



HAL
open science

Etude par la spectroscopie d'impédance et le bruit des propriétés électrochimiques de piles Lithium-ion

Hassan Yassine

► **To cite this version:**

Hassan Yassine. Etude par la spectroscopie d'impédance et le bruit des propriétés électrochimiques de piles Lithium-ion. Physique [physics]. Université du Littoral Côte d'Opale, 2023. Français. NNT : 2023DUNK0689 . tel-04573679

HAL Id: tel-04573679

<https://theses.hal.science/tel-04573679>

Submitted on 13 May 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.



Thèse de Doctorat

Mention : Physique
Spécialité : Milieux denses, matériaux et composants

présentée à l'École Doctorale en Sciences Technologie et Santé (ED 585)

de l'Université du Littoral Côte d'Opale

par

Hassan YASSINE

pour obtenir le grade de Docteur de l'Université du Littoral Côte d'Opale

Etude par la spectroscopie d'impédance et le bruit des propriétés électrochimiques de piles Lithium-ion

Soutenance le 22 Décembre 2023, après avis des rapporteurs, devant le jury d'examen :

M. Pierre-Xavier THIVEL, Maître de Conférences HDR, Université de Grenoble	Rapporteur
M. Bruno GUILLET, Professeur, Université de Caen Normandie	Rapporteur
M. Matthieu BECUWE, Professeur, Université Jules Verne Picardie	Examineur
M. Sylvain FRANGER, Professeur, Université Paris-Saclay	Examineur
M. Gérard LEROY, Professeur, Université Littoral Côte d'Opale	Directeur de thèse
M. Jean-Claude CARRU, Professeur Emerite, Université Littoral Côte d'Opale	Co-directeur de thèse
M. Manuel MASCOT, Maître de Conférences, Université Littoral Côte d'Opale	Co-encadrant de thèse



Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein de l'Unité de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires (UDSMM) de l'Université du Littoral Côte d'Opale à Calais.

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Pierre-Xavier Thivel, Maître de conférences-HDR à l'université de Grenoble et Monsieur Bruno Guillet, Professeur à l'Université de Caen Normandie d'avoir accepté de relire ma thèse et d'en être les rapporteurs. Je remercie vivement Monsieur Sylvain Franget, Professeur à l'Université de Paris-Saclay, qui après avoir pris le temps de participer à mon comité de suivi de thèse et à mes travaux de recherche, d'accepter de participer à mon jury de thèse en qualité d'examineur. Je remercie également Monsieur Matthieu Becuwe, Professeur à l'université de Jules Verne Picardie, d'avoir accepté de faire partie du jury en tant qu'examineur.

Je tiens à remercier profondément mon directeur de thèse Monsieur Gérard Leroy, Professeur à l'Université du Littoral Côte d'Opale, Monsieur Manuel Mascot, Maître de conférences, à l'Université du Littoral Côte d'Opale et Monsieur Jean-Claude Carru, Professeur Émérite à l'Université du Littoral Côte d'Opale qui ont co-encadrés mes travaux, pour leurs soutiens, leurs encouragements et les conseils qu'ils ont su m'apporter durant ma thèse, ainsi que pour la confiance qu'ils m'ont accordée et pour les efforts qu'ils ont apportés aux corrections de ce manuscrit. Je voudrais adresser mes remerciements les plus chaleureux à Monsieur Gérard Leroy pour le temps qu'il m'a accordé, son soutien durant les moments difficiles et aussi de m'avoir permis de découvrir le monde de l'enseignement lors de mon doctorat.

J'adresse mes sincères remerciements à l'ancien directeur du laboratoire UDSMM, Monsieur Abdelhak Hadj-Sahraoui, Professeur de m'y avoir m'accueilli chaleureusement et à l'actuel directeur du laboratoire, Abdelylah Daoudi, Professeur pour ses conseils.

Un grand merci à Madame Corinne Ait Said notre secrétaire au Laboratoire UDSMM pour son aide. Je remercie également tous les membres du laboratoire UDSMM : Rédouane Douali, Patrick Ropa, Dharmendra Singh. J'adresse un grand merci à tous les thésards et ex-thésards du laboratoire, pour leur ambiance chaleureuse et dynamique pendant les années passées parmi eux : Soukaina, Parthiban, Sarra, Asmita et Imen. Je remercie également les stagiaires : Nicolas, Djeniba, Sukanya, Simon.

Il est impossible d'oublier Georges Stienne, Williams et le 'Dream Team' avec toutes les réunions et les activités que nous avons réalisés durant les années de thèse.

Un grand MERCI à Rassoul et Hamza pour leur soutien, leur aide et leur conseil durant ce doctorat et durant l'écriture de ce manuscrit, à Choib de m'avoir soutenu et accueilli chaleureusement chez lui. Un grand MERCI, à tous mes amis qui m'ont soutenu et qui m'ont supporté durant ces quatre dernières années de ma vie en France et au Liban.

A mon père, à ma mère, à mes frères et mes belles soeurs, à ma famille « mon tout », ce ne sont pas des remerciements que je leur adresse, mais toute ma reconnaissance pour tout ce qui m'ont apporté et pour leur soutien malgré la distance.

A ma chère femme, Nadine, je tiens à te remercier du plus profond de mon coeur pour tout ce que tu as fait et pour avoir été à mes cotés à chaque étape de ce voyage. Tu as été ma source d'inspiration constante, ma conseillère précieuse et mon soutien dans les moments les plus exigeants dans cette aventure académique.

Je tiens également à adresser mes remerciements à la Région Hauts-de-France et au Pôle Métropolitain de la Côte d'Opale pour le financement de ma thèse.

Résumé

Dans ce travail, on se propose d'étudier des piles boutons commerciales Lithium-ion, notées Li-ion rechargeables, qui constituent les cellules élémentaires d'une batterie Lithium. Les piles Li-ion sont constituées de différents matériaux organiques et inorganiques en multicouche avec notamment 2 électrodes, cathode et anode, entre lesquelles circulent les ions lithium lors des charges et décharges. Ceci entraîne un vieillissement des piles Li-ion qui possèdent donc un nombre maximum de cycles de charge et de décharge ce qui limite leur durée de vie. Les piles Li-ion étudiées, de type CR2032, de capacité 45 mAh, ont un nombre maximal de 400 cycles pour conserver une capacité de 36 mAh. L'objectif de cette thèse est d'étudier le vieillissement de piles boutons Li-ion par deux techniques de caractérisations : la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et le bruit électrochimique (ECN). La méthodologie du vieillissement consiste en deux études bien différenciées à savoir le vieillissement par cyclage et le vieillissement calendaire (= au cours du temps). Pour le vieillissement par cyclage, des cycles successifs de charge et de décharge de différentes durées, de 20 h (C/20) à 20 min (3C), ont été effectués. Ensuite, nous réalisons des mesures d'impédance complexe électrochimique et de bruit électrochimique à large bande de fréquence, du mHz au MHz, ainsi que des mesures de capacité et de tension. Ces mesures permettent de déterminer les capacités différentielles dQ/dV et les tensions différentielles dV/dQ . Avec le vieillissement par cyclage, l'augmentation de la résistance de polarisation et la perte de la capacité sont observées ainsi que l'augmentation du niveau de bruit. Toutes ces mesures nous ont permis d'attribuer le vieillissement par cyclage d'une pile Li-ion à la perte de lithiums cyclables et de matières actives à la cathode.

La deuxième étude de vieillissement concerne le vieillissement calendaire, sans tension appliquée, en effectuant des mesures d'impédance et du bruit électrochimique tous les 60 jours afin de suivre l'évolution de l'impédance, la capacité, la tension et le niveau du bruit. Le vieillissement observé au bout de 21 mois est en partie restauré grâce à un cycle lent de décharge/charge à C/20. Il reste cependant un vieillissement de la pile Li-ion que l'on attribue à des pertes irréversibles de matières actives à la cathode.

Mots clés : Batterie Li-ion; Vieillissement par cyclage; Vieillissement calendaire; Spectroscopie d'impédance électrochimique; Bruit électrochimique; Capacité.

Abstract

In this work, we propose to study commercial Lithium-ion coin cells, known as rechargeable Li-ion cells, which are the elementary cells of a Lithium battery. Li-ion batteries are made up of various organic and inorganic multilayer materials, including 2 electrodes, cathode and anode, between which lithium ions circulate during charging and discharging. As a result, the ageing of Li-ion batteries and having a maximum number of charge/discharge cycles limit their lifespan. The Li-ion batteries studied, type CR2032, with a capacity of 45 mAh, have a maximum number of 400 cycles to maintain a capacity of 36 mAh. The aim of this thesis is to study the ageing of Li-ion button cells using two characterization techniques : electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and electrochemical noise (ECN). The ageing methodology consists of two clearly differentiated studies : cycling ageing and calendar ageing (= ageing over time). For ageing by cycling, successive charge and discharge cycles of different durations, from 20 h (C/20) to 20 min (3C), were carried out. We then carry out complex electrochemical impedance and electrochemical noise measurements over a wide frequency range, from mHz to MHz, as well as capacity and voltage measurements. These measurements enable us to determine differential capacity dQ/dV and differential voltages dV/dQ . With ageing by cycling, an increase in polarization resistance and loss of capacity are observed, as well as an increase in noise level. All these measurements enabled us to attribute the cycling ageing of a Li-ion battery to the loss of cycling lithiums and active materials at the cathode.

The second ageing study involved calendar ageing, without applied voltage, by taking impedance and electrochemical noise measurements every 60 days to monitor the evolution of impedance, capacity, voltage and noise levels. The aging observed after 21 months is partly restored by a slow discharge/charge cycle at C/20. However, the Li-ion battery continues to age, as a result of irreversible loss of active material at the cathode.

Keywords : Li-ion battery ; Cycling ageing ; Calendar ageing ; Electrochemical impedance spectroscopy ; Electrochemical noise ; Capacity.

Table des matières

Remerciements	i
Résumé	iii
Abstract	v
Table des figures	xi
Liste des tableaux	xvii
Liste des Abréviations	xix
Liste des Symboles	xxi
Introduction Générale	1
Bibliographie	5
1 Etude bibliographique sur les batteries Li-ion et les techniques de caractérisation	7
1.1 Généralités sur les batteries Li-ion	8
1.1.1 Principe de fonctionnement	8
1.1.2 Composition des batteries	9
1.1.3 Dynamique du fonctionnement	12
1.1.4 Grandeurs électriques caractéristiques des batteries . .	13
1.1.5 Piles étudiées	16
1.2 Les méthodes de caractérisation électrique	17
1.2.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) . . .	17
1.2.2 Analyse de la capacité différentielle dQ/dV et de la tension différentielle dV/dQ	19
1.2.3 Bruit électrochimique (ECN)	20
1.3 État de l'art sur le vieillissement des batteries	25
1.3.1 Mécanismes de vieillissement dans les batteries $LiCoO_2$	26

1.3.2	Étude du vieillissement par spectroscopie d'impédance électrochimique	29
1.3.3	Étude du vieillissement par analyse de la capacité	30
1.3.4	Étude du vieillissement par bruit électrochimique	32
Bibliographie		35
2	Outils de modélisation électriques	43
2.1	Relations de Kramers-Kronig	45
2.2	Étude d'un circuit avec 1 R//CPE	46
2.2.1	1 R//CPE : étude sans erreur de mesure	47
2.2.2	1 R//CPE : étude avec erreur de mesure	52
2.3	Étude d'un circuit avec 2 R//CPE en série	55
2.3.1	2R//CPE <i>séparés</i> : étude sans erreur de mesure	55
2.3.2	2R//CPE <i>séparés</i> : étude avec des erreurs de mesure	58
2.3.3	2R//CPE <i>proches</i> : étude sans erreur de mesure	60
2.3.4	2R//CPE <i>proches</i> : étude avec des erreurs de mesure	62
2.4	Étude d'un circuit avec 3 R//CPE en série	64
2.4.1	3R//CPE <i>séparés</i> : étude sans erreur de mesure	65
2.4.2	3R//CPE <i>séparés</i> : étude avec des erreurs de mesure	67
2.4.3	3R//CPE <i>proches</i> : étude sans erreur de mesure	69
2.4.4	3R//CPE <i>proches</i> : étude avec des erreurs de mesure	72
2.5	Bilan de l'utilisation des 2 logiciels de modélisation	76
2.5.1	Bilan succinct des études précédentes	76
2.5.2	Complémentarité des logiciels ZView et DRTtools	78
2.6	Prétraitement d'un spectre d'impédance complexe	80
2.6.1	Étape préliminaire de prétraitement	81
2.6.2	Déconvolutions du spectre d'impédance prétraité de P18-C2	82
Bibliographie		85
3	Mesures d'impédance complexe et de capacité	87
3.1	Protocole de mesure	87
3.1.1	Dispositif de mesure :	87
3.1.2	Profil de charge et de décharge	88
3.1.3	Reproductibilité : Piles P15, P16, P17	89
3.1.4	Influence de l'état de charge (SoC) : Pile P33	90
3.1.5	Évolution en fonction du temps de mesure	91

3.2	Effet de la température de mesure : Pile P17	92
3.2.1	Nyquist et Arrhenius	92
3.2.2	Modélisation	93
3.3	Influence du C-rate : Pile P34	97
3.3.1	Résistances ohmique R_0 et de polarisation R_p	97
3.3.2	Capacité différentielle : dQ/dV	99
3.3.3	Tension différentielle : dV/dQ	102
3.3.4	Évolution de la résistance de polarisation en fonction du temps	103
3.3.5	Tension en circuit ouvert : OCV	104
	Bibliographie	107
4	Vieillissements calendaire et par cyclage	109
4.1	Vieillissement par cyclage : Pile P18	109
4.1.1	Étude de 200 cycles à $C/2$	109
4.1.2	Corrélations	113
4.1.3	Modélisation	115
4.1.4	Pertes électriques R_T , LLI et LAM	120
4.2	Vieillissement calendaire : Piles P24 et P29	124
4.2.1	Résistance de polarisation	124
4.2.2	Modélisation	127
4.2.3	Capacité et OCV	130
	Bibliographie	135
5	Caractérisation par le bruit électrochimique (ECN)	139
5.1	Généralités sur la mesure du bruit électrochimique	139
5.1.1	Schéma équivalent d'une pile	139
5.1.2	Banc de mesure de bruit, généralités	140
5.2	Recherche de la meilleure configuration de mesure du bruit électrochimique	143
5.2.1	Chaîne de mesure indirecte	143
5.2.2	Chaîne de mesure directe avec un dispositif de polari- sation	146
5.2.3	Chaîne de mesure directe sans dispositif de polarisation	147
5.3	Évolution au cours du temps du bruit d'une pile, étude préli- minaire	151
5.4	Effet du C-rate sur le bruit d'une pile	153

5.4.1	Résultats en charge	153
5.4.2	Résultats en décharge	154
5.5	Influence de l'état de charge (SoC) d'une pile	156
5.6	Vieillessement calendaire	159
5.7	Vieillessement par cyclage	160
5.7.1	Cyclage lent	160
5.7.2	Cyclage rapide	161
5.8	Vieillessement post-mortem	164
5.8.1	Pile P28 court-circuitée 6h	164
5.8.2	Piles P26 et P20 court-circuitées respectivement 12h et 24h	165
5.8.3	Pile P36 court-circuitée 9 jours	166
5.9	Synthèse sur les mesures de bruit électrochimique	168
	Bibliographie	171
	Conclusion générale	173
	A Tableau récapitulatif des piles étudiées	177
	B Efficacité coulombienne	178
	C Détermination du temps de relaxation τ_c d'un circuit R//CPE¹	180
	D Production scientifique	182

1. Communication privée de Jean-Claude CARRU

Table des figures

1	Évolution des ventes mondiales de véhicules électriques. . . .	2
1.1	Schéma d'une batterie Li-ion.	9
1.2	Électrode positive d'une batterie Li-ion et tous ses constituants.	10
1.3	Schéma équivalent en circuit ouvert d'une pile en continu. . .	14
1.4	DRX sur la pile P21 court-circuitée pour 24 heures	16
1.5	Pile bouton P21 après démontage	17
1.6	Exemple d'un diagramme de Nyquist obtenu par spectroscopie d'impédance électrochimique sur une batterie Li-ion. . . .	18
1.7	Exemple de dQ/dV pour une batterie LFP.	19
1.8	Mesure de bruit électrochimique sur une batterie	21
1.9	Mesure de bruit sur une batterie plomb-acide Gates 'J'	21
1.10	Décharge d'une batterie ICR 18650 Li-ion	22
1.11	Écart-type des fluctuations de tension de bruit obtenues en fonction du SoC	23
1.12	DSP d'une batterie Li-ion à différentes valeurs d'état de charge (SoC)	24
1.13	Mécanismes de dégradation dans les batteries Li-ion.	26
1.14	Mécanismes de dégradation dans les matériaux de cathodes. .	27
1.15	Les changements au niveau de l'interface anode/électrolyte. .	28
1.16	Diagrammes de Nyquist de la cathode et l'anode	30
1.17	Modèle du circuit équivalent	30
1.18	Perte de capacité à différents C-rate.	31
1.19	Courbes de la capacité différentielle à différents C-rate	32
1.20	DSP évoluant au cours de la relaxation à différentes valeurs du SoC	33
1.21	Comparaison entre ECN et EIS en fonction du nombre de cycles	34
2.1	Pile P18 : incertitudes relatives entre les valeurs mesurées de Z' et de Z'' et les valeurs calculées avec les relations de Kramers-Kronig.	47

2.2	Diagrammes de Nyquist et DFRT d'un R//CPE sans erreur de mesure	48
2.3	Ajustement d'un R//CPE sans bruit	49
2.4	DFRT de RCPE à différents λ	50
2.5	Z' et $-Z''$ de R//CPE avec bruit ajouté	52
2.7	Z' et $-Z''$ de RCPE avec bruit ajouté	54
2.19	Points théoriques avec erreurs de mesure ajoutées pour le circuit « 3R//CPE proches » pour $-Z''$ de 0.01 Hz à 1 MHz limités de 0.2 Hz à 79 kHz.	73
2.20	Diagramme de Nyquist du circuit « 3//RCPE proches » avec erreurs de mesure de 0.2 Hz à 79 kHz, l'ajustement ZView en ligne continue et les 3 arcs de cercle des R//CPE résultants de la déconvolution.	73
2.21	Diagramme de Nyquist du circuit « 3R//CPE proches » avec erreurs de mesure de 0.01 Hz à 1 MHz, l'ajustement ZView en ligne continue et les 3 arcs de cercle des R//CPE résultants de la déconvolution.	74
2.24	Diagramme de Nyquist de la pile P18-C2 mesuré de 0.01 Hz à 1 MHz noté « complet » et diagramme après prétraitement.	82
2.25	Diagramme de Nyquist de la pile P18-C2 mesuré de 0.01 Hz à 1 MHz, prétraité et lissé avec les 3 arcs de cercle des circuits R//CPE de la déconvolution effectuée avec ZView.	83
2.26	Déconvolutions temporelles du spectre prétraité et lissé de la pile P18-C2 avec DRTtools et à partir de la déconvolution fréquentielle avec ZView.	84
3.1	Dispositif de mesure.	88
3.2	Profil de charge et de décharge d'une pile cyclée à C/2.	89
3.3	Nyquist et R_p de 3 différentes piles	90
3.4	Variation de la résistance de polarisation de P33 en charge et en décharge en fonction du SoC.	91
3.5	Nyquist et résistance basse fréquence au cours du temps de P34	92
3.6	Mesures en température.	93
3.7	Modélisation du diagramme de Nyquist de P17 à +25°C avec 3 circuits R//CPE.	94
3.8	Résistances des diagrammes de Nyquist prétraités de P17 déterminées avec ZView en fonction de la température..	95
3.9	Distribution des temps de relaxation de P17 en fonction de la température déterminés avec DRTtools.	95

3.10	Comparaison entre les valeurs de taux et les résistances en ZView et DRTtools	96
3.11	Diagrammes de Nyquist de P34 en charge et en décharge à 1C à l'ambiante.	98
3.12	Mesure des résistances R_0 et R_p à différents C-rate en charge et en décharge à l'ambiante.	98
3.13	Mesure en fonction du C-rate sur P34 : a) Capacité en charge, b) Capacité en décharge.	99
3.14	Courbes en fonction du C-rate en charge sur P34 : a) Mesure de la capacité en fonction de la tension, b) Calcul de la capacité différentielle dQ/dV	100
3.15	Courbes en fonction du C-rate en décharge sur P34 : a) Mesure de la capacité en fonction de la tension, b) Calcul de la capacité différentielle dQ/dV	100
3.16	Amplitude du pic principal en fonction de la tension : a) En charge, b) En décharge.	101
3.17	Courbes de tension différentielle dV/dQ en fonction de la capacité sur P34 : a) En charge, b) En décharge.	102
3.18	La résistance de polarisation et le temps de mesure en charge à différents instants en fonction du C-rate.	104
3.19	La résistance de polarisation et le temps de mesure en décharge à différents instants en fonction du C-rate.	104
3.20	Mesure de la tension en circuit ouvert (OCV) à différents instants	105
3.21	mesure de la tension stabilisée en circuit ouvert (OCV) après relaxation (2 heures) suite à des charges/décharges à différents C-rate.	105
4.1	Évolution du diagramme de Nyquist de P18 en charge avec le cyclage à C/2 pour les cycles 2 et 194.	110
4.2	La résistance de polarisation et la capacité en charge de P18 après 200 cycles à C/2	110
4.3	a) Capacité et capacité différentielle dQ/dV en fonction de la tension après 1 cycle à C/20, b) Évolution de la capacité différentielle en charge par exemple pour 4 cycles à C/2.	111
4.4	Évolution en charge de l'amplitude du pic principal en fonction du nombre de cycles à C/2.	112
4.5	a) Capacité différentielle dQ/dV en charge en fonction de la capacité, b) Evolution de la tension différentielle dV/dQ en charge en fonction de la capacité	113

4.6	Résistance de polarisation en fonction de la capacité en charge de P18 au cours de 200 cycles à C/2.	114
4.7	Résistance de polarisation en fonction de l'amplitude du pic principal de P18 au cours de 200 cycles à C/2.	115
4.8	Amplitude du pic principal en fonction de la capacité en charge de P18 au cours de 200 cycles à C/2.	115
4.9	Ajustement avec ZView du cycle 2 prétraité de P18 en représentant les 3 arcs de cercle des résistances R_{HF} , R_{MF} et R_{BF} . . .	116
4.10	Comparaison entre le diagramme de Nyquist prétraité et prétraité puis extrapolé du cycle 200 de P18.	117
4.11	Évolution des 4 résistances déterminées avec ZView sur la pile P18 après 200 cycles à C/2.	118
4.12	La distribution de temps de relaxation de P18 après 200 cycles à C/2	120
4.13	Comparaison des valeurs de résistances R_{BF} et R_{MF} avec ZView et des surfaces des pics τ_{BF} et τ_{MF} avec DFRTtools de P18 en charge après 200 cycles à C/2.	120
4.14	Vue d'ensemble des réactions physiques et chimiques à l'origine du vieillissement d'une batterie [xiong2020lithium] . . .	122
4.15	Les pertes électriques dans les piles	123
4.16	Le diagramme de Nyquist et les résistances de polarisation en vieillissement calendaire	125
4.17	Résistance de polarisation de P24 en fonction de \sqrt{jours}	125
4.18	Diagrammes de Nyquist de P24 aux jours 0, 635 avant et après cyclage C/20.	126
4.19	Évolution des résistances de P24 avec le vieillissement calendaire.	129
4.20	Courbes différentielles de capacité et de tension de P29	131
4.21	Pile P29, rapport en pourcent des tensions après et avant vieillissement de 21 mois et aussi après cyclage lent en fonction de la résistance d'entrée d'un circuit électronique alimenté par la pile.134	134
5.1	a) Schéma équivalent d'une pile, b) suivant le modèle de Thévenin.	140
5.2	Schéma général du banc de mesures de bruit.	141
5.3	Relevés expérimentaux de la densité spectrale de puissance $Sv(f)$ des amplificateurs en intercorrélation chargés par un C.O. et un C.C.	142

5.4	Schéma du banc de mesure de bruit : méthode indirecte. Le dispositif de polarisation est constitué de N piles boutons et de M piles Ni-MH 9V	143
5.5	Mesure de bruit indirecte en insérant des piles Ni-Mh 9 V . . .	144
5.6	Mesure de bruit indirecte en insérant des piles boutons et des piles Ni-MH 9 V	145
5.7	Mesure de bruit indirecte sur des piles boutons et N piles Ni-MH 9V	145
5.8	Schéma montrant le principe de mesure indirecte du bruit avec les piles Ni-MH étant une source du courant.	146
5.9	DSP d'une pile à 2 différents instants de mesure (t_1, t_2) avec le même valeur du courant $I = 17$ mA.	147
5.10	Schéma montrant le principe de mesure directe du bruit en intercorrélation.	148
5.11	Relevés expérimentaux de la densité spectrale de puissance $S_v(f)$ d'une pile fraîche après 1 cycle de décharge et charge à C/20. En noir : Bruit mesuré, En bleu : bruit théorique, En rouge : valeur planché de mesure.	149
5.12	Relevés expérimentaux de la densité spectrale de puissance $S_v(f)$ d'une pile après 800 cycles à 2C. En noir : Bruit mesuré, En bleu : bruit théorique, En rouge : valeur planché de mesure	150
5.13	Évolution de la DSP de P22 après 1 cycle à C/2-rate au cours du temps.	151
5.14	Évolution de la DSP de P22 après 50 cycles à 2C-rate au cours du temps.	152
5.15	Mesure de bruit en fonction du C-rate	154
5.16	Évolution du niveau de bruit excédentaire à 10 Hz en fonction du C-rate en charge à différents instants de mesure.	154
5.17	Mesure de bruit à différents instants en décharge	155
5.18	Présentation du temps de pause de P35 en décharge à différents C-rate.	155
5.19	DSP en tension à 10 Hz en fonction du SoC en charge et en décharge après un cycle de décharge/charge à C/2.	157
5.20	DSP en tension à 10 Hz en fonction du SoC en charge après 460 cycles de décharge/charge à C/2.	157
5.21	DSP en tension à 10 Hz en fonction du SoC en décharge après 800 cycles de décharge/charge à C/2.	158

5.22	DSP en tension à 10 Hz en fonction du SoC en décharge après 100 cycles de décharge/charge à 2C.	159
5.23	Niveau de bruit à 10 Hz de P24 et P29 en fonction du nombre de jours.	160
5.24	Niveau de bruit à 10 Hz de P16 et P18 en fonction du nombre de cycles de décharge/charge à C/20.	161
5.25	Mesure de bruit et d'impédance en cyclage rapide	162
5.26	DSP en tension de P15 après 1 cycle (C0), 200 cycles (C200), 600 cycles (C600) et 800 cycles (C800) à 2C.	163
5.27	DSP en tension de P28 fraîche et après 6h de mise en court-circuit.	164
5.28	Mesure de bruit sur des piles court-circuitées	165
5.29	Évolution du niveau de bruit $S_{\text{thermique}}$ théorique de P36 après 9 jours de CC.	166
5.30	Mesure de bruit indirecte sur P36 après 9 jours de CC	167
5.31	Diagramme de Nyquist de P36 après 9 jours de CC avant et après les mesures de bruit à des courants supérieurs à 36 mA.	167
B.1	Efficacité coulombienne de la pile P18 après 200 cycles à C/2	178
C.1	Présentation d'un circuit R//CPE	180
C.2	$-Z''$ en fonction de la fréquence d'un circuit R//CPE (paragraphe 2.2.1)	181

Liste des tableaux

1.1	Principaux matériaux actifs de l'électrode positive.	10
2.1	Nombre de valeurs d'incertitudes les plus petites avec les 2 logiciels par rapport aux valeurs théoriques des 4 paramètres des 11 R//CPE.	78
4.1	Valeurs des paramètres du modèle pour les 9 diagrammes ajustés de P18 avec $R_T = R_0 + R_{BF} + R_{MF} + R_{HF}$	118
4.2	Résistances de polarisation des piles P24 et P29 au 1 ^{er} jour, au dernier jour de vieillissement calendaire et après cyclage C/20.	127
4.3	Valeurs des paramètres R et Q des déconvolutions des diagrammes de Nyquist du vieillissement calendaire de P24 pendant 635 jours.	128
4.4	Résistances R_{BF} , R_{MF} , R_{HF} , R_p des piles P24 et P29 au 1 ^{er} et au dernier jour de vieillissement calendaire puis après cyclage C/20.	129
4.5	Capacités des piles P24 et P29 au 1 ^{er} et au dernier jour de vieillissement calendaire puis après cyclage C/20.	130
4.6	OCV des piles P24 et P29 au 1 ^{er} et au dernier jour de vieillissement calendaire puis après cyclage C/20.	132
5.1	Valeurs de la pente γ à différents C-rate en décharge.	156
5.2	Valeurs de la pente γ du bruit excédentaire en fonction du SoC après 100 cycles de décharge/charge à 2C.	159
5.3	Valeurs de la pente γ en fonction du nombre de cycles à 2C pour P15 et P32.	163
A.1	Tableau récapitulatif des piles	177

Liste des Abréviations

AEB	Alliance Européenne pour les B atteries
CE	Coulombic Efficiency, Efficacité Coulombique
CEI	Cathode Electrolyte Interphase, Interface Cathode Electrolyte
CL	Conductivity Loss, Perte de conductivité
C-rate	Cycling Rate, Taux de C
DFRT	Distribution Function of R elaxation T imes, Fonction de Distribution des Temps de Relaxation
DRX	Diffraction des R ayons X
DSP	Densité Spectrale de P uissance
DVA	Differential Voltage Analysis, Tension Différentielle
ECN	ElectroChemical Noise, Bruit Electrochimique
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy, Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
EV	Electric Vehicle, Véhicule Electrique
HEV	Hybrid Electric Vehicle, Véhicule Electrique Hybride
ICA	Incremental Capacity Analysis, Capacité Différentielle
K-K	Kramers Kronig
LAM	Loss of Active Material, Perte des Matériaux Actives
Li-ion	Lithium I on
LLI	Loss of Lithium Inventory, Perte de Lithium Cyclable
OCV	Open Circuit Voltage, Tension en Circuit Ouvert
PHEV	Plug-in Hybrid Electric Vehicle, Véhicules Hybrides Rechargeable
SEI	Solid Electrolyte Interphase
SoC	State of Charge

Liste des Symboles

σ_i	Conductivité ionique
σ_e	Conductivité électrique
$Z(\omega)$	Impédance complexe du système
\mathcal{F}	Transformée de Fourier
k_B	Constante de Boltzmann
T	Température
$Re(Z)$	Partie réelle de l'impédance
α	Constante indépendante de fréquence
f_c	Fréquence de coupure
Z_{CPE}	Impédance d'un élément à phase constante
Z_R	Impédance d'une résistance
τ	temps
σ	Facteur du bruit de mesure
λ	Facteur de régularisation
R_p	Résistance de polarisation
R_0	Résistance ohmique
Z'	Partie réelle de l'impédance
$-Z''$	Partie imaginaire de l'impédance
χ^2	Paramètre d'ajustement
R_{HF}	Résistance haute fréquence
R_{MF}	Résistance moyenne fréquence
R_{BF}	Résistance basse fréquence
CPE_{HF}	Élément à phase constante haute fréquence
CPE_{MF}	Élément à phase constante moyenne fréquence
CPE_{BF}	Élément à phase constante basse fréquence
CPE_{TBF}	Élément à phase constante très basse fréquence
L	Inductance d'une bobine
τ_{HF}	Constante de temps haute fréquence
τ_{MF}	Constante de temps moyenne fréquence
τ_{BF}	Constante de temps basse fréquence
T_i	Tension initiale
T_{m1}	Tension minimale
T_{M2}	Tension maximale
T_e	Temps d'évolution
E_A	Énergie d'activation
$A(dQ/dV)$	Amplitude du pic principal de dQ/dV
R_T	Résistance totale
Q_{HF}	Constante indépendante de haute fréquence
Q_{MF}	Constante indépendante de moyenne fréquence

Q_{BF}	Constante indépendante de basse fréquence
t	Temps
R_e	Résistance d'entrée
γ	Constante de bruit
S_e	Spectre en tension
R_{DST}	Résistance de dispositif sous test
T_R	Temps de retour au planché de bruit
C_0	Premier cycle à C/20

Introduction Générale

La croissance rapide sur la demande d'énergie entraîne une forte augmentation de la demande de ressources énergétiques plus efficaces et renouvelables. Aujourd'hui, nous dépendons des combustibles fossiles pour la plupart de nos besoins énergétiques. La combustion des combustibles fossiles entraîne l'émission de gaz à effet de serre dans l'atmosphère. Le réchauffement de la planète est une conséquence directe de l'accumulation des gaz à effet de serre. Les moteurs à combustion interne sont une source majeure d'émissions de CO_2 . Les sources d'énergie alternatives pour les applications d'automobiles constituent donc l'un des principaux axes de recherche dans le monde. Les sources renouvelables telles que l'énergie solaire et l'énergie éolienne sont des sources d'énergie "vertes", mais ce sont des sources intermittentes. Pour une utilisation continue, il est nécessaire de stocker l'énergie. Les batteries sont des dispositifs de stockage électrochimiques qui permettent de stocker l'énergie sous la forme d'une différence de potentiel chimique et de l'utiliser à tout moment et en tout lieu.

Avec un grand nombre d'applications dans le domaine de l'électronique portable, comme les téléphones mobiles, les ordinateurs portables ainsi que des applications dans le domaine de l'automobile, les batteries lithium-ion ont gagné beaucoup d'intérêt de la part des chercheurs du monde entier. Les véhicules électriques hybrides (HEV), les véhicules hybrides rechargeables (PHEV) et les véhicules purement électriques (EV) ont été le centre des recherches de la plupart des entreprises automobiles. Le lancement du "véhicule électrique à autonomie étendue - Chevy Volt" de General Motors a eu un effet énorme sur la recherche dans ce domaine, puisque la Chevy Volt est entièrement alimentée par une batterie lithium-ion. Pour les applications automobiles, les batteries lithium-ion sont limitées par leur densité énergétique volumétrique ainsi que par leur durée de vie.

Aujourd'hui, les batteries Li-ion sont considérées comme l'un des moyens le plus efficace pour stocker l'énergie électrique. Dans les prochaines années, elles seront essentiellement utilisées dans le domaine du transport comme

dans les véhicules électriques. Selon certaines sources, le potentiel du marché européen pourrait s'élever jusqu'à 250 000 000 000 euros chaque année à partir de 2025 [1]. La commission européenne vise à investir et à innover dans la création d'une base industrielle de batteries compétitives à l'échelle mondiale. Pour cela, l'alliance européenne pour les batteries (AEB) a été créée afin d'encourager l'innovation et la capacité de fabrication des batteries en Europe. La figure 1 montre l'existence dans le monde de plus de 4 millions de véhicules électriques en circulation et ce nombre devrait être entre 50 et 200 millions en 2028 et atteindre les 900 millions en 2040 [2].

Au niveau régional, les Hauts-de-France encouragent l'implantation des

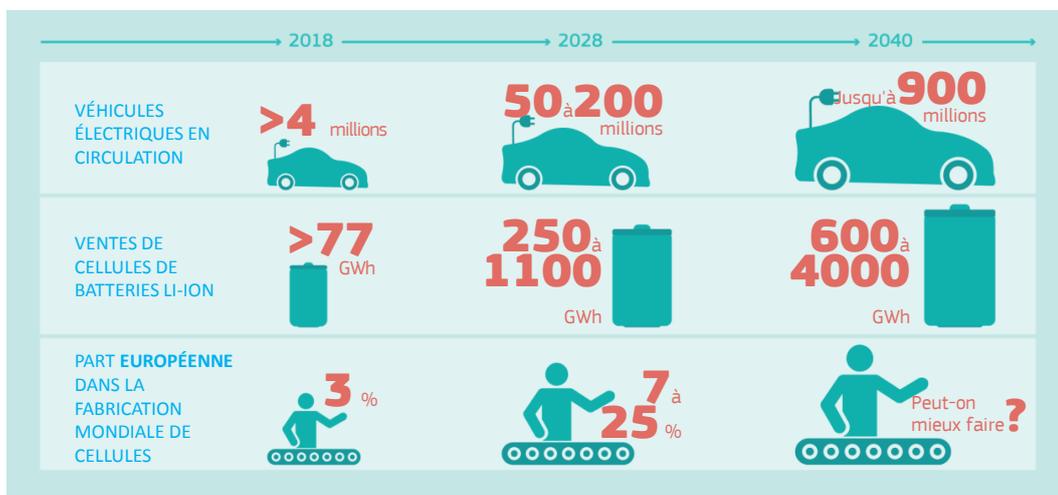


FIGURE 1 – Évolution des ventes mondiales de véhicules électriques et de cellules de batteries lithium-ion à horizon 2040 [2].

4 usines de batteries pour être une « vallée de la batterie électrique ». Les futurs fournisseurs qui s'installeront dans la région seront ACC à Douvrin en 2023, Envision à Douai (2024), Verkor (2025) et ProLogium (2026) à Dunkerque. La production d'ACC est sur le point de démarrer et devrait être effective dès la fin de l'été de 2023 avec un objectif de produire jusqu'à 800000 batteries par an d'ici 2030 [3].

Néanmoins l'évolution des batteries Li-ion, leur coût et la durabilité de cette technologie reste un défi à résoudre tout comme la nécessité d'améliorer les batteries pour les rendre plus respectueuses de l'environnement. Cependant, il est possible dès maintenant d'optimiser les procédés de fabrication des batteries Li-ion pour améliorer leur performance et réduire leur coût. L'amélioration des performances des batteries nécessite le développement de nouveaux matériaux ainsi que la compréhension et le traitement des mécanismes de dégradation qui entraînent le vieillissement lors des cycles de

charge et de décharge et avec le temps. En effet, la compréhension des mécanismes du vieillissement dans les batteries nécessitent le développement des nouvelles méthodes pour évaluer et caractériser leur vieillissement.

L'objectif de ce travail de thèse est de caractériser le vieillissement de piles bouton lithium-ion commerciales en utilisant deux méthodes électriques non destructive à savoir la spectroscopie d'impédance électrochimique et le bruit électrochimique.

Le manuscrit est divisé en cinq chapitres. Le chapitre 1 concerne l'étude bibliographique sur les batteries en générale et les batteries Li-ion. Les techniques de mesure électriques permettant de caractériser le vieillissement des batteries sont ensuite discutées. Une attention particulière est portée sur la mesure par spectroscopie d'impédance et la mesure du bruit électrochimique car, dans ce travail, ces deux techniques sont utilisées pour caractériser le vieillissement des piles boutons Li-ion commerciales.

Le chapitre 2 introduit les deux outils de modélisation des diagrammes de Nyquist utilisés dans les chapitres 3 et 4. Dans ce chapitre, nous présentons des circuits synthétiques qui comportent des résistance R en parallèle avec des éléments de phase constantes CPE ($1R//CPE$, $2R//CPE$ et $3R//CPE$) avec et sans erreurs de mesure. Ces modélisations montrent l'intérêt de la déconvolution temporelle et fréquentielle avec 2 logiciels différents : ZView et DRTtools. Enfin nous montrons les résultats de la modélisation des piles bouton commerciales.

Au chapitre 3, la technique de caractérisation électrochimique est utilisée dans le but de révéler les processus électrochimiques présents dans une pile bouton Li-ion commerciale. Nous proposons une interprétation globale des différents phénomènes électrochimiques lors du cyclage. Pour cela, nous avons effectué des cycles de charge et de décharge sur des piles commerciales à différents taux de cyclage (C-rate) et différents états de charge (SoC).

Le chapitre 4 introduit le vieillissement calendaire et par cyclage des piles commerciales. A partir de la mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique, nous déterminons les valeurs d'impédance. En plus, nous mesurons la capacité pour la détermination de la capacité différentielle dQ/dV et

de la tension différentielle dV/dQ . Un modèle de circuit électrique est développé pour identifier les éléments qui se dégradent lors des tests de vieillissement par cyclage et calendaire et pour quantifier le pourcentage de dégradation.

Le chapitre 5 concerne les résultats de mesure de bruit électrochimique. Le travail consiste d'abord à rechercher la configuration de mesure de bruit la plus adaptée à la caractérisation des piles boutons. L'effet du C-rate et l'influence du SoC en charge et en décharge sur le bruit est d'abord présentée puis une étude du vieillissement calendaire et par cyclage est abordée. Nous terminons ce chapitre par des mesures de bruit post-mortem des piles.

Bibliographie

- [1] Ioannis TSIROPOULOS, Dalius TARVYDAS, Natalia LEBEDEVA et al. *Lithium batteries for mobility and stationary storage applications*. 2018.
- [2] *Fabrication des batteries : un enjeu majeur pour la mobilité électrique*. URL : <https://www.energystream-wavestone.com/2021/01/fabrication-des-batteries-un-enjeu-majeur-pour-la-mobilite-electrique-au-coeur-de-toutes-les-attentions/>.
- [3] Florian BRASSART. *La première giga-usine de batteries électriques automobiles ouvre à Douvrin*. 2023. URL : https://actu.fr/hauts-de-france/douvrin_62276/la-premiere-giga-usine-de-batteries-electriques-automobiles-ouvre-a-douvrin_59664018.html.

Chapitre 1

Etude bibliographique sur les batteries Li-ion et les techniques de caractérisation

Introduction

La demande mondiale d'électricité croît et devrait augmenter de 50 % entre 2015 et 2040 [1]. En parallèle, la lutte contre le changement climatique causé par l'homme est désormais important. En conséquence, la recherche des sources d'énergie propres et renouvelables est devenu primordiale. Cependant pour que l'énergie solaire et l'énergie éolienne atteignent leur plein potentiel, il est nécessaire de stocker ces énergies. Dans le cadre des technologies de stockage de l'énergie, les batteries sont susceptibles de jouer un rôle essentiel.

Malgré les avantages des batteries Li-ion, la caractérisation de leur vieillissement reste un défi majeur. La recherche dans le domaine du vieillissement des batteries Li-ion est en évolution constante. Les caractéristiques électrochimiques, thermiques et mécaniques de ces batteries peuvent varier en fonction de facteurs tels que la conception, la fabrication et les conditions d'utilisation.

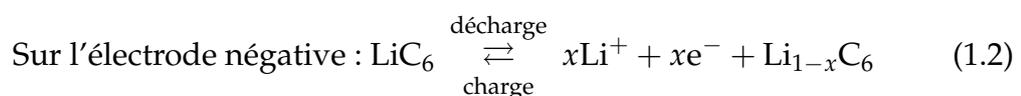
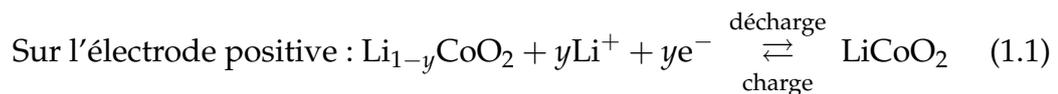
Ce premier chapitre présente le fonctionnement global des batteries Li-ion, les différentes technologies de batterie et les différents types de batteries lithium. Une revue des mécanismes de vieillissement est ensuite présentée, avant de terminer par une synthèse de différentes méthodes de caractérisation existantes et plus particulièrement la spectroscopie d'impédance électrochimique et la mesure du bruit électrochimique.

