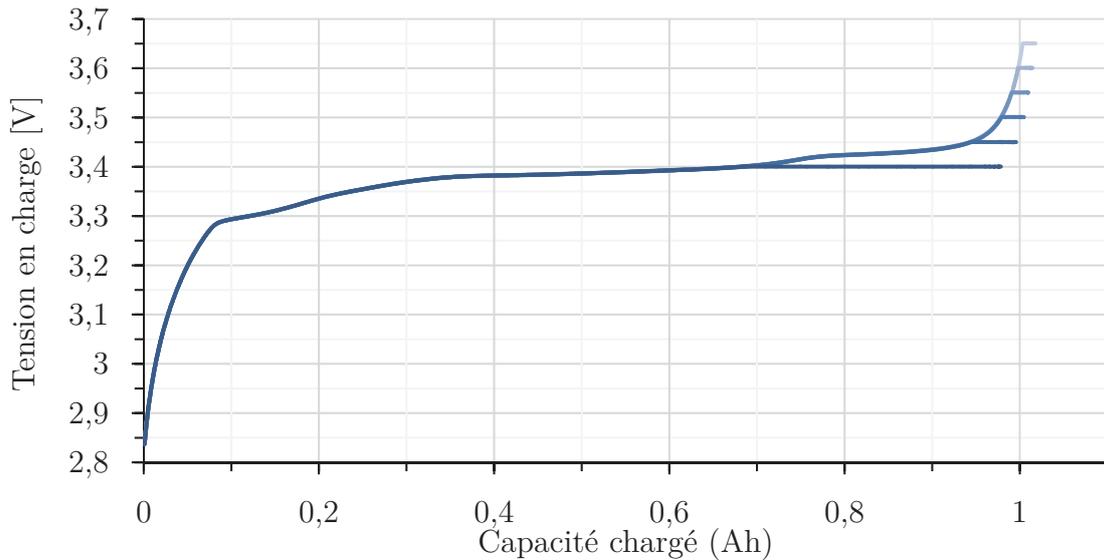


Figure 3.11 : Impact de la tension de fin de charge sur le profil de tension. Les 6 essais de 3,65V à 3,4V par pas de 0,05V, s'échelonnent du bleu clair au bleu foncé.

L'abaissement de la tension de fin de charge entraîne également un changement de la durée de charge. Cette durée diminue en passant de la tension limite de 3,65 à 3,45V, puis elle augmente fortement en dessous de 3,45V. Ce phénomène s'explique par une limite de tension trop basse qui entraîne un début de la phase de charge à tension constante (CV) à proximité du dernier plateau de tension (cf. charge à 3,4V et 3,45V sur la Figure 3.11). La variation du profil de tension étant faible dans cette zone de fonctionnement, la décroissance du courant en charge CV est bien plus lente. Ainsi, le temps de charge en phase CV passe de 63s pour un seuil de tension à 3,65V à 34 min pour un seuil à 3,4V dans le cas de la cellule LFP1. La Figure 3.13 présente la variation du temps de charge pour chaque cas.

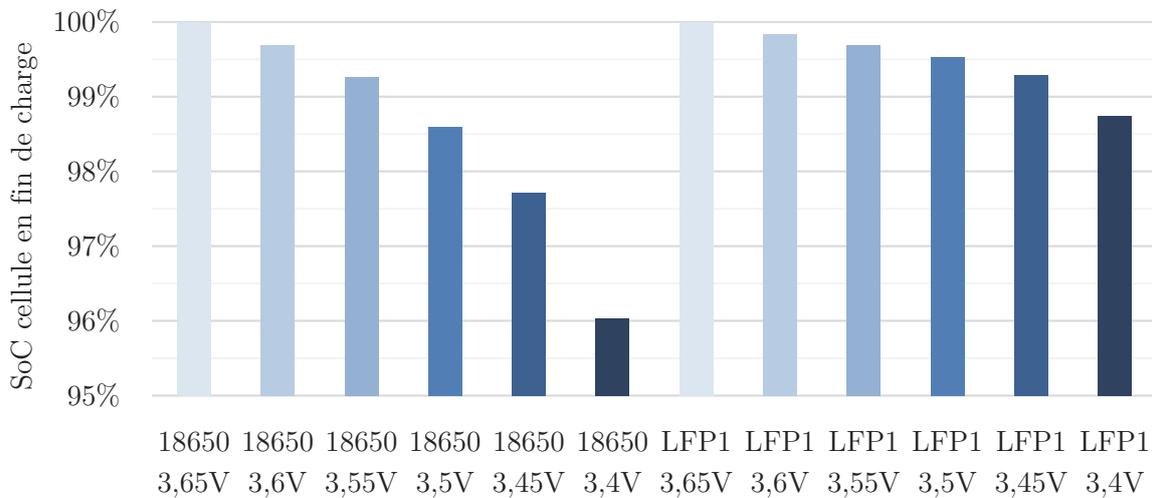


Figure 3.12 : Impact de la tension de fin de charge sur l'état de charge par rapport à une utilisation standard pour une cellule cylindrique 18650 et prismatique LFP1.

Le vieillissement des cellules lithium-ion entraîne une augmentation de la résistance interne de la cellule. La tension lors de la charge a alors tendance à augmenter avec le vieillissement. Un abaissement trop important de la tension de fin de charge aura donc pour conséquence d'augmenter la durée de charge en phase CV et de réduire celle en phase CC. Ce cas est alors similaire à celui de la charge à 3,4V pour la cellule neuve présentée ci-dessus. Une fin de charge de plus en plus longue peut alors apparaître avec le temps. Pour nos essais de vieillissement, seule une fin de charge réduite à 3,55V a donc été testée.

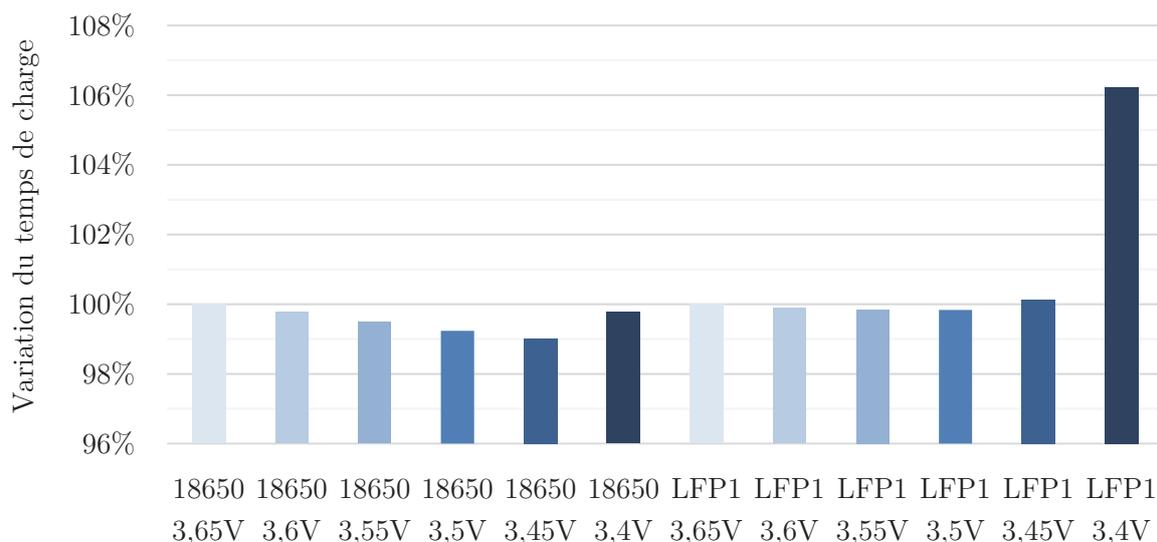


Figure 3.13 : Impact de la tension de fin de charge sur le temps de charge.

3.3.5 Profondeur de décharge

Une profondeur de décharge élevée (jusqu'à un SoC faible) de cellules lithium-ion est relevée par la littérature comme un facteur favorisant le vieillissement des cellules lithium-ion. Les tensions de cellules faibles sont connues pour être une des causes de la perte de matière active à l'électrode négative [49].

E. Sarasketa-Zabala a étudié l'impact de différentes profondeurs de décharge autour d'un état de charge moyen de 50% pour des cellules Graphite/LFP 26650 [303]. L'étude porte uniquement sur le vieillissement de cellules lithium-ion entre 100% et 90% de SOH. L'auteur a constaté que les profondeurs de décharge entre 10 et 60% sont celles qui ont le plus d'impact sur le vieillissement. Néanmoins, l'auteur constate un coude de vieillissement dans le cas d'une profondeur de décharge de 100% avec une accélération de la perte de capacité et une forte augmentation de la résistance de la cellule. Cette condition a été retenue pour certains de nos essais afin de vérifier son impact sur le vieillissement.

3.3.6 Essais expérimentaux de vieillissement retenus

Les différentes sources d'impact sur le vieillissement permettent de définir le plan expérimental. L'ensemble des essais est présenté dans cette partie en considérant ces sources potentielles de vieillissement, ainsi que les limites issues du matériel disponible. Les essais s'appuient sur un cas de référence et des cas complémentaires faisant varier un des paramètres. Ils sont effectués sur 20 cellules 18650 et 3 cellules du partenaire industriel LFP1 à 50°C et sont récapitulés dans le Tableau 3.5.

3.3.6.1 *Cas de référence*

Pour les essais de vieillissement, un cas de référence représentatif d'un usage type de véhicule électrique a été choisi. Il correspond à un cycle WLTP sur une profondeur de décharge de 70% et d'une charge CC-CV à C/3 jusqu'à 3,65V avec une fin de charge à C/10. Ces essais ont été mis en place sur une cellule prismatique LFP1 et sur 3 cellules 18650.

3.3.6.2 *Cas de la charge CC*

Un cas similaire au cas de référence a été mis en place dans les mêmes conditions, mais avec une la charge en CC uniquement. Ces essais ont été effectués sur 1 cellule prismatique LFP1 et 2 cellules 18650. Ils visent à déterminer l'impact du protocole de fin de charge en condition d'usage normal.

3.3.6.3 *Cas de la décharge profonde*

Une décharge avec une profondeur de décharge proche de 100% est étudiée pour vérifier l'apparition du coude de vieillissement. Cette profondeur de décharge a aussi pour intérêt d'être relevée par la littérature comme un facteur important de dégradation des cellules. L'essai est réalisé avec une décharge identique au cas de référence avant une décharge CC à C/3 jusqu'à 2,5V. Ce cas a été étudié sur 3 cellules 18650.

3.3.6.4 *Cas de la charge avec tension de fin de charge réduite*

Afin d'étudier l'impact de l'abaissement de la tension de fin de charge sur le fonctionnement et le vieillissement des cellules en fonctionnement standard, un cas de vieillissement identique au cas de référence avec une tension de fin de charge réduite de 0,1V (soit 3,55V) a été choisi. Ces essais ont été mis en place sur 3 cellules 18650.

3.3.6.5 *Cas de la charge rapide*

Le cas de la charge rapide à 2C a été pris en compte dans le plan d'étude expérimental. Il comprend une charge CC-CV à 2C jusqu'à 3,65V puis une fin de charge à C/10. La décharge de type véhicule électrique (WLTP) est identique au cas de référence. Ce cas de vieillissement a été étudié sur 3 cellules 18650.

3.3.6.6 Cas de la charge rapide avec tension de fin de charge réduite

Afin d'étudier l'impact de l'abaissement de la tension de fin de charge sur le fonctionnement et le vieillissement des cellules en charge rapide, un cas de vieillissement identique au cas de la charge rapide a été mis en place avec une tension de fin de charge réduite à 3,55V. Ces essais ont été réalisés sur 3 cellules 18650.

3.3.6.7 Cas de l'exploitation à un régime de courant élevé

Enfin, un dernier cas à courant de charge et de décharge élevé a été étudié. Il se compose d'une charge rapide à 2C jusqu'à 3,65V puis une fin de charge à C/10. La décharge est réalisée avec un régime de courant continu de 2C jusqu'à une profondeur de décharge de 70%. Ces essais ont été mis en place sur 3 cellules 18650.

3.3.6.8 Tableau récapitulatif des essais expérimentaux

Les différentes cellules ainsi que les conditions de vieillissement retenues sont rappelées dans les tableaux 3.5 et 3.6. Dans le cas des essais sur cellules 18650, 3 cellules sont vieilles dans des conditions identiques afin de vérifier la reproductibilité des résultats obtenus. Les marqueurs et couleurs de références indiqués dans le tableau seront ensuite utilisés pour la présentation des résultats expérimentaux en fin de chapitre et aux chapitres 4 et 5.

À la suite des essais sur les cellules prismatiques LFP1, des essais complémentaires ont été mis en place sur des cellules prismatiques LFP2. L'abaissement de la tension de fin de charge étant une pratique mise en place par l'industriel, seul le cas de charge à 3,55V a été investigué. Ces essais complémentaires sont synthétisés dans le Tableau 3.6.

Nous appelons « un groupe » les cellules effectuant les mêmes essais de vieillissement. Dans le Tableau 3.5, il y a 7 groupes d'essais de vieillissement.

| Réf. | Référence des cellules | Type de Charge | Tension de coupure en fin de charge | Régime de charge | Type de décharge | Régime de décharge | DoD |
|------|--|----------------|-------------------------------------|------------------|------------------|--------------------|-------|
| 1 | 18650 1a ◦, 1b ×, 1c * | CC | 3.65 V | C/3 | WLTP | $\overline{C/3}$ | 100 % |
| 2 | Prismatique LFP1 2 ■ 18650 2a ◦, 2b ×, 2c * | CC-CV | 3.65 V | C/3 | WLTP | $\overline{C/3}$ | 70 % |
| 3 | Prismatique LFP1 3 ■ 18650 3a ◦, 3b ×, 3c * | CC-CV | 3.55 V | C/3 | WLTP | $\overline{C/3}$ | 70 % |
| 4 | Prismatique LFP1 4 ■ 18650 4a ◦, 4b × | CC | 3.65 V | C/3 | WLTP | $\overline{C/3}$ | 70 % |
| 5 | 18650 5a ◦, 5b ×, 5c * | CC-CV | 3.65 V | 2C | WLTP | $\overline{C/3}$ | 70 % |
| 6 | 18650 6a ◦, 6b ×, 6c * | CC-CV | 3.55 V | 2C | WLTP | $\overline{C/3}$ | 70 % |
| 7 | 18650 7a ◦, 7b ×, 7c * | CC-CV | 3.65 V | 2C | CC | 2C | 70 % |

Tableau 3.5 : Tableau récapitulatif des essais expérimentaux initiaux : cellules LFP1 et 18650.

| Réf. | Référence des cellules | Type de Charge | Tension de coupure en fin de charge | Régime de charge | Type de décharge | Régime de décharge | DoD |
|------|------------------------|----------------|-------------------------------------|------------------|------------------|--------------------|------|
| 8 | Prismatique LFP2 8 ◦ | CC-CV | 3.55 V | 1C | CC | 1C | 70 % |
| 9 | Prismatique LFP2 9 × | CC-CV | 3.55 V | 1C | CC | 2C | 70 % |
| 10 | Prismatique LFP2 10 * | CC-CV | 3.55 V | C/2 | CC | 2C | 70 % |
| 11 | Prismatique LFP2 11 ◇ | CC-CV | 3.55 V | C/2 | CC | 1C | 70 % |

Tableau 3.6 : Tableau récapitulatif des essais complémentaires sur cellules LFP2.

3.4 Étude du vieillissement en cyclage

3.4.1 Protocole expérimental

3.4.1.1 Protocole de vieillissement

Les étapes du protocole de vieillissement sont identiques pour toutes les cellules. Seules les paramètres de fonctionnement (en charge et en décharge) varient comme définis dans le Tableau 3.5 et le Tableau 3.6. La procédure de vieillissement synthétisée sur la Figure 3.14 comprend une phase de réveil des cellules, une phase de caractérisation initiale à 25°C puis à 50°C.

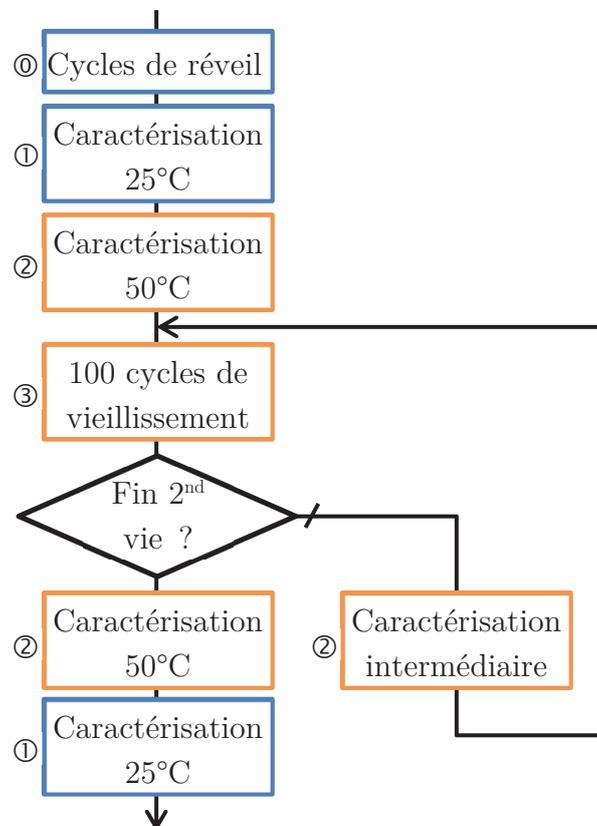


Figure 3.14 : Logigramme du protocole de vieillissement accéléré. Étapes réalisées à température ambiante stabilisée de 25°C en bleu et 50°C en orange.

Le vieillissement accéléré à 50°C se décompose en une succession de phases identiques comprenant 100 cycles de charge/décharge suivis d'une caractérisation intermédiaire. À la fin des essais expérimentaux, les caractérisations initiales sont effectuées à 50°C puis 25°C. Les caractérisations à 25°C permettent de caractériser les cellules avant et après le vieillissement en capacité et en impédance. Pendant les essais de vieillissement, seules les caractérisations en capacité à 50°C sont réalisées.

Les sous-paragraphes suivants détaillent les étapes de caractérisation et de cyclage. Certaines cellules font l'objet d'une étude post mortem à la suite des essais de vieillissement. L'étude post mortem est détaillée au chapitre 4.

3.4.1.2 *Cycles de réveil*

Vingt-cinq cycles de réveil sont réalisés avant le début de l'étude expérimentale sur chacune des cellules afin de permettre une caractérisation des cellules lithium-ion dans des conditions similaires après une durée de stockage inconnue (délai entre la fabrication et la réalisation de cette étude). Les cycles de réveil sont identiques quelle que soit la cellule étudiée. Ils se composent de 25 cycles de décharge à C/3 puis de charge CC-CV à C/3 jusqu'à 3,65V, et une fin de charge à C/10.

3.4.1.3 *Protocole de caractérisation à 25°C*

La caractérisation à 25°C se fait avec les mêmes étapes que la caractérisation à 50°C. Elle n'est effectuée qu'avant et après les essais de vieillissement. Les étapes de charge et décharge à C/3 puis C/25 sont suivies par une étape de mesure de l'impédance de la cellule aux états de charges suivants : 100%, 50% et 0%. La Figure 3.15 représente les étapes pour la caractérisation à 25°C. Les mesures d'impédancemétrie sont effectuées avec une amplitude de 200mA pour les cellules 18650 et de 5A pour les cellules prismatiques LFP1 et LFP2.

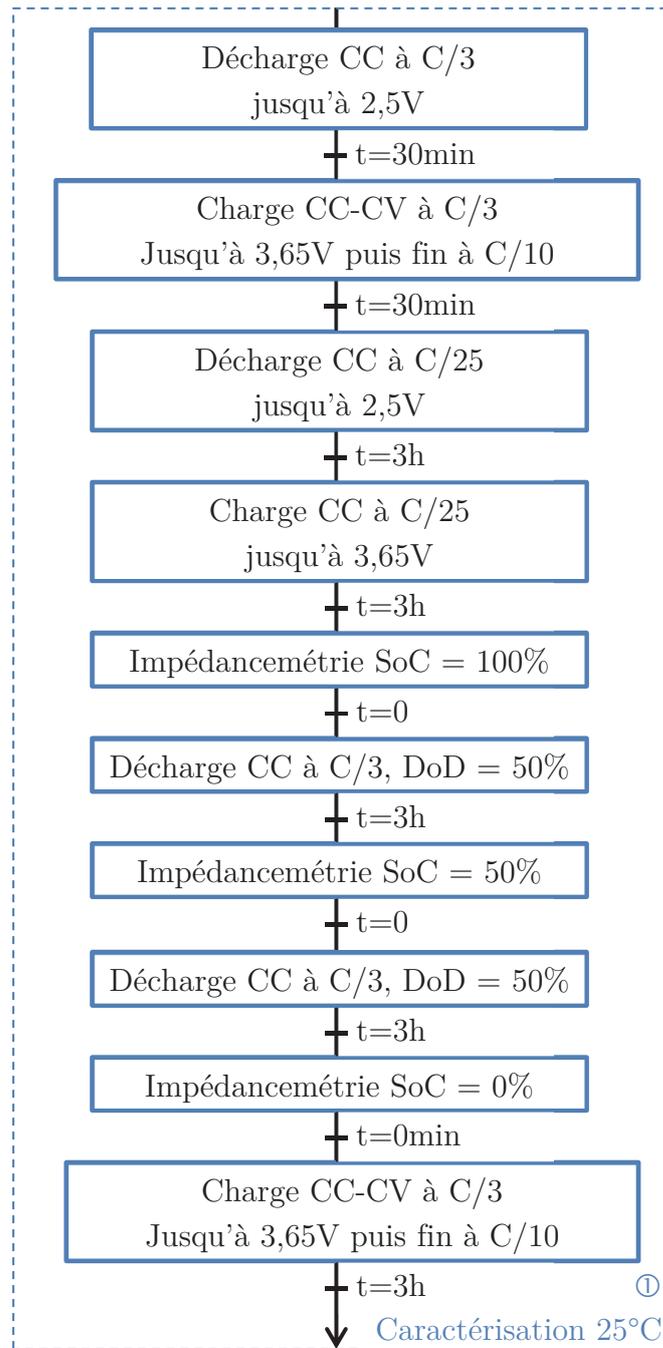


Figure 3.15 : Logigramme de l'étape ① : caractérisation à 25°C.

3.4.1.4 Protocole de caractérisation à 50°C et caractérisation intermédiaire

Les cellules font l'objet d'une étape de caractérisation à 50°C avant et après l'étude de vieillissement accéléré à 50°C. Une caractérisation intermédiaire comportant les mêmes étapes que la caractérisation à 50°C est effectuée après tous les 100 cycles de vieillissement. Cette étape est détaillée sur la Figure 3.16. La caractérisation à C/3 permet de déterminer l'état de santé de la cellule et la caractérisation à C/25 permet de caractériser le profil de tension de la cellule. Cette deuxième étape sera utilisée au Chapitre 5 pour le développement de la méthode de diagnostic.

La caractérisation régulière à la température de vieillissement (50°C) permet de ne pas perturber le vieillissement par un changement de température. Elle permet également de travailler sur la caractérisation des cellules lithium-ion en parallèle de la réalisation des essais expérimentaux.

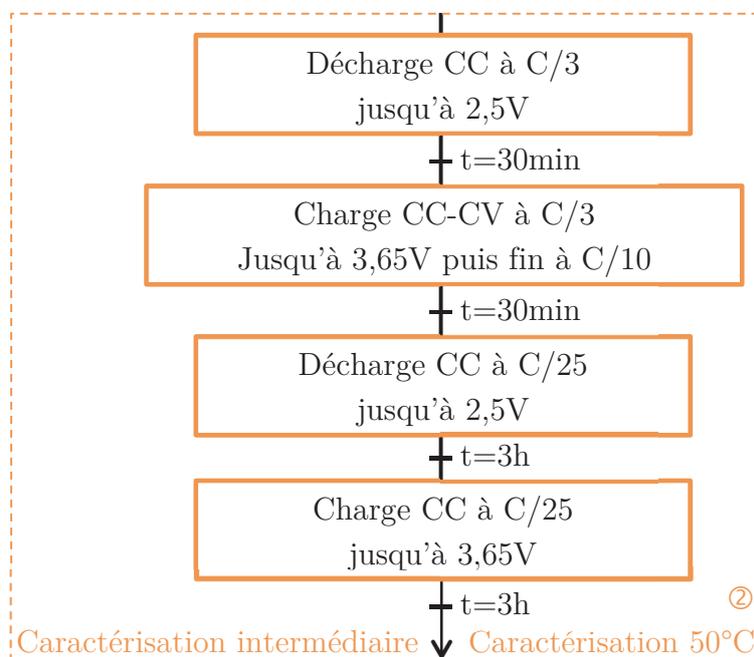


Figure 3.16 : Logigramme des étapes de caractérisation à 50°C (Ⓜ) et de caractérisation intermédiaire.

3.4.1.5 Cycles de vieillissement

Les 100 cycles de vieillissement sont réalisés successivement par la décharge puis la charge des cellules. Les étapes de réalisation du cyclage sont synthétisées sur la Figure 3.17. Les conditions de charge et de décharge sont définies pour chacune des cellules par les données dans le Tableau 3.5 et le Tableau 3.6. Le dernier cycle de charge est identique pour tous les essais afin de réaliser l'étape de caractérisation intermédiaire dans des conditions initiales identiques. La dernière charge s'effectue en charge CC-CV à un régime de charge de $C/3$ avec une tension de fin de charge à $3,65\text{V}$ et un arrêt de la charge à $C/10$.

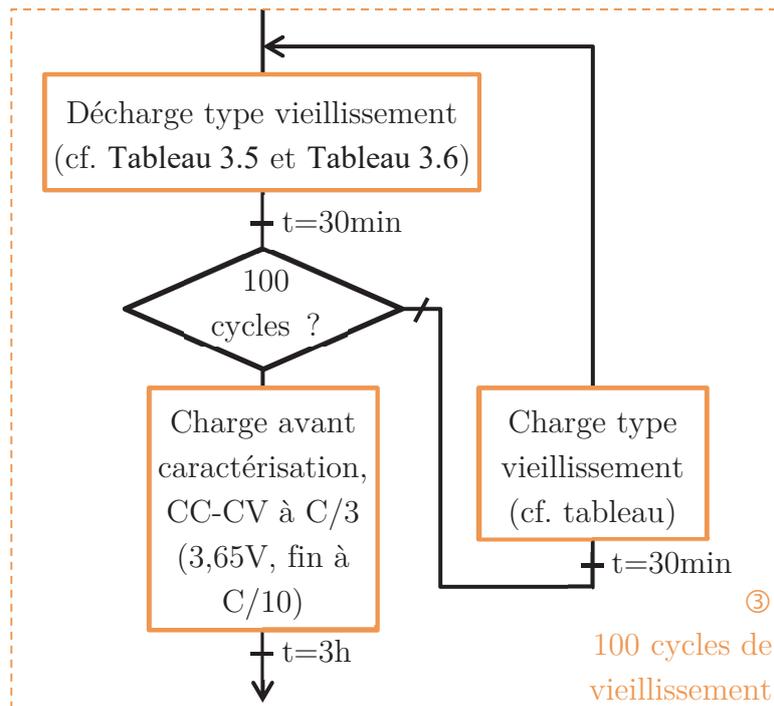


Figure 3.17 : Logigramme de l'étape ③ : cyclage en vieillissement accéléré à 50°C.

3.4.1.6 Analyse post mortem

Les cellules sont stockées à température ambiante à un état de charge de 50% avant et après les essais de vieillissement. Pour les cellules faisant l'objet d'une analyse post mortem, les cellules sont préalablement déchargées intégralement afin de garantir la sécurité avant l'opération de démontage. Le seuil de 2,5V doit être atteint en fin de décharge, mais ne doit pas être dépassé au risque d'entraîner une corrosion du collecteur de courant en cuivre. En effet, à défaut, ce dépôt supplémentaire en surface des électrodes risque d'être détecté alors qu'il n'a pas pour origine le vieillissement en cyclage.

3.4.2 Evolution de l'impédance des cellules avant et après les essais de vieillissement

3.4.2.1 Résultats expérimentaux

La caractérisation des cellules à 25°C avant et après les essais expérimentaux permet de comparer l'état des cellules en fonction de leur capacité et de leur en impédance. Cette partie présente l'évolution de l'impédance de cellules avant et après vieillissement. Pour rappel, les mesures d'impédances ont été effectuées uniquement avant et après les essais de vieillissement pour limiter l'impact des étapes de caractérisation sur le vieillissement des cellules lithium-ion. La Figure 3.18 donne un exemple des mesures expérimentales et des résultats obtenus pour cette caractérisation. Les autres résultats pour les cellules 18650 sont disponibles en Annexe 1.

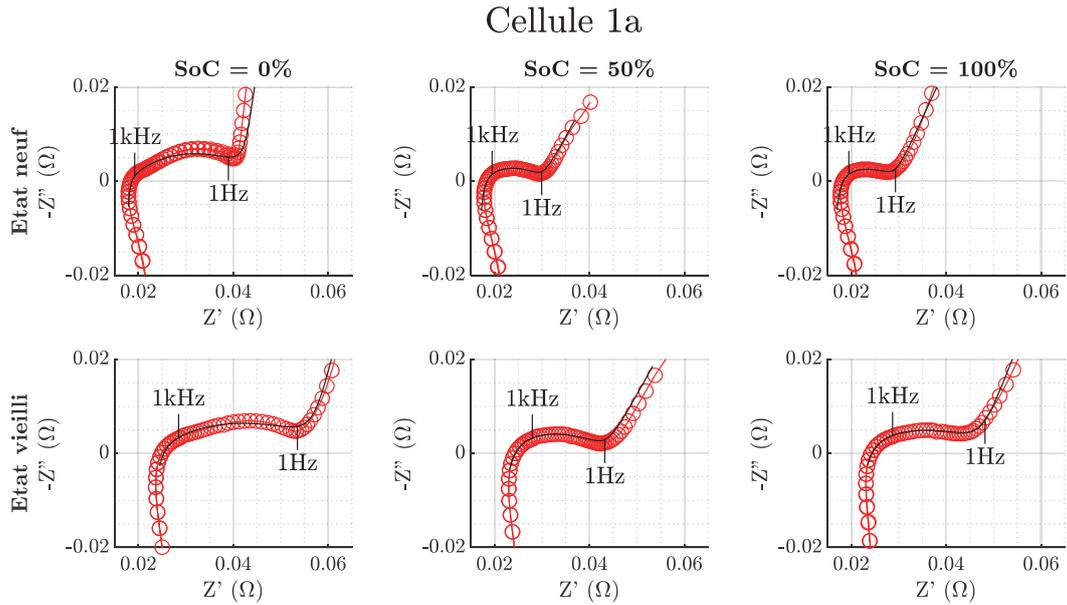


Figure 3.18 : Extrait de mesure d'impédancemétrie (couleur) dans le plan de Nyquist pour une cellule avant et après vieillissement pour les 3 états de charges : 0%, 50% et 100%. La courbe noire indique le résultat obtenu par ajustement des données expérimentales par le modèle de Randles à la Figure 3.19.

Afin d'évaluer l'évolution de l'impédance de la cellule, le choix est fait d'évaluer les paramètres d'un modèle électrique équivalent sur les données d'impédancemétrie disponibles avant et après les essais de vieillissement. Le résultat est obtenu à partir des données disponibles entre 20mHz et 10kHz. Le modèle d'impédance est choisi afin :

- de représenter l'évolution des phénomènes électrochimiques intervenant dans la cellule :
 - o Les effets de la résistance ionique (résistance de l'électrolyte) ou électronique (résistance des collecteurs de courant et des particules de matière active).
 - o Les effets de double couche et de transfert de charge,
 - o Les effets de diffusion.
- de conserver un modèle simple avec un nombre de paramètres limité afin de ne pas sur-paramétrer le modèle.

Le modèle électrique équivalent choisi présenté sur la Figure 3.19 est un modèle de Randles.

- Une inductance est ajoutée afin de prendre en compte les effets inductifs lors de la mesure pour les hautes fréquences.
- Les effets de la double couche et de transfert de charge sont approchés par un montage parallèle résistance/CPE. Ce choix est fait afin d'approcher au mieux les

résultats expérimentaux plus proches d'un demi-cercle aplati que d'un demi-cercle parfait.

- La diffusion est approchée par un CPE plutôt que par une impédance de Warburg afin de prendre en compte des pentes supérieures à 45° dans le plan de Nyquist pour les mesures d'impédances effectuées à des charges ou décharges complètes, respectivement pour SoC=100% ou SoC=0%.

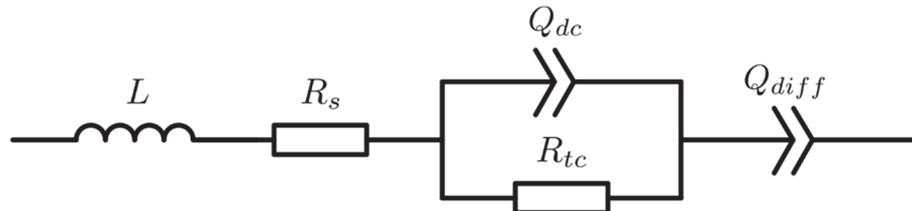


Figure 3.19 : Modèle électrique équivalent choisi pour évaluer la résistance série (R_s), les phénomènes de transfert de charge (R_{tc}), de double couche (Q_{dc}) et de diffusion (Q_{diff}) pour les cellules Graphite/LFP. Une inductance L est ajoutée afin de prendre en compte les effets inductifs des conducteurs ainsi que des artefacts de mesures à haute fréquence.

Ici, l'impédance de l'élément CPE est définie par l'équation (3.14). Pour $n=1$, l'élément se comporte comme un condensateur et comme une résistance pour $n=0$. Dans le cas à $n=0,5$, il correspond à l'impédance de Warburg couramment utilisé pour décrire les phénomènes de diffusions.

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q_0 \cdot (j \cdot \omega)^n} \quad (3.14)$$

avec :

- ω la pulsation [$\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$],
- Q_0 l'admittance à $\omega = 1 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ [$\text{S} \cdot \text{s}^n$],
- n un réel compris entre 0 et 1,

D'un point de vue géométrique, ces phénomènes ont chacun un impact spécifique dans les mesures obtenues et leurs représentations dans le plan de Nyquist (cf. Figure 3.18). La modélisation électrique permet de s'approcher au plus près des données expérimentales en termes pour les valeurs d'impédance (partie réelle et imaginaire) pour une fréquence de mesure donnée. Une lecture graphique dans un plan de Nyquist ne permet pas d'évaluer la concordance des valeurs lues avec les fréquences de mesures. La Figure 3.20 représente géométriquement la réponse fréquentielle de chaque élément :

- Les phénomènes de diffusions, avec une fréquence de mesure faible, suivent une droite à 45° (dans le cas où $n=0,5$) avec des valeurs réelles et imaginaires élevés.

- Les phénomènes de doubles couches et de transfert de charge modélisée par un circuit R/C ou R/CPE parallèle entraînent respectivement une forme de demi-cercle ou de demi-cercle aplati.
- L'inductance entraîne l'apparition d'une droite pour des fréquences de mesures élevées. La valeur réelle de l'impédance est faible.

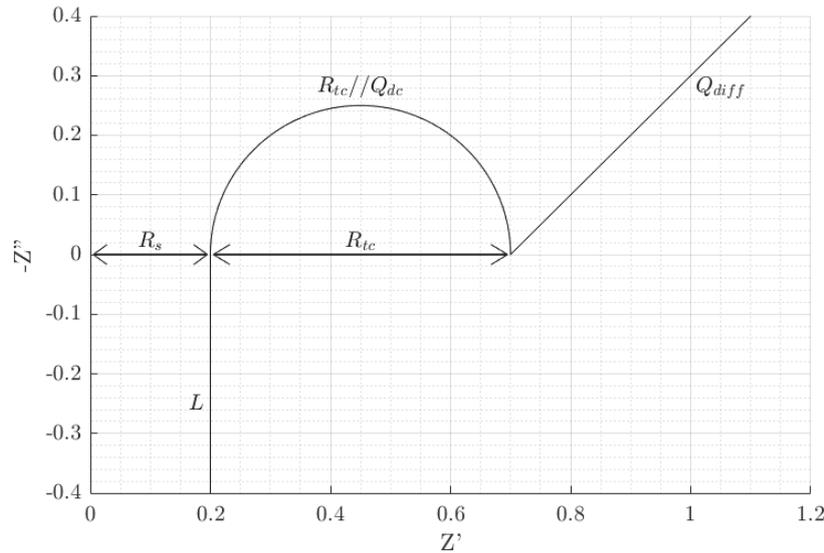


Figure 3.20 : Figure simplifiée de l'impact des éléments issus du modèle électrique équivalent dans le plan de Nyquist.

3.4.2.2 Comparaison des résultats avant et après vieillissement

L'évaluation des paramètres se fait par ajustement paramétriques pour les données disponibles avant et après vieillissement (curve fitting). Seules les évolutions de la résistance série et de la résistance de transfert de charge sont données. Le Tableau 3.7 donne les résultats pour un état de charge de 50%. La mesure d'impédance en fin de vieillissement n'a pas été possible pour la cellule 5a à un état de charge de 0% et 50%.

L'accroissement de la résistance est donné par la formule (3.15). Elle est appliquée aux données des résistances série et de transfert de charge.

$$Ta_R = 100 \cdot \frac{R_1 - R_0}{R_0} \quad (3.15)$$

avec :

- R_0 et R_1 les valeurs respectives avant et après vieillissement des résistances issues du modèle électrique équivalent [Ω],
- Ta_R le taux d'accroissement de la résistance considérée [%].

En considérant l'incertitude des valeurs obtenues par le modèle, l'incertitude relative de l'accroissement de la résistance est donnée par l'équation (3.16) :

$$\frac{\Delta Ta_R}{Ta_R} = \frac{\Delta(R_1 - R_0)}{R_1 - R_0} + \frac{\Delta R_0}{R_0} = \frac{\Delta R_0}{R_1 - R_0} + \frac{\Delta R_1}{R_1 - R_0} + \frac{\Delta R_0}{R_0} \quad (3.16)$$

avec :

- Δ_x l'erreur absolue de la mesure x .

Le Tableau 3.7 montre une plus forte augmentation de la résistance de transfert de charge, la plupart des cellules 18650 voient un doublement de cette valeur. La résistance série augmente de manière moins importante, entre 15% et 25% pour la majorité des cellules cylindriques.

| Réf. cell. | $R_{s\ initial}$ | $R_{s\ final}$ | Ta_{R_s} | $R_{tc\ initial}$ | $R_{tc\ final}$ | $Ta_{R_{tc}}$ |
|------------|------------------|-----------------|------------------|-------------------|-----------------|------------------|
| 1a | 15.8mΩ ± 1.75% | 18.8mΩ ± 0.7% | (+19 ± 2.92) % | 14.9mΩ ± 1.01% | 26mΩ ± 1.9% | (+74.5 ± 5.08) % |
| 1b | 15.1mΩ ± 1.65% | 20mΩ ± 0.96% | (+32.5 ± 3.46) % | 16.4mΩ ± 0.52% | 28.5mΩ ± 1.69% | (+73.8 ± 3.84) % |
| 1c | 16.4mΩ ± 1.75% | 20.6mΩ ± 0.88% | (+25.6 ± 3.3) % | 12.5mΩ ± 0.84% | 30.6mΩ ± 1.39% | (+145 ± 5.46) % |
| 2 | 0.353mΩ ± 0.85% | 0.771mΩ ± 1.6% | (+118 ± 5.35) % | 0.14mΩ ± 1.09% | 0.482mΩ ± 0.79% | (+244 ± 6.47) % |
| 2a | 15.6mΩ ± 1.71% | 19.6mΩ ± 0.76% | (+25.6 ± 3.1) % | 13.7mΩ ± 1.03% | 24.6mΩ ± 1.63% | (+79.6 ± 4.78) % |
| 2b | 15.9mΩ ± 1.2% | 16.1mΩ ± 1.71% | (+1.26 ± 2.95) % | 14.9mΩ ± 0.92% | 36.3mΩ ± 0.67% | (+144 ± 3.87) % |
| 2c | 16.4mΩ ± 1.85% | 20.4mΩ ± 0.9% | (+24.4 ± 3.42) % | 13.7mΩ ± 1.19% | 25.1mΩ ± 1.36% | (+83.2 ± 4.67) % |
| 3 | 0.402mΩ ± 0.39% | 0.968mΩ ± 0.87% | (+141 ± 3.03) % | 0.0571mΩ ± 3.84% | 0.526mΩ ± 0.95% | (+821 ± 44.1) % |
| 3a | 15mΩ ± 1.72% | 19mΩ ± 1.31% | (+26.7 ± 3.84) % | 13mΩ ± 0.66% | 28.2mΩ ± 1.34% | (+117 ± 4.34) % |
| 3b | 16.8mΩ ± 1.27% | 19.8mΩ ± 1.79% | (+17.9 ± 3.61) % | 13.5mΩ ± 1.07% | 34.5mΩ ± 0.92% | (+156 ± 5.09) % |
| 3c | 17.3mΩ ± 0.62% | 20.9mΩ ± 1.59% | (+20.8 ± 2.67) % | 14.2mΩ ± 0.37% | 33.3mΩ ± 0.84% | (+135 ± 2.84) % |
| 4 | 0.375mΩ ± 0.25% | 0.965mΩ ± 1.44% | (+157 ± 4.35) % | 0.129mΩ ± 1.1% | 0.457mΩ ± 0.95% | (+254 ± 7.26) % |
| 4a | 15.6mΩ ± 1.72% | 19.6mΩ ± 0.76% | (+25.6 ± 3.12) % | 13.7mΩ ± 1.03% | 24.6mΩ ± 1.64% | (+79.6 ± 4.79) % |
| 4b | 15.9mΩ ± 1.2% | 16.2mΩ ± 1.71% | (+1.89 ± 2.96) % | 14.9mΩ ± 0.93% | 36.2mΩ ± 0.69% | (+143 ± 3.94) % |
| 5a | 16.3mΩ ± 0.7% | / | / | 13.5mΩ ± 0.66% | / | / |
| 5b | 16.7mΩ ± 0.82% | 20.9mΩ ± 0.62% | (+25.1 ± 1.8) % | 13.3mΩ ± 0.55% | 31mΩ ± 1.49% | (+133 ± 4.75) % |
| 5c | 15.6mΩ ± 1.71% | 20.1mΩ ± 0.6% | (+28.8 ± 2.98) % | 13.9mΩ ± 1.48% | 28.3mΩ ± 1.59% | (+104 ± 6.25) % |
| 6a | 16.8mΩ ± 0.67% | 21mΩ ± 0.63% | (+25 ± 1.62) % | 13.1mΩ ± 0.51% | 27.4mΩ ± 2.18% | (+109 ± 5.63) % |
| 6b | 16.3mΩ ± 1.61% | 18.2mΩ ± 0.87% | (+11.7 ± 2.77) % | 15.2mΩ ± 1.08% | 30mΩ ± 0.86% | (+97.4 ± 3.83) % |
| 6c | 16mΩ ± 1.76% | 18.7mΩ ± 0.61% | (+16.9 ± 2.77) % | 16.3mΩ ± 0.89% | 29.4mΩ ± 1% | (+80.4 ± 3.41) % |
| 7a | 16.5mΩ ± 0.52% | 20.2mΩ ± 0.74% | (+22.4 ± 1.54) % | 11.6mΩ ± 1.29% | 27.9mΩ ± 1.73% | (+141 ± 7.26) % |
| 7b | 16.2mΩ ± 1.55% | 18.9mΩ ± 0.74% | (+16.7 ± 2.67) % | 14.1mΩ ± 0.94% | 24.7mΩ ± 1.65% | (+75.2 ± 4.54) % |
| 7c | 16.9mΩ ± 0.67% | 22mΩ ± 0.48% | (+30.2 ± 1.5) % | 13.8mΩ ± 0.98% | 33.3mΩ ± 1.78% | (+141 ± 6.66) % |

Tableau 3.7 : Données des éléments du modèle électrique équivalent, résistances série et de transfert de charge avant et après les essais de vieillissement pour la mesure à un état de charge de 50% pour les cellules 18650 et LFP1. L'accroissement respectif des résistances est donné en pourcentage.

Il y a cependant une forte disparité pour les valeurs évaluées des résistances série ou de transfert de charge des cellules dans des conditions de vieillissement identiques. Par exemple, l'augmentation de la résistance série varie de 19% à 32% pour les cellules du groupe 1 ou une variation de la résistance de transfert de charge compris entre 75% et 141% pour les cellules du groupe 7 dans le cas d'un état de charge de 50%.

La résistance totale représente l'évolution de la somme des résistances série et de transfert de charge. L'évolution de cette somme est présentée dans le Tableau 3.8. Cette valeur est souvent considérée comme une limite d'utilisation de la batterie, notamment dans les applications de puissance. La littérature considère que le doublement de la valeur est une limite à considérer.

| Réf. cellule | $R_s + R_{tc\,initial}$ | $R_s + R_{tc\,final}$ | $Ta_{R_s+R_{tc}}$ |
|--------------|-------------------------|-----------------------|-------------------|
| 1a | 30.7mΩ ± 1.39% | 44.8mΩ ± 1.4% | (+45.9 ± 4.07) % |
| 1b | 31.5mΩ ± 1.06% | 48.5mΩ ± 1.39% | (+54 ± 3.77) % |
| 1c | 28.9mΩ ± 1.36% | 51.2mΩ ± 1.18% | (+77.2 ± 4.5) % |
| 2 | 0.493mΩ ± 0.918% | 1.25mΩ ± 1.29% | (+154 ± 5.61) % |
| 2a | 29.3mΩ ± 1.39% | 44.2mΩ ± 1.24% | (+50.9 ± 3.98) % |
| 2b | 30.8mΩ ± 1.06% | 52.4mΩ ± 0.99% | (+70.1 ± 3.49) % |
| 2c | 30.1mΩ ± 1.55% | 45.5mΩ ± 1.15% | (+51.2 ± 4.09) % |
| 3 | 0.459mΩ ± 0.819% | 1.49mΩ ± 0.898% | (+225 ± 5.59) % |
| 3a | 28mΩ ± 1.23% | 47.2mΩ ± 1.33% | (+68.6 ± 4.31) % |
| 3b | 30.3mΩ ± 1.18% | 54.3mΩ ± 1.24% | (+79.2 ± 4.33) % |
| 3c | 31.5mΩ ± 0.507% | 54.2mΩ ± 1.13% | (+72.1 ± 2.82) % |
| 4 | 0.504mΩ ± 0.468% | 1.42mΩ ± 1.28% | (+182 ± 4.94) % |
| 4a | 29.3mΩ ± 1.4% | 44.2mΩ ± 1.25% | (+50.9 ± 3.99) % |
| 4b | 30.8mΩ ± 1.07% | 52.4mΩ ± 1.01% | (+70.1 ± 3.53) % |
| 5a | 29.8mΩ ± 0.682% | / | / |
| 5b | 30mΩ ± 0.7% | 51.9mΩ ± 1.14% | (+73 ± 3.18) % |
| 5c | 29.5mΩ ± 1.6% | 48.4mΩ ± 1.18% | (+64.1 ± 4.56) % |
| 6a | 29.9mΩ ± 0.6% | 48.4mΩ ± 1.51% | (+61.9 ± 3.41) % |
| 6b | 31.5mΩ ± 1.35% | 48.2mΩ ± 0.864% | (+53 ± 3.39) % |
| 6c | 32.3mΩ ± 1.32% | 48.1mΩ ± 0.848% | (+48.9 ± 3.23) % |
| 7a | 28.1mΩ ± 0.838% | 48.1mΩ ± 1.31% | (+71.2 ± 3.68) % |
| 7b | 30.3mΩ ± 1.27% | 43.6mΩ ± 1.26% | (+43.9 ± 3.63) % |
| 7c | 30.7mΩ ± 0.809% | 55.3mΩ ± 1.26% | (+80.1 ± 3.73) % |

Tableau 3.8 : Données des éléments du modèle électrique équivalent, de la résistance totale (séries et de transfert de charge) avant et après les essais de vieillissement pour la mesure à un état de charge de 50%. L'accroissement de la résistance est donné en pourcentage.

L'évolution de la résistance totale de la cellule montre une augmentation comprise entre 40% et 80% pour les mesures effectuées à un état de charge de 50%. Pour les cellules prismatiques, l'augmentation de la résistance totale est nettement plus forte avec une augmentation de la résistance de transfert de charge supérieure à celle de la résistance série.

3.4.3 Evolution de l'état de santé en capacité avant et après les essais de vieillissement

3.4.3.1 Introduction

Cette partie présente les résultats issus des essais de vieillissement accéléré mentionnés précédemment. Dans la suite du manuscrit, le cycle est défini comme la réalisation successive d'une décharge et d'une charge indépendamment des conditions d'utilisation ou d'exploitation. Du fait de la réalisation d'essais à différentes profondeurs de décharge (100% ou 70%), les cellules ne transfèrent pas la même capacité à chaque cycle de charge et de décharge. De ce fait, la présentation des résultats en fonction du nombre de cycles implique un écart entre les essais en décharge complète ou partielle. Les résultats seront ensuite présentés en fonction de la capacité totale transférée (capacité totale chargée et déchargée).

3.4.3.2 Résultats des vieillissements accélérés

Cette partie présente les résultats des essais de vieillissement accéléré pour les cellules prismatiques LFP1 et 18650. L'évolution de l'état de santé de la capacité est présentée à partir des données de caractérisation intermédiaire obtenues tous les 100 cycles de vieillissement. Un cycle de vieillissement correspond à une opération de décharge et de charge de la cellule.

La Figure 3.21 présente les résultats de l'état de santé pour les différents essais de vieillissement en fonction du nombre de cycles réalisés. Ce type de figure ne sera pas exploité dans la suite de ces travaux car chaque cellule ne transfère pas la même capacité à chaque cycle :

- Les cellules ne réalisent pas les mêmes opérations de charge et de décharge : Les cellules du groupe 1 effectuent une charge et une décharge complète. Les autres cellules effectuent des cycles partiels d'une profondeur de décharge de 70%.

Les cellules des groupes 1 et 4 sont chargées uniquement par un protocole à courant constant (CC), i.e. la fin de la charge intervient dès que la limite de tension haute est atteinte. La capacité chargée est plus faible que pour une cellule chargée avec une charge suivie d'une phase à tension constante (CC-CV).

- Les cellules ne réalisent pas les mêmes décharges : le cycle de décharge WLTP induit une capacité transférée plus importante pour atteindre un état de décharge équivalent à une décharge à courant constant utilisé pour les cellules du groupe 7. Cela est directement lié aux phases de freinage régénératif dans le profil de décharge augmentant le transfert de capacité pour atteindre un même état de charge.

Les mesures présentées sur la Figure 3.21 présentent une distorsion entre les cellules cyclant à courant continu et les cellules avec un cycle WLTP ou entre les cellules cyclant en décharge complète ou partiel. Pour combler cet écart, la Figure 3.22 présente les résultats en fonction de la capacité totale chargée et déchargée au cours des essais de vieillissement. Cette figure permet d'observer l'évolution des phénomènes de vieillissement à capacité transférée égale, quel que soit le cas de vieillissement considéré.

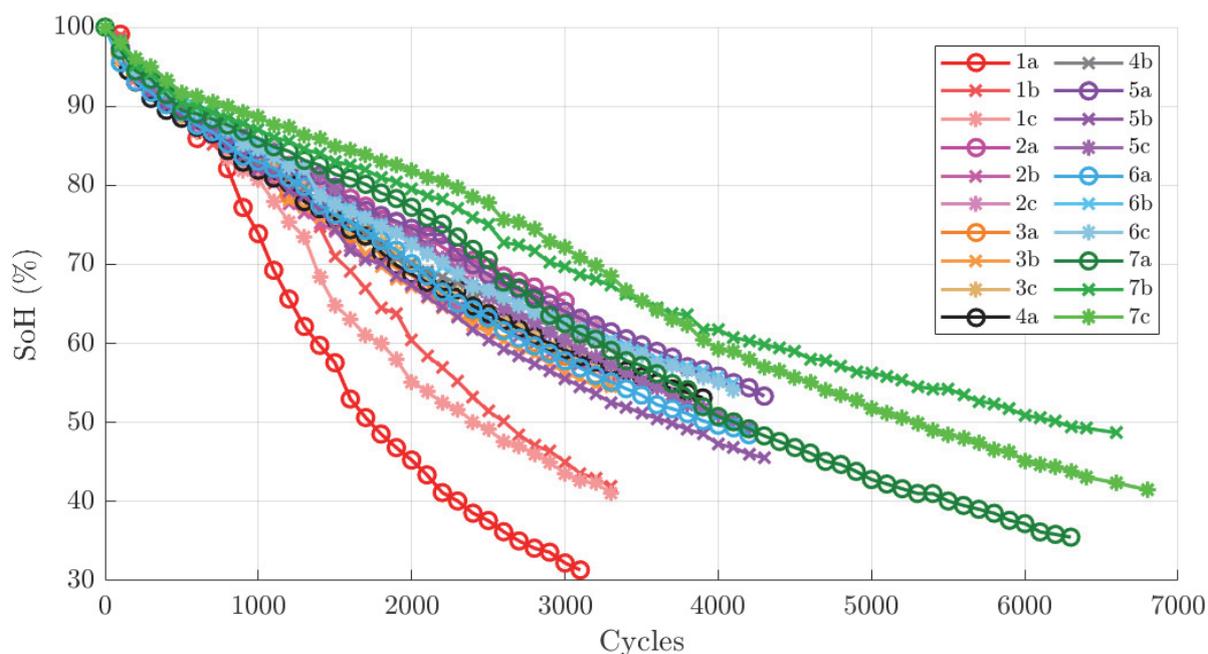


Figure 3.21 : Evolution de l'état de santé des cellules LFP 18650 en fonction du nombre de cycles réalisés. Caractérisation des cellules effectuée tous les 100 cycles.

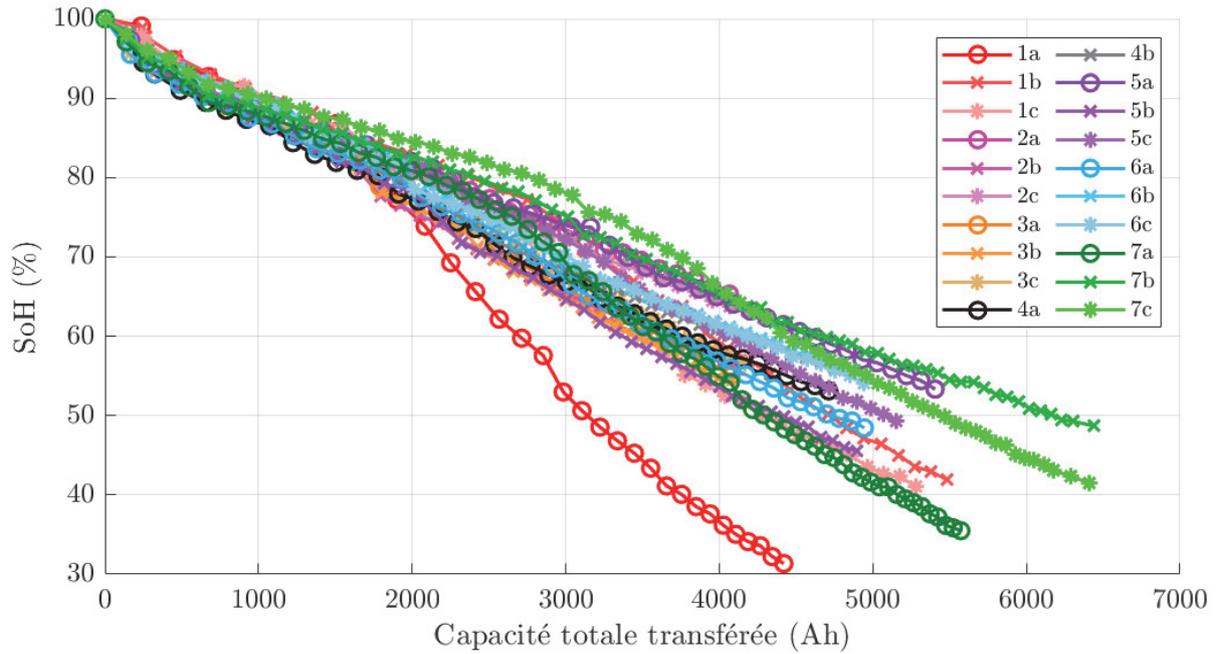


Figure 3.22 : Evolution de l'état de santé des cellules LFP 18650 en fonction de la capacité totale chargée et déchargée. Caractérisation des cellules effectuée tous les 100 cycles.