1.1 Généralités sur les batteries Li-ion

1.1.1 Principe de fonctionnement

La batterie lithium-ion (Li-ion) est une cellule électrochimique qui stocke l'énergie électrique. Son principe de fonctionnement repose sur des réactions électrochimiques d'oxydoréduction entre les matériaux actifs qui se trouvent sur deux éléments nommés : électrode positive et électrode négative qui réagissent entre elles pour fournir l'énergie électrique. Ces électrodes présentent une différence de potentiel qui est fonction de la nature chimique des deux matériaux d'électrode. Les deux électrodes baignent dans un électrolyte dont la conductivité ionique est élevée pour faciliter le déplacement des ions. Chaque électrode contient un support servant à collecter le courant. Dans la plupart des batteries, les collecteurs du courant sont constitués d'aluminium (Al) pour l'électrode positive et de cuivre (Cu) pour l'électrode négative. Entre ces deux électrodes, un séparateur est disposé afin d'éviter un court-circuit interne.

La figure 1.1 montre le schéma une pile LCO Lithium-ion avec une anode en graphite et une cathode en $LiCoO_2$. Elle illustre de manière schématique une cellule Li-ion et ses principaux constituants et permet de comprendre son principe de fonctionnement. Lors de la charge, les ions Li^+ se déplacent de l'électrode positive vers l'électrode négative ; c'est à dire de la cathode vers l'anode respectivement. Ce déplacement des ions libère des électrons pour assurer la neutralité électrique de la cathode : ces électrons seront capturés par le collecteur de cuivre après avoir circulé dans le circuit externe. Le cation Li^+ migre dans l'électrolyte, traverse le séparateur et atteint la surface de l'anode (Li_xC_6) où il diffuse pour s'insérer sur un site actif vacant dans la structure hôte. Il se recombine ensuite avec un électron qui a traversé le circuit externe et le collecteur en cuivre. La réaction d'oxydoréduction correspondante est la suivante :



Lors de la décharge, les phénomènes inverses se déroulent, étant donné que

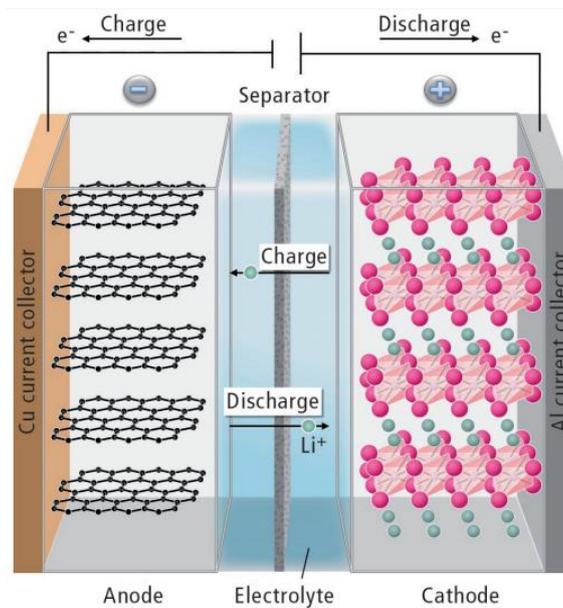


FIGURE 1.1 – Schéma d'une batterie Li-ion [2].

les réactions d'oxydoréduction sont réversibles ; il suffit dans ce cas d'inverser le sens de circulation des ions, et celui des électrons.

1.1.2 Composition des batteries

A) L'électrode positive : Cathode

La figure 1.2 montre une électrode positive qui est constituée de matériaux de différentes compositions chimiques tels que : la nature, la forme cristalline et la taille constituant un élément poreux afin de pénétrer dans l'électrolyte. Les insertions et les désinsertions des ions Li^+ durant la charge et la décharge respectivement se situent dans les particules du matériau actif. L'additif conducteur électronique sert à relier le matériau actif au collecteur du courant, il est généralement constitué de noir de carbone. Le liant polymérique sert à assurer la tenue mécanique de l'électrode en se déposant autour des particules. Les matériaux actifs les plus utilisés pour l'électrode positive dans les batteries Li-ion sont présentés dans le tableau 1.1.

D'après la littérature, le sulfure de titane TiS_2 était le premier matériau d'électrode positive pour les batteries lithium ion solide, proposé par M.S. Whittingham [5] dans les années 70. Cette technologie a été abandonnée car elle a montré des problèmes liés à la sécurité et à l'instabilité des batteries. Les premières batteries lithium-ion commercialisées par Sony en 1991 étaient

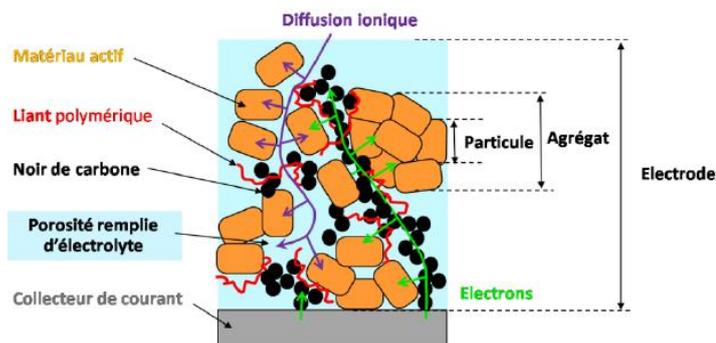


FIGURE 1.2 – Électrode positive d'une batterie Li-ion et tous ses constituants [3].

TABLE 1.1 – Matériaux actifs de l'électrode positive [4].

Matériau actif	Structure cristalline	Capacité spécifique (mAh/g)	Potentiel moyen vs Li (V)	Énergie spécifique (Wh/kg)
LiCoO_2 (LCO)	Lamellaire	145	3.9	551
$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA)	Lamellaire	200	3.7	740
$\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ (NMC)	Lamellaire	170	3.7	629
LiMn_2O_4 (LMO)	Spinelle	120	4.1	492
LiFePO_4 (LFP)	Olivine	165	3.4	561

constituées d'une cathode en LCO [6]. Par contre, le prix, la toxicité et la durée de vie relativement courte du cobalt sont devenus un problème dans ces dernières années [4]. Dans ce contexte, plusieurs oxydes de métaux de transition ont été étudiés pour substituer le LiCoO_2 , tels que la phase de type spinelle LiMn_2O_4 (LMO) et les oxydes de lamellaires LiNiO_2 . La substitution du cobalt par le nickel pour former LiNiO_2 permet d'augmenter la capacité massique de 60 mAh/g mais la synthèse de ce matériau reste un défi.

Un autre volet sur la recherche de nouveaux matériaux synthétisés par voie douce a abouti à un matériau très prometteur le LiFePO_4 (LFP) qui a été optimisé au cours des années 2000 et actuellement présente une capacité de 165 mAh/g et une bonne tenue en cyclage [7]. Aujourd'hui, les cathodes en NMC sont utilisés dans le marché avec des teneurs en cobalt encore plus faible que les cathodes en NCA et avec une capacité spécifique qui atteint 210 mAh/g [8].

B) L'électrode négative :

Dans les années 70, le $LiAl$ a été longtemps étudiés comme électrode négative mais l'aluminium a été rapidement remplacé par des métaux plus performants en terme de capacité de cyclage [9]. Parmi ces matériaux, on peut citer le silicium qui permet d'atteindre la capacité spécifique la plus élevée, soit 4200 mAh/g correspondant à la formation de l'alliage $Li_{4,4}Si$. Actuellement, les recherches sur les matériaux d'électrodes négatives se développent selon deux branches la première correspond à l'étude des matériaux à base de carbone (principalement du graphite) et le deuxième correspond à chercher d'autres alternatives pour le carbone. Dans cette optique certains métaux (Al, Sn, Si, Sb, etc...) sont étudiés en tant matériaux anodiques pour les batteries de Li-ion. Ces métaux forment réversiblement des alliages avec le lithium et ils ont une capacité théorique bien plus élevée que celle du graphite [10, 11]. Le graphite a un potentiel de décharge qui se situe autour de 90 mV vis-à-vis du lithium et une capacité théorique de 372 mAh/g [12].

C) L'électrolyte :

L'électrolyte est un élément fondamental au bon fonctionnement et aux performances de la batterie. Il assure la conductivité ionique et le transport des ions Li^+ tout en assurant l'isolation électronique d'une électrode à l'autre. L'électrolyte conditionne le choix des électrodes, le potentiel de la cellule, le mode opératoire de la charge/décharge ainsi qu'il définit les températures d'utilisation. Le choix d'un électrolyte adéquat s'avère complexe car il doit répondre à des nombreux critères [13, 14] :

- Conductivité ionique élevée ($\sigma_i > 10^{-4}$ S/cm) qui facilite le déplacement des ions Li^+ dans l'électrolyte en minimisant la chute de la résistance interne (chute ohmique). La conductivité ionique est en lien avec le nombre des ions Li^+ traversant l'électrolyte. Dans le cas idéal, ce nombre est égal à 1, c'est à dire, le lithium seul se déplace dans l'électrolyte. Dans la plupart des batteries lithium commerciales, la valeur de la conductivité ionique vaut 2×10^{-2} S/cm à température ambiante. Quand la conductivité ionique est élevée, la batterie sera capable de fournir rapidement de l'énergie.
- Faible conductivité électronique ($\sigma_e < 10^{-10}$ S/cm) qui permet d'isoler les deux électrodes et de limiter aussi le phénomène d'autodécharge.

- Stabilité électrochimique qui supporte les potentiels d'oxydation de l'électrode positive et les potentiels de réduction de l'électrode négative. L'électrolyte doit avoir un potentiel électrochimique élevé pour éviter sa dégradation lors des cycles de charge et de décharge. En prenant l'exemple d'une pile $LiCoO_2$ /graphite, l'électrolyte doit rester stable aux potentiels de désinsertion des ions Li^+ dans la cathode LCO qui est au moins 4.2 V. De la même façon qu'à l'anode, l'électrolyte doit également rester invariant aux potentiels d'insertion des ions Li^+ dans l'anode en graphite qui est environ entre 0.2 V et 0.05 V. L'électrolyte doit contenir une fenêtre électrochimique totale supérieure à 4 V.

Il est à noter que lors de la première charge, une couche de passivation appelée SEI (Solid Electrolyte Interphase) commence à se former entre l'électrolyte et l'électrode négative en graphite. Cette couche permet d'isoler électroniquement l'électrolyte de l'électrode négative, évitant ainsi une exposition directe à son potentiel, tout en conservant une certaine perméabilité aux ions Li^+ . Les caractéristiques de la SEI : sa formation, sa composition et sa stabilisation ont été exploitées dans la littérature afin d'améliorer ses propriétés [15].

D) Le séparateur :

Le séparateur est un film solide qui sépare mécaniquement l'électrode négative de l'électrode positive. Par conséquent, les propriétés exigées sont [16, 17] :

- Bonne résistance mécanique pour éviter le contact électrique entre l'électrode positive et l'électrode négative ;
- Faible conductivité électronique ;
- Bonne mouillabilité permettant au séparateur d'absorber l'électrolyte et d'obtenir une bonne conductivité ionique ;
- Neutralité chimique pour ne pas réagir avec les différents composants chimiques dans la pile.

Il est à noter que certains séparateurs sont appelés "Shutdown separator" car ils jouent un rôle actif dans la sécurité de la pile en empêchant les ions de se déplacer à partir d'une certaine température, ce qui stoppe les réactions chimiques en cas d'emballement thermique [18].

1.1.3 Dynamique du fonctionnement

Il est intéressant d'identifier la cinétique des réactions se déroulant dans les batteries. Les phénomènes électriques ayant lieu dans celles-ci sont classés

du plus rapide au plus lent [19]. Cette décomposition sert à construire des modèles mathématiques pour la prédiction de la durée de vie.

- Les effets inductifs sont les phénomènes les plus rapides. Généralement, ces phénomènes sont négligés dans certains modèles électriques car ils dépendent des connexions entre les batteries et les appareils de mesure.
- La chute ohmique est un phénomène électrique de l'ordre de la milliseconde. Ce phénomène est causé par l'augmentation brutale de tension qui résulte d'un front de courant en charge ou en décharge.
- Le transfert de charge qui définit le déplacement des ions lithium entre les électrodes à travers de l'électrolyte et du séparateur. Il s'agit de l'un des phénomènes importants à l'intérieur des batteries.
- La diffusion est un phénomène lent qui peut durer plusieurs heures qui définit l'insertion entre les ions de lithium et la matière active pour former Li_xC_6 à l'anode en charge ou du Li_xCoO_2 à la cathode en décharge.
- Le mécanisme final est l'équilibre thermodynamique qui arrive après une charge ou une décharge des batteries. Après plusieurs heures, la batterie revient à son état stabilisé initial et elle subit une phase de relaxation dont la valeur de la tension ne varie plus.

1.1.4 Grandeurs électriques caractéristiques des batteries

Ce paragraphe présente les différentes grandeurs caractérisant les batteries. Une pile est définie par plusieurs paramètres qui doivent être pris en compte pour l'application envisagée. Les grandeurs principales dépendent des matériaux d'électrode utilisés.

A) Tension en circuit ouvert :

La tension en circuit ouvert (OCV) (Open Circuit Voltage), exprimée en volts [V], est le premier paramètre dimensionnant d'une batterie. L'OCV correspond à la différence de potentiel qui existe entre l'électrode positive et l'électrode négative d'une batterie en circuit ouvert (à vide). Cette tension est appelée force électromotrice (f.é.m). Elle dépend du couple électrochimique utilisé, de la température et de l'état de charge. Lors de la charge et de la décharge, la f.é.m est égale à l'état de charge du couple électrochimique. Lorsqu'une batterie est chargée à 100% et dans le cas d'une batterie neuve, la

tension OCV à l'équilibre thermodynamique atteint la tension nominale indiquée par les fournisseurs. La figure 1.3 présente le modèle le plus simple d'une batterie en circuit ouvert en régime continu. Le schéma est constitué d'une source de tension OCV et d'une résistance série R_{int} représentant les différentes pertes électriques dans la pile.

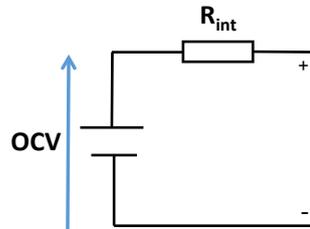


FIGURE 1.3 – Schéma équivalent en circuit ouvert d'une pile en continu [20].

B) Capacité :

Un autre paramètre dimensionnant les batteries est la capacité Q exprimée en *Ampère × heure* [Ah]. Elle désigne la quantité d'électricité stockée et emmagasinée dans la batterie. La capacité est déterminée expérimentalement par l'intégration du courant en Ampère et le temps en seconde. Elle est calculée à partir de l'expression suivante :

$$Q(t) = \frac{1}{3600} \int_0^t i(t) \cdot dt \quad (1.3)$$

Il est à noter qu'il y a une autre façon d'exprimer la capacité dans les batteries. Il s'agit de la capacité massique qui est le rapport entre la capacité d'une batterie et sa masse. Ce paramètre est exprimé en *Ah/kg* et il indique la capacité à stocker une quantité d'électricité dans une quantité de matière limitée. La capacité peut aussi être exprimée en *Ah/l*.

C) Taux de charge :

Le taux de Charge dans les batteries, également connu sous le nom de C-rate (sans unité), est une mesure de la vitesse de charge ou de décharge d'une batterie par rapport à sa capacité nominale. Il est généralement utilisé pour exprimer la capacité de charge ou de décharge d'une batterie en termes relatifs. Le taux de charge est défini comme le rapport entre le courant de

charge ou de décharge d'une batterie et sa capacité nominale. Le C-rate est calculé par la formule suivante :

$$\text{C-rate} = \frac{\text{Courant de charge (ou de décharge)}}{\text{Capacité nominale}} \quad (1.4)$$

Un courant de $n \times C$ est associé à n fois la valeur de la capacité nominale et représente le courant de charge (ou de décharge) qu'il est nécessaire d'appliquer à la batterie pour la charger ou la décharger en $1/n$ heure. Par exemple, si une batterie a une capacité nominale de 1000 mAh et qu'elle est chargée avec un courant de 500 mA, alors le taux de charge serait de 0,5 C (500 mA / 1000 mAh). Si la même batterie était déchargée avec un courant de 1000 mA, alors le taux de décharge serait de 1C (1000 mA / 1000 mAh).

D) État de charge :

L'état de charge d'une batterie, désigné dans la suite du document par l'acronyme SoC pour State of Charge, représente la mesure qui indique le niveau de charge d'une batterie par rapport à sa capacité nominale. Il est généralement exprimé en pourcentage (%), représentant la quantité d'énergie stockée dans la batterie par rapport à sa capacité nominale. Un état de charge à 100% décrit une batterie disposant d'une quantité d'électricité stockée maximale. Par contre, un état de charge de 0% décrit une batterie à « vide ». Par la suite, le SoC à l'instant t est déterminé par la relation suivante :

$$\text{SoC}(t) = \frac{\text{Capacité}(t)}{\text{Capacité nominale}} \times 100 \quad (1.5)$$

E) Résistance interne :

La résistance interne, R_{int} , exprimée en ohm [Ω] est la partie qui désigne les pertes au sein de la batterie. Elle est liée aux couples électrochimiques et aux matériaux qui constituent la batterie. Elle désigne l'ensemble des contributions : résistance des collecteurs, résistance de l'électrolyte, résistance de transfert de charge, résistance de diffusion. Il est à noter que la résistance interne R_{int} et la capacité Q sont deux grandeurs critiques pour qualifier les batteries car la résistance décrit l'image de la puissance maximale et la capacité quantifie l'énergie maximale dans les batteries.

F) Efficacité coulombienne :

L'efficacité coulombienne, Coulombic efficiency, (CE) est une notion qui définit le rapport entre la capacité en décharge et la capacité en charge lors de la charge précédente :

$$CE = \frac{\text{capacité en décharge}}{\text{capacité en charge lors de la charge précédente}} \quad (1.6)$$

La valeur de CE ne doit pas excéder la limite 1. Cette notion permet d'exploiter le fonctionnement lors de la charge et la décharge dans les batteries.

1.1.5 Piles étudiées

Notre étude a été effectuée sur des piles boutons Li-ion rechargeables commerciales. Ces piles sont de type CR2032. Le "C" veut dire que les piles sont de types boutons. Le "R" indique qu'elles sont rechargeables. Le "20" indique son diamètre en mm et le "32" indique son épaisseur qui est de 3.2 mm. La tension nominale est de 3.6 V et la capacité est de 45 mAh. La composition chimique n'était pas donnée pas le constructeur, nous avons effectué des mesures de DRX afin de la déterminer. Pour cela, nous avons court-circuité une

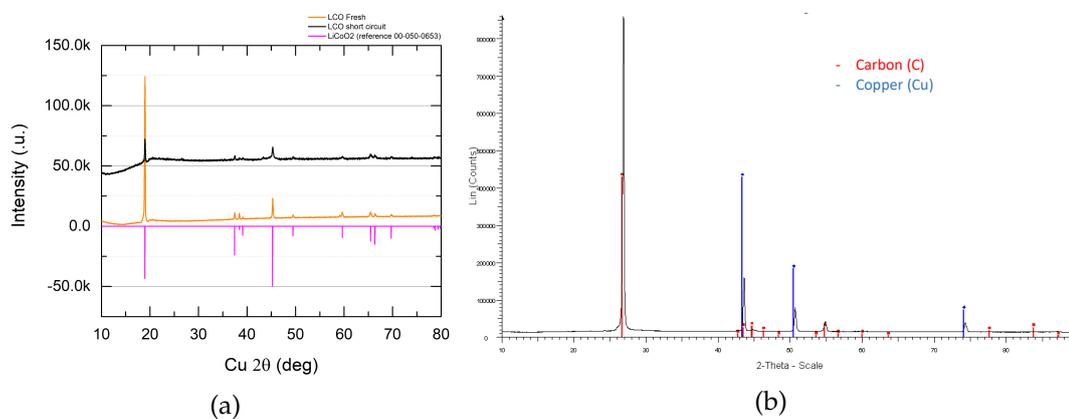


FIGURE 1.4 – DRX sur la pile P21 court-circuitée pour 24 heures : a) Cathode, b) Anode.

pile bouton, notée P21 durant 24 h avant de l'ouvrir et d'effectuer des mesures par diffraction des rayons X (DRX). D'après la figure 1.4a, nous avons déterminé que la cathode est composée d'oxyde de lithium cobalt (LCO) et d'après la figure 1.4b, l'anode est en graphite. La figure 1.5 montre les différents éléments de la pile P21 : les collecteurs de l'anode et de la cathode avec l'empilement, le séparateur, l'électrolyte qui est en gel, le collecteur du

courant en Al, la cathode en LCO, le collecteur du courant en Cu et l'anode en graphite.

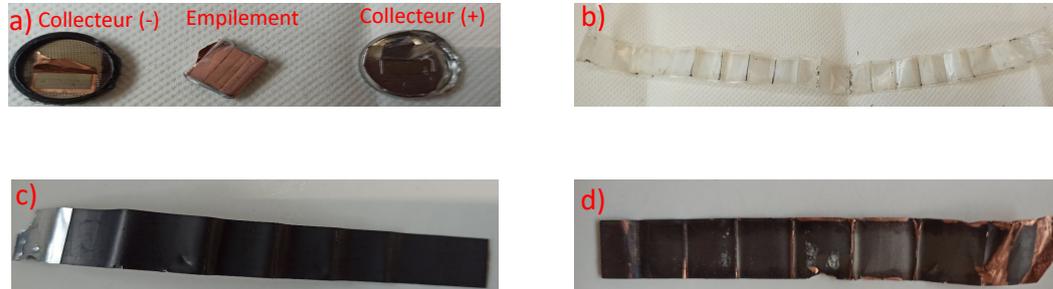


FIGURE 1.5 – Pile bouton P21 après démontage : a) Le boîtier et l'ensemble des éléments la constituant, b) Séparateur, c) Collecteur du courant en Al et la cathode LCO, d) Collecteur du courant en Cu et l'anode en graphite

Une information importante donnée par le constructeur sur les conditions de cyclage de ces piles est le C-rate maximal en charge et en décharge. Le C-rate maximal pour la décharge est C/2 (2 heures de décharge) et pour la charge 1C (1 heure de charge).

1.2 Les méthodes de caractérisation électrique

1.2.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est une technique électrochimique qui consiste à appliquer un signal sinusoïdal de tension ou de courant de fréquence et d'amplitudes connues à un système électrochimique, tandis que l'amplitude et la phase du signal de sortie sont mesurées et analysées [21]. Cette mesure est faite dans une gamme de fréquence comprise entre quelques dizaines de μHz à quelques MHz [22]. L'impédance est calculée pour chaque point de fréquence pour obtenir la valeur de l'impédance en fonction du courant ou de la tension appliqué. L'impédance à une fréquence angulaire donnée, ω , est définie par la loi d'Ohm généralisée [21] :

$$Z(\omega) = \frac{\mathcal{F}[U(t)]}{\mathcal{F}[I(t)]} \quad (1.7)$$

$Z(\omega)$ représente l'impédance complexe du système à la fréquence angulaire $\omega = 2\pi f$, $U(t)$ et $I(t)$ désignent respectivement le signal de tension et le signal de courant dans le domaine temporel et \mathcal{F} correspond à la transformée de Fourier. Cela permet de tracer le diagramme de Nyquist, paramétré en fréquence, en présentant l'opposé de la partie imaginaire en fonction de la partie réelle (cf. figure 1.6) selon l'équation $Z^* = Z' + iZ''$. Cette technique permet d'extraire les propriétés du système électrochimique étudié : la résistance de l'électrolyte R_0 , les propriétés des électrodes comme les résistances de transfert de charge et de diffusion [23]. Elle permet de déconvoluer les différents phénomènes physico-chimique existant dans le système électrochimique comme le transfert de charge et le transfert de masse [24].

Cette technique est utilisée dans des différents domaines liés à l'élec-

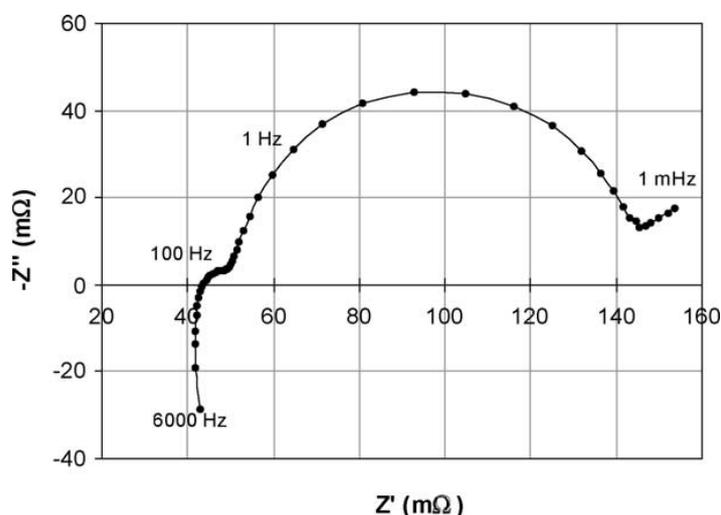


FIGURE 1.6 – Exemple d'un diagramme de Nyquist obtenu par spectroscopie d'impédance électrochimique sur une batterie Li-ion [25].

trochimie tels que les piles à combustibles [26, 27], les batteries [28, 29], les capteurs électrochimiques [30, 31] et les supercondensateurs [32, 33]. Elle est également utilisée dans d'autres domaines comme la biochimie [34, 35], la chimie des matériaux [36], le contrôle de qualité des aliments [37] et la détection du cancer [38].

Cette méthode présente des avantages dans l'analyse des systèmes électrochimiques. Grâce à cette technique non destructive, il est possible d'identifier les mécanismes du vieillissement des matériaux, de surveiller les réactions électrochimiques internes et d'évaluer la performance des systèmes électrochimiques.

1.2.2 Analyse de la capacité différentielle dQ/dV et de la tension différentielle dV/dQ

A) Capacité différentielle dQ/dV :

L'analyse de la capacité différentielle dQ/dV ou "Incremental Capacity

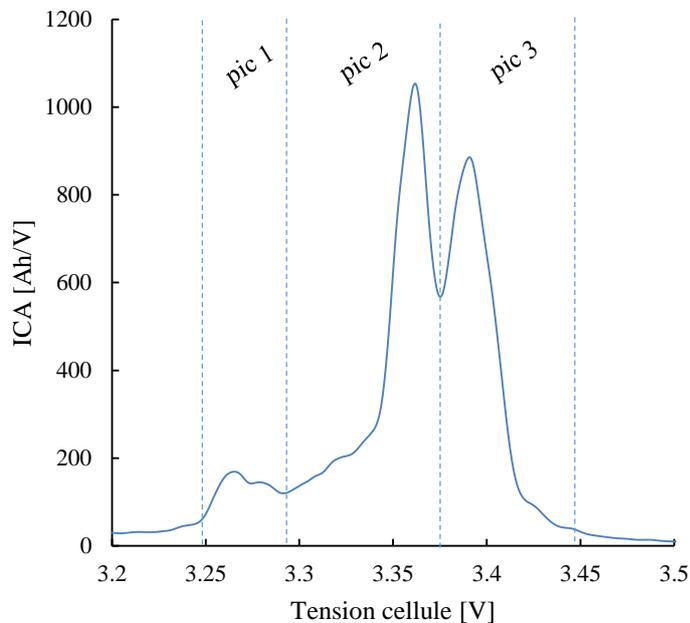


FIGURE 1.7 – Exemple de dQ/dV pour une batterie LFP [39].

Analysis (ICA)", exprimée en Ah/V, est basée sur la donnée d'un cycle de charge ou de décharge effectué à courant constant. On représente la grandeur dQ/dV en fonction de la tension en charge ou de la tension en décharge V . Cette technique permet de distinguer les contributions individuelles des électrodes dans le cas où leurs matériaux actifs sont connus [40]. Elle permet d'afficher et de formuler des observations qualitatives sur l'état individuel des électrodes. Dubarry et al [41] ont présenté une méthode améliorée de dQ/dV pour la caractérisation du vieillissement des batteries Li-ion qui consiste à suivre les changements de capacité de la batterie en fonction du temps en utilisant des mesures de dQ/dV à différents C-rate et en comparant les résultats à des modèles de référence. La figure 1.7 présente une mesure de capacité différentielle sur une batterie avec une cathode en LFP avec les différents pics permettant de distinguer les phénomènes électrochimiques dans les électrodes. Cette technique sera utilisée dans le chapitre 3.

B) Tension différentielle dV/dQ :

L'analyse de la tension différentielle dV/dQ , Differential Voltage Analysis (DVA), [42, 43], exprimée en V/Ah, est une représentation inverse à la capacité différentielle dQ/dV qui permet d'analyser la performance d'une batterie. Elle peut fournir des informations sur l'état de santé d'une batterie. Le dV/dQ est tracé en fonction de la capacité en charge ou de la capacité en décharge Q . Le dV/dQ est souvent utilisé avec d'autres techniques de mesure et d'analyse telles que la mesure de capacité, l'analyse d'impédance électrique et l'analyse thermique pour fournir une évaluation complète des performances de la batterie. Il est également utilisé pour surveiller les performances de la batterie au cours du temps. Cela permet d'identifier les changements des performances de la batterie et de prévoir le besoin d'entretien ou de remplacement de la batterie. Dans le chapitre 3, une partie est dédiée à la description détaillée puis à l'utilisation de cette méthode.

1.2.3 Bruit électrochimique (ECN)

De manière générale, le bruit électrochimique est un signal qui perturbe un système électrochimique. Il se manifeste par des fluctuations de tension ou de courant indésirables. Ces fluctuations ont pour origine des mécanismes physiques fondamentaux caractérisant la cellule sous test. L'étude du bruit électrochimique permet de définir des limites liés aux performances d'une cellule électrochimique [44] et sert à développer un outil de diagnostic pour les technologies de fabrication [45]. Cette technique est bien connue dans la détection des processus de corrosion, en particulier ceux de nature stochastiques. Plusieurs études ont été menées sur la formation et la prévention de la corrosion : corrosion par piqûres [46, 47], corrosion induite par le CO_2 [48], corrosion microbologique [49, 50].

La diversité des applications avec cette technique non-invasive a conduit à une augmentation de la recherche sur ce sujet. Plus récemment, la méthode de bruit électrochimique a été utilisée comme un outil pour examiner l'état de santé et la durée de vie des batteries de différentes compositions chimiques [51, 52]. En 1995, Boggs et al. [53] ont publié un article sur le développement d'une source d'alimentation faible bruit à l'aide de batteries pour les appareils électroniques. Ils ont utilisé la technique de mesure du bruit électrochimique afin d'identifier les batteries présentant le niveau de bruit le plus

faible (figure 1.8). Cette étude a permis de déterminer que la batterie de type Ni-Cd était la moins bruyante.

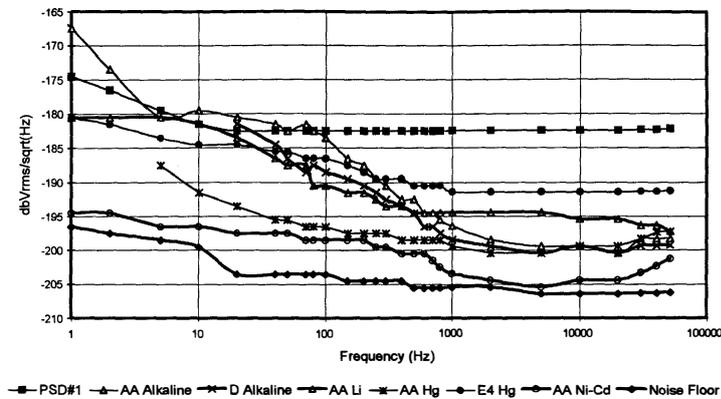


FIGURE 1.8 – Mesure de bruit électrochimique sur une batterie [53].

Les travaux de Roberge et al. sur les batteries plomb-acide ont révélé que les niveaux de bruit des batteries fraîches (neuves) sont presque inexistantes, mais ce niveau de bruit augmente avec le cyclage [52]. La figure 1.9 montre

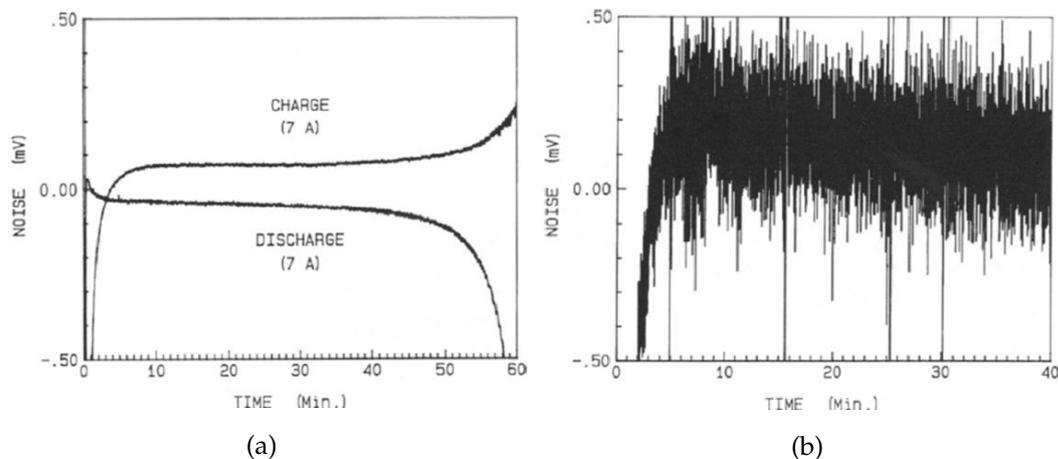


FIGURE 1.9 – a) Diagrammes de bruit d'une batterie plomb-acide Gates fraîche pendant la charge et la décharge à 7 A (à gauche) b) La même batterie plomb-acide Gates bruyante lors d'une charge à 0.5 après un court-circuit pendant 20h (à droite) [52]

la comparaison des données de mesure de bruit obtenues après la charge et la décharge d'une batterie fraîche (à gauche), avec les données de bruit obtenues après une recharge suite à un court-circuit pendant 20 heures (à droite). Comme on peut le voir, alors qu'une batterie fraîche ne présente pas d'augmentation significative du bruit, la batterie rechargée présente de sérieuses

oscillations de tension.

Les différentes sources électrochimiques générant du bruit peuvent être causées par différents phénomènes tels que le transfert de masse [54], l'émission de gaz à l'intérieur de la batterie [55], la corrosion des électrodes [56] et la passivation [57]. Dans la littérature [58], il a été observé que le bruit des systèmes électrochimiques est inversement proportionnel à la surface active de l'électrode et en particulier dans le domaine des basses fréquences. [59].

Le bruit électrochimique peut être observé dans le domaine temporel, le domaine fréquentiel ou le domaine temps-fréquence. Il existe de nombreuses méthodes mathématiques permettant d'extraire des paramètres que l'on peut relier avec les caractéristiques des batteries.

A) Domaine temporel :

L'analyse du bruit électrochimique dans le domaine temporel est une technique bien connue où le niveau de la corrosion est liée à l'amplitude du bruit. En effet, il a été montré que l'augmentation de l'amplitude des fluctuations du bruit peut être liée aux taux de la corrosion [59]. Martemianov et al. [60] ont utilisé la représentation temporelle pour l'analyse de batteries Li-ion commerciales ICR 18650 suite à des cycles de charge et de décharge (voir figure 1.10). En utilisant des polynômes d'ordre élevés pour ajuster la valeur moyenne du signal dans de petites fenêtres temporelles, ils ont déterminé l'écart-type du bruit en fonction de l'état de charge.

La figure 1.11 présente la valeur moyenne du signal ajustée avec des poly-

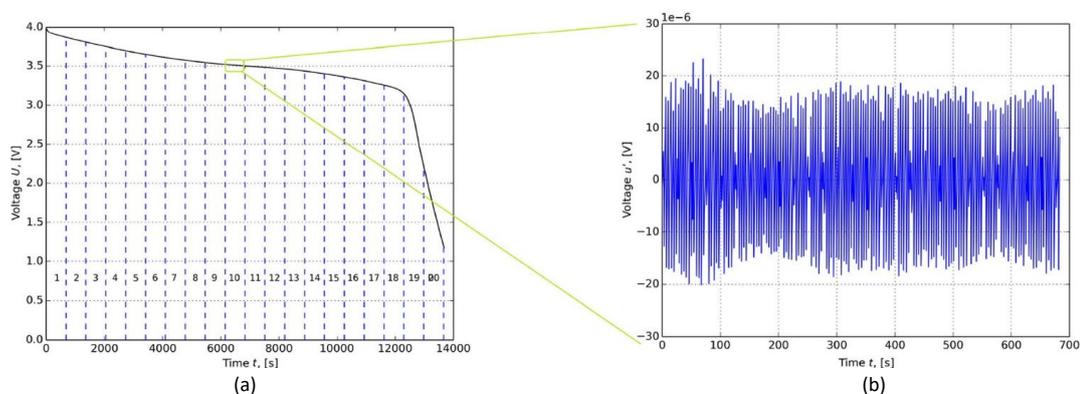


FIGURE 1.10 – Décharge d'une batterie ICR 18650 Li-ion (à gauche), les fluctuations de tensions associés (à droite) [60].

nômes d'ordre supérieur ($n : 5, 7$ et 9) en fonction du SoC. Cette représentation montre que l'écart-type du bruit est plus faible pour un SoC 50%.

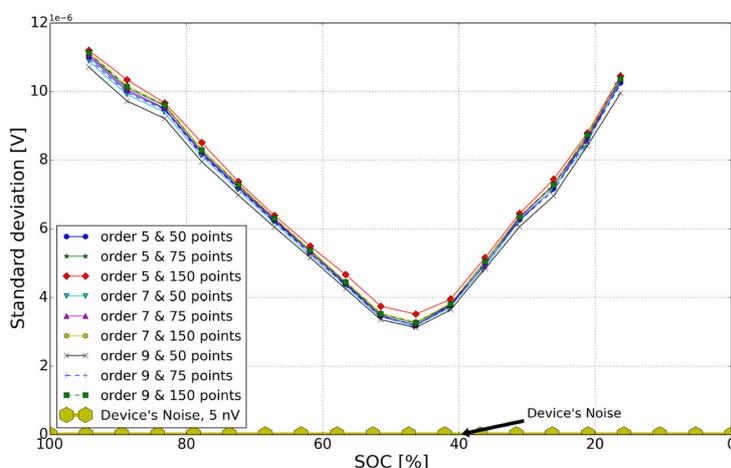


FIGURE 1.11 – Écart-type des fluctuations de tension de bruit en fonction du SoC obtenues en utilisant un polynôme à l'ordre $n=5, 7$ et 9 pour la détermination de la valeur moyenne [60].

B) Domaine fréquentiel :

Le bruit dans le domaine fréquentiel est obtenu en calculant la transformée de Fourier rapide (TFR) de la fonction d'auto-corrélation du signal temporel. Cette représentation, appelée densité spectrale de puissance (DSP) permet de fournir des informations relatives aux réactions électrochimiques et cinétiques en lien avec la formation de la corrosion des matériaux [61, 62]. Astafev et al. [63] ont effectué des mesures du bruit électrochimique en fonction de la fréquence de piles Li-ion. La figure 1.12 présente un exemple de la DSP d'une batterie Li-ion à différentes valeurs du SoC. Cette étude a montré la présence d'un niveau du bruit excédentaire au basse fréquence dont le niveau augmente avec le SoC.

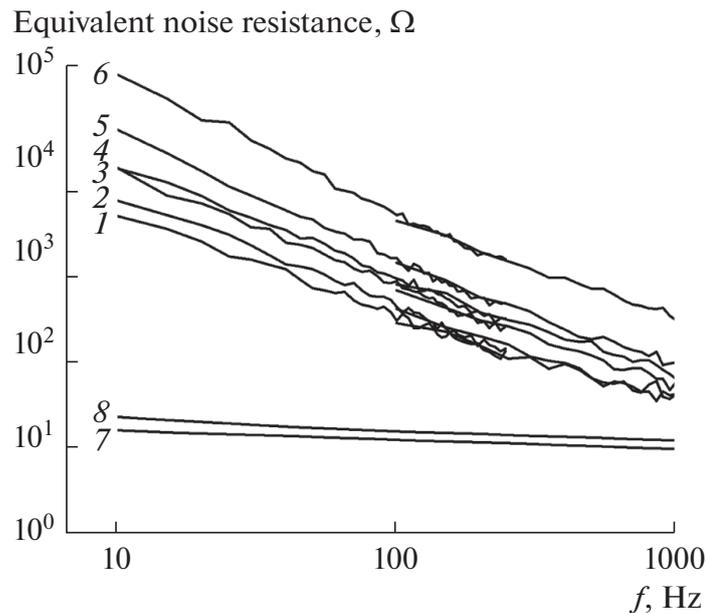


FIGURE 1.12 – DSP d’une batterie Li-ion à différentes valeurs d’état de charge (SoC) : (1) 1%, (2) 61%, (3) 93.6%, (4) 96.9%, (6) 100%, la partie réelle de l’impédance : (7) 0%, (8) 100% [63].

C) Domaine temps-fréquence :

Le bruit électrochimique peut également être analysé dans le domaine temps-fréquence, c’est-à-dire simultanément dans le domaine temporel et le domaine fréquentiel. La technique de la transformée en ondelettes est un exemple particulier d’analyse dans le domaine temps-fréquence [64, 65]. La transformée de Fourier capture l’information globale sur la fréquence, c’est-à-dire une décomposition du signal pour les fréquences qui s’étendent sur l’ensemble du signal. La transformée en ondelettes est une alternative à cette approche en décomposant une fonction en un ou plusieurs ensembles d’ondelettes. Les ondelettes sont des oscillations localisées dans le temps. Les deux principales propriétés des ondelettes sont l’échelle et la localisation. L’échelle est le degré d’étirement ou d’écrasement de l’ondelette et la localisation est l’endroit où l’ondelette est positionnée dans le temps. En utilisant la transformée en ondelettes, on peut extraire les informations spectrales et temporelles. Marcos et al.[66] ont utilisé la technique de la transformée en ondelettes pour identifier le degré de corrosion de matériaux.

D) Les différents types de sources de bruit :

Dans la suite de cette étude, nous nous focalisons sur le bruit thermique et le bruit en $1/f^\gamma$ car ce sont les seuls types de bruit que nous observons dans les batteries. A noter qu'il pourrait exister aussi un bruit de diffusion.

- **Bruit thermique**

Le bruit thermique ou bruit de Johnson-Nyquist est associé au mouvement aléatoire des porteurs de charges comme les électrons libres. Le processus de diffusion thermique des porteurs par les atomes, les impuretés et les défauts du réseau cristallin, sont à l'origine du bruit thermique connu aussi sous le nom de bruit de Johnson ou de Nyquist.

- **Bruit de diffusion**

Le bruit de diffusion est dû à la fluctuation de la vitesse des porteurs dans un système physique. A l'équilibre thermodynamique, il correspond au bruit thermique.

- **Bruit en $1/f$**

Le bruit en $1/f$ est associé au flux de courant continu et est présent dans tous les dispositifs actifs et certains dispositifs passifs à basse fréquence. Ce type de bruit présente une densité spectrale de puissance qui varie à l'inverse de la fréquence d'où son nom.

$$S_{V(1/f)} \propto \frac{1}{f^\alpha} \quad (1.8)$$

avec $0 < \alpha < 1$. L'origine de ce type de bruit est causée par la piégeage-dépiégeage des porteurs de charge entre les interfaces de deux matériaux. Le bruit en $1/f$ est généralement observé dans les semi-conducteurs utilisés dans les amplificateurs de puissance.

1.3 État de l'art sur le vieillissement des batteries

Une batterie est un système électrochimique où le mécanisme de vieillissement est très complexe. Le vieillissement dans une batterie se manifeste principalement par la diminution de sa capacité Q et l'augmentation de la résistance interne R_{int} [67]. Lorsque la capacité de la batterie atteint 80% de sa capacité initiale, elle est considérée comme ayant atteint sa fin de vie. La figure 1.13 présente certains des mécanismes de dégradation les plus courants dans les batteries Li-ion. Cette dégradation est causée par différents mécanismes physiques et chimiques qui affectent les composants des batteries. La

plupart des modèles basés sur la physique se concentrent sur certains mécanismes, tels que la formation et la croissance de la couche de l'électrolyte solide entre l'interface anode/électrolyte (SEI) dès la première charge qui est à la fois une couche de protection et un facteur de dégradation [68]. Une réaction similaire se produit également sur l'interface cathode/électrolyte (CEI) [69]. Ce processus se répète à chaque cycle pour former une couche de plus

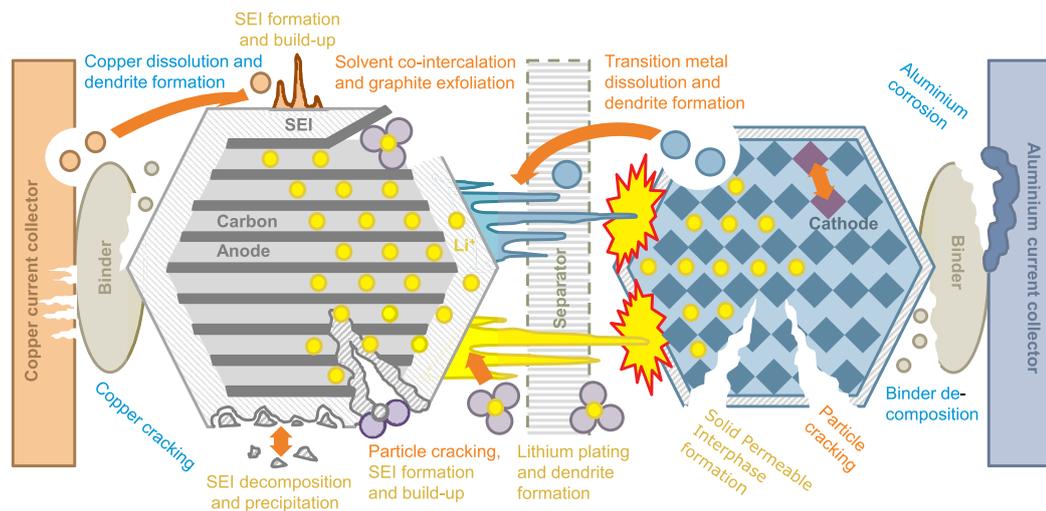


FIGURE 1.13 – Mécanismes de dégradation dans les batteries Li-ion [70].

en plus épaisse, ce qui entraîne des dégradations de la batterie. Cette formation de l'interface SEI est plus rapide à une température et à un état de charge plus élevé, ce qui explique pourquoi un vieillissement calendaire sévère est souvent observé lorsque les cellules sont stockées à une température et à un état de charge élevé (SoC) [71].

Un autre mécanisme de vieillissement est le dépôt du lithium métallique aux électrodes qui pose un problème de sécurité. La force mécanique introduite par le matériau peut provoquer des fissures des particules [72]. Ceci provoque de nouvelles surfaces d'électrode pour former de nouvelles couches de SEI.

1.3.1 Mécanismes de vieillissement dans les batteries $LiCoO_2$

A) Dans la cathode :

Le $LiCoO_2$ est la 1^{ère} cathode découverte comme matériau d'insertion en 1980 par le Professeur John B. Goodenough en fournissant une conductivité

élevée et une bonne stabilité structurale [73]. Il est toujours le matériau de cathode dominant sur le marché de l'électronique portable. D'après la littérature [74], la cathode $LiCoO_2$ se dissout légèrement au cours des tests de vieillissement, ceci provoque l'augmentation de l'impédance de transfert de charge dans la cathode. La figure 1.14 montre les mécanismes de vieillissement dans la cathode. Yingchun Lyn et al [75] ont rapporté que les mécanismes de dégradation de $LiCoO_2$ à des potentiels élevés sont causés par la transition de phase cristalline, la dégradation de la surface active de l'électrode et les mécanismes de réaction inhomogène. Le changement de la struc-

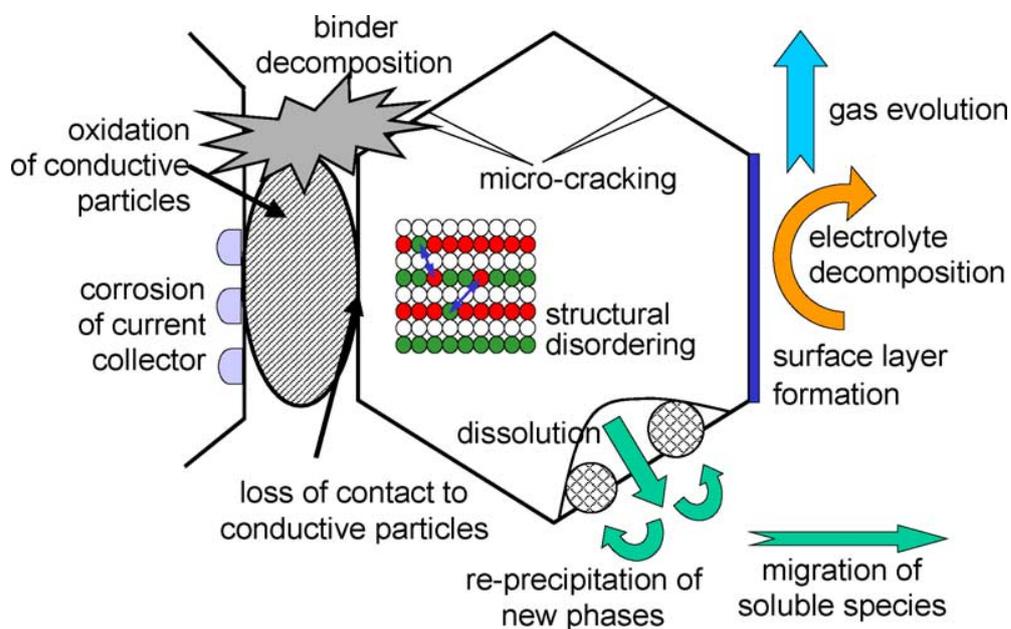


FIGURE 1.14 – Mécanismes de dégradation dans les matériaux des cathodes [25].

ture cristalline entraîne une transition de phase irréversible et des fissures dans les particules ce qui provoque la perte de la capacité. La dégradation de la surface active est liée à l'augmentation de l'impédance de l'électrode $LiCoO_2$ due à la formation de CEI entre l'interface cathode/électrolyte. Le mécanisme de réaction inhomogène indique que l'état de charge (SOC) au niveau des différentes particules ou des différentes parties d'une particule est inhomogène en raison des différences de dynamique de diffusion du lithium. Cette distribution inhomogène conduit à la déformation et génère des contraintes dans la pile, ce qui entraîne la fragmentation des électrodes et des particules et la perte de capacité qui s'ensuit [76].

B) Dans l'anode :

Les réactions entre l'anode et l'électrolyte sont considérés comme la principale source de vieillissement de l'anode. D'après la littérature [25], les effets du vieillissement peuvent être principalement attribués à des réactions chimiques au niveau de l'interface électrode/électrolyte (figure 1.15). Le stockage d'une batterie à un état de charge (SoC) élevé avec des températures élevées entraîne une auto-décharge et une perte de capacité plus importantes que le stockage à des températures ambiantes [25]. Les mécanismes de vieillissement dominants dans l'anode sont :

- La formation de la couche SEI au premier cycle et sa croissance durant le cyclage et le stockage à des températures élevées entraîne une augmentation de la résistance totale de la pile,
- La décomposition de l'électrolyte qui dépend de la couche SEI,
- La décomposition du liant qui se produit par le stockage des batteries à des températures et des états de charge (SoC) élevés,
- Le confinement des ions du lithium dans le carbone de l'anode entraîne l'auto-décharge et l'affaiblissement de la capacité en raison de la perte de lithium qui ne peut plus se déplacer vers la cathode,
- Le dépôt de lithium métal qui s'est produit à basse température, à des taux de charge élevés (C-rate) et pour des distributions inhomogènes du courant et de tensions, qui peut accélérer le vieillissement.

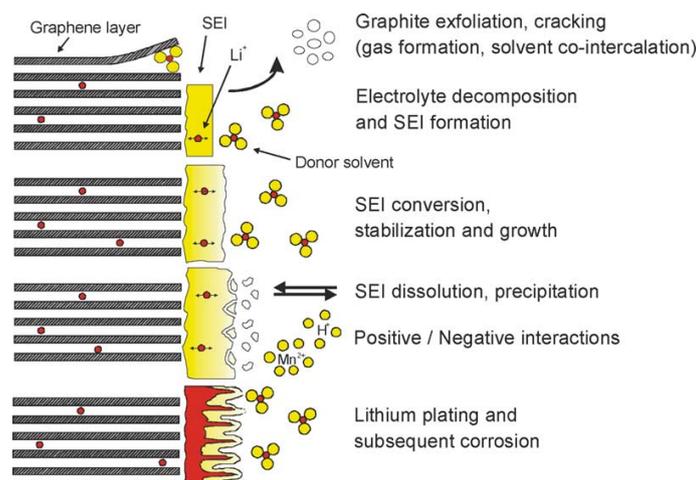


FIGURE 1.15 – Les changements au niveau de l'interface électrode/électrolyte [25].

1.3.2 Étude du vieillissement par spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est utilisée comme un outil de diagnostic des piles et pour connaître l'évolution de leurs impédances en fonction du cyclage et du temps. Elle peut être utilisée pour identifier les processus de vieillissement des piles en exploitant le diagramme de Nyquist et en le modélisant avec des circuits électriques équivalents.

A) Vieillissement calendaire :

Kaoru Asakura et al. [77] ont exploité le vieillissement calendaire accéléré par un cycle de charge et de décharge chaque mois avec des températures et de tensions de charge élevées sur des batteries avec une cathode de $LiCoO_2$ et une anode en graphite en se basant sur la méthode EIS. Ils ont constaté que les températures et les tensions de charge élevées augmentent l'impédance de la pile pour deux raisons possibles :

- Décomposition de l'électrolyte sur les électrodes anode/cathode,
- Dégradation de la cathode pour expliquer l'augmentation d'impédance.

B) Vieillissement par cyclage :

Une autre façon d'accélérer le vieillissement de la pile est de la soumettre à des cycles de charge et de décharge. Dans la littérature, J. Zhou et al. [78] ont exploité les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique de batteries en $LiCoO_2$ /graphite cyclées et vieilles afin de suivre l'évolution des résistances de la cathode et de l'anode. La figure 1.16a montre l'évolution des diagrammes de Nyquist de la cathode en LCO après plusieurs cyclages et de la même façon, la figure 1.16b montre les diagrammes de Nyquist de l'anode en graphite. D'après ces résultats, les auteurs ont constaté que l'électrode positive contribue presque exclusivement à l'augmentation de l'impédance totale de la batterie.

Afin d'analyser l'augmentation d'impédance de l'électrode positive avec le cyclage. Les auteurs ont réalisé un circuit électrochimique équivalent de Randles pour ajuster les diagrammes de Nyquist. Le circuit équivalent a permis d'extraire les différentes valeurs des résistances durant le vieillissement.

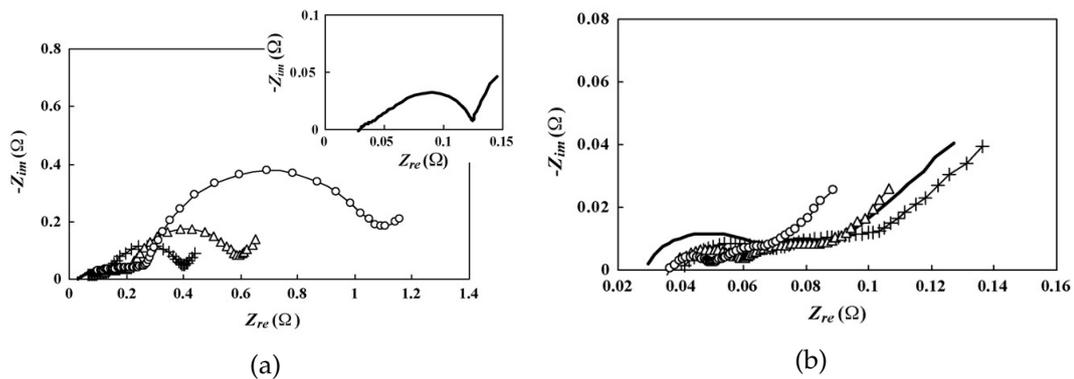


FIGURE 1.16 – Diagrammes de Nyquist après un cycle (trait continu), 204 cycles (+), 406 cycles (Δ), 608 cycles (o) : a) Cathode, b) Anode [78].

Le modèle en question est présenté dans la figure 1.17 et il est constitué de la façon suivante :

- R_s la résistance en série,
- R_{sl} et C_{sl} la résistance et la capacité respectivement pour la migration des ions Li^+ à travers la couche de surface,
- R_{ct} la résistance de transfert de charge et C_{dl} la capacité du double couche
- Z_w l'impédance de diffusion des ions Li^+
- C_{int} capacité intrinsèque

Durant le cyclage, les auteurs ont observé l'augmentation de R_{ct} et ont suggéré que cette augmentation est due à la croissance de la couche à la surface de l'électrode positive (CEI), ce qui rend plus difficile le déplacement des ions Li^+ à travers cette couche.

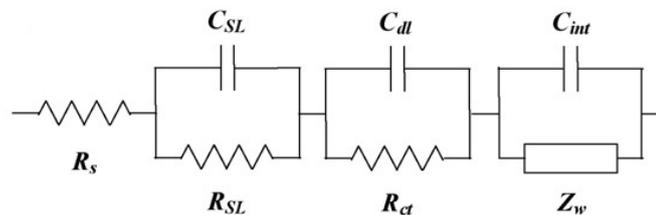


FIGURE 1.17 – Modèle du circuit équivalent [78].

1.3.3 Étude du vieillissement par analyse de la capacité

L'analyse de la capacité Q , la capacité différentielle dQ/dV et la tension différentielle dV/dQ permettent d'identifier les modes de vieillissement et

la concentration initiale d'ions sous différents cycles des batteries Li-ion. Les chercheurs exploitent cet outil d'analyse pour avoir plus de détails sur les transitions dans la structure des matériaux actifs de la cathode et de l'anode. Kohei Honkura et al. [79] ont mis en évidence la perte de capacité et les mécanismes de dégradation dans les piles $LiCoO_2$ en exploitant les courbes de la capacité différentielle en décharge. En mesurant individuellement les courbes dQ/dV et dV/dQ en décharge de la cathode et de l'anode, ils ont observé la diminution de la capacité de la cathode plus rapide par rapport à celle de l'anode lors des cycles de charge et de décharge. Cela indique que le vieillissement se manifeste principalement dans la cathode en $LiCoO_2$ avec le cyclage et qu'il y a un déséquilibre dans les réactions électrochimiques entre les deux électrodes du à des réactions irréversibles de la cathode.

Dans un autre travail [80], Ting Guan et al. ont exploité les résultats sur

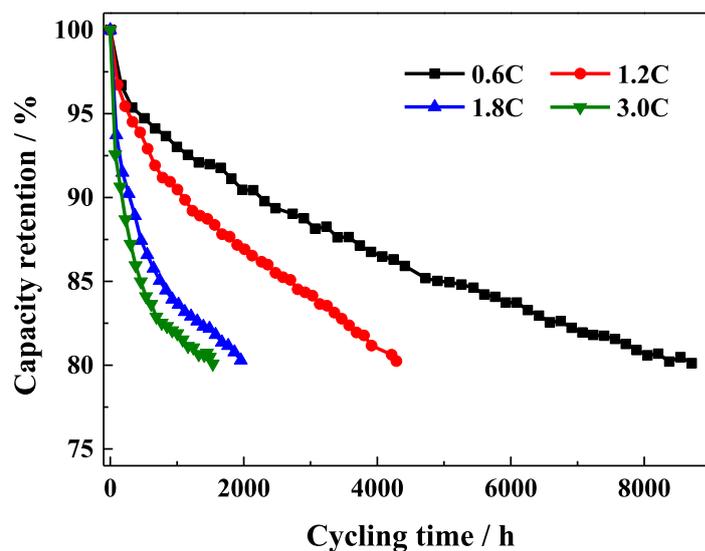


FIGURE 1.18 – Perte de capacité à différents C-rate [80].

des batteries $LiCoO_2$ cyclées à différents C-rate en utilisant la méthode de la capacité différentielle. La figure 1.18 montre la diminution de la capacité au fur et à mesure avec l'augmentation du C-rate. Les figures 1.19a et 1.19b montrent les courbes de la tension, OCV en fonction de la capacité Q et les courbes de dQ/dV en charge et en décharge à différents C-rate successivement. D'après les résultats de dQ/dV , XPS et SEM, ils ont confirmé qu'il y a eu un dépôt du lithium métallique sur l'anode lorsque le C-rate est supérieure ou égal à 1.8C.

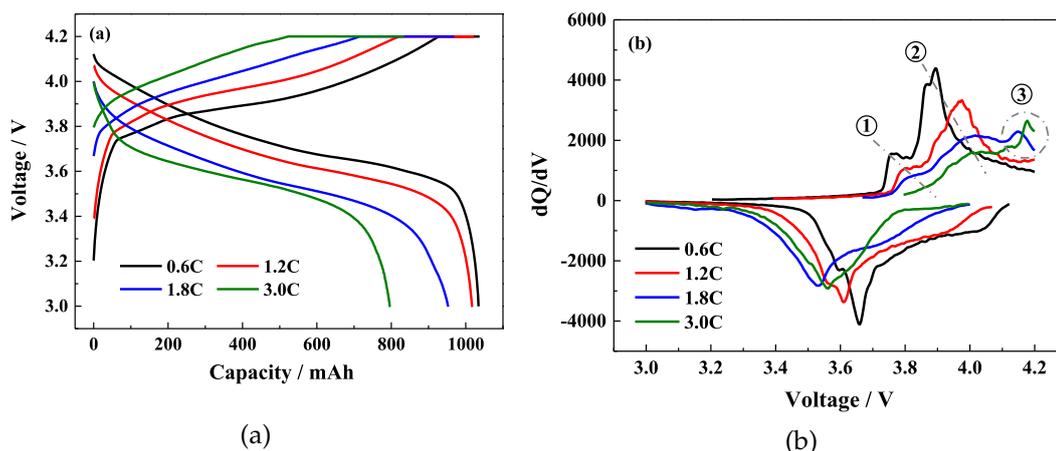


FIGURE 1.19 – a) Tension OCV en fonction de la capacité à différents C-rate, b) Capacité différentielle en charge et en décharge à différents C-rate [80].

1.3.4 Étude du vieillissement par bruit électrochimique

La technique de mesure du bruit électrochimique est largement utilisée pour mesurer la corrosion dans les matériaux. A notre connaissance, il y a très peu d'articles pourtant sur la mesure du bruit des batteries Li-ion en général et sur les batteries $LiCoO_2$ en particulier. En 1999, S. Martinet et al. [81] étaient les premiers à exploiter les mesures de bruit électrochimique sur les batteries Li-ion ($LiCoO_2$) en montrant la détection de la surcharge et l'estimation de taux d'évolution des gaz durant la surcharge, ce qui peut être un indicateur important pour la détermination de l'état de santé des batteries.

E. A. Astafev [82] a exploité l'évolution du niveau de bruit électrochimique sur des batteries Li-ion en décharge, c'est à dire à différentes valeurs du SoC. Il a observé la présence d'un bruit excédentaire aux basses fréquences qui diminue avec le temps de relaxation pour atteindre le niveau du bruit correspondant à la partie réelle de l'impédance mesurée (figure 1.20). Le niveau du bruit excédentaire le plus élevé est observé au SoC 0%.

Dans un autre travail [83], E.A. Astafev a appliqué la méthode de mesure du bruit électrochimique sur les batteries $LiCoO_2$ durant les cycles de charge et de décharge pour visualiser l'évolution des niveaux de la densité spectrale de puissance au cours du vieillissement et il a comparé ces résultats avec les spectres obtenues par la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique. La figure 1.21 montre la comparaison entre l'évolution de la partie réelle de l'impédance de batterie extraite à partir des diagrammes de Nyquist et les valeurs d'écart-type de niveau du bruit électrochimique en

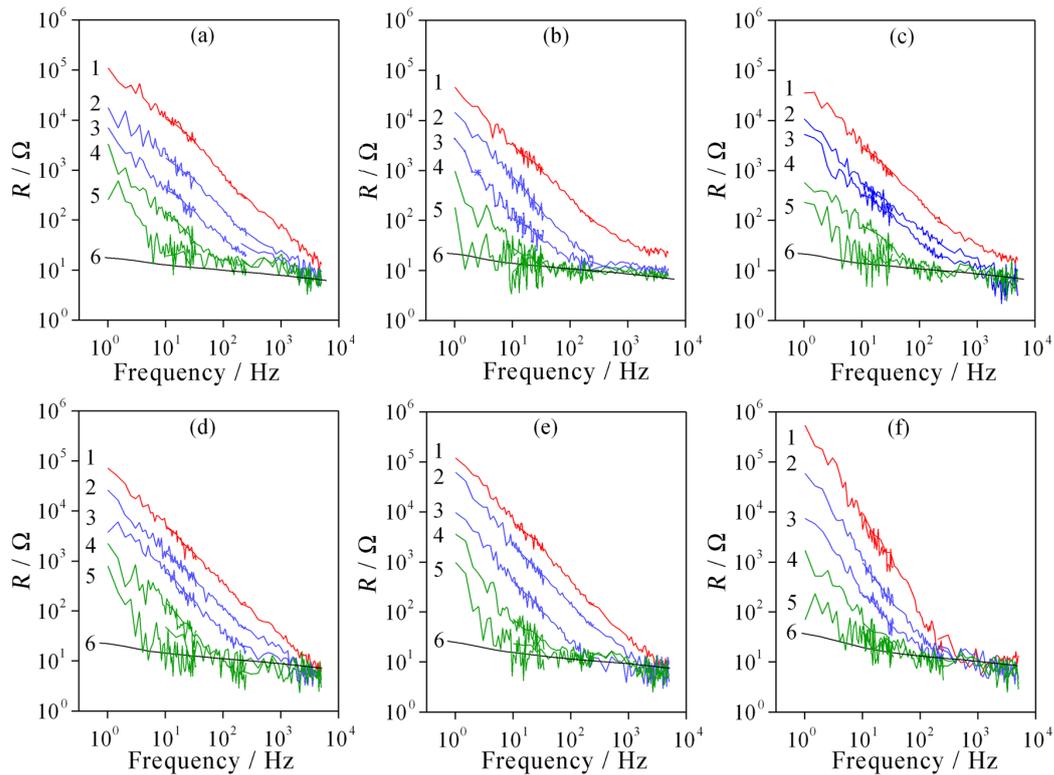


FIGURE 1.20 – DSP évoluant au cours de la relaxation à différents valeurs du SoC : 1) 0 s ; 2) après 30 s de relaxation ; 3) après 45 min ; 4) 3.5 h ; 5) après 13 h. 6) partie réelle du spectre d'impédance de l'EIS du spectre d'impédance : a) 87,5% du SOC ; b) 62,5% du SOC ; c) 50% du SOC ; d) 37,5% du SOC ; e) 12,5% du SOC ; f) 0% du SOC [82].

fonction du nombre de cycles dans la partie basse fréquence à 5 Hz. Ce résultat montre que l'amplitude du bruit électrochimique augmente d'un facteur 5.81 après 1300 cycles tandis que la partie réelle augmentent de 1.21 après le même nombre de cycles.

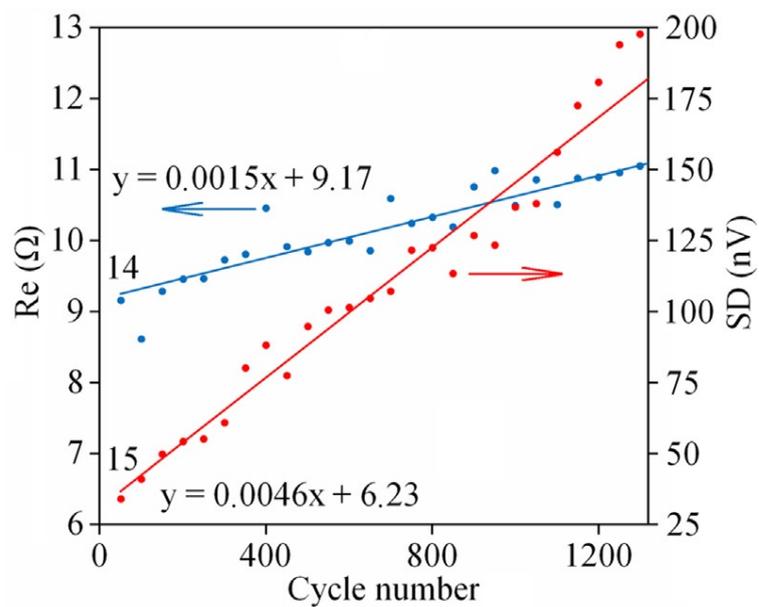


FIGURE 1.21 – Comparaison entre la partie réelle de l'impédance-14 et la valeur de l'écart-type du bruit électrochimique-15 à 5 Hz [83].

Bibliographie

- [1] FR PAZHERI, MF OTHMAN et NH MALIK. « A review on global renewable electricity scenario ». In : *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 31 (2014), p. 835-845.
- [2] Carola SCHULTZ et al. « Investigation of the decomposition of organic solvent-based lithium ion battery electrolytes with liquid chromatography-mass spectrometry ». In : *Spectrosc. Eur* 28.5 (2016), p. 21-24.
- [3] Nicolas BESNARD. « Etude des propriétés de transport des charges aux différentes échelles d'une électrode de batterie lithium-ion et de leurs influences sur les performances en puissance pour l'application véhicule électrique ». In : (2016), p. 21-24.
- [4] Naoki NITTA et al. « Li-ion battery materials : present and future ». In : *Materials today* 18.5 (2015), p. 252-264.
- [5] M Stanley WHITTINGHAM. « (Keynote) The Introduction of Intercalation into Battery Science : 1968-1990 ». In : *Electrochemical Society Meeting Abstracts* 230. 3. The Electrochemical Society, Inc. 2016, p. 231-231.
- [6] Keith J STEVENSON. *The origin, development, and future of the lithium-ion battery*. 2012.
- [7] F MESTRE-AIZPURUA et al. « High temperature electrochemical performance of nanosized LiFePO₄ ». In : *Journal of Power Sources* 195.19 (2010), p. 6897-6901.
- [8] Ognjen HAJNDL. « Batterie tout solide pour application automobile : processus de mise en forme et étude des interfaces ». Thèse de doct. Université Grenoble Alpes, 2019.
- [9] AS BARANSKI et al. « The Cycling Efficiency of Lithium-Aluminum Electrodes in Nonaqueous Media ». In : *Journal of The Electrochemical Society* 131.8 (1984), p. 1750.
- [10] Ram A SHARMA et Randall N SEEFURTH. « Thermodynamic properties of the lithium-silicon system ». In : *Journal of the Electrochemical Society* 123.12 (1976), p. 1763.

- [11] BA BOUKAMP, GC LESH et RA HUGGINS. « All-solid lithium electrodes with mixed-conductor matrix ». In : *Journal of the Electrochemical Society* 128.4 (1981), p. 725.
- [12] Josef MÁCA et al. « Influence of new aprotic electrolytes on negative electrode materials for lithium-ion batteries ». In : *Int. J. Electrochem. Sci* 10.7 (2015), p. 5264-5275.
- [13] Sébastien MARTINET. « Nouvelles voies dans les accumulateurs lithium et les électrolytes de batteries ». In : *Clefs CEA* 50-51 (2004), p. 130-133.
- [14] J ALZIEU et J ROBERT. « Accumulateurs au lithium ». In : *Techniques de l'ingénieur Accumulateurs d'énergie* (2005).
- [15] Pallavi VERMA, Pascal MAIRE et Petr NOVÁK. « A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries ». In : *Electrochimica Acta* 55.22 (2010), p. 6332-6341.
- [16] François Paul SAVOYE. « Impact des impulsions périodiques de courant sur la performance et la durée de vie des accumulateurs lithium-ion et conséquences de leur mise en oeuvre dans une application transport ». Thèse de doct. Université Claude Bernard-Lyon I, 2012.
- [17] T SASAKI et al. « Lithium-ion batteries-A Japanese tech growth story ? » In : *City Research-Japan* (2012).
- [18] Sheng Shui ZHANG. « A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries ». In : *Journal of power sources* 164.1 (2007), p. 351-364.
- [19] Romain 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 de doct. Bordeaux, 2020.
- [20] Elie RIVIERE. « Détermination in-situ de l'état de santé de batteries lithium-ion pour un véhicule électrique ». In : 2016.
- [21] Mark E ORAZEM et Bernard TRIBOLLET. « Electrochemical impedance spectroscopy ». In : *New Jersey* 1 (2008), p. 383-389.
- [22] Andrzej LASIA et Andrzej LASIA. « Definition of impedance and impedance of electrical circuits ». In : *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its applications* (2014), p. 7-66.
- [23] J Ross MACDONALD et Evgenij BARSOUKOV. *Impedance spectroscopy : theory, experiment, and applications*. John Wiley & Sons, 2018.

- [24] Francesco CIUCCI et Chi CHEN. « Analysis of electrochemical impedance spectroscopy data using the distribution of relaxation times : A Bayesian and hierarchical Bayesian approach ». In : *Electrochimica Acta* 167 (2015), p. 439-454.
- [25] J. VETTER et al. « Ageing mechanisms in lithium-ion batteries ». In : *Journal of Power Sources* 147.1 (2005), p. 269-281.
- [26] C BOYER et al. « Measurements of proton conductivity in the active layer of PEM fuel cell gas diffusion electrodes ». In : *Electrochimica Acta* 43.24 (1998), p. 3703-3709.
- [27] Diwakar KASHYAP et al. « Fabrication of vertically aligned copper nanotubes as a novel electrode for enzymatic biofuel cells ». In : *Electrochimica Acta* 167 (2015), p. 213-218.
- [28] Sheng S ZHANG, Kang XU et TR JOW. « EIS study on the formation of solid electrolyte interface in Li-ion battery ». In : *Electrochimica acta* 51.8-9 (2006), p. 1636-1640.
- [29] Ehsan SAMADANI et al. « Empirical modeling of lithium-ion batteries based on electrochemical impedance spectroscopy tests ». In : *Electrochimica acta* 160 (2015), p. 169-177.
- [30] Bobby PEJCIC et Roland DE MARCO. « Impedance spectroscopy : Over 35 years of electrochemical sensor optimization ». In : *Electrochimica acta* 51.28 (2006), p. 6217-6229.
- [31] Gaurav BHANJANA et al. « SnO₂ quantum dots as novel platform for electrochemical sensing of cadmium ». In : *Electrochimica Acta* 169 (2015), p. 97-102.
- [32] Erhan KARACA, Nuran Özçiçek PEKMEZ et Kadir PEKMEZ. « Galvanostatic deposition of polypyrrole in the presence of tartaric acid for electrochemical supercapacitor ». In : *Electrochimica Acta* 147 (2014), p. 545-556.
- [33] Guizhen JIN et al. « Strongly coupled graphene/Mn₃O₄ composite with enhanced electrochemical performance for supercapacitor electrode ». In : *Electrochimica Acta* 178 (2015), p. 689-698.
- [34] Monika NAUMOWICZ, Aneta Dorota PETELSKA et Zbigniew Artur FIGASZEWSKI. « Impedance spectroscopic investigation of the interactions between phosphatidylethanolamine and α -tocopherol in bilayer membranes ». In : *Electrochimica Acta* 54.3 (2009), p. 1089-1094.

- [35] LM BRAVO-ANAYA et al. « The scaling of electrochemical parameters of DNA aqueous solutions with concentration and temperature through an electrochemical impedance spectroscopy study ». In : *Electrochimica Acta* 167 (2015), p. 311-320.
- [36] Kumaravel MALLAIYA et al. « Electrochemical impedance studies on the interaction of midazolam with planar lipid bilayer ». In : *Electrochimica Acta* 138 (2014), p. 360-366.
- [37] Jen-Tsai LIU et al. « Impedance sensor for rapid enumeration of E. coli in milk samples ». In : *Electrochimica Acta* 182 (2015), p. 89-95.
- [38] Ruimin WANG et al. « Highly sensitive detection of cancer cells by electrochemical impedance spectroscopy ». In : *Electrochimica Acta* 61 (2012), p. 179-184.
- [39] Elie RIVIERE. « Détermination in-situ de l'état de santé de batteries lithium-ion pour un véhicule électrique ». Thèse de doct. Université Grenoble Alpes, 2016, p. 21-24.
- [40] Ira BLOOM, Jon CHRISTOPHERSEN et Kevin GERING. « Differential voltage analyses of high-power lithium-ion cells : 2. Applications ». In : *Journal of Power Sources* 139.1-2 (2005), p. 304-313.
- [41] Matthieu DUBARRY et al. « Identifying battery aging mechanisms in large format Li ion cells ». In : *Journal of Power Sources* 196.7 (2011), p. 3420-3425.
- [42] Matthieu DUBARRY, Arnaud DEVIE et Bor Yann LIAW. « The value of battery diagnostics and prognostics ». In : *J. Energy Power Sources* 1.5 (2014), p. 242-249.
- [43] C PASTOR-FERNÁNDEZ et al. « A soh diagnosis and prognosis method to identify and quantify degradation modes in li-ion batteries using the ic/dv technique ». In : *6th Hybrid and Electric Vehicles Conference (HEVC 2016)*. IET. 2016, p. 1-6.
- [44] Francois DANNEVILLE, Gilles DAMBRINE et Alain CAPPY. « Noise modeling in MESFET and HEMT mixers using a uniform noisy line model ». In : *IEEE Transactions on Electron Devices* 45.10 (1998), p. 2207-2212.
- [45] LKJ VANDAMME. « Noise as a diagnostic tool for quality and reliability of electronic devices ». In : *IEEE Transactions on electron devices* 41.11 (1994), p. 2176-2187.

- [46] Kyung-Hwan NA et Su-Il PYUN. « Effect of sulphate and molybdate ions on pitting corrosion of aluminium by using electrochemical noise analysis ». In : *Journal of Electroanalytical Chemistry* 596.1 (2006), p. 7-12.
- [47] Marek KIWILSZO et Janusz SMULKO. « Pitting corrosion characterization by electrochemical noise measurements on asymmetric electrodes ». In : *Journal of Solid State Electrochemistry* 13 (2009), p. 1681-1686.
- [48] Y HOU et al. « Detection of under deposit corrosion in a CO₂ environment by using electrochemical noise and recurrence quantification analysis ». In : *Electrochimica Acta* 274 (2018), p. 160-169.
- [49] H MEN et al. « Study of SRB induced corrosion based on electrochemical noise analysis and signal processing ». In : *Proceedings of International Conference on Heat Exchanger Fouling and Cleaning*. 2011, p. 5-10.
- [50] AM HOMBORG et al. « Detection of microbiologically influenced corrosion by electrochemical noise transients ». In : *Electrochimica acta* 136 (2014), p. 223-232.
- [51] Evgeny ASTAFEV. « Electrochemical noise of a Li-ion battery during the charging process ». In : *Instrumentation Science & Technology* 48.2 (2020), p. 162-172.
- [52] PR ROBERGE et al. « Voltage noise measurements on sealed lead acid batteries ». In : *Journal of power sources* 27.2 (1989), p. 177-186.
- [53] Chadwick K BOGGS, Alan D DOAK et FL WALLS. « Measurement of voltage noise in chemical batteries ». In : *Proceedings of the 1995 IEEE International Frequency Control Symposium (49th Annual Symposium)*. IEEE. 1995, p. 367-373.
- [54] Xavier ADOLPHE, Luminita DANAILA et Sergueï MARTEMIANOV. « On the small-scale statistics of turbulent mixing in electrochemical systems ». In : *Journal of Electroanalytical Chemistry* 600.1 (2007), p. 119-130.
- [55] C GABRIELLI, F HUET et M KEDDAM. « Characterization of electrolytic bubble evolution by spectral analysis. Application to a corroding electrode ». In : *Journal of applied electrochemistry* 15.4 (1985), p. 503-508.
- [56] PC SEARSON et JL DAWSON. « Analysis of electrochemical noise generated by corroding electrodes under open-circuit conditions ». In : *Journal of the electrochemical society* 135.8 (1988), p. 1908.

- [57] C GABRIELLI, F HUET et M KEDDAM. « Investigation of electrochemical processes by an electrochemical noise analysis. Theoretical and experimental aspects in potentiostatic regime ». In : *Electrochimica Acta* 31.8 (1986), p. 1025-1039.
- [58] MA VOROTYNTSEV, SA MARTEM'YANOV et BM GRAFOV. « Temporal correlation of current pulsations at one or several electrodes : a technique to study hydrodynamic fluctuation characteristics of a turbulent flow ». In : *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry* 179.1-2 (1984), p. 1-23.
- [59] RA COTTIS. « Interpretation of electrochemical noise data ». In : *Corrosion* 57.03 (2001).
- [60] S MARTEMIANOV et al. « New methodology of electrochemical noise analysis and applications for commercial Li-ion batteries ». In : *Journal of Solid State Electrochemistry* 19.9 (2015), p. 2803-2810.
- [61] S GIRIJA et al. « Determination of corrosion types for AISI type 304L stainless steel using electrochemical noise method ». In : *Materials Science and Engineering : A* 407.1-2 (2005), p. 188-195.
- [62] Da-Hai XIA et al. « Identifying defect levels in organic coatings with electrochemical noise (EN) measured in Single Cell (SC) mode ». In : *Progress in Organic Coatings* 126 (2019), p. 53-61.
- [63] EA ASTAFEV. « Measurements and analysis of electrochemical noise of li-ion battery ». In : *Russian Journal of Electrochemistry* 55 (2019), p. 488-495.
- [64] A ABALLE et al. « Wavelet transform-based analysis for electrochemical noise ». In : *Electrochemistry communications* 1.7 (1999), p. 266-270.
- [65] Yoshinao HOSHI et al. « Wavelet transformation to determine impedance spectra of lithium-ion rechargeable battery ». In : *Journal of Power Sources* 315 (2016), p. 351-358.
- [66] A ABALLE et al. « Using wavelets transform in the analysis of electrochemical noise data ». In : *Electrochimica Acta* 44.26 (1999), p. 4805-4816.
- [67] Jens VETTER et al. « Ageing mechanisms in lithium-ion batteries ». In : *Journal of power sources* 147.1-2 (2005), p. 269-281.
- [68] Matthew B PINSON et Martin Z BAZANT. « Theory of SEI formation in rechargeable batteries : capacity fade, accelerated aging and lifetime prediction ». In : *Journal of the Electrochemical Society* 160.2 (2012), A243.

- [69] AM ANDERSSON et al. « Surface characterization of electrodes from high power lithium-ion batteries ». In : *Journal of The Electrochemical Society* 149.10 (2002), A1358.
- [70] Christoph R BIRKL et al. « Degradation diagnostics for lithium ion cells ». In : *Journal of Power Sources* 341 (2017), p. 373-386.
- [71] Peter KEIL et al. « Calendar aging of lithium-ion batteries ». In : *Journal of The Electrochemical Society* 163.9 (2016), A1872.
- [72] Yue QI, Qingchuan XU et Anton Van der VEN. « Chemically induced crack instability when electrodes fracture ». In : *Journal of the Electrochemical Society* 159.11 (2012), A1838.
- [73] KJPC MIZUSHIMA et al. « Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$) : A new cathode material for batteries of high energy density ». In : *Materials Research Bulletin* 15.6 (1980), p. 783-789.
- [74] GG AMATUCCI, JM TARASCON et LC KLEIN. « Cobalt dissolution in LiCoO_2 -based non-aqueous rechargeable batteries ». In : *Solid State Ionics* 83.1-2 (1996), p. 167-173.
- [75] Yingchun LYU et al. « An overview on the advances of LiCoO_2 cathodes for lithium-ion batteries ». In : *Advanced Energy Materials* 11.2 (2021), p. 2000982.
- [76] Amartya MUKHOPADHYAY et Brian W SHELDON. « Deformation and stress in electrode materials for Li-ion batteries ». In : *Progress in Materials Science* 63 (2014), p. 58-116.
- [77] Kaoru ASAKURA, Makoto SHIMOMURA et Takahisa SHODAI. « Study of life evaluation methods for Li-ion batteries for backup applications ». In : *Journal of Power Sources* 119-121 (2003), p. 902-905.
- [78] J ZHOU et PHL NOTTEN. « Studies on the degradation of Li-ion batteries by the use of microreference electrodes ». In : *Journal of power Sources* 177.2 (2008), p. 553-560.
- [79] Kohei HONKURA et Tatsuo HORIBA. « Study of the deterioration mechanism of LiCoO_2 /graphite cells in charge/discharge cycles using the discharge curve analysis ». In : *Journal of Power Sources* 264 (2014), p. 140-146.
- [80] Ting GUAN et al. « The degradation of LiCoO_2 /graphite batteries at different rates ». In : *Electrochimica Acta* 279 (2018), p. 204-212.

-
- [81] S MARTINET et al. « Application of electrochemical noise analysis to the study of batteries : state-of-charge determination and overcharge detection ». In : *Journal of power sources* 83.1-2 (1999), p. 93-99.
- [82] EA ASTAFEV. « Electrochemical noise of Li-ion battery : measurement with load-interrupt technique ». In : *Journal of Solid State Electrochemistry* 23.5 (2019), p. 1505-1512.
- [83] EA ASTAFEV. « The measurement of electrochemical noise of a Li-ion battery during charge-discharge cycling ». In : *Measurement* 154 (2020), p. 107492.

Chapitre 2

Outils de modélisation électriques

Introduction

Le but de ce chapitre est de réaliser des circuits électriques théoriques dont l'impédance complexe se rapproche de plus en plus de nos mesures sur les piles aux chapitres 3 et 4. Ceci permettra de tester la validité de deux logiciels pour déconvoluer les spectres d'impédance théoriques obtenus. Il s'agit du logiciel ZView dans le domaine fréquentiel [1] et du logiciel DRTtools dans le domaine temporel [2].

Les circuits électriques théoriques sont constitués avec des résistances R et des éléments à phase constante, notés CPE , en utilisant le logiciel EC-Lab de BioLogic qui donne les spectres d'impédance Z'_{th} et Z''_{th} en fonction de la fréquence. Nous étudions trois circuits notés respectivement 1 R//CPE, 2 R//CPE et 3 R//CPE pour arriver à un circuit dont le diagramme de Nyquist ressemble le plus possible à celui qui est obtenu sur les piles aux chapitres 3 et 4. Pour se rapprocher aussi au plus près des mesures d'impédance complexe sur les piles nous simulons des erreurs de mesures Z'_{err} et Z''_{err} qui sont ajoutées scalairement aux valeurs d'impédances Z'_{th} et Z''_{th} des circuits théoriques. Ces erreurs sont générées en Z' et en Z'' à partir de la loi de Gauss centrée réduite avec des valeurs aléatoires (plus précisément pseudo-aléatoires) indépendantes η' et η'' . Il est évident que cette simulation ne correspond pas exactement aux erreurs de mesures avec un potentiostat mais nous avons choisi le modèle d'erreur qui correspond le mieux, d'après la littérature, aux mesures d'impédances complexe électrochimiques [3, 4].