Sur cette figure, on constate :

- Un vieillissement homogène des cellules cylindriques quel que soit le cas de vieillissement à l'exception d'une cellule (1a) en décharge profonde (DoD = 100%) marquée par un vieillissement plus rapide ;
- Une disparité de la vitesse de vieillissement des cellules issues du même groupe. La forme du vieillissement reste cependant similaire un facteur constant près.
- Une forme de courbe de l'état de santé en fonction de la capacité totale chargée et déchargée qui diffère selon les types de vieillissement effectués. Toutes les cellules sont marquées par une première phase entre 100% et 80% de l'état de santé, identifiée par une décroissance rapide du vieillissement pour les premiers 500Ah déchargés suivie d'un vieillissement linéaire plus lent.
- Deux cas apparaissent selon les cas d'essais. Ils sont représentés sur la Figure 3.23 :
 - o un vieillissement linéaire continuant au-delà d'un état de santé de 80% pour les cellules des groupes 2, 3, 4, 5 et 6 (cf. Figure 3.23 (b)),
 - o une seconde phase avec un vieillissement s'accroissant à partir de 80% de l'état de santé de la cellule pour les cellules des groupes 1 et 7 (cf. Figure 3.23 (a)). L'accélération du vieillissement intervient à des rythmes différents pour les cellules issues d'un même groupe. L'accélération semble néanmoins plus marquée pour les cellules du groupe 1 ayant une profondeur de décharge importante, jusqu'à SoC = 0%.

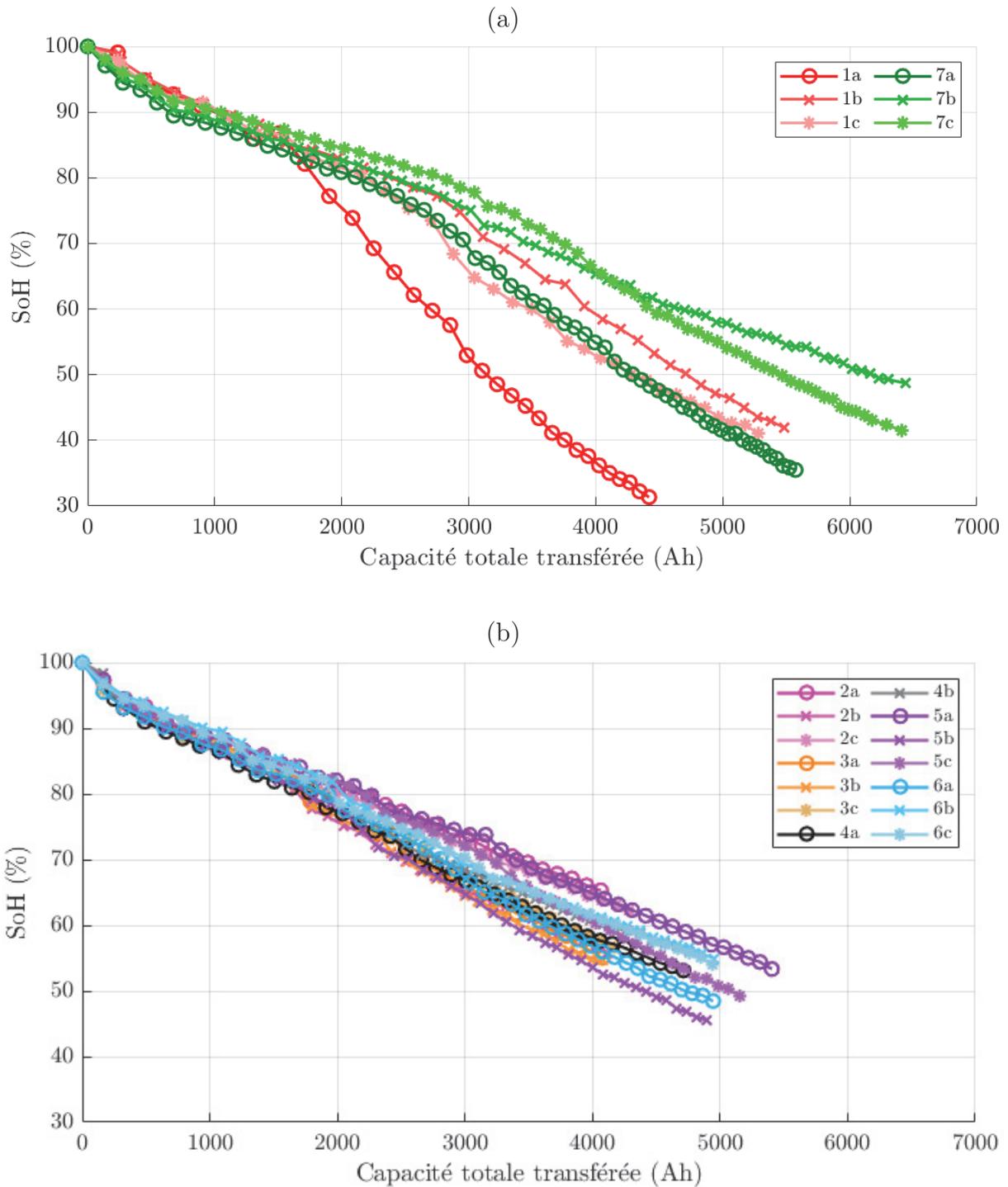


Figure 3.23 : Détail de la Figure 3.22 concernant l'évolution de l'état de santé des cellules (a) des groupes 1 et 7 et (b) des groupes 2 à 6.

Les cellules LFP1 utilisées par l'industriel ont une capacité plus importante. Afin de comparer les résultats expérimentaux entre cellules de différents formats, la capacité totale transférée au cours du vieillissement est rapportée à la capacité nominale des cellules. Cette notion est similaire au cycle complet équivalent FEC (« Full Equivalent

Cycle ») pouvant s'exprimer par l'équation (3.17). Un facteur $\frac{1}{2}$ est présent pour moyenner la capacité chargée et déchargée sur le cycle. Par exemple, une cellule réalisant un cycle avec une profondeur de décharge de 70% de la capacité nominale puis une charge de 70% de la capacité nominale réalise 0,7 cycle équivalent.

$$FEC = \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta Q}{Q_{nom}} \quad (3.17)$$

avec :

- ΔQ la capacité totale chargée et déchargée sur un cycle,
- Q_{nom} la capacité nominale de la cellule.

La Figure 3.24 présente les résultats expérimentaux des essais pour les 3 cellules LFP1 ainsi que les cellules 18650 suivant le même essai de vieillissement. Les deux cellules sont issues de deux fabricants différents avec des formats et des caractéristiques spécifiques. Bien que l'essai soit effectué à un régime de courant équivalent, le vieillissement est différent :

- Les courbes de l'état de santé des cellules LFP1 (cellules 2, 3 et 4) suivent une forme identique à celles des cellules 18650 (cellules 2a, 2b, 2c, 3a, 3b, 3c, 4a, 4b) mais avec une plus forte accélération du vieillissement. Ce vieillissement accéléré, plus rapide à condition d'essai identique, est lié à la fabrication des cellules : la composition différente de la cellule (électrode, électrolyte...) peut expliquer une réactivité plus importante à température élevée.
- La cellule LFP1 soumise à un cycle avec une tension de fin de charge réduite (cellule 3) suit un vieillissement plus lent contrairement aux deux autres cellules. La perte de capacité est moins rapide. Cependant, ce phénomène n'est pas observé sur les cellules cylindriques 18650. Cela pourrait s'expliquer par la plus faible densité d'énergie des cellules cylindriques ainsi que des régimes de courant admissible, donnés par le fabricant, plus élevés. Les cellules cylindriques sont donc moins sujettes aux dégradations dues au courant de charge élevé contrairement aux cellules LFP1.
- Le type de charge CC-CV (cellule 2) ou CC (cellule 4) ne semble pas avoir d'impact sur le vieillissement des cellules. L'inhomogénéité des vieillissements ne permet pas de faire ressortir une influence de ce paramètre sur les cellules 18650.

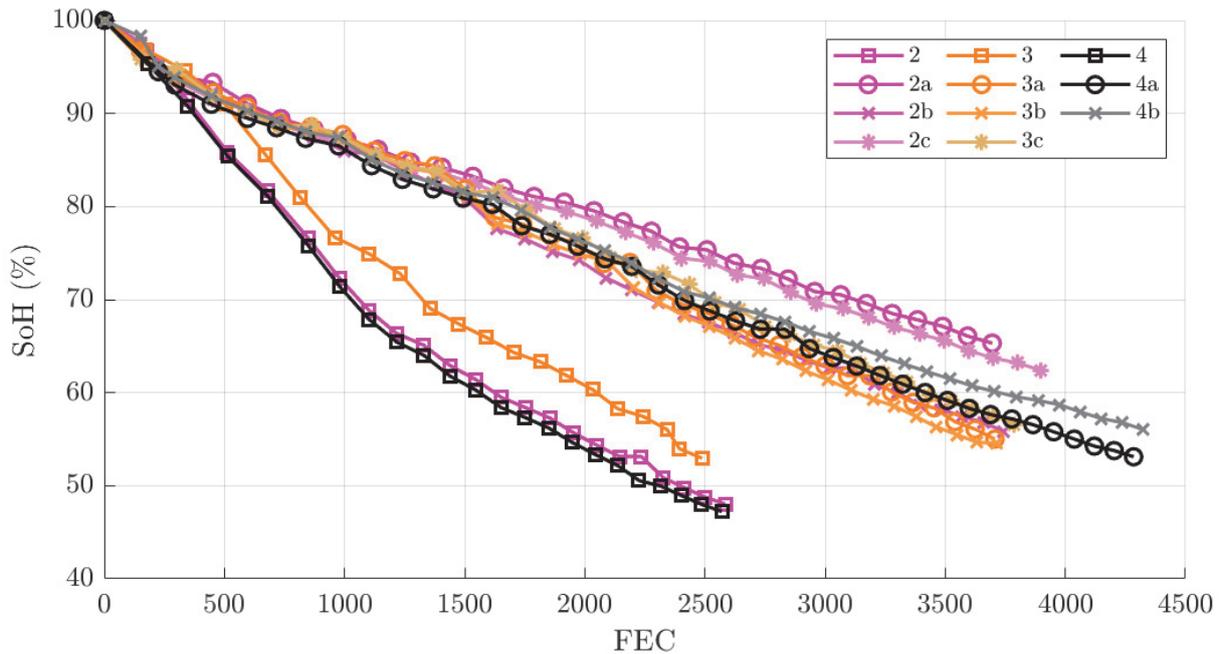


Figure 3.24 : Comparaison de l'évolution de l'état de santé des cellules 18650 et LFP1 en fonction du nombre de cycles équivalents.

Le vieillissement plus rapide des cellules LFP1 par rapport aux cellules cylindriques 18650 interroge sur la possibilité pour l'industriel EVE System de rechercher un nouveau fournisseur pour utiliser des cellules avec un vieillissement moins rapide en 1^{ère} vie. La durée de vie des systèmes conçus serait alors plus étendue. Des essais sur une référence d'un deuxième fournisseur (cellules LFP2) ont ensuite été conduits. Selon les données techniques, cette deuxième référence nommée LFP2 présente une meilleure densité d'énergie ainsi qu'une meilleure tolérance aux courants de décharge élevés.

Pour les cellules LFP1, un état de santé de 70% est atteint après 1000 cycles contre 2500 à 3000 cycles pour la cellule 18650. Les cellules LFP2 testées montrent une dégradation moins rapide de leurs états de santé SoH_Q que les cellules LFP1. Celui-ci est similaire au vieillissement des cellules 18650. La Figure 3.25 présente une comparaison des vieillissements des cellules LFP1 et LFP2 (cellules 8, 9, 10 et 11). Quel que soit le cas de vieillissement des cellules complémentaires, celui-ci est homogène sur toutes les cellules LFP2 dans la plage de vieillissement testé : l'état de santé final atteint est de 88% pour toutes les cellules. Pour une température de vieillissement identique et à un courant plus élevé en décharge que pour les cellules LFP1, le vieillissement est nettement moins rapide (pour le même nombre de cycles équivalents).

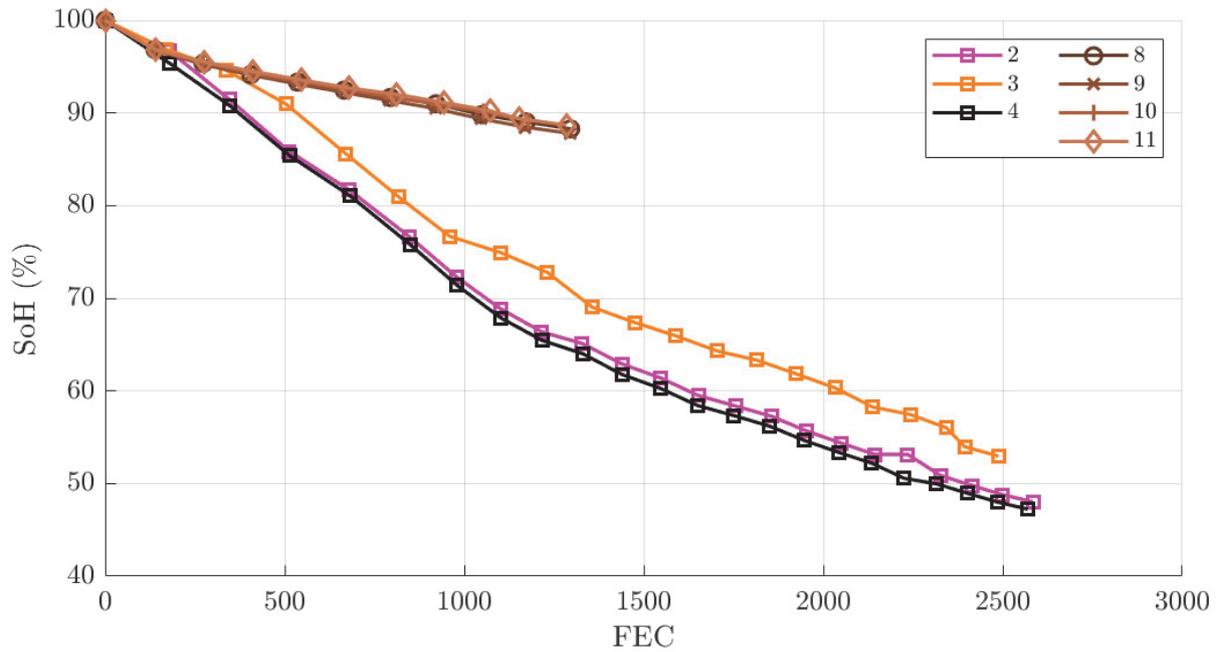


Figure 3.25 : Comparaison de l'évolution de l'état de santé des cellules LFP1 et des essais complémentaires LFP2 en fonction du nombre de cycles équivalents.

3.4.4 Comparaison des données de capacité et d'impédance

La Figure 3.26 propose une comparaison de l'état de santé en capacité à la fin de vieillissement avec l'évolution des résistances série et de transfert de charge. L'évolution des résistances série et de transfert de charge sont très inhomogène, que ce soit pour des mêmes conditions d'essai ou pour un même état de santé SoH_Q à la fin de l'essai. Ce constat est le même pour des mesures de résistances aux états de charge de 0%, 50% ou 100%. Aucun lien ne se dégage sur une corrélation entre les augmentations des résistances et le vieillissement en capacité. La Figure 3.27 propose cette comparaison avec T_{AR} le taux d'accroissement des résistances. De la même façon qu'en valeur absolue, aucune tendance ne se dégage entre le vieillissement en capacité de la cellule et l'augmentation des valeurs de résistance. Par ailleurs, l'augmentation des valeurs ne semble pas dépendre du type de vieillissement effectué ou de l'état de santé en capacité atteinte en fin de vieillissement.

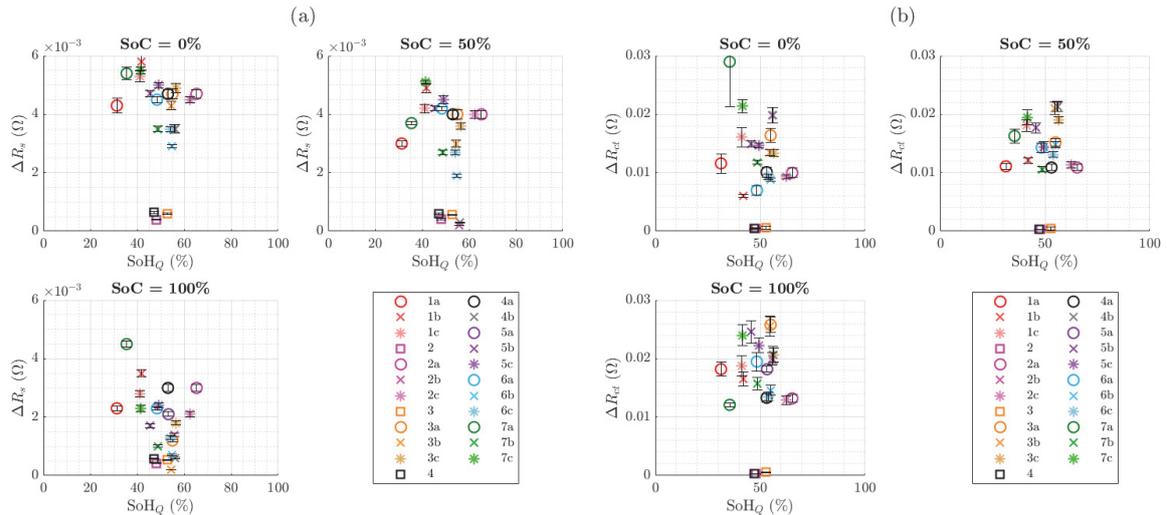


Figure 3.26 : Comparaisons de l'évolution de (a) la résistance série et (b) la résistance de transfert de charge selon l'état de santé en fin de vieillissement pour chaque cellule et pour les états de charges de 0%, 50% et 100%.

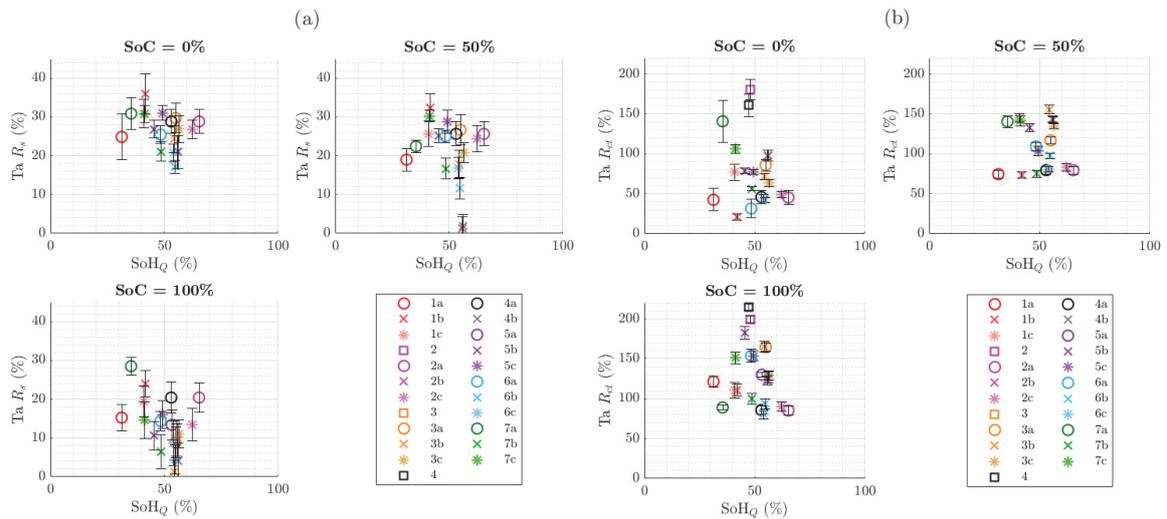


Figure 3.27 : Comparaisons de l'évolution de (a) la résistance série et (b) la résistance de transfert de charge en valeurs relatives selon l'état de santé en fin de vieillissement pour chaque cellule et pour les états de charges de 0%, 50% et 100%.

Enfin, la Figure 3.28 compare l'évolution de la résistance totale ($R_s + R_{ct}$) en valeur absolue et en valeur relative en fonction de l'état de santé de chaque cellule. Tout comme pour les résistances série et de transfert de charges, aucune corrélation ne se dégage. Cependant, l'augmentation relative de la résistance totale mesurée sur le graphique (b) à 50% d'état de charge montre une augmentation similaire de sa valeur pour les cellules 18650 des groupes 2, 3, 4, 5 et 6. Ces cellules sont marquées par une diminution de la capacité linéaire au cours du temps. Les cellules des groupes 1 et 7 sont marquées par

des valeurs d'augmentation de l'impédance plus hétérogènes. Ce sont également des cellules ayant eu un vieillissement plus rapide, marqué par une accélération de leur vieillissement après 80% de leur état de santé.

Les cellules prismatiques sont marquées par une valeur de résistance largement plus faible, inférieure au milliohm, que ce soit à l'état neuf ou vieilli. Cette valeur nettement inférieure s'explique par une surface d'électrode largement supérieure aux cellules 18650.

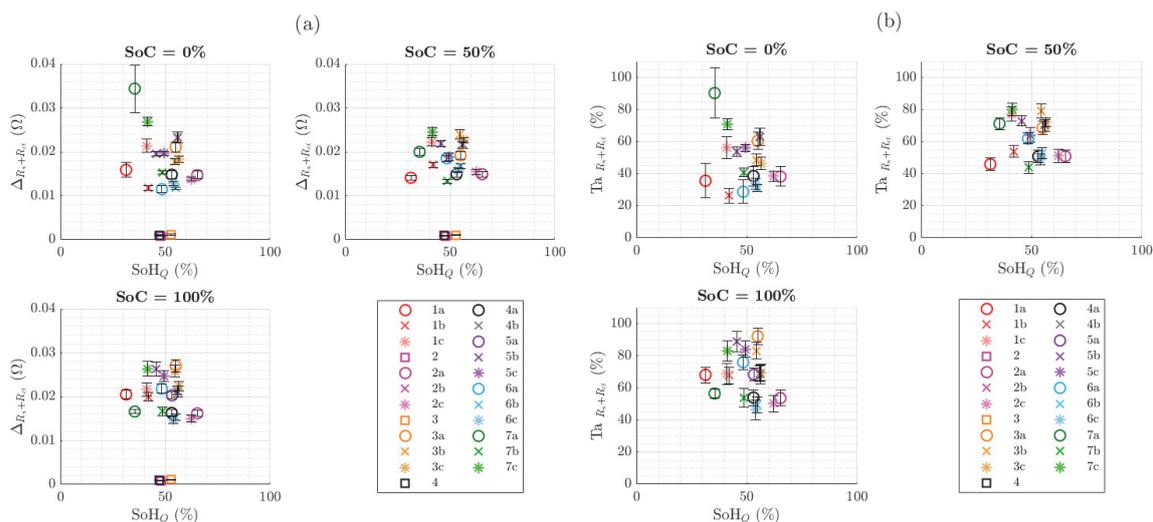


Figure 3.28 : Comparisons de l'évolution de la résistance totale $R_s + R_{ct}$: (a) en valeur absolue et (b) en valeurs relatives pour chaque cellule et pour les états de charges de 0%, 50% et 100%.

Quels que soient les essais, l'augmentation de la résistance totale est majoritairement due à une augmentation de la résistance de transfert de charge plutôt que de la résistance série : que ce soit en valeur absolue avec un facteur 10 entre l'augmentation des résistances série et de transfert de charge, ou en valeur relative avec une augmentation de 20-30% pour la résistance série contre 100-150% pour la résistance de transfert de charge. La forte augmentation de la valeur de transfert de charge montre une forte évolution aux interfaces des électrodes positives et/négative.

3.4.5 Conclusion sur les essais de vieillissement accélérés

Les essais de vieillissement de longue durée, jusqu'à une valeur proche d'une fin de seconde vie, font ressortir plusieurs points importants :

- La méthode d'affichage des données doit prendre en compte les spécificités de chaque cas de vieillissement pour pouvoir comparer les données issues des essais expérimentaux. L'utilisation de la capacité totale transférée ou des cycles équivalents permet de rendre les données comparables.

- Au-delà d'un état de santé en capacité de 80%, une dépendance forte entre le cycle d'utilisation et l'évolution de la perte de capacité apparaît. Les cycles d'utilisations contraignants à profondeur de décharge importante et à fort régime de courant, (respectivement les cellules des groupes 1 et 7), montrent une accélération du vieillissement après avoir dépassé un état de santé de 80%. Pour les autres cellules, l'allure de l'état de santé en fonction du vieillissement conserve une forme linéaire, et ce jusqu'à la fin des données disponibles, c'est à dire un état de santé compris entre 50% et 40% selon les cellules.

L'abaissement de la limite de tension de fin de charge ne semble pas apporter un bénéfice au vieillissement des cellules 18650 alors qu'il semble améliorer celui des cellules prismatiques. Son intérêt semble néanmoins à être conservé en cas de régime de charge plus fort au vu des travaux de la littérature sur les recharges rapides optimisées.

Les cellules issues des groupes 5 et 6 testées en charge rapide ne sont pas affectées par un vieillissement plus prononcé que les mêmes cellules en charge standard.

- L'évolution de la résistance totale ne double pas pour les cellules 18650 malgré un vieillissement important en termes de capacité. L'augmentation est relativement plus forte pour les cellules prismatiques. Enfin, aucune corrélation entre perte de capacité et augmentation de la résistance (série, de transfert de charge ou totale) ne se dégage de ces essais.

Les essais montrent la possibilité d'utiliser des cellules lithium-ion de type Graphite/LFP à des états de santé nettement inférieurs à 80% et ce jusqu'à 40% de capacité restante dans différents cas d'application, que ce soit pour des décharges partielles ou complètes, des charges rapides ou standard, des courants de décharge continus ou avec un profil typique d'un véhicule électrique. Les essais montrent un impact important du type d'utilisation sur l'évolution à long terme de la capacité de la cellule ainsi qu'un comportement non linéaire contrairement aux résultats obtenus sur des vieillissements plus faibles (pour un état de santé supérieur à 80%). Il est donc nécessaire d'étudier l'origine des non-linéarités dans le vieillissement des cellules lithium-ion afin d'assurer un diagnostic et un pronostic fiable de la durée de vie restante.

Le Chapitre 4 apportera les outils et méthodes nécessaires à la compréhension des différents phénomènes de vieillissement dans les cellules lithium-ion Graphite/LFP permettant d'expliquer l'apparition de différentes dynamiques de vieillissement dans le but d'établir un outil de diagnostic de l'état de santé des cellules puis un pronostic de la durée de vie restante.

Chapitre 4 Analyse destructive « post-mortem » : caractérisation des matériaux d'électrodes LFP et Graphite avant et après vieillissement

4.1 Introduction

Cette partie aborde l'analyse post mortem des cellules cylindriques étudiées au cours des essais de vieillissement. L'objectif de ces travaux de caractérisation est de vérifier l'impact d'un vieillissement à long terme sur des cellules Graphite/LFP. Le but est de savoir si une cellule reste fonctionnelle et sécuritaire après 70% de SoH jusqu'à des états de santé de 30~40%.

Dans un premier temps, l'opération de démontage et de prélèvement d'échantillon, sur des éléments constitutifs des cellules, est présentée. Ensuite les méthodes de caractérisation électrique des matériaux des électrodes positives et négatives, issus de cellules neuves ou de cellules après vieillissement, permettent de déterminer les caractéristiques électriques et leur évolution. Dans un second temps, l'analyse destructive (plus couramment appelée « post mortem ») permet d'analyser les dégradations intervenant au sein de la cellule : la formation de dépôt en surface des électrodes, les déformations et les espèces en présence.

Plusieurs analyses sont réalisées :

- Une observation macroscopique des dépôts en surface des électrodes.
- Une observation microscopique et morphologique des dépôts présents en surface ainsi que l'étude de leur composition.
- La caractérisation électrique des électrodes afin d'évaluer l'évolution des grandeurs électriques des différents phénomènes de vieillissements affectant chaque électrode. Leur combinaison dans la signature électrique d'une cellule complète est ensuite étudiée. De plus, l'analyse et la caractérisation électrique des matériaux permettront le calibrage de la méthode de diagnostic proposée au Chapitre 5 .

4.2 Protocole de caractérisation des matériaux d'électrode

4.2.1 Procédure de démontage de cellules 18650

Avant d'effectuer le démontage des cellules lithium-ion, celles-ci sont préalablement déchargées à un état de charge nulle afin de limiter les risques d'emballement thermique lors de l'ouverture (risque de court-circuit lors du démontage). Le démontage s'effectue en boîte à gants « grise » sous argon et sans humidité ni oxygène ($H_2O < 3$ ppm et $O_2 < 0.1$ ppm) pour assurer la sécurité et éviter la réaction du lithium avec l'air.



Figure 4.1 : Boite à gants sous argon pour le démontage de cellules lithium-ion.

La première étape du démontage consiste à supprimer le contact électrique entre le collecteur de courant de l'électrode positive et la borne positive de la cellule. La Figure 4.2 rappelle la constitution interne d'une cellule cylindrique 18650 au niveau de la borne positive [304]. Tout d'abord, la protection plastique autour du boîtier de la cellule est retirée. Ensuite l'extrémité de la cellule (pôle positif) est découpée au coupe-tube entre le serti et l'extrémité du bobineau afin de retirer la connectique du pôle positif. La languette de connexion du pôle positif est coupée afin de supprimer tout risque de court-circuit.

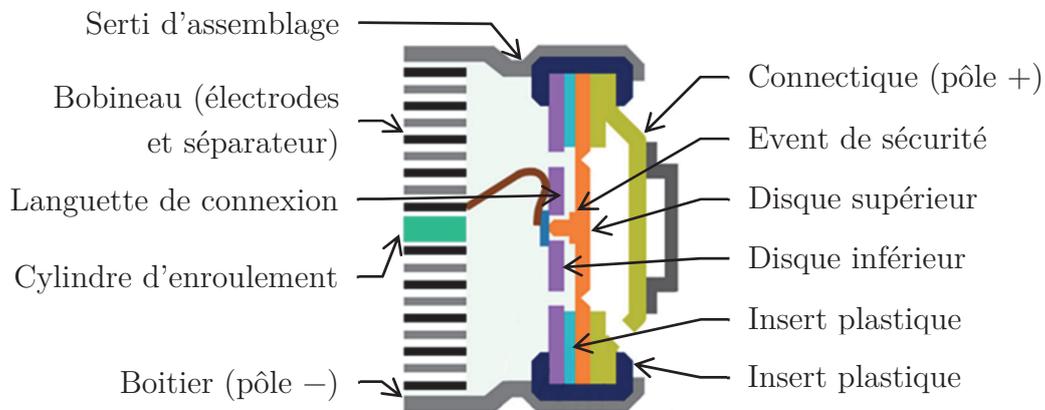


Figure 4.2 : Schéma de composition interne d'une cellule cylindrique 18650 (vue partielle pour le pôle positif). Schéma issu et modifié de [304].

La suite des opérations consiste à accéder au bobineau puis à séparer les différents éléments (électrode positive, électrode négative et séparateur). Au préalable le pôle négatif est démonté, le boîtier est coupé dans la longueur de la cellule et le bobineau est extrait. Les électrodes sont séparées par débobinage de l'ensemble du bobineau. Lors du débobinage, l'électrolyte présent dans le séparateur s'évapore rapidement en ne laissant qu'un dépôt de sels d'électrolyte sur le séparateur.

4.2.2 Étude dimensionnelle des électrodes

Les dimensions des électrodes sont mesurées afin de déterminer leur surface de matière active. Les données sont récapitulées dans le Tableau 4.1. La connaissance de la surface de matériaux actifs de l'électrode permet :

- de comparer les impédances de différents formats de cellules par unité de surface ;
- de déterminer le régime de courant à appliquer pour caractériser les matériaux lors de l'assemblage en pile bouton pour un régime de courant identique aux cellules complètes (C/25).

Les mesures sont effectuées sur une cellule neuve. La surface de l'électrode négative étant supérieure à celle de l'électrode positive, la surface utile permettant le transfert ionique est limitée à la surface de cette dernière. Seule celle-ci sera donc prise en compte pour calculer le courant de caractérisation à C/25 en pile bouton.

| | Électrode positive | Électrode négative |
|--|--------------------|--------------------|
| Longueur (mm) | 718 ± 1 | 764 ± 1 |
| Largeur (mm) | $55,4 \pm 0,5$ | $57,4 \pm 0,5$ |
| Nombre de faces actives | 2 | 2 |
| Surface d'une électrode (cm ²) | 398 ± 4 | 439 ± 4 |
| Surface totale (cm ²) | 796 ± 8 | 877 ± 8 |

Tableau 4.1 : Mesures dimensionnelles des électrodes pour une cellule 18650.

4.2.3 Procédure de prélèvement des matériaux pour la caractérisation électrique en pile bouton

La première étape de démontage consiste à préparer les zones d'électrode à tester. Celles-ci sont découpées du bobineau. Dans le cas d'une cellule neuve, une zone située à mi-longueur du bobineau est prélevée.

Comme les électrodes sont enduites de matériaux actifs sur les deux faces du collecteur de courant, cela peut gêner le transfert électronique dans le cas du remontage en pile bouton. Ainsi, afin d'assurer un bon contact électrique entre le collecteur de courant et la cale en contact avec l'échantillon à caractériser (cf. figure 4.3), une face de l'électrode à analyser est nettoyée au NMP (N-Méthyl-2-pyrrolidone). Le NMP est un solvant organique permettant de dissoudre la matière active sur une face de l'échantillon. Il ne reste alors qu'une seule face de l'électrode enduite de matériaux actifs. Plusieurs prélèvements circulaires de diamètre 14 mm sont effectués et utilisés pour la caractérisation en pile bouton. Des prélèvements identiques sont effectués pour une caractérisation au microscope à balayage électronique (MEB).

La deuxième étape consiste à préparer un séparateur pour le remontage de la pile bouton. Un séparateur en polypropylène est découpé à un diamètre de 16 mm puis imbibé dans un bain d'électrolyte LP30 (électrolyte organique : 1M LiPF_6 EC/DMC (1/1 en masse)).

Une feuille de lithium métallique est utilisée comme contre-électrode de diamètre 16mm. Le diamètre est supérieur à celui de l'électrode à tester afin d'exploiter l'intégralité de la surface de l'échantillon à caractériser.

4.2.4 Protocole de remontage en pile bouton

Les prélèvements sont stockés dans des contenants scellés sous argon et déplacés dans une boîte à gants « blanche » pour effectuer les opérations de remontage en pile bouton. Le remontage consiste en la reconstitution d'une pile lithium métallique à partir de l'électrode prélevée et d'une contre-électrode en lithium. D'autres éléments sont nécessaires pour le montage, la procédure décrite ci-dessous détaille la méthode d'assemblage. La Figure 4.3 présente le principe de montage des différents éléments pour la pile bouton CR2032.

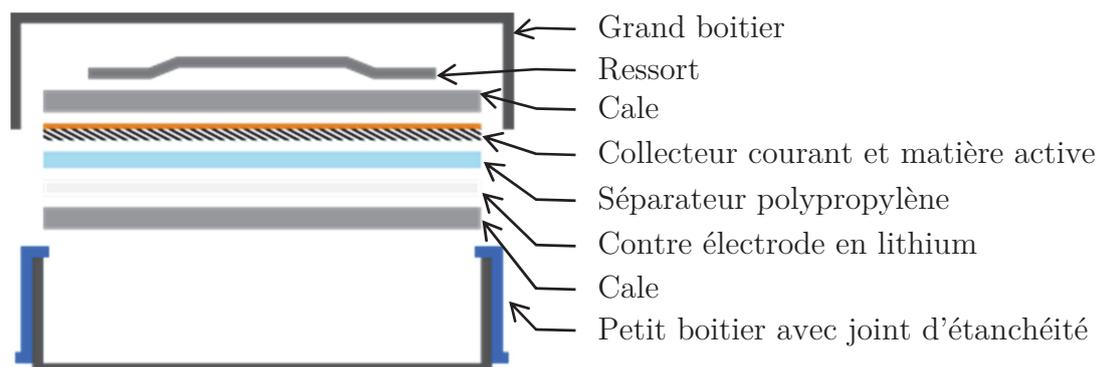


Figure 4.3 : Vue éclatée des constituants pour une pile bouton permettant la caractérisation des matériaux d'électrode.

La contre-électrode est préparée en déposant une feuille de lithium de diamètre 16mm sur une cale de diamètre 16mm et d'épaisseur 0,5mm. Celle-ci est déposée dans le petit boîtier avec la face de lithium à l'extérieur. Le séparateur est ajouté avec l'ajout de 5mL d'électrolyte inséré en deux étapes : 2,5mL avant le placement du séparateur afin d'assurer un bon transfert ionique entre la feuille de lithium et le séparateur ; puis 2,5mL après le placement du séparateur afin d'assurer un bon transfert ionique entre le séparateur et l'électrode à caractériser. La section d'électrode à tester de diamètre 14mm est placée sur une autre cale de diamètre 16mm et d'épaisseur 0,5mm puis insérée dans la pile bouton. Enfin, le ressort de maintien est inséré et la pile bouton est fermée par le grand boîtier équipé d'un joint d'étanchéité puis scellée à la presse. Le surplus d'électrolyte est évacué lors de la fermeture de la pile bouton à la presse. La quantité restante n'est pas évaluée.

| | |
|---|-----------------------|
| Diamètre électrode | 14 mm |
| Nombre de faces actives de l'électrode | 1 |
| Diamètre séparateur | 16 mm |
| Diamètre électrode de référence lithium | 16 mm |
| Surface de l'électrode en pile bouton | 153.9 mm ² |

Tableau 4.2 : Tableau récapitulatif des mesures dimensionnelles d'un échantillon d'électrode pour une mesure en pile bouton CR2032.

4.2.5 Support de caractérisation pour la pile bouton

Afin de caractériser les piles bouton CR2032, un support démontable a été conçu pour effectuer les mesures. Le support est représenté sur la Figure 4.4.

La connectique permet un montage en façade (connecteur vert à droite) des bancs de cyclage pour une caractérisation à température ambiante de la capacité et du profil de tension en charge et en décharge. Les connecteurs 4 couleurs à gauche pour câbles permettent la caractérisation dans une étuve (température contrôlée) ou pour une mesure d'impédancemétrie.



Figure 4.4 : Support de caractérisation pour pile bouton CR2032.

Les 4 points de contact entre la pile bouton et le support de caractérisation sont répartis à 90°. Les points de mesure de tension sont séparés des points d'injection de courant sur la pile bouton afin de minimiser l'impact de la connectique et du boîtier sur la mesure. Les 4 points de contact sont répartis comme suit :

- deux points de contact pour le boîtier inférieur (pôle négatif) **(A)** et **(B)**, respectivement pour l'injection de courant et la mesure de tension,
- deux points de contact pour le boîtier supérieur sur le flanc de la pile bouton (pôle positif) **(C)** et **(D)**, respectivement pour la mesure de tension et l'injection de courant.

4.3 Caractéristiques électriques des matériaux des électrodes

La caractérisation électrique des matériaux en pile bouton permet l'obtention des pseudo potentiels (pseudo OCP) de chacune des électrodes. Les électrodes sont issues d'une cellule de référence de même modèle que les cellules utilisées dans les essais de vieillissement présentés au Chapitre 3 . Elles sont découpées et placées en pile bouton face à une contre-électrode de lithium.

4.3.1 Méthode et résultats de caractérisation de cellules neuves

4.3.1.1 Détermination de l'écart de capacité des électrodes

La caractérisation des échantillons en pile bouton s'effectue à partir des électrodes des cellules préalablement déchargées, c'est-à-dire avec une électrode positive avec un potentiel faible face au lithium et une électrode négative à un potentiel plutôt élevé face au lithium. Leurs états de lithiation sont donc respectivement élevé (lithié) et faible (délithié). Avant de procéder à la caractérisation des profils de tension des électrodes, il est nécessaire de définir les extrémités des profils de potentiel de chacune des électrodes, ceux-ci correspondent respectivement à la lithiation presque complète de l'électrode positive (potentiel faible face au lithium, soit une tension de pile bouton faible de 2,4V) et à une délithiation complète de l'électrode négative (potentiel élevé face au lithium, soit 1,2V environ). L'écart de capacité mesuré à cette étape est appelé « offset » de capacité de la cellule. La Figure 4.5 représente le principe de construction du profil de tension de la cellule à partir du potentiel de chacune des électrodes. L'écart de capacité d'offset, mesuré et exprimé par l'équation (4.1), correspond au décalage de capacité entre les deux courbes.

Pour une cellule neuve, l'électrode négative est responsable de la fin de décharge. La fin de délithiation de l'électrode négative est très faible, considérée comme nul, d'où $\Delta Q_{Li_x C_6} = 0$. Un zoom est nécessaire sur la Figure 4.5 pour représenter cette étape (flèche grise). L'offset est donc directement lié à l'écart de capacité de l'électrode positive $\Delta Q_{Li_x FePO_4}$.

$$offset = \Delta Q_{Li_x FePO_4}^{x \rightarrow 1} + \Delta Q_{Li_x C_6}^{x \rightarrow 0} = \Delta Q_{Li_x FePO_4}^{x \rightarrow 1} \quad (4.1)$$

Le profil de potentiel des électrodes (ou Pseudo-OCP) est ensuite obtenu par charge et décharge successive de chacune des piles bouton à faible régime de courant. Afin de faire correspondre les points caractéristiques obtenus avec les points issus d'une mesure sur une cellule complète, la mesure du pseudo potentiel (pseudo-OCP) de chacune des électrodes est effectuée à densité de courant égale. L'égalité de densité de courant est

calculée pour le même régime de charge/décharge que pour une cellule complète : $C/25$. Le courant de caractérisation est donné à l'équation (4.2).

$$C_{\text{échantillon}}/25 = C_{18650}/25 \cdot \frac{S_{\text{échantillon}}}{S_{\text{active}_{18650}}} \quad (4.2)$$

avec :

- $C_{\text{échantillon}}/25$ le régime de courant de l'échantillon à $C/25$ [A],
- $S_{\text{échantillon}}$ la surface de matière active à caractériser [m²],
- $C_{18650}/25 = 44mA$ le régime de courant de l'échantillon à $C/25$ [A],
- S_{18650} la surface de matière active pour chacune des deux électrodes [m²].

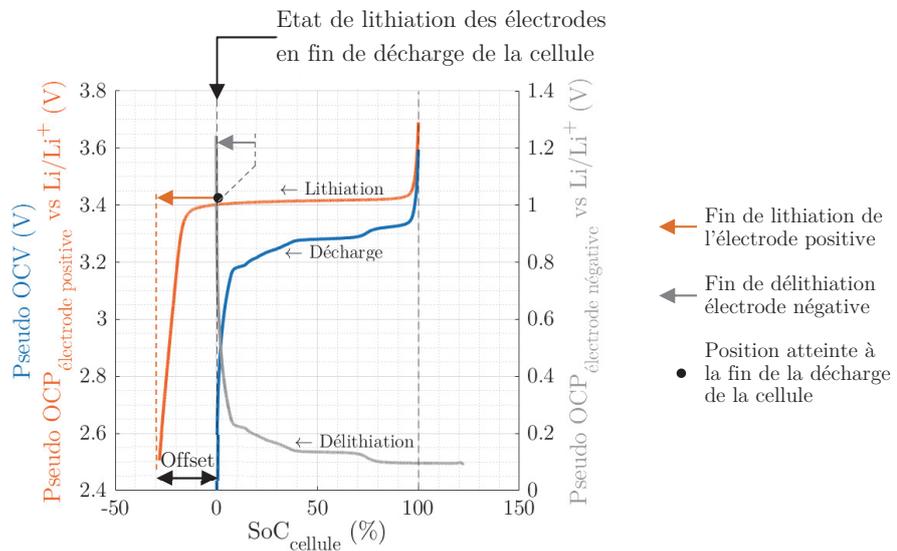


Figure 4.5 : Figure de principe de l'opération de fin de lithiation et délithiation des électrodes positive et négative à partir du point de fin de décharge.

La surface de l'électrode à caractériser est un disque de diamètre 14mm et d'une surface de 153.9 mm². La surface active d'une cellule 18650 correspond à celle de l'électrode positive. Les mesures effectuées sur une cellule démontée sont présentées dans l'étude post-mortem. La surface d'une cellule 18650 correspond à une surface de 796 cm². D'après l'équation 4.2, le courant de caractérisation $C_{\text{échantillon}}/25$ est donc de 851 μA .

4.3.1.2 Mesure du profil de potentiel de l'électrode positive

Afin d'obtenir le profil de potentiel de l'électrode positive à partir d'un état initial lithié, celle-ci est successivement délithié puis lithié. D'un point de vue de l'utilisation du composant, ces étapes correspondent respectivement à une opération de charge puis de décharge de la pile bouton comme présentée sur la Figure 4.6.

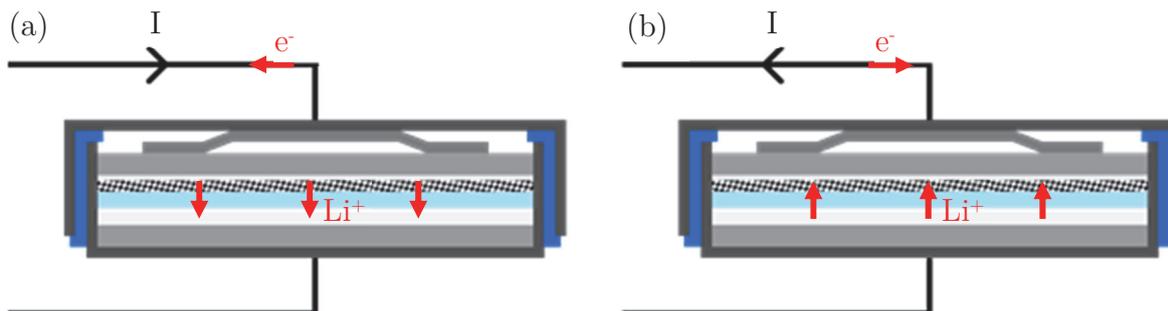


Figure 4.6 : Étapes de fonctionnement pour la caractérisation de l'électrode positive LFP en pile bouton (a) en délithiation et (b) en lithiation.

La caractérisation du matériau de l'électrode positive obtenue dans le cas de la lithiation et de la délithiation de l'électrode positive est présentée sur la Figure 4.7. Le profil de potentiel de l'électrode positive obtenue est particulièrement plat, avec une faible variation du potentiel entre 10% et 90% d'état de charge : $\Delta V_{LFP [10\%,90\%]} \leq 5mV$.

La capacité d'offset mesurée est importante, celle-ci correspond à 21,5% de la capacité de l'électrode. Son apparition est due à la première couche formant la SEI sur l'électrode négative directement issue de la réduction d'une partie du lithium en surface.

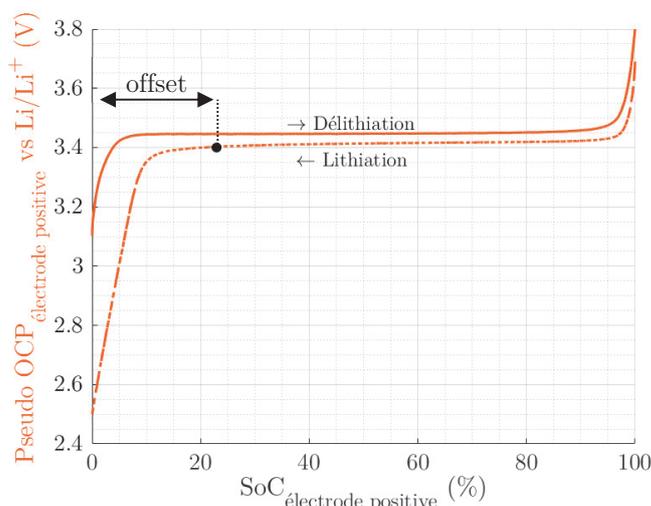


Figure 4.7 : Profil de potentiel de l'électrode positive LFP pour un échantillon de cellule neuve au cours de la délithiation et de la lithiation. Le point d'offset est le point de départ de la caractérisation donné à la Figure 4.5.

4.3.1.3 Mesure du profil de potentiel de l'électrode négative

Le profil de potentiel de l'électrode négative est mesuré de façon identique à celui de l'électrode positive. Afin d'obtenir ce profil de potentiel de l'électrode négative à partir d'un état initial délithié, l'électrode est successivement lithiée puis délithiée. D'un point de vue de l'utilisation du composant, ces étapes correspondent respectivement à une opération de décharge puis de charge de la pile bouton comme présentée à la Figure 4.8.

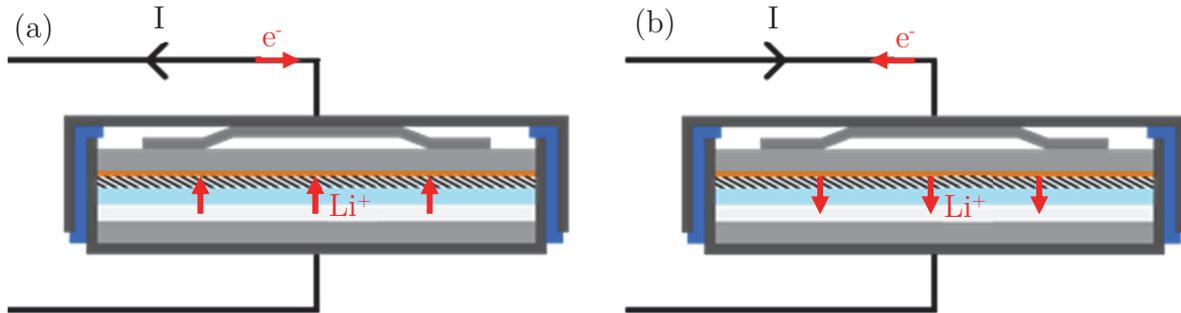


Figure 4.8 : Étapes de fonctionnement pour la caractérisation de l'électrode négative en graphite en pile bouton (a) en lithiation et (b) en délithiation.

La caractérisation du matériau d'une électrode négative neuve en graphite est présentée sur la Figure 4.9. Du fait du faible potentiel du graphite face au lithium, il est difficile d'atteindre le potentiel nul correspondant à un état de lithiation complet. La mesure à un taux de courant de $C/25$ montre alors un décalage entre la position théorique des états de lithiation issus de la littérature et le résultat obtenu lors de la mesure. La mesure au cours de la délithiation ne commence pas à un potentiel de 0V pour la même raison.

La Figure 4.9 (a) donne le résultat de la mesure alors que la Figure 4.9 (b) montre le résultat théorique attendu. Le résultat théorique (b) correspond à une remise à l'échelle de l'axe des abscisses pour retrouver une correspondance avec les points caractéristiques et l'état de charge de l'électrode : le passage du graphite à l'arrangement LiC_{12} correspondant à une lithiation du graphite à 50% en théorie, et non pas 60% mesuré dans notre cas. L'écart s'explique par la difficulté d'atteindre une lithiation complète de l'électrode. Quelques états de lithiation de référence sont rappelés sur la Figure 4.9 (b). La position des points caractéristiques est déterminée par la méthode de dérivation ICA/DVA. Cette technique est présentée au Chapitre 5.

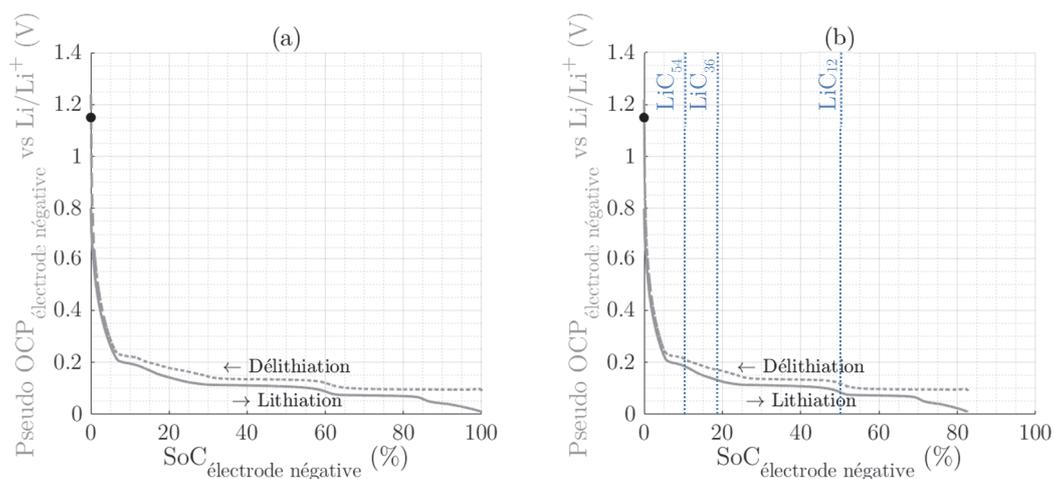


Figure 4.9 : profil de potentiel de l'électrode négative en graphite mesuré (a) et théorique (b).

À partir de la caractérisation de l'électrode négative, il est possible de déterminer les états de charge correspondant aux points caractéristiques de fonctionnement de l'électrode. Ces données sont récapitulées dans le Tableau 4.3. Elles seront réutilisées afin d'établir un outil de diagnostic de l'état de santé de l'électrode négative.

| État de lithiation théorique | État de charge théorique de l'électrode négative SoC_{neg} | État de charge mesuré de l'électrode négative SoC_{neg} [%] |
|------------------------------|--|---|
| C | 0 | 0 |
| LiC_{54} | 6/54 | 10 |
| LiC_{36} | 6/36 | 16 |
| LiC_{12} | 1/2 | 60 |
| LiC_6 | 1 | / |

Tableau 4.3 : États de charge mesurés correspondant à chaque état de lithiation théorique [29].

4.3.1.4 Reconstitution du profil de tension de la cellule

L'obtention des pseudo-OCP des électrodes ainsi que de l'offset de capacité permet de reconstruire la pseudo-OCV de la cellule. Celui-ci est reconstruit à la Figure 4.10 pour le cas de la charge (a) et de la décharge (b). Le décalage des courbes est issu des offsets mesurés lors de la caractérisation des électrodes. Dans le cas de cellules Graphite/LFP, les changements de tension de la cellule entre les états de charge de 10 à 90% sont directement liés aux variations de potentiel de l'électrode négative. La reconstruction du profil de tension à partir des caractéristiques des électrodes permet d'analyser le signal de la cellule complète. Dans le cas des cellules Graphite/LFP, la fin de la charge de la cellule est contrôlée par une forte variation du potentiel de l'électrode positive alors que la fin de décharge est liée à une forte variation du potentiel de l'électrode négative. Dans le cas de cette étude, les changements de potentiel sur le profil de tension sont tous liés à l'électrode négative entre 10 et 90%. Leur détection peut donc permettre de retrouver la capacité théorique de l'électrode négative. Ce constat est le point de départ de la méthode de diagnostic de l'état de santé de la cellule et des électrodes du chapitre 5.