L'expression générale de l'impédance complexe d'un circuit s'écrit alors :

$$Z_{th+err}^* = Z_{th}^* + Z_{err}^* = Z'_{th} + iZ''_{th} + Z'_{err} + iZ''_{err} \quad (2.1a)$$

avec l'expression suivante pour l'impédance complexe des erreurs :

$$Z_{\text{err}}^* = \varepsilon \left(\sqrt{Z'_{\text{th}}{}^2 + Z''_{\text{th}}{}^2} \right)_{\text{moyen}} (\eta' + i\eta'') \quad (2.1b)$$

Dans laquelle ε est un coefficient d'erreur ajustable et $\left(\sqrt{Z'_{\text{th}}{}^2 + Z''_{\text{th}}{}^2} \right)_{\text{moyen}}$ est la valeur moyenne du module de l'impédance complexe théorique dans la gamme de fréquence de mesure, typiquement de 0.01 Hz à 1 MHz. Finalement l'impédance complexe théorique avec des erreurs ajoutées est l'expression 2.1c

$$Z_{\text{th+err}}^* = Z'_{\text{th}} + \varepsilon\eta' \left(\sqrt{Z'_{\text{th}}{}^2 + Z''_{\text{th}}{}^2} \right)_{\text{moyen}} + i \left(Z''_{\text{th}} + \varepsilon\eta'' \left(\sqrt{Z'_{\text{th}}{}^2 + Z''_{\text{th}}{}^2} \right)_{\text{moyen}} \right) \quad (2.1c)$$

Les diagrammes de Nyquist des 3 circuits théoriques étudiés par la suite à la fois sans erreur de mesure et avec erreurs de mesure ajoutées sont déconvolués d'une part dans le domaine fréquentiel et d'autre part dans le domaine temporel. En fréquentiel le logiciel commercial ZView est basé sur l'algorithme de Levenberg-Marquardt, et en temporel le logiciel DRTtools, disponible sur Internet, basé sur la méthode de régularisation de Tikhonov. Dans le domaine temporel on met en évidence des pics avec $\gamma(\tau)$ la fonction de distribution des temps de relaxation notée DFRT (ou DRT). Elle est calculée à l'aide de la formule ci-dessous :

$$Z_{\text{mes}}^* = Z'_{\text{mes}} + iZ''_{\text{mes}} = R_{\infty} + \int_0^{\infty} \frac{\gamma(\tau)}{1 + i2\pi f\tau} d\tau \quad (2.2)$$

Avec f la fréquence, τ le temps et R_{∞} la résistance à une fréquence infinie. Il est important de noter que les méthodes de déconvolution utilisées par les 2 logiciels sont très sensibles aux erreurs de mesure d'où l'intérêt d'étudier dans la suite de ce chapitre l'influence des erreurs de mesure sur les déconvolutions avec ZView et DRTtools. Cette étude de circuits théoriques sans et avec des erreurs de mesure nous a permis de montrer la cohérence des résultats de déconvolutions fréquentielles et temporelles obtenues avec les 2 logiciels ZView et DRTtools.

Finalement, nous présentons la méthode de prétraitement des mesures

d'impédance complexe que nous avons développée avant d'utiliser les 2 logiciels précédents. Pour cela nous prenons l'exemple d'une mesure EIS effectuée de 0.01 Hz à 1 MHz sur une pile Lithium-ion.

Signalons que la déconvolution fréquentielle obtenue avec ZView donne les valeurs des composants R et CPE. Ceci permet de tracer un circuit électrique constitué d'une résistance R en parallèle avec un CPE sous un diagramme de Nyquist. Pour effectuer cette représentation, nous avons encadré 3 étudiants en deuxième année de classe préparatoire pendant un stage de 3 mois qui ont développé un programme avec le logiciel Matlab.

2.1 Relations de Kramers-Kronig

La mesure d'impédance électrochimique est l'une des multiples techniques non destructives à être utilisée pour caractériser et à être modélisée en vue d'obtenir, dans notre cas, des informations sur les réactions chimiques dans une pile [5, 6]. Néanmoins, il y a les 4 conditions à remplir par le système de mesure d'impédance pour satisfaire les relations de Kramers-Kronig [7, 8] :

- i) Causalité : le signal mesuré par le système est seulement causé par le signal d'excitation appliqué. Par suite il n'y a pas un signal reçu sans un signal envoyé.
- ii) Linéarité : la fréquence du signal reçu est cohérente avec celle du signal d'excitation. Seule la fréquence du fondamental doit être présente dans le signal reçu : cela implique d'utiliser des tensions d'excitation très faibles, typiquement inférieures à 10 mV efficace.
- iii) Stabilité : le système revient à son état initial après la suppression de l'excitation, il ne peut pas changer avec le temps
- iv) Invariabilité : le comportement du système reste le même sur toute la plage de fréquence F incluant $F \rightarrow 0$ et $F \rightarrow \infty$.

Dans le cas de nos mesures électrochimiques la condition la plus importante à remplir pour satisfaire les relations de Kramers-Kronig est d'abord la stabilité du système [9].

Pour valider les conditions, le test de Kramers-Kronig (K-K) doit être appliqué sur les valeurs réelles et imaginaires de l'impédance complexe mesurée Z^* telle que :

$$Z^* = \text{Re}(Z^*) + i\text{Im}(Z^*) = Z' + iZ'' \quad (2.3)$$

D'après la littérature [10], les auteurs ont suggéré que les relations K-K peuvent être utilisées pour vérifier la validité des données d'impédance mesurées. L'équation de K-K analytique pour la partie réelle de l'impédance est donnée [9] par l'équation 2.4 :

$$\operatorname{Re}\{Z(\omega)\} = Z_{\infty} + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{x \operatorname{Im}\{Z(x)\} - \omega \operatorname{Im}\{Z(\omega)\}}{x^2 - \omega^2} dx \quad (2.4)$$

La partie imaginaire de l'impédance est donnée par l'équation 2.5 :

$$\operatorname{Im}\{Z(\omega)\} = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\operatorname{Re}\{Z(x)\} - \operatorname{Re}\{Z(\omega)\}}{x^2 - \omega^2} dx \quad (2.5)$$

Avec $\omega \in [0, +\infty[$ qui est l'intervalle de pulsation et Z_{∞} qui représente l'impédance réelle extrapolée à l'infinie.

En général, une mesure d'impédance complexe dépend de la qualité des appareils et des équipements, des harmoniques du signal d'excitation et des raccordements dans le système de mesure [11]. Avec les câbles de connexion et les impédances d'entrée qui existent dans les appareils, cela peut créer des erreurs de mesure qui ne sont pas négligeables. Pour s'affranchir de ces erreurs, il faut réduire les longueurs des câbles de connexion et des raccordements puis assurer un contact électrique optimal entre la pile et le porte-échantillon pour réduire au maximum les phénomènes électriques parasites. En plus, il faut choisir attentivement l'amplitude du signal d'excitation, la gamme de fréquence utilisée et le nombre de points par décade parce que tous ces paramètres ont une influence sur les valeurs mesurées de Z' et de Z'' .

Pour illustrer l'intérêt du test de Kramers-Kronig, nous présentons figure 2.1 l'écart en % de 0.1 Hz à 10^5 Hz entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées de Z' et de Z'' avec le logiciel développé par B. BOUKAMP [9] utilisant les équations 2.4 et 2.5 sur la pile Lithium-ion référencée P18 étudiée au chapitre 4. A noter que l'écart est au maximum de $\pm 0.2\%$ et seulement de 0.1 à 1 Hz ; au-delà de 1 Hz l'écart est inférieur à $\pm 0.1\%$ ce qui atteste ici de la validité et de la qualité des mesures d'impédance complexe.

2.2 Étude d'un circuit avec 1 R//CPE

Le premier circuit théorique étudié, noté RCPE est constitué par une résistance R avec en parallèle un élément à phase constante CPE (R//CPE). Les

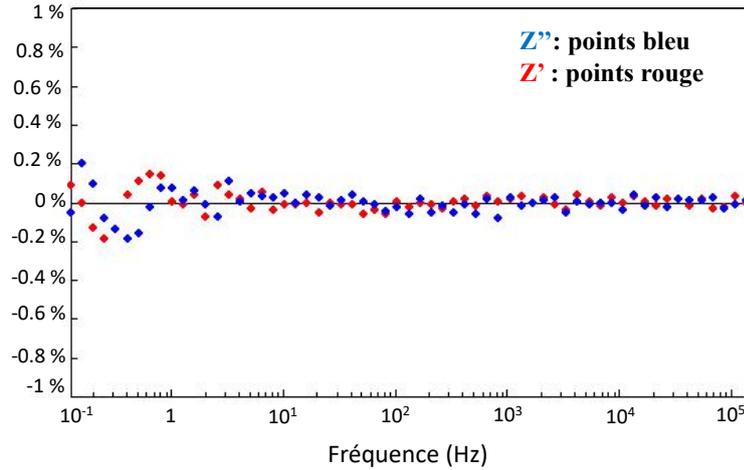


FIGURE 2.1 – Pile P18 : incertitudes relatives entre les valeurs mesurées de Z' et de Z'' et les valeurs calculées avec les relations de Kramers-Kronig.

impédances de la résistance et du CPE sont respectivement :

$$Z_R(f) = R \quad (2.6)$$

$$Z_{CPE}(f) = \frac{1}{Q(i2\pi f)^\alpha} \quad (2.7)$$

avec f la fréquence, Q et α sont des constantes indépendantes de la fréquence avec $-1 \leq \alpha \leq +1$; pour $\alpha=-1$ c'est une inductance, pour $\alpha=0$ c'est une résistance et pour $\alpha=+1$ c'est une capacité. L'impédance complexe du circuit R//CPE est donnée par l'expression suivante :

$$Z^*_{RCPE} = Z'_{RCPE} + iZ''_{RCPE} = \frac{R}{1 + RQ(i2\pi f)^\alpha} \quad (2.8)$$

→ Nous avons pris une valeur de résistance $R=1.06 \Omega$, analogue à la résistance de polarisation de la pile P24 (étudiée au chapitre 3), une valeur de $Q=0.18$ et de $\alpha=0.84$.

2.2.1 1 R//CPE : étude sans erreur de mesure

A) Diagramme de Nyquist théorique :

La figure 2.2a présente le diagramme de Nyquist du circuit 1R//CPE sous la forme $-Z''$ en fonction de Z' paramétré en fréquence avec 10 points par décade. Pour une raison de clarté il est présenté de 0.01 Hz à 200 Hz. La fréquence du maximum de $-Z''$ est appelée fréquence critique f_c : elle est égale

à 1.14 Hz. Elle est obtenue avec la formule suivante (voir calcul en Annexe C) :

$$f_c = \frac{1}{2\pi(RQ)^{\frac{1}{\alpha}}} \quad (2.9)$$

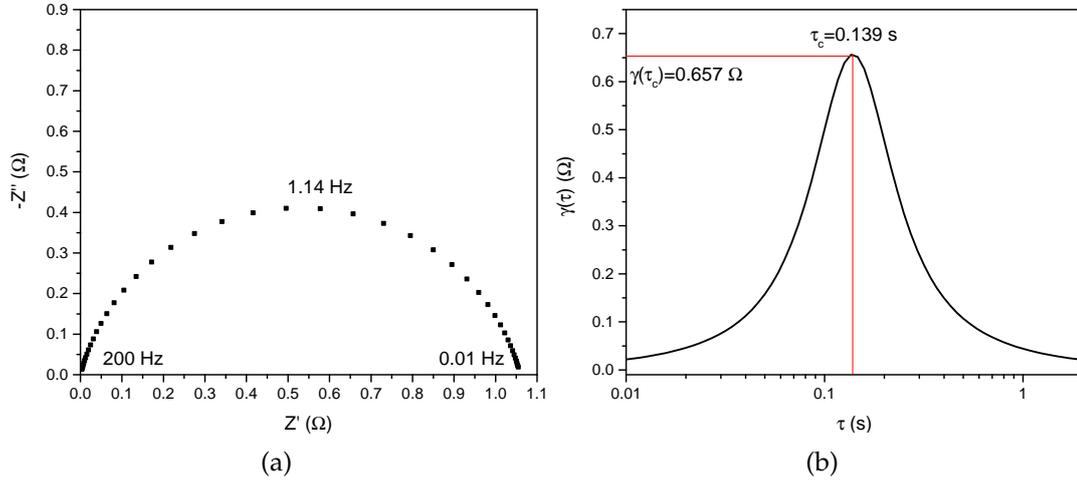


FIGURE 2.2 – a) Diagramme de Nyquist théorique du circuit 1R//CPE sans erreur de mesure ; b) DFRT analytique exacte

B) DFRT théorique :

La figure 2.2b présente la DFRT entre 0.01 s et 2 s du circuit 1R//CPE. L'expression de cette fonction a été obtenue de manière analytique exacte par les frères COLE [12] sous la forme suivante :

$$\gamma(\tau) = R \frac{\sin \alpha \pi}{2\pi \left[\text{ch} \left(\alpha \text{Ln} \frac{\tau}{\tau_c} \right) + \cos \alpha \pi \right]} \quad (2.10a)$$

Par la suite les circuits vont comporter 2 et 3 R//CPE. Dans ce cas la DFRT totale $\gamma_T(\tau)$ est la somme arithmétique des DFRT de chaque R//CPE :

$$\gamma_T(\tau) = \sum_{i=1}^n R_i \frac{\sin \alpha_i \pi}{2\pi \left[\text{ch} \left(\alpha_i \text{Ln} \frac{\tau}{\tau_{ci}} \right) + \cos \alpha_i \pi \right]} \quad (2.10b)$$

A noter que plus la valeur α du CPE est élevée et proche de 1, plus la distribution des temps de relaxation est étroite ; pour $\alpha=1$ cette distribution est un Dirac. Le temps de relaxation moyen τ_C de la distribution correspond à l'amplitude maximale du pic. Il est relié à la fréquence critique par la formule

suivante :

$$\tau_C = \frac{1}{2\pi f_c} = (RQ)^{\frac{1}{\alpha}} \quad (2.11)$$

Pour le circuit 1R//CPE étudié il n'y a évidemment qu'un seul pic dont l'amplitude maximale calculée avec la formule 2.13 est $\gamma(\tau_C)=0.657 \Omega$ et le temps de relaxation correspondant est $\tau_C=0.139$ s.

C) Déconvolution fréquentielle :

Les valeurs de Z'_{RCPE} et Z''_{RCPE} ont été calculées de 0.01 Hz à 1 MHz avec l'équation 2.8 qui est développée en Annexe C. Le logiciel ZView converge avec les valeurs affichées dans le tableau ci-dessous de R , Q (noté CPE-T) et α (noté CPE-P). Les valeurs obtenues correspondent aux valeurs théoriques

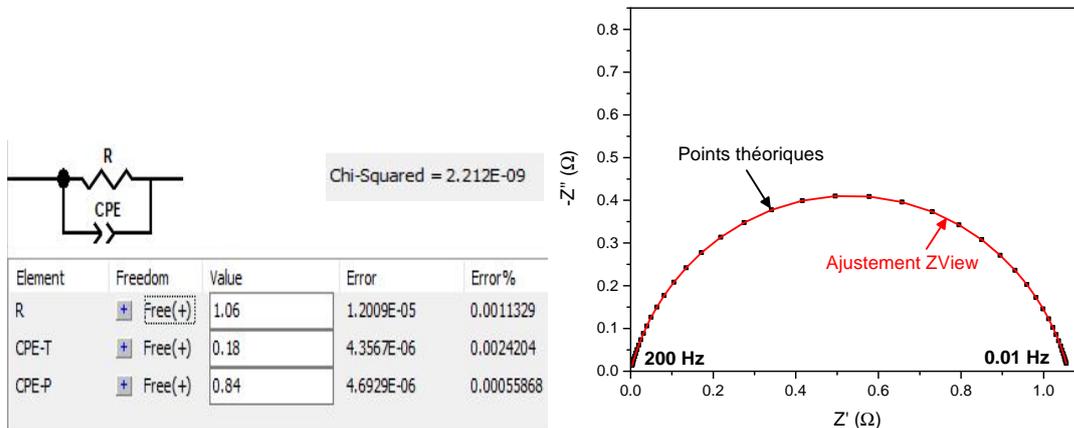


FIGURE 2.3 – Diagramme de Nyquist du circuit 1R//CPE sans erreur de mesure de 0.01 Hz à 200 Hz avec les points théoriques et l'ajustement avec ZView.

pour R , Q et α avec une excellente précision puisque le critère du χ^2 donne une valeur de 2.2×10^{-9} .

La figure 2.3 présente le diagramme de Nyquist avec les points théoriques Z'_{RCPE} et Z''_{RCPE} et l'ajustement obtenu avec ZView sous forme de ligne continue. Pour des raisons de clarté le diagramme est présenté de 0.01 Hz à 200 Hz seulement. Comme prévu l'accord est quasi-parfait.

D) Déconvolution temporelle :

On utilise ici le logiciel DRTtools qui est basé sur la méthode de régularisation de Tikhonov utilisée pour résoudre des problèmes inverses [13]. Cette

méthode nécessite de choisir la bonne valeur du paramètre de régularisation λ qui prend en compte l'existence d'erreurs de mesure statistiques. La difficulté est que ce paramètre peut varier dans de très grandes proportions, par exemple de 10 à 10^{-15} .

Nous donnons figure 2.4a les DFRT de 5 ms à 5 s obtenues avec $\lambda=1$ et $\lambda=10^{-4}$ ainsi que la DFRT analytique exacte pour comparaison. On peut constater que pour $\lambda=10^{-4}$ la DFRT obtenue avec DRTtools est proche de la DFRT analytique avec quasiment la même distribution des temps de relaxation. On note qu'en plus du pic il y a de petits épaulements de part et d'autre du pic; ces épaulements augmentent fortement pour $\lambda=10^{-5}$ ce qui fait que cette valeur n'a pas été présentée dans la figure. Par contre pour $\lambda=1$ on constate que la distribution des temps de relaxation est nettement plus large que celle de la DFRT analytique. A partir de la courbe de DFRT on peut déduire la valeur des paramètres électriques du circuit R//CPE à savoir R , Q et α comme indiqué ci-dessous.

Cette procédure est décrite ici pour la 1^{ère} fois et, à notre connaissance, n'a pas encore été publiée dans la littérature.

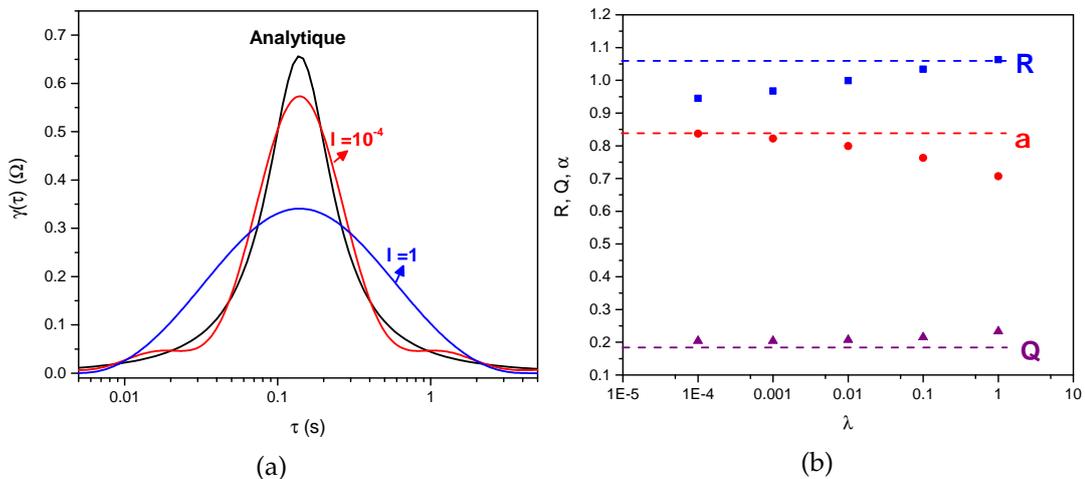


FIGURE 2.4 – a) DFRT analytique exacte et avec DRTtools du circuit 1R//CPE sans erreur de mesure; b) évolution de R , Q et α en fonction de λ avec en pointillés les valeurs attendues $R=1.06 \Omega$, $Q=0.18$ et $\alpha=0.84$.

a) Détermination de R :

La DFRT est une fonction normalisée [14], c'est-à-dire que : $\int_0^{\infty} \frac{\gamma(\tau)}{R} = 1$ ce qui permet de déterminer facilement la valeur de R car cela revient à calculer

la surface sous le pic de la DFRT :

$$\int_0^{\infty} \gamma(\tau) d\tau = R \quad (2.12)$$

Pour calculer R nous utilisons la fonction *trapz* de Matlab.

b) Détermination de α :

D'après l'équation 2.10a, pour $\tau = \tau_C$ alors $Ln(\frac{\tau_C}{\tau}) = Ln(1) = 0$ et $ch(0) = 1$ donc l'amplitude maximale de la DFRT vaut :

$$\gamma(\tau_C) = R \frac{\sin \alpha \pi}{2\pi [1 + \cos \alpha \pi]}$$

or $1 + \cos \alpha \pi = 2 \cos^2(\alpha \pi / 2)$ et $\sin \alpha \pi = 2 \sin(\alpha \pi / 2) \cos(\alpha \pi / 2)$ soit :

$$\gamma(\tau_C) = \frac{R}{2\pi} \operatorname{tg} \left(\frac{\alpha \pi}{2} \right) \quad (2.13)$$

et finalement l'expression de α est donnée formule 2.14 :

$$\alpha = \frac{2}{\pi} \operatorname{arctg} \left[\frac{2\pi \gamma(\tau_C)}{R} \right] \quad (2.14)$$

c) Détermination de Q :

A partir de la formule 2.11 : $\tau_C = (RQ)^{\frac{1}{\alpha}}$ on obtient $\tau_C^\alpha = RQ$ d'où l'expression 2.15 pour Q :

$$Q = \frac{\tau_C^\alpha}{R} \quad (2.15)$$

Nous avons calculé les valeurs de R, Q et α en faisant varier le paramètre λ de 10^{-4} à 1 par pas de 10. Nous donnons figure 2.4b l'évolution de ces valeurs en fonction de λ . On constate que l'on ne retrouve pas les valeurs attendues pour R, Q et α avec une seule valeur de λ mais néanmoins on retrouve des valeurs voisines en utilisant 2 valeurs de λ :

→ $\lambda = 1$: $R = 1.063 \Omega$ soit une incertitude relative de 0.3%,

→ $\lambda = 10^{-4}$: $Q = 0.203$ soit une incertitude relative de 13% et $\alpha = 0.837$ soit une incertitude relative de 0.4%.

Ces valeurs sont moins bonnes que celles obtenues avec ZView mais restent satisfaisantes.

2.2.2 1 R//CPE : étude avec erreur de mesure

Cette étude suit la démarche de l'étude précédente sans erreur de mesure. Rappelons que nous avons choisi des erreurs pseudo-aléatoires gaussiennes pour l'impédance complexe donnée par la formule 2.1c. D'après cette formule il intervient dans ces erreurs la valeur moyenne du module de l'impédance complexe théorique dans la gamme de fréquence 0.01 Hz à 1 MHz. Pour le circuit R//CPE théorique étudié nous avons obtenu la valeur moyenne suivante du module théorique : $\sqrt{(Z'_{th})^2 + (Z''_{th})^2}_{moyen} = 0.308$.

A) Représentations fréquentielles :

Nous présentons dans la figure 2.5, par exemple pour le coefficient $\epsilon = 0.05$, l'évolution des impédances Z' et $-Z''$ de 0.01 Hz à 1 MHz avec les points sans erreur de mesure et avec erreurs de mesure ajoutées.

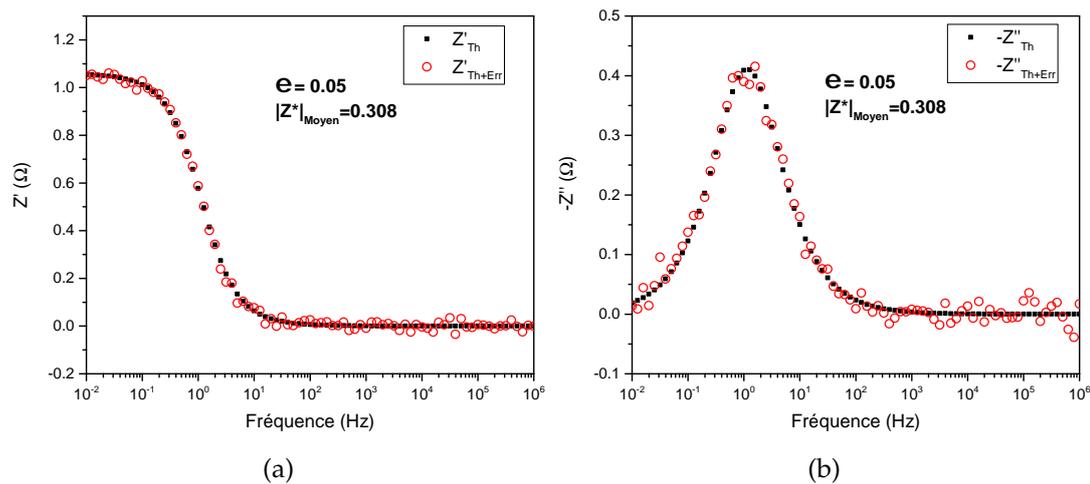


FIGURE 2.5 – Évolution fréquentielle : a) de l'impédances Z' et b) de l'impédance $-Z''$ du circuit 1R//CPE avec les points théoriques et les points avec des erreurs de mesure ajoutées.

B) Déconvolution fréquentielle :

Le circuit 1R//CPE a été déconvolué en fréquentiel avec le logiciel ZView. Nous avons fait varier le coefficient d'erreur ϵ de 0.01 à 0.05 par pas de 0.01 pour voir l'influence de l'augmentation régulière des erreurs de mesure. Nous présentons dans le tableau ci-dessous le résultat de la déconvolution obtenue par exemple avec la valeur intermédiaire $\epsilon = 0.03$. La figure 2.6a présente le diagramme de Nyquist avec des erreurs de mesure ajoutées

aux points théoriques ainsi que l'ajustement obtenu avec ZView sous forme de ligne continue. Pour des raisons de clarté le diagramme est présenté de 0.01 Hz à 200 Hz seulement.

Les valeurs de R , Q et α déterminées par le logiciel sont présentées dans

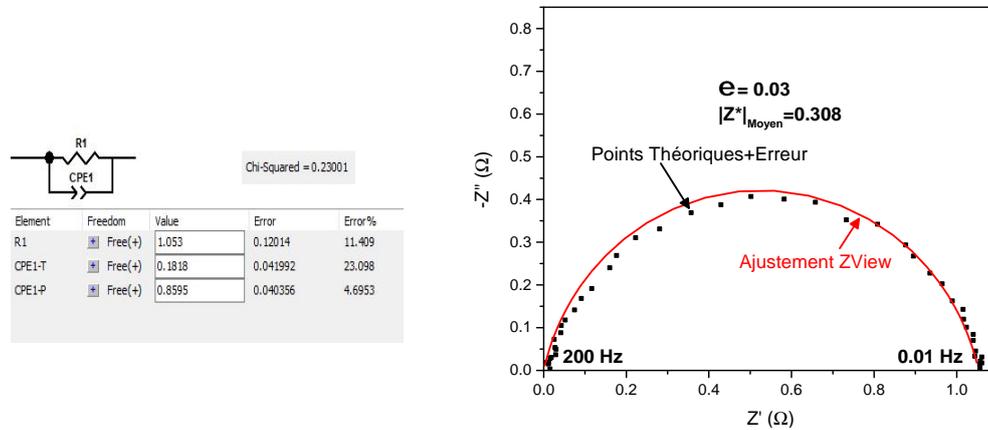


FIGURE 2.6 – a) Diagramme de Nyquist du circuit 1R//CPE avec erreurs de mesure ajoutées et l'ajustement avec ZView en ligne continue.

la figure 2.6b ainsi que les valeurs théoriques indiquées en pointillés. On

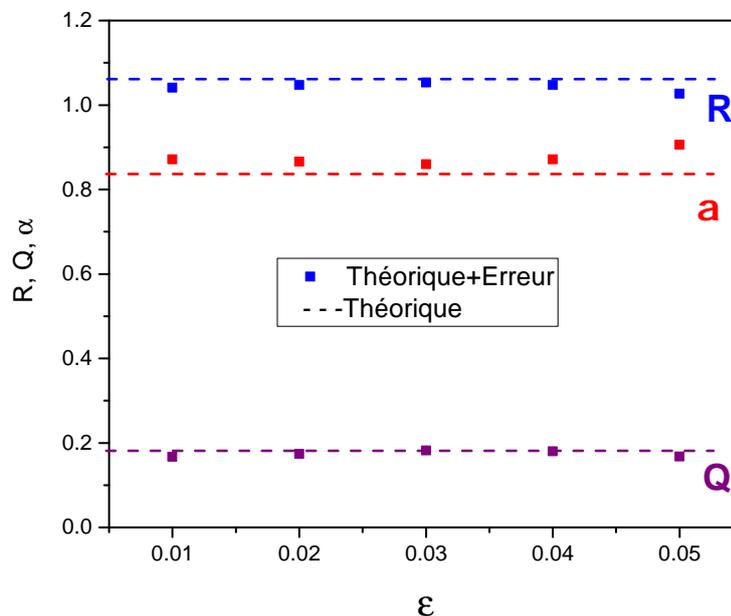


FIGURE 2.6 – b) Évolution des valeurs de R , Q et α en fonction de ϵ avec en pointillés les valeurs théoriques $R=1.06\ \Omega$, $Q=0.18$ et $\alpha=0.84$.

s'aperçoit que les valeurs de R , Q et α avec des erreurs de mesure ajoutées sont très proches des valeurs théoriques pour $\epsilon = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$. Par exemple avec $\epsilon = 0.03$ d'après le tableau à côté de la figure 2.6a :

→ $R = 1.053 \Omega$ soit une incertitude relative de 0.7%, $Q = 0.1818$ avec une incertitude de 1% et $\alpha = 0.8595$ avec une incertitude de 2.3%.

Par contre pour $\epsilon = 0.05$ les incertitudes augmentent sensiblement avec 3.1% pour R , 6.7% pour Q et 7.9% pour α . On peut considérer néanmoins que malgré l'augmentation des erreurs de mesures d'un facteur 5 de $\epsilon = 0.01$ à $\epsilon = 0.05$, la détermination des valeurs de R , Q et α est obtenue à mieux que 8% près.

C) Déconvolution temporelle :

Comme indiqué précédemment (partie 2.2.1D), la détermination de la DFRT avec le logiciel DRTtools dépend fortement du paramètre de régularisation λ . C'est pourquoi nous l'avons fait varier de 1 à 10^{-4} par pas de 10. Pour limiter le nombre d'études nous avons considéré une seule valeur du coefficient d'erreur de mesure à savoir $\epsilon = 0.03$ pour comparer avec la déconvolution fréquentielle du paragraphe précédent. Nous donnons figure 2.7a les DFRT de 5×10^{-3} s à 5 s obtenues avec $\lambda = 1$ et $\lambda = 10^{-3}$ ainsi que la DFRT analytique pour comparaison. Nous n'avons pas représenté la DFRT pour $\lambda = 10^{-4}$ car le pic est légèrement décalé et de plus il est déformé pour les valeurs élevées de τ . On peut constater que pour $\lambda = 10^{-3}$ le pic a une distribution des temps de relaxation proche de celle de la DFRT analytique; par contre il existe des petits pics secondaires (appelés aussi "pseudo-pics") de chaque côté du pic principal.

Nous avons calculé les valeurs de R , Q et α à partir des courbes de DFRT

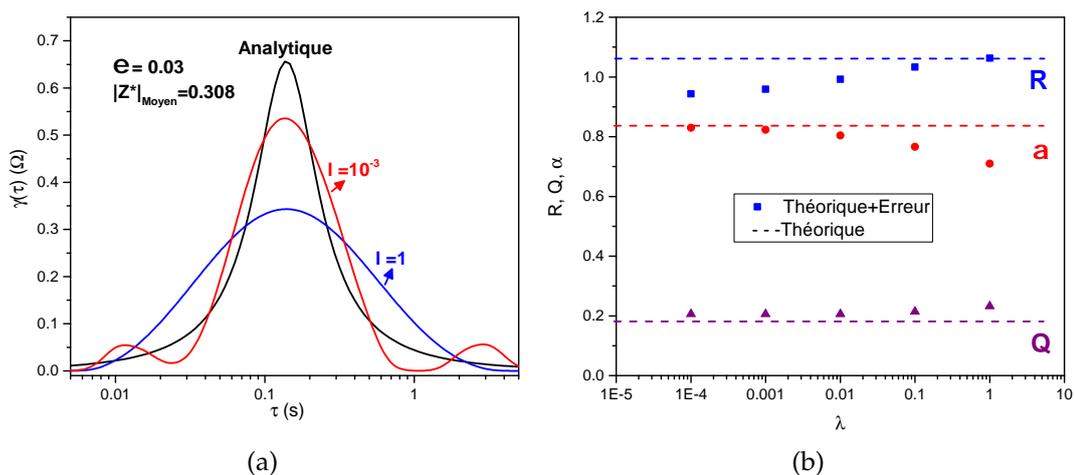


FIGURE 2.7 – a) DFRT analytique exacte et avec DRTtools du circuit 1R//CPE avec erreurs de mesure; b) évolution de R , Q et α en fonction de λ avec en pointillés les valeurs attendues $R = 1.06 \Omega$, $Q = 0.18$ et $\alpha = 0.84$.

pour le coefficient d'erreur $\epsilon = 0.03$. Ces valeurs sont représentées figure 2.7b en fonction de λ . On constate que l'on ne retrouve pas les valeurs attendues pour R , Q et α avec une seule valeur de λ mais néanmoins on retrouve des valeurs voisines en utilisant 2 valeurs de λ :

→ $\lambda=1$: $R=1.063 \Omega$ soit avec une incertitude relative de 0.3%,

→ $\lambda=10^{-3}$: $Q=0.206$ avec une incertitude relative de 14.5% et $\alpha=0.823$ soit avec une incertitude relative de 2%.

Ces valeurs sont un peu moins bonnes que celles obtenues avec ZView (voir figure 2.6b pour $\epsilon = 0.03$) mais sont tout de même acceptables.

2.3 Étude d'un circuit avec 2 R//CPE en série

Nous étudions ici un circuit avec 2 R//CPE en série notés respectivement R//CPE-BF (Basse Fréquence) et R//CPE-HF (Haute Fréquence). On va considérer les 2 cas extrêmes lorsque les fréquences critiques des 2R//CPE sont :

i) d'une part très éloignées : on note ce circuit « 2R//CPE séparés »

ii) d'autre part très proches : on note ce circuit « 2R//CPE proches »

Comme précédemment nous étudierons les déconvolutions fréquentielles et temporelles du circuit sans, et avec erreurs de mesure.

2.3.1 2R//CPE séparés : étude sans erreur de mesure

Les valeurs prises pour les paramètres R , Q et α afin d'obtenir des R//CPE séparés sont les suivantes :

→ R//CPE-BF : $R_{BF} = 1 \Omega$; $Q_{BF} = 0.16$; $\alpha_{BF} = 0.9$

→ R//CPE-HF : $R_{HF} = 0.5 \Omega$; $Q_{HF} = 0.001$; $\alpha_{HF} = 0.7$

Les fréquences critiques et les temps de relaxation calculés respectivement avec les formules 2.9 et 2.11 sont les suivants :

$f_C(BF) = 1.22 \text{ Hz}$ et $\tau_C(BF) = 0.13 \text{ s}$; $f_C(HF) = 8.27 \text{ kHz}$ et $\tau_C(HF) = 1.92 \times 10^{-5} \text{ s}$.

A) Diagramme de Nyquist et DFRT théoriques :

Nous présentons figure 2.8a le diagramme de Nyquist théorique de 0.01 Hz à 1 MHz pour le circuit « 2R//CPE séparés » sans erreur de mesure. Les valeurs de Z' et de Z'' ont été calculées avec la formule (2.8) modifiée pour tenir compte de 2R//CPE en série. On constate sur ce diagramme que les 2R//CPE sont effectivement séparés car les fréquences critiques sont dans

un rapport élevé, à savoir 680 environ. On voit que sur l'axe des abscisses on visualise la résistance BF de 1Ω et la résistance HF de 0.5Ω .

La figure 2.8b présente la DFRT de 10^{-6} s à 1 s du circuit « 2R//CPE sé-

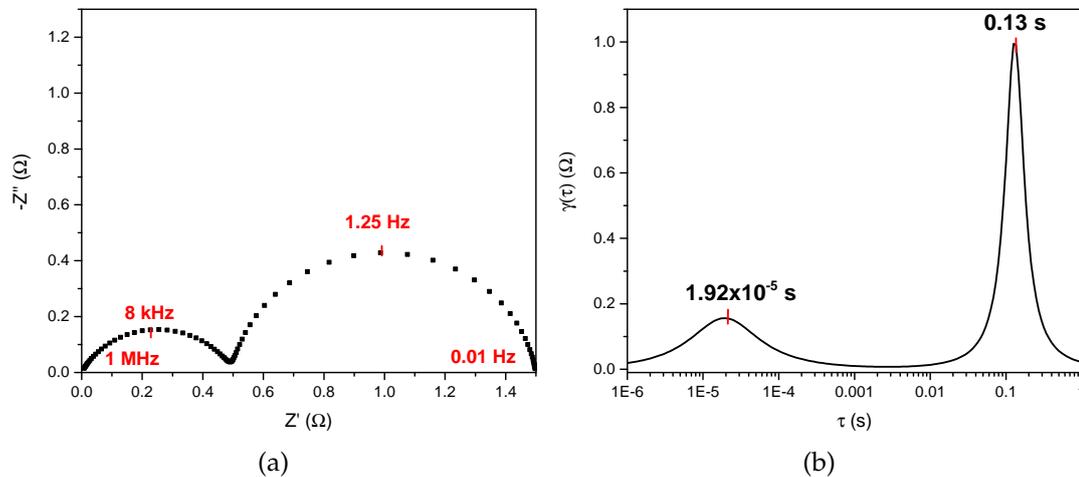


FIGURE 2.8 – a) Diagramme de Nyquist théorique du circuit "2R//CPE séparés" sans erreur de mesure; b) DFRT analytique exacte.

parés ». La courbe a été obtenue de manière analytique exacte avec la formule (2.10b) en prenant typiquement 30 points par décade. On observe l'existence de 2 pics bien séparés « R//CPE-BF » et « R//CPE-HF » qui correspondent aux valeurs calculées des temps de relaxation $\tau_C(\text{BF})=0.13$ s et $\tau_C(\text{HF})=1.92 \times 10^{-5}$ s ainsi que des amplitudes maximales calculées avec la formule (2.13) à savoir $\gamma[\tau_C(\text{BF})]=1 \Omega$ et $\gamma[\tau_C(\text{HF})]=0.156 \Omega$.

B) Déconvolution fréquentielle :

Le logiciel ZView converge avec les valeurs affichées dans le tableau ci-dessous. Les valeurs obtenues correspondent aux valeurs théoriques pour R , Q (noté CPE-T) et α (noté CPE-P) avec une excellente précision puisque le critère du χ^2 donne une valeur quasi-nulle de 3.5×10^{-16} . La figure 2.9a présente le diagramme de Nyquist de 0.01 Hz à 1 MHz avec les points théoriques Z'_{th} et Z''_{th} et l'ajustement en ligne continue obtenu avec ZView. Comme prévu l'accord est parfait.

C) Déconvolution temporelle :

Nous donnons figure 2.9b les DFRT de 10^{-6} s à 2 s obtenues avec $\lambda=1$ et $\lambda=10^{-3}$ ainsi que la DFRT analytique pour comparaison. On peut constater

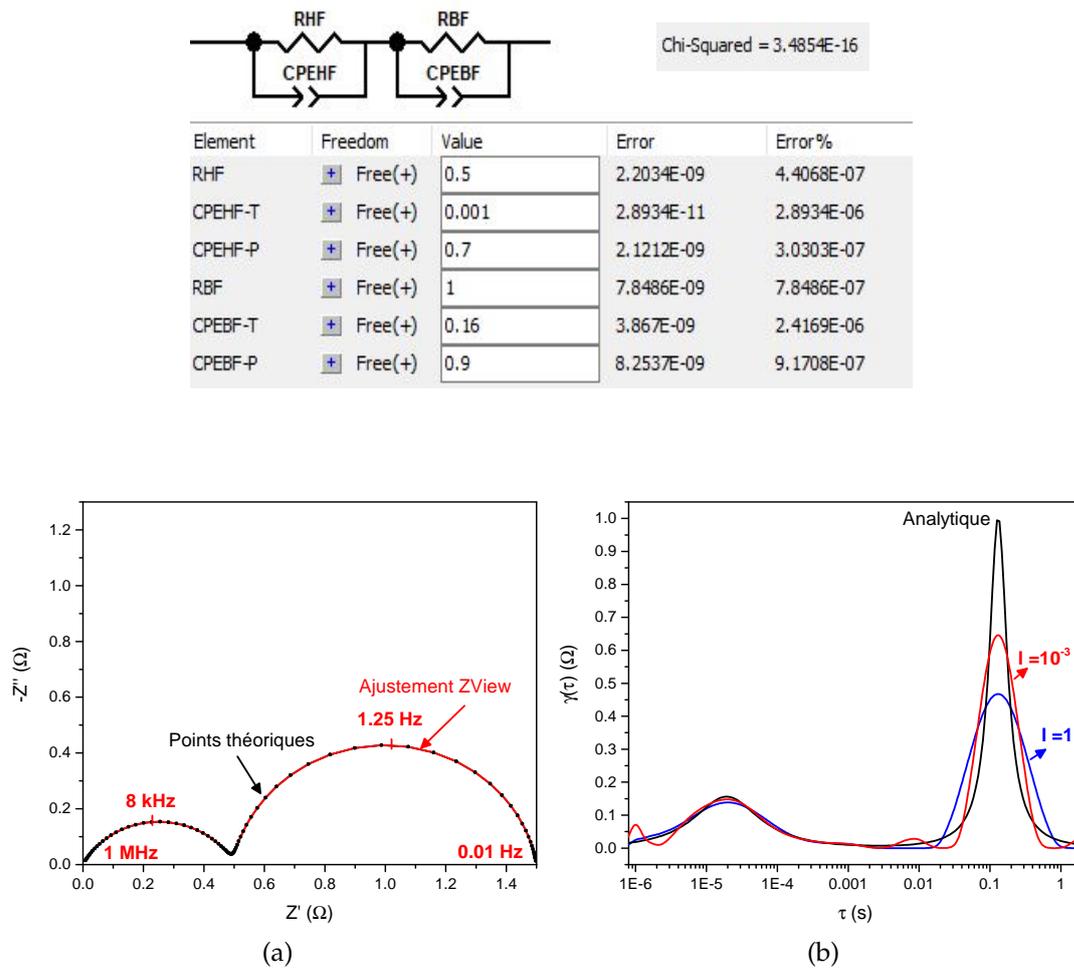


FIGURE 2.9 – a) Diagramme de Nyquist du circuit "2R//CPE séparés" sans erreur de mesure avec les points théoriques et l'ajustement ZView en ligne continue; b) DFRT analytique exacte et avec DRTtools.

que pour $\lambda=10^{-3}$ la DFRT obtenue avec DRTtools est proche de la DFRT analytique exacte avec quasiment la même distribution des temps de relaxation. De plus, on note pour $\lambda=10^{-3}$ qu'en plus des 2 pics il y a de petites oscillations proches de ces 2 pics et qui sont en fait des artefacts de calcul.