Le résultat des pseudo-OCV reconstituées à partir des ajustements des pseudo-OCP des électrodes est comparé aux données issues de mesures sur une cellule neuve complète sur la Figure 4.11. Les deux profils coïncident :

- La pseudo-OCV mesurée et la pseudo-OCV reconstituée ont la même forme en fonction de l'état de charge avec une forte variation de la tension aux extrémités et de plus faibles variations sur le plateau central.

- Les variations de tension sur le plateau central sont alignées sur les deux profils. Les données de mesures sur une cellule complète coïncident donc directement avec celles de l'électrode négative.

La mesure sur la cellule complète permet ainsi de remonter aux informations propres à l'électrode négative. Les variations de tension de la cellule entre 10% et 90% d'état de charge sont dues aux variations de potentiel de l'électrode négative.

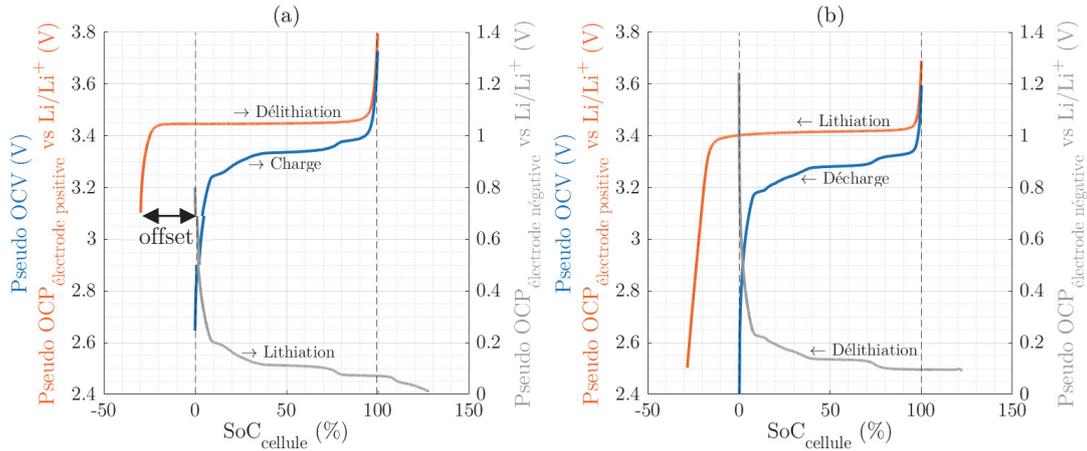


Figure 4.10 : Reconstitution de la pseudo-OCV d'une cellule (a) en charge et (b) en décharge à partir des mesures en demi-pile des pseudo-OCP des électrodes vs Li/Li⁺.

Enfin, nous pouvons remarquer qu'un déséquilibre de capacité entre électrodes existe même à l'état neuf. En effet, l'électrode positive possède une capacité légèrement supérieure à celle de l'électrode négative. Le ratio de charge LR défini au Chapitre 1, est évalué à 1 à partir des données mesurées brutes, et à 1,17 à partir des données corrigées de l'électrode négative. Du fait des difficultés de cyclage à bas potentiel (impédance élevée de la pile CR2032 limitant le fonctionnement à une tension de cellule faible proche de 0V). Cette valeur correspond à des valeurs comparables issues de la littérature pour les chimies lithium-ion : 1,08 dans le cas d'une cellule commerciale étudiée par Dubarry et al. [305]. Le choix de ce ratio est un enjeu majeur pour la conception des cellules lithium-ion car il affecte notamment la durée de vie de la cellule [306].

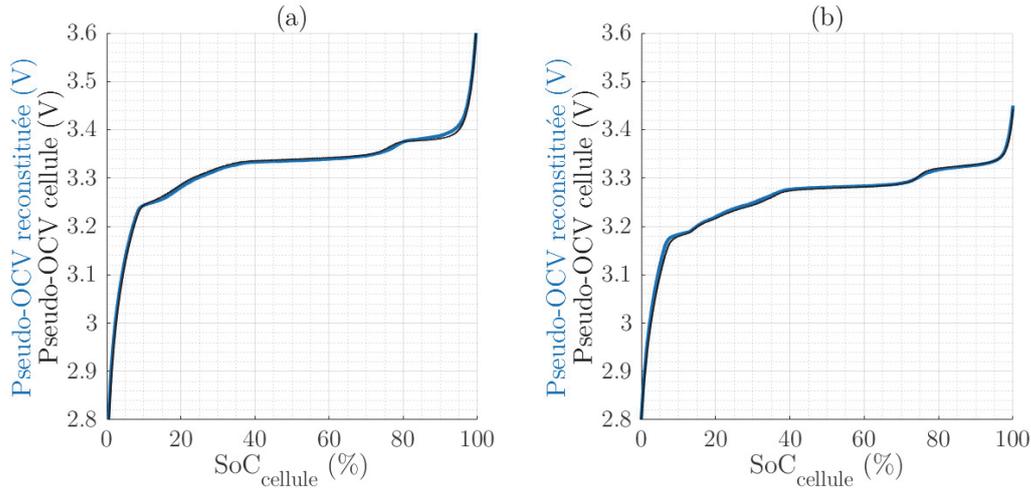


Figure 4.11 : Comparaison de la pseudo-OCV de la cellule complète avant démontage (noir) et de la pseudo-OCV de la cellule reconstituée à partir des données des électrodes (bleu) en (a) lors de la charge et (b) lors de la décharge à C/25.

4.3.2 Résultat de caractérisation de cellules vieilles

Le démontage de cellules vieilles permet de caractériser les électrodes individuellement après les essais de vieillissement afin d'observer les changements ayant eu lieu. Un démontage de la cellule 1a à la fin des essais expérimentaux a permis d'obtenir des prélèvements de chacune des électrodes afin d'effectuer des caractérisations électriques en pile bouton et par imagerie microscopique : MEB et EDX. Pour rappel, la cellule 1a est vieillie jusqu'à 30% de SoH dans les conditions suivantes : entre 0% et 100% d'état de charge, avec une charge CC-CV à C/3 et une décharge WLTP de moyenne C/3. Cette partie traite des résultats des caractérisations électriques en pile bouton et propose une comparaison des résultats de mesure avec une cellule neuve de même référence. Les imageries MEB et EDX seront traitées dans la partie suivante à partir de la cellule 1b.

4.3.2.1 Électrode positive

L'électrode positive de la cellule vieillie s'avère très stable mécaniquement, de façon similaire à celle d'une cellule neuve. De plus, aucun défaut visuel n'est présent sur la surface de cette électrode. Des échantillons ont été prélevés aléatoirement sur l'électrode (en évitant la proximité immédiate des bords).

La caractérisation électrique de l'électrode obtenue sur cellule neuve et sur cellule vieillie est présentée sur la Figure 4.12. Le résultat est sensiblement identique pour tous les prélèvements effectués sur l'électrode vieillie. Nous ne constatons pas de changements sur les mesures de capacité de l'électrode entre la mesure avant ou après vieillissement. Conformément à ce qui a été vu dans l'état de l'art, l'électrode positive LFP est une électrode très stable mécaniquement et électriquement, et ce de façon indépendante de l'utilisation de la cellule jusqu'à des états de santé faible (de l'ordre de 30% pour la cellule testée).

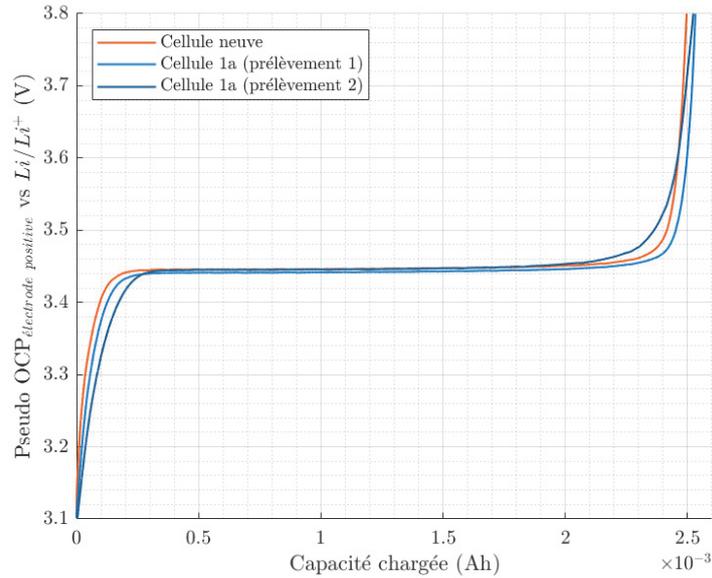


Figure 4.12 : Comparaison de la pseudo-OCP de l'électrode positive neuve (orange) et après vieillissement pour deux prélèvements issus de la cellule 1a (bleu) dans le cas de la lithiation de l'électrode.

4.3.2.2 Électrode négative

Contrairement à l'électrode positive, l'électrode négative a subi une forte dégradation. Lors du démontage, l'électrode négative issue de cellules vieilles présentait une forte quantité de résidus solides (grains, poussière). Des taches de couleurs dorées (1cm de diamètre environ) sont observées en surface de l'électrode. Ces taches sont présentes sur le premier quart de la longueur de l'électrode, sur la partie du bobineau la plus à l'extérieur. Une autre cellule a été démontée pour une analyse de la surface occupée par ces défauts sur l'électrode.

Ces zones dorées de l'électrode sont sujettes à une forte dégradation lors du démontage ou des tentatives de prélèvement : décollement du collecteur de courant, fissuration, fragmentation. Aucun prélèvement n'a donc pu être effectué au niveau de ces dépôts. Des prélèvements ont été effectués sur le reste de l'électrode qui visuellement ne semblait pas affecté par le vieillissement.

Les caractérisations en pile bouton des échantillons d'électrodes obtenues sur une cellule neuve et sur une cellule vieillie sont présentées sur la Figure 4.13. La caractérisation des échantillons obtenue sur l'électrode vieillie montre une plus faible capacité de rétention du lithium que pour l'électrode neuve. La réduction de capacité mesurée sur les deux échantillons prélevés est de 9% par rapport à l'électrode neuve. Une perte de matière active à l'électrode négative a donc eu lieu sur une zone qui semblait visuellement identique à une électrode neuve. Les zones ayant des taches en surface n'ont pas pu être testées en piles bouton, leur trop forte dégradation entraînant leur impossibilité à les monter sur pile bouton.

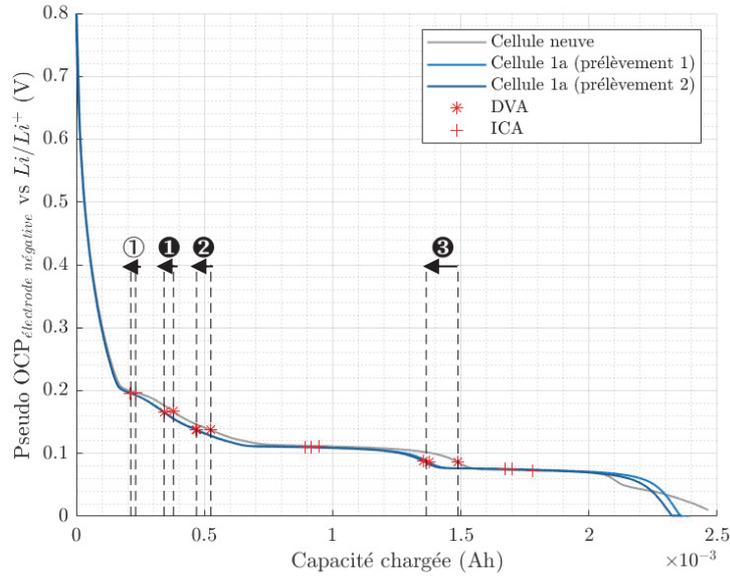


Figure 4.13 : Comparaison du pseudo-OCP de l'électrode négative neuve (gris) et après vieillissement pour deux prélèvements issus de la cellule 1a (bleu) dans le cas de la lithiation de l'électrode.

Les zones ayant pu être caractérisées montrent donc une diminution de la capacité de l'électrode, et donc une réduction de sa capacité à stocker les ions lithium. De plus, le décollement des zones fortement dégradées du collecteur de courant laisse suggérer leur isolement électrique, ce qui réduit d'autant plus la capacité de l'électrode.

4.4 Caractérisation optique des matériaux d'électrode : analyse comparative avant et après vieillissement

L'étude par imagerie des électrodes (visuel et microscopie à balayage électronique, MEB) issues des démontages post-mortem permet de vérifier leur état après vieillissement et de comparer les résultats. L'objectif de cette partie est de comprendre les mécanismes conduisant à une inaccessibilité de la matière active des électrodes, notamment pour l'électrode négative en graphite.

4.4.1 Électrode positive

4.4.1.1 Analyse photographique

L'électrode positive LFP ne subit pas de dommage spécifique au démontage, que ce soit à l'état neuf ou après vieillissement. L'analyse visuelle ne permet pas de déceler de dépôt de surface ou d'apparition de fragilité mécanique (fissure, décollement). La Figure 4.14 donne les visuels de deux zones d'électrode LFP issues respectivement d'une cellule neuve et d'une cellule après vieillissement (cellule 1b).

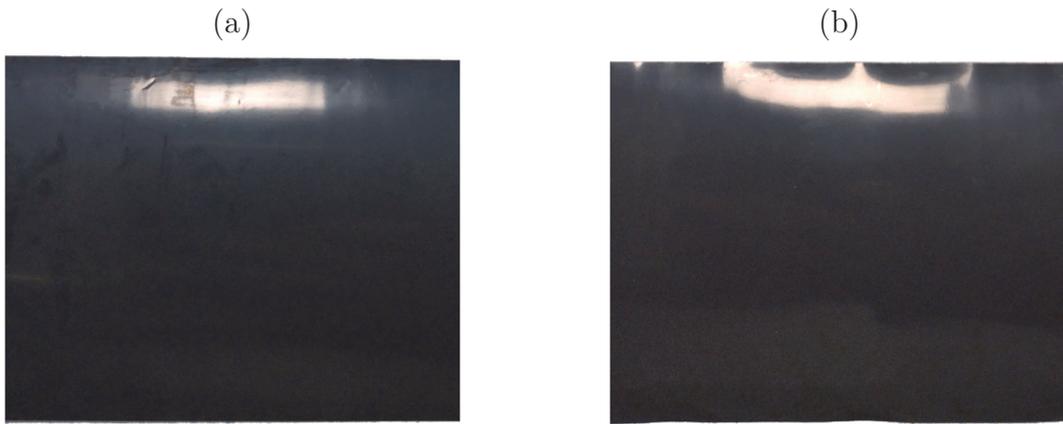


Figure 4.14 : Zones d'électrode positive pour (a) une électrode neuve et (b) une électrode après vieillissement (cellule 1a).

4.4.1.2 Analyse par microscopie à balayage électronique (MEB)

L'analyse du matériau par microscopie à balayage électronique permet de comparer l'évolution microscopique des matériaux en surface des électrodes. L'analyse des matériaux et de la morphologie de l'échantillon est donnée par les capteurs SE (électrons secondaires) et BSE (électrons rétrodiffusés). Elles sont respectivement obtenues pour une électrode issue d'une cellule neuve (Figure 4.15) et pour une électrode issue d'une cellule après vieillissement (cellule 1b) (Figure 4.16). Pour l'électrode LFP, aucun changement de l'état des grains de matière (environ 1 μ m) n'est visible. Aucune autre forme n'est apparue en surface. Quelques rares défauts existent en surface, par exemple au point 2 de la Figure 4.15 (a).

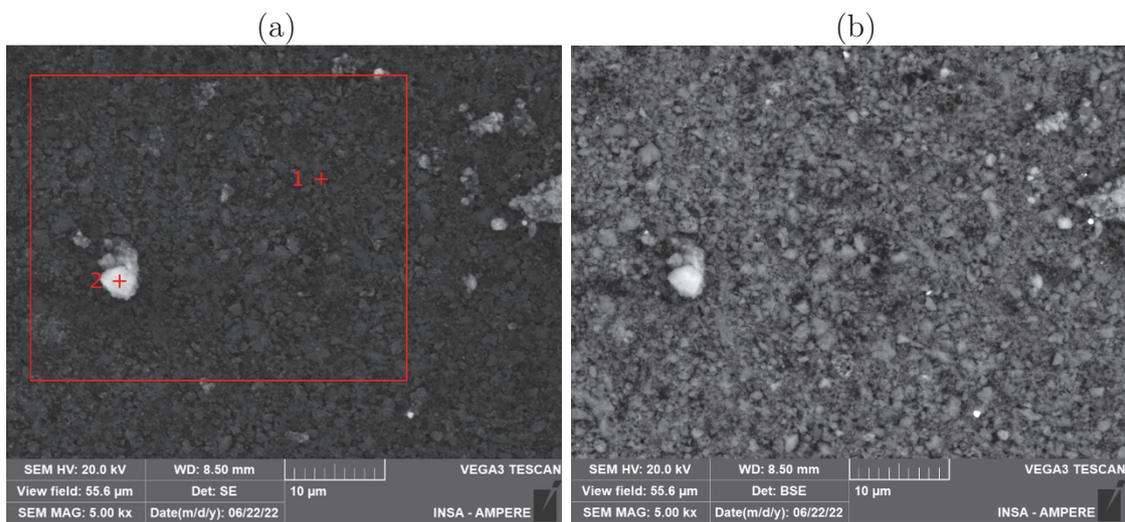


Figure 4.15 : Imagerie pour un échantillon issu d'une cellule neuve : (a) MEB SE et (b) MEB BSE. Les points et le cadre représentent les points et la zone de cartographie utilisée pour l'analyse EDX.

Ce défaut de surface n'a pas d'origine connue et pourrait être préexistant et déjà présent dans la cellule ou issu de l'opération de démontage (dépôt d'un résidu de coupe, particule déposée lors du transfert dans le MEB...). Tout comme les échantillons issue de la cellule neuve, l'électrode positive issue de la cellule après vieillissement (Figure 4.16) n'a pas de modification de sa surface au niveau macroscopique (pas de dépôts visibles) ou microscopique (pas de modification des grains).

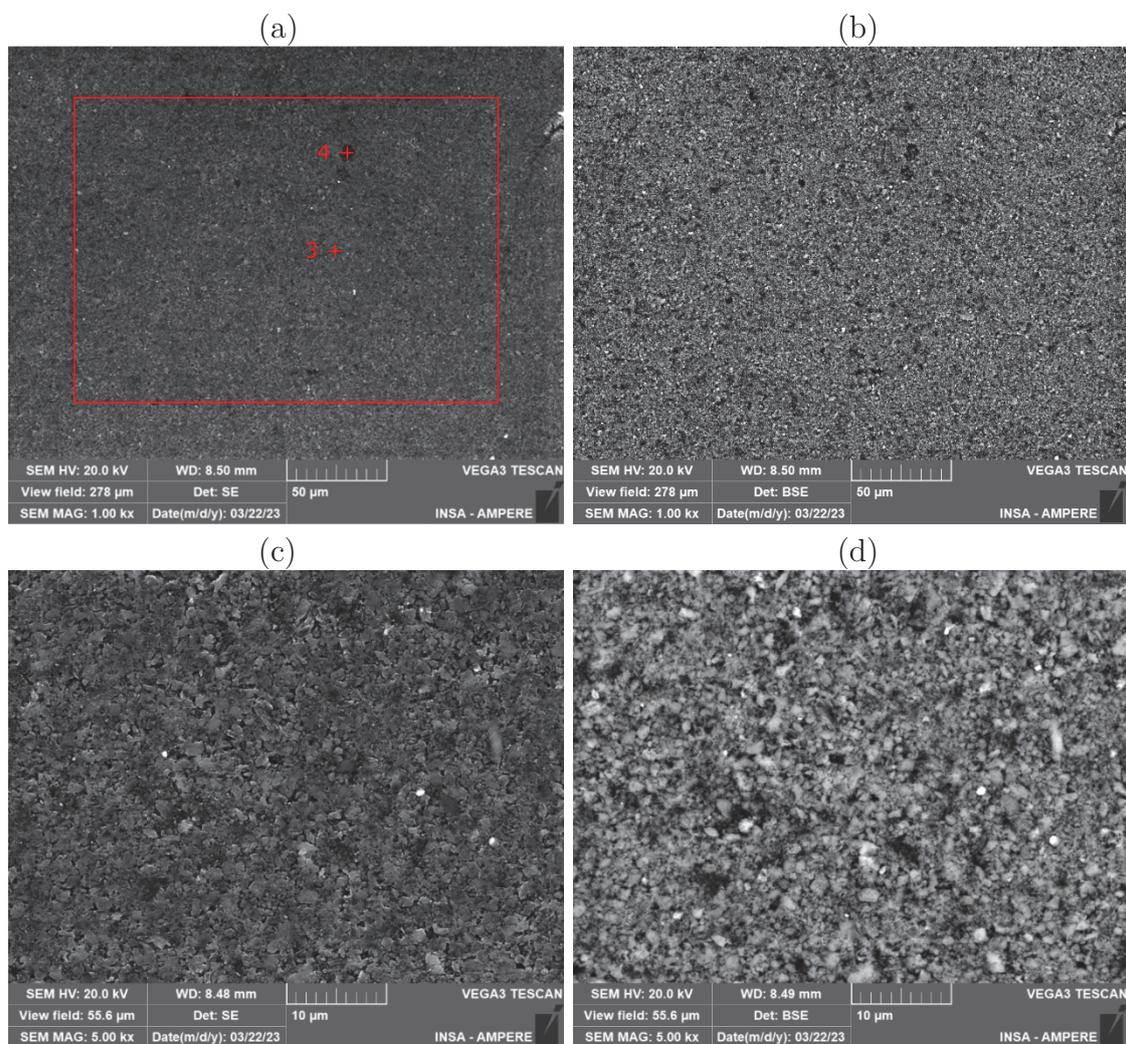


Figure 4.16 : Imagerie pour un échantillon issu d'une cellule vieillie : (a-b) MEB SE et (c-d) MEB BSE.

4.4.1.3 Analyse par spectroscopie de rayons X (EDX)

L'analyse EDX permet de détecter les matériaux présents dans l'électrode pour les échantillons analysés au microscope à balayage électronique. Les zones de cartographie et les points de mesures dont les résultats sont présentés dans cette partie sont donnés sur les Figure 4.15 et Figure 4.16.

La cartographie des électrodes positives, avant et après vieillissement, donne des résultats similaires. Les données de cartographie sont présentées sur la Figure 4.17 pour les 4 matériaux : fer, phosphate, oxygène et carbone. La répartition des matériaux est très

homogène sur la surface de l'électrode, même si quelques zones plus riches en carbone et plus pauvres en oxygène et en fer semblent exister (cf. cadre rouge de la Figure 4.17). Cette donnée semble suggérer une légère variation de la répartition avec des zones pouvant être plus pauvres en FePO_4 (la matière active permettant l'insertion du lithium) et le carbone présent. Le carbone sert ici de conducteur électrique, il permet la circulation des électrons entre le collecteur de courant et les grains de matière active.

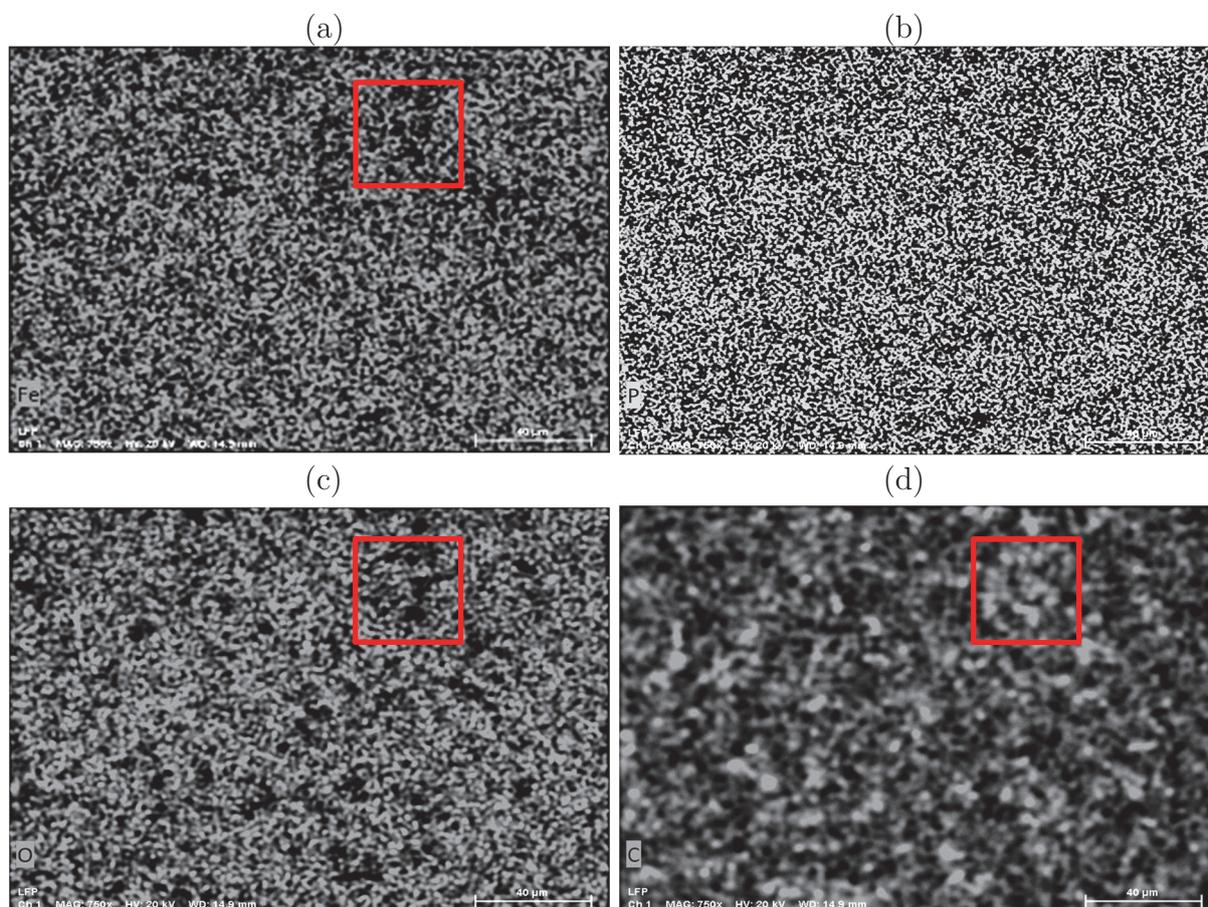


Figure 4.17 : Analyse cartographique par EDX pour un échantillon d'électrode positive après vieillissement (cellule 1a), respectivement fer (a), phosphate (b), oxygène (c) et carbone (d). Le résultat est similaire à une électrode neuve.

L'évaluation des matériaux en présence par EDX permet d'avoir un ordre de grandeur des proportions des composés en présence. L'analyse n'est pas utilisée à des fins quantitatives. Elle permet de relever l'abondance relative des éléments. La détection des matériaux sur une électrode neuve, aux points 1 et 2 de la Figure 4.15, est présentée dans le Tableau 4.4. Les mesures aux points 3 et 4 sur l'électrode après vieillissement (cellule 1a) sont présentées dans le Tableau 4.5. La masse en pourcentage donne la répartition des masses pour chaque composé. La masse normalisée en pourcentage sert pour l'utilisation de la méthode d'identification utilisé, « PhiRhoZ ». Cette méthode ne garantit pas un résultat de répartition total égale à 100%. Le pourcentage atomique donne la répartition des éléments en nombre d'atomes.

| | Point 1 | | | Point 2 | | |
|----|----------------------------------|--|----------------------------------|----------------------------------|--|----------------------------------|
| | Masse \pm Δ abs. [%] | Masse nor- malisée \pm Δ abs. [%] | Atom. \pm Δ abs. [%] | Masse \pm Δ abs. [%] | Masse nor- malisée \pm Δ abs. [%] | Atom. \pm Δ abs. [%] |
| O | 36.50 \pm 4.52 | 36.92 \pm 9.3 | 49.06 \pm 13.55 | 53.71 \pm 6.42 | 44.02 \pm 12.84 | 53.75 \pm 19.25 |
| Fe | 30.43 \pm 0.85 | 30.78 \pm 1.69 | 11.72 \pm 2.54 | 29.00 \pm 0.81 | 23.77 \pm 1.62 | 8.32 \pm 2.44 |
| P | 15.66 \pm 0.64 | 15.84 \pm 1.27 | 10.87 \pm 1.91 | 18.66 \pm 2.91 | 15.29 \pm 5.82 | 24.87 \pm 8.73 |
| C | 15.09 \pm 2.46 | 15.26 \pm 4.93 | 27.01 \pm 7.39 | 13.26 \pm 0.54 | 10.87 \pm 1.09 | 6.86 \pm 1.63 |
| F | 1.18 \pm 1.33 | 1.19 \pm 0.62 | 1.33 \pm 0.94 | 7.37 \pm 1.23 | 6.04 \pm 2.46 | 6.21 \pm 3.68 |

Tableau 4.4 : Données des composés détectés aux points 1 et 2 sur l'échantillon d'électrode positive neuve.

| | Point 3 | | | Point 4 | | |
|----|----------------------------------|--|--|----------------------------------|--|----------------------------------|
| | Masse \pm Δ abs. [%] | Masse nor- malisée \pm Δ abs. [%] | Masse Atom. \pm Δ abs. [%] | Masse \pm Δ abs. [%] | Masse nor- malisée \pm Δ abs. [%] | Atom. \pm Δ abs. [%] |
| O | 29.14 \pm 3.68 | 30.93 \pm 7.36 | 40.67 \pm 11.04 | 31.80 \pm 3.97 | 34.19 \pm 7.94 | 44.20 \pm 11.91 |
| Fe | 28.09 \pm 0.78 | 29.82 \pm 1.57 | 11.23 \pm 2.35 | 26.10 \pm 0.73 | 28.07 \pm 1.46 | 10.39 \pm 2.19 |
| P | 15.28 \pm 0.62 | 16.22 \pm 1.24 | 11.01 \pm 1.86 | 14.36 \pm 0.59 | 15.44 \pm 1.17 | 10.31 \pm 1.76 |
| C | 16.94 \pm 2.66 | 17.98 \pm 5.32 | 31.48 \pm 7.99 | 15.90 \pm 2.52 | 17.10 \pm 5.04 | 29.44 \pm 7.56 |
| F | 4.77 \pm 0.82 | 5.06 \pm 1.63 | 5.60 \pm 2.45 | 4.83 \pm 0.83 | 5.20 \pm 1.66 | 5.66 \pm 2.50 |

Tableau 4.5 : Données des composés détectés aux points 3 et 4 sur l'échantillon d'électrode positive après vieillissement (cellule 1a).

Le défaut localisé au point 2 présente une proportion beaucoup plus importante de fluor pour une quantité similaire de fer, phosphate et oxygène (FePO_4). Les proportions de matériaux entre les points 1, 3 et 4 sont similaires. Le défaut 2 semble être un dépôt comportant plus d'oxygène, sa composition et son origine ne sont pas déterminées. Aucune apparition de composé n'est détectée en surface de l'électrode. L'électrode LFP n'a donc pas ou peu eu de changement que ce soit dans sa composition, dans la forme des grains de matière la composant et ne présente aucun dépôt de surface. Ces constats sont cohérents avec la caractérisation des électrodes en piles bouton avant et après vieillissement qui montre des résultats de capacités inchangées.

4.4.2 Électrode négative

4.4.2.1 Analyse photographique

L'électrode négative en graphite ne subit pas de dommage spécifique au démontage à l'état neuf. Cependant, cette électrode est plus fragile après vieillissement avec des fissures, craquellement et décollement de la matière active ainsi que des dépôts de surface. Cette partie propose d'analyser ces différentes zones par imagerie photographique, par

MEB et EDX. La Figure 4.18 présente des photos de zones d'électrode issues d'une cellule neuve. La cellule est marquée :

- à l'extrémité centrale du bobineau, pour une courbure importante de l'électrode, (cf. Figure 4.18 (a)) par la présence de stries (plis), même si cela ne semble pas affecter la tenue mécanique du graphite sur le collecteur de courant ;
- au milieu, (cf. Figure 4.18 (b)) avec des déformations mécaniques répétées dues à une surépaisseur induite par la présence de la connexion électrique entre le collecteur de courant et le plot de la cellule nécessitant l'ajout d'un isolant électrique (ruban adhésif polyimide) ;
- à l'extrémité extérieure du bobineau, par la présence d'un liseré bleu au centre de l'électrode. La présence d'une autre couleur sur cette section pourrait indiquer un état de lithiation non homogène sur la surface de l'électrode [307].

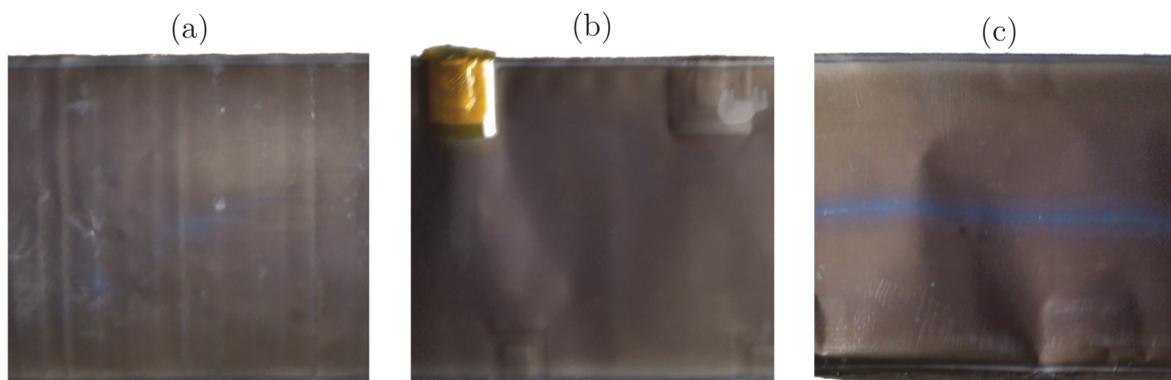


Figure 4.18 : Photo d'une zone d'électrode neuve pour (a) l'extrémité intérieure du bobineau, (b) le milieu de l'électrode et (c) à l'extrémité extérieure.

La Figure 4.19 présente la photographie de l'électrode négative issue d'une cellule après vieillissement (cellule 1b) pour les deux faces de l'électrode (nommées faces A et face B). De manière générale, la surface de l'électrode est de couleur noire, légèrement dorée, comme pour l'électrode neuve. Les dépôts de surface visibles sur chacune des deux faces sont détectés par saturation et colorisés en rouge et bleu. Les zones de dégradation sont majoritairement présentes aux extrémités du bobineau. Les défauts visibles sur la Figure 4.19 (a) sont les suivants :

- L'extrémité intérieure du bobineau (extrémité du bobineau au cœur de la cellule) est marquée par l'apparition d'une quantité importante de plis/stries. La matière active présente un craquèlement et un décollement du collecteur.
- Le bord à l'extrémité extérieur (extrémité du bobineau proche du boîtier de la cellule) est marqué par un craquellement et un décollement du graphite. Elle est marquée par une quantité importante de dépôts de couleurs doré/orangé. Un agrandissement est présenté sur la Figure 4.19 (b-c).

- Le milieu du bobineau est peu affecté par la formation de dépôts. Des traces se forment de façon répétée sur le bord au niveau du connecteur électrique permettant la liaison électrique entre le collecteur de courant et le plot de la cellule. Cette formation pourrait être liée à une pression plus importante dans la cellule.

Les surfaces de l'électrode négative recouverte par des dépôts sont représentées par l'analyse colorimétrique à la Figure 4.19 (a) : les dépôts dorés/orangés sont représentés par les surfaces de détection rouge et les autres surfaces par les zones bleues. Ces zones de couleur se fissurent et se décolent facilement du collecteur de courant en cuivre. Ce dépôt important est probablement issu d'une dégradation d'un dépôt de lithium métallique par l'électrolyte. Le dépôt de lithium métallique peut être quant à lui dû à une difficulté d'insertion dans l'électrode par la formation d'un autre type de dépôt. Les possibles causes seront étudiées à l'aide d'informations issues des analyses MEB et EDX. Une zone de transition grise (taches gris foncé) est visible entre le dépôt de couleur et le reste de l'électrode Figure 4.19 (d). Le dépôt (e) à une couleur qui se rapproche de la zone frontière (d) (surfaces grises). Cependant, il présente une forme similaire aux dépôts dorés/orangés. Des taches plus claires sur la surface grise suggèrent la formation d'un dépôt supplémentaire.

La surface totale occupée sur l'électrode par le dépôt principal, composé des dépôts orangé (c) et gris (d) (les zones rouges et bleus) à la Figure 4.19, est de 8,4% pour la face A et 13,2% pour la face B. La surface moyenne occupée est de 10,8%.

Le dépôt (f) présente un dépôt blanc sur la surface de l'électrode. La surface de dépôt blanc pourrait laisser suggérer la présence de sel d'électrolyte. Les zones plus sombres, sans dépôts, pourraient suggérer la présence de bulles de gaz présentes dans la cellule avant son ouverture qui s'évacuent lors de son ouverture. Le reste de l'électrode toujours en contact avec de l'électrolyte liquide subit son évaporation lors de l'ouverture conduisant à un dépôt de sel d'électrolyte. La formation de bulles de gaz entre les électrodes empêche le passage des ions sur la section d'électrode en vis-à-vis. Une section supplémentaire de l'électrode est donc inutilisable.

La position du dépôt (e) est au même niveau que la trace (f), soit en face à face de la bulle de gaz. La pression interne augmente localement et pourrait influencer la formation de ce dépôt sur l'autre face. Ce dépôt a une couleur proche du dépôt (c). Le dépôt apparaît au niveau de la surpression due à la présence de la connexion électrique sur l'électrode (Figure 4.19 (h)). La forme du dépôt (h) a ici la même géométrie que les connecteurs électriques dont l'un d'entre eux est présenté à la Figure 4.19 (g).

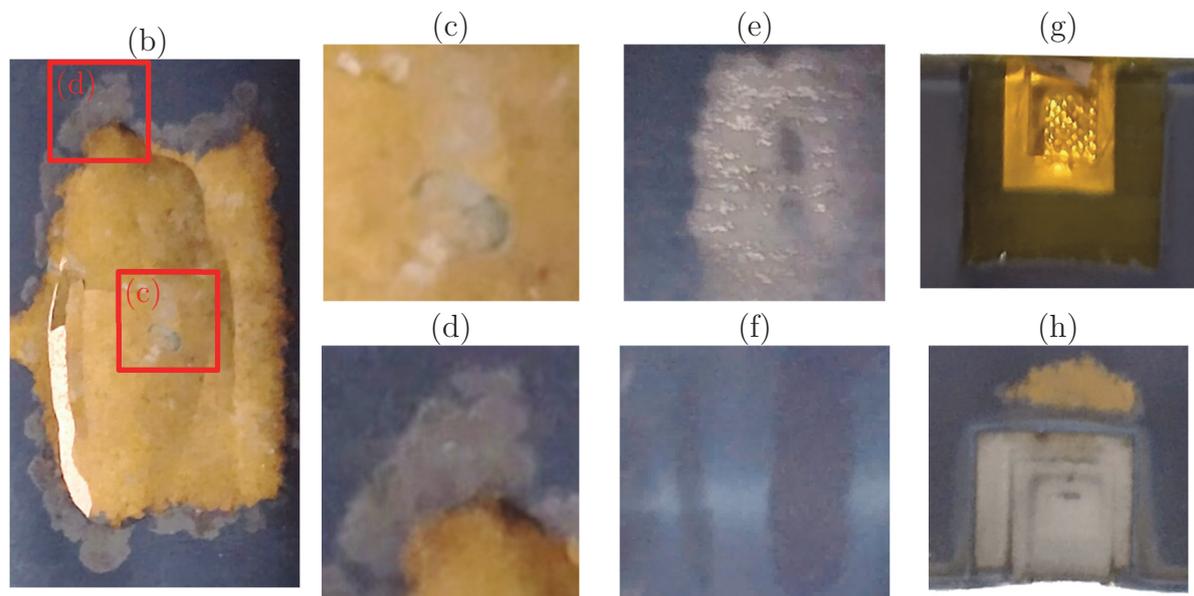
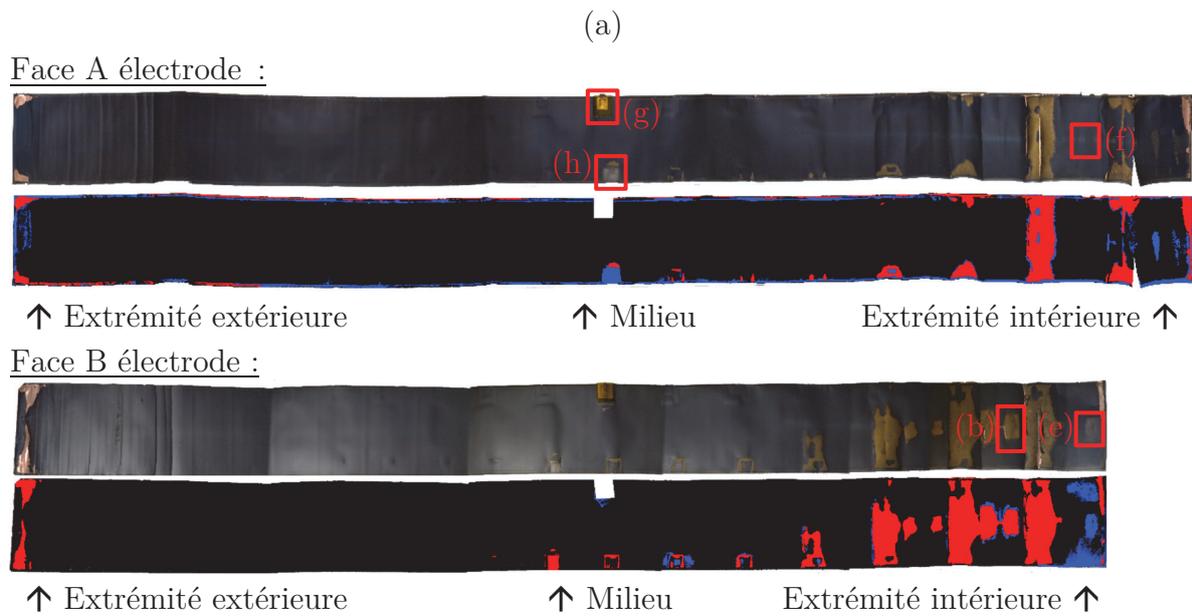


Figure 4.19 : (a) Analyse photographique de l'électrode négative (double face) et détections pour chaque face des dépôts bleu et rouge représentant les défauts (c) et (d). Agrandissement de (b) pour la zone de défaut (c) et (d). (e) et (f) dépôts supplémentaires. En encadré rouge la position des zones de prises de vues agrandies (b, c, d, e, f, g, h).

4.4.2.2 Analyse par microscope à balayage électronique (MEB)

Les différents dépôts évoqués dans la partie précédente sont observés par microscopie (MEB) et seront par la suite évalués à l'aide de l'analyse EDX. L'imagerie MEB permet de comparer l'état de surface de l'électrode à une électrode de référence neuve. Les formes des dépôts peuvent être également comparées.

L'imagerie de l'électrode neuve est présentée sur la Figure 4.20. Son état de surface est très homogène avec une distinction nette des grains de graphite en surface. De rares défauts apparaissent, comme au niveau du point 2 (Figure 4.20 (a)). Cette forme suggère la présence d'un agglomérat de filaments de plusieurs composés qui correspond probablement à un mélange de polymère et de fibre de carbone permettant respectivement la tenue mécanique du graphite sur le collecteur de courant et l'amélioration de la conductivité électrique de l'ensemble [308]. Il est probablement lié à un problème de mélange lors de la fabrication du matériau de l'électrode avant son dépôt sur le collecteur de courant.

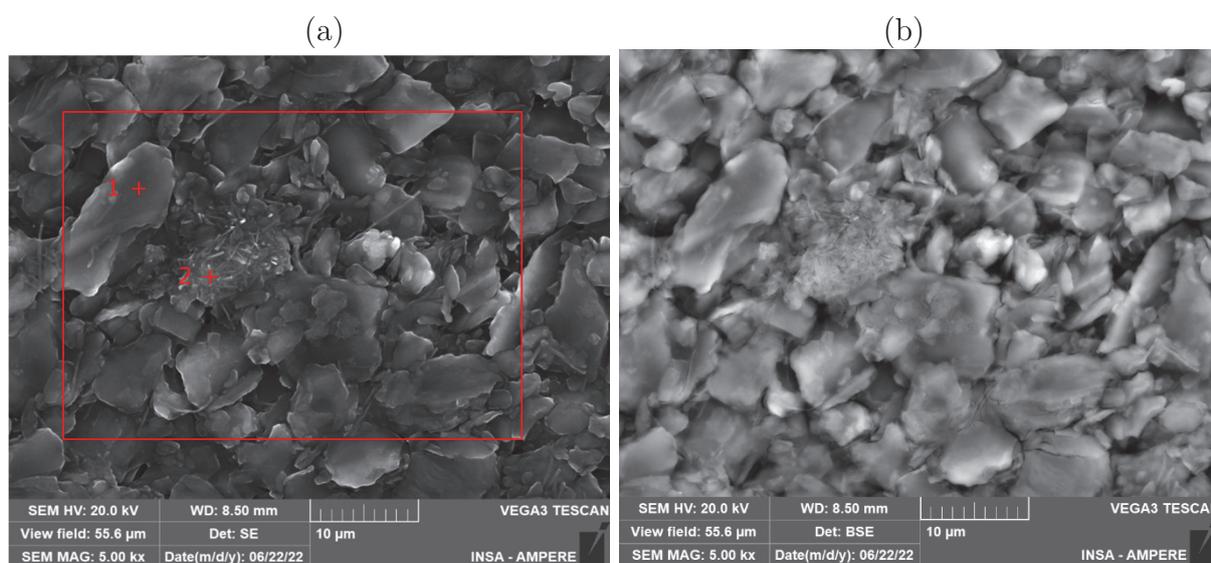


Figure 4.20 : Imagerie pour un échantillon issu d'une cellule neuve : (a) MEB SE et (b) MEB BSE. Les points et le cadre représentent les points et la zone de cartographie utilisée pour l'EDX.

La Figure 4.21 présente les imageries MEB pour des zones d'électrode issues d'une cellule après vieillissement (cellule 1a). Les analyses SE et BSE sont données pour des surfaces de dépôt identiques aux défauts visuels présents à la Figure 4.19, c'est-à-dire pour :

- une surface noire, similaire à celle de l'électrode neuve (a-b),
- une surface correspondant à une frontière entre la zone saine et celle de dépôt (surface grise) (c-d),
- une surface pour un dépôt de couleur orangé/doré (e-f).

L'analyse de la zone en bon état (a-b) montre un état de surface similaire à celui de l'électrode neuve, avec une bonne visibilité des grains de graphite, sans présence d'autres composés. Aucun dépôt ne semble présent en surface. La majorité de l'électrode n'est pas affectée par une modification de sa structure, ou la présence de dépôt.

La zone (c-d) avec des dépôts gris situés entre les zones saines et celles avec des dépôts de couleur orangé/doré, est marquée par la présence de nombreux petits objets sphériques en surface des grains de graphite. La répartition est inhomogène, avec des grains de graphite complètement, partiellement ou non recouverts. Ces dépôts sont liés à un phénomène de réduction de l'électrolyte en surface de l'électrode formant une couche supplémentaire de SEI. Ils ne peuvent pas être dus à un dépôt de type lithium métal (« lithium plating ») car le lithium n'étant pas détectable. Anderson et al. montrent que pour un mélange d'électrolyte 1M LIPF6 EC/DMC avec un ratio 2:1 [309], une formation de LiF (élément de la SEI) apparaît sous forme de cristaux (apparence sphérique) plutôt qu'en fine couche en surface de l'électrode en graphite.

L'image par MEB du dépôt de surface orangé/doré est représentée sur la Figure 4.21 par les images (e) et (f). Le dépôt est particulièrement épais et masque l'intégralité du graphite. Les grains de matériaux encore visibles sur les zones saines sont intégralement recouverts par des dépôts de 2 formes différentes identifiées par les points 7 et 8 sur l'image (e). Des défauts localisés d'épaisseur plus importante (point 6) sont présents. Leur forme est cependant similaire à celle au point 8. Ces 3 points identifiés 6, 7 et 8 sont présentés par des clichés détaillés sur la Figure 4.22 respectivement par les images (a-b), (c-d) et (e-f).

Les images (c-d) montrent un dépôt filandreux en surface de l'électrode. Le dépôt est suffisamment épais pour masquer l'intégralité des grains de graphites. Les structures du monticule aux images (a-b) et de la surface (e-f) sont particulièrement épaisses et poreuses. L'analyse par EDX de la prochaine partie aidera à analyser la composition de ces dépôts.

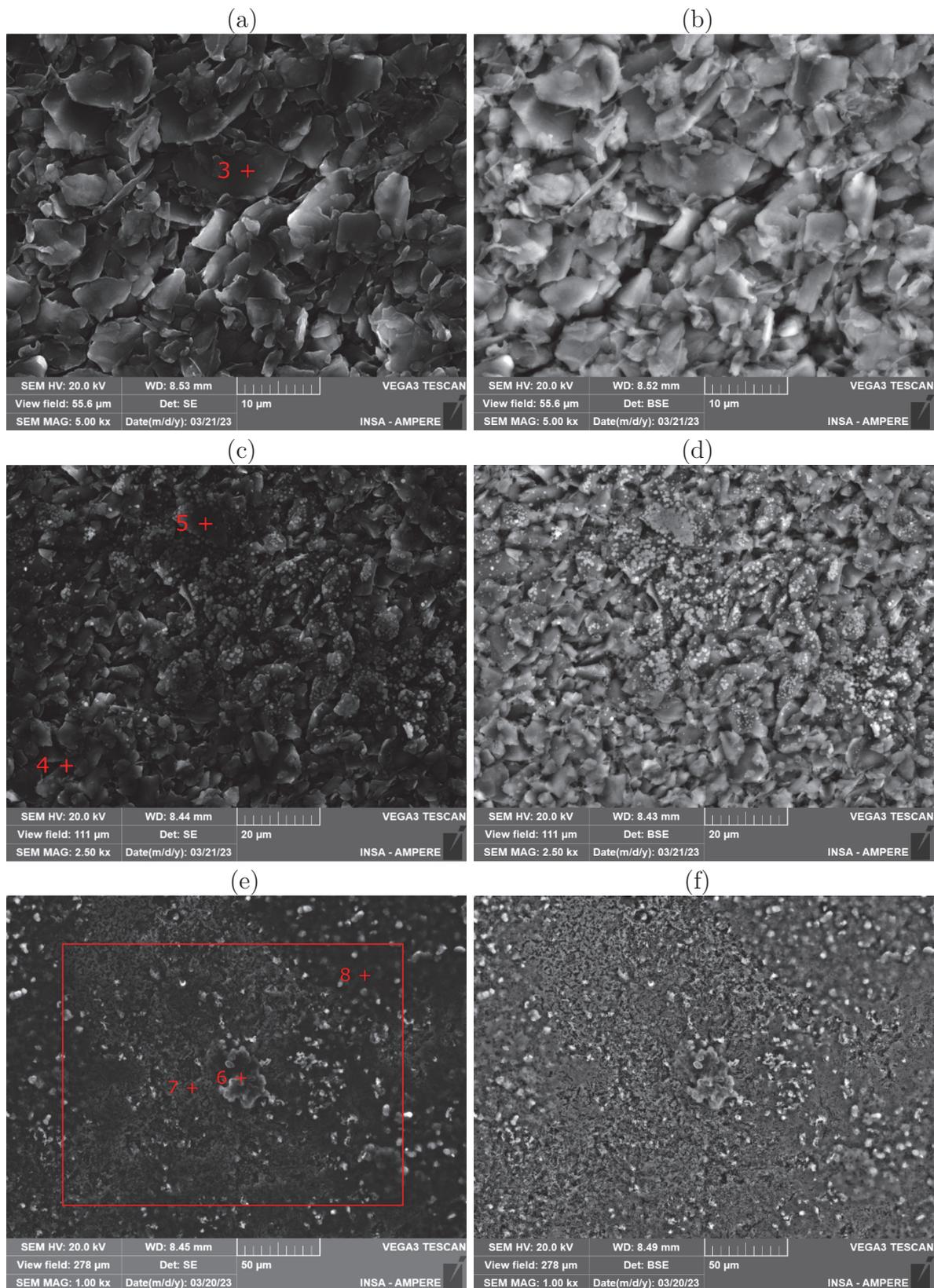


Figure 4.21 : Imagerie pour un échantillon issu de la cellule 1a après vieillissement pour (a-b) la zone sans dépôt de surface visible, (c-d) la zone avec un dépôt de surface faible (gris clair) et (e-f) la zone avec un dépôt de surface visible important (orangé/doré). La surface du carré rouge et les points rouges sont utilisés pour l'analyse par EDX.

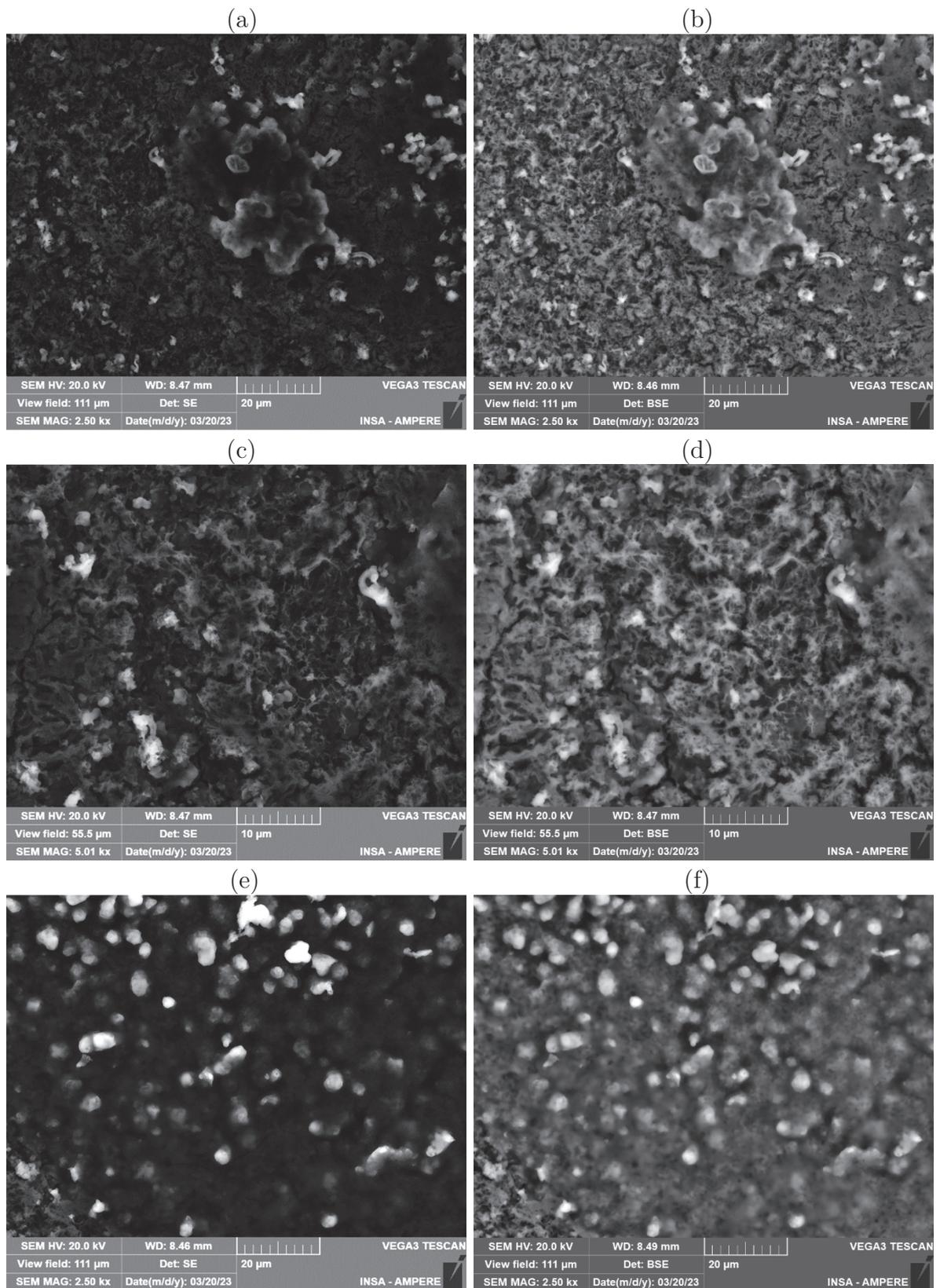


Figure 4.22 : Imagerie pour un échantillon issu de la cellule 1a après vieillissement pour la zone avec un dépôt de surface élevé (orangé/doré) : (a-b) MEB SE et BSE pour le point 6, (c-d) MEB SE et BSE pour le point 7 et (e-f) MEB SE et BSE pour le point 8.