Nous avons calculé, à partir des DFRT, les valeurs de R , Q et α : on ne retrouve pas les valeurs attendues avec une seule valeur de λ mais néanmoins on retrouve des valeurs voisines en utilisant 2 valeurs de λ :

→ $\lambda=1$: $R_{BF} = 1.026 \Omega$ et $R_{HF} = 0.47 \Omega$ soit avec des incertitudes relatives respectives de 2.6% et de 6%

→ $\lambda=10^{-3}$: $Q_{BF} = 0.184$ et $Q_{HF} = 9.8 \times 10^{-3}$ soit avec des incertitudes relatives respectives de 15% et de 2%; $\alpha_{BF} = 0.85$ et $\alpha_{HF} = 0.715$ soit avec des incertitudes relatives respectives de 5.5% et de 2.2%.

Ces valeurs sont moins bonnes que celles obtenues avec ZView mais restent

néanmoins satisfaisantes excepté pour la valeur de Q_{BF} .

2.3.2 $2R//CPE$ séparés : étude avec des erreurs de mesure

Dans le calcul des erreurs de mesure ajoutées, la valeur moyenne du module de l'impédance complexe théorique intervient : elle vaut ici

$\sqrt{(Z'_{th})^2 + (Z''_{th})^2}_{moyen} = 0.655$. Cette valeur étant 2.1 fois plus élevée que la même valeur pour le circuit précédent avec $1R//CPE$, c'est pourquoi ici nous prenons un coefficient d'erreur $\epsilon = 0.01$ plus petit que celui de $\epsilon = 0.03$ qui a été pris pour l'étude de $1R//CPE$ avec erreur de mesure.

A) Déconvolution fréquentielle :

Le logiciel ZView utilisé avec les valeurs de Z'_{RCPE} et Z''_{RCPE} calculées de 0.01 Hz à 1 MHz converge avec les valeurs affichées dans le tableau ci-dessous. On observe que les valeurs obtenues ne correspondent pas aux valeurs théoriques pour R , Q (CPE-T) et α (CPE-P) : ceci est dû aux erreurs de mesure ajoutées. Dans ces conditions la valeur de $\chi^2 = 2.2 \times 10^{-2}$ est beaucoup moins bonne que dans le cas sans erreur de mesure.

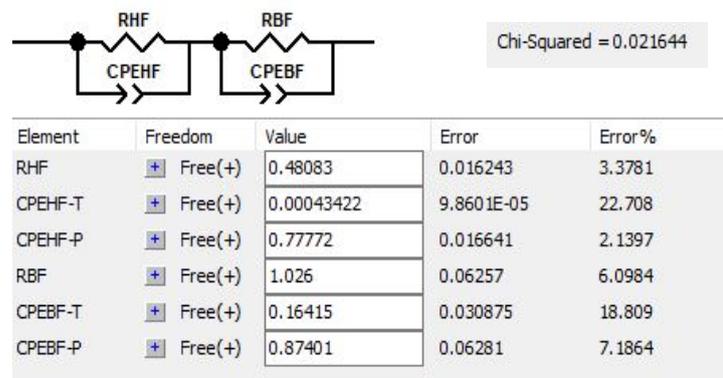
Les incertitudes relatives sur les valeurs de R , Q et α du circuit sont les suivantes :

→ sur $R//CPE$ -BF : $R_{BF}=2.6\%$; $Q_{BF}=2.5\%$ et $\alpha_{BF}=2.9\%$,

→ sur $R//CPE$ -HF : $R_{HF}=4\%$; $Q_{HF}=57\%$ et $\alpha_{HF}=11.1\%$.

On constate que les incertitudes sur $R//CPE$ -BF sont inférieures à celles pour $R//CPE$ -HF avec notamment pour Q_{HF} une incertitude qui dépasse 50%.

La figure 2.10a présente le diagramme de Nyquist de 0.01 Hz à 1 MHz avec



les erreurs de mesure ajoutées aux points théoriques et l'ajustement en ligne

continue obtenu avec ZView. L'ajustement n'est pas parfait ce qui est attendu d'après la valeur assez élevée du χ^2 .

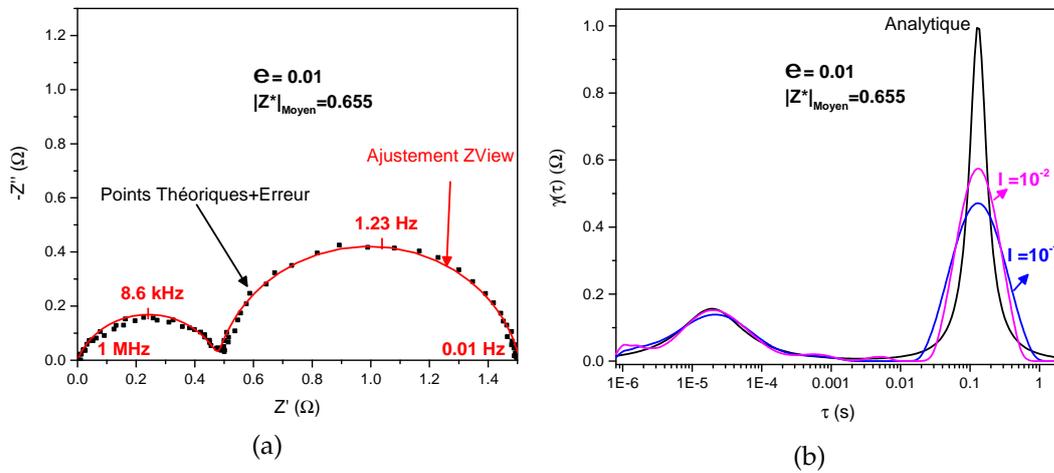


FIGURE 2.10 – a) Diagramme de Nyquist du circuit « 2R//CPE séparés » avec des erreurs de mesure ajoutées aux points théoriques et l'ajustement ZView en ligne continue; b) DFRT analytique exacte et avec DRTtools.

B) Déconvolution temporelle :

Nous donnons figure 2.10b les DFRT de 10^{-6} s à 2 s obtenues avec DRTtools pour $\lambda=10^{-1}$ et $\lambda=10^{-2}$ ainsi que la DFRT analytique exacte pour comparaison. Pour les valeurs de λ supérieures à 10^{-1} et inférieures à 10^{-2} les DFRT ont des distributions des temps de relaxation trop différentes de celles de la DFRT analytique. Par contre pour les 2 valeurs de λ présentées les DFRT obtenues ont des distributions proches de la DFRT analytique et cela pour les 2 pics. On note cependant pour $\lambda=10^{-2}$ l'existence d'un petit pic non significatif (ou pseudo-pic) vers 10^{-6} s.

Nous avons calculé les valeurs de R , Q et α comme précédemment pour le circuit 1R//CPE (partie 2.2.1D) en utilisant les 2 valeurs de λ de la figure 2.10b :

→ $\lambda=10^{-1}$: $R_{BF} = 1 \Omega$ et $R_{HF} = 0.486 \Omega$ soit la valeur exacte pour R_{BF} et une incertitude relative sur R_{HF} de 2.8%.

→ $\lambda=10^{-2}$: $Q_{BF} = 0.189$ et $Q_{HF} = 8.25 \times 10^{-4}$ soit avec des incertitudes relatives respectives de 18% et de 17.5%; $\alpha_{BF} = 0.832$ et $\alpha_{HF} = 0.74$ soit avec des incertitudes respectives de 7.6% et de 7.5%.

Les incertitudes relatives sur R , Q et α pour le R//CPE-BF et le R//CPE-HF sont inférieures à celles obtenues avec ZView sauf pour Q_{BF} et α_{BF} . Ceci

montre l'intérêt d'effectuer à la fois les déconvolutions fréquentielles et temporelles pour obtenir des valeurs les plus proches possibles des grandeurs attendues de R , Q et α .

2.3.3 2R//CPE proches : étude sans erreur de mesure

Les valeurs que nous avons prises pour les paramètres R , Q et α afin d'obtenir deux R//CPE proches sont celles pour « 2R//CPE séparés » en modifiant seulement Q_{HF} :

→ R//CPE-BF : $R_{BF} = 1 \Omega$; $Q_{BF} = 0.16$; $\alpha_{BF} = 0.9$

→ R//CPE-HF : $R_{HF} = 0.5 \Omega$; $Q_{HF} = 0.05$; $\alpha_{HF} = 0.7$

Les fréquences critiques et les temps de relaxation calculés respectivement avec les formules (2.9) et (2.11) sont les suivants :

$f_C(BF) = 1.22 \text{ Hz}$ et $\tau_C(BF) = 0.13 \text{ s}$; $f_C(HF) = 30.94 \text{ Hz}$ et $\tau_C(HF) = 5.1 \times 10^{-3} \text{ s}$.

A) Diagramme de Nyquist et DFRT théoriques :

Nous présentons figure 2.11a le diagramme de Nyquist théorique pour le circuit « 2R//CPE proches » sans erreur de mesure. On constate sur ce diagramme que les 2R//CPE sont effectivement proches car on ne peut pas distinguer les 2 arcs de cercle constituant ces 2R//CPE. Ceci a été obtenu en prenant un rapport 25 entre les fréquences critiques $f_C(HF)$ et $f_C(BF)$. La figure 2.11b présente la DFRT analytique exacte de 10^{-3} s à 1 s obtenue

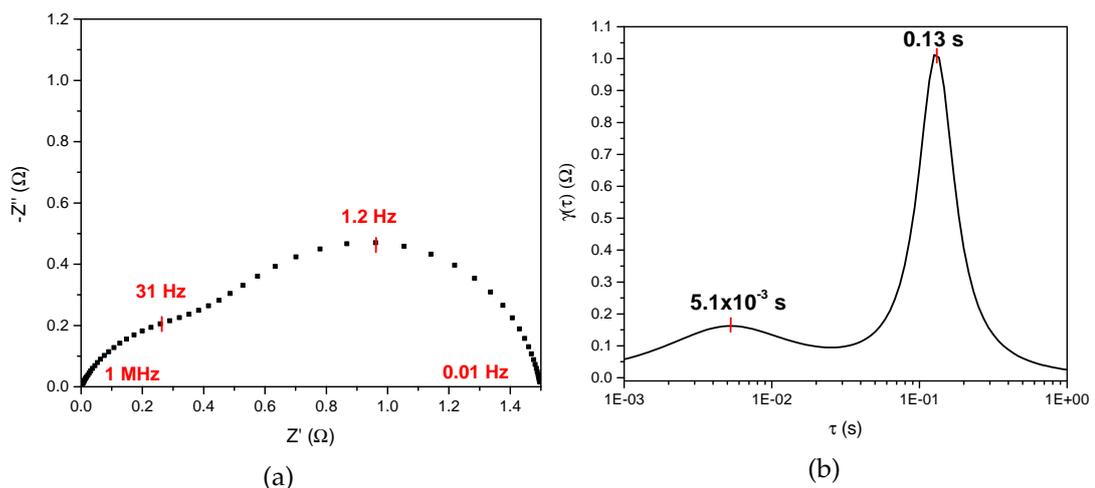


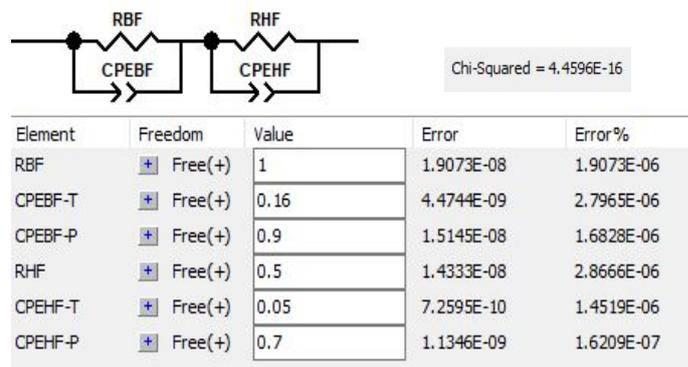
FIGURE 2.11 – a) Diagramme de Nyquist théorique du circuit « 2R//CPE proches » sans erreur de mesure ; b) DFRT analytique exacte.

nue avec la formule 2.10b. On observe l'existence de 2 pics bien séparés «

R//CPE-BF » et « R//CPE-HF » qui correspondent respectivement aux valeurs calculées (formules 2.11 et 2.13) des temps de relaxation $\tau_C(BF) = 0.13$ s et $\tau_C(HF) = 5.1 \times 10^{-3}$ s ainsi que des amplitudes maximales $\gamma[\tau_C(BF)] = 1 \Omega$ et $\gamma[\tau_C(HF)] = 0.156 \Omega$. L'intérêt ici est que la DFRT visualise bien les 2 temps de relaxation alors que sur le diagramme de Nyquist on visualise moins bien les 2 fréquences critiques.

B) Déconvolution fréquentielle :

Avec les valeurs de Z'_{RCPE} et Z''_{RCPE} calculées de 0.01 Hz à 1 MHz, le logiciel ZView converge avec les valeurs affichées dans le tableau ci-dessous. Les valeurs obtenues correspondent aux valeurs théoriques pour R, Q (noté CPE-T) et α (noté CPE-P) avec une excellente précision puisque le critère du χ^2 donne une valeur quasi négligeable de 4.5×10^{-16} . La convergence est analogue à celle obtenue avec un circuit « 2R//CPE séparés » sans erreur de mesure. La figure 2.12a présente le diagramme de Nyquist de 0.01 Hz à 1 MHz



avec les points théoriques Z'_{RCPE} et Z''_{RCPE} et l'ajustement (ligne continue) obtenu avec ZView. Comme prévu l'accord est parfait. Nous avons aussi indiqué sous le diagramme de Nyquist les 2 arcs de cercle correspondants au R//CPE-BF et au R//CPE-HF.

C) Déconvolution temporelle :

Nous donnons figure 2.12b les DFRT de 10^{-3} s à 1 s obtenues avec DRT-tools pour $\lambda=10^{-2}$ et $\lambda=10^{-3}$ ainsi que la DFRT analytique pour comparaison. Pour les valeurs de λ inférieures à 10^{-3} , les DFRT ont des distributions des temps de relaxation trop différentes de celles de la DFRT analytique. Par

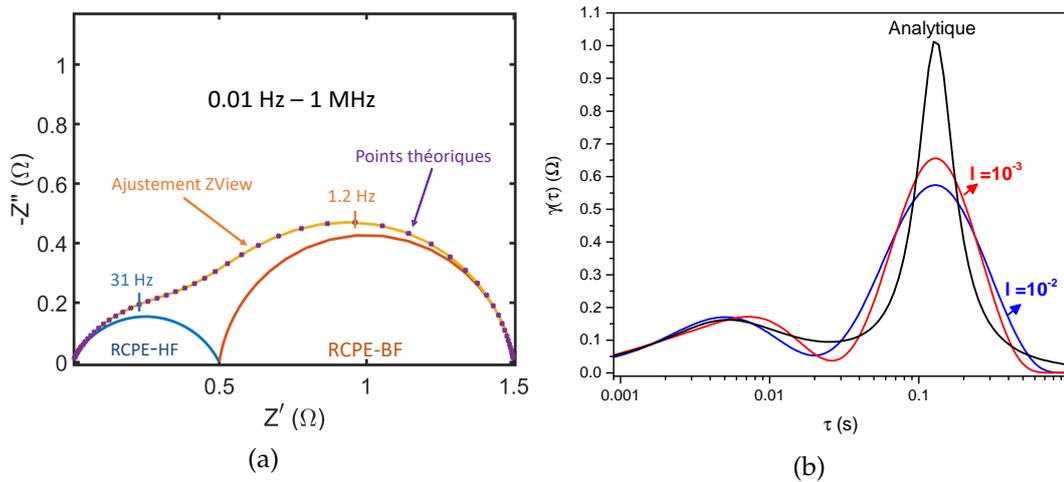


FIGURE 2.12 – a) Diagramme de Nyquist du circuit « 2R//CPE proches » sans erreur de mesure montrant les points théoriques et l’ajustement ZView en ligne continue; b) DFRT analytique exacte et avec DRTtools.

contre pour les 2 valeurs de λ présentées les DFRT obtenues ont des distributions proches de la DFRT analytique et cela pour les 2 pics.

Nous avons calculé les valeurs de R , Q et α en utilisant la valeur $\lambda=10^{-3}$ car elle donne de meilleures valeurs qu’avec $\lambda=10^{-2}$ pour les 6 paramètres. Les incertitudes relatives sur ces paramètres sont les suivantes :

- R//CPE-BF : $R_{BF}=1.7\%$; $Q_{BF}=8.8\%$ et $\alpha_{BF}=6.1\%$,
- R//CPE-HF : $R_{HF}=9.6\%$; $Q_{HF}=15\%$ et $\alpha_{HF}=6.6\%$.

On constate que les incertitudes obtenues sur R , Q et α pour le R//CPE-BF sont inférieures à celles pour le R//CPE-HF.

2.3.4 2R//CPE proches : étude avec des erreurs de mesure

Dans cette étude, nous avons pris un coefficient d’erreur de mesure $\epsilon = 0.01$ comme avec le circuit « 2 R//CPE séparés » avec erreur de mesure; de plus, la valeur moyenne du module de l’impédance complexe théorique vaut

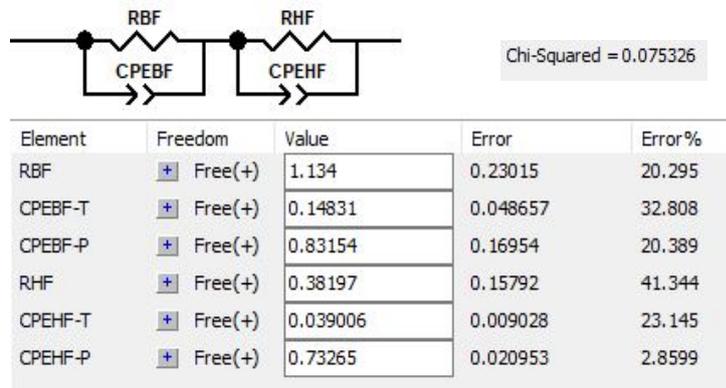
$$\sqrt{(Z'_{th})^2 + (Z''_{th})^2}_{moyen} = 0.515.$$

A) Déconvolution fréquentielle :

Le logiciel ZView converge de 0.01 Hz à 1 MHz avec les valeurs indiquées dans le tableau ci-dessous. Les valeurs obtenues pour R , Q (CPE-T) et α (CPE-P) avec les erreurs de mesure ajoutées ne correspondent pas aux valeurs théoriques. Dans ces conditions la valeur de $\chi^2=7.5 \times 10^{-2}$ est beaucoup moins bonne que dans le cas précédent sans erreur de mesure qui était de

4.5×10^{-16} .

Les incertitudes relatives sur les valeurs de R , Q et α du circuit sont les sui-



vantes :

→ sur R//CPE-BF : $R_{BF}=13.4\%$; $Q_{BF}=7.5\%$ et $\alpha_{BF}=7.7\%$,

→ sur R//CPE-HF : $R_{HF}=23.6\%$; $Q_{HF}=22\%$ et $\alpha_{HF}=4.7\%$.

On constate que les incertitudes sur le R//CPE-BF sont inférieures à celles pour le R//CPE-HF sauf pour α_{BF} et que les incertitudes sur R_{HF} et Q_{HF} dépassent 20%.

La figure 2.13a présente le diagramme de Nyquist de 0.01 Hz à 1 MHz avec :

→ les points avec les erreurs de mesure ajoutées aux valeurs théoriques,

→ l'ajustement obtenu avec ZView tracé en ligne continue,

→ sous le diagramme de Nyquist les 2 arcs de cercle correspondants au R//CPE-BF et au R//CPE-HF de la déconvolution. On constate visuellement que l'allure de ces 2 arcs est différente de celle des 2 arcs théoriques de la figure 2.12a dans l'étude précédente sans erreur de mesure. Ceci montre bien l'effet des erreurs de mesure sur la déconvolution.

B) Déconvolution temporelle :

Nous donnons figure 2.13b les DFRT de 5×10^{-4} s à 2 s obtenues avec DRT-tools pour $\lambda=1, 10^{-1}, 10^{-2}$ ainsi que la DFRT analytique exacte pour comparaison. Pour les 2 valeurs $\lambda=10^{-1}$ et 10^{-2} les DFRT obtenues ont les distributions les plus proches de la DFRT analytique exacte pour les 2 pics. Par contre pour $\lambda=1$ d'une part la distribution est nettement plus large pour le pic principal et d'autre part le 2ème pic aux temps courts n'apparaît pas. De plus, pour $\lambda=10^{-1}$ le 2ème pic est décalé vers les temps courts à 3.5×10^{-3} s par rapport à 5.1×10^{-3} s pour la DFRT analytique exacte. C'est pourquoi nous

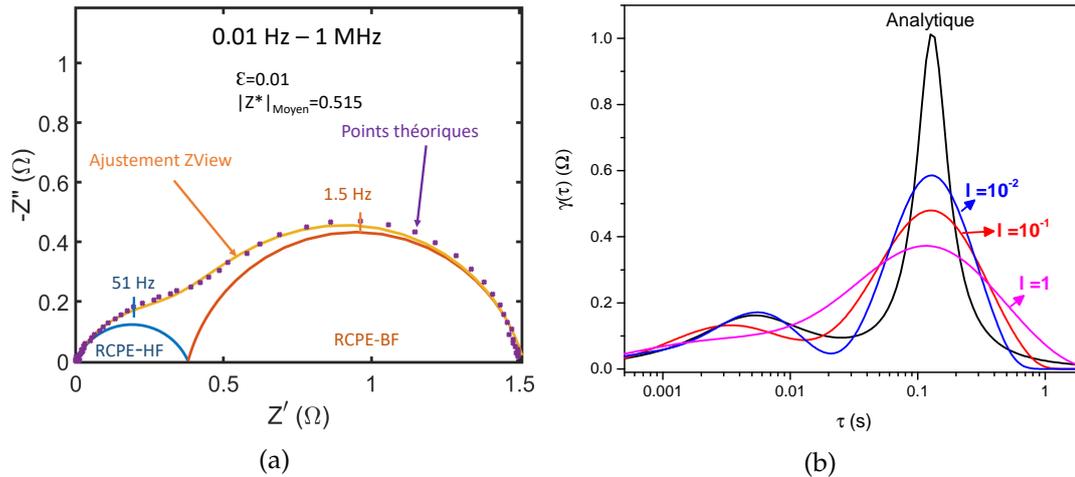


FIGURE 2.13 – a) Diagramme de Nyquist du circuit « 2R//CPE proches » montrant les points avec erreurs, l'ajustement avec ZView ainsi que les 2 R//CPE constituant le diagramme; b) DFRT analytique et avec DRTtools.

n'avons pas retenu les DFRT obtenues avec $\lambda=1$ et $\lambda=10^{-1}$ pour calculer les paramètres R , Q et α .

Nous avons donc calculé les valeurs de R , Q et α en utilisant seulement la valeur $\lambda=10^{-2}$. Les incertitudes relatives déterminées sur ces paramètres sont les suivantes :

- R//CPE-BF : $R_{BF}=6.1\%$; $Q_{BF}=9.4\%$ et $\alpha_{BF}=8.9\%$,
- R//CPE-HF : $R_{HF}=19.2\%$; $Q_{HF}=10\%$ et $\alpha_{HF}=10\%$.

Comme attendu, à cause des erreurs de mesure, les incertitudes sont supérieures ici à celle du circuit « 2R//CPE proches » sans erreur de mesure. On constate que les incertitudes obtenues sur R , Q et α pour le R//CPE-BF sont inférieures à celles pour le R//CPE-HF dont les incertitudes sont égales ou supérieures à 10%.

2.4 Étude d'un circuit avec 3 R//CPE en série

Nous étudions ici un circuit avec 3 R//CPE en série notés respectivement R//CPE-BF (Basse fréquence), R//CPE-MF (Moyenne fréquence) et R//CPE-HF (Haute Fréquence). On va considérer, comme précédemment avec 2R//CPE en série, les 2 cas extrêmes suivants lorsque les fréquences critiques des 3R//CPE sont :

- i) d'une part très éloignées : on note ce circuit « 3R//CPE séparés »
- ii) d'autre part très proches : on note ce circuit « 3R//CPE proches »

Comme précédemment nous étudierons les déconvolutions fréquentielles et temporelles du circuit sans, et avec, erreurs de mesure.

2.4.1 3R//CPE séparés : étude sans erreur de mesure

Les valeurs prises pour les paramètres R , Q et α afin d'obtenir des R//CPE séparés sont les suivantes :

$$\rightarrow R//CPE\text{-BF} : R_{BF} = 1 \Omega ; Q_{BF} = 0.19 ; \alpha_{BF} = 0.9$$

$$\rightarrow R//CPE\text{-MF} : R_{MF} = 0.7 \Omega ; Q_{MF} = 6 \times 10^{-3} ; \alpha_{MF} = 0.8$$

$$\rightarrow R//CPE\text{-HF} : R_{HF} = 0.3 \Omega ; Q_{HF} = 8.3 \times 10^{-3} ; \alpha_{HF} = 0.7$$

Les fréquences critiques et les temps de relaxation sont les suivants :

$$f_C(BF) = 1 \text{ Hz et } \tau_C(BF) = 0.158 \text{ s ; } f_C(MF) = 149 \text{ Hz et } \tau_C(MF) = 1.07 \times 10^{-6} \text{ s ;}$$

$$f_C(HF) = 22.4 \text{ kHz et } \tau_C(HF) = 7.1 \times 10^{-6} \text{ s.}$$

Avec les valeurs de R , Q et α les fréquences critiques sont dans un rapport de 150 environ.

A) Diagramme de Nyquist et DFRT théoriques :

La figure 2.14a montre le diagramme de Nyquist théorique de 0.01 Hz à 1 MHz pour le circuit « 3R//CPE séparés » sans erreur de mesure. On constate sur ce diagramme que les 3R//CPE sont effectivement séparés car on distingue bien 3 arcs de cercle correspondants à ces R//CPE. La figure

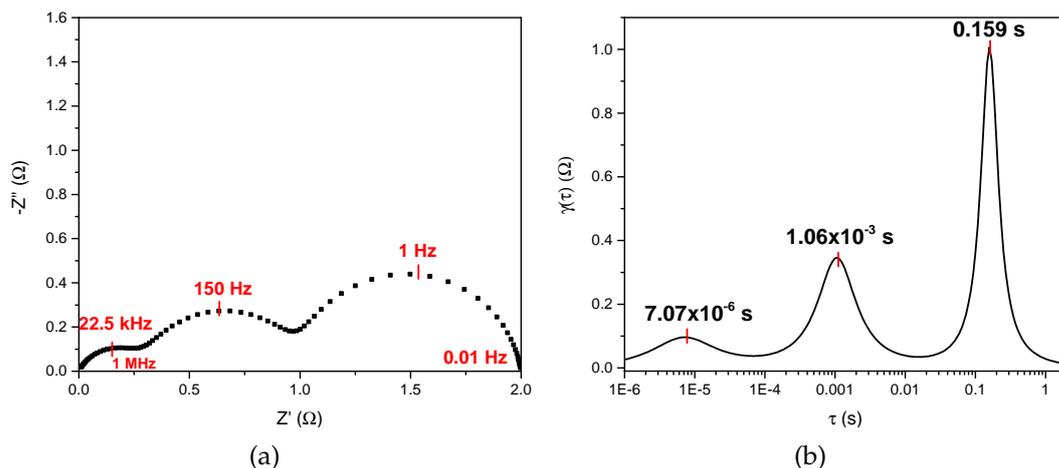


FIGURE 2.14 – a) Diagramme de Nyquist théorique du circuit « 3R//CPE séparés » sans erreur de mesure ; b) DFRT analytique exacte.

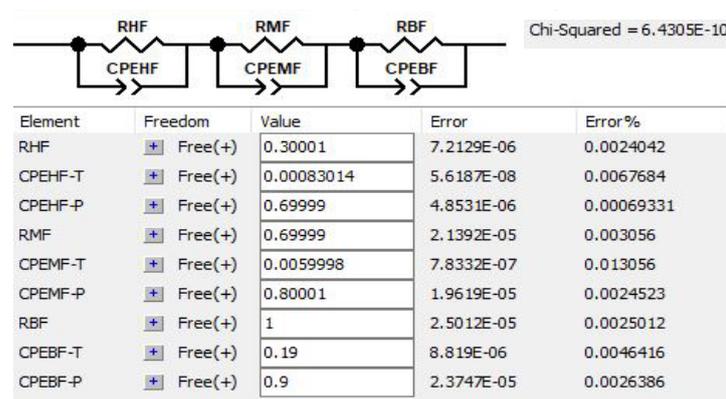
2.14b montre la DFRT analytique exacte entre 10^{-6} s et 2 s du circuit « 3R//CPE

séparés » sans erreur de mesure. On observe l'existence de 3 pics bien séparés : R//CPE-BF, R//CPE-MF et R//CPE-HF qui correspondent respectivement aux valeurs calculées précédemment des temps de relaxation ainsi qu'aux amplitudes maximales calculées avec la formule 2.13 à savoir $\gamma[\tau_C(BF)] = 1 \Omega$, $\gamma[\tau_C(MF)] = 0.34 \Omega$ et $\gamma[\tau_C(HF)] = 0.094 \Omega$.

B) Déconvolution fréquentielle :

Le logiciel ZView converge avec les valeurs affichées dans le tableau ci-dessous. Les valeurs obtenues correspondent aux valeurs théoriques pour les 9 éléments R , Q (noté CPE-T) et α (noté CPE-P) avec une excellente précision puisque le critère du χ^2 donne une valeur de 6.4×10^{-10} .

La figure 2.15a présente le diagramme de Nyquist de 0.01 Hz à 1 MHz avec



les points théoriques et l'ajustement en ligne continue obtenu avec ZView. Comme prévu d'après la valeur très faible du χ^2 l'accord est excellent.

C) Déconvolution temporelle :

Nous donnons figure 2.15b les DFRT de 10^{-6} s à 2 s obtenues avec $\lambda=10^{-1}$ et $\lambda=10^{-2}$ ainsi que la DFRT analytique pour comparaison. On peut constater que les DFRT obtenues avec DRTtools pour les 2 valeurs de λ ont des allures comparables pour les 3 pics avec quasiment la même distribution des temps de relaxation que la DFRT analytique exacte.

Nous avons calculé les valeurs de R , Q et α pour les 2 valeurs de λ : 10^{-1} et 10^{-2} . Comme précédemment pour les circuits « sans erreur de mesure » avec

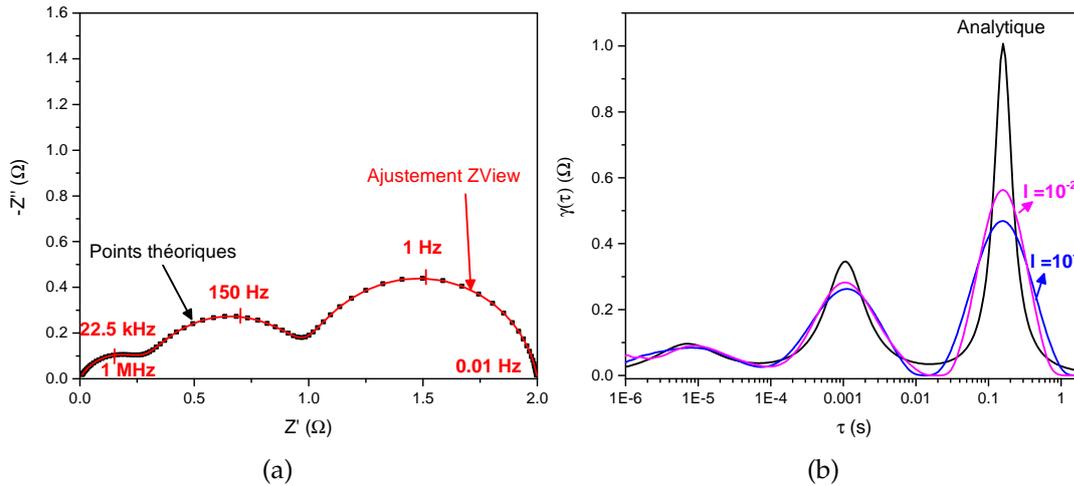


FIGURE 2.15 – a) Diagramme de Nyquist du circuit « 3R//CPE séparés » sans erreur de mesure avec les points théoriques et l'ajustement ZView en ligne continue; b) DFRT analytique et avec DRTtools pour $\lambda=10^{-1}$ et $\lambda=10^{-2}$.

1R//CPE et 2R//CPE séparés, on ne retrouve pas les valeurs attendues pour R , Q et α avec une seule valeur de λ mais on retrouve des valeurs voisines en utilisant les 2 valeurs de λ . Les incertitudes relatives déterminées sur les valeurs de R , Q et α du circuit sont les suivantes :

→ $\lambda=10^{-1}$: $R_{BF} = 2.2\%$, $R_{MF} = 2.6\%$ et $R_{HF} = 7\%$

→ $\lambda=10^{-2}$: $Q_{BF} = 14.7\%$, $Q_{MF} = 6.6\%$, $Q_{HF} = 13.4\%$; $\alpha_{BF} = 8.3\%$, $\alpha_{MF} = 4.4\%$, $\alpha_{HF} = 6.4\%$.

Les incertitudes relatives sont inférieures à 10% sauf pour Q_{BF} et Q_{HF} mais dont les incertitudes sont inférieures à 15%.

2.4.2 3R//CPE séparés : étude avec des erreurs de mesure

Dans le calcul des erreurs de mesure ajoutées, la valeur moyenne du module de l'impédance complexe théorique intervient : elle vaut ici

$\sqrt{(Z'_{th})^2 + (Z''_{th})^2}_{moyen} = 0.882$. Pour le coefficient d'erreur de mesure nous prenons ici $\epsilon = 0.01$ comme nous l'avons fait pour les circuits 2R//CPE séparés et proches avec erreurs de mesure.

A) Déconvolution fréquentielle :

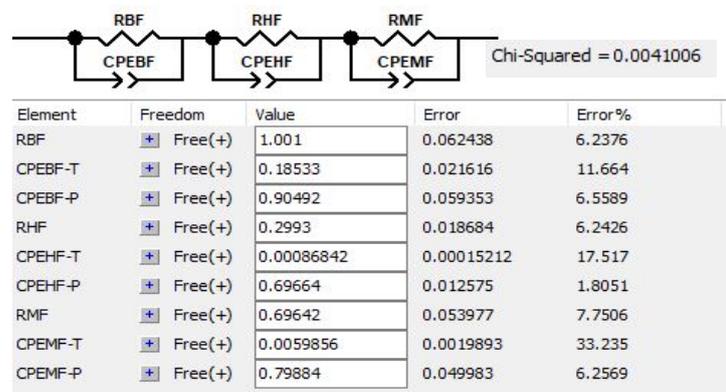
Le logiciel ZView converge de 0.01 Hz à 1 MHz avec les valeurs affichées

dans le tableau ci-dessous. Les valeurs obtenues ne correspondent pas exactement aux valeurs théoriques pour R , Q (CPE-T) et α (CPE-P) : ceci est attendu à cause des erreurs de mesure ajoutées aux valeurs théoriques de l'impédance complexe. La valeur de $\chi^2 = 4.1 \times 10^{-3}$ est beaucoup plus élevée que $\chi^2 = 6.4 \times 10^{-10}$ dans le cas sans erreur de mesure mais elle est acceptable. Les incertitudes relatives sur les valeurs de R , Q et α du circuit sont les suivantes :

- sur R / CPE-BF : $R_{BF}=0.1\%$; $Q_{BF}=2.5\%$ et $\alpha_{BF}=0.6\%$,
- sur R / CPE-MF : $R_{MF}=0.5\%$; $Q_{MF}=0.2\%$ et $\alpha_{MF}=0.15\%$,
- sur R / CPE-HF : $R_{HF}=0.2\%$; $Q_{HF}=4.6\%$ et $\alpha_{HF}=0.5\%$.

On constate que les incertitudes relatives sont assez faibles et toutes inférieures à 5% ce qui est tout à fait raisonnable.

La figure 2.16a présente le diagramme de Nyquist de 0.01 Hz à 1 MHz avec



les erreurs de mesure ajoutées aux points théoriques ainsi que l'ajustement en ligne continue obtenu avec ZView. L'ajustement n'est pas parfait ce qui est attendu avec la valeur assez élevée du χ^2 .

B) Déconvolution temporelle :

Nous donnons figure 2.16b les DFRT de 10^{-6} s à 2 s obtenues avec DRT-tools pour $\lambda=1$, $\lambda=10^{-1}$ et $\lambda=10^{-2}$ ainsi que la DFRT analytique exacte pour comparaison. D'après ces courbes c'est la DFRT pour $\lambda=10^{-1}$ qui se rapproche le mieux de la DFRT analytique en termes de distribution des temps de relaxation et de la position temporelle du maximum des 3 pics. Par contre, pour $\lambda=1$ la distribution des 3 pics est trop large et pour $\lambda=10^{-2}$ le pic HF aux temps courts est trop décalé par rapport au pic analytique. C'est pourquoi nous avons calculé les valeurs de R , Q et α avec la DFRT pour $\lambda=10^{-1}$. Les incertitudes relatives déterminées sur ces valeurs sont les suivantes :

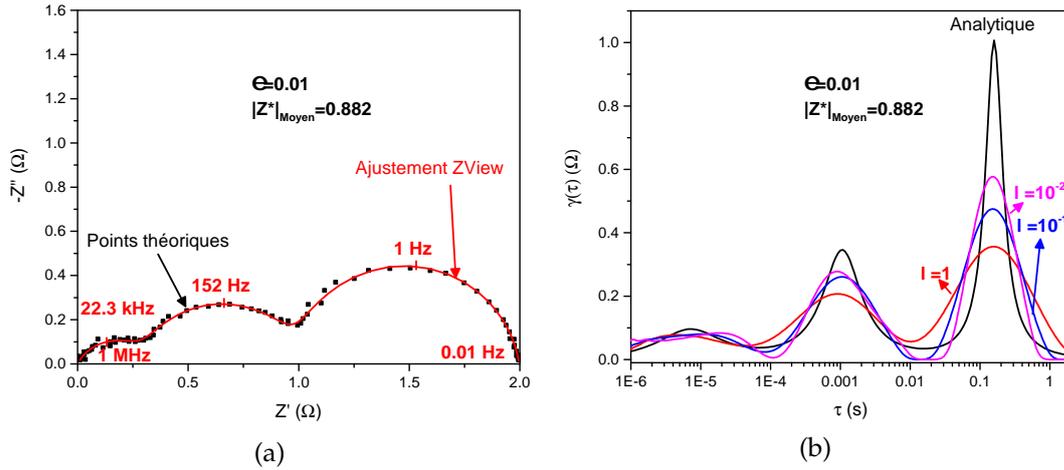


FIGURE 2.16 – a) Diagramme de Nyquist du circuit « 3R//CPE séparés » avec les points avec erreur de mesure et l'ajustement ZView en ligne continue; b) DFRT analytique exacte et avec DRTtools pour $\lambda=1$, $\lambda=10^{-1}$ et $\lambda=10^{-2}$.

- sur le R//CPE-BF : $R_{BF}=2.5\%$; $Q_{BF}=15.8\%$ et $\alpha_{BF}=12.2\%$,
- sur le R//CPE-MF : $R_{MF}=4\%$; $Q_{MF}=45\%$ et $\alpha_{MF}=6.3\%$,
- sur le R//CPE-HF : $R_{HF}=5.3\%$; $Q_{HF}=100\%$ et $\alpha_{HF}=4.3\%$.

Ces incertitudes sont toutes beaucoup plus élevées que celles obtenues avec ZView. Pour le R//CPE-HF les incertitudes sur R et Q sont plus élevées par rapport aux 2 autres R//CPE et pour α curieusement c'est le contraire.

2.4.3 3R//CPE proches : étude sans erreur de mesure

Dans cette partie nous réalisons un circuit dont le diagramme de Nyquist se rapproche le plus possible de celui de la pile P18 dans l'étude du vieillissement au chapitre 4. Nous prenons la même résistance de polarisation qu'au cycle 2 qui est référencé P18-C2 : $R_P=R_{BF}+R_{MF}+R_{HF}=1.8 \Omega$ (voir chapitre 4 figure 4.9).

Les valeurs prises pour les paramètres R , Q et α afin d'obtenir 3R//CPE proches sont les suivantes :

- R//CPE-BF : $R_{BF} = 0.8 \Omega$; $Q_{BF} = 2.55 \times 10^{-2}$; $\alpha_{BF} = 0.9$
- R//CPE-MF : $R_{MF} = 0.7 \Omega$; $Q_{MF} = 3.4 \times 10^{-3}$; $\alpha_{MF} = 0.8$
- R//CPE-HF : $R_{HF} = 0.3 \Omega$; $Q_{HF} = 1.78 \times 10^{-3}$; $\alpha_{HF} = 0.7$

Les fréquences critiques et les temps de relaxation calculés sont les suivants : $f_C(BF)=12 \text{ Hz}$ et $\tau_C(BF)=1.3 \times 10^{-2} \text{ s}$; $f_C(MF)=303 \text{ Hz}$ et $\tau_C(MF)=5.3 \times 10^{-4} \text{ s}$; $f_C(HF)=7.5 \text{ kHz}$ et $\tau_C(HF)=2.1 \times 10^{-5} \text{ s}$.

Avec les valeurs de R , Q et α les fréquences critiques, et donc les temps de relaxation, sont dans un rapport de 25 environ.

A) Diagramme de Nyquist et DFRT théoriques :

La figure 2.17a montre le diagramme de Nyquist théorique pour le circuit « 3R//CPE proches » sans erreur de mesure. On constate sur ce diagramme que les 3R//CPE sont effectivement proches car on ne distingue pas complètement les arcs de cercle correspondants à ces 3R//CPE.