4.4.2.3 Analyse par spectroscopie de rayons X (EDX)

L'analyse des surfaces des échantillons d'électrodes permet d'observer la répartition des composés des dépôts sur la surface des électrodes. Elle permet d'obtenir la fraction des matériaux en présence, mais ne permet pas d'avoir une analyse quantitative des matériaux, notamment des dépôts en surface. Les cartographies sont obtenues à partir des électrodes neuves et après vieillissement sur les zones données à la Figure 4.20 (a) et à la Figure 4.21 (c). Des analyses aux points 1 à 8, positions données dans la Figure 4.21, permettent d'obtenir une analyse relative aux matériaux en présence sur les surfaces étudiées.

L'analyse de l'électrode neuve à la Figure 4.23 (b), effectuée sur la surface présentée à la Figure 4.20 (a), montre une répartition assez homogène des éléments carbone et fluor. À noter que la présence de fluor est plus élevée sur le défaut observé au MEB (point 2) que pour le reste de l'électrode. La fraction de fluor reste présente à des quantités relativement faibles (environ 10% sur le défaut et 1% sur le reste de l'électrode). De l'azote est également détecté à environ 10% sur le défaut contre 5% pour le reste de l'électrode. Ces données sont répertoriées dans le Tableau 4.6. L'oxygène n'est pas détecté pour le point dans une zone saine et à des quantités faibles (3%) sur le défaut. Des traces de phosphore sont détectées mais les quantités sont très faibles et considérées comme négligeables.

Les liants couramment utilisés pour l'électrode négative en graphite sont le Styrène-butadiène (SBR, « *styrène-butadiene rubber* ») et le Carboxyméthylcellulose (CMC, « *sodium carboxymethyl cellulose* ») qui sont deux composés constitués de chaînes d'oxygène, d'hydrogène et de carbone. Leur présence permet d'expliquer la présence d'oxygène, mais cela ne permet pas d'expliquer une plus forte présence de fluor. La présence de fluor pourrait être issue d'une réaction avec le LiPF_6 présent dans l'électrolyte.

| | Point 1 | Point 2 |
|----|-------------------------------------|-------------------------------------|
| | Masse $\pm \Delta_{\text{abs}}$ [%] | Masse $\pm \Delta_{\text{abs}}$ [%] |
| C | 86.79 \pm 9.57 | 78.38 \pm 8.74 |
| F | 1.57 \pm 0.34 | 10.04 \pm 1.39 |
| N | 10.04 \pm 2.00 | 5.65 \pm 1.25 |
| O | / | 3.26 \pm 0.66 |
| Cu | 1.13 \pm 0.07 | 1.74 \pm 0.09 |
| P | 0.48 \pm 0.05 | 0.93 \pm 0.06 |

Tableau 4.6 : Données des composés détectés aux points 1 et 2 sur l'échantillon d'électrode négative neuve.

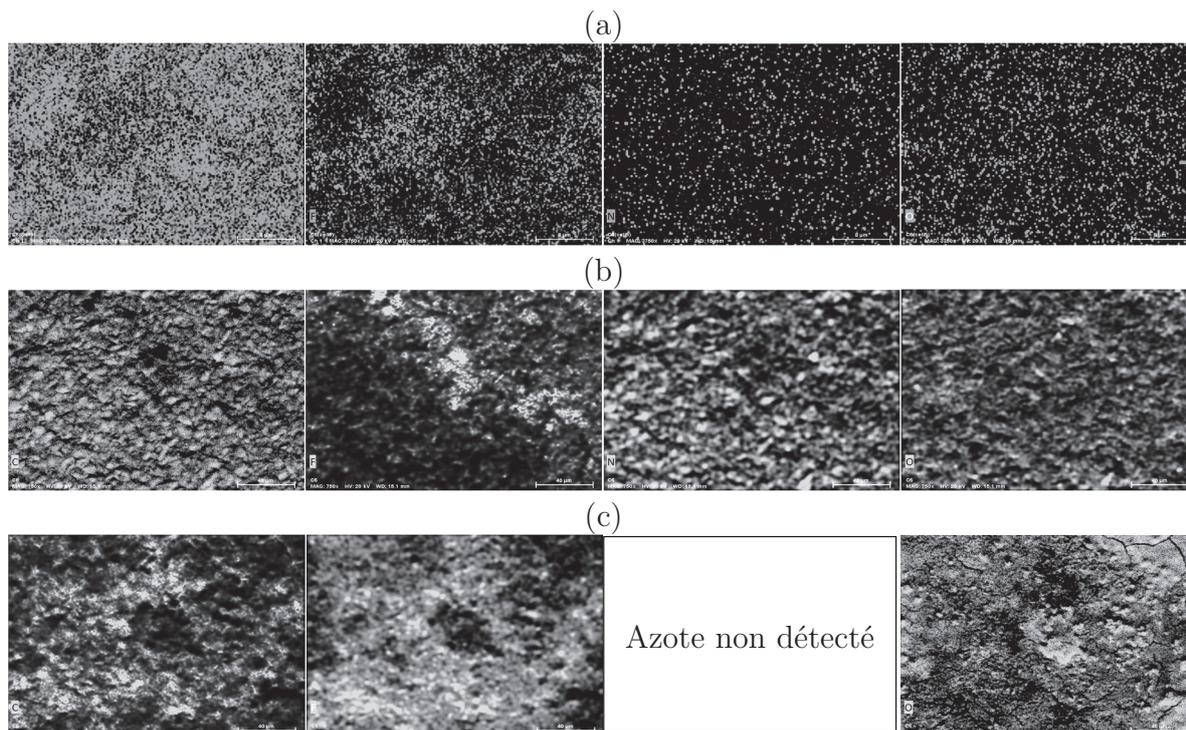


Figure 4.23 : Analyse cartographique par EDX d'un échantillon d'électrode négative pour (a) un prélèvement issu d'une électrode neuve, pour (b) un prélèvement à la frontière entre la zone saine et la zone avec un dépôt léger et pour (c) un prélèvement de la zone avec un fort dépôt. Dans l'ordre d'apparition : Carbone, Fluor, Azote, Oxygène.

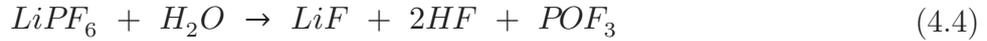
Sur la zone d'électrode saine issue de la cellule après vieillissement (point 3) on observe des quantités de matière similaire à celle de l'électrode neuve, hormis pour l'oxygène plus élevé en proportion. Cette augmentation est probablement liée à une modification de la composition de la SEI au cours du cyclage, due à l'apparition de composé de réduction de la première couche de SEI (formation de Li_2CO_3) [310].

La zone frontière, Figure 4.23 (b), montre une nette présence du fluor sur les défauts observés au MEB (présence de petites sphères, en surface des grains de graphite). La proportion de fluor s'élève à 60% environ pour le point 3, soit pour les grains de graphite complètement recouverts. L'oxygène est présent dans les mêmes proportions que pour le point 2. La forte présence de fluor, et la forme des cristaux observée en surface correspondent au dépôt LiF détecté par Anderson et al. [309]. De plus, les cristaux LiF sont de couleur blanche, ce qui peut expliquer la couleur gris clair sur les zones affectées par cette formation. D'après Anderson et al., la formation de LiF accroît la résistance de surface de l'électrode du fait de la faible conductivité aux ions lithium par rapport aux carbonates. Sa formation pourrait être notamment due à la dégradation du LiPF_6 catalysé par une exposition du graphite (fissuration de la SEI par exemple), exprimée à l'équation (4.3) [309,311]. Jonas Henschel et al. montrent que la décomposition du LiPF_6 est importante au cours du vieillissement d'une batterie de véhicule électrique [78]. Sa vitesse de décomposition dépend des autres composés de l'électrolyte. L'électrolyte, dans

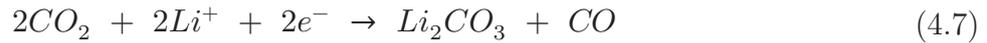
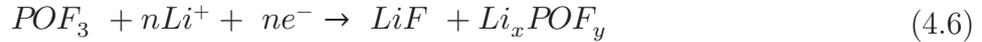
sa combinaison EC/DMC (composition la plus courante), semble plus favorable car elle réduit la vitesse de réaction par rapport à d'autres combinaisons comme PC/DEC, PC/DMC ou EC/DEC. Les cellules utilisées sont composées d'un ou plusieurs composés parmi DMC, EMC, DEC et EC (cf. Tableau 3.3).



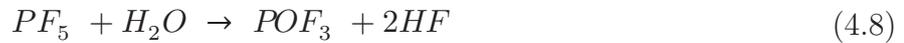
D'autres réactions conduisant à la formation de LiF avec un risque d'occurrence plus faible sont aussi possibles. En effet, la présence d'eau (H₂O) ou d'alcool (composés contenant un groupe hydroxyle -OH) [80] rend le LiPF₆ instable (4.4). Enfin, une partie peut être due à la réduction des additifs (VC, EC ou FEC) conduisant à la formation des premières couches de la SEI, réagissant à leur tour pour former Li₂CO₃ [53,312,313]. Le Li₂CO₃ peut finalement réagir avec le LiPF₆ et former des dépôts LiF ainsi que la formation de gaz. La réaction est catalysée par de petites quantités de HF (4.5).



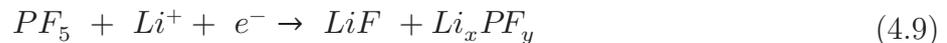
Les gaz POF₃ et CO₂ sont également mis en cause pour la consommation de lithium cyclable. Aurbach et al. donnent le principe de deux réactions sans forcément définir leur stœchiométrie [59] :



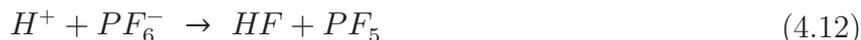
Le PF₅ est fortement réactif en présence d'eau, produisant rapidement de l'acide fluo-
dique (POF₃) et du fluorure d'hydrogène (HF) comme montré à l'équation (4.8).



Le PF₅ est aussi rapporté comme pouvant réagir directement avec le lithium (4.9). Le HF peut quant à lui attaquer la première couche de SEI (CH₂OCO₂Li) et/ou Li₂CO₃ (4.10). Les produits des réactions avec HF et PF₅ conduisant à la formation de couches de passivation fortement isolantes [53,59,98]. Aurbach ne précise pas la stœchiométrie de l'équation (4.10) mais plutôt le principe général de la réaction.



La formation de HF entraîne une consommation du lithium cyclable. HF est susceptible de réagir avec les ions lithium produisant des protons H^+ pouvant ensuite entraîner une nouvelle réaction parasite (4.11). Si une partie du $LiPF_6$ a subi une dissolution, le proton peut alors réagir avec le PF_6^- produisant à nouveau du HF et du pentafluorure de phosphore (4.12). Ces deux mécanismes ont donc pour effet de réalimenter le processus d'acidification du milieu, conduisant à de nouvelles réactions faisant apparaître LiF.



L'apparition de LiF est donc un marqueur important de la dégradation de la cellule : son apparition est due à une réaction des sels d'électrolytes ou de la première couche de SEI. Son apparition implique l'isolation des grains de graphites en empêchant le passage des ions lithium. Le dépôt en surface est alors possible, conduisant à la formation d'un dépôt métallique en surface pouvant être réduit, formant une couche passive et poreuse en surface de l'électrode. Cette formation explique l'apparition des dépôts orangés/dorés, ainsi que d'une zone frontière avec l'électrode saine avec plusieurs dépôts de LiF.

Le dépôt orangé/doré sur la Figure 4.23 (c) est caractérisé par une très forte proportion d'oxygène en surface. Les formes des dépôts observés au MEB pour cette zone sont même visibles par simple cartographie de l'oxygène. Les dépôts épais et lisses aux points 6 et 8 sont de composition similaire, très majoritairement avec de l'oxygène (Tableau 4.7). Le dépôt filandreux au point 7 est moins marqué par la présence d'oxygène. Le phosphate et l'azote ne sont pas évalués par l'EDX pour cet échantillon. Cela n'indique pas forcément leur absence, mais plutôt une présence relative trop faible face à la surépaisseur du dépôt et/ou une présence uniquement sous le dépôt. Une erreur de mesure n'est pas exclue.

La morphologie du dépôt hétérogène observée au point 7 correspond aux observations de Bhattacharya et al. sur un dépôt poreux et non uniforme [310]. La comparaison avec un dépôt épais et lisse obtenu à température élevée est également comparable aux dépôts observés aux points 6 et 8. De plus, cet auteur observe également une forte présence d'oxygène en surface. L'auteur estime que cette formation est concordante avec une forte présence de dépôt Li_2CO_3 en surface.

La formation du Li_2CO_3 peut être issue d'une dégradation de la première couche de SEI par réaction avec des traces d'eau donnée à l'équation (4.13). Le CO_2 obtenu aux équations (4.5) et (4.13) peut réagir avec les ions Li^+ en surface de l'électrode et former du Li_2CO_3 comme décrit à l'équation (4.7).



La dissolution de la première couche de SEI la fragilise, rendant possible un contact entre les grains de carbone et l'électrolyte possible, catalysant une nouvelle réaction de formation de SEI consommant une partie de l'électrolyte. Le cyclage de la cellule à une forte profondeur de décharge entraîne un cyclage avec une variation volumique du graphite importante. Ce changement est sans doute à l'origine de fissurations supplémentaires de la SEI, et donc d'une exposition de l'électrode à l'électrolyte.

Les différentes réactions parasites entraînent une consommation de l'ensemble des composés de l'électrolyte : LiPF_6 et EC notamment. Les dépôts augmentent l'épaisseur de la couche de passivation en surface de l'électrode négative par des formes hétérogènes.

Des composés pouvant être fortement isolants se forment en surface (comme le LiF). Les ions lithium arrivant en surface lors de la charge rencontrent une plus forte difficulté d'insertion, et sont réduits par les composés parasites comme le HF. La formation du dépôt orangé/doré semble donc être liée à une forte réactivité de l'électrolyte jusqu'à l'assèchement de la cellule, conduisant à une isolation de la zone de réaction. La consommation des composés de l'électrolyte conduit in fine à un assèchement localisé de la cellule et alors à un isolement d'une fraction de la surface de l'électrode.

| | Point 3 | Point 4 | Point 5 | Point 6 | Point 7 | Point 8 |
|----|--|--|--|--|--|--|
| | Masse \pm $\Delta_{\text{abs.}} [\%]$ |
| C | 77.59 \pm 8.67 | 71.74 \pm 8.17 | 28.45 \pm 3.72 | 14.64 \pm 2.17 | 43.96 \pm 5.48 | 18.90 \pm 2.59 |
| F | 1.75 \pm 0.38 | 12.03 \pm 1.70 | 62.06 \pm 7.04 | / | / | / |
| N | 11.58 \pm 2.22 | 2.59 \pm 0.78 | / | / | / | / |
| O | 7.11 \pm 1.25 | 11.52 \pm 1.79 | 7.80 \pm 7.93 | 82.06 \pm 9.35 | 51.50 \pm 6.44 | 77.11 \pm 8.76 |
| Cu | 1.98 \pm 0.09 | 2.12 \pm 0.10 | 1.69 \pm 0.43 | 3.30 \pm 0.81 | 4.54 \pm 0.18 | 3.99 \pm 0.16 |

Tableau 4.7 : Données des composés détectés par EDX aux points 3 à 8 pour les échantillons issus de l'électrode négative après vieillissement (cellule 1a).

4.5 Conclusion de l'étude post mortem

Les essais de vieillissement, ainsi que les analyses post mortem, montrent une très bonne tenue dans le temps des cellules lithium-ion Graphite/LFP : aucun problème de sécurité n'est apparu au cours des essais, aucune formation dendritique n'a été observée.

L'étude post mortem démontre une très bonne tenue de l'électrode positive LiFePO_4 dans le temps ainsi que pour un très grand nombre de cycles de charge et décharge réalisés. Les mesures effectuées ne démontrent aucun changement électrique ou mécanique de cette électrode. Ces propriétés sont conservées après plusieurs milliers de cycles.

L'électrode négative montre quant à elle une forte dégradation : d'une part une dégradation répartie sur l'ensemble de l'électrode avec une capacité plus faible des zones fonctionnelles, et d'autre part des zones localisées fortement dégradées (dépôt en surface important, dépôts locaux isolants (LiF), un assèchement important et un décollement de l'électrode). Ces défauts sont représentés à la Figure 4.24. La mort d'une fraction de la surface de l'électrode met en évidence un impact direct du vieillissement de cette dernière sur la cellule. Les fractions de surface asséchées et/ou isolées empêchent un échange ionique avec la surface d'électrode positive située en vis-à-vis, et donc une perte de capacité de la cellule.

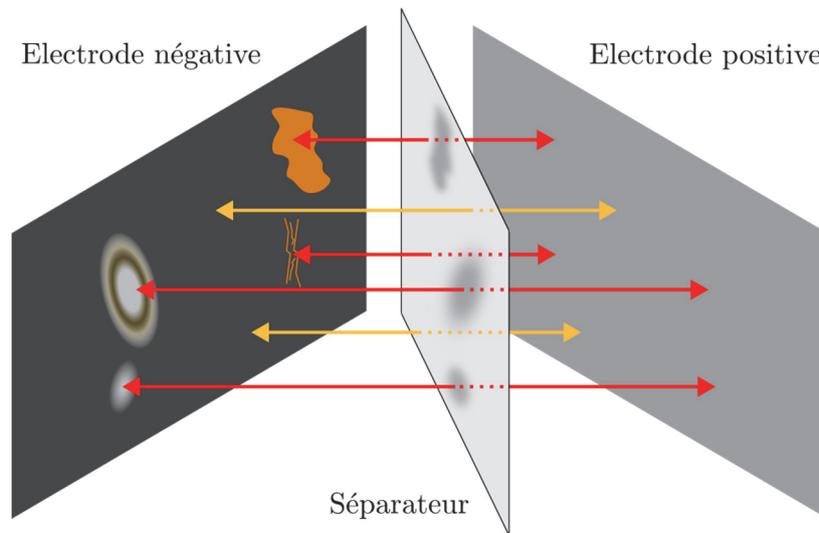


Figure 4.24 : Figure de principe du fonctionnement d'une cellule à faible état de santé (exemple cellule 1a, SoH= 30%). Flèche rouge : transfert ionique bloqué, flèche orange : transfert ionique partiel.

Ce chapitre montre l'importance de prendre en compte le vieillissement des électrodes, notamment celle de l'électrode négative. L'établissement d'une estimation de la durée de vie des cellules lithium-ion pour une réutilisation en seconde vie doit prendre en compte les différents modes de vieillissement : perte de lithium cyclable et perte de matière active aux électrodes.

Chapitre 5 Diagnostic et pronostic de l'état de santé des cellules de batterie Graphite/LFP

5.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est de définir les méthodes de diagnostic permettant l'évaluation de l'état de santé de cellules LFP graphite. L'analyse de l'évolution de l'état de santé en capacité (appelé SoH dans ce chapitre) des cellules étudiées est réalisée afin de comprendre les changements de rythme du vieillissement. La méthode proposée s'appuie sur l'évolution de l'état de santé de l'électrode négative et évalue son impact sur l'état de santé de la cellule. Seule l'électrode négative est considérée, car l'étude post-mortem, ainsi que la littérature, montre une grande stabilité, une bonne tenue dans le temps et une bonne résilience au cyclage de l'électrode positive de type Lithium Fer Phosphate (LFP). La méthode d'analyse développée à partir de la technique ICA/DVA est présentée, puis appliquée dans une deuxième partie à l'estimation de l'état de santé de l'électrode négative.

La mise en place de l'outil de diagnostic doit permettre l'évaluation de l'état de santé des électrodes négatives à partir des mesures électriques sur des cellules complètes. Les données sont issues de la campagne de vieillissement présentée au Chapitre 3. Les caractéristiques des matériaux sont issues de l'étude post-mortem décrite au Chapitre 4. Le diagnostic de l'état de santé des cellules lithium-ion est effectué en parallèle des essais de vieillissement à partir des données des cycles de caractérisation. L'impact du vieillissement des électrodes sur le vieillissement global des cellules est ensuite étudié.

5.2 Méthode de diagnostic de l'état de santé de l'électrode négative

5.2.1 Présentation de la méthode de diagnostic par dérivation du profil de tension : ICA et DVA

Les analyses par dérivation ICA (« Incremental Capacity Analysis », analyse incrémentale de la capacité) et DVA (« Differential Voltage Analysis », analyse de la tension différentielle) permettent d'extraire des points spécifiques issus du profil de tension de la cellule. Les zones caractéristiques sont, les plateaux (très faible variation de tension) ou les pentes (zones à forte variation de tension, entre deux plateaux) du profil de tension mesuré à faible régime (pseudo-OCV) d'une cellule. La méthode a déjà été utilisée dans la littérature pour estimer l'état de santé de cellules Graphite/LFP [274,282,314–317]. L'utilisation de méthodes par dérivation permet de mettre en évidence les points caractéristiques du profil de tension malgré une très faible variation de la tension de cellule entre 10% et 90% d'état de charge (SoC).

Les équations (5.1) et (5.2) rappellent les définitions utiles pour les analyses incrémentales ICA et DVA utilisées dans ces travaux :

$$ICA = \frac{dQ}{dV} \quad [\text{Ah/V}] \quad (5.1)$$

$$DVA = \frac{dV}{dQ} \quad [\text{V/Ah}] \quad (5.2)$$

avec :

- Q la capacité mesurée de la cellule [Ah],
- V la tension mesurée de la cellule [V].

La Figure 5.1 décrit le principe de détection des points caractéristiques pour les méthodes ICA et DVA. La pseudo-OCV obtenue en charge à un régime de C/25 sur une cellule neuve de référence (a) est dérivée en utilisant les deux équations ci-dessus ICA et DVA. L'ICA et la DVA obtenues sont respectivement présentées par les courbes bleues sur les figures 5.1(b) et 5.1(c). Par convention et afin d'améliorer la lecture, l'ICA est plus couramment représentée avec une inversion des axes du graphique (b) donnant le résultat (d).

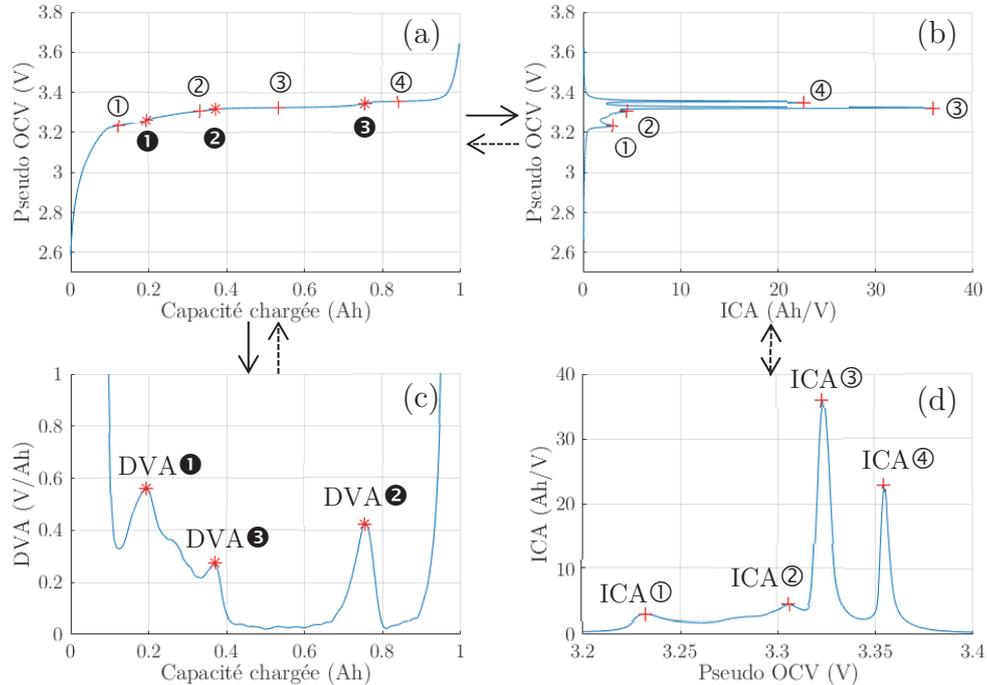


Figure 5.1 : Principe de détection des points caractéristiques issus de la pseudo-OCV à un régime de C/25 : (a) la pseudo-OCV en charge, (b) l'application de la méthode ICA et (c) la méthode DVA. Les graphiques (b) et (d) sont identiques, seule une inversion des axes est opérée. Flèches continues : méthode de dérivation. Flèches pointillées : report des points caractéristiques sur la pseudo-OCV.

Les maximums locaux détectés sur les courbes d'ICA (b) et DVA (c) sont respectivement représentés par les croix et étoiles rouges. Ces marqueurs donnent la position des points caractéristiques (centre des plateaux et des pentes) issus du profil de tension. Ils sont numérotés dans l'ordre croissant d'apparition au cours de la charge de la cellule. Quatre maximums locaux sont détectés à partir de l'ICA, numérotés de ① à ④, et 3 pour la DVA numérotée ❶, ❷ et ❸. Ces points caractéristiques correspondent respectivement aux points avec les pentes les plus faibles (les plateaux de tension) pour les points obtenus à partir de l'ICA (croix rouges) et les pentes les plus fortes pour les points obtenus à partir de la DVA (étoiles rouges). Ces points caractéristiques sont reportés sur la pseudo-OCV sur la Figure 5.1 (a) afin d'afficher la correspondance du résultat sur le profil de tension. La position des points caractéristiques étant directement liée aux potentiels et au taux de lithiation de chacune des électrodes, il est nécessaire de caractériser les électrodes individuellement afin d'associer à chaque point une caractéristique des matériaux des électrodes.

Le paragraphe 5.2.2 rappelle les caractéristiques électriques des pseudo-profil de potentiels (OCP) de chacune des électrodes constituant la pseudo-OCV d'une cellule Graphite/LFP. La dérivation des courbes par ICA/DVA de chacun des pseudo-OCP permet d'associer chacun des points caractéristiques de la cellule aux points caractéristiques de chacune des électrodes.

5.2.2 Détection et suivi des modes de vieillissement

5.2.2.1 Introduction

Le vieillissement des cellules lithium-ion a un impact spécifique sur les pseudo-potentiels de chacune des électrodes ainsi que sur le décalage entre ces courbes. Le profil de tension de la cellule est alors la résultante de l'évolution de chacun des modes de vieillissement.

La perte de lithium cyclable (LLI) est le cas de vieillissement le plus courant. Il entraîne une augmentation du décalage entre les pseudo-OCP des deux électrodes (offset). Ce cas de vieillissement est représenté sur la Figure 5.2 : passage de l'état de la cellule neuve (a) à la cellule avec un vieillissement uniquement dû à la LLI (b). La capacité chargée de la cellule est alors plus faible : seule une fraction du profil de tension de la cellule est exploitable : la pseudo-OCV de la cellule (courbe bleue) sur la Figure 5.2 (b) n'est exploitable que partiellement du fait du décalage entre les pseudo-OCP. La position des plateaux et des pentes sur la courbe de la cellule n'est pas modifiée, seule une partie d'entre eux restent visibles. Pour une échelle en état de charge, leurs positions semblent évoluer. Pour une échelle en ampère-heure, leurs positions sont identiques.

La perte de matière active aux électrodes modifie quant à elle la capacité exploitable des cellules. Elle entraîne une contraction du pseudo-OCP de l'électrode concernée par

le vieillissement. Chacune des électrodes subissant des phénomènes de vieillissement spécifiques, leur évolution est indépendante. La Figure 5.2 (c) représente le cas d'une perte de matière active à l'électrode négative (LAM_{NE}) en plus d'une perte de lithium cyclable. Le pseudo-OCP de l'électrode négative (en gris) se contracte entre les cas (b) et (c) du fait de la diminution de matière active disponible. Ce rétrécissement de la courbe entraîne une modification de la forme de la pseudo-OCV de la cellule (courbe bleue) sans modifier la capacité disponible de la cellule. Cette analyse suppose un vieillissement homogène de l'électrode réduisant sa capacité à stocker une partie du lithium cyclable.

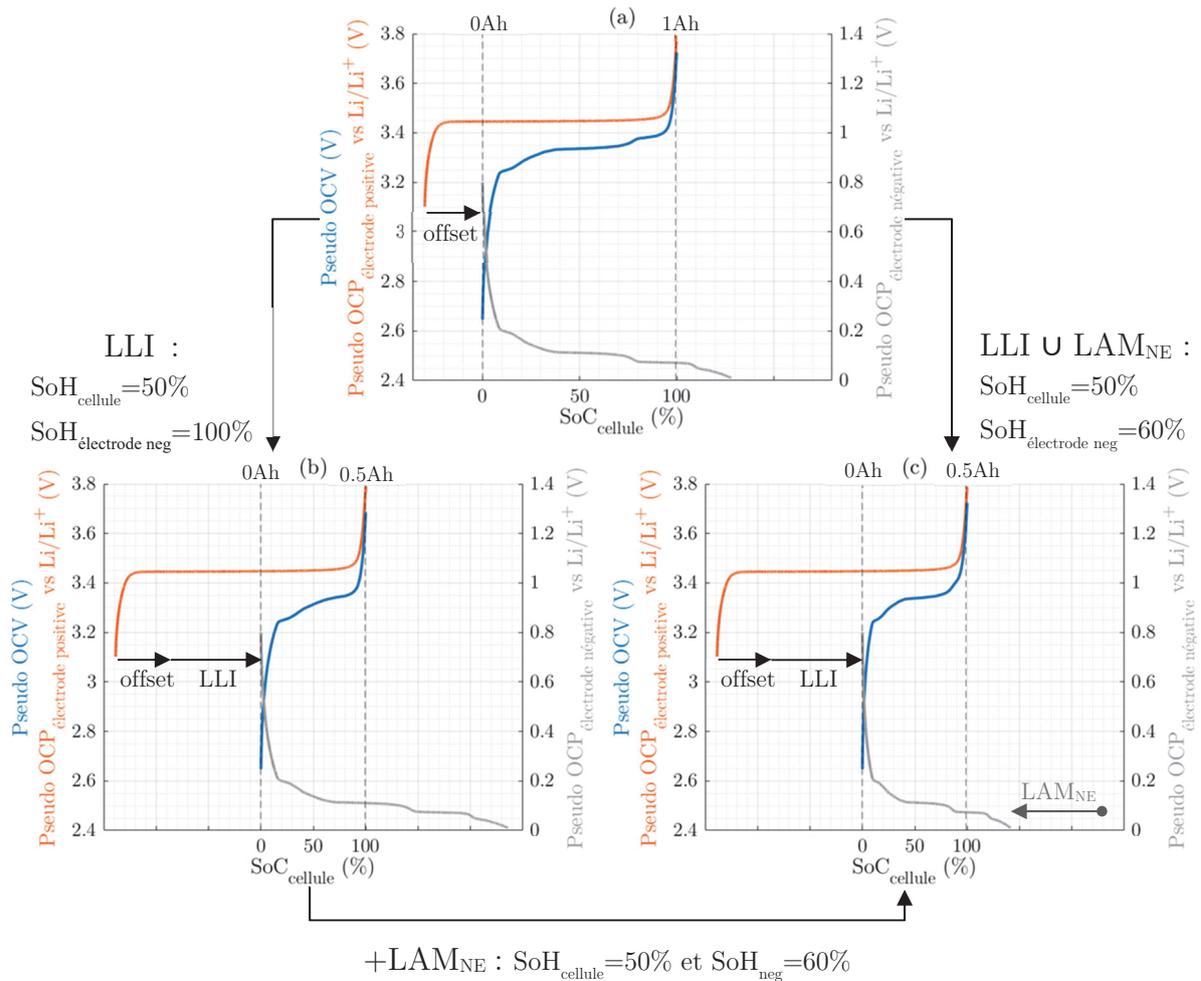


Figure 5.2 : Impact du vieillissement sur les cellules lithium-ion (pseudo-OCV) et de leurs électrodes (pseudo-OCP) à partir (a) d'une cellule neuve, dans le cas (b) de la perte de lithium cyclable (LLI) et (c) de la perte de matière active à l'électrode négative (LAM_{NE}).

La détection et l'étude des modes de vieillissement nécessitent de décorrélérer l'évolution de chacun de ces modes à partir des données collectées sur une cellule complète. La finalité est de retrouver la capacité de l'électrode négative ainsi que la quantité de lithium cyclable perdue.

La méthode de diagnostic par dérivation permet de suivre l'évolution des points caractéristiques issus de la pseudo-OCV de la cellule. Dans la suite de cette partie, la méthode ICA/DVA est utilisée pour présenter les évolutions possibles des points caractéristiques au cours du vieillissement de cellules Graphite/LFP.

5.2.2.2 Impact des vieillissements sur la pseudo-OCV

La Figure 5.3 simule l'évolution de la pseudo-OCV obtenue pour deux cellules (a) et (b) subissant deux contraintes de vieillissement distinctes. Dans cette partie, toutes les figures (a) présentent une cellule avec un vieillissement lié à la perte de lithium cyclable (LLI) alors que les figures (b) représentent une cellule subissant deux types de vieillissement superposés : perte de lithium cyclable et perte de matière active à l'électrode négative ($LLI \cup LAM_{NE}$). Les pseudo-OCV représentées sont issues des caractérisations de chacune des cellules à C/25 à partir de l'état neuf (cycle 0) jusqu'à 3000 cycles de vieillissement. Un cycle est considéré comme une étape de charge et de décharge complète de la cellule. Un pas de 500 cycles est représenté entre les pseudo-OCV intermédiaires pour l'observation des évolutions des points caractéristiques. Afin d'améliorer la lisibilité et d'éviter la superposition des courbes, un écart de +0,05V est ajouté entre chaque pseudo-OCV. Sans cet ajout, les points caractéristiques sont obtenus aux mêmes valeurs de tension : seule une translation horizontale des points est possible.

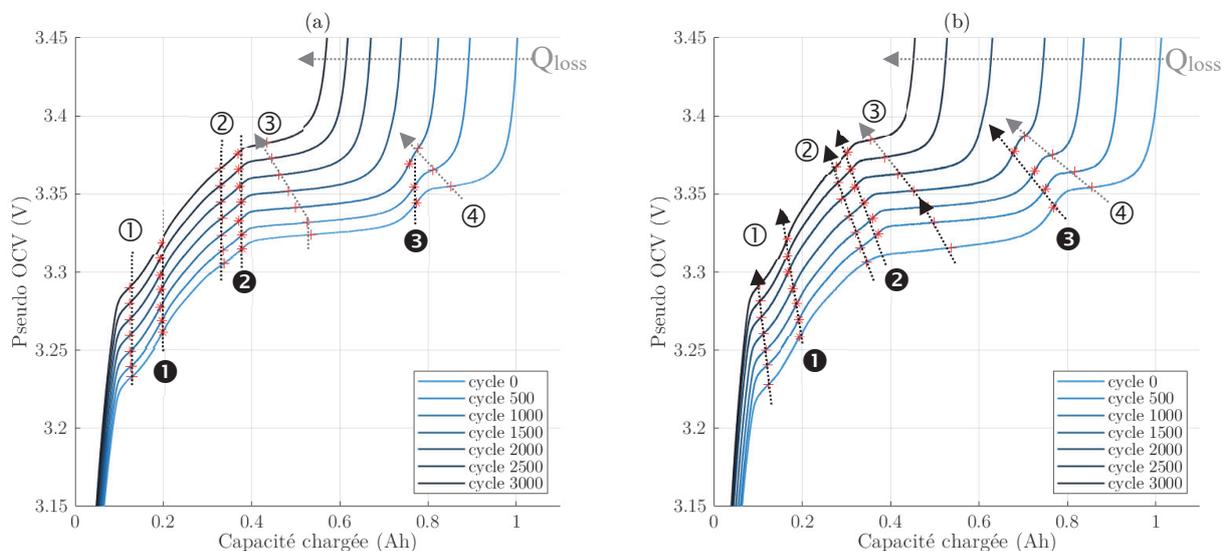


Figure 5.3 : Figure illustrant le principe de l'impact des phénomènes de vieillissement sur le pseudo-OCV de deux cellules pour 3000 cycles d'utilisation. Exemple dans le cas de : (a) la perte de lithium cyclable pur (LLI) et (b) la combinaison de vieillissements, perte de lithium cyclable et perte de matière active à l'électrode négative ($LLI \cup LAM_{NE}$).

La perte de capacité (Q_{loss}) des cellules lithium-ion se traduit principalement par un resserrement de la pseudo-OCV de la cellule en fonction de la capacité chargée. Le phénomène se repère sur la Figure 5.3 avec le déplacement de la fin de charge. La littérature considère que ce resserrement est directement dû à la perte de lithium cyclable (LLI). Elle résulte du décalage entre les pseudo-OCP des électrodes du fait de la perte de capacité de la cellule. D'un point de vue graphique, les points caractéristiques du pseudo-OCP disparaissent successivement en partant des points aux tensions les plus élevées. Dans le cas de la Figure 5.3 (a), les points ④ et ③ disparaissent après 1000 ou 1500 cycles réalisés.

Dans le cas d'un vieillissement par LLI, la position des points caractéristiques est statique. Un déplacement des points caractéristiques issus de l'ICA est possible à cause du décalage de la fin de charge (flèche « Q_{loss} » de la Figure 5.3). La fin de charge avancée empêche de mesurer l'intégralité du plateau de tension, d'où le décalage du point caractéristique ③. Sur les premières centaines de cycles, le point ④ disparaît alors que le point ③ est statique. Ensuite, le point ③ se décale.

Dans le cas d'un vieillissement superposé LLI et LAM_{NE} , un déplacement des points apparaît en plus d'un resserrement de la pseudo-OCV de la cellule.

Les modifications de la pseudo-OCV sont détectables et mesurables à partir de données issues d'une cellule complète. La décorrélation des modes de vieillissement à partir des méthodes ICA puis DVA est présentée ci-dessous dans le but de distinguer l'évolution des modes LLI et LAM_{NE} .

5.2.2.3 Impact du vieillissement sur l'ICA

La Figure 5.5 présente le résultat de la dérivation de la pseudo-OCV par la méthode ICA. Cette méthode de dérivation permet d'étudier l'évolution des caractéristiques des plateaux de tension issus de la pseudo-OCV. Dans le cas d'un vieillissement par LLI, les pics présents sur la Figure 5.4 diminuent successivement. Dans le cas de la Figure 5.4 (a), le pic ④ diminue du cycle 0 à 1500 cycles alors que le pic ③ ne subit pas de modification de son amplitude (cf. sur la figure zone entourée par le cercle pointillé ○). À partir de 2000 cycles, le pic ④ disparaît et le pic ③ diminue à son tour progressivement. Ces diminutions successives correspondent à la disparition des plateaux de tension de la pseudo-OCV de la Figure 5.3 du fait de l'effacement d'une partie du profil de tension (due à la LLI). La diminution successive des pics est donc caractéristique de la perte de lithium cyclable.

Pour l'essai subissant une perte de lithium cyclable et de matière active à l'électrode négative ($LLI \cup LAM_{\text{NE}}$) dont l'ICA est représentée sur la Figure 5.4 (b), une diminution de l'amplitude de l'ensemble des pics s'ajoute aux diminutions successives vues précédemment. La diminution de l'ensemble des pics correspond à la perte de matière active, mais peut être difficilement dissociable de la perte de lithium cyclable du fait de la superposition des phénomènes sur la diminution de l'amplitude des pics issus de l'ICA.

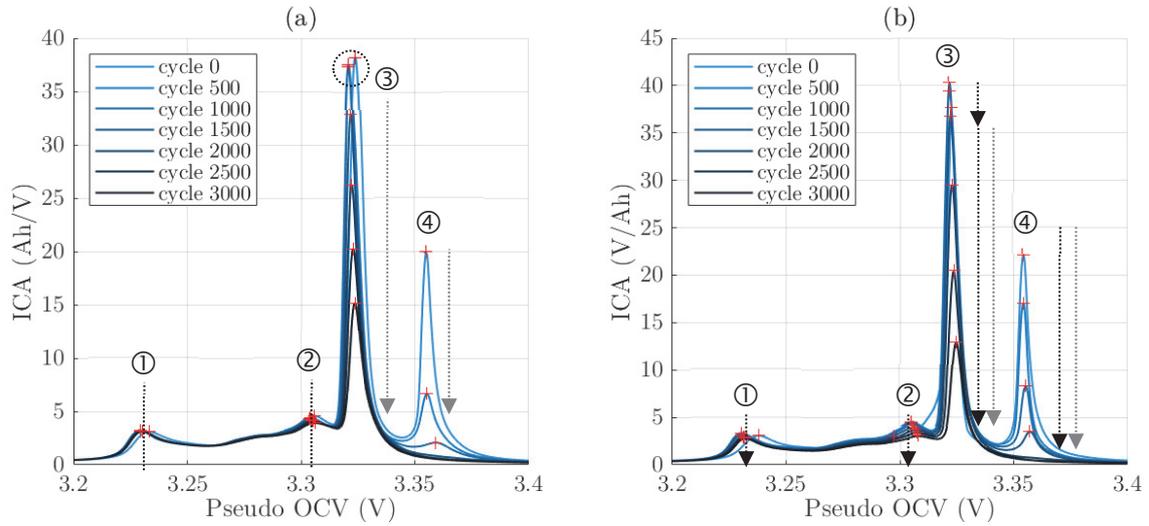


Figure 5.4 : Figure de l'évolution des courbes d'ICA pour la détection des phénomènes de vieillissement sur 3000 cycles d'utilisation. Exemples pour deux cas de vieillissement : (a) perte de lithium cyclable (LLI) et (b) combinaison de vieillissement LLI et perte de matière active à l'électrode négative (LLI \cup LAM_{NE}). Flèche grises : impact de la LLI, Flèches noires : impact de la LAM_{NE}.

5.2.2.4 Impact du vieillissement sur la DVA

La méthode de dérivation DVA permet d'étudier l'évolution des caractéristiques des zones à plus forte variation de la tension entre les plateaux issus de la pseudo-OCV. La Figure 5.5 présente le résultat de la dérivation par la méthode DVA pour les deux cas étudiés dans cette partie. Dans le cas d'un vieillissement par perte de lithium cyclable (LLI) à la Figure 5.5 (a), les pics issus de la DVA ne changent pas horizontalement de position. Ils sont néanmoins susceptibles de disparaître du fait de l'effacement progressive de la pseudo-OCV par l'augmentation du décalage entre les deux pseudo-OCP des électrodes (cf. Figure 5.2). La position des points n'est donc pas affectée par la LLI, la position des points issus de l'outil DVA n'est donc sensible qu'à la LAM_{NE} (seule une disparition des points peut intervenir).

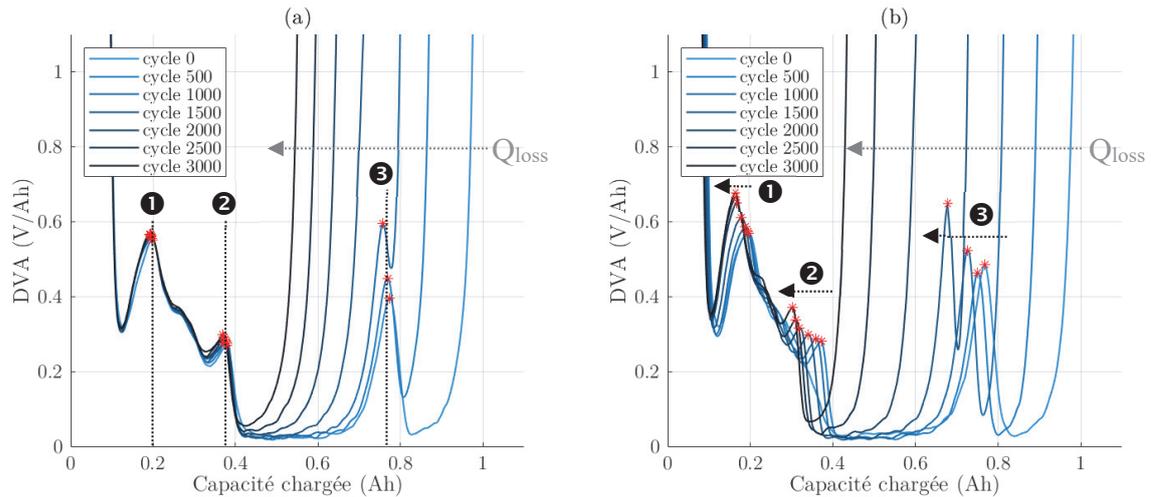


Figure 5.5 : Figure de l'évolution des courbes de DVA pour la détection des phénomènes de vieillissement sur 3000 cycles d'utilisation. Exemples pour deux cas de vieillissements : (a) perte de lithium cyclable (LLI) et (b) combinaison de vieillissement LLI et perte de matière active à l'électrode négative (LLI \cup LAMI).

Dans le cas d'une perte de matière active à l'électrode négative (LAMI) représentée à la Figure 5.5 (b), l'ensemble des points caractéristiques de ❶ à ❸ se décale vers la gauche et se rapproche les uns des autres. Ce phénomène correspond à la contraction de la courbe de la pseudo-OCV de la cellule. À noter que dans le cas réel, ce vieillissement apparaît usuellement en superposition du vieillissement par perte de lithium cyclable (LLI). Les deux modes de vieillissement ayant des dynamiques différentes, deux cas sont alors possibles :

Un premier cas avec une perte de lithium cyclable plus rapide que la perte de matière active. Dans ce cas, une disparition successive des pics pourra être observée. Un second cas avec une perte de matière active plus rapide que la perte de lithium cyclable. Dans ce cas, les pics sont toujours présents avec un rapprochement important. Dans un cas extrême, une lithiation totale de l'électrode négative peut être atteinte avant la fin de charge de la cellule. Dans ce cas, un fonctionnement avec un dépôt de lithium en surface est avancé par la littérature, par exemple révélé par Anseán et al. [113]. Ce cas n'a pas été observé dans nos travaux de recherche.

5.2.2.5 Choix de l'utilisation de la DVA

Afin d'estimer la capacité de l'électrode négative, le choix est fait de créer un outil de diagnostic par suivi de la capacité chargée entre les points caractéristiques (« pic tracking ») issus de la DVA. Le choix est fait de prendre principalement les points caractéristiques issus de la DVA pour l'estimateur de l'état de santé de l'électrode négative pour les raisons suivantes :

- La méthode s'appuie sur un suivi des points caractéristiques pour estimer l'état de santé dans l'optique d'être embarqué dans un BMS [274]. Le processus doit être fait avec une puissance de calcul et une mémoire limitée.
- Les travaux montrent que la DVA permet de décorrélérer la perte de lithium cyclable et la perte de matière active à l'électrode négative puisque :
 - en cas de perte de lithium cyclable seul , la position des points caractéristiques n'est pas modifiée, mais ils disparaissent successivement des tensions les plus hautes vers les plus basses ;
 - en cas de perte de matière active à l'électrode négative (LAM_{NE}), un rapprochement des points caractéristiques est observé ;
 - en cas de LLI et de LAM_{NE} , les points caractéristiques se rapprochent et disparaissent successivement des tensions les plus hautes vers les plus basses à des rythmes indépendants.
- L'ICA est partiellement écarté car la position des pics issus de l'ICA ne correspond pas à la position des phases spécifiques du graphique, mais à un fonctionnement avec deux phases. Le résultat est donc une combinaison de LLI et de LAM_{NE} , notamment pour les points à tension élevée (③ et ④). Les pics de l'ICA sont modifiés en amplitude :
 - les uns après les autres en cas de perte de lithium cyclable seul (LLI),
 - tous en même temps en cas de perte de matière active à l'électrode négative (LAM_{NE}),
 - tous en même temps en cas de LLI et de LAM_{NE} à un rythme dépendant des deux phénomènes de vieillissement.

Les points à tension plus faible sont peu dépendants de la LLI car ce cas suppose une perte de capacité de la cellule très importante. L'ICA permet d'obtenir des points supplémentaires au cours de la première vie pour des pics à tension faible (par exemple les pics ① et ②).

5.2.3 Estimation de l'état de santé de l'électrode négative

5.2.3.1 Principe de la méthode de diagnostic

La détection de la position des points caractéristiques de l'électrode se fait par la méthode de la dérivation de la tension en fonction de la capacité (DVA). La solution d'estimation proposée consiste à détecter la capacité chargée entre deux points caractéristiques a et b issus de la caractérisation de la cellule. La Figure 5.6 rappelle la position des points caractéristiques obtenus par ICA et DVA sur la pseudo-OCV d'une cellule neuve.

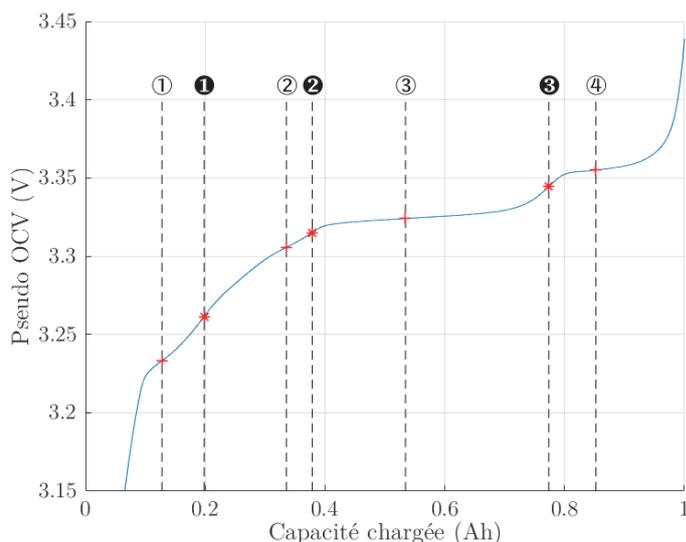


Figure 5.6 : Pseudo-OCV d'une cellule avec les positions des points caractéristiques obtenue par les méthodes ICA (①, ②, ③ et ④) et DVA (❶, ❷ et ❸).

La correspondance des points issus des ICA et DVA avec les valeurs mesurées pour une électrode négative neuve issue du chapitre 4 est rappelée dans le Tableau 5.1. Les valeurs d'état de charge mesurées sur une cellule complète sont données dans le cas de l'exemple de la Figure 5.6. Ces valeurs sont données pour le cas de la charge de la cellule (soit la lithiation de l'électrode négative).

| État de lithiation théorique LiC_x | Point caractéristique | Etat de charge mesuré de l'électrode négative $SoC_{neg\ référence} [\%]$ | Etat de charge mesuré de la cellule $SoC_{cell} [\%]$ |
|---|-----------------------|--|--|
| C | Fin de décharge | 0 | 0 |
| LiC_{54} | ① | 9.4 | 12.8 |
| LiC_{36} | ❶ | 15.4 | 19.8 |
| LiC_{18} | ❷ | 27.4 | 37.9 |
| LiC_{12} | ❸ | 60.4 | 77.4 |

Tableau 5.1 : Etat de charge mesuré pour chaque point caractéristique et état de lithiation correspondant pour l'électrode négative seule (mesures effectuées au Chapitre 4 Tableau 4.3) et pour une cellule neuve.

Du fait du décalage entre les pseudos OCP des électrodes ainsi qu'un ratio de charge différent de 1, l'état de charge mesuré entre les points caractéristiques sur le pseudo-OCP de la cellule ne respecte pas les valeurs standards de l'électrode comme présenté au Chapitre 4 à la Figure 4.9. Un recalage des points de l'état de charge (en pourcentage) sur la capacité de l'électrode est pris en compte. La méthode proposée se base sur la capacité mesurée entre les points caractéristiques obtenus indiquée sur le tableau 5.1. Ainsi, la

capacité chargée entre 2 points caractéristiques de l'électrode négative est directement proportionnelle à la capacité totale de l'électrode indépendamment de l'état de vieillissement de la cellule. Le suivi de l'évolution de la capacité entre deux points caractéristiques permet de suivre l'évolution de l'état de santé de l'électrode.

L'estimation de la capacité de l'électrode se fait alors par recouplement de la capacité mesurée entre ces deux points caractéristiques et les valeurs de l'électrode négative caractérisée en pile bouton à l'état neuf (chapitre 4). Ainsi, connaissant deux points de références a et b de l'électrode négative ($SoC_{neg\ référence}$) issus du Tableau 5.1, appelées $SoC_{neg\ référence}(a)$ et $SoC_{neg\ référence}(b)$, nous pouvons définir la variation de l'état de charge ΔSoC entre ces deux points caractéristiques par l'équation (5.3). De la même façon, nous pouvons définir l'écart d'état de charge mesuré sur une cellule complète comme étant la variation de charge entre ces deux points caractéristiques avec l'équation (5.4).

$$\Delta SoC_{neg\ référence} = |SoC_{neg\ référence}(b) - SoC_{neg\ référence}(a)| \quad (5.3)$$

$$\Delta SoC_{cell} = |SoC_{cell}(b) - SoC_{cell}(a)| \quad (5.4)$$

avec :

- ΔSoC l'écart d'état de charge entre les points caractéristiques a et b.

La capacité de l'électrode négative Q_{neg} est alors retrouvée par retranchement de l'écart d'état de charge de l'électrode de référence (ΔSoC_{neg}) et des mesures sur la cellule complète ΔSoC_{cell} (5.5).

$$Q_{neg} = Q_0 \cdot \frac{\Delta SoC_{neg}}{\Delta SoC_{cell}} \quad (5.5)$$

avec :

- Q_0 la capacité nominale de la cellule.