La figure 2.17b présente la DFRT entre 5×10^{-6} s et 0.1 s du circuit « 3//RCPE

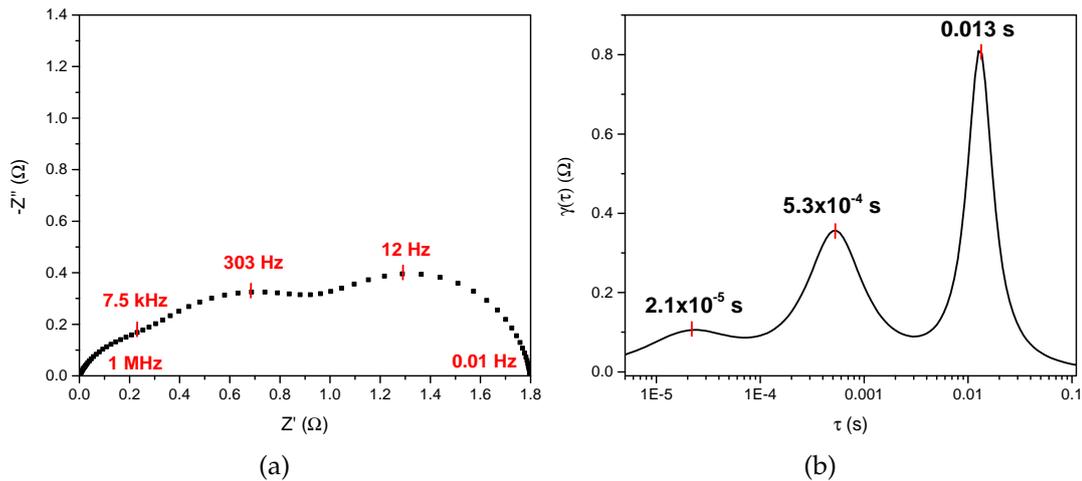
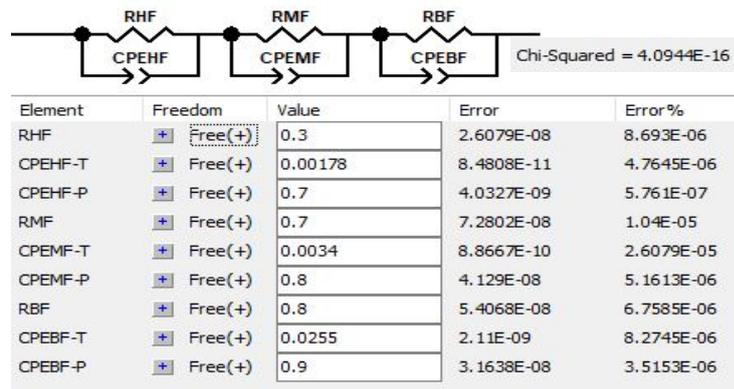


FIGURE 2.17 – a) Diagramme de Nyquist théorique du circuit « 3R//CPE proches » sans erreur de mesure; b) DFRT analytique exacte.

proches ». Elle a été obtenue de manière analytique exacte avec la formule 2.10b. On observe l'existence de 3 pics bien séparés « R//CPE-BF », R//CPE-MF et R//CPE-HF qui correspondent respectivement aux valeurs calculées précédemment des temps de relaxation ainsi qu'aux amplitudes maximales calculées avec la formule 2.13 à savoir $\gamma[\tau_C(BF)] = 0.8 \Omega$, $\gamma[\tau_C(MF)] = 0.34 \Omega$ et $\gamma[\tau_C(HF)] = 0.094 \Omega$. L'intérêt ici est que la DFRT visualise bien les 3 temps de relaxation alors que sur le diagramme de Nyquist on visualise beaucoup moins bien les fréquences critiques des 3 arcs de cercle des R//CPE.

B) Déconvolution fréquentielle :

Le logiciel ZView converge avec les valeurs affichées dans le tableau ci-dessous. Les valeurs obtenues correspondent aux valeurs théoriques pour les 9 éléments R , Q (noté CPE-T) et α (noté CPE-P) avec une excellente précision puisque le critère du χ^2 donne une valeur de 4.1×10^{-16} . La figure 2.18a présente le diagramme de Nyquist de 0.01 Hz à 1 MHz avec les points théoriques



et l'ajustement en ligne continue obtenu avec ZView. Comme attendu l'accord est excellent puisque la valeur du χ^2 est quasiment nulle. Nous avons aussi indiqué sous le diagramme de Nyquist les 3 arcs de cercle correspondants au R//CPE-BF, au R//CPE-MF et au R//CPE-HF.

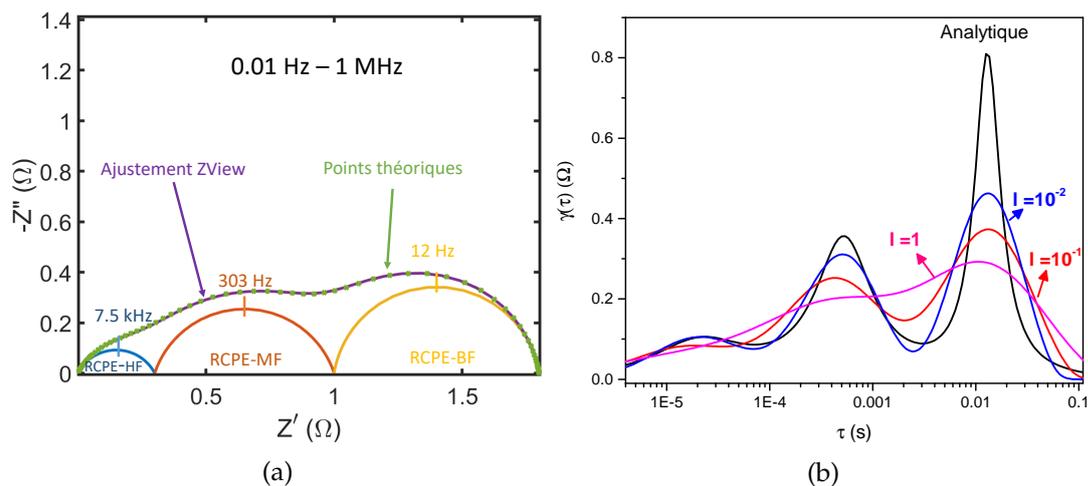


FIGURE 2.18 – a) Diagramme de Nyquist du circuit « 3R//CPE proches » sans erreur de mesure avec les points théoriques et l'ajustement ZView; b) DFRT analytique exacte et avec DRTtools pour $\lambda=1$, $\lambda=10^{-1}$ et $\lambda=10^{-2}$.

C) Déconvolution temporelle :

Nous donnons figure 2.18b les DFRT de 5×10^{-6} s à 10^{-1} s obtenues avec DRTtools pour $\lambda=1$, $\lambda=10^{-1}$ et $\lambda=10^{-2}$ ainsi que la DFRT analytique exacte

pour comparaison. Pour la valeur $\lambda=1$ les pics MF et HF ne sont pas clairement observables. Pour la valeur $\lambda=10^{-1}$ les pics MF et HF sont légèrement décalés vers les temps courts par rapport à la DFRT analytique. Par contre c'est avec $\lambda=10^{-2}$ que la DFRT est la plus proche de la DFRT analytique.

Nous avons donc calculé les valeurs de R , Q et α en utilisant la valeur $\lambda=10^{-2}$.

Les incertitudes relatives déterminées sur ces valeurs sont les suivantes :

→ pour R//CPE-BF : $R_{BF}=5.4\%$; $Q_{BF}=33.3\%$ et $\alpha_{BF}=8.9\%$,

→ pour R//CPE-MF : $R_{MF}=4.4\%$; $Q_{MF}=11.8\%$ et $\alpha_{MF}=1.3\%$,

→ pour R//CPE-HF : $R_{HF}=18.3\%$; $Q_{HF}=44.4\%$ et $\alpha_{HF}=10.6\%$.

On constate que les incertitudes relatives obtenues sur R , Q et α sont dans l'ordre suivant : R//CPE-MF < R//CPE-BF < R//CPE-HF.

2.4.4 3R//CPE proches : étude avec des erreurs de mesure

Dans cette étude la valeur moyenne du module de l'impédance complexe théorique vaut $\sqrt{(Z'_{th})^2 + (Z''_{th})^2}_{moyen} = 0.951$. De plus nous avons pris un coefficient d'erreur de mesure $\epsilon = 0.01$ comme avec les autres circuits avec erreurs de mesure ajoutées à savoir 2 R//CPE séparés, 2 R//CPE proches et 3R//CPE séparés.

A) Déconvolution fréquentielle :

Contrairement aux 9 études précédentes, ici le logiciel ZView ne converge pas dans la gamme 0.01 Hz à 1 MHz. Une raison possible est que la valeur moyenne du module de l'impédance complexe $|Z * |_{moyen} = 0.951$ est la valeur la plus élevée par rapport aux 4 autres études avec erreurs de mesure ajoutées.

a) 1^{er} essai de convergence : en limitant la gamme de fréquence

Nous avons pensé diminuer la gamme de fréquences de mesure 0.01 Hz – 1 MHz pour faciliter la déconvolution. Pour cela nous avons considéré les courbes de Z' et de Z'' en fonction de la fréquence pour déterminer cette nouvelle gamme de fréquences. Nous donnons figure 2.19 l'exemple de l'évolution de $-Z''$ en fonction de $\log f$. Nous supprimons, arbitrairement, 12 points de chaque côté du spectre ce qui réduit maintenant la déconvolution dans la gamme de fréquences de 0.2 Hz à 79 kHz. Dans ce cas le logiciel ZView

converge avec la valeur $\chi^2 = 1.9 \times 10^{-3}$ comme indiqué dans le tableau ci-dessous. La figure 2.20 présente le diagramme de Nyquist dans la gamme de fréquence limitée de 0.2 Hz à 79 kHz avec les erreurs de mesure ajoutées aux points théoriques ainsi que l'ajustement en ligne continue obtenu avec ZView et les 3 arcs de cercle correspondants au R//CPE-BF, au R//CPE-MF et au R//CPE-HF. Les incertitudes relatives sur les valeurs de R, Q et α du

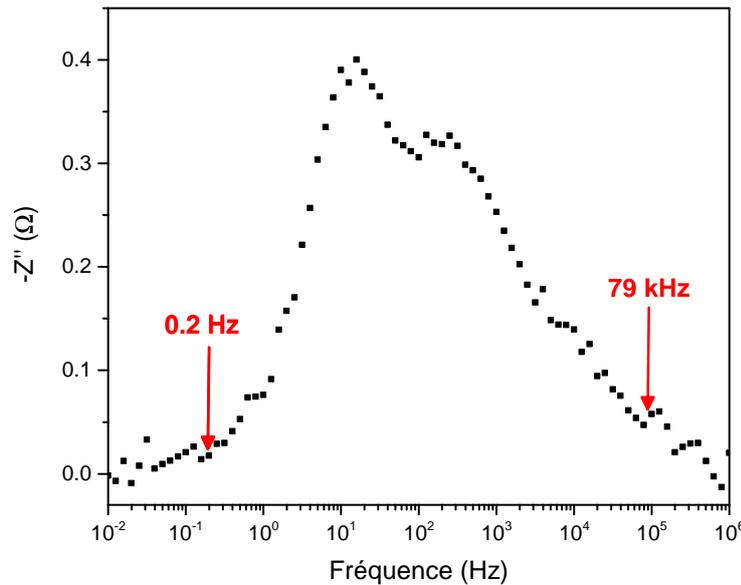


FIGURE 2.19 – Points théoriques avec erreurs de mesure ajoutées pour le circuit « 3R//CPE proches » pour $-Z''$ de 0.01 Hz à 1 MHz limités de 0.2 Hz à 79 kHz.

Element	Freedom	Value	Error	Error%
RMF	Free(+)	0.66291	0.1873	28.254
CPEMF-T	Free(+)	0.0031399	0.0020179	64.266
CPEMF-P	Free(+)	0.82024	0.10918	13.311
RHF	Free(+)	0.32556	0.081329	24.981
CPEHF-T	Free(+)	0.0019446	0.00045632	23.466
CPEHF-P	Free(+)	0.69359	0.021781	3.1403
RBF	Free(+)	0.81229	0.13246	16.307
CPEBF-T	Free(+)	0.025697	0.0049872	19.408
CPEBF-P	Free(+)	0.89594	0.077026	8.5972

Chi-Squared = 0.0019306

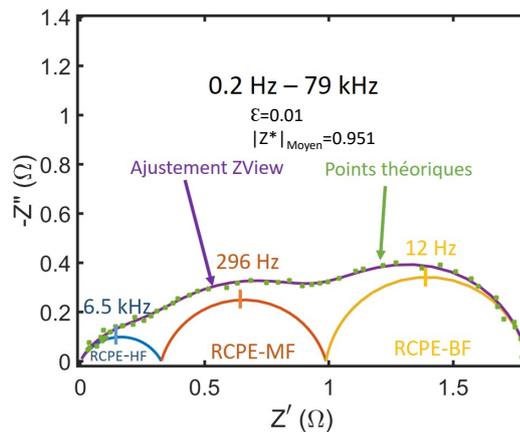


FIGURE 2.20 – Diagramme de Nyquist du circuit « 3//RCPE proches » avec erreurs de mesure de 0.2 Hz à 79 kHz, l'ajustement ZView en ligne continue et les 3 arcs de cercle des R//CPE résultants de la déconvolution.

circuit sont les suivantes dans la gamme de fréquences 0.2 Hz à 79 kHz :

- sur R // CPE-BF : $R_{BF}=1.5\%$; $Q_{BF}=0.8\%$ et $\alpha_{BF}=0.5\%$,
- sur R // CPE-MF : $R_{MF}=5.3\%$; $Q_{MF}=7.6\%$ et $\alpha_{MF}=2.5\%$,
- sur R // CPE-HF : $R_{HF}=8.5\%$; $Q_{HF}=9.3\%$ et $\alpha_{HF}=0.2\%$.

b) 2^{ème} essai de convergence : par lissage de 0.01 Hz à 1 MHz

Nous avons pensé atténuer l'influence des erreurs de mesure qui empêchent la convergence du logiciel ZView en effectuant un lissage des courbes de Z' et de $-Z''$ en fonction de la fréquence. Pour cela nous avons utilisé le logiciel ORIGIN avec la méthode de lissage Savitzky-Golay. Ce lissage a effectivement permis à ZView de converger avec une valeur de $\chi^2 = 3.6 \times 10^{-3}$ comme indiqué dans le tableau ci-dessous. Cette valeur de χ^2 est moins bonne que celle obtenue avec la méthode précédente et donc ici les incertitudes sur les paramètres R , Q et α seront plus importantes qu'avec la méthode précédente. La figure 2.21 présente le diagramme de Nyquist lissé de 0.01 Hz à 1 MHz avec des erreurs de mesure ajoutées aux points théoriques, l'ajustement en ligne continue obtenu avec ZView et les 3 arcs de cercle correspondants au R // CPE-BF, au R // CPE-MF et au R // CPE-HF.

Les incertitudes relatives sur les valeurs de R , Q et α du circuit sont les sui-

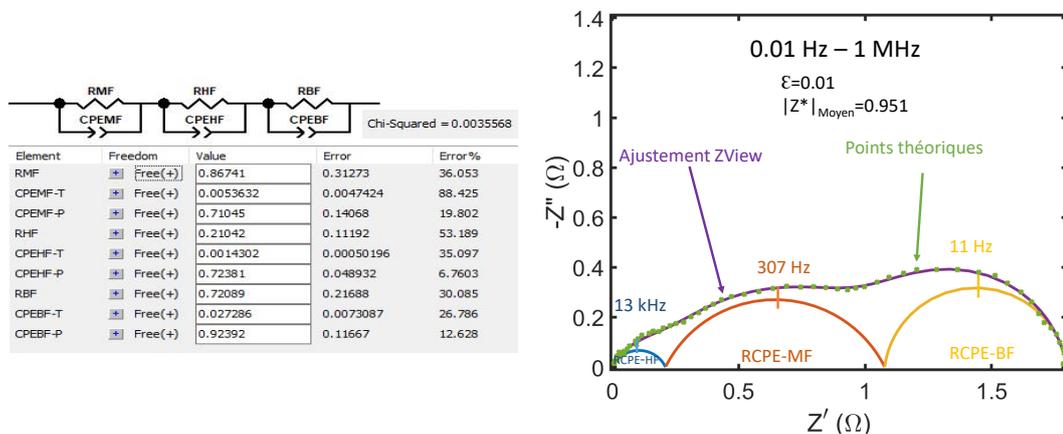


FIGURE 2.21 – Diagramme de Nyquist du circuit « 3R // CPE proches » avec erreurs de mesure de 0.01 Hz à 1 MHz, l'ajustement ZView en ligne continue et les 3 arcs de cercle des R // CPE résultants de la déconvolution.

vantes dans la gamme de fréquences 0.01 Hz à 1 MHz :

- sur R // CPE-BF : $R_{BF}=9.9\%$; $Q_{BF}=7.1\%$ et $\alpha_{BF}=2.7\%$,
- sur R // CPE-MF : $R_{MF}=23.9\%$; $Q_{MF}=58\%$ et $\alpha_{MF}=11.3\%$,
- sur R // CPE-HF : $R_{HF}=30\%$; $Q_{HF}=19.7\%$ et $\alpha_{HF}=3.4\%$.

On constate que les incertitudes relatives sont toutes supérieures à celles obtenues avec le 1^{er} essai de convergence en limitant la gamme de fréquence de 0.2 Hz à 79 kHz. Le lissage est donc moins performant en termes de déconvolution fréquentielle mais il a l'avantage de permettre de tenir compte de toute la gamme de fréquence de mesure.

B) Déconvolution temporelle :

Contrairement à ZView qui n'a pas permis la déconvolution fréquentielle dans la gamme de mesure 0.01 Hz - 1 MHz, le logiciel DRTtools a permis la déconvolution temporelle dans cette gamme. De plus, DRTtools permet aussi d'obtenir une DFRT dans la gamme de mesure 0.2 Hz - 79 kHz.

Nous donnons figure 2.22a la DFRT avec $\lambda = 10^{-2}$ dans la gamme 0.01 Hz - 1 MHz et figure 2.22b la DFRT avec aussi $\lambda = 10^{-2}$ mais dans la gamme 0.2 Hz - 79 kHz. Pour ces 2 figures nous avons tracé aussi la DFRT analytique pour comparaison.

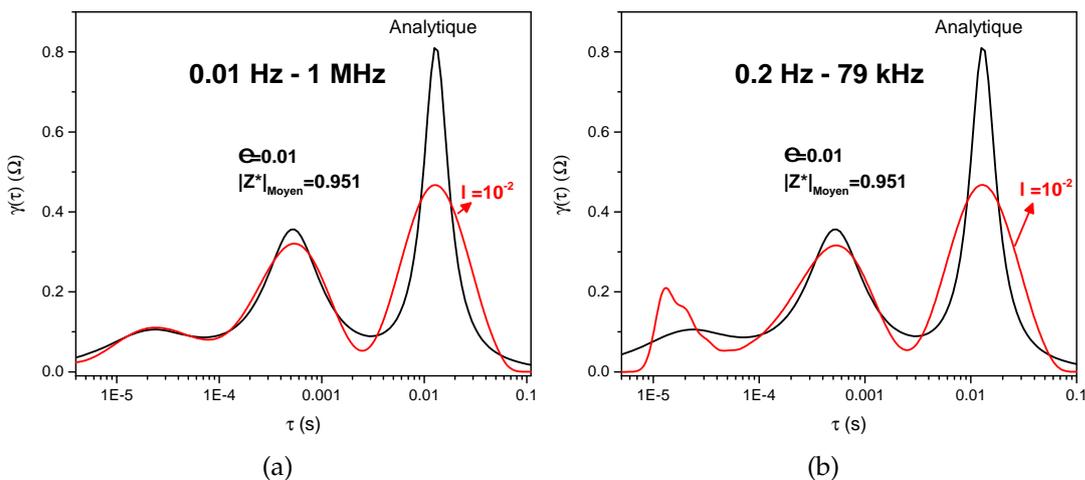


FIGURE 2.22 – a) DFRT analytique exacte et avec DRTtools pour $\lambda = 10^{-2}$ dans la gamme 0.01 Hz - 1 MHz du circuit « 3R//CPE proches » avec erreurs de mesure; b) idem dans la gamme 0.2 Hz - 79 kHz.

- i) figure 2.22a : on observe un très bon accord entre les positions des 3 pics de la DFRT analytique exacte et celles des 3 pics de la DFRT donnée par DRTtools. De plus, la distribution des temps de relaxation est identique pour les pics MF et HF des 2 DFRT. Par contre pour le pic BF de DRTtools la distribution est un peu plus large que celle de la DFRT analytique.

- ii) *figure 2.22b* : on voit ici que les pics BF et MF ont la même position pour les 2 DFRT et comme précédemment la distribution du pic BF est un peu plus large que celle de la DFRT analytique. Par contre le pic HF de DRTtools n'a pas la même position ni la même distribution que celui de la DFRT analytique. Ceci vient probablement du fait que la gamme de fréquence est limitée à 79 kHz. En effet cette valeur de fréquence correspond à un temps $\tau_{min} = (2\pi \times 79 \times 10^3)^{-1} \text{ s} = 2 \times 10^{-6} \text{ s}$, or d'après la DFRT analytique l'amplitude maximale du pic HF est située à $\tau_C(HF) = 2.1 \times 10^{-5} \text{ s}$ (cf. paragraphe 2.4.3). Le rapport $\tau_C(HF) / \tau_{min}$ est égal à 10.5 ce qui est insuffisant pour une représentation correcte du pic HF. Notons que ce n'est pas le cas en basse fréquence car la limite en fréquence de 0.2 Hz correspond à un temps $\tau_{max} = (2\pi \times 0.2)^{-1} \text{ s} = 0.8 \text{ s}$ alors que $\tau_C(BF) = 1.3 \times 10^{-2} \text{ s}$ (cf. paragraphe 2.4.3) d'où le rapport $\tau_{max} / \tau_C(BF) = 60$; cette valeur est suffisamment grande pour que le pic BF de DRTtools soit correctement représenté.

Les incertitudes relatives sur les paramètres R , Q et α ont été calculées à partir de la DFRT obtenue pour $\lambda = 10^{-2}$ avec la gamme de mesure 0.01 Hz - 1 MHz :

- pour R//CPE-BF : $R_{BF} = 4.8\%$; $Q_{BF} = 29.4\%$ et $\alpha_{BF} = 8.9\%$,
- pour R//CPE-MF : $R_{MF} = 6.1\%$; $Q_{MF} = 9.7\%$ et $\alpha_{MF} = 0.13\%$,
- pour R//CPE-HF : $R_{HF} = 20\%$; $Q_{HF} = 48.9\%$ et $\alpha_{HF} = 12.9\%$.

On constate que les incertitudes obtenues sur R , Q et α sont dans l'ordre $R//CPE-MF < R//CPE-BF < R//CPE-HF$ à l'exception de R_{MF} supérieur (légèrement) à R_{BF} .

A noter que nous avons aussi utilisé DRTtools avec la gamme de mesure 0.01 Hz - 1 MHz en prenant les points lissés : la DFRT obtenue est en fait identique à celle avec les points non lissés. C'est pourquoi nous avons représenté seulement la DFRT calculée avec les points non lissés.

2.5 Bilan de l'utilisation des 2 logiciels de modélisation

2.5.1 Bilan succinct des études précédentes

Nous avons effectué précédemment une étude de l'évolution de l'impédance complexe de circuits électriques théoriques du plus simple, comportant une résistance et un CPE en parallèle, jusqu'à un circuit comportant 3

résistances et 3 CPE. Ce dernier ayant pour but de simuler les résultats de mesure d'impédance complexe obtenus de 10^{-2} à 10^6 Hz sur les piles lithium-ion présentés dans les chapitres 3 et 4. Pour exploiter ces mesures en vue d'obtenir des informations intéressantes sur le comportement des porteurs de charges électriques au niveau de la cathode, de l'anode, de l'électrolyte et des collecteurs de courant nous avons utilisé les logiciels spécifiques ZView et DRTtools.

Chaque circuit a été étudié en prenant des points en fréquence avec des valeurs à la fois sans erreur de mesure et avec des erreurs de mesure ce qui a fait au total 10 cas d'études. Nous avons déterminé à chaque fois, avec les 2 logiciels, les incertitudes relatives par rapport aux valeurs théoriques des grandeurs R , Q , α et des temps de relaxation τ_C .

A) Études sans erreur de mesure :

→ Le logiciel ZView a toujours convergé pour les 5 circuits R//CPE étudiés avec une valeur de χ^2 quasi-nulle. La déconvolution fréquentielle obtenue pour ces 5 circuits a toujours donnée les valeurs R , Q , α et τ_C théoriques de départ pour les 11 R//CPE à savoir pour : 1R//CPE + 2R//CPE séparés + 2R//CPE proches + 3R//CPE séparés + 3R//CPE proches soit 44 valeurs pour R , Q , α et τ_C .

→ Le logiciel DRTtools a toujours, lui aussi, donné les pics attendus de la fonction de distribution des temps de relaxation pour les 5 circuits R//CPE étudiés. De plus, la position τ_C des pics dans le domaine temporel a toujours été en accord avec les valeurs théoriques à mieux que 5%. Cet écart non nul s'explique par le fait que les 11 valeurs numériques τ_C des 11 pics des 5 circuits R//CPE ne sont pas données par le logiciel DRTtools mais elles sont déterminées de manière visuelle sur un écran d'où une incertitude de lecture sur la position d'un maximum pouvant atteindre 5%.

B) Études avec erreurs de mesure :

Nous avons vu que l'ajout aux 5 circuits R//CPE d'erreurs aléatoires aux valeurs théoriques a entraîné des incertitudes avec les 2 logiciels sur la détermination des paramètres R , Q , α et τ_C . Nous résumons dans le tableau 2.1 le nombre de valeurs d'incertitudes les plus petites sur ces 4 paramètres obtenues dans les paragraphes 2.2 à 2.4 inclus avec 11 valeurs par paramètre

d'où un total de 44 valeurs d'incertitudes relatives par rapport aux valeurs théoriques attendues.

TABLE 2.1 – Nombre de valeurs d'incertitudes les plus petites avec les 2 logiciels par rapport aux valeurs théoriques des 4 paramètres des 11 R//CPE.

Logiciels	R	Q	α	τ_C
ZView	3	8	8	5
DRTtools	8	3	3	6

D'après le tableau 2.1 on voit que la détermination de la valeur de R est plus favorable avec DRTtools; par contre pour Q et α c'est meilleur avec ZView. En ce qui concerne les valeurs des temps de relaxation τ_C les incertitudes relatives les plus petites sont quasiment les mêmes avec les 2 logiciels. Ce tableau illustre donc bien l'intérêt d'utiliser ces 2 logiciels à la fois pour effectuer les déconvolutions fréquentielles et temporelles.

2.5.2 Complémentarité des logiciels ZView et DRTtools

Chaque logiciel permet une déconvolution dans un domaine, fréquentiel ou temporel, mais nous avons montré dans ce chapitre qu'à partir de cette déconvolution il est possible d'en déduire la déconvolution dans l'autre domaine. Ainsi on peut comparer les valeurs que donne chaque logiciel pour les grandeurs électriques R , Q , α d'un élément électrique R//CPE ainsi que le temps de relaxation τ_C associé à cet élément R//CPE.

- ZView → déconvolution fréquentielle → déconvolution temporelle avec les formules 2.10 et 2.11 pour chaque R//CPE.
- DRTtools → déconvolution temporelle → déconvolution fréquentielle avec les formules 2.12, 2.14 et 2.15 pour chaque R//CPE.

De plus, nous avons constaté l'intérêt d'effectuer un lissage dans le cas de mesures d'impédance complexe entachées d'erreurs (de mesure) dans une grande gamme de fréquence.

Nous illustrons figures 2.23a et 2.23b cette utilisation des 2 logiciels pour comparer les résultats obtenus de 0.01 Hz à 1 MHz avec le circuit « 3R//CPE proches avec erreurs de mesure » et lissage ultérieur des valeurs d'impédance complexe avec le logiciel ORIGIN. Comme on l'a indiqué précédemment ce circuit se rapproche le plus de nos mesures d'impédance complexe sur les piles lithium-ion.

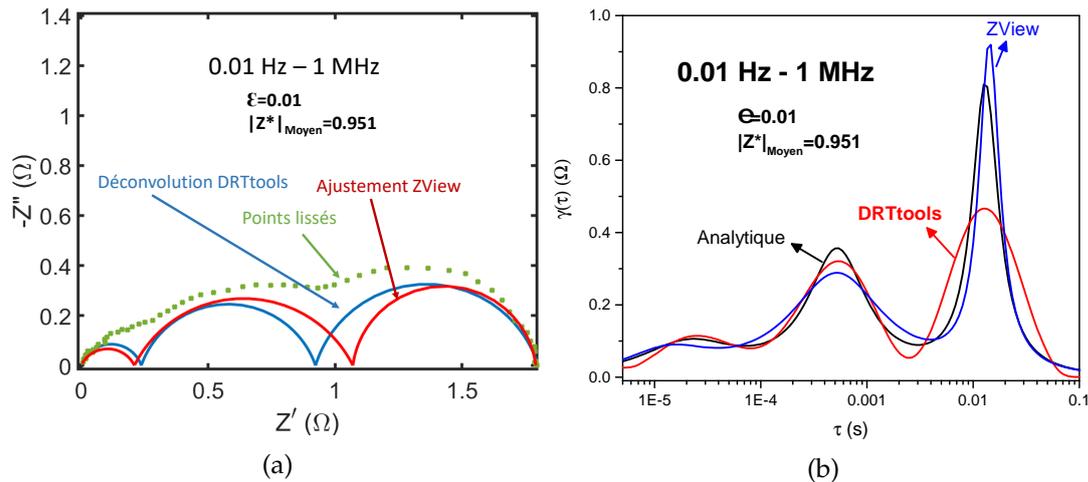


FIGURE 2.23 – a) Déconvolution fréquentielle avec les 2 logiciels du circuit « 3R//CPE proches avec erreurs de mesure » et lissage ; b) idem pour la déconvolution temporelle.

B) Déconvolution fréquentielle :

La figure 2.23a montre le diagramme de Nyquist avec les arcs de cercle des R//CPE-BF, R//CPE-MF et R//CPE-HF pour la déconvolution avec ZView et celle provenant de l'exploitation de la DFRT de DRTtools pour $\lambda=10^{-2}$.

On voit clairement l'influence des erreurs de mesure ajoutées aux valeurs théoriques qui modifient les valeurs des résistances des 3R//CPE données par les 2 logiciels. A noter que l'écart sur les 2 valeurs de R_{BF} est de 0.15 Ω ce qui représente une incertitude de 8% environ par rapport à la résistance de polarisation R_p de 1.8 Ω; pour R_{MF} l'écart est de 0.18 Ω soit une incertitude de 10% par rapport à R_p et pour R_{HF} l'écart est de 0.03 Ω soit une incertitude de 1% environ par rapport à R_p ce qui est négligeable.

Au total on peut considérer qu'il y a une cohérence satisfaisante des résultats obtenus avec les 2 logiciels sur les valeurs des résistances des 3R//CPE.

C) Déconvolution temporelle :

La figure 2.23b montre 3 DFRT avec les pics correspondants aux R//CPE-BF, R//CPE-MF et R//CPE-HF pour :

- >la DFRT analytique exacte sans erreur de mesure,
- >la DFRT avec DRTtools pour $\lambda=10^{-2}$,
- >la DFRT provenant de l'exploitation des résultats de ZView.

On voit ici, en 1^{ère} approximation, qu'il n'y a pas d'influence des erreurs de

mesure ajoutées aux points théoriques sur la position des pics. Seul le pic HF tracé à partir des résultats de ZView présente visuellement un temps de relaxation un peu plus petit que celui du pic HF théorique. Par contre les pics BF et MF tracés à partir des 2 logiciels ont visuellement des temps de relaxation analogues à ceux de la DFRT analytique exacte.

Finalement sur l'exemple du circuit « 3 R//CPE proches » on voit que l'influence des erreurs de mesure dans la gamme de fréquences de 0.01 Hz à 1 MHz n'est pas trop importante à la fois sur la déconvolution fréquentielle et sur la déconvolution temporelle effectuée avec les 2 logiciels. De plus, et c'est important, nous avons montré dans ce chapitre que les valeurs obtenues sur les grandeurs R , Q , α , τ_C avec les 2 logiciels sont, dans l'ensemble proches des valeurs théoriques attendues ce qui valide notre utilisation de ces 2 logiciels plutôt que d'un seul logiciel (typiquement ZView) comme c'est souvent le cas dans la littérature.

2.6 Prétraitement d'un spectre d'impédance complexe

Les spectres d'impédance complexe que nous avons mesurés typiquement de 0.01 Hz à 1 MHz sur les piles lithium-ion lorsqu'ils sont représentés sous la forme d'un diagramme de Nyquist comportent 3 parties :

- i) une 1^{ère} partie en très basse fréquence (notation TBF) qui comporte en général peu de points de mesure que l'on appellera « queue TBF»,
- ii) une 2^{ème} partie en basse, moyenne et haute fréquences (BF, MF, HF) qui comporte la majorité des points de mesure et se présente sous la forme d'un arc de cercle très déformé,
- iii) une 3^{ème} partie en très haute fréquence (THF) qui comporte peu de points de mesure et se présente en général sous la forme d'une droite parallèle à l'axe des ordonnées avec des valeurs Z'' positives. C'est un effet "parasite" lié à l'inductance des fils de mesure.

L'objectif du prétraitement que nous effectuons est d'enlever les contributions TBF et THF aux parties BF, MF et HF qui nous intéressent dans ce travail.

2.6.1 Étape préliminaire de prétraitement

Tout d'abord nous utilisons le logiciel ZView pour effectuer une déconvolution fréquentielle préliminaire du spectre complet de 0.01 Hz à 1 MHz. Cela permet de déterminer les circuits TBF et THF à utiliser pour faire cette déconvolution en se basant sur la meilleure valeur de χ^2 obtenue :

→ en TBF les circuits potentiellement possibles sont soit un élément CPE, soit un R//CPE, soit un élément Warburg. Dans nos mesures sur les piles il s'agissait soit de CPE ou de R//CPE mais pas de Warburg.

→ en THF il s'agit d'une inductance pure et exceptionnellement une inductance pure avec en parallèle une résistance. Dans le logiciel ZView l'inductance est notée L_1 .

On peut donc formuler dans cette étape avec l'équation 2.16 l'expression générale de l'impédance complexe prétraitée :

$$Z^* = Z'_{\text{mesuré}} + iZ''_{\text{mesuré}} - iL_1\omega - Z'_{\text{TBF}} - iZ''_{\text{TBF}} \quad (2.16)$$

Dans le cas où la « queue TBF » est ajustée avec un circuit R//CPE on obtient la formule 2.17 suivante :

$$Z^* = Z'_{\text{mesuré}} + iZ''_{\text{mesuré}} - iL_1\omega - \frac{R(1 + RQ\omega^\alpha \cos \frac{\alpha\pi}{2})}{1 + (RQ\omega^\alpha)^2 + 2RQ\omega^\alpha \cos \frac{\alpha\pi}{2}} - i \left(\frac{-R^2Q\omega^\alpha \sin \frac{\alpha\pi}{2}}{1 + (RQ\omega^\alpha)^2 + 2RQ\omega^\alpha \cos \frac{\alpha\pi}{2}} \right) \quad (2.17)$$

dans laquelle R , Q et α sont les paramètres du circuit R//CPE-TBF.

Nous donnons dans le tableau ci-dessous le résultat de la déconvolution fréquentielle effectuée sur le spectre d'impédance complexe de la pile P18-C2 provenant de l'étude du vieillissement effectuée au chapitre 4. Ce spectre d'impédance a été mesuré à l'ambiante de 0.01 Hz à 1 MHz. La déconvolution a été obtenue avec une bonne précision car $\chi^2 = 6.8 \times 10^{-6}$; à noter que $R_0 = 0.31 \Omega$ est essentiellement la résistance de l'électrolyte.

La figure 2.24 présente le diagramme de Nyquist de la pile mesurée de 0.01 Hz à 1MHz ainsi que celui après le prétraitement dans la même gamme de fréquence effectué par soustraction arithmétique, pour tous les points de mesure, de l'inductance parasite et de la « queue TBF ».

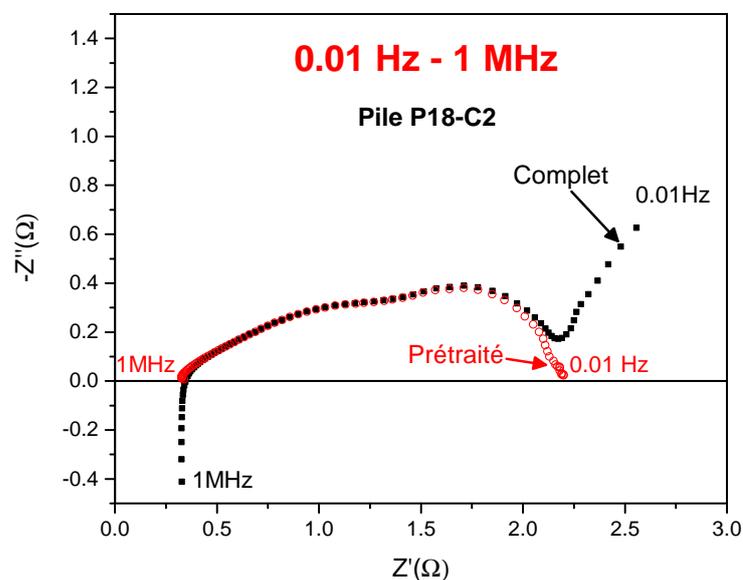
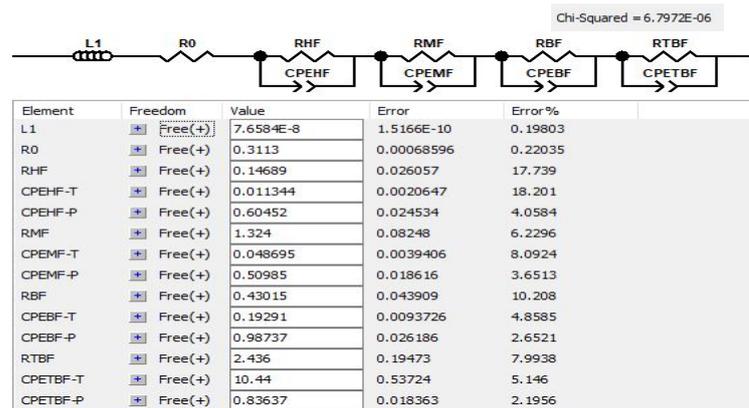


FIGURE 2.24 – Diagramme de Nyquist de la pile P18-C2 mesuré de 0.01 Hz à 1 MHz noté « complet » et diagramme après prétraitement.

2.6.2 Déconvolutions du spectre d'impédance prétraité de P18-C2

Après l'obtention du spectre d'impédance complexe prétraité, nous effectuons un lissage des points d'impédance Z' et Z'' en fonction de la fréquence avec le logiciel ORIGIN. En effet nous avons vu précédemment (paragraphe 2.4.4) que le lissage permettait d'améliorer, en particulier, la déconvolution fréquentielle.

A) Déconvolution fréquentielle :

Nous présentons figure 2.25 dans la gamme de fréquence de 0.01 Hz à 1 MHz le diagramme de Nyquist avec les points après le prétraitement et le lissage ainsi que le trait continu provenant de la déconvolution avec ZView. On constate un très bon accord qui est confirmé par l'excellente valeur de $\chi^2 = 6.9 \times 10^{-6}$. Nous avons tracé aussi les arcs de cercle correspondants aux 3 circuits R//CPE. En ce qui concerne les valeurs des résistances de ces 3 circuits on a respectivement :

→ $R_{BF} = 0.42 \Omega$; $R_{MF} = 1.33 \Omega$; $R_{HF} = 0.15 \Omega$. Ces valeurs sont en très bon

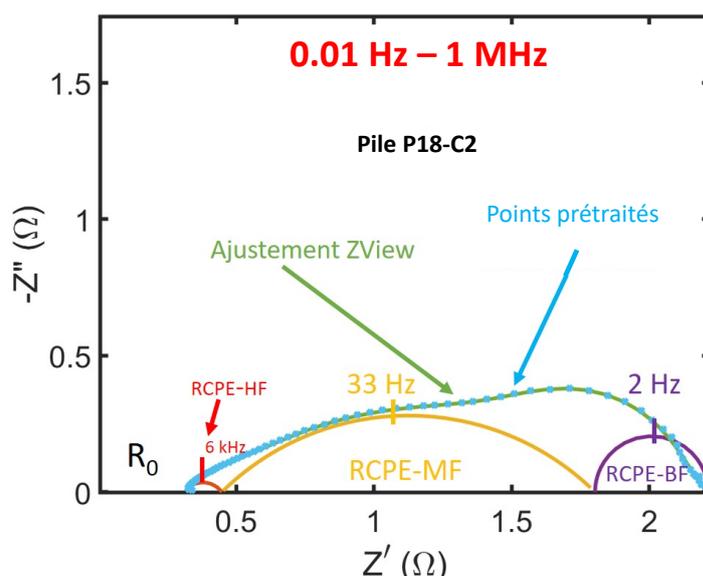


FIGURE 2.25 – Diagramme de Nyquist de la pile P18-C2 mesuré de 0.01 Hz à 1 MHz, prétraité et lissé avec les 3 arcs de cercle des circuits R//CPE de la déconvolution effectuée avec ZView.

accord avec celles obtenues à partir des valeurs mesurées brutes (voir tableau paragraphe 2.6.1) mais ici la déconvolution avec ZView nécessite de trouver moins de paramètres (10), ce qui facilite la convergence, que dans le cas des valeurs mesurées où il y a 14 paramètres à déterminer.

B) Déconvolution temporelle :

La figure 2.26 présente d'une part la déconvolution temporelle effectuée avec DRTtools et d'autre part la DFRT tracée à partir de la déconvolution fréquentielle précédente de ZView. On remarque un assez bon accord, en 1^{ère} approximation, sur la position des pics de relaxation BF et MF. Par contre, le pic HF correspondant au circuit R//CPE-HF apparaît seulement comme un épaulement du pic MF avec les 2 logiciels. Malheureusement on ne peut pas le visualiser avec DRTtools car on ne peut pas tracer séparément les DFRT

correspondants à chaque circuit. Cependant on peut le faire à partir des résultats de ZView : c'est ce qui est présenté dans la figure. On constate que le pic HF a une amplitude maximale faible située au temps de relaxation calculé $\tau_C(\text{HF}) = 2.7 \times 10^{-5}$ s ce qui fait que le pic HF est "noyé" dans le pic MF qui a une distribution des temps de relaxation très large.

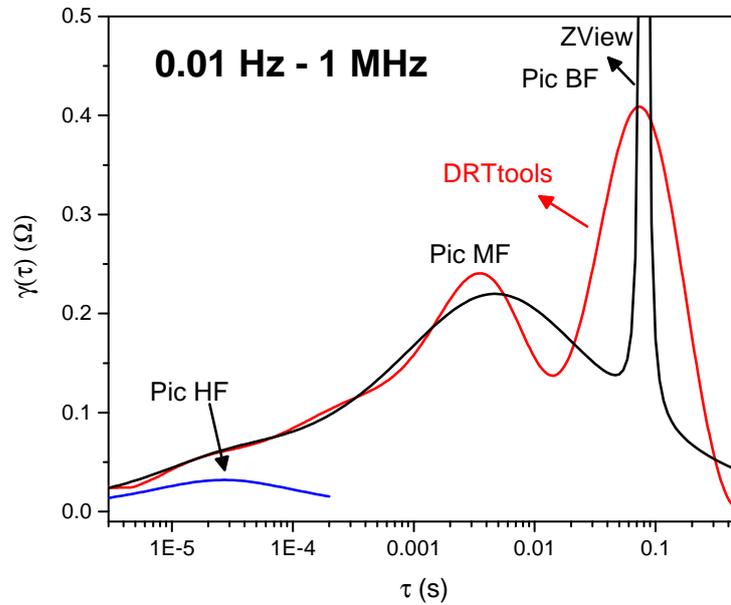


FIGURE 2.26 – Déconvolutions temporelles du spectre prétraité et lissé de la pile P18-C2 avec DRTtools et à partir de la déconvolution fréquentielle avec ZView.