Enfin, l'état de santé de l'électrode est calculé de la même façon que l'état de santé de la cellule : le ratio de la capacité mesurée à un instant t sur la capacité de l'électrode mesurée à l'état sain Q_{neg0} (5.6).

$$SoH_{neg} = \frac{Q_{neg}}{Q_{neg0}} = \frac{\Delta SoC_{neg}}{\Delta SoC_{cell}} \quad (5.6)$$

5.2.4 Résultats de la méthode de diagnostic : état de santé de l'électrode négative

La méthode de caractérisation et d'évaluation de l'état de santé de l'électrode présentée dans le paragraphe précédent est évaluée pour quatre estimateurs donnés dans le Tableau 5.2. Les estimateurs utilisent des combinaisons différentes de points caractéristiques parmi les points caractéristiques issus de la DVA et/ou de l'ICA.

| Méthode d'estimation SoH_{neg} | Point caractéristique a | $SoC_{neg}(a)$ | Point caractéristique b | $SoC_{neg}(b)$ |
|----------------------------------|-------------------------|----------------|-------------------------|----------------|
| Méthode 1 | Fin décharge | 0 | ③ | 0,64 |
| Méthode 2 | ① | 0,094 | ③ | 0,64 |
| Méthode 3 | ① | 0,094 | ② | 0,34 |
| Méthode 4 | ① | 0,154 | ② | 0,34 |

Tableau 5.2 : Tableau récapitulatif pour les quatre estimateurs exploités pour la méthode de diagnostic.

Les quatre estimateurs présentés sont utilisés pour évaluer l'état de santé de l'électrode négative des cellules issues de l'étude de vieillissement présentée au Chapitre 3. Les états de santé de l'électrode sont notés SOH_{Negi} l'indice i représentant la méthode i du tableau 5.2. Son application aux essais expérimentaux permet de suivre l'évolution de l'état de santé de l'électrode négative des cellules au cours de leur vieillissement. Le suivi est effectué à partir des données de caractérisation à faible courant (C/25) obtenues tous les 100 cycles. Les résultats des essais expérimentaux pour toutes les cellules 18650 sont présentés sur les Figure 5.7 (a) à (d).

Les quatre estimateurs proposés permettent d'observer un vieillissement similaire de l'électrode négative au cours des essais expérimentaux. Nous pouvons constater un vieillissement lent ou inexistant sur les premières centaines de cycles, suivi d'un vieillissement de plus en plus rapide. Nous pouvons remarquer plusieurs différences entre ces indicateurs :

- Les méthodes d'estimation 1 et 2 sont limitées dans leur fonctionnement au cours des essais. En effet, ces deux méthodes utilisent le pic ③ de la DVA. Or nous avons montré que ce pic est susceptible de disparaître au cours des essais expérimentaux à cause de l'augmentation de l'offset entre les pseudo-OCP des électrodes. Cela explique le manque de données de ces indicateurs pour des vieillissements importants contrairement aux méthodes 3 et 4.

- Les méthodes d'estimation 3 et 4 sont moins stables que les méthodes 1 et 2. Le résultat montre une plus forte sensibilité aux incertitudes issues des résultats de mesures obtenues par ICA et DVA. Un bruit est présent dans les résultats obtenus. Cela est dû à l'utilisation de points caractéristiques plus proche que pour les méthodes 1 et 2 entraînant une plus grande sensibilité à la position du point caractéristique obtenu par dérivation et à l'incertitude de mesure de la capacité entre ces 2 points.

De manière générale, le vieillissement de l'électrode négative des cellules est plutôt faible sur leurs premiers 2000 Ah et atteint environ 96% d'état de santé (sauf pour la cellule 1a). Pour les 2000 Ah suivantes, le vieillissement est plus important pour toutes les cellules et compris entre 60 et 90% d'état de santé.

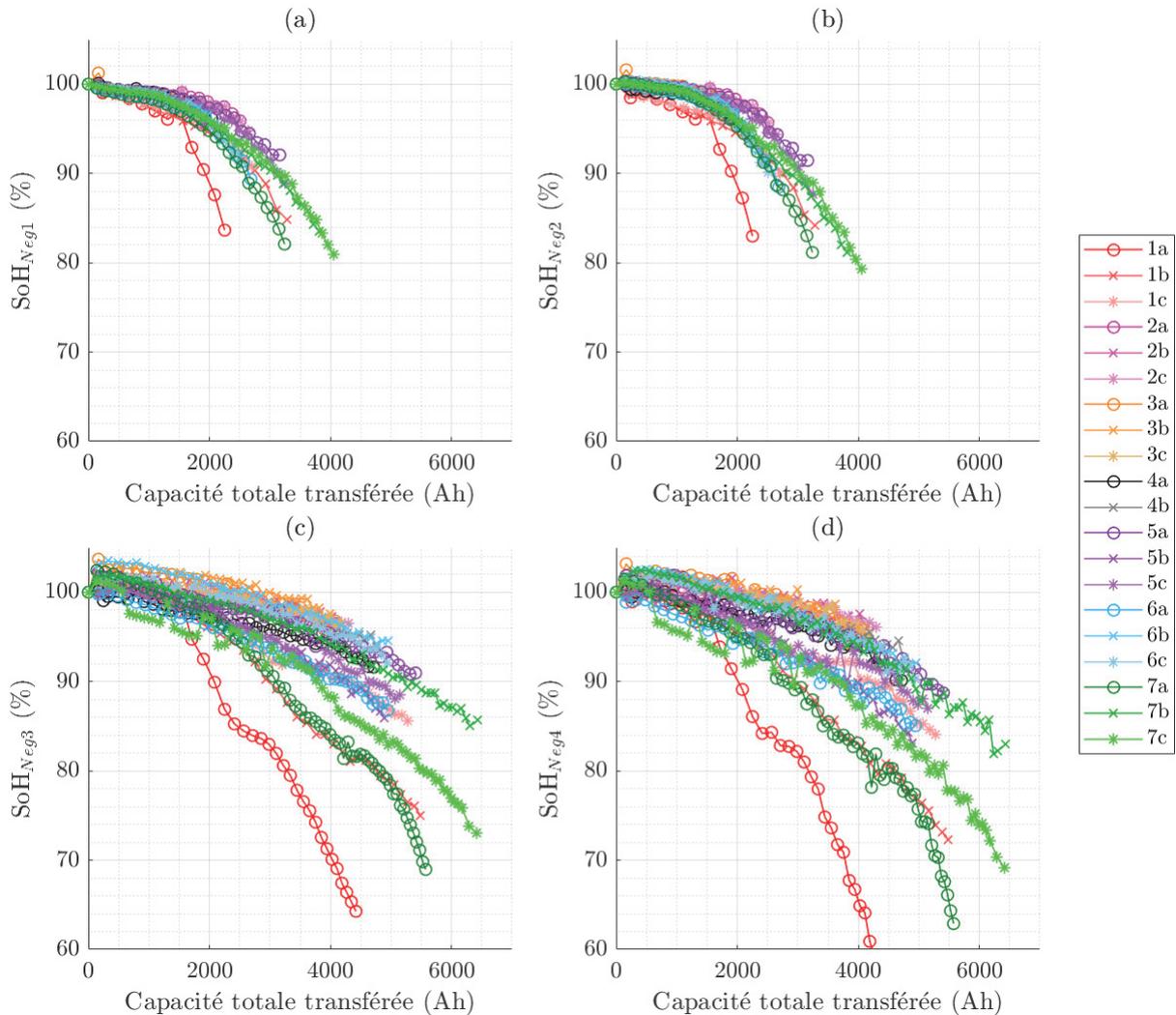


Figure 5.7 : Résultats de l'estimation de l'état de santé de l'électrode négative issue des estimateurs 1 (a), 2 (b), 3 (c) et 4 (d) en fonction de la capacité totale transférée pour les cellules des groupes 1 à 7.

L'outil de diagnostic montre une dégradation de l'électrode négative s'accroissant au cours de l'utilisation. Les estimateurs sont marqués par une évolution semblant suivre un polynôme d'ordre deux, notamment pour les deux premiers donnant des résultats très proches. Les estimateurs 3 et 4 suivent une tendance similaire, bien que beaucoup moins nette du fait d'une plus grande incertitude sur les résultats.

Les Figures 5.8 (a) et (b) compare respectivement l'évolution de l'état de santé de la cellule (SOH_{Cell}) et l'évolution de l'état de santé de l'électrode négative (SOH_{Neg}). Les cellules avec le vieillissement le plus important, issues des groupes 1 et 7 (cf. Tableau 3.5), sont isolées sur les Figures 5.8 (c) et (d). Même si le vieillissement des cellules n'est pas similaire à celui de l'électrode négative, des corrélations ressortent des essais réalisés :

- La cellule 1a subit une forte accélération de la diminution de son état de santé après 1800Ah transférées (800 cycles complets équivalents environ). Ce phénomène est corrélé à l'accélération de la dégradation de l'état de santé de l'électrode négative.
- La cellule 7c subit la même inflexion de son état de santé entre 2000 et 4000 Ah transférées que l'état de santé de l'électrode négative.

De manière plus générale, le vieillissement de l'état de santé de l'électrode négative est très faible par rapport au vieillissement de la cellule sur le premier millier de cycles. L'état de santé des cellules est marqué par une accélération de la perte de capacité lors de l'accélération du vieillissement de l'électrode négative, notamment à partir de 2000~3000 Ah chargé/déchargé (soit 900~1350 cycles équivalents FEC). L'outil de diagnostic suggère que le vieillissement de l'électrode négative induit directement une perte de capacité de la cellule (perte de lithium cyclable) en plus de la perte de capacité de l'électrode négative. La corrélation entre l'accélération du vieillissement de l'électrode négative et la diminution de la capacité de la cellule apparaît plus importante pour des états de santé faibles. Ce phénomène pourrait être dû à un vieillissement non homogène entraînant un blocage du lithium cyclable sur une fraction de la surface de la cellule. Ce constat est à mettre en parallèle avec l'étude post mortem du chapitre 4 : une fraction de la surface d'échange de l'électrode négative n'est plus exploitable, rendant inopérantes les opérations d'oxydoréduction. La fraction de surface de l'électrode négative inopérante rend inexploitable les surfaces de l'électrode positive situées en vis-à-vis. En effet, le déplacement des ions lithium cyclable n'est considéré qu'à travers le séparateur et tout déplacement latéral le long du séparateur ne peut être que très limité.

Le vieillissement de la cellule, et donc sa perte de capacité, peut dans ce cas être considéré comme une somme de vieillissement issu de la perte de lithium cyclable (LLI) réduisant directement la capacité de la cellule, et une perte localisée de matière active à l'électrode négative (LAM_{NE}) impliquant une impossibilité d'utiliser le lithium dans la zone concernée. La LAM_{NE} entraîne alors une perte de capacité de la cellule en bloquant une partie du lithium cyclable.

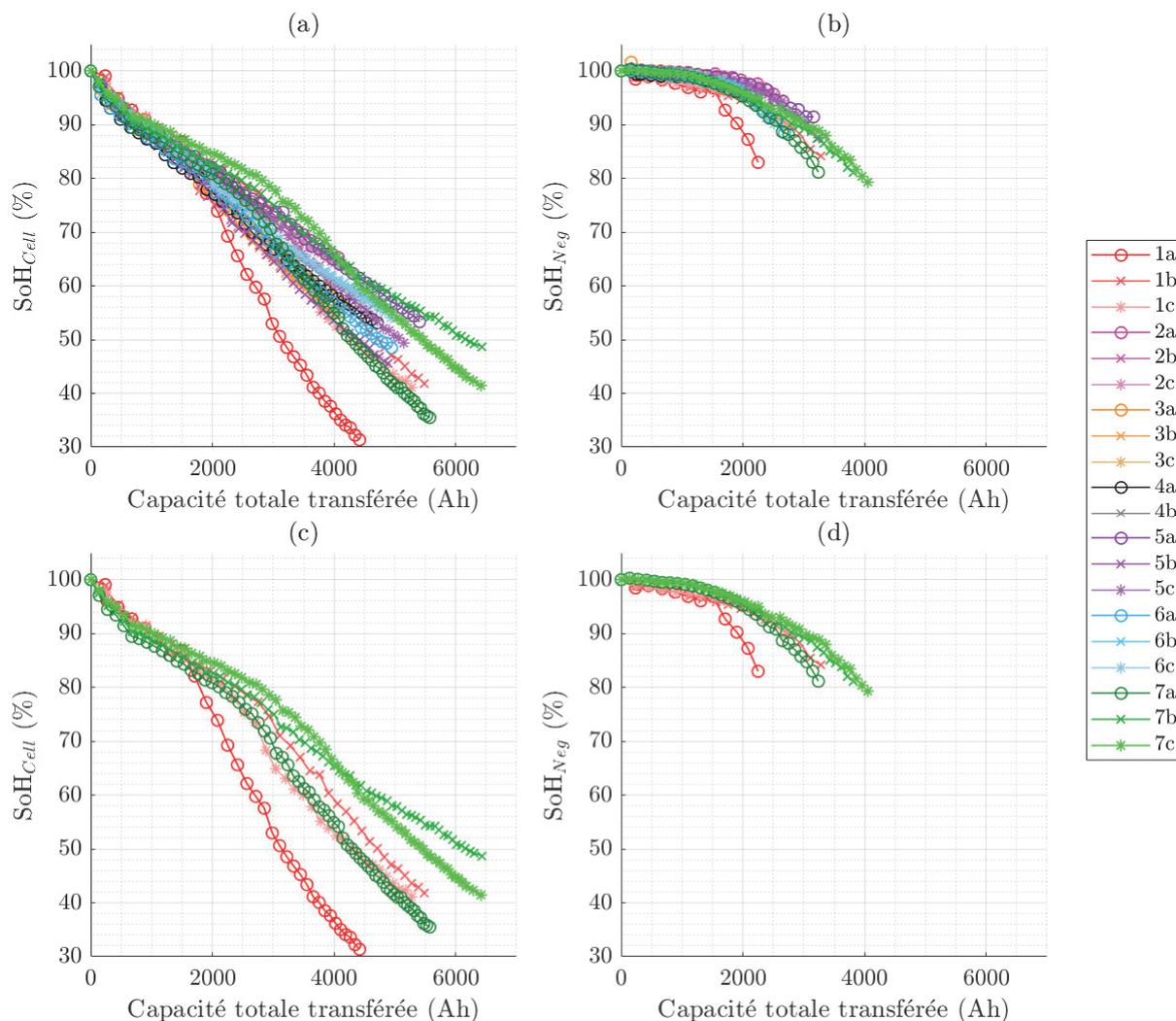


Figure 5.8 : Comparaison des résultats de (a) l'état de santé des cellules et (b) de l'estimation de l'état de santé de l'électrode négative (estimateur SoH_{Neg2}) en fonction de la capacité totale transférée. Les figures (c) et (d) représentent les mêmes informations pour les cellules des groupes 1 et 7.

5.3 Méthode de pronostic de l'état de santé

Le pronostic de la durée de vie utile restante a pour but de donner l'évolution de la capacité de la cellule en vue d'une réutilisation en seconde vie. Pour l'établissement de l'outil de pronostic, l'évolution de l'état de santé est observée sur l'ensemble des essais de vieillissement, c'est-à-dire pour l'ensemble des données disponibles entre 100% et 30% de l'état de santé de la cellule.

Pour tester l'évaluation du pronostic, l'outil exploite uniquement les données disponibles en première vie, c.-à-d. les données existantes d'état de santé des cellules comprises entre 100% et 75% comprenant :

- la mesure de l'état de santé de la cellule,

- l'évaluation de l'état de santé de l'électrode négative.

Pour la validation du pronostic, les données expérimentales restantes sont utilisées, soit les données comprises entre 75% et 30% de l'état de santé de la cellule comprenant :

- la mesure de l'état de santé de la cellule,
- l'évaluation de l'état de santé de l'électrode négative.

5.3.1 Développement de la méthode de pronostic

La méthode proposée est basée sur des lois de vieillissement considérant le vieillissement de l'électrode négative comme une cause de la dégradation de l'état de santé des cellules à long terme. Dans un premier temps, les lois de vieillissement considérées sont présentées. Dans un second temps, la méthode est exposée pour deux exemples issus des essais expérimentaux relatifs aux cellules 1a et 7c. Les résultats sur les autres cellules 18650 (groupe 1 à 7) seront présentés en Annexe 2.

La méthode considère l'évolution de l'état de santé de la cellule comme une combinaison de plusieurs mécanismes de vieillissement :

- La première cause de la perte de capacité de la cellule est due aux réactions parasites formant la couche de passivation de l'électrode négative (SEI). Elle engendre de la perte de lithium cyclable (LLI). Elle est activée par le contact direct de l'électrolyte avec la surface de l'électrode et est liée à l'élévation de la température. La croissance de la SEI est considérée comme la cause principale de la consommation du lithium. Ce mécanisme est majoritaire sur la première vie de la cellule. Cela a été confirmé par nos études grâce à l'outil de diagnostic puisque le vieillissement de l'électrode négative est très faible sur les premiers 2000 ampères-heures (de l'ordre de 2~4%) alors que l'état de santé de la cellule vieillit plus rapidement, 15~20% selon le cas (cf. Figure 5.8).
- La deuxième source de vieillissement considérée est la diminution de la capacité de l'électrode négative. Ce mécanisme est révélé dans le Chapitre 4 et le Chapitre 5 sur la partie concernant le diagnostic de l'état de santé. Les essais expérimentaux montrent une corrélation de l'accélération de la réduction de l'état de santé de l'électrode négative ainsi que de l'état de santé de la cellule. Ce mécanisme de vieillissement est associé à la perte de matière active à l'électrode négative : LAM_{NE} . Il induit une diminution de l'état de santé de l'électrode négative SOH_{Neg} au cours de l'utilisation.

Chaque phénomène évoluant de façon indépendante, nous faisons le choix de modéliser le vieillissement de la cellule par une somme de deux fonctions dépendantes de la capacité totale transférée q . Le cycle complet équivalent (FEC) présenté au Chapitre 3 pourrait aussi être utilisé.

Pour modéliser la consommation de lithium cyclable en première vie à cause de la SEI (vieillessement nommé LLI ici), une première fonction en racine énième (de la forme q^n avec n compris entre 0 et 1) est choisie. Cette forme en racine énième se retrouve dans les essais de vieillissement lors des premières centaines de cycles. La fonction choisie est exprimé par l'équation (5.7). À l'état sain, l'état de santé de la cellule est de 100%, aucun phénomène n'est considéré comme existant à cet instant.

$$SoH_{LLI}(q) = r_1 \cdot q^{r_2} \text{ [%]} \quad (5.7)$$

avec :

- r_1 et r_2 les paramètres à rechercher par ajustement paramétrique.

Une deuxième fonction sert à l'évaluation du vieillissement de l'électrode négative. Au vu de l'allure de l'état de santé de cette électrode estimé dans la partie diagnostic, nous avons choisi de l'approcher par un polynôme de degré 2 exprimé par l'équation (5.8). Le vieillissement est considéré comme nul et sans dynamique à l'état neuf d'où les valeurs des paramètres $p_0 = 100\%$ et $p_1 = 0$. Le paramètre p_2 est obtenu par ajustement paramétrique.

$$SoH_{\text{électrode négative}}(q) = p_0 + p_1 \cdot q + p_2 \cdot q^2 \quad (5.8)$$

La perte de matière active à l'électrode négative entraînant une impossibilité d'utilisation d'une fraction de la surface utile de la cellule, son impact sur le vieillissement est de ce fait considéré comme direct. La formation de la SEI (consommation du lithium cyclable, LLI) est elle aussi considérée comme ayant un impact direct sur la capacité de la cellule du fait de la consommation du lithium. Ainsi, l'évolution de l'état de santé de la cellule est exprimée par l'équation (5.9) comme la somme des états de santé de l'électrode négative et de la consommation de lithium cyclable :

$$SoH_{\text{cellule}}(q) = r_1 \cdot q^{r_2} + p_0 + p_1 \cdot q + p_2 \cdot q^2 \quad (5.9)$$

5.3.2 Démarche d'estimation des paramètres de la loi de vieillissement

Dans le cadre de l'étude, le choix est fait d'évaluer les paramètres de la loi de vieillissement à partir des données expérimentales disponibles pour un état de santé de la cellule compris entre 100% et 75%. Le reste des données expérimentales permettra de vérifier le résultat de pronostic obtenu. L'estimateur de diagnostic de l'état de santé de l'électrode négative choisi est le premier parmi les quatre (cf. Tableau 5.2) en raison de sa plus grande stabilité. Bien que les données ne soient plus disponibles après un certain nombre de cycles, tous les estimateurs sont utilisables jusqu'à un état de santé de 85%, et dans la plupart des cas jusqu'à 75~70%. Le manque des données n'est pas gênant, car il correspond à un état de santé de la cellule inférieur à 80%~70%, soit le seuil considéré pour une seconde vie. La démarche en deux temps utilisée est illustrée sur la Figure 5.9 dans le cas de la cellule 7c :

- La première étape consiste à obtenir les paramètres de la loi de vieillissement de l'électrode négative (LAM_{NE}) donné par l'équation (5.8). L'opération se fait par ajustement paramétrique afin d'approcher la variation de l'état de santé de l'électrode négative en fonction de la capacité totale transférée x présentée à la Figure 5.9 (b). Cette opération permet d'obtenir le paramètre p_2 .
- La deuxième étape consiste à déterminer les paramètres de la loi de vieillissement représentant la perte de lithium cyclable (LLI) donnée par l'équation (5.7). L'opération d'ajustement paramétrique des paramètres r_1 et r_2 s'effectue sur les données de l'état de santé de la cellule complète en considérant l'équation (5.9), les paramètres p_0, p_1 et p_2 sont définis à la première étape. Cette étape permet d'obtenir le pronostic de l'état de santé de la cellule lié à la perte de lithium cyclable (cf. Figure 5.9 (c)).

La Figure 5.9 (d) représente l'ensemble de cette démarche en une seule figure. Seule cette dernière est représentée pour le résultat du pronostic sur l'ensemble des cellules à l'Annexe 2.

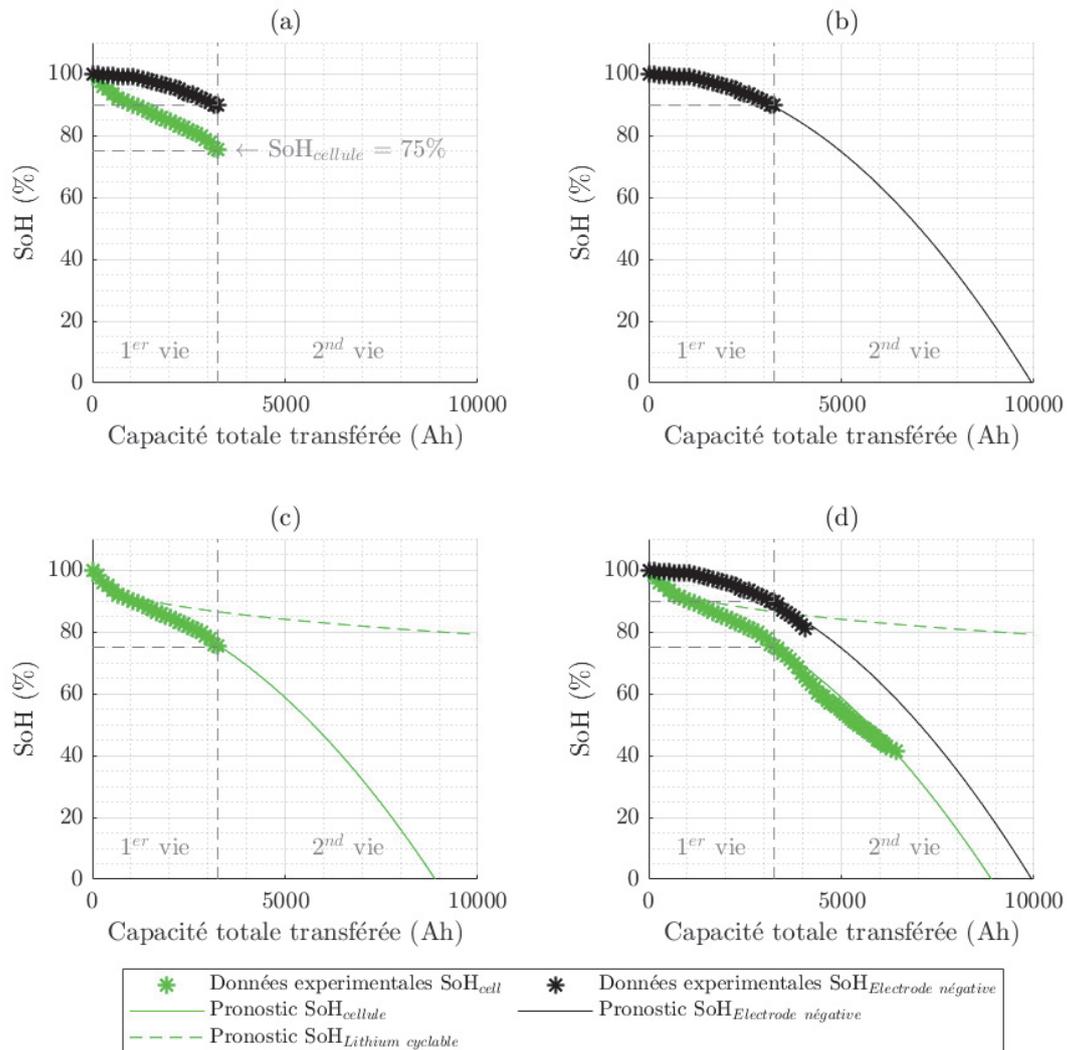


Figure 5.9 : Méthode de pronostic appliquée à la cellule 7c : (a) données disponibles en première vie, (b) pronostic de l'état de santé de l'électrode négative, (c) pronostic de l'état de santé de la cellule et (d) comparaison du pronostic avec les données de vieillissement disponibles en seconde vie.

5.3.3 Analyse des résultats du pronostic

5.3.3.1 Pronostic de la durée de vie utile restante d'une cellule (RUL)

Les valeurs obtenues pour les paramètres de l'équation définissant le vieillissement de la cellule sont données dans le Tableau 5.3. La Figure 5.10 représente les résultats pour les cellules du groupe 1, en sus de la Figure 5.9 qui donnait le résultat de la cellule 7c.

Les résultats donnent une solution souvent proche de la racine carrée pour le paramètre r_2 , la majorité des résultats étant proche de 0,5.

Un courant plus élevé entraîne un nombre de cycles équivalent par jour plus important. Or le vieillissement calendaire suit une fonction temporelle (dépendant de la température et de l'état de charge) [12]. Il faudrait donc, en toute rigueur, décorrélérer la LLI due au vieillissement calendaire (dépendant du temps) à la LLI due au fonctionnement de la

cellule (cycles équivalents ou capacité totale chargée et déchargée). Par exemple, Dubarry et al. montrent que le vieillissement calendaire d'une batterie lithium-ion suit une loi en racine carrée du temps alors qu'elle suit plutôt une loi linéaire lors du cyclage [305].

La Figure 5.10 présente les résultats de pronostic des cellules du groupe 1. Sur l'ensemble de ces cellules, la projection est proche des données disponibles en seconde vie, quel que soit le profil de vieillissement. Le diagnostic de l'état de santé de l'électrode négative et son utilisation dans l'outil de pronostic permettent de prendre en compte son impact sur la vie de la cellule. Le résultat montre une faible dépendance du vieillissement de l'électrode négative sur celui de la cellule lors de la première vie. L'impact du vieillissement de l'électrode négative devient important lors de la seconde vie.

| Cellule | r_1 | r_2 | p_0 | p_1 | p_2 |
|---------|-------------|-------|-------|-------|------------|
| 1a | -0.288 e-03 | 0.803 | 1 | 0 | -2.639e-08 |
| 1b | -1.769 e-03 | 0.549 | 1 | 0 | -1.325e-08 |
| 1c | -0.587 e-03 | 0.719 | 1 | 0 | -1.202e-08 |
| 2a | -2.233 e-03 | 0.568 | 1 | 0 | -5.744e-09 |
| 2b | -0.684 e-03 | 0.748 | 1 | 0 | -9.070e-09 |
| 2c | -2.791 e-03 | 0.544 | 1 | 0 | -6.149e-09 |
| 3a | -0.929 e-03 | 0.695 | 1 | 0 | -9.932e-09 |
| 3b | -0.904 e-03 | 0.707 | 1 | 0 | -8.559e-09 |
| 3c | -1.561 e-03 | 0.621 | 1 | 0 | -9.722e-09 |
| 4a | -2.136 e-03 | 0.592 | 1 | 0 | -8.403e-09 |
| 4b | -1.784 e-03 | 0.607 | 1 | 0 | -9.342e-09 |
| 5a | -2.093 e-03 | 0.567 | 1 | 0 | -0.738e-08 |
| 5b | -2.053 e-03 | 0.583 | 1 | 0 | -1.244e-08 |
| 5c | -1.353 e-03 | 0.626 | 1 | 0 | -0.777e-08 |
| 6a | -2.965 e-03 | 0.531 | 1 | 0 | -1.152e-08 |
| 6b | -0.626 e-03 | 0.724 | 1 | 0 | -1.086e-08 |
| 6c | -1.127 e-03 | 0.650 | 1 | 0 | -1.158e-08 |
| 7a | -8.226 e-03 | 0.369 | 1 | 0 | -1.410e-08 |
| 7b | -9.436 e-03 | 0.345 | 1 | 0 | -1.084e-08 |
| 7c | -5.968 e-03 | 0.386 | 1 | 0 | -1.011e-08 |

Tableau 5.3 : Paramètres obtenus par ajustement paramétrique avec la méthode de pronostic présenté.

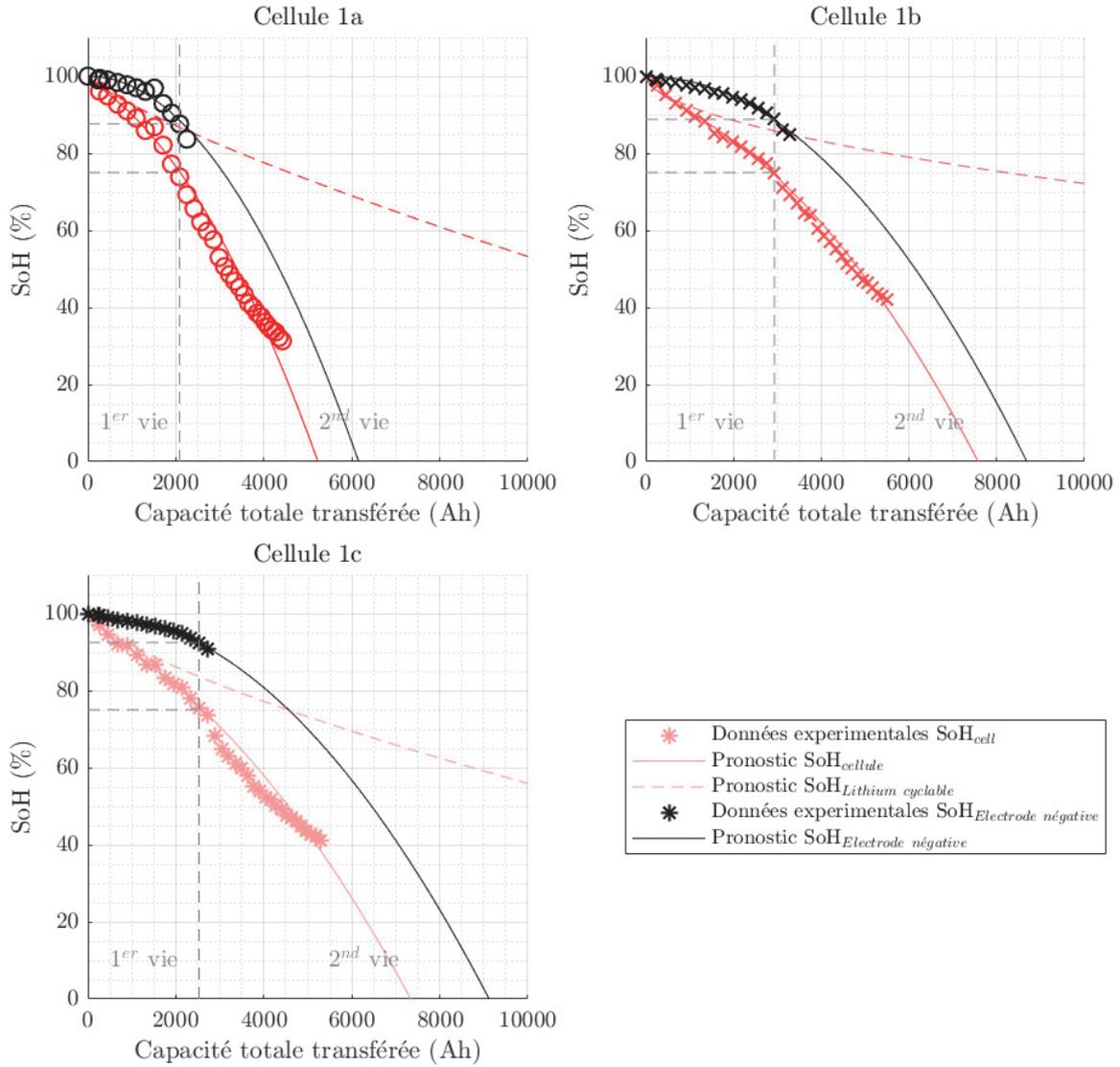


Figure 5.10 : Résultat de l'outil de pronostic pour les 3 cellules du groupe 1.

Pour quatre cellules (4b, 6b, 6c, 7b) le vieillissement est ralenti à partir de 65~60% d'état de santé (cf. Figure 5.11). Le vieillissement a tendance à ralentir, ce qui rend le pronostic plus restrictif pour un éventuel processus de choix de cellule éligible pour une seconde vie. Ce ralentissement du vieillissement intervenant à 60% d'état de santé, pour ces quatre cellules, n'est pas expliqué à ce jour. Le cycle de vieillissement n'a pas été perturbé par un changement de température et aucun défaut matériel n'a entraîné un changement du cycle de vieillissement. L'ensemble des cellules sont dans la même enceinte climatique. Un ralentissement du vieillissement de l'électrode est bel et bien observé par l'indicateur de la Figure 5.7 (d). Pour ces 4 cellules, le ralentissement se produit à partir de la disparition du pic ③ de la DVA, rendant inexploitable les indicateurs 1 et 2.

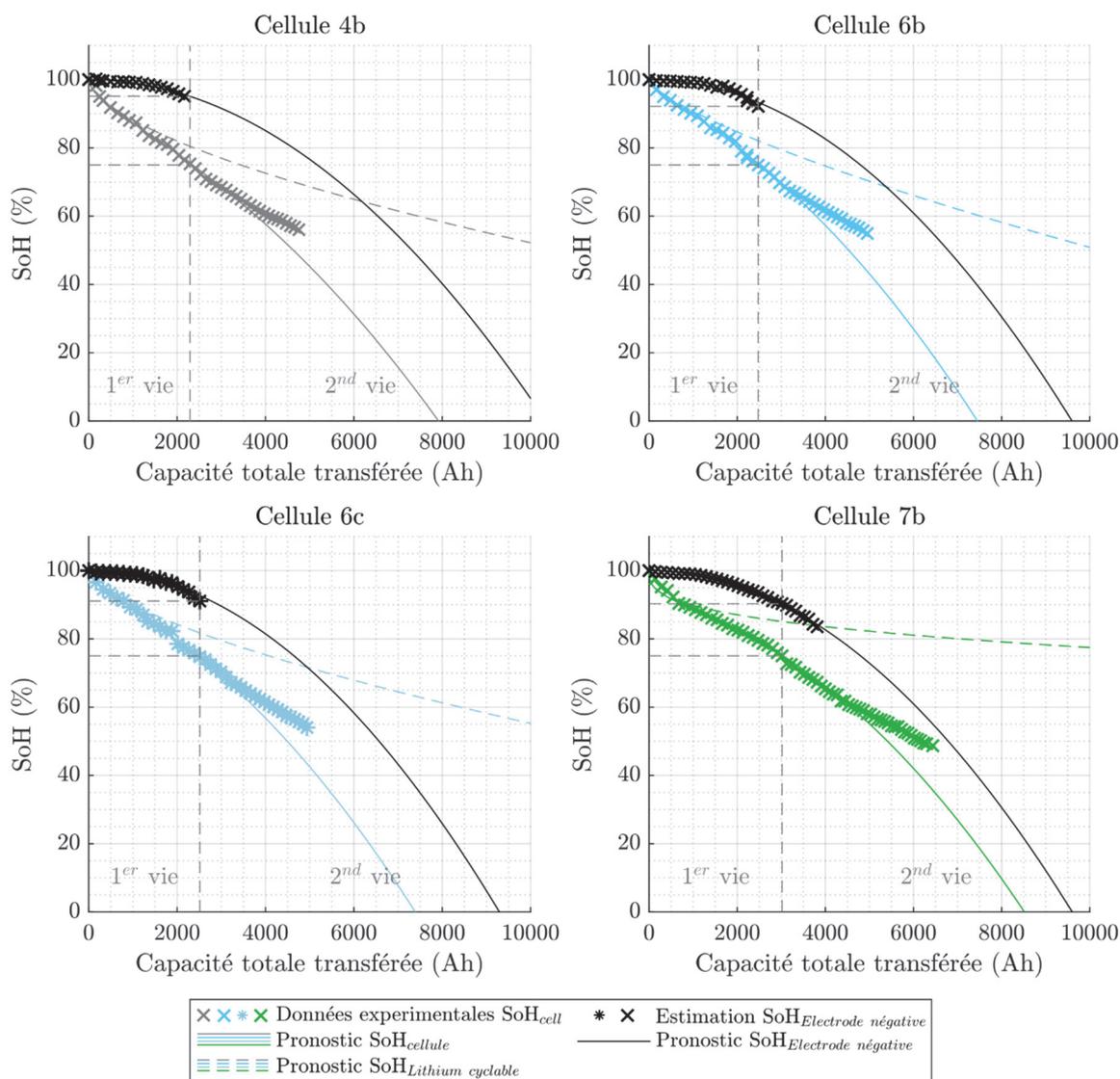


Figure 5.11 : Comparaison des résultats de pronostic pour les cellules 4b, 6b, 6c et 7b. Une divergence entre le pronostic et les données mesurées apparaît après avoir atteint 65~60% d'état de santé.

L'outil de pronostic permet ici d'obtenir l'évolution de l'état de santé de l'électrode négative et de la cellule en seconde vie à partir des données de première vie. Nous montrons que pour un usage identique en première et en seconde vie, la seule utilisation de l'état de santé de l'électrode négative et de la cellule permet d'obtenir un pronostic fiable pour l'usage en seconde vie.

Cependant, nous avons montré au Chapitre 2 que l'usage attendu en seconde vie sera différent de l'usage en première vie à bord d'un véhicule électrique. Dans une optique industrielle, les lois de vieillissement de l'outil de pronostic nécessitent d'être améliorées et de prendre en compte les conditions d'usages : température d'utilisation, régime de charge et de décharge, profondeur de décharge... le modèle pourra alors prendre en compte les usages en première vie pour obtenir un modèle de vieillissement, puis prendre en

compte l'usage attendu dans la nouvelle application en seconde vie pour ajuster les évolutions de l'état de santé de l'électrode négative, et ainsi pouvoir pronostiquer son impact sur l'état de santé de la cellule en seconde vie.

5.3.3.2 *Pronostic de la durée de vie utile restante d'un module ou pack batterie (RUL)*

Le vieillissement des cellules LFP est plutôt inhomogène, même pour des cellules ayant été utilisées avec le même cycle d'utilisation. Dans un pack ou un module, les cellules auront donc probablement une disparité de vieillissement similaire.

L'estimation de la durée de vie utile restante RUL (« Remaining Useful Life ») d'un module sera donc directement liée à la cellule en série la plus faible. En effet, la cellule avec l'état de santé le plus faible, atteint la première, ses limites de fin de charge et de décharge. Elle conditionne donc le fonctionnement du reste du module. La même contrainte apparaît dans un pack pour le cas d'un montage en série des modules. La méthode consiste donc à considérer le pronostic de la cellule la plus faible comme le résultat du pronostic pour le module.

5.3.4 Conclusion sur l'outil de pronostic

L'étude post mortem et l'outil de diagnostic ont montré l'impact du vieillissement de l'électrode négative sur la cellule. Un outil de pronostic a été proposé pour prendre en compte le vieillissement de l'électrode négative en graphite sur le vieillissement à long terme de la cellule.

L'outil de pronostic utilise une loi de vieillissement simple, avec un nombre limité de paramètres, ce qui peut permettre son utilisation dans un algorithme embarqué dans le BMS d'un module ou pack batterie. La méthode de pronostic, basée sur l'indicateur de diagnostic numéro 1 de l'état de santé de l'électrode négative et sur les données d'une première vie (entre 100% et 75% d'état de santé) de la cellule permet de prévoir l'évolution de l'état de santé de la cellule en seconde vie. Les données des états de santé disponibles pour la seconde vie permettent de démontrer, dans un grand nombre de cas, la validité de l'outil de pronostic.

L'outil de pronostic et les lois de vieillissements énoncés ne sont pas dépendants des conditions d'utilisation (régime de courant, niveau de charge, température). Le résultat de l'outil actuel suggère des améliorations, par exemple en prenant en compte le temps d'utilisation et le nombre de cycles dans le but de décorrélé le vieillissement temporel de la cellule (calendaire) et la température à certaines phases d'utilisation. Des données issues de différentes dimensions pourraient ainsi être utilisées :

- données temporelles pour le vieillissement calendaire (partie du vieillissement considérée en racine carrée pour la formation de la SEI) directement liées à la température d'utilisation et à l'énergie d'activation de la cellule,
- régime de courant,
- température de fonctionnement,
- capacité totale transférée pour :
 - o déterminer la consommation du lithium cyclable (LLI) liée à l'utilisation de la cellule. Une fonction linéaire est par exemple proposée par [305].
 - o déterminer le vieillissement de l'électrode négative dépendant de l'utilisation. Cela permettrait de prendre en compte qu'à nombre de cycles équivalents, les cellules du groupe 1 cyclant jusqu'à 0% d'état de charge ont un vieillissement plus marqué que les cellules cyclant jusqu'à 30% d'état de charge.

Enfin, l'algorithme calibré à partir des lois de vieillissement dépendant de ces conditions fonctionnera sur un ensemble de cellules ayant eu une grande variété de stimuli en première vie.

Conclusion générale

Le besoin de ce projet de recherche émanant de l'industriel EVE System, spécialisé dans la conception de véhicules électriques et hybrides ainsi que des packs batterie Graphite/LFP, est de pouvoir déterminer l'éligibilité des modules de batterie pour une réutilisation en seconde vie. Cette problématique nécessitait tout d'abord de s'interroger sur l'enjeu de la réutilisation de batterie pour une seconde vie puis de s'assurer du bienfait de cette réutilisation. Cette dernière problématique a fait ressortir les points clés suivants. D'une part, la réutilisation doit se faire sans danger pour la seconde application, d'autre part elle doit répondre aux besoins, que ce soit en termes de durée de vie ou de nombre de cycles d'utilisation. Cela nécessite une bonne compréhension des phénomènes électrochimiques entrant en jeu au sein des cellules lithium-ion. Cette conclusion revient sur la démarche de ces travaux de recherche ainsi que sur les ouvertures possibles pour de futurs travaux.

Le Chapitre 1 rappelle les définitions et les principes de fonctionnement des cellules lithium-ion. Il montre l'intrication du sujet des batteries lithium-ion dans les domaines du génie électrique et de la chimie. Dans ce projet de recherche, la batterie n'est pas étudiée en tant que boîte noire. En effet, nous avons recherché tout d'abord à comprendre les phénomènes électrochimiques dégradant les cellules lithium-ion pour ensuite suivre les évolutions de signatures électriques.

Le Chapitre 2 pose la question du risque de la réutilisation des batteries lithium-ion en seconde vie. Le risque se situe à l'intersection des enjeux et des aléas pouvant intervenir. Les enjeux sont ici les paramètres qui ont créé un besoin nous poussant à vouloir réutiliser les batteries pour une seconde vie. Les aléas sont tous les événements pouvant remettre en cause la possibilité ou la faisabilité de la réutilisation. Les enjeux économiques et environnementaux sont ici fortement présents. L'enjeu environnemental est directement lié à l'impact de la production des batteries lithium-ion et de leur utilisation. L'impact de leur production reste très important sur l'environnement, que ce soit sur les émissions de CO₂, sur l'extraction des ressources... L'utilisation de véhicules électriques permet néanmoins de fortement décarboner les transports en évitant l'utilisation de combustible fossile et en utilisant une énergie électrique issue d'un mix électrique avec un impact carbone en diminution. Le mix électrique européen a été divisé par deux entre 1990 et 2020. La baisse de l'impact environnemental du mix électrique devrait se poursuivre pour encore être divisée par deux entre 2020 et 2030 [318]. La fin d'utilisation des véhicules électriques nécessite un recyclage de ses éléments. Le recyclage n'est cependant pas une activité neutre en émission de gaz à effet de serre. La réutilisation des batteries permet de prolonger leur durée de vie, de limiter les besoins et les émissions liées au recyclage tout en réduisant le besoin en nouvelles batteries. L'enjeu économique est également important. En Europe, les batteries de véhicules électriques sont considérées comme des

déchets industriels, le coût du recyclage étant alors à la charge du vendeur du pack batterie. La réutilisation est donc une solution pour répartir le coût du recyclage sur plusieurs applications et pour limiter le coût du système utilisant des batteries de seconde vie. Cependant, ce chapitre montre que les aléas de sécurité et de durée de vie doivent être considérés. Ceux-ci sont directement liés au comportement électrochimique des cellules lithium-ion. Les vieillissements ont différentes origines et peuvent se regrouper en deux modes considérant la consommation de lithium cyclable (LLI) et la perte de matière active aux électrodes (LAM).

Le Chapitre 3 présente l'étude de vieillissement permettant d'analyser le comportement de différentes cellules Graphite/LFP jusqu'à des états de santé faibles compris entre 50% et 30%. Quelques cellules LFP1 utilisées dans les packs batterie de l'industriel sont étudiées. Des essais complémentaires sont effectués sur des cellules de taille réduite, au format 18650, de chimie similaire pour vérifier l'impact de différents cas d'utilisation. L'étude montre un vieillissement plus rapide des cellules au format LFP1 que celles au format 18650. Cet écart important est lié à la composition des cellules LFP1 (composition de l'électrolyte, matériaux aux électrodes...). Une étude a alors été menée pour comparer le vieillissement d'une cellule LFP2 de taille similaire provenant d'un autre fournisseur. La campagne d'essai de cette dernière cellule montre un vieillissement très similaire à celui des cellules cylindriques 18650. Cet essai ayant été réalisé dans un temps imparti assez court, le vieillissement n'a pu être poussé suffisamment loin pour observer une accélération du vieillissement. Les cellules LFP1 présentent une dégradation de leur état de santé nettement plus sensible à la température, et donc un vieillissement nettement plus accéléré que les cellules d'autres références (d'un facteur 3 environ). Ce constat a permis une amélioration des produits de première vie fournis par l'industriel à ses clients.

Le vieillissement de toutes les cellules est plus rapide sur la première centaine de cycles que sur les suivants. Au-delà d'un état de santé de 70%, les essais expérimentaux montrent une accélération du vieillissement. Ce phénomène doit être pris en compte pour une estimation de la durée de vie utile restante afin d'envisager un choix avant une réutilisation potentielle en seconde vie.

Le Chapitre 4 permet l'observation et la caractérisation des électrodes avant et après vieillissement. L'analyse des dépôts sur les électrodes des cellules vieilles montre qu'aucun mécanisme de dégradation dangereux n'est apparu, comme une formation en surface de lithium métallique ou une formation dendritique pouvant conduire à un court-circuit interne de la cellule. Aucun problème de sécurité n'est apparu, même à un état de santé faible : entre 30% et 40%.

L'électrode positive montre une très bonne tenue dans le temps : une très bonne stabilité mécanique de l'ensemble ainsi qu'une conservation des propriétés électrochimiques du matériau actif. L'électrode négative en graphite montre quant à elle un vieillissement très hétérogène : des zones avec des dépôts très importants et un assèchement/isolement

de zones d'électrode avec des propriétés légèrement dégradées ainsi que des traces suggérant la présence de bulles de gaz dans la cellule. Cette présence de zones fortement dégradées et de traces de bulles de gaz induit une perte de matière active à l'électrode négative. Le suivi de l'état de la cellule nécessite donc de prendre en compte le vieillissement de l'électrode et son impact sur le vieillissement global de la cellule.

Le Chapitre 5 aborde enfin le diagnostic et le pronostic de l'état de santé des cellules Graphite/LFP. L'objectif de mesures en ligne embarquées par le BMS pour évaluer l'état de santé lors de la première vie est privilégié. La méthode de diagnostic ICA/DVA a été choisie pour évaluer l'état de santé des cellules, car ce type de diagnostic embarqué a déjà été démontré. Le diagnostic de l'état de santé de l'électrode négative s'appuie sur une méthode par « pic tracking » des points obtenus par ICA et DVA. La capacité de l'électrode et son état de santé sont obtenus par recoupement des caractéristiques à l'état neuf. Une diminution de la capacité chargée entre des points caractéristiques implique une diminution de son état de santé. La méthode permet d'évaluer l'état de santé à partir de différentes combinaisons de points caractéristiques. Une amélioration du résultat du diagnostic serait une évaluation de l'état de santé à partir de tous les points issus de la DVA et de l'ICA.

Le diagnostic de l'état de santé de l'électrode montre un vieillissement fortement non linéaire de l'électrode négative, quelles que soient les conditions d'essais. Nous constatons un vieillissement suivant un polynôme d'ordre 2 contrairement au vieillissement de la cellule. Ce résultat est mis en relation avec la détérioration de l'électrode et l'impossibilité d'utiliser une partie de la matière active (assèchement de l'électrode, bulle de gaz, grains de graphites isolés ou exfoliés).

Le pronostic prend en compte la perte de surface d'échange exploitable dans la cellule. Une loi de vieillissement pour la perte de lithium cyclable ainsi que pour la perte de matière active à l'électrode négative est proposée. L'outil de pronostic permet, à partir des données de première vie, de retrouver l'état de santé réellement mesuré en seconde vie. Un pronostic de l'état de santé de l'électrode négative et la réutilisation du résultat dans le pronostic de l'état de santé de la cellule permettent donc d'estimer une durée de vie utile restante avec une bonne approximation.

Plusieurs perspectives sont envisageables pour améliorer le pronostic :

- Une étude complémentaire serait nécessaire pour étudier l'impact de différentes températures sur le vieillissement, en calendrier et en cyclage, que ce soit pour la cellule ou l'électrode négative. Une augmentation de la température joue un rôle dans la cinétique d'intercalation du lithium dans l'électrode. Une température plus faible pourrait changer le mécanisme de vieillissement de l'électrode avec l'utilisation.

- Des données de différents domaines, dépendant du temps ou de la capacité totale chargée/déchargée telles la température ou la profondeur de décharge pourraient être utilisés pour améliorer le pronostic à partir de ces données.
- L'étude de vieillissement est ici faite sans changement du cycle d'utilisation entre la première vie et la seconde vie. Ce choix permet de vérifier la continuité des lois de vieillissement en utilisant les données obtenues en deçà de 70% de SoH même une fois la seconde vie atteinte. En changeant d'application, les contraintes d'utilisation de la batterie seront différentes, le vieillissement se fera alors avec des dynamiques différentes. L'établissement d'un modèle de vieillissement serait nécessaire pour prendre en compte non seulement l'évolution au cours de la première vie, mais aussi l'utilisation en seconde vie avec un nouveau cycle d'utilisation.

La réutilisation des batteries Lithium Fer Phosphate est donc possible en seconde vie. Elle peut se faire dans des conditions d'utilisation standard sans risque. Le temps d'utilisation possible est dépendant des événements intervenus en première vie et aussi des conditions de réutilisation en seconde vie.

L'étude montre l'importance d'obtenir une évolution du vieillissement à différents points de la première vie pour l'établissement d'un pronostic. La méthode de diagnostic par ICA et DVA peut être utilisée dans le BMS d'un module ou pack batterie. Elle ne nécessite pas de puissance de calcul conséquent. Cependant, la méthode de pronostic par ajustement paramétrique (« curve fitting ») nécessite une plus grande puissance de calcul. Le diagnostic pourrait alors être effectué en ligne au cours de la première vie et le pronostic hors ligne lors du retour en usine du module ou du pack batterie.

Bibliographie

- [1] Climate Change 2014 : Mitigation of Climate Change. Working Group III Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), 2014. doi:10.1017/cbo9781107415416.
- [2] D. Lüthi, M. Le Floch, B. Bereiter, T. Blunier, J.M. Barnola, U. Siegenthaler, D. Raynaud, J. Jouzel, H. Fischer, K. Kawamura, T.F. Stocker, High-resolution carbon dioxide concentration record 650,000-800,000 years before present, *Nature*. 453 (2008) 379-382. doi:10.1038/nature06949.
- [3] K.B. Karnauskas, S.L. Miller, A.C. Schapiro, Fossil Fuel Combustion Is Driving Indoor CO₂ Toward Levels Harmful to Human Cognition, *GeoHealth*. 4 (2020). doi:10.1029/2019GH000237.
- [4] G. Althor, J.E.M. Watson, R.A. Fuller, Global mismatch between greenhouse gas emissions and the burden of climate change, (2016). doi:10.1038/srep20281.
- [5] Convention-Cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques (CCNUCC), L'Accord de Paris : Qu'est-ce que l'Accord de Paris?, (2022). <https://www.notre-environnement.gouv.fr/> (consulté le 5 septembre 2022).
- [6] Commissariat général au développement Durable, Les émissions de gaz à effet de serre du secteur des transports, Fiches thématiques. (2021). <https://www.notre-environnement.gouv.fr/> (consulté le 21 février 2023).
- [7] IEA, Global EV Outlook 2020. Entering the decade of electric drive?, (2020). <https://www.iea.org/reports/global-ev-outlook-2020> (consulté le 16 février 2022).
- [8] E. Riviere, Détermination in-situ de l'état de santé de batteries lithium-ion pour un véhicule électrique, Université Grenoble Alpes, Thèse, 2016.
- [9] Directive 2006/66/CE du Parlement Européen et du Conseil du 6 septembre 2006 relative aux piles et accumulateurs ainsi qu'aux déchets de piles et d'accumulateurs et abrogeant la directive 91/157/CEE, 2006.
- [10] J.M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries., *Nature*. 414 (2001) 359-67. doi:10.1038/35104644.
- [11] B. Wu, Y. Yang, D. Liu, C. Niu, M. Gross, L. Seymour, H. Lee, P.M.L. Le, T.D. Vo, Z.D. Deng, E.J. Dufek, M.S. Whittingham, J. Liu, J. Xiao, Good Practices for Rechargeable Lithium Metal Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 166 (2019) A4141-A4149. doi:10.1149/2.0691916jes.
- [12] E. Redondo-Iglesias, Étude du vieillissement des batteries lithium-ion dans les applications " véhicule électrique " : combinaison des effets de vieillissement calendaire et de cyclage, Université Claude Bernard Lyon 1, Thèse, 2017.
- [13] William M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 2011.
- [14] C. Liu, Z.G. Neale, G. Cao, Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries, *Mater. Today*. 19 (2016) 109-123. doi:10.1016/j.mattod.2015.10.009.
- [15] D. Linden, T.B. Reddy, *Handbook of batteries*, fifth edition, 2019.

- [16] I. Buchman, *Batteries in a Portable World: A Handbook on Rechargeable Batteries for Non-Engineers*, Fourth Edition, Cadex Electronics Inc., 2017.
- [17] A. Barai, K. Uddin, M. Dubarry, L. Somerville, A. McGordon, P. Jennings, I. Bloom, A comparison of methodologies for the non-invasive characterisation of commercial Li-ion cells, *Prog. Energy Combust. Sci.* 72 (2019) 1-31. doi:10.1016/j.pecs.2019.01.001.
- [18] N. Dufour, *Physics-based modeling of graphite electrodes inside lithium-ion battery : Study of lithiation heterogeneities and aging mechanisms*, Université Grenoble Alpes, Thèse, 2019.
- [19] A. Lièvre, *Développement d'un système de gestion de batterie lithium-ion à destination de véhicules "mild hybrid" : détermination des indicateurs d'état (SoC, SoH et SoF)*, Université Claude Bernard Lyon 1, Thèse, 2015.
- [20] R. Yazami, P. Touzain, A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators, *J. Power Sources.* 9 (1983) 365-371. doi:10.1016/0378-7753(83)87040-2.
- [21] J. Asenbauer, T. Eisenmann, M. Kuenzel, A. Kazzazi, Z. Chen, D. Bresser, The success story of graphite as a lithium-ion anode material-fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites, *Sustain. Energy Fuels.* 4 (2020) 5387-5416. doi:10.1039/d0se00175a.
- [22] J. Robert, J. Alzieu, *Accumulateurs au lithium*, *Convers. l'énergie électrique*, *Tech. l'Ingénieur.* (2005) 1-15. doi:10.51257/a-v1-d3354.
- [23] X. Zhang, D. Wang, X. Qiu, Y. Ma, D. Kong, K. Müllen, X. Li, L. Zhi, Stable high-capacity and high-rate silicon-based lithium battery anodes upon two-dimensional covalent encapsulation, *Nat. Commun.* 11 (2020) 1-9. doi:10.1038/s41467-020-17686-4.
- [24] S.J. An, J. Li, C. Daniel, D. Mohanty, S. Nagpure, D.L. Wood, The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling, *Carbon N. Y.* 105 (2016) 52-76. doi:10.1016/j.carbon.2016.04.008.
- [25] S. Krishnan, G. Brenet, E. Machado-Charry, D. Caliste, L. Genovese, T. Deutsch, P. Pochet, Revisiting the domain model for lithium intercalated graphite, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 1-5. doi:10.1063/1.4850877.
- [26] N. Damay, *Contribution à la modélisation thermique de packs batteries LiFePO4 pour véhicules décarbonés*, Université de Technologie de Compiègne, Thèse, 2015.
- [27] R. Yazami, Y. Reynier, Thermodynamics and crystal structure anomalies in lithium-intercalated graphite, *J. Power Sources.* 153 (2006) 312-318. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.05.087.
- [28] D. Billaud, F.X. Henry, M. Lelaurain, P. Willmann, Revisited structures of dense and dilute stage II lithium-graphite intercalation compounds, *J. Phys. Chem. Solids.* 57 (1996) 775-781. doi:10.1016/0022-3697(95)00348-7.
- [29] T. Ohzuku, *Formation of Lithium-Graphite Intercalation Compounds in*

- Nonaqueous Electrolytes and Their Application as a Negative Electrode for a Lithium Ion (Shuttlecock) Cell, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 2490-2498. doi:10.1149/1.2220849.
- [30] T. Zheng, J. Dahn, Applications of Carbon in Lithium-Ion Batteries, in: T.D. Burchell (Éd.), *Carbon Mater. Adv. Technol.*, 1st editio, Pergamon, An Imprint of Elsevier Science, 1999: p. 341-387.
- [31] W. Rüdorff, U. Hofmann, Über Graphitsalze, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* 238 (1938) 1-50. doi:10.1002/zaac.19382380102.
- [32] W. Rüdorff, Graphite Intercalation Compounds, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1 (1988) 223-266. doi:10.1016/b978-0-444-87049-0.50016-0.
- [33] N. Daumas, A. Hérold, Sur les relations entre la notion de stade et les mécanismes réactionnels dans les composés d'insertion du graphite., in: *Comptes rendus Hebd. des séances l'Académie des Sci. Série C, Sci. Chim.*, 1969: p. 373-375.
- [34] C. Sole, N.E. Drewett, L.J. Hardwick, Insitu Raman study of lithium-ion intercalation into microcrystalline graphite, *Faraday Discuss.* 172 (2014) 223-237. doi:10.1039/c4fd00079j.
- [35] D. Allart, M. Montaru, H. Gualous, Model of Lithium Intercalation into Graphite by Potentiometric Analysis with Equilibrium and Entropy Change Curves of Graphite Electrode, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) A380-A387. doi:10.1149/2.1251802jes.
- [36] Y.S. Meng, M.E. Arroyo-De Dompablo, First principles computational materials design for energy storage materials in lithium ion batteries, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 589-609. doi:10.1039/b901825e.
- [37] M. Lachal, Etude des mécanismes d'insertion/désinsertion des cations alcalins (Li⁺/Na⁺) au sein de la structure olivine FePO₄ pour accumulateurs Li-ion et Na-ion, Université Grenoble Alpes, Thèse, 2015.
- [38] D. Robert, Etude multi-échelle des mécanismes de (dé)lithiation et de dégradation d'électrodes à base de LiFePO₄ et de Silicium pour accumulateurs Li-ion, Université de Grenoble, Thèse, 2013.
- [39] J.B. Goodenough, A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1188. doi:10.1149/1.1837571.
- [40] A.S. Andersson, J.O. Thomas, The source of first-cycle capacity loss in LiFePO₄, *J. Power Sources.* 97 (2001) 498-502. doi:10.1016/S0378-7753(01)00633-4.
- [41] V. Srinivasan, J. Newman, Existence of path-dependence in the LiFePO₄ electrode, *Electrochem. Solid-State Lett.* 9 (2006). doi:10.1149/1.2159299.
- [42] V. Srinivasan, J. Newman, Discharge Model for the Lithium Iron-Phosphate Electrode, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1517. doi:10.1149/1.1785012.
- [43] P.P. Prosini, Modeling the Voltage Profile for LiFePO₄, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A1925. doi:10.1149/1.2006607.
- [44] L. Laffont, C. Delacourt, P. Gibot, M.Y. Wu, P. Kooyman, C. Masquelier, J.M.

- Tarascon, Study of the LiFePO₄/FePO₄ two-phase system by high-resolution electron energy loss spectroscopy, *Chem. Mater.* 18 (2006) 5520-5529. doi:10.1021/cm0617182.
- [45] G. Chen, X. Song, T.J. Richardson, Electron Microscopy Study of the LiFePO₄ to FePO₄ Phase Transition, *Electrochem. Solid-State Lett.* (2006). doi:10.1149/1.2192695.
- [46] S.K. Martha, N.J. Dudney, J.O. Kiggans, J. Nanda, Electrochemical Stability of Carbon Fibers Compared to Aluminum as Current Collectors for Lithium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) A1652-A1658. doi:10.1149/2.041210jes.
- [47] Y. Shi, X. Zhou, G. Yu, Material and Structural Design of Novel Binder Systems for High-Energy, High-Power Lithium-Ion Batteries, *Acc. Chem. Res.* 50 (2017) 2642-2652. doi:10.1021/acs.accounts.7b00402.
- [48] K. Mergo Mbeya, N. Damay, G. Friedrich, C. Forgez, M. Juston, Off-line method to determine the electrode balancing of Li-ion batteries, *Math. Comput. Simul.* 183 (2021) 34-47. doi:10.1016/j.matcom.2020.02.013.
- [49] C.R. Birkl, M.R. Roberts, E. McTurk, P.G. Bruce, D.A. Howey, Degradation diagnostics for lithium ion cells, *J. Power Sources.* 341 (2017) 373-386. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.12.011.
- [50] M. Dubarry, C. Truchot, B.Y. Liaw, Synthesize battery degradation modes via a diagnostic and prognostic model, *J. Power Sources.* 219 (2012) 204-216. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.07.016.
- [51] C. Chen, G.B. Liu, Y. Wang, J.L. Li, H. Liu, Preparation and electrochemical properties of LiFePO₄/C nanocomposite using FePO₄ · 2H₂O nanoparticles by introduction of Fe₃(PO₄)₂ · 8H₂O at low cost, *Electrochim. Acta.* 113 (2013) 464-469. doi:10.1016/j.electacta.2013.09.095.
- [52] M. Wilka, A. Hoffmann, R. Stern, Influence of Anode / Cathode Balancing on Cycling Stability of Lithium Ion, (2012) 2-3.
- [53] V. Agubra, J. Fergus, V. Agubra, J. Fergus, Lithium Ion Battery Anode Aging Mechanisms, *Materials (Basel).* 6 (2013) 1310-1325. doi:10.3390/ma6041310.
- [54] J. Vetter, P. Novák, M.R. Wagner, C. Veit, K.-C. Möller, J.O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, A. Hammouche, Ageing mechanisms in lithium-ion batteries, *J. Power Sources.* 147 (2005) 269-281. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.01.006.
- [55] S.K. Heiskanen, J. Kim, B.L. Lucht, Generation and Evolution of the Solid Electrolyte Interphase of Lithium-Ion Batteries, *Joule.* 3 (2019) 2322-2333. doi:10.1016/j.joule.2019.08.018.
- [56] E. Peled, D. Golodnitsky, G. Ardel, Advanced Model for Solid Electrolyte Interphase Electrodes in Liquid and Polymer Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) L208-L210. doi:10.1149/1.1837858.
- [57] P. Verma, P. Maire, P. Novák, A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 6332-6341.

- doi:10.1016/J.ELECTACTA.2010.05.072.
- [58] D. Aurbach, B. Markovsky, I. Weissman, E. Levi, Y. Ein-Eli, On the correlation between surface chemistry and performance of graphite negative electrodes for Li ion batteries, *Electrochim. Acta.* 45 (1999) 67-86. doi:10.1016/S0013-4686(99)00194-2.
- [59] D. Aurbach, Review of selected electrode-solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries, *J. Power Sources.* 89 (2000) 206-218. doi:10.1016/S0378-7753(00)00431-6.
- [60] X.B. Cheng, Q. Zhang, Dendrite-free lithium metal anodes: Stable solid electrolyte interphases for high-efficiency batteries, *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 7207-7209. doi:10.1039/c5ta00689a.
- [61] P. Lu, S.J. Harris, Lithium transport within the solid electrolyte interphase, *Electrochem. commun.* 13 (2011) 1035-1037. doi:10.1016/j.elecom.2011.06.026.
- [62] S.L. Hahn, M. Storch, R. Swaminathan, B. Obry, J. Bandlow, K.P. Birke, Quantitative validation of calendar aging models for lithium-ion batteries, *J. Power Sources.* 400 (2018) 402-414. doi:10.1016/j.jpowsour.2018.08.019.
- [63] E. Sarasketa-Zabala, I. Gandiaga, L.M. Rodriguez-Martinez, I. Villarreal, Calendar ageing analysis of a LiFePO₄/graphite cell with dynamic model validations: Towards realistic lifetime predictions, *J. Power Sources.* 272 (2014) 45-57. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.08.051.
- [64] S. Grolleau, A. Delaille, H. Gualous, P. Gyan, R. Revel, J. Bernard, E. Redondo-Iglesias, J. Peter, Calendar aging of commercial graphite/LiFePO₄ cell - Predicting capacity fade under time dependent storage conditions, *J. Power Sources.* 255 (2014) 450-458. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.11.098.
- [65] M. Schimpe, M.E. von Kuepach, M. Naumann, H.C. Hesse, K. Smith, A. Jossen, Comprehensive Modeling of Temperature-Dependent Degradation Mechanisms in Lithium Iron Phosphate Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) A181-A193. doi:10.1149/2.1181714jes.
- [66] P. Keil, S.F. Schuster, J. Wilhelm, J. Travi, A. Hauser, R.C. Karl, A. Jossen, Calendar Aging of Lithium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) A1872-A1880. doi:10.1149/2.0411609jes.
- [67] P.G. Balakrishnan, R. Ramesh, T. Prem Kumar, Safety mechanisms in lithium-ion batteries, *J. Power Sources.* 155 (2006) 401-414. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.12.002.
- [68] M. Broussely, P. Biensan, F. Bonhomme, P. Blanchard, S. Herreyre, K. Nechev, R.J.J. Staniewicz, Main aging mechanisms in Li ion batteries, *J. Power Sources.* 146 (2005) 90-96. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.03.172.
- [69] N. Legrand, B. Knosp, P. Desprez, F. Lapticque, S. Raël, Physical characterization of the charging process of a Li-ion battery and prediction of Li plating by electrochemical modelling, *J. Power Sources.* 245 (2014) 208-216. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.06.130.

- [70] S. Tippmann, D. Walper, L. Balboa, B. Spier, W.G. Bessler, Low-temperature charging of lithium-ion cells part I: Electrochemical modeling and experimental investigation of degradation behavior, *J. Power Sources*. 252 (2014) 305-316. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.12.022.
- [71] M. Petzl, M.A. Danzer, Nondestructive detection, characterization, and quantification of lithium plating in commercial lithium-ion batteries, *J. Power Sources*. 254 (2014) 80-87. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.12.060.
- [72] F. Ringbeck, C. Rahe, G. Fuchs, D.U. Sauer, Identification of Lithium Plating in Lithium-Ion Batteries by Electrical and Optical Methods, *J. Electrochem. Soc.* 167 (2020) 090536. doi:10.1149/1945-7111/ab8f5a.
- [73] L. Kong, Y. Xing, M.G. Pecht, In-Situ Observations of Lithium Dendrite Growth, *IEEE Access*. 6 (2018) 8387-8393. doi:10.1109/access.2018.2805281.
- [74] T. Wang, Y. Li, J. Zhang, K. Yan, P. Jaumaux, J. Yang, C. Wang, D. Shanmukaraj, B. Sun, M. Armand, Y. Cui, G. Wang, Immunizing lithium metal anodes against dendrite growth using protein molecules to achieve high energy batteries, *Nat. Commun.* 11 (2020) 1-9. doi:10.1038/s41467-020-19246-2.
- [75] C. Fang, J. Li, M. Zhang, Y. Zhang, F. Yang, J.Z. Lee, M.H. Lee, J. Alvarado, M.A. Schroeder, Y. Yang, B. Lu, N. Williams, M. Ceja, L. Yang, M. Cai, J. Gu, K. Xu, X. Wang, Y.S. Meng, Quantifying inactive lithium in lithium metal batteries, *Nature*. 572 (2019) 511-515. doi:10.1038/s41586-019-1481-z.
- [76] E. Bekaert, L. Buannic, U. Lassi, A. Llordés, J. Salminen, *Electrolytes for Li- and Na-Ion Batteries: Concepts, Candidates, and the Role of Nanotechnology*, Elsevier Inc., 2017. doi:10.1016/B978-0-323-42977-1.00001-7.
- [77] E. Zinigrad, L. Larush-Asraf, J.S. Gnanaraj, M. Sprecher, D. Aurbach, On the thermal stability of LiPF₆, *Thermochim. Acta.* 438 (2005) 184-191. doi:10.1016/j.tca.2005.09.006.
- [78] J. Henschel, F. Horsthemke, Y.P. Stenzel, M. Evertz, S. Girod, C. Lürenbaum, K. Kösters, S. Wiemers-Meyer, M. Winter, S. Nowak, Lithium ion battery electrolyte degradation of field-tested electric vehicle battery cells – A comprehensive analytical study, *J. Power Sources*. 447 (2020). doi:10.1016/j.jpowsour.2019.227370.
- [79] A. Guéguen, D. Streich, M. He, M. Mendez, F.F. Chesneau, P. Novák, E.J. Berg, Decomposition of LiPF₆ in high energy lithium-ion batteries studied with online electrochemical mass spectrometry, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) A1095-A1100. doi:10.1149/2.0981606jes.
- [80] S.F. Lux, I.T. Lucas, E. Pollak, S. Passerini, M. Winter, R. Kostecki, The mechanism of HF formation in LiPF₆ based organic carbonate electrolytes, *Electrochem. commun.* 14 (2012) 47-50. doi:10.1016/j.elecom.2011.10.026.
- [81] S. Solchenbach, M. Metzger, M. Egawa, H. Beyer, H.A. Gasteiger, Quantification of PF₅ and POF₃ from Side Reactions of LiPF₆ in Li-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) A3022-A3028. doi:10.1149/2.0481813jes.
- [82] T.C. Bach, S.F. Schuster, E. Fleder, J. Müller, M.J. Brand, H. Lormann, A. Jossen,

- G. Sxntl, Nonlinear aging of cylindrical lithium-ion cells linked to heterogeneous compression, *J. Energy Storage*. 5 (2016) 212-223. doi:10.1016/j.est.2016.01.003.
- [83] M. Dollé, L. Sannier, B. Beaudoin, M. Trentin, J.M. Tarascon, Live scanning electron microscope observations of dendritic growth in lithium/polymer cells, *Electrochem. Solid-State Lett.* 5 (2002) A286. doi:10.1149/1.1519970.
- [84] M. Fleischhammer, T. Waldmann, G. Bisle, B.-I.I. Hogg, M. Wohlfahrt-Mehrens, Interaction of cyclic ageing at high-rate and low temperatures and safety in lithium-ion batteries, *J. Power Sources*. 274 (2015) 432-439. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.08.135.
- [85] H.F. Jin, Z. Liu, Y.M. Teng, J. kui Gao, Y. Zhao, A comparison study of capacity degradation mechanism of LiFePO₄-based lithium ion cells, *J. Power Sources*. 189 (2009) 445-448. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.12.124.
- [86] C.E. Hendricks, A.N. Mansour, D.A. Fuentevilla, G.H. Waller, J.K. Ko, M.G. Pecht, Copper Dissolution in Overdischarged Lithium-ion Cells: X-ray Photoelectron Spectroscopy and X-ray Absorption Fine Structure Analysis, *J. Electrochem. Soc.* 167 (2020) 090501. doi:10.1149/1945-7111/ab697a.
- [87] M. Yamada, T. Watanabe, T. Gunji, J. Wu, F. Matsumoto, Review of the Design of Current Collectors for Improving the Battery Performance in Lithium-Ion and Post-Lithium-Ion Batteries, *Electrochem.* 1 (2020) 124-159. doi:10.3390/electrochem1020011.
- [88] P. Meister, X. Qi, R. Kloepsch, E. Krämer, B. Streipert, M. Winter, T. Placke, Anodic Behavior of the Aluminum Current Collector in Imide-Based Electrolytes: Influence of Solvent, Operating Temperature, and Native Oxide-Layer Thickness, *ChemSusChem*. 10 (2017) 804-814. doi:10.1002/cssc.201601636.
- [89] J.P. Pender, G. Jha, D.H. Youn, J.M. Ziegler, I. Andoni, E.J. Choi, A. Heller, B.S. Dunn, P.S. Weiss, R.M. Penner, C.B. Mullins, Electrode Degradation in Lithium-Ion Batteries, *ACS Nano*. 14 (2020) 1243-1295. doi:10.1021/acsnano.9b04365.
- [90] D.E. Demirocak, B. Bhushan, Probing the aging effects on nanomechanical properties of a LiFePO₄ cathode in a large format prismatic cell, *J. Power Sources*. 280 (2015) 256-262. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.01.114.
- [91] S.K. Jeong, M. Inaba, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi, AFM study of surface film formation on a composite graphite electrode in lithium-ion batteries, in: *J. Power Sources*, The Electrochemical Society, 2003: p. 555-560. doi:10.1016/S0378-7753(03)00288-X.
- [92] T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto, Y. Iwakoshi, Factor affecting the capacity retention of lithium-ion cells, *J. Power Sources*. 54 (1995) 99-102. doi:10.1016/0378-7753(94)02047-7.
- [93] S.C. Nagpure, B. Bhushan, S. Babu, G. Rizzoni, Scanning spreading resistance characterization of aged Li-ion batteries using atomic force microscopy, *Scr. Mater.* 60 (2009) 933-936. doi:10.1016/j.scriptamat.2009.01.033.
- [94] K. Rhodes, M. Kirkham, R. Meisner, C.M. Parish, N. Dudney, C. Daniel, Novel

- cell design for combined in situ acoustic emission and x-ray diffraction study during electrochemical cycling of batteries, *Rev. Sci. Instrum.* 82 (2011) 075107. doi:10.1063/1.3607961.
- [95] Y. Lai, Z. Cao, H. Song, Z. Zhang, X. Chen, H. Lu, M. Jia, J. Li, Influence of Fe (II) Species in Electrolyte on Performance of Graphite Anode for Lithium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) A1961-A1966. doi:10.1149/2.044212jes.
- [96] E. Markervich, G. Salitra, M.D. Levi, D. Aurbach, Capacity fading of lithiated graphite electrodes studied by a combination of electroanalytical methods, Raman spectroscopy and SEM, *J. Power Sources.* 146 (2005) 146-150. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.03.107.
- [97] S.F. Schuster, T. Bach, E. Fleder, J. Müller, M. Brand, G. Sextl, A. Jossen, Nonlinear aging characteristics of lithium-ion cells under different operational conditions, *J. Energy Storage.* 1 (2015) 44-53. doi:10.1016/j.est.2015.05.003.
- [98] H. Maleki, G. Deng, A. Anani, J. Howard, Thermal Stability Studies of Li-Ion Cells and Components, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 3224-3229. doi:10.1149/1.1392458.
- [99] N. Lin, Z. Jia, Z. Wang, H. Zhao, G. Ai, X. Song, Y. Bai, V. Battaglia, C. Sun, J. Qiao, K. Wu, G. Liu, Understanding the crack formation of graphite particles in cycled commercial lithium-ion batteries by focused ion beam - scanning electron microscopy, *J. Power Sources.* 365 (2017) 235-239. doi:10.1016/j.jpowsour.2017.08.045.
- [100] C. Yuqin, L. Hong, W. Lie, L. Tianhong, Irreversible capacity loss of graphite electrode in lithium-ion batteries, *J. Power Sources.* 68 (1997) 187-190. doi:10.1016/S0378-7753(96)02549-9.
- [101] D. Li, D. Danilov, L. Gao, Y. Yang, P.H.L. Notten, Degradation Mechanisms of C6/LiFePO4 Batteries: Experimental Analyses of Cycling-induced Aging, *Electrochim. Acta.* 210 (2016) 445-455. doi:10.1016/j.electacta.2016.05.091.
- [102] W.J. Zhang, Structure and performance of LiFePO4 cathode materials: A review, *J. Power Sources.* 196 (2011) 2962-2970. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.11.113.
- [103] G.G. Amatucci, J.M. Tarascon, L.C. Klein, Cobalt dissolution in LiCoO2-based non-aqueous rechargeable batteries, *Solid State Ionics.* 83 (1996) 167-173. doi:10.1016/0167-2738(95)00231-6.
- [104] M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, J. Garche, Aging mechanisms of lithium cathode materials, in: *J. Power Sources*, 2004: p. 58-64. doi:10.1016/j.jpowsour.2003.09.034.
- [105] I. Bloom, S.A. Jones, V.S. Battaglia, G.L. Henriksen, J.P. Christophersen, R.B. Wright, C.D. Ho, J.R. Belt, C.G. Motloch, Effect of cathode composition on capacity fade, impedance rise and power fade in high-power, lithium-ion cells, *J. Power Sources.* 124 (2003) 538-550. doi:10.1016/S0378-7753(03)00806-1.
- [106] D. Ren, H. Hsu, R. Li, X. Feng, D. Guo, X. Han, L. Lu, X. He, S. Gao, J. Hou, Y. Li, Y. Wang, M. Ouyang, A comparative investigation of aging effects on thermal

- runaway behavior of lithium-ion batteries, *eTransportation*. 2 (2019). doi:10.1016/j.etrans.2019.100034.
- [107] M. Koltypin, D. Aurbach, L. Nazar, B. Ellis, More on the performance of LiFePO₄ electrodes—The effect of synthesis route, solution composition, aging, and temperature, *J. Power Sources*. 174 (2007) 1241-1250. doi:10.1016/J.JPOWSOUR.2007.06.045.
- [108] A. Moretti, D.V. Carvalho, N. Ehteshami, E. Paillard, W. Porcher, D. Brun-Buisson, J.-B. Ducros, I. de Meatza, A. Eguia-Barrio, K. Trad, S. Passerini, A Post-Mortem Study of Stacked 16 Ah Graphite//LiFePO₄ Pouch Cells Cycled at 5 °C, *Batteries*. 5 (2019) 45. doi:10.3390/batteries5020045.
- [109] K. Amine, J. Liu, I. Belharouak, High-temperature storage and cycling of C-LiFePO₄/graphite Li-ion cells, *Electrochem. commun.* 7 (2005) 669-673. doi:10.1016/j.elecom.2005.04.018.
- [110] H. Zhou, Z. Fang, J. Li, LiPF₆ and lithium difluoro(oxalato)borate/ethylene carbonate + dimethyl carbonate + ethyl(methyl)carbonate electrolyte for Li₄Ti₅O₁₂ anode, *J. Power Sources*. 230 (2013) 148-154. doi:10.1016/J.JPOWSOUR.2012.11.060.
- [111] M. Koltypin, D. Aurbach, L. Nazar, B. Ellis, On the Stability of LiFePO₄ Olivine Cathodes under Various Conditions (Electrolyte Solutions, Temperatures), *Electrochem. Solid-State Lett.* 10 (2006) A40. doi:10.1149/1.2403974.
- [112] X. Han, L. Lu, Y. Zheng, X. Feng, Z. Li, J. Li, M. Ouyang, A review on the key issues of the lithium ion battery degradation among the whole life cycle, *eTransportation*. 1 (2019) 100005. doi:10.1016/j.etrans.2019.100005.
- [113] D. Anseán, M. Dubarry, A. Devie, B.Y. Liaw, V.M. García, J.C. Viera, M. González, Operando lithium plating quantification and early detection of a commercial LiFePO₄ cell cycled under dynamic driving schedule, *J. Power Sources*. 356 (2017) 36-46. doi:10.1016/j.jpowsour.2017.04.072.
- [114] M. Kassem, C. Delacourt, Postmortem analysis of calendar-aged graphite/LiFePO₄ cells, *J. Power Sources*. 235 (2013) 159-171. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.01.147.
- [115] L. Tan, L. Zhang, Q. Sun, M. Shen, Q. Qu, H. Zheng, Capacity loss induced by lithium deposition at graphite anode for LiFePO₄/graphite cell cycling at different temperatures, *Electrochim. Acta.* 111 (2013) 802-808. doi:10.1016/j.electacta.2013.08.074.
- [116] M. Safari, C. Delacourt, Simulation-Based Analysis of Aging Phenomena in a Commercial Graphite/LiFePO₄ Cell, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) A1436. doi:10.1149/2.103112jes.
- [117] P. Liu, J. Wang, J. Hicks-Garner, E. Sherman, S. Soukiazian, M. Verbrugge, H. Tatara, J. Musser, P. Finamore, Aging Mechanisms of LiFePO₄ Batteries Deduced by Electrochemical and Structural Analyses, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) A499. doi:10.1149/1.3294790.

- [118] M. Klett, R. Eriksson, J. Groot, P. Svens, K. Ciosek Högström, R.W. Lindström, H. Berg, T. Gustafson, G. Lindbergh, K. Edström, Non-uniform aging of cycled commercial LiFePO₄//graphite cylindrical cells revealed by post-mortem analysis, *J. Power Sources*. 257 (2014) 126-137. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.01.105.
- [119] L. Castro, R. Dedryvère, J.-B. Ledeuil, J. Bréger, C. Tessier, D. Gonbeau, Aging Mechanisms of LiFePO₄ // Graphite Cells Studied by XPS: Redox Reaction and Electrode/Electrolyte Interfaces, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) A357-A363. doi:10.1149/2.024204jes.
- [120] R. Jung, F. Linsenmann, R. Thomas, J. Wandt, S. Solchenbach, F. Maglia, C. Stinner, M. Tromp, H.A. Gasteiger, Nickel, Manganese, and Cobalt Dissolution from Ni-Rich NMC and Their Effects on NMC622-Graphite Cells, *J. Electrochem. Soc.* 166 (2019) A378-A389. doi:10.1149/2.1151902jes.
- [121] Y. Gao, J.R. Dahn, Correlation between the growth of the 3.3 V discharge plateau and capacity fading in Li_{1+x}Mn_{2-x}O₄ materials, *Solid State Ionics*. 84 (1996) 33-40. doi:10.1016/S0167-2738(96)83003-7.
- [122] P. Sierra, *La géographie : concepts, savoirs et enseignements*, Armand Colin, Paris, 2017. doi:10.3917/arco.sierr.2011.01.
- [123] International Energy Agency, *Global EV Outlook 2019*, OECD, 2019. doi:10.1787/35fb60bd-en.
- [124] IEA, *Global EV Outlook 2022 - Securing supplies for an electric future*, *Glob. EV Outlook 2022*. (2022) 221.
- [125] IEA, *Global EV Outlook 2019 – Analysis* - IEA, Iea. (2019).
- [126] Bloomberg New Energy Finance, *Electric Vehicle Outlook 2020*, 2021.
- [127] J. Eddy, A. Pfeiffer, J. van de Staaïj, *Recharging economies: The EV-battery manufacturing outlook for Europe*, McKinsey Co. (2019) 7.
- [128] N. Lebedeva, F. Di Persio, L. Boon-Brett, *Lithium ion battery value chain and related opportunities for Europe*, 2017. doi:10.2760/6060.
- [129] N.P. Elektromobilität, *Roadmap integrierte Zell-und Batterieproduktion Deutschland*, *Natl. Plattf. Elektromobilität*. (2016) 1-68.
- [130] G. Reid, J. Julve, *Second Life-Batteries As Flexible Storage For Renewables Energies*, *Bundesverbandes Erneuerbare Energ. E.V.* (2016) 46.
- [131] C.R. Standridge, L. Corneal, *Remanufacturing, Repurposing, and Recycling of Post-Vehicle-Application Lithium-Ion Batteries*, (2014).
- [132] R. Reinhardt, I. Christodoulou, S. Gassó-Domingo, B. Amante García, *Towards sustainable business models for electric vehicle battery second use: A critical review*, *J. Environ. Manage.* 245 (2019) 432-446. doi:10.1016/j.jenvman.2019.05.095.
- [133] T. Placke, R. Kloepsch, S. Dühnen, M. Winter, *Lithium ion, lithium metal, and alternative rechargeable battery technologies: the odyssey for high energy density*, *J. Solid State Electrochem.* 2017 217. 21 (2017) 1939-1964. doi:10.1007/S10008-017-3610-7.
- [134] H. Löbberding, S. Wessel, C. Offermanns, M. Kehrler, J. Rother, H. Heimes, A.

- Kampker, From cell to battery system in BEVs: Analysis of system packing efficiency and cell types, *World Electr. Veh. J.* 11 (2020) 1-15. doi:10.3390/wevj11040077.
- [135] M. Malik, I. Dincer, M.A. Rosen, Review on use of phase change materials in battery thermal management for electric and hybrid electric vehicles, *Int. J. Energy Res.* 40 (2016) 1011-1031. doi:10.1002/er.3496.
- [136] Renault, Prix d'une batterie de voiture électrique, (2019). <https://easyelectriclelife.groupe.renault.com/fr/au-quotidien/recharge/quel-est-le-prix-dune-batterie-de-voiture-electrique/> (consulté le 23 avril 2020).
- [137] Z.E. 50 : les secrets de la batterie de Nouvelle ZOE - Easy Electric Life, (s. d.). <https://easyelectriclelife.groupe.renault.com/fr/tendances/technologie/ze-50-les-secrets-de-la-batterie-de-nouvelle-zoe/> (consulté le 23 avril 2020).
- [138] Renault, Brochure Renault Zoe (2018), (2018) 5-7.
- [139] Renault, Brochure Renault Zoe (2019), (2019) 5-7.
- [140] U.S. DOE, Energy Storage Grand Challenge: Energy Storage Market Report, (2020).
- [141] H. Quinard, E. Redondo-Iglesias, S. Pelissier, P. Venet, Fast Electrical Characterizations of High-Energy Second Life Lithium-Ion Batteries for Embedded and Stationary Applications, *Batteries.* 5 (2019) 33. doi:10.3390/batteries5010033.
- [142] C. Technique, M. Pasquier, D.S. Transports, Synthèse projet ABattReLife - Automotive Battery Recycling and Second Life, (2015) 32.
- [143] A. Podias, A. Pfrang, F. Di Persio, A. Kriston, S. Bobba, F. Mathieux, M. Messagie, L. Boon-Brett, Sustainability assessment of second use applications of automotive batteries: Ageing of Li-ion battery cells in automotive and grid-scale applications, *World Electr. Veh. J.* 9 (2018). doi:10.3390/wevj9020024.
- [144] M. Rehme, S. Richter, A. Temmler, U. Götze, Second-life battery applications. Market potentials and contributions of the cost effectiveness of electric vehicles, 8th Wissenschaftsforum Mobilität, 29 Juni 2017. (2016). doi:10.1002/cne.902560109.
- [145] P. De Maio, P. De Maio, Optimization analysis of second-life batteries integration in fast-chargers for electric vehicles in Spain Pasquale de Maio Master of Science Thesis, (2016).
- [146] C. Xu, Q. Dai, L. Gaines, M. Hu, A. Tukker, B. Steubing, Future material demand for automotive lithium-based batteries, *Commun. Mater.* 1 (2020). doi:10.1038/s43246-020-00095-x.
- [147] Y. Kotak, C.M. Fernández, L.C. Casals, B.S. Kotak, D. Koch, C. Geisbauer, L. Trilla, A. Gómez-Núñez, H.G. Schweiger, End of electric vehicle batteries: Reuse vs. recycle, *Energies.* 14 (2021) 1-15. doi:10.3390/en14082217.
- [148] K. Wöhrl, C. Geisbauer, C. Nebl, S. Lott, H.G. Schweiger, Crashed electric vehicle handling and recommendations—state of the art in Germany, *Energies.* 14 (2021). doi:10.3390/en14041040.

- [149] Y. Zhang, Y. Li, Y. Tao, J. Ye, A. Pan, X. Li, Q. Liao, Z. Wang, Performance assessment of retired EV battery modules for echelon use, *Energy*. 193 (2020) 116555. doi:10.1016/j.energy.2019.116555.
- [150] S. Englberger, A. Jossen, H. Hesse, Unlocking the Potential of Battery Storage with the Dynamic Stacking of Multiple Applications, *Cell Reports Phys. Sci.* 1 (2020) 100238. doi:10.1016/j.xcrp.2020.100238.
- [151] B. Mohamed, Apport des cycles d'usage représentatifs synthétiques pour les études de vieillissement de batteries dans les nouveaux usages de mobilité, 'Université Claude Bernard Lyon 1, Thèse, 2021.
- [152] J. Neubauer, K. Smith, E. Wood, A. Pesaran, Identifying and Overcoming Critical Barriers to Widespread Second Use of PEV Batteries, 2015. doi:NREL/TP-5400-63332.
- [153] S. Brauer, M. Monhof, B. Klor, F. Plenter, D. Beverungen, C. Siemen, Residential Energy Storage from Repurposed Electric Vehicle Batteries: Market Overview and Development of a Service-Centered Business Model, *Proc. - CBI 2016 18th IEEE Conf. Bus. Informatics*. 1 (2016) 143-152. doi:10.1109/CBI.2016.24.
- [154] M. DeRousseau, B. Gully, C. Taylor, D. Apelian, Y. Wang, Repurposing Used Electric Car Batteries: A Review of Options, *JOM*. 69 (2017) 1575-1582. doi:10.1007/s11837-017-2368-9.
- [155] D. Beverungen, S. Bräuer, F. Plenter, B. Klör, M. Monhof, Ensembles of context and form for repurposing electric vehicle batteries: an exploratory study: Completed Research Paper, *Comput. Sci. - Res. Dev.* 32 (2017) 195-209. doi:10.1007/s00450-016-0306-7.
- [156] J.S. Neubauer, A. Pesaran, B. Williams, M. Ferry, J. Eyer, A techno-economic analysis of PEV battery second use: Repurposed-battery selling price and commercial and industrial end-user value, *SAE Tech. Pap.* (2012). doi:10.4271/2012-01-0349.
- [157] L.C. Casals, B.A. García, Second-life batteries on a gas turbine power plant to provide area regulation services, *Batteries*. 3 (2017). doi:10.3390/batteries3010010.
- [158] E. Martinez-Laserna, E. Sarasketa-Zabala, I. Villarreal Sarria, D.I. Stroe, M. Swierczynski, A. Warnecke, J.M. Timmermans, S. Goutam, N. Omar, P. Rodriguez, Technical Viability of Battery Second Life: A Study from the Ageing Perspective, *IEEE Trans. Ind. Appl.* 54 (2018) 2703-2713. doi:10.1109/TIA.2018.2801262.
- [159] L.C. Casals, B. Amante García, C. Canal, Second life batteries lifespan: Rest of useful life and environmental analysis, *J. Environ. Manage.* 232 (2019) 354-363. doi:10.1016/j.jenvman.2018.11.046.
- [160] L. Janota, T. Králík, J. Knápek, Second life batteries used in energy storage for frequency containment reserve service, *Energies*. 13 (2020). doi:10.3390/en13236396.
- [161] F. Errigo, J. Carlos Gonzalez-Torres, A. Benchaib, L. Chédot, A. Sari, P. Venet, F. Morel, Modular Multilevel Converter with Embedded Energy Storage for Power

- Oscillation Damping and Fast Frequency Response-A case study, in: CIGRE Int. Symp., Ljubljana, 2021.
- [162] L. Canals Casals, B.A. García, F. Aguesse, A. Iturrondobeitia, L.C. Casals, B.A. García, F. Aguesse, A. Iturrondobeitia, Second life of electric vehicle batteries: relation between materials degradation and environmental impact, *Int. J. Life Cycle Assess.* 22 (2017) 82-93. doi:10.1007/s11367-015-0918-3.
- [163] B. Gohla-Neudecker, M. Bowler, S. Mohr, Battery 2nd life: Leveraging the sustainability potential of EVs and renewable energy grid integration, 5th Int. Conf. Clean Electr. Power Renew. Energy Resour. Impact, ICCEP 2015. (2015) 311-318. doi:10.1109/ICCEP.2015.7177641.
- [164] J. Lacap, J.W. Park, L. Beslow, Development and Demonstration of Microgrid System Utilizing Second-Life Electric Vehicle Batteries, *J. Energy Storage.* 41 (2021) 102837. doi:10.1016/j.est.2021.102837.
- [165] S.J. Tong, A. Same, M.A. Kootstra, J.W. Park, Off-grid photovoltaic vehicle charge using second life lithium batteries: An experimental and numerical investigation, *Appl. Energy.* 104 (2013) 740-750. doi:10.1016/j.apenergy.2012.11.046.
- [166] J. Zhu, I. Mathews, D. Ren, W. Li, D. Cogswell, B. Xing, T. Sedlatschek, S.N.R. Kantareddy, M. Yi, T. Gao, Y. Xia, Q. Zhou, T. Wierzbicki, M.Z. Bazant, End-of-life or second-life options for retired electric vehicle batteries, *Cell Reports Phys. Sci.* 2 (2021). doi:10.1016/j.xcrp.2021.100537.
- [167] C. Pavarini, Battery storage is (almost) ready to play the flexibility game, *World Energy Outlook.* (2019).
- [168] V. Henze, Energy Storage Investments Boom As Battery Costs Halve in the Next Decade, *BloombergNEF.* (2019) 1. <https://about.bnef.com/blog/energy-storage-investments-boom-battery-costs-halve-next-decade/> (consulté le 23 février 2022).
- [169] International Organization for Standardization, ISO 14040-2006 Environmental management - Life Cycle Assessment - Principles and Framework, 2006.
- [170] T.R. Hawkins, O.M. Gausen, A.H. Strømman, Environmental impacts of hybrid and electric vehicles - a review, *Int. J. Life Cycle Assess.* 17 (2012) 997-1014. doi:10.1007/s11367-012-0440-9.
- [171] F. Arshad, J. Lin, N. Manurkar, E. Fan, A. Ahmad, M. un N. Tariq, F. Wu, R. Chen, L. Li, Life Cycle Assessment of Lithium-ion Batteries: A Critical Review, *Resour. Conserv. Recycl.* 180 (2022). doi:10.1016/j.resconrec.2022.106164.
- [172] C.W. Team, R.K. Pachauri, L.A.M. (eds.), IPCC, 2014: Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC, Geneva (Switzerland), 2014.
- [173] GHG Protocol, Global Warming Potential Values, 2016.
- [174] M. Held, M. Baumann, Assessment of the Environmental impacts of electric vehicle concepts, *Towar. Life Cycle Sustain. Manag.* (2011) 535-546.

doi:https://doi.org/10.1007/978-94-007-1899-9_52.

- [175] H. Helms, M. Pehnt, U. Lambrecht, A. Liebich, Electric vehicle and plug-in hybrid energy efficiency and life cycle emissions, *Proc. 18th Int. Symp. Transp. Air Pollut.* (2010) 113-124.
- [176] T.R. Hawkins, B. Singh, G. Majeau-Bettez, A.H. Strømman, Comparative Environmental Life Cycle Assessment of Conventional and Electric Vehicles, *J. Ind. Ecol.* 17 (2013) 53-64. doi:10.1111/j.1530-9290.2012.00532.x.
- [177] L.A.-W. Ellingsen, C.R. Hung, Research for TRAN Committee - Resource and climate aspects of lithium-ion traction batteries and battery electric vehicles, 2018. doi:10.2861/944056.
- [178] Eurostat, Gross and net production of electricity and derived heat by type of plant and operator, *Environ. energy.* (2021). https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/nrg_ind_peh/ (consulté le 13 octobre 2021).
- [179] R. Turconi, A. Boldrin, T. Astrup, Life cycle assessment (LCA) of electricity generation technologies: Overview, comparability and limitations, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 28 (2013) 555-565. doi:10.1016/j.rser.2013.08.013.
- [180] T. Bruckner, L. Fulton, E. Hertwich, A. McKinnon, D. Perczyk, J. Roy, R. Schaeffer, S. Schlömer, R. Sims, P. Smith, R. Wisner, Annex III: Technology-specific Cost and Performance Parameters, 2014. doi:10.1017/cbo9781107415416.025.
- [181] A. Moro, L. Lonza, Electricity carbon intensity in European Member States: Impacts on GHG emissions of electric vehicles, *Transp. Res. Part D Transp. Environ.* 64 (2018) 5-14. doi:10.1016/j.trd.2017.07.012.
- [182] ENTSOE, Actual Generation per Production Type, (s. d.). <https://transparency.entsoe.eu/generation/r2/actualGenerationPerProductionType/show#> (consulté le 17 avril 2020).
- [183] L.A.W. Ellingsen, C.R. Hung, A.H. Strømman, Identifying key assumptions and differences in life cycle assessment studies of lithium-ion traction batteries with focus on greenhouse gas emissions, *Transp. Res. Part D Transp. Environ.* 55 (2017) 82-90. doi:10.1016/j.trd.2017.06.028.
- [184] Ł. Sobol, A. Dyjakon, The influence of power sources for charging the batteries of electric cars on CO2 emissions during daily driving: A case study from Poland, *Energies.* 13 (2020) 1-18. doi:10.3390/en13164267.
- [185] E. Helmers, M. Weiss, Advances and critical aspects in the life-cycle assessment of battery electric cars, *Energy Emiss. Control Technol.* Volume 5 (2017) 1-18. doi:10.2147/eect.s60408.
- [186] J.B. Dunn, L. Gaines, J.C. Kelly, C. James, K.G. Gallagher, The significance of Li-ion batteries in electric vehicle life-cycle energy and emissions and recycling's role in its reduction, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 158-168. doi:10.1039/c4ee03029j.
- [187] European Environment Agency, L.A. Ellingsen, B. Singh, A.H. Strømman, I.E. Programme, A.H. Strømman, The size and range effect: Lifecycle greenhouse gas emissions of electric vehicles, *Environ. Res. Lett.* 11 (2016) 054010.

- doi:10.1088/1748-9326/11/5/054010.
- [188] R. Itten, R. Frischknecht, M. Stucki, P. Scherrer, I. Psi, Life Cycle Inventories of Electricity Mixes and Grid, Paul Scherrer Inst. (2014) 1-229.
- [189] R. Tolomeo, G. De Feo, R. Adami, L.S. Osséo, Application of life cycle assessment to lithium ion batteries in the automotive sector, *Sustain.* 12 (2020). doi:10.3390/su12114628.
- [190] L. Ahmadi, S.B. Young, M. Fowler, R.A. Fraser, M.A. Achachlouei, A cascaded life cycle: reuse of electric vehicle lithium-ion battery packs in energy storage systems, *Int. J. Life Cycle Assess.* 22 (2017) 111-124. doi:10.1007/s11367-015-0959-7.
- [191] Eco-Efficient Rendering Mortars, in: *Eco-Efficient Render. Mortars*, Elsevier, 2021: p. v-vi. doi:10.1016/B978-0-12-818494-3.00013-1.
- [192] J. Song, W. Yan, H. Cao, Q. Song, H. Ding, Z. Lv, Y. Zhang, Z. Sun, Material flow analysis on critical raw materials of lithium-ion batteries in China, *J. Clean. Prod.* 215 (2019) 570-581. doi:10.1016/j.jclepro.2019.01.081.
- [193] C.S. Ioakimidis, A. Murillo-Marrodán, A. Bagheri, D. Thomas, K.N. Genikomsakis, Life cycle assessment of a lithium iron phosphate (LFP) electric vehicle battery in second life application scenarios, *Sustain.* 11 (2019). doi:10.3390/su11092527.
- [194] E. Martinez-Laserna, I. Gandiaga, E. Sarasketa-Zabala, J. Badedá, D.I. Stroe, M. Swierczynski, A. Goikoetxea, Battery second life: Hype, hope or reality? A critical review of the state of the art, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 93 (2018) 701-718. doi:10.1016/j.rser.2018.04.035.
- [195] A. König, L. Nicoletti, D. Schröder, S. Wolff, A. Waclaw, M. Lienkamp, An overview of parameter and cost for battery electric vehicles, *World Electr. Veh. J.* 12 (2021) 1-29. doi:10.3390/wevj12010021.
- [196] B. Nykvist, M. Nilsson, Rapidly falling costs of battery packs for electric vehicles, *Nat. Clim. Chang.* 5 (2015) 329-332. doi:10.1038/nclimate2564.
- [197] S. Logan Goldie, A Behind the Scenes Take on Lithium-ion Battery Prices | BloombergNEF, BloombergNEF. (2019) 1-7.
- [198] L. Mauler, F. Duffner, W.G. Zeier, J. Leker, Battery cost forecasting: A review of methods and results with an outlook to 2050, *Energy Environ. Sci.* 14 (2021) 4712-4739. doi:10.1039/d1ee01530c.
- [199] P.A. Nelson, K.G. Bloom, D.W. I Dees, Modeling the performance and cost of lithium-ion batteries for electric-drive vehicles, 2011.
- [200] M.S. Ziegler, J.E. Trancik, Re-examining rates of lithium-ion battery technology improvement and cost decline, *Energy Environ. Sci.* 14 (2021) 1635-1651. doi:10.1039/d0ee02681f.
- [201] L. Gaines, The future of automotive lithium-ion battery recycling: Charting a sustainable course, *Sustain. Mater. Technol.* 1 (2014) 2-7. doi:10.1016/j.susmat.2014.10.001.
- [202] E. Fan, L. Li, Z. Wang, J. Lin, Y. Huang, Y. Yao, R. Chen, F. Wu, Sustainable

- Recycling Technology for Li-Ion Batteries and Beyond: Challenges and Future Prospects, *Chem. Rev.* 120 (2020) 7020-7063. doi:10.1021/acs.chemrev.9b00535.
- [203] J. Xiao, J. Li, Z. Xu, Novel Approach for in Situ Recovery of Lithium Carbonate from Spent Lithium Ion Batteries Using Vacuum Metallurgy, *Environ. Sci. Technol.* 51 (2017) 11960-11966. doi:10.1021/acs.est.7b02561.
- [204] J. Lin, C. Liu, H. Cao, R. Chen, Y. Yang, L. Li, Z. Sun, Environmentally benign process for selective recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries by using conventional sulfation roasting †, (2019). doi:10.1039/c9gc01350d.
- [205] Y. Yang, X. Meng, H. Cao, X. Lin, C. Liu, Y. Sun, Y. Zhang, Z. Sun, Selective recovery of lithium from spent lithium iron phosphate batteries: a sustainable process, 20 (2018) 3121. doi:10.1039/c7gc03376a.
- [206] J. Neumann, M. Petranikova, M. Meeus, J.D. Gamarra, R. Younesi, M. Winter, S. Nowak, Recycling of Lithium-Ion Batteries—Current State of the Art, Circular Economy, and Next Generation Recycling, *Adv. Energy Mater.* (2022). doi:10.1002/aenm.202102917.
- [207] L. Canals Casals, B. Amante García, M.M. González Benítez, A Cost Analysis of Electric Vehicle Batteries Second Life Businesses, (2016) 129-141. doi:10.1007/978-3-319-26459-2_10.
- [208] H. Idjis, P. da Costa, Is Electric Vehicles Battery Recovery a Source of Cost or Profit, *Automob. Revolut. Towar. a New Electro-Mobility Paradig.* (2016) 1-148. doi:https://doi.org/10.1007/978-3-319-45838-0_8.
- [209] B. Klör, D. Beverungen, S. Bräuer, F. Plenter, M. Monhof, A market for trading used electric vehicle batteries - Theoretical foundations and information systems, 23rd Eur. Conf. Inf. Syst. ECIS 2015. 2015-May (2015) 0-18.
- [210] Regulation of the European Parliament and of the Council concerning batteries and waste batteries, repealing Directive 2006/66/EC and amending Regulation (EU) No 2019/1020, 2020.
- [211] E. Cready, J. Lippert, J. Pihl, I. Weinstock, P. Symons, Technical and Economic Feasibility of Applying Used EV Batteries in Stationary Applications, 2003.
- [212] M.H.S.M. Haram, J.W. Lee, G. Ramasamy, E.E. Ngu, S.P. Thiagarajah, Y.H. Lee, Feasibility of utilising second life EV batteries: Applications, lifespan, economics, environmental impact, assessment, and challenges, *Alexandria Eng. J.* 60 (2021) 4517-4536. doi:10.1016/j.aej.2021.03.021.
- [213] Kelleher Environmental, Research study on reuse and recycling of batteries employed in electric vehicles: The Technical, Environmental, Economic, Energy and Cost Implications of Reusing and Recycling EV Batteries, (2019) 206.
- [214] H. Rallo, G. Benveniste, I. Gestoso, B. Amante, Economic analysis of the disassembling activities to the reuse of electric vehicles Li-ion batteries, *Resour. Conserv. Recycl.* 159 (2020) 104785. doi:10.1016/j.resconrec.2020.104785.
- [215] L. Canals Casals, M. Barbero, C. Corchero, Reused second life batteries for aggregated demand response services, *J. Clean. Prod.* 212 (2019) 99-108.

- doi:10.1016/j.jclepro.2018.12.005.
- [216] S. Paul, C. Diegelmann, H. Kabza, W. Tillmetz, Analysis of ageing inhomogeneities in lithium-ion battery systems, *J. Power Sources*. 239 (2013) 642-650. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.01.068.
- [217] C. Campestrini, P. Keil, S.F. Schuster, A. Jossen, Ageing of lithium-ion battery modules with dissipative balancing compared with single-cell ageing, *J. Energy Storage*. 6 (2016) 142-152. doi:10.1016/j.est.2016.03.004.
- [218] T. Baumhöfer, M. Brühl, S. Rothgang, D.U. Sauer, Production caused variation in capacity aging trend and correlation to initial cell performance, *J. Power Sources*. 247 (2014) 332-338. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.08.108.
- [219] F. An, L. Chen, J. Huang, J. Zhang, P. Li, Rate dependence of cell-to-cell variations of lithium-ion cells, *Sci. Rep.* 6 (2016). doi:10.1038/srep35051.
- [220] R.S. Rubino, H. Gan, E.S. Takeuchi, A Study of Capacity Fade in Cylindrical and Prismatic Lithium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A1029. doi:10.1149/1.1390344.
- [221] W.-C. Lih, J.-H. Yen, F.-H. Shieh, Y.-M. Liao, Second use of retired lithium-ion battery packs from electric vehicles: Technological challenges, cost analysis and optimal business model, *Proc. - 2012 Int. Symp. Comput. Consum. Control. IS3C 2012*. (2012) 381-384. doi:10.1109/IS3C.2012.103.
- [222] M.J. Brand, P.A. Schmidt, M.F. Zaeh, A. Jossen, Welding techniques for battery cells and resulting electrical contact resistances, *J. Energy Storage*. 1 (2015) 7-14. doi:10.1016/j.est.2015.04.001.
- [223] P. Taheri, S. Hsieh, M. Bahrami, Investigating electrical contact resistance losses in lithium-ion battery assemblies for hybrid and electric vehicles, *J. Power Sources*. 196 (2011) 6525-6533. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.03.056.
- [224] Y. Zhao, Y. Patel, I.A. Hunt, K.M. Kareh, A.A. Holland, C. Korte, J.P. Dear, Y. Yue, G.J. Offer, Preventing lithium ion battery failure during high temperatures by externally applied compression, *J. Energy Storage*. 13 (2017) 296-303. doi:10.1016/j.est.2017.08.001.
- [225] J. Cannarella, C.B. Arnold, Stress evolution and capacity fade in constrained lithium-ion pouch cells, *J. Power Sources*. 245 (2014) 745-751. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.06.165.
- [226] A.S. Mussa, M. Klett, G. Lindbergh, R.W. Lindström, Effects of external pressure on the performance and ageing of single-layer lithium-ion pouch cells, *J. Power Sources*. 385 (2018) 18-26. doi:10.1016/j.jpowsour.2018.03.020.
- [227] H. Fayaz, A. Afzal, A.D.M. Samee, M.E.M. Soudagar, N. Akram, M.A. Mujtaba, R.D. Jilte, M.T. Islam, Ü. Ağbulut, C.A. Saleel, Optimization of Thermal and Structural Design in Lithium-Ion Batteries to Obtain Energy Efficient Battery Thermal Management System (BTMS): A Critical Review, *Arch. Comput. Methods Eng.* 29 (2022) 129-194. doi:10.1007/s11831-021-09571-0.
- [228] Z. Milojevic, P.S. Attidekou, M. Muhammad, M. Ahmeid, S. Lambert, P.K. Das,

- Influence of orientation on ageing of large-size pouch lithium-ion batteries during electric vehicle life, *J. Power Sources*. 506 (2021) 230242. doi:10.1016/j.jpowsour.2021.230242.
- [229] Z. Huang, C. Zhao, H. Li, W. Peng, Z. Zhang, Q. Wang, Experimental study on thermal runaway and its propagation in the large format lithium ion battery module with two electrical connection modes, *Energy*. 205 (2020). doi:10.1016/j.energy.2020.117906.
- [230] R. Mahamud, C. Park, Reciprocating air flow for Li-ion battery thermal management to improve temperature uniformity, *J. Power Sources*. 196 (2011) 5685-5696. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.02.076.
- [231] S. Ma, M. Jiang, P. Tao, C. Song, J. Wu, J. Wang, T. Deng, W. Shang, Temperature effect and thermal impact in lithium-ion batteries: A review, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 28 (2018) 653-666. doi:10.1016/j.pnsc.2018.11.002.
- [232] D. Werner, S. Paarmann, A. Wiebelt, T. Wetzel, Inhomogeneous temperature distribution affecting cyclic aging of Li-ion cells. Part II: Analysis and correlation, *Batteries*. 6 (2020) 12. doi:10.3390/batteries6010012.
- [233] D. Werner, S. Paarmann, A. Wiebelt, T. Wetzel, Inhomogeneous temperature distribution affecting the cyclic aging of Li-Ion cells. Part I: Experimental investigation, *Batteries*. 6 (2020) 13. doi:10.3390/batteries6010013.
- [234] P. Von Hohendorff Seger, P.-X. Thivel, D. Riu, A Second Life Li-Ion Battery Ageing Model with Uncertainties: From Cell to Pack Analysis, *SSRN Electron. J.* (2022). doi:10.2139/SSRN.4073396.
- [235] L. Canals Casals, B. Amante García, L. V. Cremades, Electric vehicle battery reuse: Preparing for a second life, *J. Ind. Eng. Manag.* 10 (2017) 266-285. doi:10.3926/jiem.2009.
- [236] X. Feng, M. Ouyang, X. Liu, L. Lu, Y. Xia, X. He, Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review, *Energy Storage Mater.* 10 (2018) 246-267. doi:10.1016/j.ensm.2017.05.013.
- [237] E. Redondo-Iglesias, P. Venet, S. Pelissier, Modelling lithium-ion battery ageing in electric vehicle applications—calendar and cycling ageing combination effects, *Batteries*. 6 (2020) 1-18. doi:10.3390/batteries6010014.
- [238] K. Striebel, J. Shim, A. Sierra, H. Yang, X. Song, R. KostECKI, K. McCarthy, The development of low cost LiFePO₄-based high power lithium-ion batteries, in: *J. Power Sources*, Elsevier, 2005: p. 33-38. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.03.119.
- [239] E. Sarasketa-Zabala, F. Aguesse, I. Villarreal, L.M. Rodriguez-Martinez, C.M. López, P. Kubiak, Understanding lithium inventory loss and sudden performance fade in cylindrical cells during cycling with deep-discharge steps, *J. Phys. Chem. C*. 119 (2015) 896-906. doi:10.1021/jp510071d.
- [240] C. Pastor-Fernandez, W. Dhammika Widanage, J. Marco, M.A. Gama-Valdez, G.H. Chouchelamane, Identification and quantification of ageing mechanisms in Lithium-ion batteries using the EIS technique, 2016 IEEE Transp. Electrification Conf.