Bibliographie

- [1] COMPANY NAME. ZView. Version [4.0]. 2022. URL : <https://www.scribner.com/>.
- [2] Ting Hei WAN et al. « Influence of the discretization methods on the distribution of relaxation times deconvolution : implementing radial basis functions with DRTtools ». In : *Electrochimica Acta* 184 (2015), p. 483-499.
- [3] Mohammed B EFFAT et Francesco CIUCCI. « Bayesian and hierarchical bayesian based regularization for deconvolving the distribution of relaxation times from electrochemical impedance spectroscopy data ». In : *Electrochimica Acta* 247 (2017), p. 1117-1129.
- [4] AL GAVRILYUK, DA OSINKIN et DI BRONIN. « On a variation of the Tikhonov regularization method for calculating the distribution function of relaxation times in impedance spectroscopy ». In : *Electrochimica Acta* 354 (2020), p. 136683.
- [5] Kumlachew Zelalem WALLE et al. « Electrochemical characteristics of a polymer/garnet trilayer composite electrolyte for solid-state lithium-metal batteries ». In : *ACS applied materials & interfaces* 13.2 (2021), p. 2507-2520.
- [6] A Vadivel MURUGAN et al. « Cyclic voltammetry, electrochemical impedance and ex situ X-ray diffraction studies of electrochemical insertion and deinsertion of lithium ion into nanostructured organic-inorganic poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) based hybrids ». In : *Journal of Electroanalytical Chemistry* 603.2 (2007), p. 287-296.
- [7] R de L KRONIG. « On the theory of dispersion of x-rays ». In : *Josa* 12.6 (1926), p. 547-557.
- [8] HA KRAMERS. « Theory of dispersion in the X-ray region ». In : *Physik. Z* 30 (1929), p. 52.
- [9] Bernard A BOUKAMP. « A linear Kronig-Kramers transform test for admittance data validation ». In : *Journal of the Electrochemical Society* 142.6 (1995), p. 1885.

-
- [10] Jiapeng LIU, Ting Hei WAN et Francesco CIUCCI. « A Bayesian view on the Hilbert transform and the Kramers-Kronig transform of electrochemical impedance data : probabilistic estimates and quality scores ». In : *Electrochimica Acta* 357 (2020), p. 136864.
- [11] Jérôme MANCEAU. « Measurement of alternative voltages ; Mesure des tensions alternatives ». In : *Techniques de l'ingénieur. Mesures et contrôle* (2005).
- [12] Kenneth S COLE et Robert H COLE. « Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics ». In : *The Journal of chemical physics* 9.4 (1941), p. 341-351.
- [13] Andrey N TIKHONOV et Vasiliy Y ARSENIN. *Solutions of ill-posed problems*. VH Winston & Sons. 1977.
- [14] Helge SCHICHLEIN et al. « Deconvolution of electrochemical impedance spectra for the identification of electrode reaction mechanisms in solid oxide fuel cells ». In : *Journal of Applied Electrochemistry* 32 (2002), p. 875-882.

Chapitre 3

Mesures d'impédance complexe et de capacité

Introduction

Dans ce chapitre, nous proposons d'utiliser la technique de caractérisation EIS afin de révéler les processus électrochimiques présents dans une pile bouton Li-ion CR2032 commerciale, et de proposer une interprétation globale des différents phénomènes électrochimiques lors du cyclage. Nous avons pour cela effectué des cycles de charge et de décharge à différents taux de cyclage (C-rate).

Nous avons déterminé, après chaque cycle, la résistance de polarisation R_p , la capacité Q , la capacité différentielle dQ/dV , la tension différentielle dV/dQ et la tension en circuit ouvert OCV après chaque cycle pour visualiser leurs évolutions avec le cyclage et le vieillissement calendaire. Pour extraire les différents processus électrochimiques dans les piles Li-ion et chercher à comprendre l'origine du vieillissement à l'intérieur d'une pile, nous avons ajusté chaque diagramme de Nyquist avec un modèle de circuits électriques équivalents de type Randles afin de trouver la partie qui évolue avec le vieillissement dans la pile.

3.1 Protocole de mesure

3.1.1 Dispositif de mesure :

Pour les mesures d'impédance électrochimique, nous utilisons un potentiostat SP-200 Biologic une voie. La figure 3.1a montre une photo du dispositif. L'amplitude du signal AC est fixée à 10 mV afin d'être dans des conditions

linéaires. La gamme de fréquence de mesure est typiquement de 0.01 Hz jusqu'à 1 MHz. Afin d'effectuer un compromis entre précision et temps de mesure, nous avons choisi de prendre 10 points de mesure par décade. Concernant les cycles de charge et de décharge, nous sommes équipés au laboratoire d'un cycleur BCS-805 piloté par BCS-COM de Biologic. Ce cycleur est équipé d'un porte échantillon pouvant recevoir 8 piles boutons (cf. figure 3.1b).

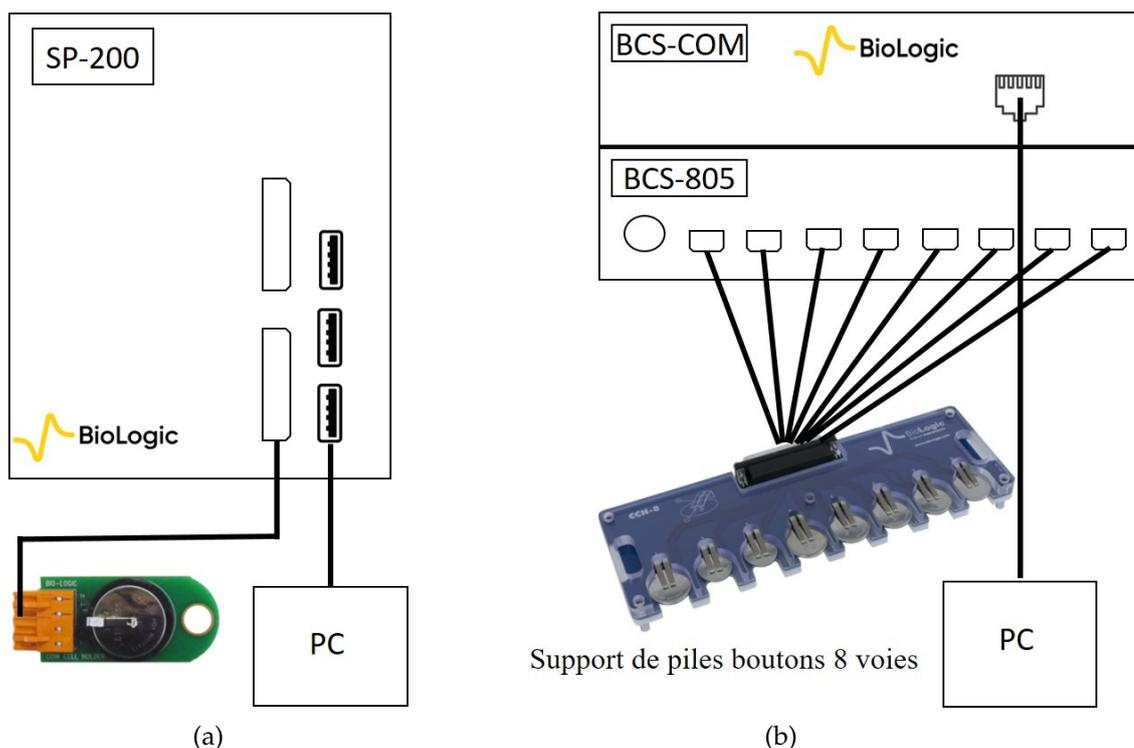


FIGURE 3.1 – Dispositif de mesure : a) potentiostat SP-200 Bio-Logic avec un support à une seule voie, b) cycleur BCS-805 Bio-Logic avec un support à 8 voies pour les piles boutons

3.1.2 Profil de charge et de décharge

La figure 3.2 montre le profil de charge et de décharge choisi entre les deux tensions de 2 à 4 volts pour un cyclage par exemple à C/2, avec 2 h de charge complète suivie 2 h de décharge complète sans temps de pause entre la charge et la décharge. Pour rappel, la tension nominale des piles boutons étudiées est de 3.6 volts. La charge est effectuée en deux étapes. La première étape à courant constant (CC), consiste à fixer une valeur positive du courant dépendant du C-rate souhaité pendant que la tension augmente de sa valeur initiale (T_i) jusqu'à la valeur finale maximale (TM_2). La deuxième étape à tension constante (CV), sert à fixer la tension à (TM_2) pendant que le courant diminue de la valeur CC fixée dans la première étape jusqu'à une valeur

faible équivalent à $C/40$. De la même manière, la décharge est aussi effectuée deux étapes mais cette fois la valeur fixée du courant injecté durant le CC est négative et il reste constant pendant que la tension diminue de sa valeur (TM_2) jusqu'à la tension minimale (TM_1). Enfin, le CV sert à fixer la tension à (TM_1) pendant que le courant augmente vers une valeur équivalente à $C/40$.

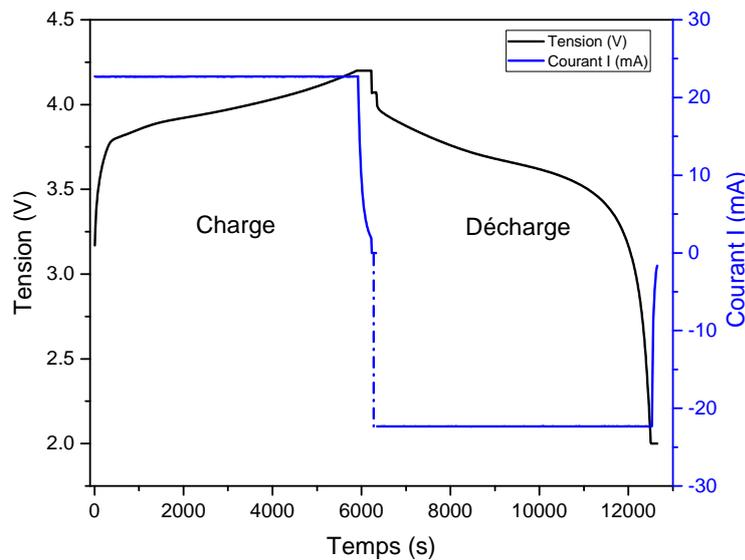


FIGURE 3.2 – Profil de charge et de décharge d'une pile cyclée à $C/2$.

3.1.3 Reproductibilité : Piles P15, P16, P17

Dans la suite de ce chapitre, pour chaque pile étudiée, nous avons effectué sur la pile fraîche une décharge totale à $C/20$ pour supprimer la capacité résiduelle puis on la charge à $C/20$ totalement à 100%.

Nous avons ensuite étudié la reproductibilité du diagramme de Nyquist après la charge à $C/20$ sur trois piles boutons P15, P16 et P17. D'après la figure 3.3a, les diagrammes de Nyquist de 0.01 Hz à 132 kHz, ramenés à l'origine des axes et sans la partie inductive, ne sont pas identiques d'une pile à une autre en particulier dans la partie basse fréquence. La figure 3.3b présente les valeurs de la résistance de polarisation R_p après la charge des 3 piles. Cette non reproductibilité existe à l'intérieur des piles à cause de la différence de la surface des matériaux actifs dans les électrodes d'après A.U. Schmid et al. [1]. La résistance de polarisation R_p est donc un paramètre pouvant caractériser la reproductibilité des mesures d'impédance d'une pile à une autre. Par contre, il faut noter que la capacité est la même pour les 3 piles

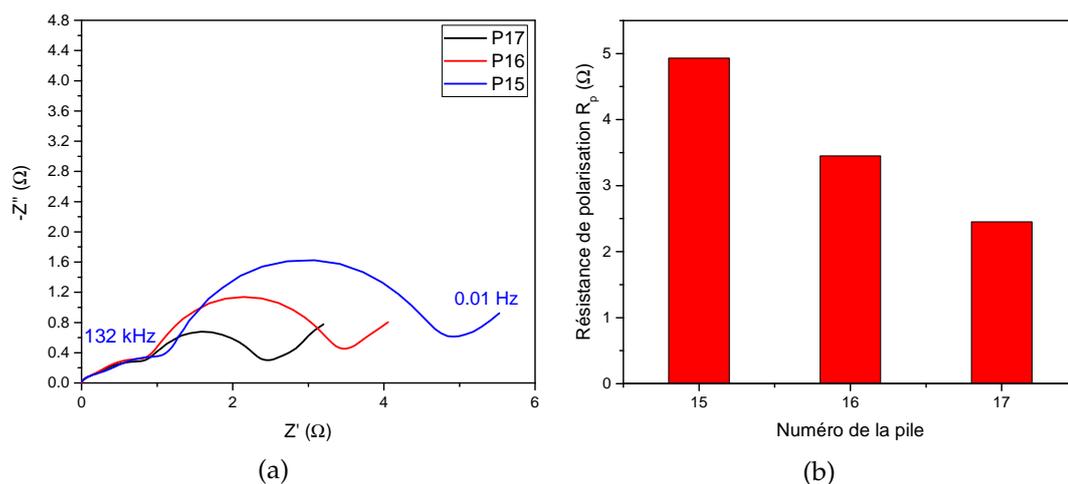


FIGURE 3.3 – a) Diagrammes de Nyquist de 3 différentes piles P15, P16 et P17 cyclées à C/20 à l'ambiante, b) Résistances de polarisation R_p des 3 piles.

à savoir 45 mAh.

On peut donc considérer que nos piles boutons ont des valeurs de capacité reproductibles d'une pile à une autre.

3.1.4 Influence de l'état de charge (SoC) : Pile P33

La figure 3.4 montre la variation de la résistance de polarisation en fonction de l'état de charge (SoC=State of Charge) de la pile P33 qui a été déchargée à C/20 à partir d'un SoC de 100% jusqu'à un SoC de 10% sans temps de pause. Ensuite, elle a été chargée depuis 10% jusqu'à un SoC de 100% à C/20 sans temps de pause. Les points expérimentaux pour les SoC de 10% sont confondus parce que le point d'arrivée en décharge est le même que le point de départ en charge. Rappelons que pendant la décharge de la pile les ions Li^+ sont extraits du graphite et s'intercalent dans la cathode et inversement lors de la charge les ions Li^+ sont extraits de la cathode et s'intercalent dans l'anode. La résistance de polarisation augmente avec la diminution du SoC sensiblement de la même façon en décharge et en charge. D'après S. Barcellona et al. [2] et ainsi que R. Smith al. [3], la diminution du SOC entraîne une augmentation des résistances de l'électrolyte et du transfert de charge. Dans notre cas il s'agit seulement d'une augmentation des résistances de polarisation R_p et pas des résistances de l'électrolyte (voir figure 3.12 pour le C-rate C/20). L'explication de la valeur de la résistance de polarisation en décharge supérieure à la résistance de polarisation en charge liée au déplacement des ions Li^+ sera détaillée au paragraphe 3.3.

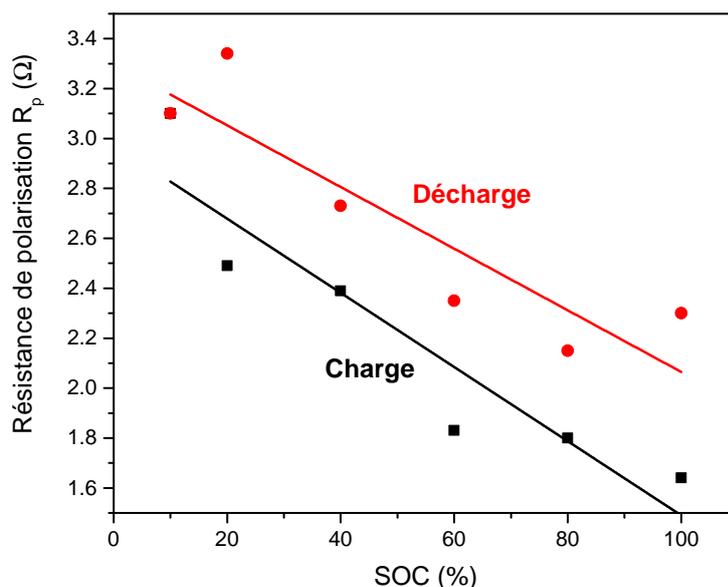


FIGURE 3.4 – Variation de la résistance de polarisation de P33 en charge et en décharge en fonction du SoC.

3.1.5 Évolution en fonction du temps de mesure

En cyclant les piles, le diagramme du Nyquist a évolué au cours du temps de mesure. La figure 3.5a présente, par exemple, l'évolution des diagrammes de Nyquist à la fin du cyclage à C/2 et la figure 3.5b montre que l'amplitude de l'arc de cercle de basse fréquence a augmenté en fonction du temps d'une valeur de 30%. Ce phénomène indique l'existence d'un temps d'évolution, noté par la suite T_e , après la fin du cyclage. Ceci sera étudié plus en détail dans le paragraphe 3.3.4 en fonction du C-rate. Cette évolution est liée aux processus physiques se produisant au sein de la pile pendant la durée de stabilisation [4]. Elle peut être liée à la variation des résistances de transfert de charge et à la réduction des gradients de concentration de l'électrolyte [5]. Durant la durée de stabilisation, une diffusion à l'état solide se produit dans la masse des particules de matériau actif. Cela abouti à une réorientation des atomes de lithium au sein des matériaux actifs et modifie ainsi leurs propriétés électroniques en faisant varier la résistance basse fréquence [5]. Dans [6], les auteurs ont interprété les principales sources de changement d'impédance pendant la durée de stabilisation par la diffusion des ions Li^+ dans l'électrolyte et la diffusion à l'état solide des atomes de lithium dans la masse des matériaux actifs. **Ce résultat indique l'importance de la durée de stabilisation après chaque charge et après chaque décharge appliquées sur les piles.**

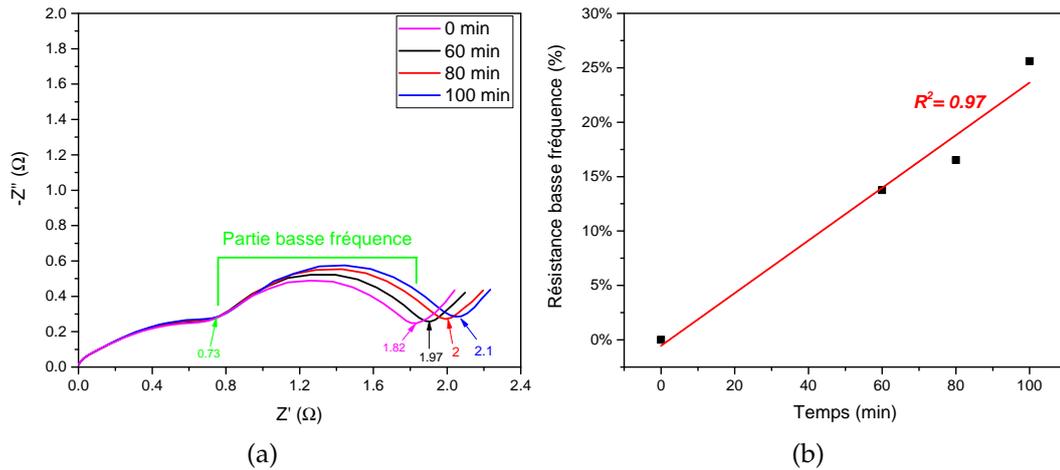


FIGURE 3.5 – a) Évolution au cours du temps du diagramme de Nyquist après le cyclage de P34 à C/2 au cours du temps, b) Évolution de la résistance de la partie basse fréquence de P34 au cours du temps.

3.2 Effet de la température de mesure : Pile P17

3.2.1 Nyquist et Arrhenius

Nous avons déterminé les diagrammes de Nyquist de la pile P17 chargée à 100% en fonction de la température du boîtier hermétique dans lequel se trouve la pile. A noter qu'à la température de +14 °C les valeurs Z' et Z'' ont été extrapolées en très basse fréquence de 0.09 Hz jusqu'à 0.01 Hz (voir Fig.3.6a). D'après la figure 3.6a, la résistance de polarisation diminue d'un facteur 16 lorsqu'on passe de +14°C à +51°C. D'après l'équation 3.1 [7], en déterminant la résistance de polarisation pour chaque température, nous avons tracé la courbe d'Arrhenius afin de calculer l'énergie d'activation de la pile comme le montre la figure 3.6b.

$$R_p(T) = R_\infty \cdot \exp\left(\frac{E_A}{k \cdot T}\right) \quad (3.1)$$

R_p représente la résistance de polarisation, T la température en Kelvins, R_∞ est un facteur pré-exponentiel, E_A est l'énergie d'activation et k est la constante de Boltzmann. L'énergie d'activation de la résistance de polarisation est de 0.58 eV. Des valeurs comprises entre 0.52 eV et 0.78 eV ont été déterminées dans la littérature pour les cathodes $LiCoO_2$ [8].

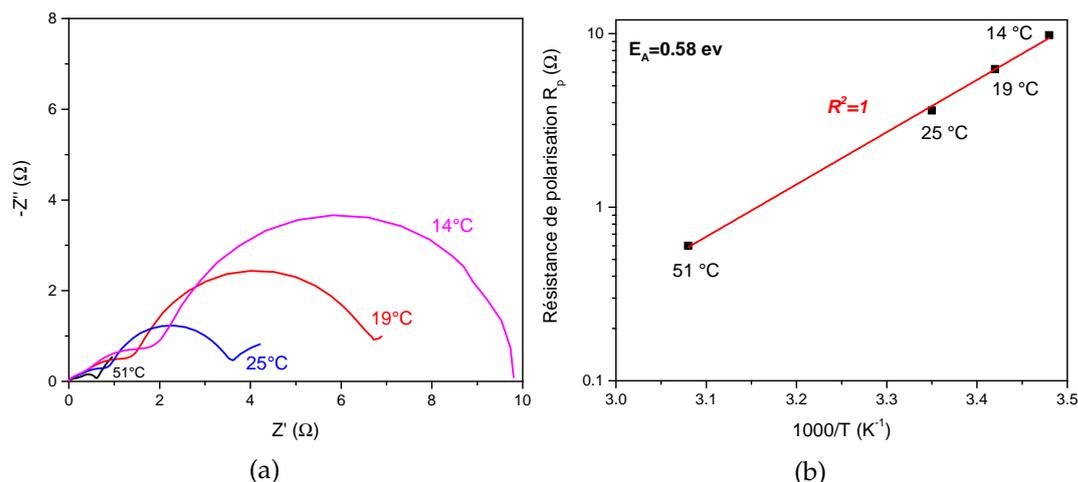


FIGURE 3.6 – Mesure en température : a) Diagrammes de Nyquist de la pile P17 en charge, b) Courbe d'Arrhenius de la résistance de polarisation de P17.

3.2.2 Modélisation

A) Déconvolution fréquentielle :

Afin de comprendre quelle partie du diagramme de Nyquist évolue, nous avons modélisé le spectre d'impédance de la pile P17 avec le modèle détaillé au chapitre 2. En utilisant le logiciel ZView, nous avons pu déconvoluer chacun des 4 diagrammes de Nyquist prétraités avec 3 circuits R//CPE. Rappelons que le prétraitement signifie que l'impédance de l'inductance $L\omega$ est retirée par calcul en Z'' pour tous les points de mesure de 0.01 Hz à 1 MHz et que l'influence de la remontée en très basse fréquence de 0.1 Hz jusqu'à 0.01 Hz est retirée par calcul en Z' et en Z'' de l'arc de cercle basse fréquence. La figure 3.7 présente le diagramme de Nyquist de P17 prétraité de P17 à +25°C de 0.01 Hz jusqu'à 1 MHz avec les 3 arcs de cercle correspondants aux 3 circuits R//CPE à savoir RCPE-BF, RCPE-MF et RCPE-HF. L'attribution de chacun de ces circuits à une réaction dans la pile fait l'objet de discussions dans la littérature mais en général les résistances des circuits sont liées aux interfaces. C'est pourquoi nous proposons l'attribution suivante :

- ⇒ En basse fréquence R_{BF} est la résistance à l'interface entre la cathode et l'électrolyte [9, 10],
- ⇒ En moyenne fréquence R_{MF} est la résistance à l'interface entre l'anode et l'électrolyte au niveau de la SEI (Solid Electrolyte Interphase) [11],
- ⇒ En haute fréquence R_{HF} est la résistance à l'interface entre les électrodes et les collecteurs de courant [12].

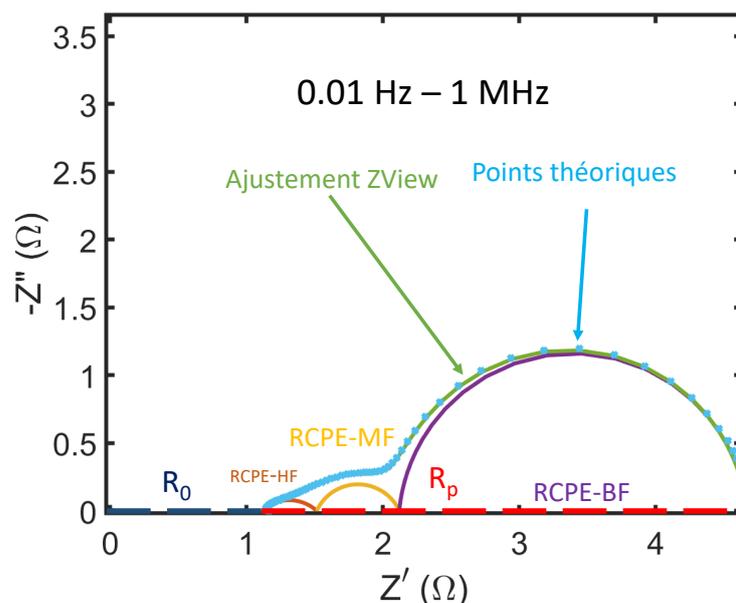


FIGURE 3.7 – Modélisation du diagramme de Nyquist de P17 à +25°C avec 3 circuits R//CPE.

La figure 3.8 présente l'évolution en fonction de la température de ces 3 résistances pour P17. On constate qu'elles sont thermiquement activées entre +14 °C et +51 °C. R_{BF} présente l'énergie d'activation la plus élevée avec une valeur de 0.76 eV et donc la variation de résistance la plus importante; R_{MF} présente une énergie d'activation de 0.6 eV et R_{HF} a une énergie d'activation de 0.14 eV. Ces valeurs d'énergie d'activation sont en accord avec celles publiées récemment par le groupe de E. Ivers-Tiffée [11].

B) Déconvolution temporelle :

La figure 3.9 présente l'évolution de la Fonction de Distribution des Temps de Relaxation de P17 en fonction de la température déterminée avec DRT-tools pour le paramètre $\lambda = 10^{-1}$. Le pic de basse fréquence noté τ_{BF} a une surface qui augmente lorsque la température diminue et la position du pic se déplace vers les valeurs élevées de τ . Ce comportement peut être attribué aux processus de transfert de charge [13]. D'après les valeurs R et Q des circuits BF, MF et HF déterminées avec ZView, nous avons calculé, pour les 4 températures, les temps de relaxation τ_{BF} , τ_{MF} et τ_{HF} pour chaque circuit R//CPE utilisé partir de la formule 3.2.

$$\tau = (R \times Q)^{\frac{1}{\alpha}} \quad (3.2)$$

La figure 3.10a montre l'évolution des valeurs de τ des 3 circuits calculés à

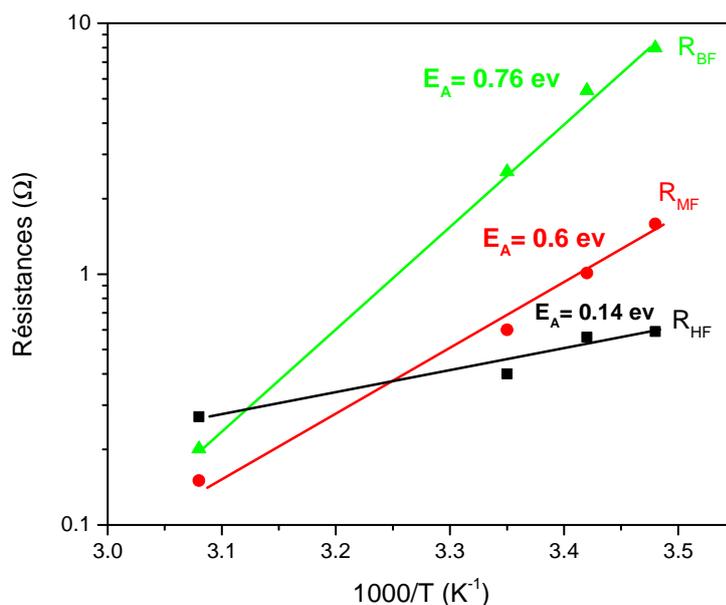


FIGURE 3.8 – Résistances des diagrammes de Nyquist prétraités de P17 déterminées avec ZView en fonction de la température..

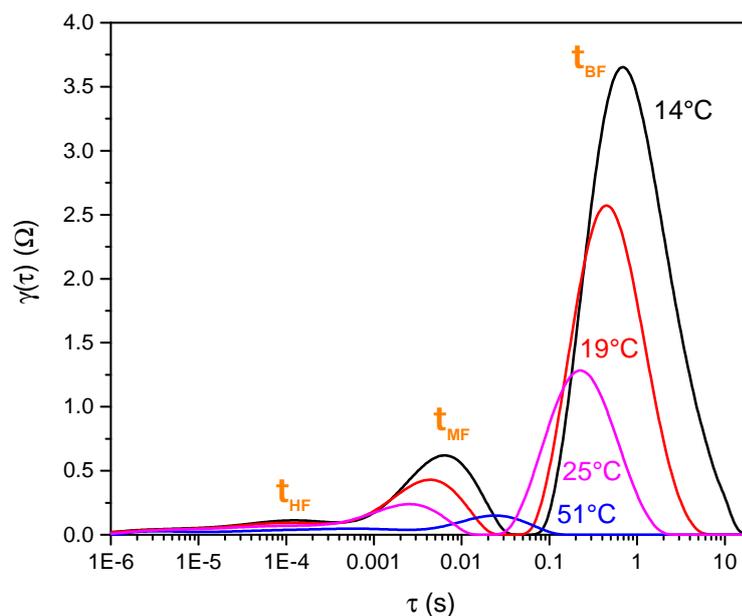


FIGURE 3.9 – Distribution des temps de relaxation de P17 en fonction de la température déterminés avec DRTtools.

partir des résultats obtenus avec ZView et DRTtools en fonction de la température. A noter qu'il n'y a qu'une valeur de τ_{HF} à haute fréquence avec DRTtools à +14 °C de l'ordre de 10^{-4} s. Concernant les autres températures, l'amplitude du pic HF est trop petite pour être déterminée. En comparant les

valeurs des temps de relaxation obtenues avec les deux logiciels, nous observons un excellent accord sauf pour le point τ_{MF} à $+51^\circ\text{C}$. Les temps de relaxation τ_{BF} et τ_{MF} diminuent fortement de $+14^\circ\text{C}$ à $+51^\circ\text{C}$ car ils sont thermiquement activés avec une énergie d'activation respectivement de 0.7 eV et 0.4 eV. Par contre le temps de relaxation τ_{HF} (qui est le plus faible) n'est pas thermiquement activé. D'après nous, les énergies d'activation élevées de τ_{BF} et τ_{MF} sont liées aux déplacements des ions Li^+ aux niveaux des interfaces respectivement cathode/électrolyte et anode/électrolyte. Par contre τ_{HF} qui n'est pas activé n'est pas en lien avec des ions Li^+ mais avec les électrons qui passent de la cathode au collecteur de courant lors de la charge complète.

La surface des pics de relaxation donne une information sur la valeur de la résistance de chaque circuit électrique équivalent à un pic. La figure 3.10b présente la comparaison entre les valeurs des résistances R_{BF} et R_{MF} déterminées par ajustement avec ZView et la surface sous les pics τ_{BF} et τ_{MF} déterminée avec DFRTtools. Pour calculer ces surfaces, nous avons utilisé la méthode de trapèzes programmée avec le logiciel Matlab. Nous remarquons un très bon accord entre les valeurs des résistances obtenues à partir du domaine fréquence (ZView) et du domaine temps (DRTtools).

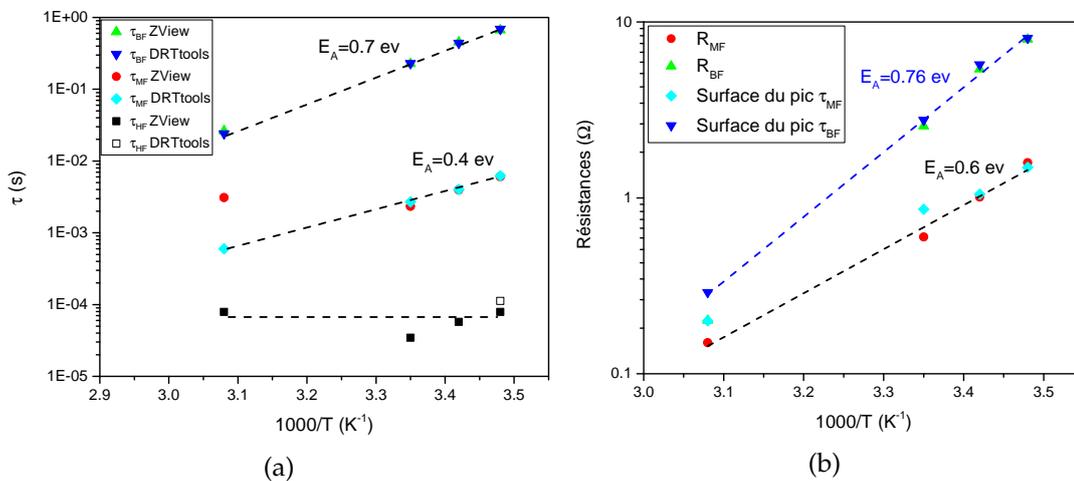


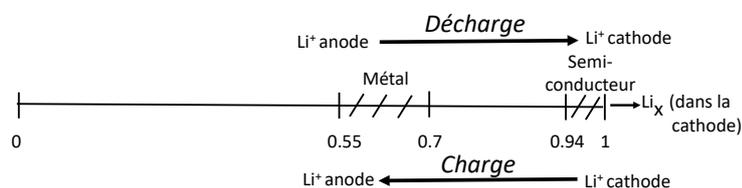
FIGURE 3.10 – Mesures en fonction de la température sur P17 :
a) Valeurs de τ_{BF} , τ_{MF} et τ_{HF} avec ZView et DRTtools, b) Valeurs
des résistances R_{BF} et R_{MF} avec ZView et DRTtools.

3.3 Influence du C-rate : Pile P34

3.3.1 Résistances ohmique R_0 et de polarisation R_p

Un facteur important affectant les piles est le courant de charge et de décharge (C-rate) qu'on utilise pour le cyclage. Nous nous intéressons dans cette partie à l'influence du C-rate en charge et en décharge sur la pile P34 de C/20 (cyclage très lent) jusqu'à 3C (cyclage rapide). A noter qu'entre la décharge et la charge ainsi qu'entre la charge et la décharge il n'y a pas de temps de pause.

Pour cela, nous avons effectué 1 cycle complet initial de décharge et de charge à C/20, noté C_0 , puis une décharge à C/20 avec une mesure d'impédance immédiatement après la décharge, puis une charge à C/20 avec ensuite la mesure d'impédance. Aussitôt après une décharge à C/10 est appliquée suivie d'une mesure d'impédance et ainsi de suite jusqu'à 3C. Tout d'abord, nous exploitons le diagramme du Nyquist de 0.01 Hz à 86 kHz en charge et en décharge à 1C comme le montre figure 3.11. On peut constater qu'entre 17 Hz et 86 kHz les arcs de cercle en charge et en décharge coïncident. Par contre entre 0.1 Hz et 17 Hz l'arc de cercle basse fréquence en décharge est plus grand que celui en charge. Ceci peut s'expliquer par l'évolution de la conductivité électrique de la cathode lors du cyclage [3, 14]. Pendant la charge des ions Li^+ de la cathode se désinsèrent et à la fin de la charge la cathode Li_xCoO_2 a un comportement de type métallique alors qu'en décharge des ions Li^+ se réinsèrent à la cathode qui se comporte alors comme un semi-conducteur d'après le schéma ci-dessous. A noter que sur l'axe il s'agit uniquement de la composition en lithium Li_x de la cathode avec $0.55 < x < 0.7$ en charge et $0.94 < x < 1$ en décharge. La conductivité électrique de



Li_x dans la cathode.

type métallique étant supérieure à celle de type semi-conducteur, cela explique donc pourquoi la résistance de polarisation R_p (inversement proportionnelle à la conductivité) est inférieure en charge à celle en décharge.

A partir des diagrammes de Nyquist, nous avons déterminé les résis-

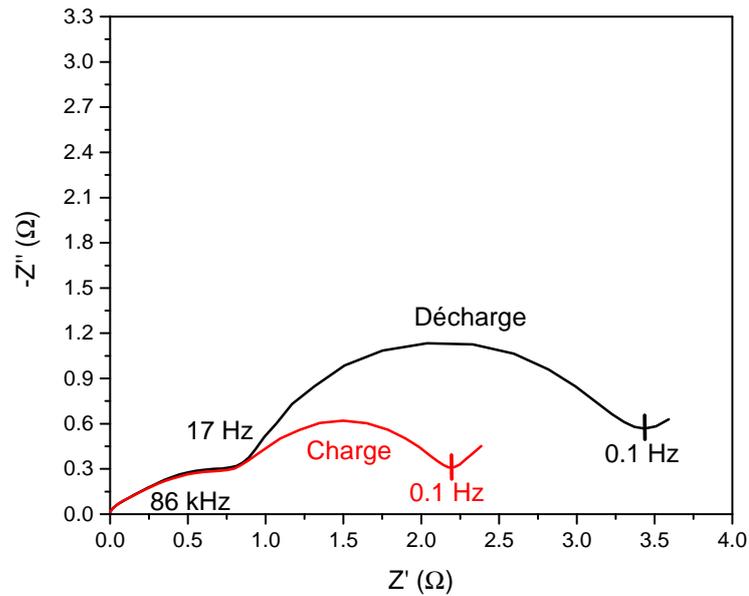


FIGURE 3.11 – Diagrammes de Nyquist de P34 en charge et en décharge à 1C à l'ambiante.

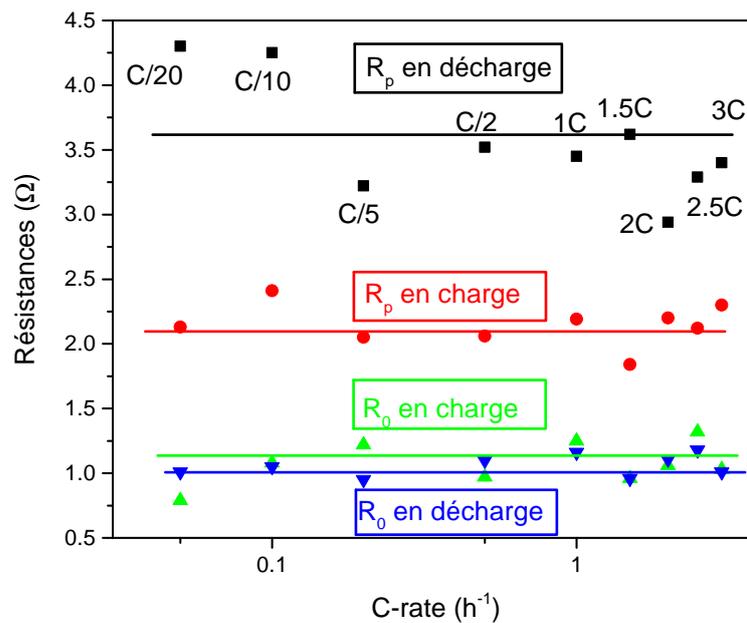


FIGURE 3.12 – Mesure des résistances R_0 et R_p à différents C-rate en charge et en décharge à l'ambiante.

tances ohmiques R_0 et de polarisation R_p en charge et en décharge pour les différents C-rate de C/20 jusqu'à 3C. La figure 3.12 montre que les valeurs de R_0 et R_p sont restées constantes en 1^{ère} approximation pour tous les C-rate aussi bien en charge qu'en décharge. On peut constater que les résistances ohmiques R_0 en décharge et en charge ont des valeurs voisines. Par contre

pour les résistances de polarisation R_p leurs valeurs sont plus élevées en décharge que celles en charge comme cela a été expliqué auparavant. En observant la stabilité des valeurs R_0 et de R_p , nous pouvons conclure qu'il n'y a pas eu un vieillissement de la pile après les cyclages à différents C-rate.

3.3.2 Capacité différentielle : dQ/dV

En plus de la résistance ohmique R_0 et de la résistance de polarisation R_p un autre paramètre électrique intéressant à exploiter dans la pile est la capacité en charge et en décharge. La figure 3.13a montre des valeurs de capacité en charge de C/20 à 3C : elles sont quasiment stables autour de 41 mAh jusqu'à C/2 puis elles diminuent jusqu'à 22 mAh à 3C. De la même manière, la figure 3.13b présente des valeurs de capacité en décharge de C/20 à 3C : elles sont quasiment stables autour de 41 mAh jusqu'à C/5 puis elles diminuent jusqu'à 26 mAh à 3C. Cette tendance est attendue avec nos piles boutons parce que quand on introduit des courants faibles de 2.25 mA à 22.5 mA, par exemple de C/20 jusqu'à C/2, la pile se cycle correctement et elle peut conserver sa capacité maximale. Par contre, aux courants élevés de 45 mA à 135 mA, par exemple de 1C jusqu'à 3C, la pile ne se cycle pas correctement. En effet, lorsque la tension maximale de charge T_{M2} et de même lorsque la tension minimale de décharge T_{m1} sont atteintes (voir figure 3.1.2) on a constaté alors que la capacité maximale n'est pas atteinte.

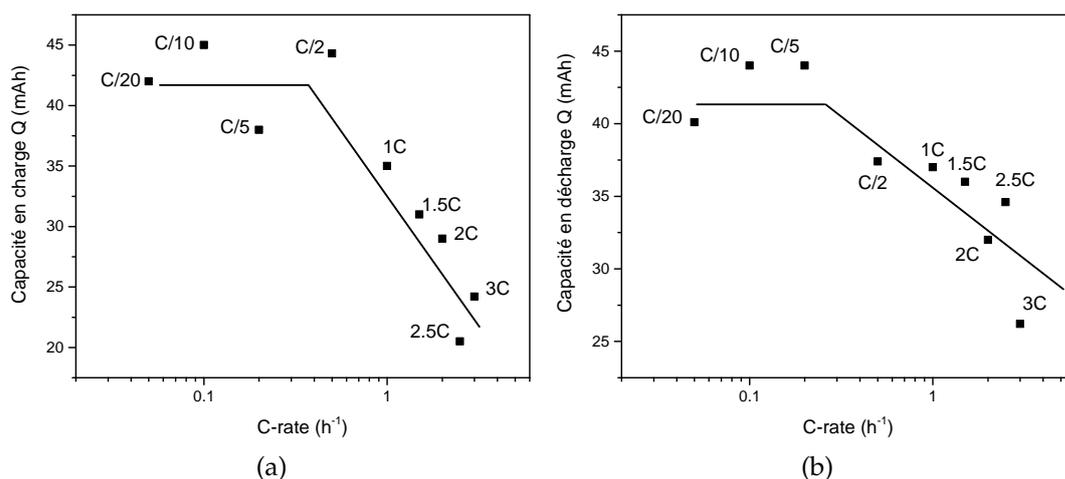


FIGURE 3.13 – Mesure en fonction du C-rate sur P34 : a) Capacité en charge, b) Capacité en décharge.