- Expo, ITEC 2016. (2016). doi:10.1109/ITEC.2016.7520198.
- [241] D.P. Abraham, S.D. Poppen, A.N. Jansen, J. Liu, D.W. Dees, Application of a lithium-tin reference electrode to determine electrode contributions to impedance rise in high-power lithium-ion cells, *Electrochim. Acta.* 49 (2004) 4763-4775. doi:10.1016/j.electacta.2004.05.040.
- [242] R. Spotnitz, Simulation of capacity fade in lithium-ion batteries, *J. Power Sources.* 113 (2003) 72-80. doi:10.1016/S0378-7753(02)00490-1.
- [243] E. Peled, H. Yamin, PASSIVATING LAYER ON LITHIUM IN LITHIUM TETRACHLOROALUMINATE-SOCl₂ SOLUTIONS., in: 1978: p. 237-241.
- [244] M. Kassem, J. Bernard, R. Revel, S. Pélissier, F. Duclaud, C. Delacourt, Calendar aging of a graphite/LiFePO₄ cell, *J. Power Sources.* 208 (2012) 296-305. doi:10.1016/J.JPOWSOUR.2012.02.068.
- [245] M. Naumann, M. Schimpe, P. Keil, H.C. Hesse, A. Jossen, Analysis and modeling of calendar aging of a commercial LiFePO₄/graphite cell, *J. Energy Storage.* 17 (2018) 153-169. doi:10.1016/j.est.2018.01.019.
- [246] T. Matsushima, Deterioration estimation of lithium-ion cells in direct current power supply systems and characteristics of 400-Ah lithium-ion cells, *J. Power Sources.* 189 (2009) 847-854. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.08.023.
- [247] M. Broussely, S. Herreyre, P. Biensan, P. Kasztejna, K. Nechev, R.J. Staniewicz, Aging mechanism in Li ion cells and calendar life predictions, in: *J. Power Sources*, 2001: p. 13-21. doi:10.1016/S0378-7753(01)00722-4.
- [248] I. Bloom, L.K. Walker, J.K. Basco, D.P. Abraham, J.P. Christophersen, C.D. Ho, Differential voltage analyses of high-power lithium-ion cells. 4. Cells containing NMC, *J. Power Sources.* 195 (2010) 877-882. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.08.019.
- [249] S. Käbitz, J.B. Gerschler, M. Ecker, Y. Yurdagel, B. Emmermacher, D. André, T. Mitsch, D.U. Sauer, Cycle and calendar life study of a graphite|LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ Li-ion high energy system. Part A: Full cell characterization, *J. Power Sources.* 239 (2013) 572-583. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.03.045.
- [250] J. Schmitt, A. Maheshwari, M. Heck, S. Lux, M. Vetter, Impedance change and capacity fade of lithium nickel manganese cobalt oxide-based batteries during calendar aging, *J. Power Sources.* 353 (2017) 183-194. doi:10.1016/j.jpowsour.2017.03.090.
- [251] J. Wang, J. Purewal, P. Liu, J. Hicks-Garner, S. Soukazian, E. Sherman, A. Sorenson, L. Vu, H. Tataria, M.W. Verbrugge, Degradation of lithium ion batteries employing graphite negatives and nickel-cobalt-manganese oxide + spinel manganese oxide positives: Part 1, aging mechanisms and life estimation, *J. Power Sources.* 269 (2014) 937-948. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.07.030.
- [252] M. Dubarry, N. Qin, P. Brooker, Calendar aging of commercial Li-ion cells of different chemistries – A review, *Curr. Opin. Electrochem.* 9 (2018) 106-113. doi:10.1016/j.coelec.2018.05.023.
- [253] D. Werner, S. Paarmann, T. Wetzel, Calendar aging of li-ion cells—experimental

- investigation and empirical correlation, *Batteries*. 7 (2021) 28. doi:10.3390/batteries7020028.
- [254] E. Cuervo-Reyes, R. Flückiger, One Law to Rule Them All: Stretched Exponential Master Curve of Capacity Fade for Li-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 166 (2019) A1463-A1470. doi:10.1149/2.0611908JES/XML.
- [255] E. Redondo-Iglesias, P. Venet, S. Pelissier, Global model for self-discharge and capacity fade in lithium-ion batteries based on the generalized eyring relationship, *IEEE Trans. Veh. Technol.* 67 (2018) 104-113. doi:10.1109/TVT.2017.2751218.
- [256] M. Ecker, N. Nieto, S. Käbitz, J. Schmalstieg, H. Blanke, A. Warnecke, D.U. Sauer, Calendar and cycle life study of Li(NiMnCo)O₂-based 18650 lithium-ion batteries, *J. Power Sources*. 248 (2014) 839-851. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.09.143.
- [257] D.A. Stevens, R.Y. Ying, R. Fathi, J.N. Reimers, J.E. Harlow, J.R. Dahn, Using High Precision Coulometry Measurements to Compare the Degradation Mechanisms of NMC/LMO and NMC-Only Automotive Scale Pouch Cells, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) A1364-A1370. doi:10.1149/2.0971409jes.
- [258] M. Safari, C. Delacourt, Aging of a Commercial Graphite/LiFePO₄ Cell, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) A1123. doi:10.1149/1.3614529.
- [259] R. Mathieu, Modélisation de l'influence de la rapidité de recharge totale ou partielle sur les performances électro-thermiques et la durée de vie des batteries pour applications automobiles, Thèse, Université de Bordeaux, 2020.
- [260] P. Iurilli, C. Brivio, V. Wood, On the use of electrochemical impedance spectroscopy to characterize and model the aging phenomena of lithium-ion batteries: a critical review, *J. Power Sources*. 505 (2021) 229860. doi:10.1016/j.jpowsour.2021.229860.
- [261] R. Al-Nazer, V. Cattin, P. Granjon, M. Montaru, A new optimization algorithm for a Li-Ion battery equivalent electrical circuit identification, in: 9th Int. Conf. Model. Optim. Simul. (MOSIM 2012), Bordeaux, France, 2012: p. n/a. doi:hal.archives-ouvertes.fr/hal-00690989.
- [262] J. Wen, Y. Yu, C. Chen, A review on lithium-ion batteries safety issues: Existing problems and possible solutions, *Mater. Express*. 2 (2012) 197-212. doi:10.1166/mex.2012.1075.
- [263] A.W. Golubkov, D. Fuchs, J. Wagner, H. Wiltsche, C. Stangl, G. Fauler, G. Voitic, A. Thaler, V. Hacker, Thermal-runaway experiments on consumer Li-ion batteries with metal-oxide and olivin-type cathodes, *RSC Adv.* 4 (2014) 3633-3642. doi:10.1039/c3ra45748f.
- [264] D.D. MacNeil, Z. Lu, Z. Chen, J.R. Dahn, A comparison of the electrode/electrolyte reaction at elevated temperatures for various Li-ion battery cathodes, *J. Power Sources*. 108 (2002) 8-14. doi:10.1016/S0378-7753(01)01013-8.
- [265] Y. Li, X. Feng, D. Ren, M. Ouyang, L. Lu, X. Han, Thermal Runaway Triggered by Plated Lithium on the Anode after Fast Charging, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 11 (2019) 46839-46850. doi:10.1021/acsami.9b16589.

- [266] S. Wang, K. Rafiz, J. Liu, Y. Jin, J.Y.S. Lin, Effects of lithium dendrites on thermal runaway and gassing of LiFePO₄ batteries, *Sustain. Energy Fuels*. 4 (2020) 2342-2351. doi:10.1039/d0se00027b.
- [267] Z. Wang, T. He, H. Bian, F. Jiang, Y. Yang, Characteristics of and factors influencing thermal runaway propagation in lithium-ion battery packs, *J. Energy Storage*. 41 (2021) 2352-152. doi:10.1016/j.est.2021.102956.
- [268] T. Waldmann, A. Iturrondobeitia, M. Kasper, N. Ghanbari, F. Aguesse, E. Bekaert, L. Daniel, S. Genies, I.J. Gordon, M.W. Löble, E. De Vito, M. Wohlfahrt-Mehrens, Review—Post-Mortem Analysis of Aged Lithium-Ion Batteries: Disassembly Methodology and Physico-Chemical Analysis Techniques, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) A2149-A2164. doi:10.1149/2.1211609jes.
- [269] I. Baghdadi, *Prise en compte des modes de vieillissement dans la modelisation des performances de batteries lithium-ion pour l'évaluation de leur duree de vie en usage automobile*, 2017.
- [270] A. Barai, G.H. Chouchelamane, Y. Guo, A. McGordon, P. Jennings, A study on the impact of lithium-ion cell relaxation on electrochemical impedance spectroscopy, *J. Power Sources*. 280 (2015) 74-80. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.01.097.
- [271] M. Petzl, M.A. Danzer, Advancements in OCV measurement and analysis for lithium-ion batteries, *IEEE Trans. Energy Convers.* 28 (2013) 675-681. doi:10.1109/TEC.2013.2259490.
- [272] C.-H. Chen, F. Brosa Planella, K. O'Regan, D. Gastol, W.D. Widanage, E. Kendrick, Development of Experimental Techniques for Parameterization of Multi-scale Lithium-ion Battery Models, *J. Electrochem. Soc.* 167 (2020) 080534. doi:10.1149/1945-7111/ab9050.
- [273] W. Wheeler, A. Sari, V. Pascal, Y. Bultel, E. Riviere, F. Meniere, LFP battery aging study: selecting batteries for reuse in a second life., in: *mESC-IS 2021*, Akyaka, Turkey, 2021.
- [274] E. Riviere, A. Sari, P. Venet, F. Meniere, Y. Bultel, Innovative Incremental Capacity Analysis Implementation for C/LiFePO₄ Cell State-of-Health Estimation in Electrical Vehicles, *Batteries*. 5 (2019) 37. doi:10.3390/batteries5020037.
- [275] S. Torai, M. Nakagomi, S. Yoshitake, S. Yamaguchi, N. Oyama, State-of-health estimation of LiFePO₄/graphite batteries based on a model using differential capacity, *J. Power Sources*. 306 (2016) 62-69. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.11.070.
- [276] M. Bercibar, F. Devriendt, M. Dubarry, I. Villarreal, N. Omar, W. Verbeke, J. Van Mierlo, Online state of health estimation on NMC cells based on predictive analytics, *J. Power Sources*. 320 (2016) 239-250. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.04.109.
- [277] M. Bercibar, M. Garmendia, I. Gandiaga, J. Crego, I. Villarreal, State of health estimation algorithm of LiFePO₄ battery packs based on differential voltage curves for battery management system application, *Energy*. 103 (2016) 784-796.

- doi:10.1016/j.energy.2016.02.163.
- [278] C. Weng, X. Feng, J. Sun, H. Peng, State-of-health monitoring of lithium-ion battery modules and packs via incremental capacity peak tracking, *Appl. Energy*. 180 (2016) 360-368. doi:10.1016/j.apenergy.2016.07.126.
- [279] Y. Li, M. Abdel-Monem, R. Gopalakrishnan, M. Berecibar, E. Nanini-Maury, N. Omar, P. van den Bossche, J. Van Mierlo, A quick on-line state of health estimation method for Li-ion battery with incremental capacity curves processed by Gaussian filter, *J. Power Sources*. 373 (2018) 40-53. doi:10.1016/j.jpowsour.2017.10.092.
- [280] M. Dubarry, M. Berecibar, A. Devie, D. Anseán, N. Omar, I. Villarreal, State of health battery estimator enabling degradation diagnosis: Model and algorithm description, *J. Power Sources*. 360 (2017) 59-69. doi:10.1016/j.jpowsour.2017.05.121.
- [281] T. Goh, M. Park, M. Seo, J.G. Kim, S.W. Kim, Capacity estimation algorithm with a second-order differential voltage curve for Li-ion batteries with NMC cathodes, *Energy*. 135 (2017) 257-268. doi:10.1016/j.energy.2017.06.141.
- [282] X. Han, M. Ouyang, L. Lu, J. Li, Y. Zheng, Z. Li, A comparative study of commercial lithium ion battery cycle life in electrical vehicle: Aging mechanism identification, *J. Power Sources*. 251 (2014) 38-54.
- [283] S. Wang, J. Wang, L. Vu, J. Purewal, S. Soukiazian, J. Graetz, On Line Battery Capacity Estimation Based on Half-Cell Open Circuit Voltages, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) A1788-A1793. doi:10.1149/2.0271412jes.
- [284] A. Marongiu, D.U. Sauer, On-board aging estimation using half-cell voltage curves for LiFePO₄ cathode-based lithium-ion batteries for EV applications, *Int. J. Automot. Technol.* 17 (2016) 465-472. doi:10.1007/s12239-016-0048-3.
- [285] X. Li, J. Jiang, L.Y. Wang, D. Chen, Y. Zhang, C. Zhang, A capacity model based on charging process for state of health estimation of lithium ion batteries, *Appl. Energy*. 177 (2016) 537-543. doi:10.1016/j.apenergy.2016.05.109.
- [286] X. Li, J. Jiang, Q. Ju, Z. Chen, Z. Zhang, C. Zhang, Analytical Charged Capacity Expression of Lithium-Ion Battery for SOH Estimation Based on Constant Current Charging Curves, *ECS Meet. Abstr.* MA2016-03 (2016) 1203-1203. doi:10.1149/ma2016-03/2/1203.
- [287] C. Weng, X. Feng, J. Sun, M. Ouyang, H. Peng, Battery SOH management research in the US-China Clean Energy Research Center-Clean Vehicle Consortium, in: *IFAC-PapersOnLine*, 2015: p. 448-453. doi:10.1016/j.ifacol.2015.10.064.
- [288] G. Liu, M. Ouyang, L. Lu, J. Li, J. Hua, A highly accurate predictive-adaptive method for lithium-ion battery remaining discharge energy prediction in electric vehicle applications, *Appl. Energy*. 149 (2015) 297-314. doi:10.1016/j.apenergy.2015.03.110.
- [289] G. Liu, M. Ouyang, L. Lu, J. Li, X. Han, Online estimation of lithium-ion battery remaining discharge capacity through differential voltage analysis, *J. Power*

- Sources. 274 (2015) 971-989. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.10.132.
- [290] W. Wheeler, A. Sari, P. Venet, Y. Bultel, E. Riviere, LFP battery aging behavior: diagnosis of cell materials for second life applications, in: IMLB 2022, Sydney, Australia, 2022.
- [291] W.D. Widanage, A. Barai, G.H. Chouchelamane, K. Uddin, A. McGordon, J. Marco, P. Jennings, Design and use of multisine signals for Li-ion battery equivalent circuit modelling. Part 1: Signal design, *J. Power Sources*. 324 (2016) 70-78. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.05.015.
- [292] D.P. Finegan, M. Scheel, J.B. Robinson, B. Tjaden, I. Hunt, T.J. Mason, J. Millichamp, M. Di Michiel, G.J. Offer, G. Hinds, D.J.L. Brett, P.R. Shearing, In-operando high-speed tomography of lithium-ion batteries during thermal runaway, *Nat. Commun.* 6 (2015) 1-10. doi:10.1038/ncomms7924.
- [293] L. Ahmadi, M. Fowler, S.B. Young, R.A. Fraser, B. Gaffney, S.B. Walker, Energy efficiency of Li-ion battery packs re-used in stationary power applications, *Sustain. Energy Technol. Assessments*. 8 (2014) 9-17. doi:10.1016/j.seta.2014.06.006.
- [294] K. Lee, D. Kum, Development of cell selection framework for second-life cells with homogeneous properties, *Int. J. Electr. Power Energy Syst.* 105 (2019) 429-439. doi:10.1016/j.ijepes.2018.08.015.
- [295] Z. Zhou, A. Ran, S. Chen, X. Zhang, G. Wei, B. Li, F. Kang, X. Zhou, H. Sun, A fast screening framework for second-life batteries based on an improved bisecting K-means algorithm combined with fast pulse test, *J. Energy Storage*. 31 (2020). doi:10.1016/j.est.2020.101739.
- [296] A. Ran, Z. Zhou, S. Chen, P. Nie, K. Qian, Z. Li, B. Li, H. Sun, F. Kang, X. Zhang, G. Wei, Data-Driven Fast Clustering of Second-Life Lithium-Ion Battery: Mechanism and Algorithm, *Adv. Theory Simulations*. 3 (2020) 1-9. doi:10.1002/adts.202000109.
- [297] Y. Preger, H.M. Barkholtz, A. Fresquez, D.L. Campbell, B.W. Juba, J. Romàn-Kustas, S.R. Ferreira, B. Chalamala, Degradation of Commercial Lithium-Ion Cells as a Function of Chemistry and Cycling Conditions, *J. Electrochem. Soc.* 167 (2020) 120532. doi:10.1149/1945-7111/abae37.
- [298] C. Européenne, RÈGLEMENT (UE) 2017/1151, 2017.
- [299] M. Abdel-Monem, K. Trad, N. Omar, O. Hegazy, P. Van den Bossche, J. Van Mierlo, Influence analysis of static and dynamic fast-charging current profiles on ageing performance of commercial lithium-ion batteries, *Energy*. 120 (2017) 179-191. doi:10.1016/j.energy.2016.12.110.
- [300] D. Anseán, M. Dubarry, A. Devie, B.Y. Liaw, V.M. García, J.C. Viera, M. González, Fast charging technique for high power LiFePO₄ batteries: A mechanistic analysis of aging, *J. Power Sources*. 321 (2016) 201-209. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.04.140.
- [301] K. Mergo Mbeya, C. Forgez, G. Friedrich, N. Damay, Modèle pour le pilotage de la charge au plus juste des batteries Li-ion., in: 2021.

- [302] K. Mergo Mbeya, Contribution à la modélisation de batteries lithium-ion : optimisation des charges rapides par rapport à la réaction de dépôt de lithium métal, Université de Technologie de Compiègne (UTC), 2021. doi:tel-03375552.
- [303] E. Sarasketa-Zabala, I. Gandiaga, E. Martinez-Laserna, L.M. Rodriguez-Martinez, I. Villarreal, Cycle ageing analysis of a LiFePO₄/graphite cell with dynamic model validations: Towards realistic lifetime predictions, *J. Power Sources*. 275 (2015) 573-587. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.10.153.
- [304] B. Xu, L. Kong, G. Wen, M.G. Pecht, Protection Devices in Commercial 18650 Lithium-Ion Batteries, *IEEE Access*. 9 (2021) 66687-66695. doi:10.1109/ACCESS.2021.3075972.
- [305] M. Dubarry, C. Truchot, M. Cugnet, B.Y. Liaw, K. Gering, S. Sazhin, D. Jamison, C. Michelbacher, M. Cugnet, B.Y. Liaw, K. Gering, S. Sazhin, D. Jamison, C. Michelbacher, Evaluation of commercial lithium-ion cells based on composite positive electrode for plug-in hybrid electric vehicle applications. Part I: Initial characterizations, *J. Power Sources*. 196 (2011) 10328-10335. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.08.077.
- [306] Y. Abe, S. Kumagai, Effect of negative/positive capacity ratio on the rate and cycling performances of LiFePO₄/graphite lithium-ion batteries, *J. Energy Storage*. 19 (2018) 96-102. doi:10.1016/j.est.2018.07.012.
- [307] A. Shellikeri, V. Watson, D. Adams, E.E. Kalu, J.A. Read, T.R. Jow, J.S. Zheng, J.P. Zheng, Investigation of Pre-lithiation in Graphite and Hard-Carbon Anodes Using Different Lithium Source Structures, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) A3914-A3924. doi:10.1149/2.1511714jes.
- [308] M. Ender, J. Joos, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, Anode microstructures from high-energy and high-power lithium-ion cylindrical cells obtained by X-ray nanotomography, *J. Power Sources*. 269 (2014) 912-919. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.07.070.
- [309] A.M. Andersson, K. Edström, Chemical Composition and Morphology of the Elevated Temperature SEI on Graphite, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A1100. doi:10.1149/1.1397771.
- [310] S. Bhattacharya, A.R. Riahi, A.T. Alpas, Thermal cycling induced capacity enhancement of graphite anodes in lithium-ion cells, *Carbon N. Y.* 67 (2014) 592-606. doi:10.1016/j.carbon.2013.10.032.
- [311] D. Aurbach, B. Markovsky, Y. Talyossef, G. Salitra, H.J. Kim, S. Choi, Studies of cycling behavior, ageing, and interfacial reactions of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ and carbon electrodes for lithium-ion 5-V cells, *J. Power Sources*. 162 (2006) 780-789. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.07.009.
- [312] P.G. Kitz, M.J. Lacey, P. Novák, E.J. Berg, Influence of VC and FEC Additives on Interphase Properties of Carbon in Li-ion Cells Investigated by Combined EIS & EQCM-D, *ChemRxiv*. (2020). doi:10.26434/chemrxiv.12052803.
- [313] M.N. Richard, J.R. Dahn, Accelerating rate calorimetry studies of the effect of

- binder type on the thermal stability of a lithiated mesocarbon microbead material in electrolyte, *J. Power Sources*. 83 (1999) 71-74. doi:10.1016/S0378-7753(99)00260-8.
- [314] J. Groot, State-of-health estimation of Li-ion batteries: cycle life test methods, PhD, CHALMERS Univ. Technol. (2012) 138.
- [315] M. Dubarry, B.Y. Liaw, M.S. Chen, S.S. Chyan, K.C. Han, W.T. Sie, S.H. Wu, Identifying battery aging mechanisms in large format Li ion cells, *J. Power Sources*. 196 (2011) 3420-3425. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.07.029.
- [316] M. Dubarry, B.Y. Liaw, Identify capacity fading mechanism in a commercial LiFePO₄ cell, *J. Power Sources*. 194 (2009) 541-549. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.05.036.
- [317] M. Dubarry, C. Truchot, B.Y. Liaw, Cell degradation in commercial LiFePO₄ cells with high-power and high-energy designs, *J. Power Sources*. 258 (2014) 408-419. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.02.052.
- [318] EEA, European Environment Agency. Greenhouse gas emission intensity of electricity generation in Europe, (2022). <https://www.eea.europa.eu/ims/greenhouse-gas-emission-intensity-of-1> (consulté le 12 juin 2023).

Table des figures

| | |
|---|----|
| Figure 1.1 : Schéma de la composition d'un pack batterie avec plusieurs modules et d'un module de plusieurs cellules..... | 18 |
| Figure 1.2 : Schéma d'un assemblage de la forme xPyS. | 18 |
| Figure 1.3 : Schéma descriptif des constituants d'un accumulateur lithium-ion..... | 19 |
| Figure 1.4 : Formats de cellules industrielles et leurs principes d'assemblage [10,11].... | 20 |
| Figure 1.5 : Figure récapitulative des notions de capacité et d'état d'une cellule. | 24 |
| Figure 1.6 : Schéma de principe du fonctionnement d'un accumulateur (a) en charge et (b) en décharge..... | 28 |
| Figure 1.7 : Courbe de polarisation d'une cellule [15]. | 30 |
| Figure 1.8 : diagramme de Ragone comparant plusieurs technologies de batteries [19]. | 32 |
| Figure 1.9 : Schéma de la structure de l'électrode en graphite. (a) Agrégat de grains de matière, (b) détail de la structure d'un grain de graphite et (c) détail d'une maille élémentaire [24]..... | 33 |
| Figure 1.10 : Schéma comparatif des modèles de Rüdorff et Daumas-Hérolld pour quelques étapes d'intercalation [34]..... | 34 |
| Figure 1.11 : Profil de tension de l'électrode en graphite vs Li/Li ⁺ . Les points caractéristiques de l'électrode sont rappelés [26]. | 35 |
| Figure 1.12 : Profil de tension de l'électrode négative en graphite à différents taux de courant par rapport au lithium [18]. | 36 |
| Figure 1.13 : Structures cristallines et profils de tension types pour différents matériaux d'électrode. Figure issue (Vert : ions lithium ; jaune : phosphore ; bleu : matériaux d'intercalation, cobalt (a), manganèse (b), fer (c)) [36]. | 37 |
| Figure 1.14 : Schéma de fonctionnement du modèle cœur coquille. Les valeurs de x et y sont proches de 0 [41]. | 38 |
| Figure 1.15 : Illustration de l'impact du parcours d'utilisation sur le grain de matière selon la théorie cœur-coquille [41]..... | 38 |
| Figure 1.16 : Schéma de fonctionnement du modèle cœur délithié FePO ₄ et coquille lithiée LiFePO ₄ | 39 |
| Figure 1.17 : Pseudo-OCP de l'électrode LFP pour différents régimes de charges [46]. | 40 |
| Figure 1.18 : Illustration de l'assemblage des matériaux d'électrode [47]. | 40 |
| Figure 1.19 : Profil de tension d'une cellule LFP (noir) et potentiel de l'électrode positive (PE) (en bleu) et de l'électrode négative (NE) (en orange) face au lithium. | 41 |
| Figure 1.20 : Profils de tensions d'une cellule LFP en charge ou en décharge pour plusieurs régimes de courant [51]..... | 42 |
| Figure 1.21 : Figure de la formation et de la composition de la SEI [56]. | 44 |
| Figure 1.22 : Figure des phénomènes de vieillissement pouvant atteindre la SEI [67]. | 46 |
| Figure 1.23 : Figure des conditions d'apparition du lithium plating dans le cas de la limite de transfert de charge et de la limite de diffusion solide [69]..... | 46 |

| | |
|---|----|
| Figure 1.24 : Cas de la limitation du transfert de charge pour la formation de dépôt de lithium métallique [69]..... | 47 |
| Figure 1.25 : Limitation du transfert de charge, en vert le lithium inséré dans l'électrode et en orange le dépôt en surface [70]. | 48 |
| Figure 1.26 : Formation et consommation du lithium plating. En noir la formation, du de lithium plating et en rouge la formation de lithium plating irréversible [71]. | 48 |
| Figure 2.1 : Schéma illustrant le risque comme produit des aléas et des enjeux..... | 57 |
| Figure 2.2 : Développement mondial prévu pour le marché des véhicules électriques. Réalisé à partir de l'IEA [7,125], BNEF [126] et McKinsey [127]. | 60 |
| Figure 2.3 : Ventes mondiales de batteries lithium-ion : (b) entre 2011 et 2019 et (a) projection jusqu'en 2030. Repris et modifié de [140]. | 61 |
| Figure 2.4 : Schématisation du principe de l'économie circulaire dans le cas de batteries de véhicules électriques [147]. | 67 |
| Figure 2.5 : Émission de gaz à effet de serre sur le cycle de vie de véhicule électrique, essence et diesel [177]. * En considérant le mix énergétique européen pour les émissions à l'utilisation des véhicules électriques. | 69 |
| Figure 2.6 : GES pour la production d'électricité dans certains États de l'Union européenne : émissions de CO ₂ eq par heure de production. Données de production horaire de l'ENTSOe [182]. Estimations des émissions équivalentes calculées avec les valeurs du Tableau 2.4. | 71 |
| Figure 2.7 : Schéma du cycle de vie d'une batterie de VE dans le cas (a) utilisation de deux batteries pour deux applications (sans seconde vie) et dans le cas (b) d'une batterie utilisée dans une application de première vie puis réutilisée dans une nouvelle application en seconde vie. | 75 |
| Figure 2.8 : Comparaison des coûts des véhicules thermiques et électriques en 2020 et prévision pour 2030. VCI : véhicule combustion interne, VEB : véhicule électrique à batterie [195]..... | 76 |
| Figure 2.9 : Prévision du coût des packs batteries pour les véhicules électriques [198]. | 77 |
| Figure 2.10 : Estimation des coûts d'un pack batterie [199]. | 78 |
| Figure 2.11 : Schéma des trois formes de marché possibles pour les batteries de seconde vie : (a) fermé, (b) intermédiaire et (c) ouvert. Inspiré de [209]. | 80 |
| Figure 2.12 : Analyse du coût de remise en état des batteries de véhicules électriques pour une réutilisation en seconde vie. Reproduit à partir de [211]. | 81 |
| Figure 2.13 : Figure résumant les mécanismes de dégradations dans une cellule lithium-ion. Figure traduite et modifiée d'après Birkl et al. [49]. | 87 |
| Figure 2.14 : Graphique des facteurs d'accélération des mécanismes de vieillissement (regroupés en modes de vieillissement) et de leurs conséquences. | 90 |
| Figure 2.15 : Formes caractéristiques de la diminution de l'état de santé d'une cellule de batterie pour (a) un vieillissement calendaire et (b) pour un vieillissement en cyclage. Figures issues de [242]. | 91 |

| | |
|--|-----|
| Figure 2.16 : Schéma de l'évolution de l'état de santé de la capacité (SoH ₀) de la cellule en première et seconde vie (surfaces bleues) et des vieillissements SEI et LAM impactant la capacité au cours du temps/de l'utilisation..... | 93 |
| Figure 2.17 : Relation entre (a) les mesures issues de l'impédancemétrie représentée par un diagramme de Nyquist et (b) les paramètres d'un circuit équivalent (Randles modifié) pour les différents modes de vieillissement [240]. | 95 |
| Figure 2.18 : Figure récapitulative des méthodes de diagnostic destructives et non destructives dans le cas de l'étude de cellules lithium-ion [17,268]. | 98 |
| Figure 2.19 : Comparaison de l'OCV obtenu par (a) GITT et (b) pseudo-OCV. Figure issue et traduite de [272]. | 100 |
| Figure 2.20 : Présentation des méthodes par dérivation ICA et DVA. Obtention des points de plus faible et plus forte pente sur le profil de tension (pseudo-OCV) [273].. | 101 |
| Figure 2.21 : Reconstitution de la pseudo-OCV d'une cellule complète à partir de la caractérisation des profils de potentiel des électrodes en demi-pile vs Li/Li ⁺ [273,290]. | 102 |
| Figure 2.22 : Formation du risque : analyse croisée des enjeux et des aléas..... | 106 |
| Figure 3.1 : Photo du module de véhicule industriel considéré. | 112 |
| Figure 3.2 : Équipements des essais expérimentaux au laboratoire Ampère. De gauche à droite : banc ARBIN 16 voies, ARBIN 1 voie 500A, ARBIN 2 voies 200A, étuve Memmert et banc ARBIN 28 voies 2A..... | 114 |
| Figure 3.3 : Cellules utilisées dans l'étude expérimentale : (a) prismatique LFP1, (b) prismatique LFP2 et (c) cellule 18650 A123. | 116 |
| Figure 3.4 : Schéma de montage mécanique pour les cellules prismatiques dans (a) un module industriel et (b) pour une cellule dans l'étude de vieillissement accéléré. En bleu les cellules, en noir le système de serrage. | 117 |
| Figure 3.5 : Schéma de principe de la connectique pour les cellules prismatiques. | 118 |
| Figure 3.6 : Support de connexion pour cellules 18650 au format (a) double et (b) simple. | 118 |
| Figure 3.7 : Graphique d'Arrhenius pour les cellules LFP 18650. Les températures en degrés Celsius sont fournies à titre indicatif. Données issues de [297]..... | 120 |
| Figure 3.8 : Courbe de la vitesse du véhicule lors d'un cycle WLTP..... | 122 |
| Figure 3.9 : Inventaire des forces s'exerçant sur le véhicule circulant sur un terrain plat. | 123 |
| Figure 3.10 : Régime de courant estimé dans le pack batterie pour une décharge WLTP à une moyenne de -C/3. | 125 |
| Figure 3.11 : Impact de la tension de fin de charge sur le profil de tension. Les 6 essais de 3,65V à 3,4V par pas de 0,05V, s'échelonnent du bleu clair au bleu foncé. | 127 |
| Figure 3.12 : Impact de la tension de fin de charge sur l'état de charge par rapport à une utilisation standard pour une cellule cylindrique 18650 et prismatique LFP1. | 127 |
| Figure 3.13 : Impact de la tension de fin de charge sur le temps de charge..... | 128 |

| | |
|---|-----|
| Figure 3.14 : Logigramme du protocole de vieillissement accéléré. Étapes réalisées à température ambiante stabilisée de 25°C en bleu et 50°C en orange..... | 131 |
| Figure 3.15 : Logigramme de l'étape ① : caractérisation à 25°C..... | 133 |
| Figure 3.16 : Logigramme des étapes de caractérisation à 50°C (②) et de caractérisation intermédiaire..... | 134 |
| Figure 3.17 : Logigramme de l'étape ③ : cyclage en vieillissement accéléré à 50°C. .. | 135 |
| Figure 3.18 : Extrait de mesure d'impédancemétrie (couleur) dans le plan de Nyquist pour une cellule avant et après vieillissement pour les 3 états de charges : 0%, 50% et 100%. La courbe noire indique le résultat obtenu par ajustement des données expérimentales par le modèle de Randles à la Figure 3.19..... | 136 |
| Figure 3.19 : Modèle électrique équivalent choisi pour évaluer la résistance série (R_s), les phénomènes de transfert de charge (R_{tc}), de double couche (Q_{dc}) et de diffusion (Q_{diff}) pour les cellules Graphite/LFP. Une inductance L est ajoutée afin de prendre en compte les effets inductifs des conducteurs ainsi que des artefacts de mesures à haute fréquence. | 137 |
| Figure 3.20 : Figure simplifiée de l'impact des éléments issus du modèle électrique équivalent dans le plan de Nyquist. | 138 |
| Figure 3.21 : Evolution de l'état de santé des cellules LFP 18650 en fonction du nombre de cycles réalisés. Caractérisation des cellules effectuée tous les 100 cycles..... | 142 |
| Figure 3.22 : Evolution de l'état de santé des cellules LFP 18650 en fonction de la capacité totale chargée et déchargée. Caractérisation des cellules effectuée tous les 100 cycles. | 143 |
| Figure 3.23 : Détail de la Figure 3.22 concernant l'évolution de l'état de santé des cellules (a) des groupes 1 et 7 et (b) des groupes 2 à 6. | 144 |
| Figure 3.24 : Comparaison de l'évolution de l'état de santé des cellules 18650 et LFP1 en fonction du nombre de cycles équivalents. | 146 |
| Figure 3.25 : Comparaison de l'évolution de l'état de santé des cellules LFP1 et des essais complémentaires LFP2 en fonction du nombre de cycles équivalents..... | 147 |
| Figure 3.26 : Comparaisons de l'évolution de (a) la résistance série et (b) la résistance de transfert de charge selon l'état de santé en fin de vieillissement pour chaque cellule et pour les états de charges de 0%, 50% et 100%..... | 148 |
| Figure 3.27 : Comparaisons de l'évolution de (a) la résistance série et (b) la résistance de transfert de charge en valeurs relatives selon l'état de santé en fin de vieillissement pour chaque cellule et pour les états de charges de 0%, 50% et 100%..... | 148 |
| Figure 3.28 : Comparaisons de l'évolution de la résistance totale $R_s + R_{tc}$: (a) en valeur absolue et (b) en valeurs relatives pour chaque cellule et pour les états de charges de 0%, 50% et 100%. | 149 |
| Figure 4.1 : Boîte à gants sous argon pour le démontage de cellules lithium-ion..... | 152 |
| Figure 4.2 : Schéma de composition interne d'une cellule cylindrique 18650 (vue partielle pour le pôle positif). Schéma issu et modifié de [304]..... | 152 |

| | |
|---|-----|
| Figure 4.3 : Vue éclatée des constituants pour une pile bouton permettant la caractérisation des matériaux d'électrode..... | 154 |
| Figure 4.4 : Support de caractérisation pour pile bouton CR2032. | 155 |
| Figure 4.5 : Figure de principe de l'opération de fin de lithiation et délithiation des électrodes positive et négative à partir du point de fin de décharge..... | 157 |
| Figure 4.6 : Étapes de fonctionnement pour la caractérisation de l'électrode positive LFP en pile bouton (a) en délithiation et (b) en lithiation. | 158 |
| Figure 4.7 : Profil de potentiel de l'électrode positive LFP pour un échantillon de cellule neuve au cours de la délithiation et de la lithiation. Le point d'offset est le point de départ de la caractérisation donné à la Figure 4.5. | 158 |
| Figure 4.8 : Étapes de fonctionnement pour la caractérisation de l'électrode négative en graphite en pile bouton (a) en lithiation et (b) en délithiation..... | 159 |
| Figure 4.9 : profil de potentiel de l'électrode négative en graphite mesuré (a) et théorique (b)..... | 159 |
| Figure 4.10 : Reconstitution de la pseudo-OCV d'une cellule (a) en charge et (b) en décharge à partir des mesures en demi-pile des pseudo-OCP des électrodes vs Li/Li ⁺ | 161 |
| Figure 4.11 : Comparaison de la pseudo-OCV de la cellule complète avant démontage (noir) et de la pseudo-OCV de la cellule reconstituée à partir des données des électrodes (bleu) en (a) lors de la charge et (b) lors de la décharge à C/25..... | 162 |
| Figure 4.12 : Comparaison de la pseudo-OCP de l'électrode positive neuve (orange) et après vieillissement pour deux prélèvements issus de la cellule 1a (bleu) dans le cas de la lithiation de l'électrode..... | 163 |
| Figure 4.13 : Comparaison du pseudo-OCP de l'électrode négative neuve (gris) et après vieillissement pour deux prélèvements issus de la cellule 1a (bleu) dans le cas de la lithiation de l'électrode..... | 164 |
| Figure 4.14 : Zones d'électrode positive pour (a) une électrode neuve et (b) une électrode après vieillissement (cellule 1a). | 165 |
| Figure 4.15 : Imagerie pour un échantillon issu d'une cellule neuve : (a) MEB SE et (b) MEB BSE. Les points et le cadre représentent les points et la zone de cartographie utilisée pour l'analyse EDX. | 165 |
| Figure 4.16 : Imagerie pour un échantillon issu d'une cellule vieillie : (a-b) MEB SE et (c-d) MEB BSE. | 166 |
| Figure 4.17 : Analyse cartographique par EDX pour un échantillon d'électrode positive après vieillissement (cellule 1a), respectivement fer (a), phosphate (b), oxygène (c) et carbone (d). Le résultat est similaire à une électrode neuve. | 167 |
| Figure 4.18 : Photo d'une zone d'électrode neuve pour (a) l'extrémité intérieure du bobineau, (b) le milieu de l'électrode et (c) à l'extrémité extérieure. | 169 |
| Figure 4.19 : (a) Analyse photographique de l'électrode négative (double face) et détections pour chaque face des dépôts bleu et rouge représentant les défauts (c) et (d). Agrandissement de (b) pour la zone de défaut (c) et (d). (e) et (f) dépôts supplémentaires. | |

| | |
|---|-----|
| En encadré rouge la position des zones de prises de vues agrandies (b, c, d, e, f, g, h). | 171 |
| Figure 4.20 : Imagerie pour un échantillon issu d'une cellule neuve : (a) MEB SE et (b) MEB BSE. Les points et le cadre représentent les points et la zone de cartographie utilisée pour l'EDX. | 172 |
| Figure 4.21 : Imagerie pour un échantillon issu de la cellule 1a après vieillissement pour (a-b) la zone sans dépôt de surface visible, (c-d) la zone avec un dépôt de surface faible (gris clair) et (e-f) la zone avec un dépôt de surface visible important (orangé/doré). La surface du carré rouge et les points rouges sont utilisés pour l'analyse par EDX. | 174 |
| Figure 4.22 : Imagerie pour un échantillon issu de la cellule 1a après vieillissement pour la zone avec un dépôt de surface élevé (orangé/doré) : (a-b) MEB SE et BSE pour le point 6, (c-d) MEB SE et BSE pour le point 7 et (e-f) MEB SE et BSE pour le point 8. | 175 |
| Figure 4.23 : Analyse cartographique par EDX d'un échantillon d'électrode négative pour (a) un prélèvement issu d'une électrode neuve, pour (b) un prélèvement à la frontière entre la zone saine et la zone avec un dépôt léger et pour (c) un prélèvement de la zone avec un fort dépôt. Dans l'ordre d'apparition : Carbone, Fluor, Azote, Oxygène. | 177 |
| Figure 4.24 : Figure de principe du fonctionnement d'une cellule à faible état de santé (exemple cellule 1a, SoH= 30%). Flèche rouge : transfert ionique bloqué, flèche orange : transfert ionique partiel. | 181 |
| Figure 5.1 : Principe de détection des points caractéristiques issus de la pseudo-OCV à un régime de C/25 : (a) la pseudo-OCV en charge, (b) l'application de la méthode ICA et (c) la méthode DVA. Les graphiques (b) et (d) sont identiques, seule une inversion des axes est opérée. Flèches continues : méthode de dérivation. Flèches pointillées : report des points caractéristiques sur la pseudo-OCV. | 183 |
| Figure 5.2 : Impact du vieillissement sur les cellules lithium-ion (pseudo-OCV) et de leurs électrodes (pseudo-OCP) à partir (a) d'une cellule neuve, dans le cas (b) de la perte de lithium cyclable (LLI) et (c) de la perte de matière active à l'électrode négative (LAM_{NE}). | 185 |
| Figure 5.3 : Figure illustrant le principe de l'impact des phénomènes de vieillissement sur le pseudo-OCV de deux cellules pour 3000 cycles d'utilisation. Exemple dans le cas de : (a) la perte de lithium cyclable pur (LLI) et (b) la combinaison de vieillissements, perte de lithium cyclable et perte de matière active à l'électrode négative ($LLI \cup LAM_{NE}$). | 186 |
| Figure 5.4 : Figure de l'évolution des courbes d'ICA pour la détection des phénomènes de vieillissement sur 3000 cycles d'utilisation. Exemples pour deux cas de vieillissement : (a) perte de lithium cyclable (LLI) et (b) combinaison de vieillissement LLI et perte de matière active à l'électrode négative ($LLI \cup LAM_{NE}$). Flèche grises : impact de la LLI, Flèches noires : impact de la LAM_{NE} | 188 |
| Figure 5.5 : Figure de l'évolution des courbes de DVA pour la détection des phénomènes de vieillissement sur 3000 cycles d'utilisation. Exemples pour deux cas de vieillissements : | |

| | |
|--|-----|
| (a) perte de lithium cyclable (LLI) et (b) combinaison de vieillissement LLI et perte de matière active à l'électrode négative ($LLI \cup LAM_{NE}$). | 189 |
| Figure 5.6 : Pseudo-OCV d'une cellule avec les positions des points caractéristiques obtenue par les méthodes ICA (①, ②, ③ et ④) et DVA (❶, ❷ et ❸). | 191 |
| Figure 5.7 : Résultats de l'estimation de l'état de santé de l'électrode négative issue des estimateurs 1 (a), 2 (b), 3 (c) et 4 (d) en fonction de la capacité totale transférée pour les cellules des groupes 1 à 7. | 194 |
| Figure 5.8 : Comparaison des résultats de (a) l'état de santé des cellules et (b) de l'estimation de l'état de santé de l'électrode négative (estimateur SoH_{Neg2}) en fonction de la capacité totale transférée. Les figures (c) et (d) représentent les mêmes informations pour les cellules des groupes 1 et 7. | 196 |
| Figure 5.9 : Méthode de pronostic appliqué à la cellule 7c : (a) données disponibles en première vie, (b) pronostic de l'état de santé de l'électrode négative, (c) pronostic de l'état de santé de la cellule et (d) comparaison du pronostic avec les données de vieillissement disponibles en seconde vie. | 200 |
| Figure 5.10 : Résultat de l'outil de pronostic pour les 3 cellules du groupe 1. | 202 |
| Figure 5.11 : Comparaison des résultats de pronostic pour les cellules 4b, 6b, 6c et 7b. Une divergence entre le pronostic et les données mesurées apparaît après avoir atteint 65~60% d'état de santé. | 203 |

Table des tableaux

| | |
|---|-----|
| Tableau 1.1 : Potentiels standards d'électrode et potentiels face au lithium pour quelques équations de demi-réaction [13,14]..... | 29 |
| Tableau 1.2 : Tension de cellule nominale pour quelques chimies lithium-ion [16]..... | 31 |
| Tableau 2.1 : Types d'applications pour les batteries de seconde vie. Tableau inspiré de Rehme et al. [144] et Reid et al. [130]. | 63 |
| Tableau 2.2 : Exemples d'applications étudiées pour une réutilisation en seconde vie des batteries lithium-ions..... | 65 |
| Tableau 2.3 : Valeurs de référence de pouvoir réchauffant par rapport au CO ₂ [172,173]. | 68 |
| Tableau 2.4: Émissions moyennes de GES pour différentes sources d'énergie primaire. Données provenant de IPCC [180]. | 71 |
| Tableau 2.5 : Valeurs de référence de température (°C) avant l'emballage thermique θ_1 , l'emballage thermique rapide θ_2 et la température maximale mesurée lors de l'emballage thermique. Valeurs issues de [263]..... | 97 |
| Tableau 2.6 : Conditions de mesure de la capacité telle que proposées dans les normes internationales [17,269]..... | 99 |
| Tableau 2.7 : Tableau récapitulatif des influences des modes de vieillissement sur les courbes d'ICA et DVA. À partir des résultats de [50]. | 102 |
| Tableau 3.1 : Caractéristiques des bancs de vieillissement disponibles aux laboratoires Ampère et LEPMI. | 115 |
| Tableau 3.2 : Valeurs caractéristiques des cellules prismatiques LFP1, LFP2 et des cellules cylindriques 18650..... | 116 |
| Tableau 3.3 : Valeurs caractéristiques des composants des cellules prismatiques LFP1, LFP2 et des cellules cylindriques 18650. *L'électrolyte est composé d'un ou de plusieurs des solvants mentionnés. Certaines données techniques sont indisponibles. | 117 |
| Tableau 3.4 : Valeurs caractéristiques d'un véhicule moyen pour l'estimation du régime de courant..... | 122 |
| Tableau 3.5 : Tableau récapitulatif des essais expérimentaux initiaux : cellules LFP1 et 18650..... | 130 |
| Tableau 3.6 : Tableau récapitulatif des essais complémentaires sur cellules LFP2. | 131 |
| Tableau 3.7 : Données des éléments du modèle électrique équivalent, résistances série et de transfert de charge avant et après les essais de vieillissement pour la mesure à un état de charge de 50% pour les cellules 18650 et LFP1. L'accroissement respectif des résistances est donné en pourcentage. | 139 |
| Tableau 3.8 : Données des éléments du modèle électrique équivalent, de la résistance totale (série et de transfert de charge) avant et après les essais de vieillissement pour la mesure à un état de charge de 50%. L'accroissement de la résistance est donné en pourcentage. | 140 |
| Tableau 4.1 : Mesures dimensionnelles des électrodes pour une cellule 18650..... | 153 |

| | |
|--|-----|
| Tableau 4.2 : Tableau récapitulatif des mesures dimensionnelles d'un échantillon d'électrode pour une mesure en pile bouton CR2032. | 155 |
| Tableau 4.3 : États de charge mesurés correspondant à chaque état de lithiation théorique [29]. | 160 |
| Tableau 4.4 : Données des composés détectés aux points 1 et 2 sur l'échantillon d'électrode positive neuve. | 168 |
| Tableau 4.5 : Données des composés détectés aux points 3 et 4 sur l'échantillon d'électrode positive après vieillissement (cellule 1a). | 168 |
| Tableau 4.6 : Données des composés détectés aux points 1 et 2 sur l'échantillon d'électrode négative neuve. | 176 |
| Tableau 4.7 : Données des composés détectés par EDX aux points 3 à 8 pour les échantillons issus de l'électrode négative après vieillissement (cellule 1a). | 180 |
| Tableau 5.1 : Etat de charge mesuré pour chaque point caractéristique et état de lithiation correspondant pour l'électrode négative seule (mesures effectuées au Chapitre 4 Tableau 4.3) et pour une cellule neuve. | 191 |
| Tableau 5.2 : Tableau récapitulatif pour les quatre estimateurs exploités pour la méthode de diagnostic. | 193 |
| Tableau 5.3 : Paramètres obtenus par ajustement paramétrique avec la méthode de pronostic présenté. | 201 |
| Tableau Annexe1.1 : Données des résistances séries et de transfert de charge avant et après les essais de vieillissement pour la mesure à un état de charge de 0%. L'accroissement respectif des résistances est donné en pourcentage. | 244 |
| Tableau Annexe1.2 : Données de la résistance totale (séries et de transfert de charge) avant et après les essais de vieillissement pour la mesure à un état de charge de 0%. L'accroissement de la résistance est donné en pourcentage. | 245 |
| Tableau Annexe1.3 : Données des résistances séries et de transfert de charge avant et après les essais de vieillissement pour la mesure à un état de charge de 100%. L'accroissement respectif des résistances est donné en pourcentage. | 246 |
| Tableau Annexe1.4 : Données de la résistance totale (séries et de transfert de charge) avant et après les essais de vieillissement pour la mesure à un état de charge de 100%. L'accroissement de la résistance est donné en pourcentage. | 247 |

Annexes

Annexe 1. Mesures d'impédances

| Réf. cell. | $R_{s\,initial}$ | $R_{s\,final}$ | Ta_{R_s} | $R_{tc\,initial}$ | $R_{tc\,final}$ | $Ta_{R_{tc}}$ |
|------------|------------------|-----------------|------------------|-------------------|-----------------|------------------|
| 1a | 17.3mΩ ± 1.36% | 21.6mΩ ± 3.35% | (+24.9 ± 5.88) % | 27.3mΩ ± 8.9% | 38.9mΩ ± 1.07% | (+42.5 ± 14.2) % |
| 1b | 16.1mΩ ± 1.34% | 21.9mΩ ± 2.46% | (+36 ± 5.17) % | 28.7mΩ ± 3.1% | 34.7mΩ ± 0.38% | (+20.9 ± 4.21) % |
| 1c | 17.2mΩ ± 0.42% | 22.5mΩ ± 2.37% | (+30.8 ± 3.65) % | 20.9mΩ ± 5.22% | 37mΩ ± 0.7% | (+77 ± 10.5) % |
| 2 | 0.333mΩ ± 0.79% | 0.722mΩ ± 0.71% | (+117 ± 3.25) % | 0.268mΩ ± 3.13% | 0.752mΩ ± 1.32% | (+181 ± 12.5) % |
| 2a | 16.3mΩ ± 0.46% | 21mΩ ± 1.94% | (+28.8 ± 3.09) % | 22.1mΩ ± 2.46% | 32.1mΩ ± 3.28% | (+45.2 ± 8.34) % |
| 2b | 16.7mΩ ± 0.42% | 20.2mΩ ± 3.09% | (+21 ± 4.25) % | 20.2mΩ ± 2.08% | 40mΩ ± 1.31% | (+98 ± 6.71) % |
| 2c | 16.8mΩ ± 0.44% | 21.3mΩ ± 1.48% | (+26.8 ± 2.43) % | 19mΩ ± 1.34% | 28.3mΩ ± 1.18% | (+48.9 ± 3.75) % |
| 3 | 0.38mΩ ± 1.22% | 0.97mΩ ± 0.56% | (+155 ± 4.54) % | 0.184mΩ ± 7.39% | 0.79mΩ ± 1.17% | (+329 ± 36.8) % |
| 3a | 15.8mΩ ± 0.52% | 20.5mΩ ± 2.44% | (+29.7 ± 3.84) % | 19.1mΩ ± 2.98% | 35.5mΩ ± 0.82% | (+85.9 ± 7.06) % |
| 3b | 17.7mΩ ± 0.68% | 22mΩ ± 2.18% | (+24.3 ± 3.55) % | 18.9mΩ ± 1.8% | 32.4mΩ ± 0.63% | (+71.4 ± 4.17) % |
| 3c | 18.2mΩ ± 0.67% | 23.1mΩ ± 2.07% | (+26.9 ± 3.48) % | 21.1mΩ ± 1.89% | 34.5mΩ ± 0.73% | (+63.5 ± 4.28) % |
| 4 | 0.358mΩ ± 1% | 0.999mΩ ± 1.37% | (+179 ± 6.61) % | 0.257mΩ ± 3.88% | 0.67mΩ ± 1.45% | (+161 ± 13.9) % |
| 4a | 16.3mΩ ± 0.46% | 21mΩ ± 1.94% | (+28.8 ± 3.09) % | 22mΩ ± 2.46% | 32.1mΩ ± 3.28% | (+45.9 ± 8.38) % |
| 4b | 16.7mΩ ± 0.42% | 20.2mΩ ± 3.09% | (+21 ± 4.25) % | 20.2mΩ ± 2.08% | 40mΩ ± 1.31% | (+98 ± 6.71) % |
| 5a | 17mΩ ± 0.81% | / | / | 18.9mΩ ± 0.6% | / | / |
| 5b | 17.5mΩ ± 0.61% | 22.2mΩ ± 1.17% | (+26.9 ± 2.26) % | 18.9mΩ ± 1.43% | 33.8mΩ ± 0.62% | (+78.8 ± 3.67) % |
| 5c | 16.1mΩ ± 0.31% | 21.1mΩ ± 1.07% | (+31.1 ± 1.81) % | 19mΩ ± 1.23% | 33.7mΩ ± 0.35% | (+77.4 ± 2.8) % |
| 6a | 17.7mΩ ± 0.72% | 22.2mΩ ± 1.08% | (+25.4 ± 2.26) % | 22.2mΩ ± 7.78% | 29.2mΩ ± 0.83% | (+31.5 ± 11.3) % |
| 6b | 16.9mΩ ± 0.37% | 19.8mΩ ± 1.1% | (+17.2 ± 1.72) % | 20.7mΩ ± 0.86% | 29.5mΩ ± 1.17% | (+42.5 ± 2.89) % |
| 6c | 16.9mΩ ± 0.79% | 20.4mΩ ± 1.16% | (+20.7 ± 2.35) % | 20.9mΩ ± 2.06% | 30.2mΩ ± 1.16% | (+44.5 ± 4.65) % |
| 7a | 17.5mΩ ± 0.97% | 22.9mΩ ± 2.15% | (+30.9 ± 4.08) % | 20.6mΩ ± 2.79% | 49.6mΩ ± 8.18% | (+141 ± 26.4) % |
| 7b | 16.6mΩ ± 0.98% | 20.1mΩ ± 1.11% | (+21.1 ± 2.53) % | 20.9mΩ ± 1.16% | 32.7mΩ ± 0.53% | (+56.5 ± 2.64) % |
| 7c | 17.9mΩ ± 0.61% | 23.4mΩ ± 1.03% | (+30.7 ± 2.14) % | 20.1mΩ ± 1.57% | 41.5mΩ ± 0.98% | (+106 ± 5.26) % |

Tableau Annexe1.1 : Données des résistances séries et de transfert de charge avant et après les essais de vieillissement pour la mesure à un état de charge de 0%. L'accroissement respectif des résistances est donné en pourcentage.

| Réf. cellule | $R_s + R_{tc\,initial}$ | $R_s + R_{tc\,final}$ | $Ta_{R_s+R_{tc}}$ |
|--------------|-------------------------|-----------------------|-------------------|
| 1a | 44.6mΩ ± 5.98% | 60.5mΩ ± 1.88% | (+35.7 ± 5.88) % |
| 1b | 44.8mΩ ± 2.47% | 56.6mΩ ± 1.18% | (+26.3 ± 5.17) % |
| 1c | 38.1mΩ ± 3.05% | 59.5mΩ ± 1.33% | (+56.2 ± 3.65) % |
| 2 | 0.601mΩ ± 1.83% | 1.47mΩ ± 1.02% | (+145 ± 3.25) % |
| 2a | 38.4mΩ ± 1.61% | 53.1mΩ ± 2.75% | (+38.3 ± 3.09) % |
| 2b | 36.9mΩ ± 1.33% | 60.2mΩ ± 1.91% | (+63.1 ± 4.25) % |
| 2c | 35.8mΩ ± 0.918% | 49.6mΩ ± 1.31% | (+38.5 ± 2.43) % |
| 3 | 0.564mΩ ± 3.23% | 1.76mΩ ± 0.834% | (+212 ± 4.54) % |
| 3a | 34.9mΩ ± 1.87% | 56mΩ ± 1.41% | (+60.5 ± 3.84) % |
| 3b | 36.6mΩ ± 1.26% | 54.4mΩ ± 1.26% | (+48.6 ± 3.55) % |
| 3c | 39.3mΩ ± 1.33% | 57.6mΩ ± 1.27% | (+46.6 ± 3.48) % |
| 4 | 0.615mΩ ± 2.2% | 1.67mΩ ± 1.4% | (+171 ± 6.61) % |
| 4a | 38.3mΩ ± 1.61% | 53.1mΩ ± 2.75% | (+38.6 ± 3.09) % |
| 4b | 36.9mΩ ± 1.33% | 60.2mΩ ± 1.91% | (+63.1 ± 4.25) % |
| 5a | 35.9mΩ ± 0.699% | / | / |
| 5b | 36.4mΩ ± 1.04% | 56mΩ ± 0.838% | (+53.8 ± 2.26) % |
| 5c | 35.1mΩ ± 0.808% | 54.8mΩ ± 0.627% | (+56.1 ± 1.81) % |
| 6a | 39.9mΩ ± 4.65% | 51.4mΩ ± 0.938% | (+28.8 ± 2.26) % |
| 6b | 37.6mΩ ± 0.64% | 49.3mΩ ± 1.14% | (+31.1 ± 1.72) % |
| 6c | 37.8mΩ ± 1.49% | 50.6mΩ ± 1.16% | (+33.9 ± 2.35) % |
| 7a | 38.1mΩ ± 1.95% | 72.5mΩ ± 6.28% | (+90.3 ± 4.08) % |
| 7b | 37.5mΩ ± 1.08% | 52.8mΩ ± 0.751% | (+40.8 ± 2.53) % |
| 7c | 38mΩ ± 1.12% | 64.9mΩ ± 0.998% | (+70.8 ± 2.14) % |

Tableau Annexe1.2 : Données de la résistance totale (séries et de transfert de charge) avant et après les essais de vieillissement pour la mesure à un état de charge de 0%.

L'accroissement de la résistance est donné en pourcentage.

| Réf. cell. | $R_{s\ initial}$ | $R_{s\ final}$ | Ta_{R_s} | $R_{tc\ initial}$ | $R_{tc\ final}$ | $Ta_{R_{tc}}$ |
|------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------|
| 1a | 15.1m Ω \pm 2.14% | 17.4m Ω \pm 0.81% | (+15.2 \pm 3.4) % | 15m Ω \pm 2.39% | 33.2m Ω \pm 0.55% | (+121 \pm 6.51) % |
| 1b | 14.6m Ω \pm 2.31% | 18.1m Ω \pm 0.37% | (+24 \pm 3.32) % | 14.9m Ω \pm 2.67% | 31.4m Ω \pm 0.71% | (+111 \pm 7.12) % |
| 1c | 14.4m Ω \pm 2.64% | 17.2m Ω \pm 0.69% | (+19.4 \pm 3.98) % | 17m Ω \pm 3.88% | 35.8m Ω \pm 0.57% | (+111 \pm 9.37) % |
| 2 | 0.34m Ω \pm 0.43% | 0.754m Ω \pm 1.17% | (+122 \pm 3.55) % | 0.175m Ω \pm 0.85% | 0.524m Ω \pm 0.66% | (+199 \pm 4.52) % |
| 2a | 14.7m Ω \pm 2.44% | 17.7m Ω \pm 0.78% | (+20.4 \pm 3.88) % | 15.5m Ω \pm 1.66% | 28.7m Ω \pm 1.26% | (+85.2 \pm 5.41) % |
| 2b | 14.7m Ω \pm 2.1% | 16.1m Ω \pm 1.71% | (+9.52 \pm 4.17) % | 16.3m Ω \pm 1.69% | 36.3m Ω \pm 0.67% | (+123 \pm 5.26) % |
| 2c | 15.6m Ω \pm 2.41% | 17.7m Ω \pm 1.32% | (+13.5 \pm 4.23) % | 14.3m Ω \pm 1.71% | 27.2m Ω \pm 1.4% | (+90.2 \pm 5.92) % |
| 3 | 0.383m Ω \pm 0.91% | 0.918m Ω \pm 0.58% | (+140 \pm 3.57) % | 0.152m Ω \pm 1.93% | 0.696m Ω \pm 1.59% | (+358 \pm 16.1) % |
| 3a | 13.6m Ω \pm 2.59% | 14.8m Ω \pm 1.03% | (+8.82 \pm 3.94) % | 15.7m Ω \pm 1.37% | 41.5m Ω \pm 0.64% | (+164 \pm 5.31) % |
| 3b | 15.5m Ω \pm 2.02% | 15.7m Ω \pm 1.02% | (+1.29 \pm 3.08) % | 15.5m Ω \pm 1.43% | 41.1m Ω \pm 1.13% | (+165 \pm 6.79) % |
| 3c | 16.2m Ω \pm 2.45% | 18m Ω \pm 0.79% | (+11.1 \pm 3.6) % | 16m Ω \pm 1.44% | 36.6m Ω \pm 1.07% | (+129 \pm 5.74) % |
| 4 | 0.361m Ω \pm 0.35% | 0.938m Ω \pm 0.86% | (+160 \pm 3.14) % | 0.168m Ω \pm 0.55% | 0.529m Ω \pm 0.65% | (+215 \pm 3.78) % |
| 4a | 14.7m Ω \pm 2.44% | 17.7m Ω \pm 0.81% | (+20.4 \pm 3.91) % | 15.5m Ω \pm 1.67% | 28.8m Ω \pm 1.25% | (+85.8 \pm 5.43) % |
| 4b | 14.7m Ω \pm 2.09% | 15.3m Ω \pm 2.39% | (+4.08 \pm 4.66) % | 16.3m Ω \pm 1.7% | 36.9m Ω \pm 1.39% | (+126 \pm 7) % |
| 5a | 15.7m Ω \pm 2.05% | 17.8m Ω \pm 1.36% | (+13.4 \pm 3.87) % | 14m Ω \pm 0.18% | 32.2m Ω \pm 1.07% | (+130 \pm 2.88) % |
| 5b | 16.1m Ω \pm 1.95% | 17.8m Ω \pm 1.4% | (+10.6 \pm 3.7) % | 13.5m Ω \pm 0.57% | 38.1m Ω \pm 2.19% | (+182 \pm 7.79) % |
| 5c | 14.9m Ω \pm 2.12% | 17.3m Ω \pm 0.96% | (+16.1 \pm 3.58) % | 14.5m Ω \pm 0.92% | 36.8m Ω \pm 1.39% | (+154 \pm 5.86) % |
| 6a | 16m Ω \pm 1.13% | 18.3m Ω \pm 1.08% | (+14.4 \pm 2.53) % | 12.7m Ω \pm 1.72% | 32.2m Ω \pm 1.48% | (+154 \pm 8.11) % |
| 6b | 15.4m Ω \pm 2.02% | 16.1m Ω \pm 1.6% | (+4.55 \pm 3.78) % | 15.6m Ω \pm 1.82% | 30.2m Ω \pm 1.33% | (+93.6 \pm 6.1) % |
| 6c | 15.1m Ω \pm 3.92% | 16.4m Ω \pm 1.43% | (+8.61 \pm 5.81) % | 16.9m Ω \pm 1.77% | 30.4m Ω \pm 1.26% | (+79.9 \pm 5.45) % |
| 7a | 15.8m Ω \pm 1.03% | 20.3m Ω \pm 0.76% | (+28.5 \pm 2.3) % | 13.6m Ω \pm 0.74% | 25.7m Ω \pm 0.84% | (+89 \pm 2.99) % |
| 7b | 15.3m Ω \pm 2.33% | 16.3m Ω \pm 1.76% | (+6.54 \pm 4.36) % | 15.7m Ω \pm 1.87% | 31.4m Ω \pm 1.52% | (+100 \pm 6.78) % |
| 7c | 15.8m Ω \pm 2.23% | 18.1m Ω \pm 1.92% | (+14.6 \pm 4.75) % | 15.9m Ω \pm 1.3% | 39.9m Ω \pm 1.69% | (+151 \pm 7.5) % |

Tableau Annexe1.3 : Données des résistances séries et de transfert de charge avant et après les essais de vieillissement pour la mesure à un état de charge de 100%. L'accroissement respectif des résistances est donné en pourcentage.

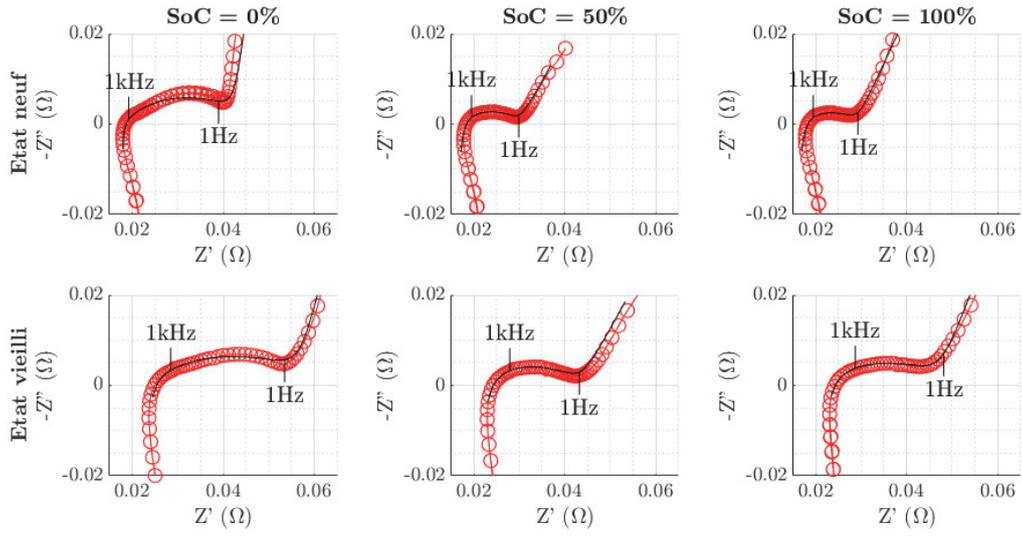
| Réf. cellule | $R_s + R_{tc_{initial}}$ | $R_s + R_{tc_{final}}$ | $Ta_{R_s+R_{tc}}$ |
|--------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------|
| 1a | $30.1\text{m}\Omega \pm 2.26\%$ | $50.6\text{m}\Omega \pm 0.639\%$ | $(+68.1 \pm 4.88) \%$ |
| 1b | $29.5\text{m}\Omega \pm 2.49\%$ | $49.5\text{m}\Omega \pm 0.586\%$ | $(+67.8 \pm 5.16) \%$ |
| 1c | $31.4\text{m}\Omega \pm 3.31\%$ | $53\text{m}\Omega \pm 0.609\%$ | $(+68.8 \pm 6.62) \%$ |
| 2 | $0.515\text{m}\Omega \pm 0.573\%$ | $1.28\text{m}\Omega \pm 0.961\%$ | $(+148 \pm 3.81) \%$ |
| 2a | $30.2\text{m}\Omega \pm 2.04\%$ | $46.4\text{m}\Omega \pm 1.08\%$ | $(+53.6 \pm 4.79) \%$ |
| 2b | $31\text{m}\Omega \pm 1.88\%$ | $52.4\text{m}\Omega \pm 0.99\%$ | $(+69 \pm 4.86) \%$ |
| 2c | $29.9\text{m}\Omega \pm 2.08\%$ | $44.9\text{m}\Omega \pm 1.37\%$ | $(+50.2 \pm 5.17) \%$ |
| 3 | $0.535\text{m}\Omega \pm 1.2\%$ | $1.61\text{m}\Omega \pm 1.02\%$ | $(+202 \pm 6.68) \%$ |
| 3a | $29.3\text{m}\Omega \pm 1.94\%$ | $56.3\text{m}\Omega \pm 0.743\%$ | $(+92.2 \pm 5.15) \%$ |
| 3b | $31\text{m}\Omega \pm 1.72\%$ | $56.8\text{m}\Omega \pm 1.1\%$ | $(+83.2 \pm 5.18) \%$ |
| 3c | $32.2\text{m}\Omega \pm 1.95\%$ | $54.6\text{m}\Omega \pm 0.978\%$ | $(+69.6 \pm 4.96) \%$ |
| 4 | $0.529\text{m}\Omega \pm 0.414\%$ | $1.47\text{m}\Omega \pm 0.784\%$ | $(+177 \pm 3.32) \%$ |
| 4a | $30.2\text{m}\Omega \pm 2.04\%$ | $46.5\text{m}\Omega \pm 1.08\%$ | $(+54 \pm 4.82) \%$ |
| 4b | $31\text{m}\Omega \pm 1.88\%$ | $52.2\text{m}\Omega \pm 1.68\%$ | $(+68.4 \pm 6.01) \%$ |
| 5a | $29.7\text{m}\Omega \pm 1.17\%$ | $50\text{m}\Omega \pm 1.17\%$ | $(+68.4 \pm 3.94) \%$ |
| 5b | $29.6\text{m}\Omega \pm 1.32\%$ | $55.9\text{m}\Omega \pm 1.94\%$ | $(+88.9 \pm 6.15) \%$ |
| 5c | $29.4\text{m}\Omega \pm 1.53\%$ | $54.1\text{m}\Omega \pm 1.25\%$ | $(+84 \pm 5.12) \%$ |
| 6a | $28.7\text{m}\Omega \pm 1.39\%$ | $50.5\text{m}\Omega \pm 1.34\%$ | $(+76 \pm 4.8) \%$ |
| 6b | $31\text{m}\Omega \pm 1.92\%$ | $46.3\text{m}\Omega \pm 1.42\%$ | $(+49.4 \pm 4.99) \%$ |
| 6c | $32\text{m}\Omega \pm 2.78\%$ | $46.8\text{m}\Omega \pm 1.32\%$ | $(+46.2 \pm 6) \%$ |
| 7a | $29.4\text{m}\Omega \pm 0.896\%$ | $46\text{m}\Omega \pm 0.805\%$ | $(+56.5 \pm 2.66) \%$ |
| 7b | $31\text{m}\Omega \pm 2.1\%$ | $47.7\text{m}\Omega \pm 1.6\%$ | $(+53.9 \pm 5.69) \%$ |
| 7c | $31.7\text{m}\Omega \pm 1.76\%$ | $58\text{m}\Omega \pm 1.76\%$ | $(+83 \pm 6.45) \%$ |

Tableau Annexe1.4 : Données de la résistance totale (séries et de transfert de charge) avant et après les essais de vieillissement pour la mesure à un état de charge de 100%.

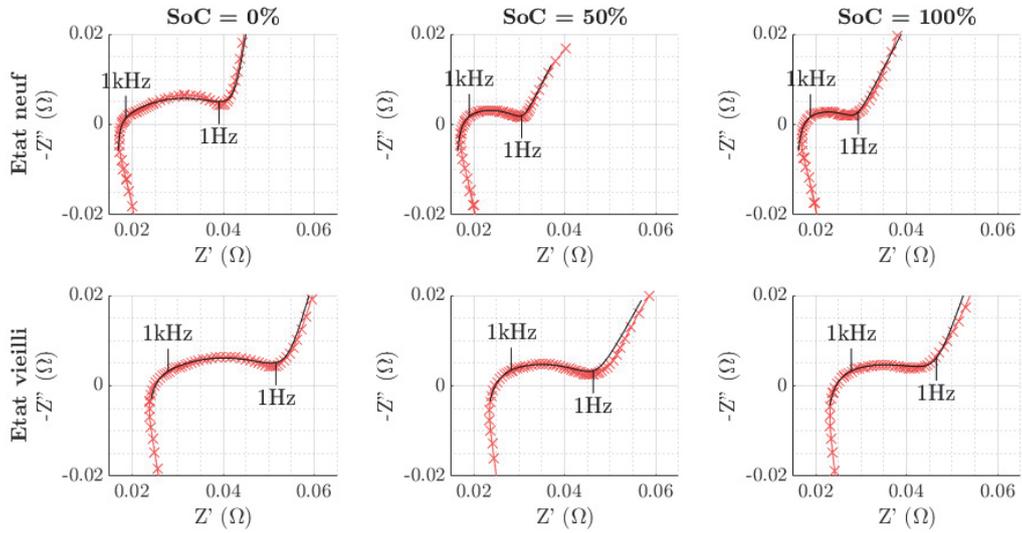
L'accroissement de la résistance est donné en pourcentage.

Les figures suivantes sont les résultats d'impédancemétrie permettant l'évaluation des valeurs précédentes :

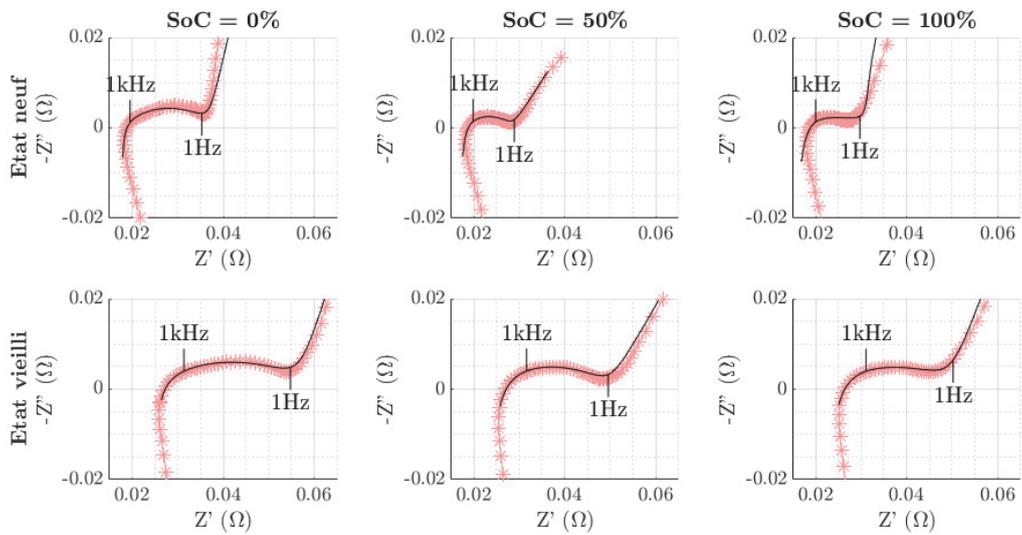
Cellule 1a



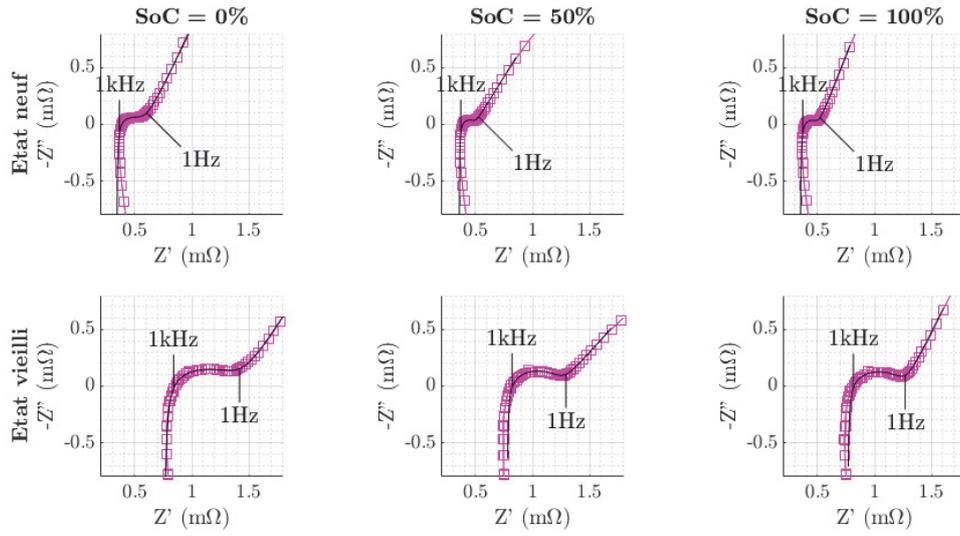
Cellule 1b



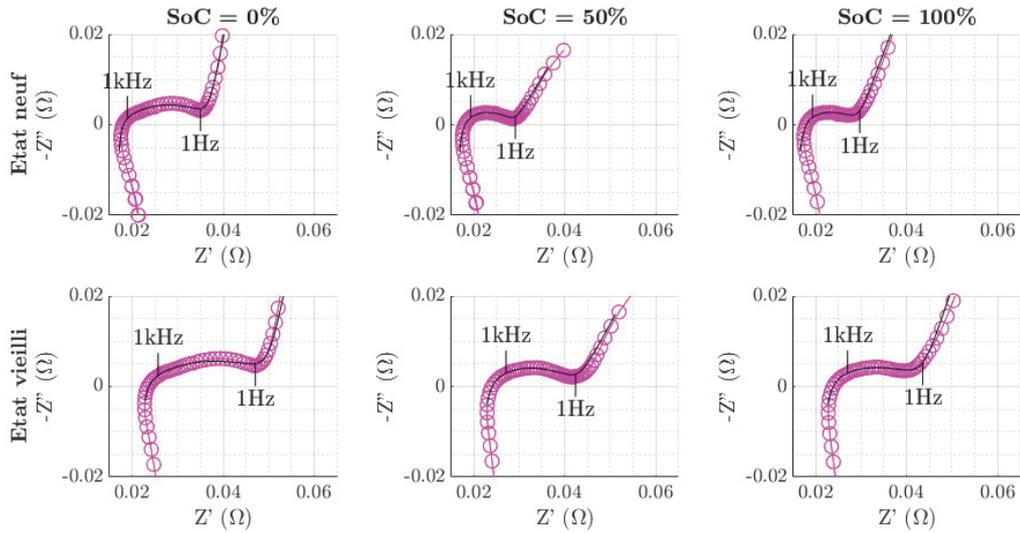
Cellule 1c



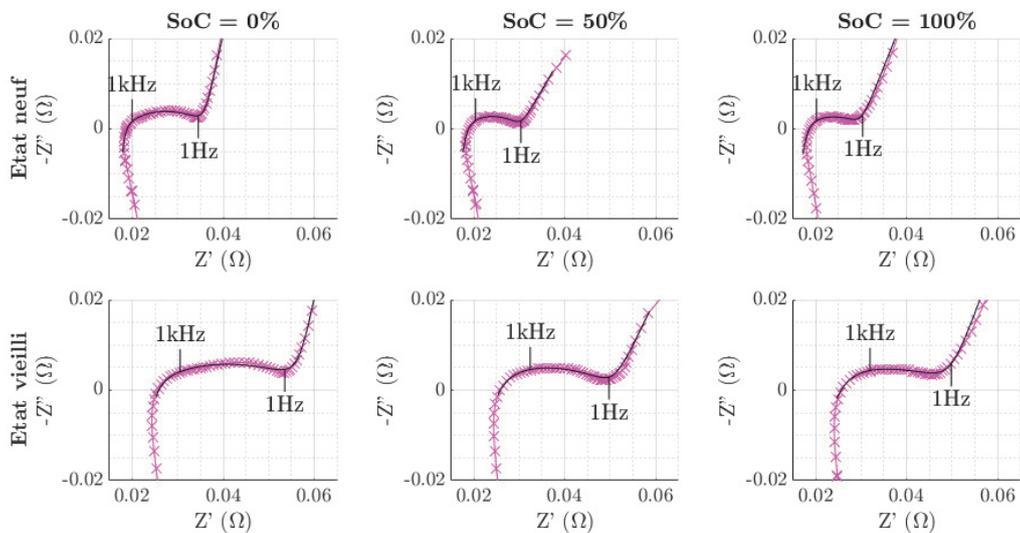
Cellule 2



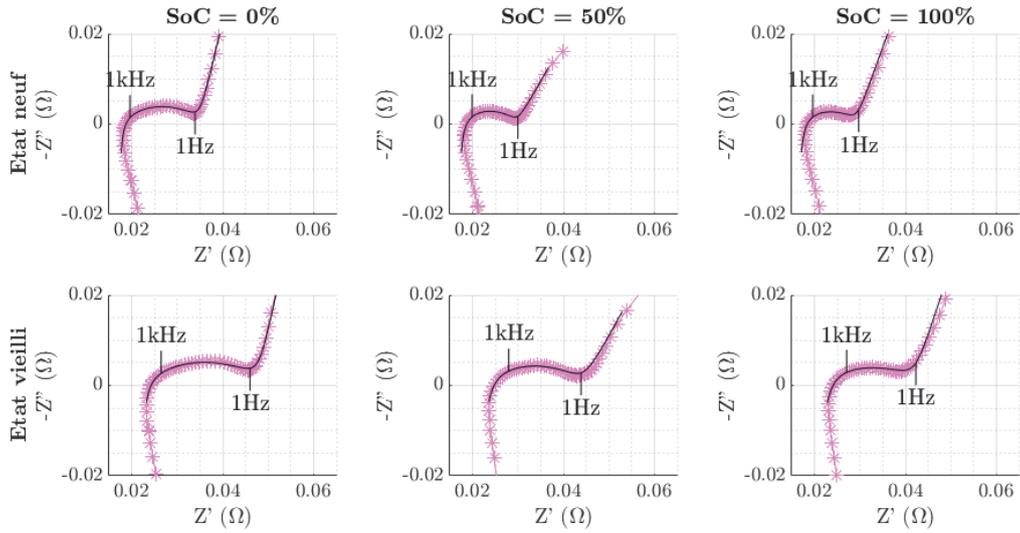
Cellule 2a



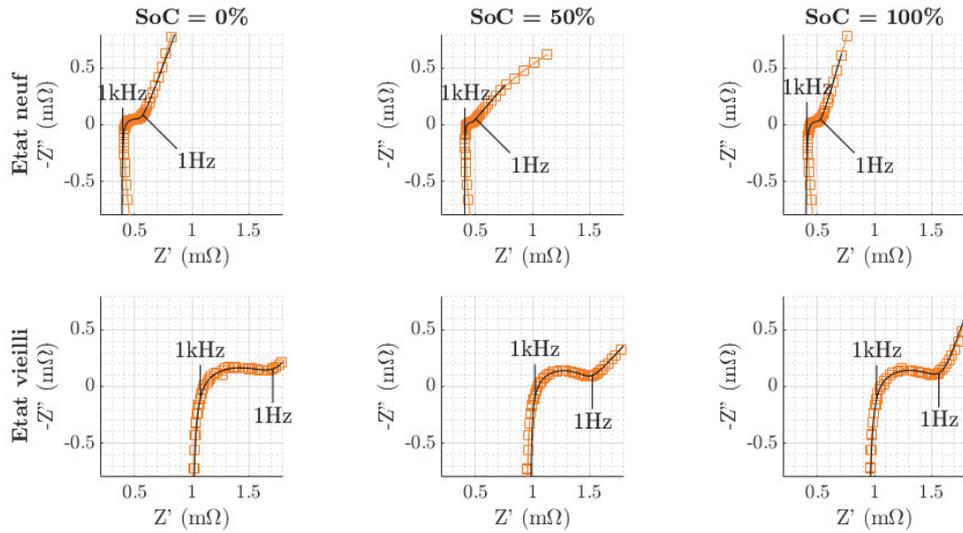
Cellule 2b



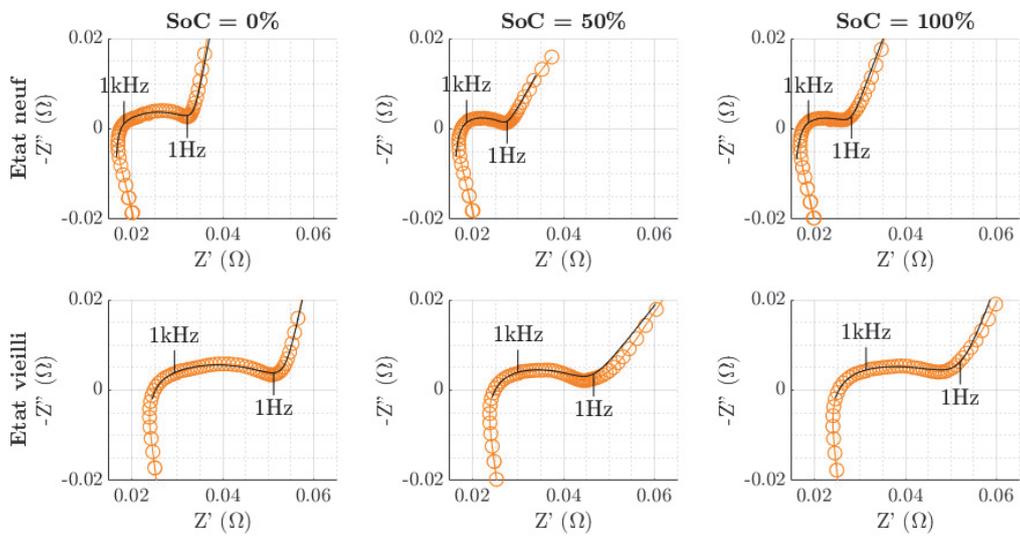
Cellule 2c



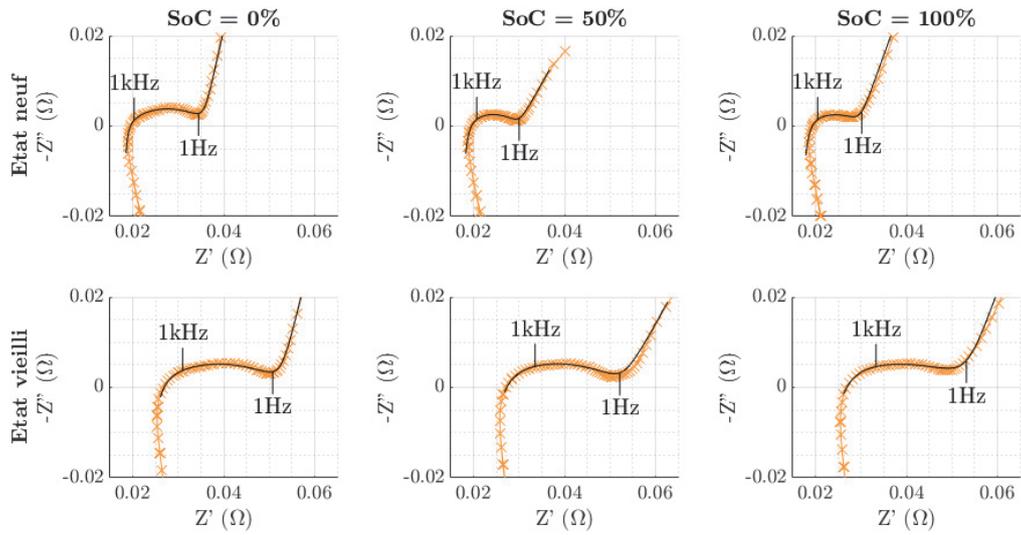
Cellule 3



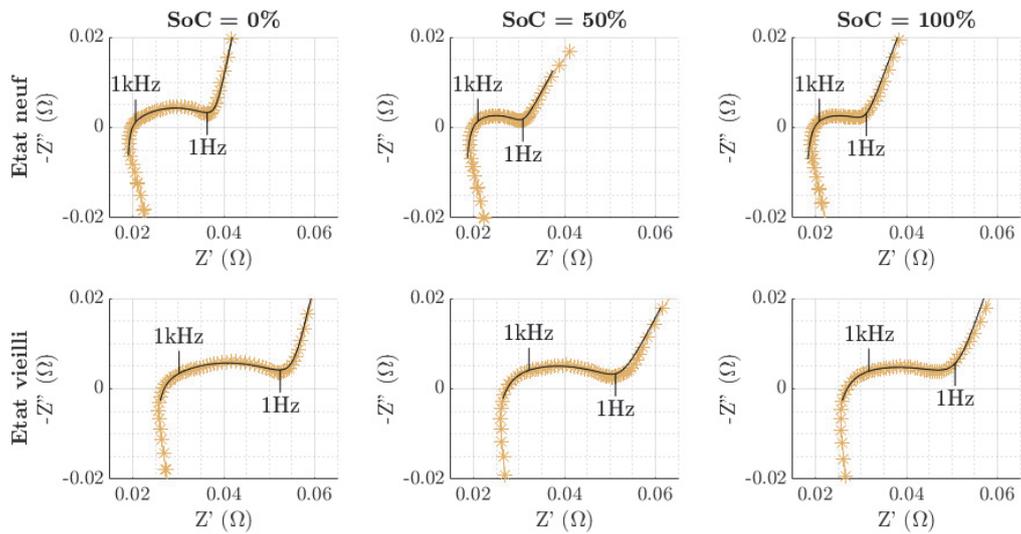
Cellule 3a



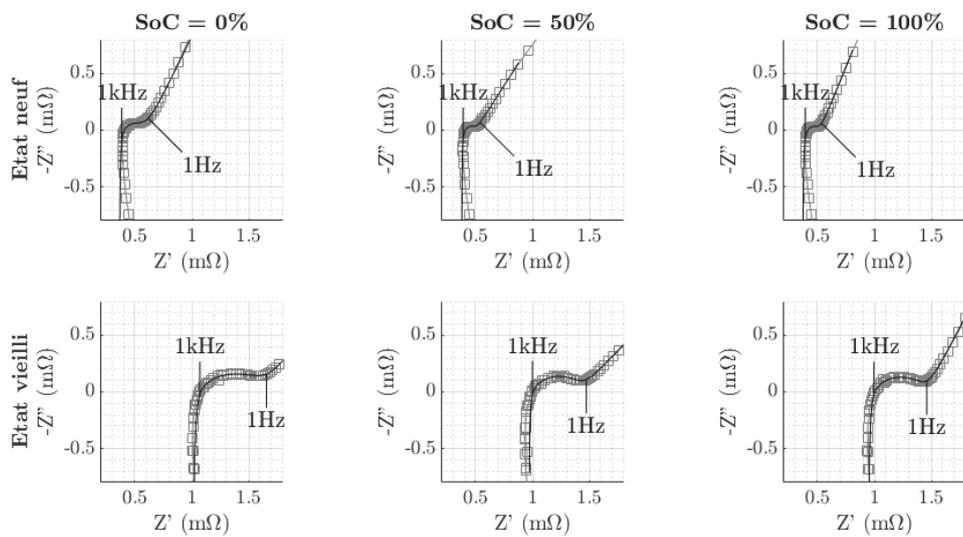
Cellule 3b



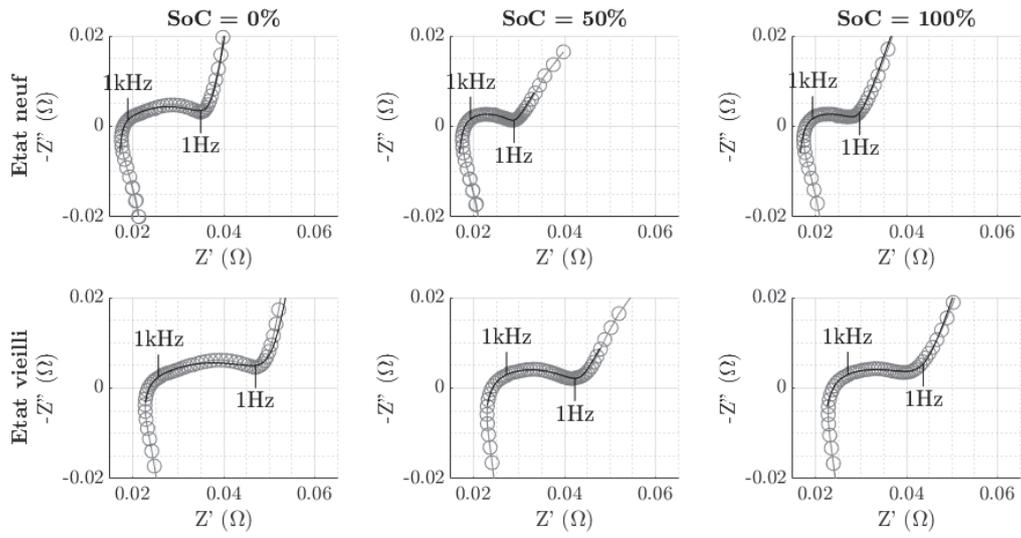
Cellule 3c



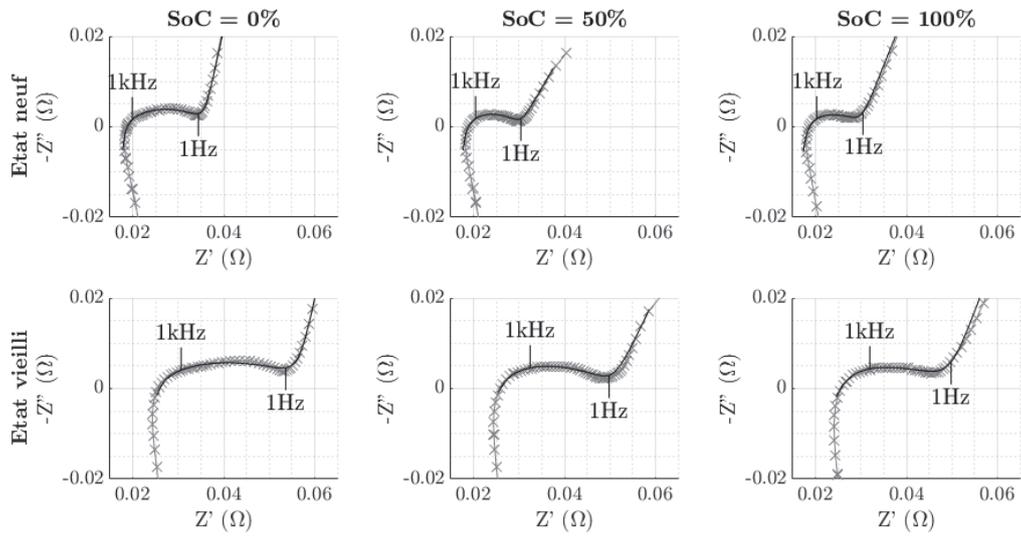
Cellule 4



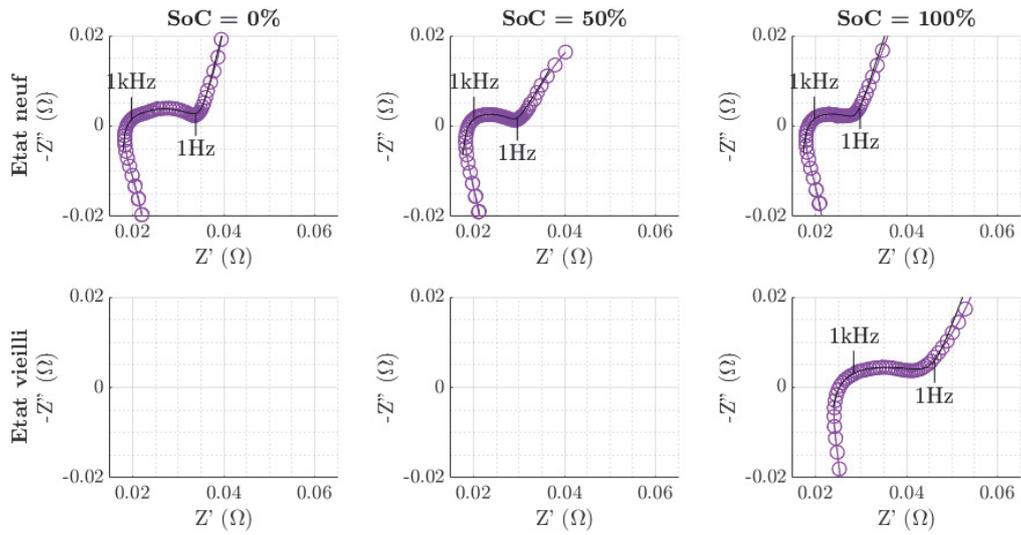
Cellule 4a



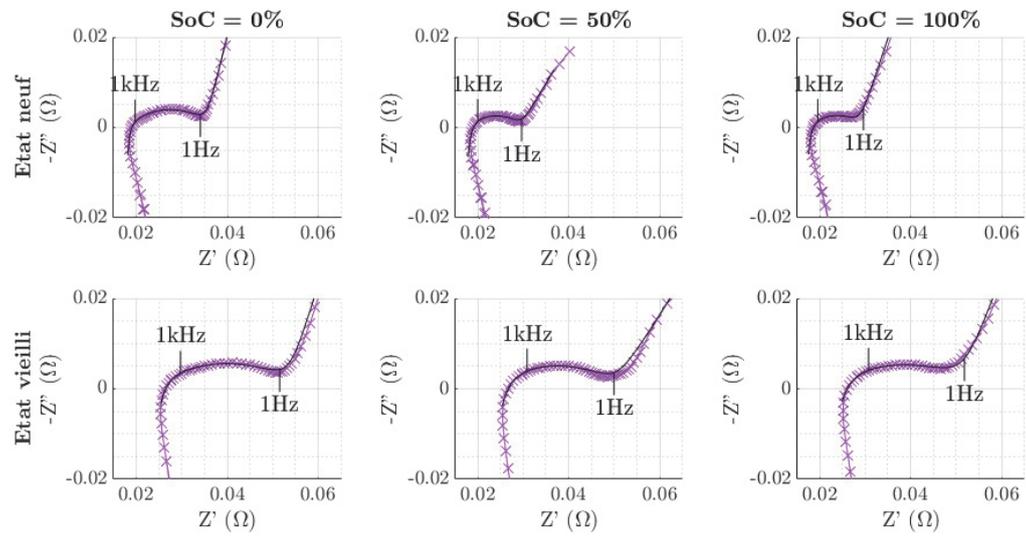
Cellule 4b



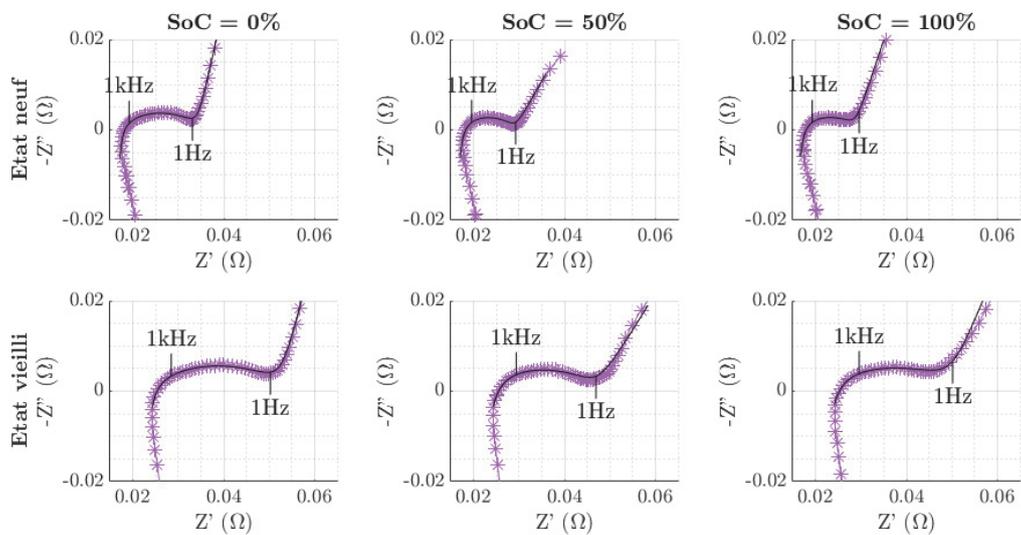
Cellule 5a



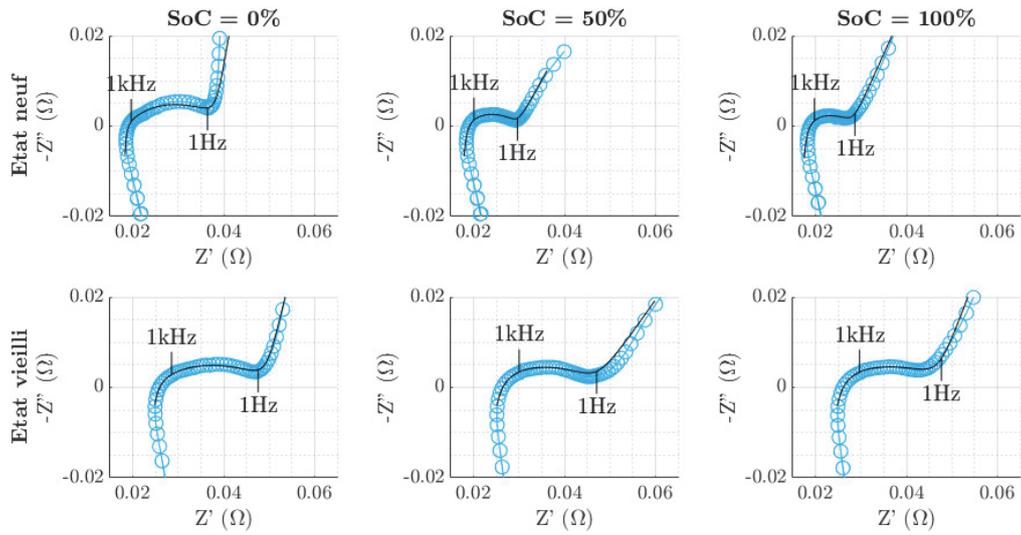
Cellule 5b



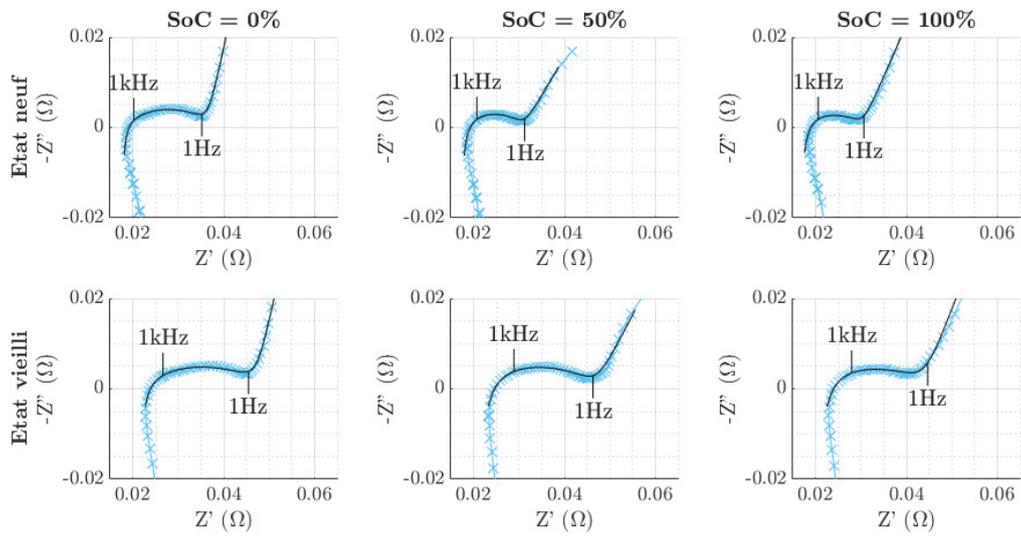
Cellule 5c



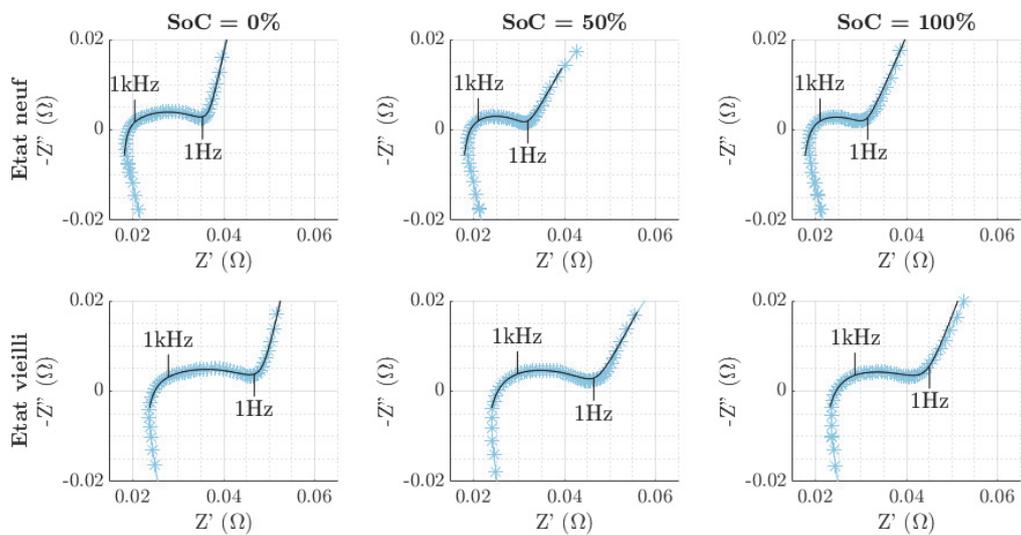
Cellule 6a



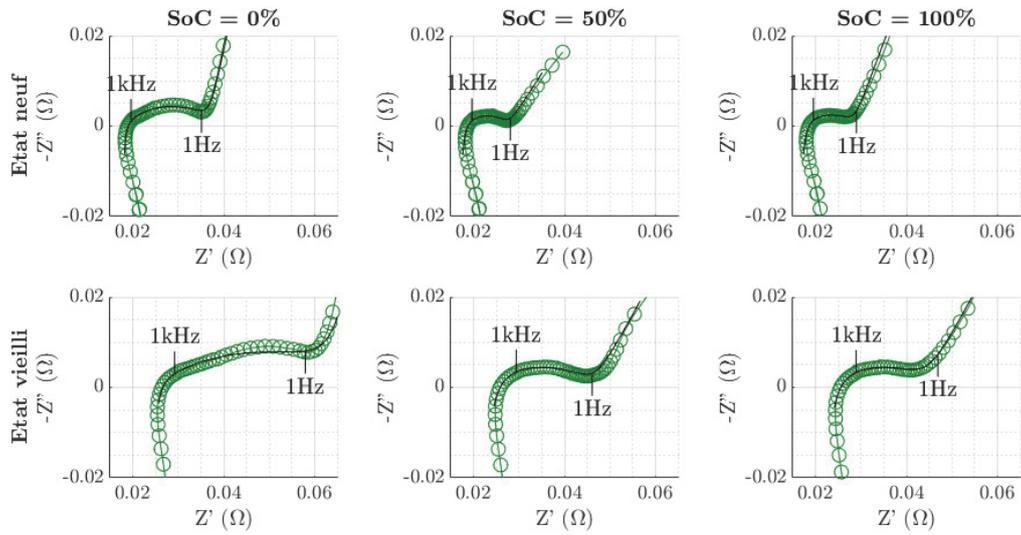
Cellule 6b



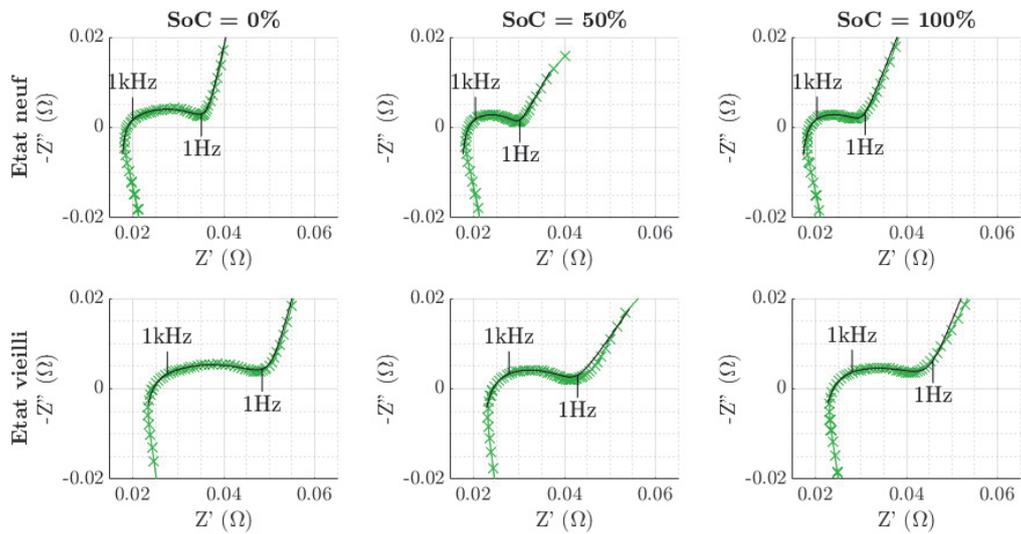
Cellule 6c



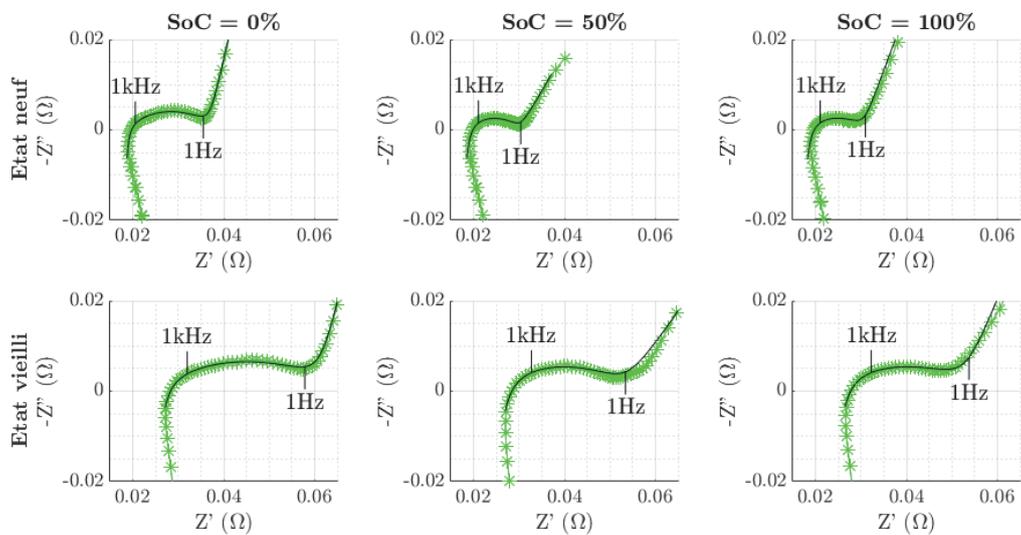
Cellule 7a



Cellule 7b



Cellule 7c



Annexe 2. Résultat de la méthode de diagnostic pour les cellules des groupes 1 à 7