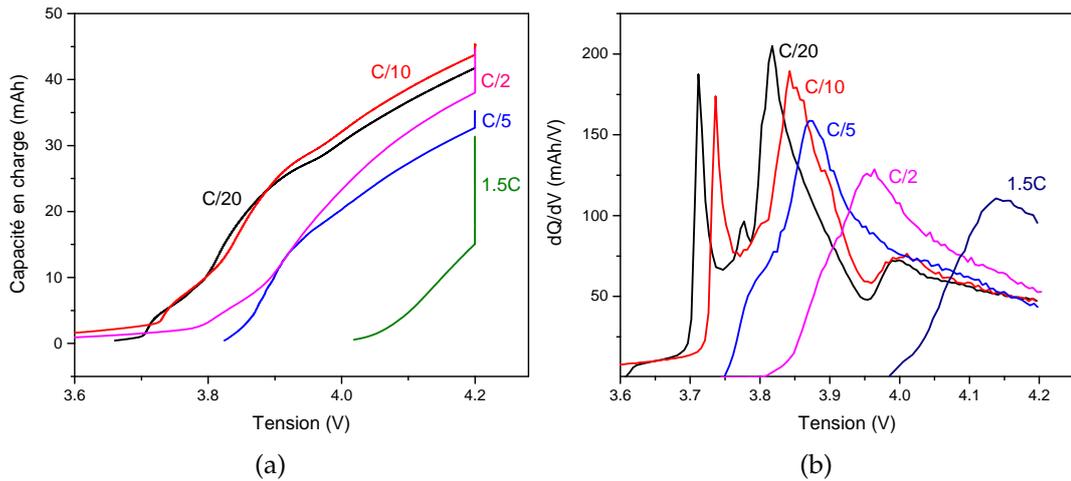


FIGURE 3.14 – Courbes en fonction du C-rate en charge sur P34 : a) Mesure de la capacité en fonction de la tension, b) Calcul de la capacité différentielle dQ/dV .

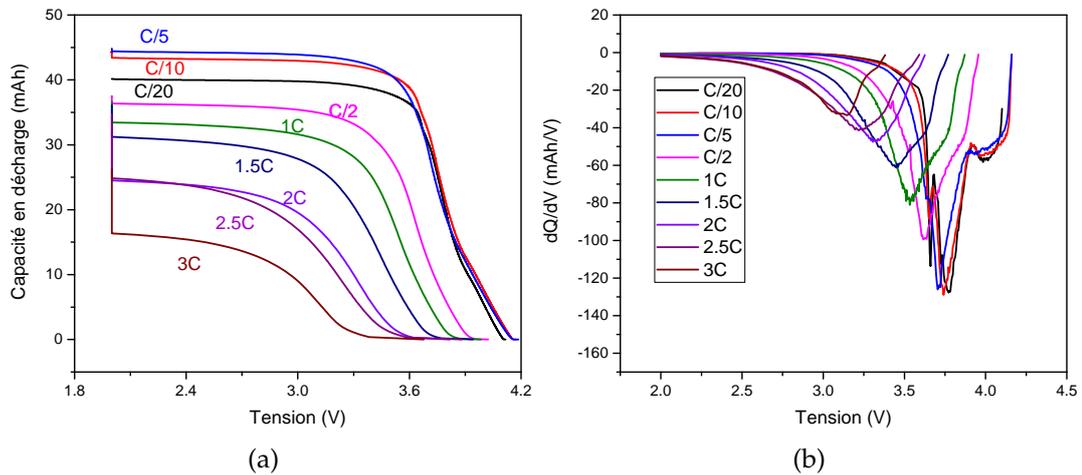


FIGURE 3.15 – Courbes en fonction du C-rate en décharge sur P34 : a) Mesure de la capacité en fonction de la tension, b) Calcul de la capacité différentielle dQ/dV .

Comme nous avons exploité la capacité en charge et en décharge à différents C-rate, il est intéressant d'étudier le comportement de la capacité différentielle en charge et en décharge pour voir l'allure de ces courbes. Pour cela, la figure 3.14a présente les courbes de $Q=f(V)$ données par le potentiostat en charge et la figure 3.15a présente les courbes $Q=f(V)$ en décharge. En dérivant ces courbes, comme l'a proposé Matthieu Dubarry et al. [15], nous avons obtenu les capacités différentielles dQ/dV en charge (figure 3.14b) et en décharge (figure 3.15b). Pour les mesures $Q(V)$ en charge figure 3.14a on voit que lorsque le C-rate augmente la courbe se déplace vers les tensions plus élevées et que la capacité diminue pour la tension maximale de 4.2 V. Ces 2 effets se visualisent particulièrement bien grâce au calcul de la dérivée

dQ/dV qui fait apparaître des pics figure 3.14b. Il en est de même en décharge avec les figures 3.15a et 3.15b qui visualisent ici encore mieux l'effet de décalage des pics vers des tensions plus faibles ainsi que la diminution de l'amplitude des pics lorsque le C-rate augmente. La figure 3.16a montre l'évolution de l'amplitude maximale du pic principal (à 3.81 V à C/20) en charge en fonction de sa position en tension. De même à la figure 3.16b pour l'amplitude maximale du pic principal en décharge en fonction de la position en tension de ce pic. Lorsque le C-rate augmente, nous constatons que l'amplitude du pic principal diminue et que ce pic se déplace vers les valeurs de tensions élevées en charge et vers les tensions moins élevées en décharge. Le déplacement des pics est attribué [16] à l'augmentation de la résistance de polarisation résultante d'une combinaison entre le transfert de charge et le transport de masse, ainsi qu'à la chute ohmique à travers l'électrolyte. Ce n'est pas ce que l'on observe ici avec nos piles boutons car d'après la figure 3.12, la résistance de polarisation R_p et la résistance de l'électrolyte R_0 sont constantes en fonction du C-rate. Avec un C-rate élevé en plus du déplacement des pics, ceux-ci s'élargissent. A noter que ce déplacement en charge et en décharge est influencé d'après la littérature [17] par l'insertion des ions Li^+ dans le volume de l'anode.

Après les mesures avec 9 C-rate différents, nous avons effectué de nou-

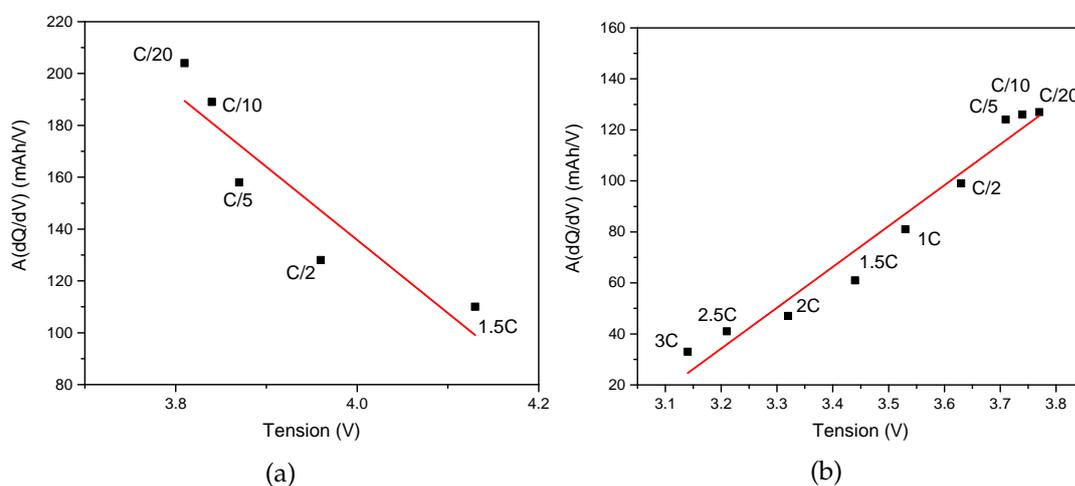


FIGURE 3.16 – Amplitude du pic principal en fonction de la tension : a) En charge, b) En décharge.

veau un cyclage lent à C/20. On a constaté que la capacité différentielle dQ/dV de ce cycle est identique à celle du cycle initial C/20 (courbe non présentée figure 3.14). Ceci montre que les cyclages avec les 9 C-rate de C/20 à 3C n'ont pas entraîné de vieillissement de la pile et confirme ce qui avait été observé précédemment avec les mesures d'impédance (figure 3.12).

3.3.3 Tension différentielle : dV/dQ

En plus de la capacité différentielle nous avons tracé les courbes de tension différentielle dV/dQ en charge et en décharge. Ces tensions différentielles ne sont pas d'ailleurs données par le potentiostat de BioLogic SP-200. Pour cela nous avons d'abord simplement tracé la courbe dQ/dV en fonction de Q (au lieu de V dans le paragraphe précédent) puis en calculant l'inverse de cette courbe $\frac{1}{\frac{dQ}{dV}}$, nous avons obtenu les courbes de dV/dQ en fonction de Q . La figure 3.17a présente les courbes de dV/dQ en charge à différents C-rate. On observe l'existence de pics seulement à C/20 puis des courbes en forme de U avec un « creux » vers 10 mAh. L'effet majeur est la diminution de la capacité maximale lorsque le C-rate augmente jusqu'à 1.5C. De la même façon, la figure 3.17b présente les courbes de dV/dQ en décharge à différents C-rate. Les remarques précédentes s'appliquent sauf qu'ici les « creux » se déplacent vers les capacités plus faibles lorsque le C-rate augmente de C/20 à 3C. Nous relierons ce comportement différent de la tension différentielle en décharge par rapport à celui en charge à la composition différente en lithium de la cathode en décharge et en charge. A noter que la diminution de l'amplitude du pic principal de la capacité différentielle dQ/dV et que la diminution de la capacité de la tension différentielle dV/dQ seront utilisées ultérieurement au paragraphe 4.1.4 pour le calcul respectivement du LLI et du LAM.

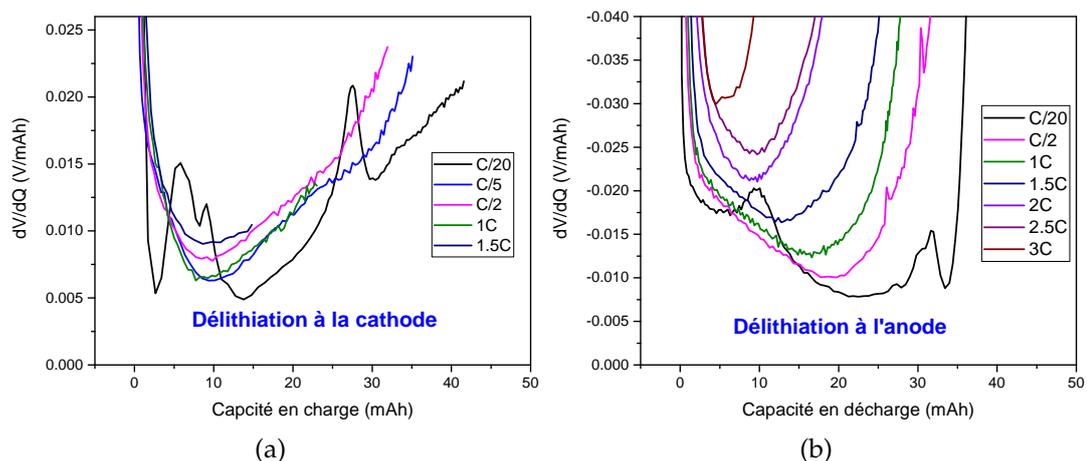


FIGURE 3.17 – Courbes de tension différentielle dV/dQ en fonction de la capacité sur P34 : a) En charge, b) En décharge.

Finalement, pour interpréter l'évolution des courbes de capacité et de tension différentielles en charge et en décharge (figures 3.14b, 3.15b, 3.17a et 3.17b), il faudrait disposer de piles boutons possédant 3 électrodes permettant de mettre en évidence la part respective de la cathode et de l'anode dans

ces courbes. De plus, il n'y pas eu de temps de pause durant les cycles aux différents C-rate. Une étude complémentaire serait nécessaire pour voir l'effet possible sur les courbes différentielles d'un temps de pause, par exemple, de 2 heures entre chaque charge et chaque décharge qui stabilise la résistance de polarisation (voir paragraphe 3.3.4).

3.3.4 Évolution de la résistance de polarisation en fonction du temps

En traçant le diagramme du Nyquist à différents instants après chaque charge et décharge en fonction du C-rate, nous avons remarqué une évolution dans le temps de la résistance de polarisation R_p et essentiellement dans la partie basse fréquence, comme indiqué dans la partie 3.1.5. Pour cela, nous avons déterminé la résistance de polarisation à chaque instant de mesure pour les différents C-rate comme le montre la figure 3.18a en charge et la figure 3.19a en décharge. Cette évolution de l'impédance peut s'expliquer par le changement de concentration en ions Li^+ à l'intérieur des électrodes et le transfert de charges entre les électrodes et l'électrolyte au cours du temps. Pendant le temps d'évolution, noté T_e , après la décharge, les ions Li^+ diffusent à travers l'interface de l'électrolyte solide (SEI) dans la cathode. Cependant, à la fin de la décharge, la plus grande partie des ions sont situées près de la surface de la cathode [18]. Dès que le temps d'évolution augmente, les ions Li^+ pénètrent dans la cathode en diminuant la charge de surface disponible et en augmentant l'impédance de polarisation R_p [19].

Les figures 3.18b et 3.19b représentent le temps d'évolution T_e en fonction du C-rate pour que la résistance de polarisation soit stable respectivement après la charge et la décharge en fonction du C-rate. Nous observons que T_e augmente avec l'augmentation du C-rate : ceci peut être relié à différentes réactions qui conduisent à un affaiblissement important de la capacité (voir figure 3.13) telles que l'épaississement de la SEI, la formation de Li-métal (plating) et la décomposition de l'électrolyte. Cet effet est également renforcé par les courants de charge et de décharge importants pour les C-rate élevés. Ceci entraîne une polarisation plus élevée de la pile [20] : ainsi la variation de résistance de polarisation à 3C est environ de 12% en charge (figure 3.18a) et de 30% en décharge (figure 3.19a).

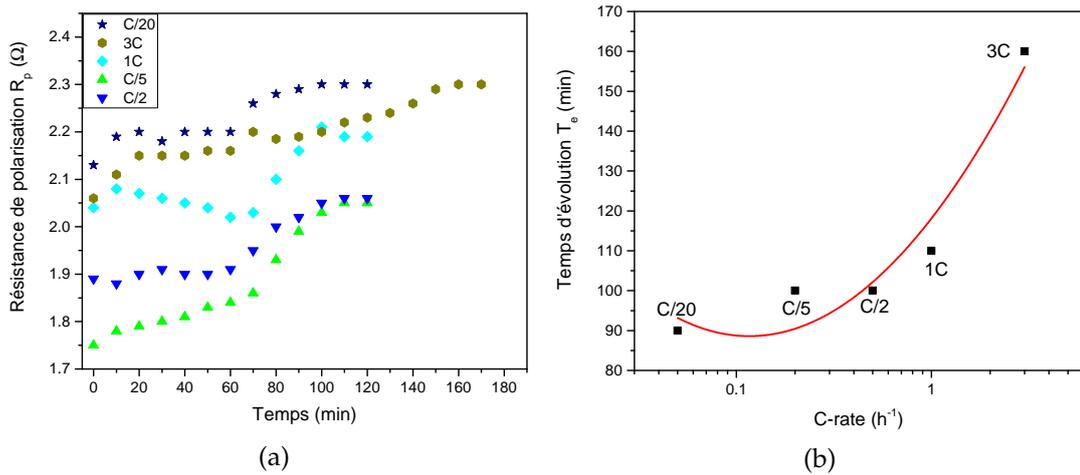


FIGURE 3.18 – a) Mesure de R_p en charge à différents C-rate en fonction du temps, b) Temps d'évolution en charge pour chaque C-rate.

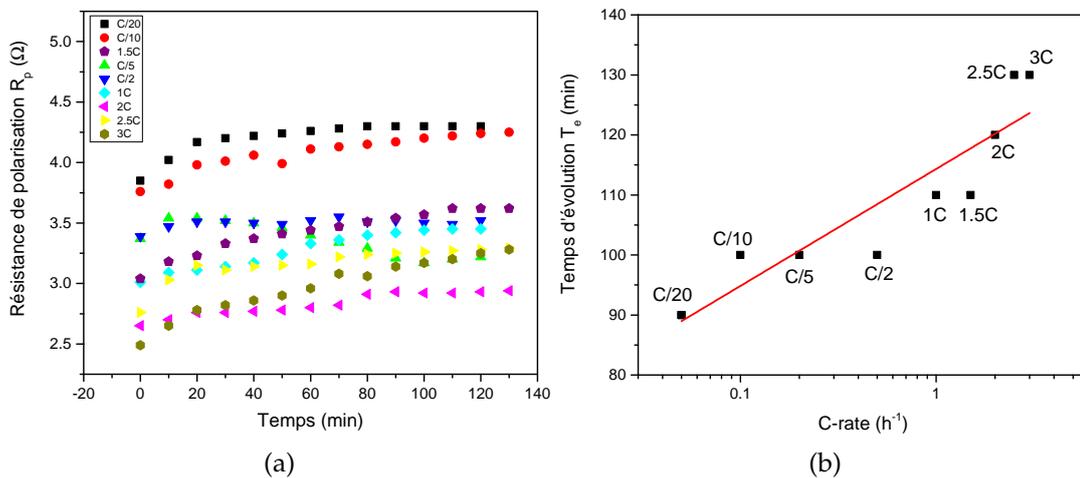


FIGURE 3.19 – a) Mesure de R_p en décharge à différents C-rate en fonction du temps, b) Temps d'évolution en décharge pour chaque C-rate.

3.3.5 Tension en circuit ouvert : OCV

Nous avons évalué en plus de l'impédance et de la capacité, la mesure de l'évolution de la tension en circuit ouvert (OCV) en charge et en décharge en fonction du C-rate. La figure 3.20 montre le temps nécessaire à chaque C-rate pour que la tension de la pile soit stable après la charge et la décharge. En charge, figure 3.20a nous avons constaté qu'avec un C-rate compris entre C/20 et 2C, la tension de la pile est élevée et qu'elle n'a pas besoin de temps pour se stabiliser. Par contre pour les C-rate élevés à 2.5C et 3C il faut au moins 40 minutes de stabilisation. Au-delà de 100 minutes les fluctuations de tension sont dans la limite des erreurs de mesure. En décharge, figure

3.20b, nous pouvons constater que la tension est stabilisée, pour tous les C-rate, au bout de 20 minutes. Comme précédemment au-delà de 100 minutes les fluctuations de tension ne sont pas significatives.

Nous avons exploité l'évolution de la tension en circuit ouvert de la pile

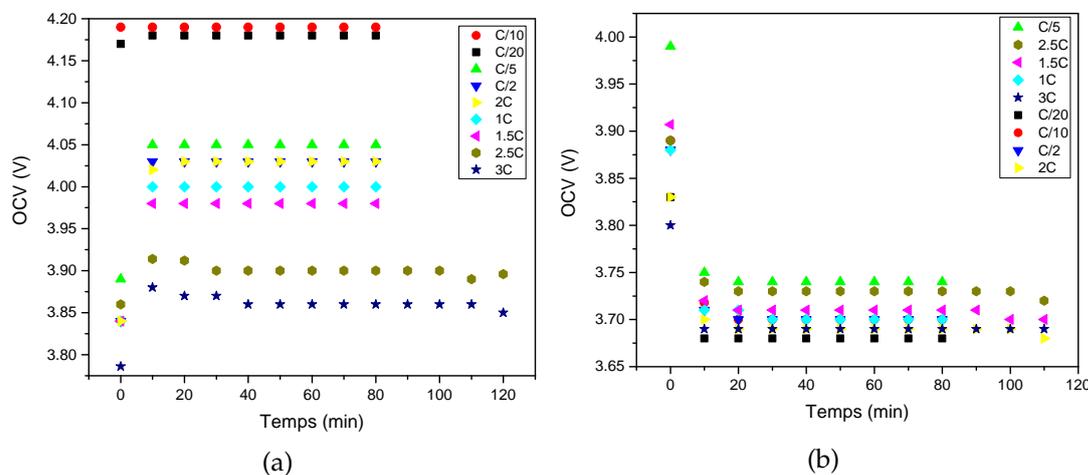


FIGURE 3.20 – Mesure de la tension en circuit ouvert (OCV) à différents instants : a) En charge b) En décharge.

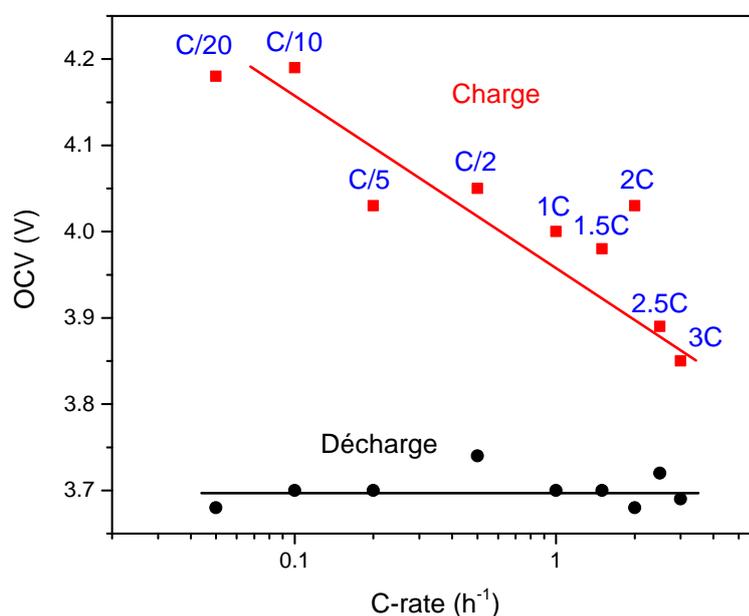


FIGURE 3.21 – mesure de la tension stabilisée en circuit ouvert (OCV) après relaxation (2 heures) suite à des charges/décharges à différents C-rate.

P34 à différents C-rate en charge et en décharge. La figure 3.21 montre que les valeurs d'OCV en décharge sont constantes en 1^{ère} approximation autour de 3.7 V pour les différents C-rate. Par contre, en charge l'OCV a diminué de 0.35 V avec l'augmentation du C-rate de C/20 à 3C. Ce que nous avons

obtenu en charge est attendu parce qu'en chargeant la pile avec des courants élevés, par exemple pour 3C le courant est égal à 135 mA, la tension de la pile n'atteint pas la tension maximale TM_2 (voir figure 3.2) pendant la durée de 20 min fixée par le cycleur. Il est possible que les ions lithium de la cathode n'ont pas eu le temps d'atteindre l'anode et de s'y insérer. Par contre, en chargeant avec un courant beaucoup plus faible, par exemple de 2.25 mA à C/20, la tension de la pile peut atteindre la tension TM_2 ce qui montre que les ions lithium de la cathode ont le temps de s'insérer dans l'anode pour effectuer une charge complète.

Bibliographie

- [1] Alexander Uwe SCHMID, Moritz KURKA et Kai Peter BIRKE. « Reproducibility of Li-ion cell reassembling processes and their influence on coin cell aging ». In : *Journal of Energy Storage* 24 (2019), p. 100732.
- [2] Simone BARCELLONA et al. « Aging effect on the variation of Li-ion battery resistance as function of temperature and state of charge ». In : *Journal of Energy Storage* 50 (2022), p. 104658.
- [3] Nawfal Al-Zubaidi R-SMITH et al. « Assessment of lithium ion battery ageing by combined impedance spectroscopy, functional microscopy and finite element modelling ». In : *Journal of Power Sources* 512 (2021), p. 230459.
- [4] Thomas F FULLER, Marc DOYLE et John NEWMAN. « Relaxation phenomena in lithium-ion-insertion cells ». In : *Journal of the Electrochemical Society* 141.4 (1994), p. 982.
- [5] Haifeng WANG, Mohammad TAHAN et Tingshu HU. « Effects of rest time on equivalent circuit model for a li-ion battery ». In : *2016 American Control Conference (ACC)*. IEEE. 2016, p. 3101-3106.
- [6] Anup BARAI et al. « A study on the impact of lithium-ion cell relaxation on electrochemical impedance spectroscopy ». In : *Journal of Power Sources* 280 (2015), p. 74-80.
- [7] Jan Philipp SCHMIDT et al. « Measurement of the internal cell temperature via impedance : Evaluation and application of a new method ». In : *Journal of Power Sources* 243 (2013), p. 110-117.
- [8] Tao HANG et al. « Electrochemical impedance spectroscopy analysis for lithium-ion battery using Li₄Ti₅O₁₂ anode ». In : *Journal of Power Sources* 222 (2013), p. 442-447.
- [9] Shubin YANG, Huaihe SONG et Xiaohong CHEN. « Electrochemical performance of expanded mesocarbon microbeads as anode material for lithium-ion batteries ». In : *Electrochemistry communications* 8.1 (2006), p. 137-142.

- [10] Lixia LIAO et al. « Effects of temperature on charge/discharge behaviors of LiFePO₄ cathode for Li-ion batteries ». In : *Electrochimica Acta* 60 (2012), p. 269-273.
- [11] Sophia GANTENBEIN, Michael WEISS et Ellen IVERS-TIFFÉE. « Impedance based time-domain modeling of lithium-ion batteries : Part I ». In : *Journal of Power Sources* 379 (2018), p. 317-327.
- [12] Tom P HEINS et al. « Development of a new electrochemical impedance spectroscopy approach for monitoring the solid electrolyte interphase formation ». In : *Energy technology* 4.12 (2016), p. 1509-1513.
- [13] Jan Philipp SCHMIDT et al. « The distribution of relaxation times as basis for generalized time-domain models for Li-ion batteries ». In : *Journal of Power Sources* 221 (2013), p. 70-77.
- [14] Linmin WU, Weng Hoh LEE et Jing ZHANG. « First principles study on the electrochemical, thermal and mechanical properties of LiCoO₂ for thin film rechargeable battery ». In : *Materials Today : Proceedings* 1.1 (2014), p. 82-93.
- [15] Matthieu DUBARRY, Arnaud DEVIE et Bor Yann LIAW. « The value of battery diagnostics and prognostics ». In : *J. Energy Power Sources* 1.5 (2014), p. 242-249.
- [16] Thomas WALDMANN, Björn-Ingo HOGG et Margret WOHLFAHRT-MEHRENS. « Li plating as unwanted side reaction in commercial Li-ion cells—A review ». In : *Journal of Power Sources* 384 (2018), p. 107-124.
- [17] Yuxin CHEN et al. « Operando detection of Li plating during fast charging of Li-ion batteries using incremental capacity analysis ». In : *Journal of Power Sources* 539 (2022), p. 231601.
- [18] Nalin A CHATURVEDI et al. « Modeling, estimation, and control challenges for lithium-ion batteries ». In : *Proceedings of the 2010 American Control Conference*. IEEE. 2010, p. 1997-2002.
- [19] Marvin MESSING, Tina SHOA et Saeid HABIBI. « Estimating battery state of health using electrochemical impedance spectroscopy and the relaxation effect ». In : *Journal of Energy Storage* 43 (2021), p. 103210.
- [20] M REICHERT et al. « Influence of relaxation time on the lifetime of commercial lithium-ion cells ». In : *Journal of Power Sources* 239 (2013), p. 45-53.

Chapitre 4

Vieillissements calendaire et par cyclage

4.1 Vieillissement par cyclage : Pile P18

4.1.1 Étude de 200 cycles à C/2

A) Résistance de polarisation et capacité :

Dans le but de caractériser le vieillissement par cyclage dans les piles commerciales afin d'identifier les grandeurs électriques qui évoluent avec le cyclage, nous avons effectué des cycles de décharge et de charge puis nous avons réalisé la mesure de l'impédance électrochimique (EIS) après chaque charge complète à C/2. Dans la technique EIS, l'amplitude AC du signal sinusoïdale que nous avons utilisée était de 10 mV dans une gamme de fréquence allant de 0.01 Hz à 10⁶ Hz avec 10 points par décade. Tout d'abord, nous avons déchargé totalement la pile fraîche à C/20 pour supprimer la capacité résiduelle puis nous l'avons chargée totalement à C/20 sans temps de pause. En cyclant la pile, nous avons utilisé le profil de charge et de décharge détaillé dans la partie 3.1.2 à C/2 jusqu'à 200 cycles à la température ambiante. Les courbes présentées (figures 4.1, 4.2a et 4.2b) ont été mesurées pour chaque cycle C/2. La figure 4.1 présente l'évolution du diagramme de Nyquist de 0.01 Hz à 68 kHz des cycles 2 et 194. L'évolution du diagramme entre le cycle 2 et le cycle 194 montre une dégradation de la pile avec le nombre de cycles. Le premier résultat du vieillissement obtenu est l'augmentation de la résistance de polarisation R_p en fonction du nombre de cycles comme le montre la figure 4.2a. Pour des raisons de clarté nous avons limité à 13 le nombre de cycles présentés de 1 à 200. Cette augmentation dans la résistance de polarisation indique le changement entraîné par le cyclage et le vieillissement à l'intérieur de la pile. De la même manière, nous avons mesuré une

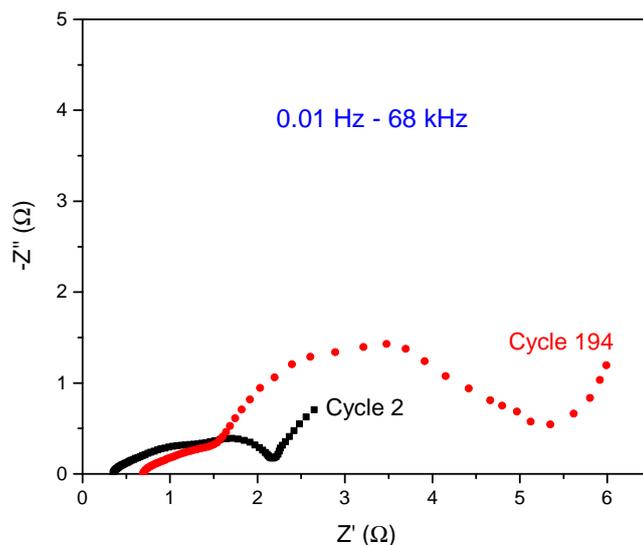


FIGURE 4.1 – Évolution du diagramme de Nyquist de P18 en charge avec le cyclage à C/2 pour les cycles 2 et 194.

autre grandeur électrique, la capacité Q après chaque charge afin de voir si la pile se dégrade. La figure 4.2b présente la capacité en charge à C/2 en fonction du nombre de cycles jusqu'à 200 cycles. On constate que le vieillissement par cyclage à C/2 entraîne une diminution de 24% de la capacité en charge. Cette diminution est directement liée à la quantité de la matière active dans les électrodes, au lithium disponible pour le cyclage et à l'électrolyte restant à l'intérieur de la pile [1]. Elle est principalement liée d'après Maitane BERECI-BAR et al. [2] à la perte de lithium cyclable LLI (Loss of Lithium Inventory) : ce point sera détaillé dans le paragraphe 4.1.4.

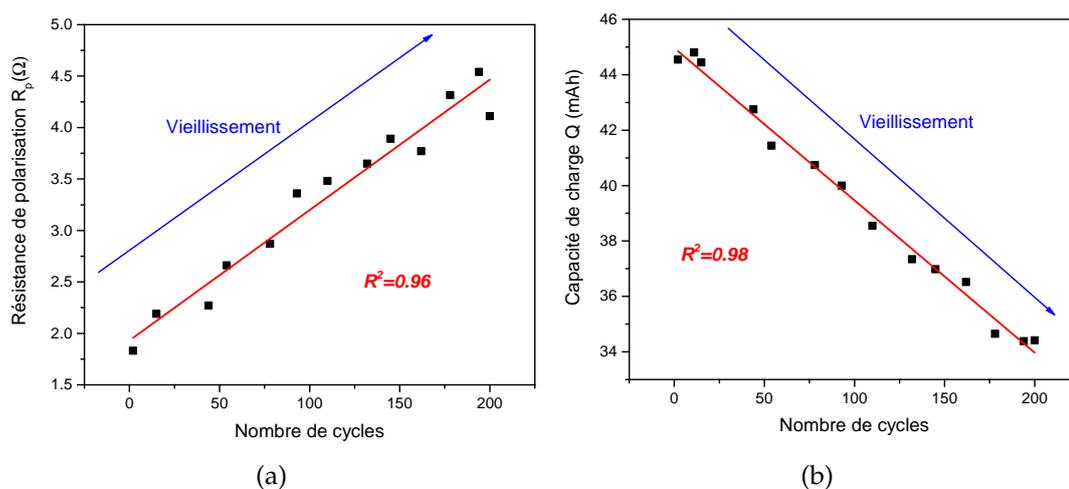


FIGURE 4.2 – a) Évolution de la résistance de polarisation de P18 en charge en fonction du nombre de cycles à C/2, b) Idem pour la capacité en charge.

B) Capacité différentielle dQ/dV :

Il existe une autre manière de présenter les résultats de la mesure de capacité pour caractériser le vieillissement dans la pile. En représentant la capacité en fonction de la tension dans la figure 4.3a, il apparaît des ruptures de pente sur la courbe après la décharge à C/20 sur la pile fraîche et après la charge à C/20. Les courbes figure 4.3a qui représentent aussi la dérivée dQ/dV font apparaître des pics en charge et en décharge. Après 1 cycle à C/20, la capacité différentielle de la pile révèle 2 pics et un petit épaulement en charge et de même en décharge un épaulement et 2 pics. L'existence de ces pics est à relier en charge à la désinsertion des ions Li^+ de la cathode et en décharge à leur désinsertion de l'anode.

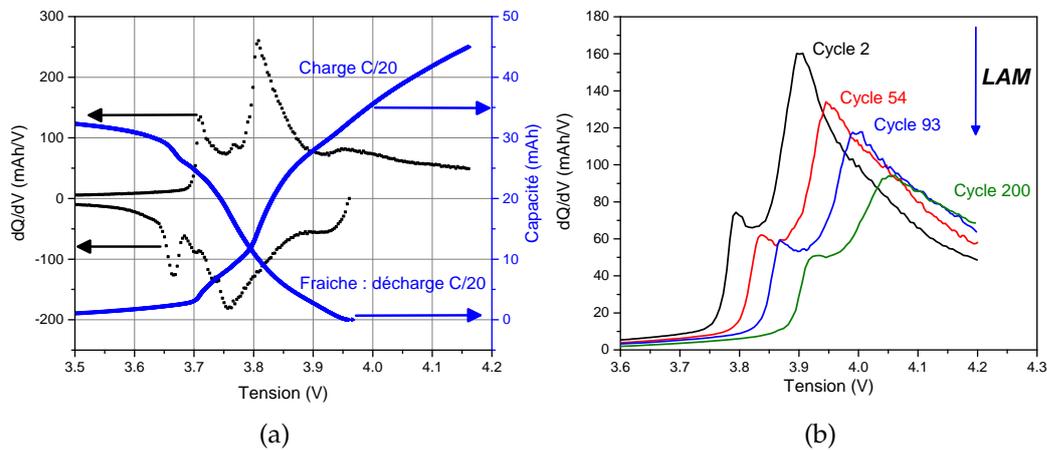


FIGURE 4.3 – a) Capacité et capacité différentielle dQ/dV en fonction de la tension après 1 cycle à C/20, b) Évolution de la capacité différentielle en charge par exemple pour 4 cycles à C/2.

La figure 4.3b présente les courbes de capacité différentielle dQ/dV en charge en fonction de la tension pour 4 cycles à C/2. En charge, après 1 cycle à C/2 il existe (figure 4.3a) 2 pics respectivement à 3.7 V et 3.8 V ainsi qu'un épaulement à 3.95 V environ. De même en décharge, il y a 2 pics à 3.75 V et à 3.65 V environ ainsi qu'un épaulement important autour de 3.9 V. On note qu'il n'y a pas de correspondance en tension entre les pics en charge et en décharge.

Avec l'augmentation du nombre de cycles à C/2, le petit épaulement en charge à 3.95 V disparaît, le premier pic à 3.7 V diminue en amplitude et s'élargit au fur et à mesure du cyclage et il se déplace vers les valeurs élevées

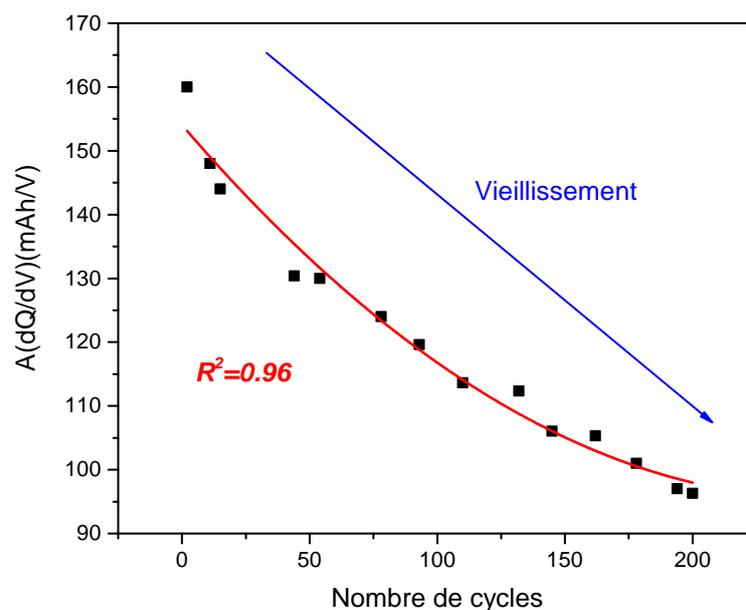


FIGURE 4.4 – Évolution en charge de l'amplitude du pic principal en fonction du nombre de cycles à C/2.

de tensions. De la même façon, le deuxième pic à 3.8 V que l'on appellera par la suite « pic principal » a un comportement analogue au premier pic : diminution de l'amplitude maximale, élargissement et déplacement vers les valeurs de tensions élevées. Les variations avec le cyclage dans la courbe de la capacité différentielle reflètent les changements dans le comportement et les propriétés électrochimiques de la pile. La diminution de l'amplitude du pic principal dans la figure 4.4 traduit le vieillissement de la pile P18 ce qui est liée d'après Samppa JENU et al. [3] à la perte de matériaux actifs (LAM= Loss of Active Material) : ceci sera discuté en détails dans la partie 4.1.4. De plus, le déplacement des pics vers des valeurs plus élevées de tensions est attribué dans la littérature à l'augmentation de la résistance de la pile [4, 5].

B) Tension différentielle dV/dQ :

Pour obtenir la tension différentielle dV/dQ , comme indiqué au paragraphe 3.3.3, nous avons tout d'abord tracé figure 4.5a la capacité différentielle précédente dQ/dV de la figure 4.3a mais ici en fonction de la capacité en charge pour les 200 cycles dont on présente les 4 cycles 2, 54, 93 et 200. Ces courbes montrent à la fois la diminution de la capacité maximale en charge mais aussi la diminution de l'amplitude du pic principal de dQ/dV avec l'évolution du nombre de cycles. On constate que, contrairement en fonction de la tension figure 4.3b, ici le pic principal ne se déplace pas en fonction de

la capacité, il reste situé vers 13 mAh. En calculant l'inverse des courbes de

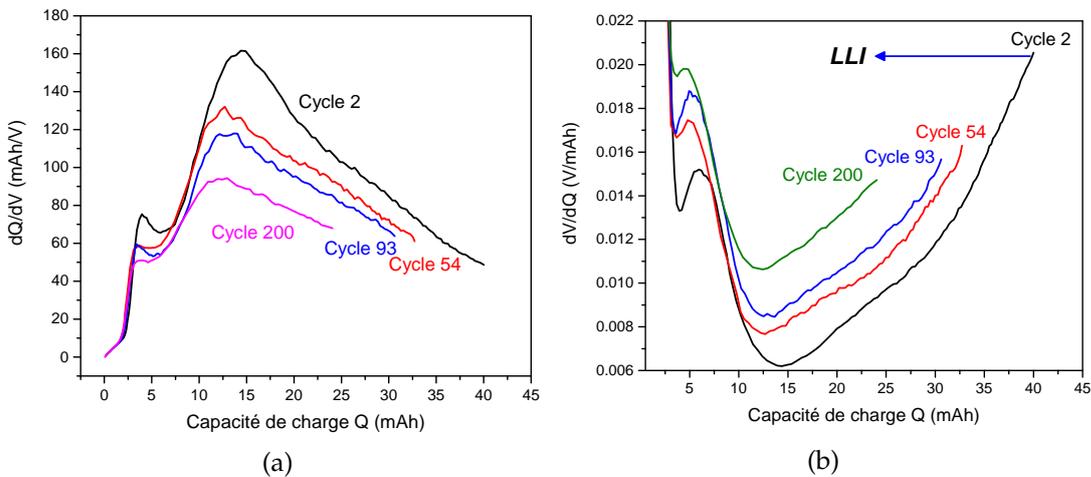


FIGURE 4.5 – a) Capacité différentielle dQ/dV en charge en fonction de la capacité, b) Evolution de la tension différentielle dV/dQ en charge en fonction de la capacité .

la capacité différentielle (figure 4.5a) $\frac{1}{dV/dQ}$, on obtient alors les courbes de la figure 4.5b de la tension différentielle dV/dQ en fonction de la capacité pour les cycles 2, 54, 93 et 200. D'après les 4 courbes présentées, on observe qu'elles sont constituées de 3 parties avec 2 minimums séparés par 1 pic et qu'elles évoluent avec le cyclage. On note que les 2 minimums correspondent aux 2 pics de la figure 4.5a et que le pic correspond au minimum dans la figure 4.5a. Le premier minimum de la tension différentielle pour le cycle 2 est à environ 4.5 mAh et le deuxième minimum est à environ à 14 mAh. Avec le cyclage, en charge ces 2 minimas augmentent fortement en amplitude et ils se déplacent vers des valeurs de capacité légèrement plus faibles. De même pour le cycle 2 l'amplitude du pic situé à 7 mAh, augmente sensiblement et il se déplace avec le cyclage vers des valeurs plus faibles de capacité. Ce déplacement vers les faibles valeurs de capacité est causé par la perte de lithium cyclable dans la pile [2] qui entraîne ici une diminution de la capacité maximale nettement visible figure 4.5b. Ce point sera discuté en détails dans la partie 4.1.4 .

4.1.2 Corrélations

Afin de mieux comprendre le vieillissement à l'intérieur de la pile, nous avons effectué les différentes corrélations possibles entre les grandeurs électriques des piles. La figure 4.6 montre la corrélation entre la résistance de polarisation R_p et la capacité en charge Q . La résistance de polarisation augmente de 160% environ tandis que la capacité diminue de 24% environ après

200 cycles à C/2. Cette forte augmentation de la résistance dans la pile est due à la diminution de la quantité de matériaux actifs, ce qui peut être causé par des changements de phase ou une dissolution du lithium d'après la littérature [6]. La baisse de capacité a été attribuée dans le passé à l'augmentation de la résistance de la cathode et à la diminution de la capacité de l'anode [7]. A noter ici que l'augmentation de la résistance de polarisation R_p est plus sensible au vieillissement que la diminution de capacité.

Nous avons corrélé deux autres grandeurs électriques : pour cela la figure 4.7 représente l'amplitude du pic principal de la capacité différentielle avec la résistance de polarisation pendant 200 cycles à C/2. On constate, comme précédemment figure 4.6, que la résistance de polarisation augmente alors que l'amplitude du pic principal de la capacité différentielle diminue. A noter qu'en cyclant la pile P34 à différents C-rate (partie 3.3), nous avons remarqué le même comportement sur la capacité différentielle (voir figure 3.14) mais qui n'était pas causé par un vieillissement de la pile car R_p ne variait pas. Pour cela, la diminution d'amplitude des pics de capacité différentielle dQ/dV n'est pas suffisante pour attester du vieillissement d'une pile, il faut aussi en même temps une augmentation de la résistance de polarisation. La dernière corrélation est établie entre l'amplitude du pic principal et la capacité en charge est présentée dans la figure 4.8. Elle illustre la diminution de la capacité et de l'amplitude du pic principal au cours des 200 cycles à C/2.

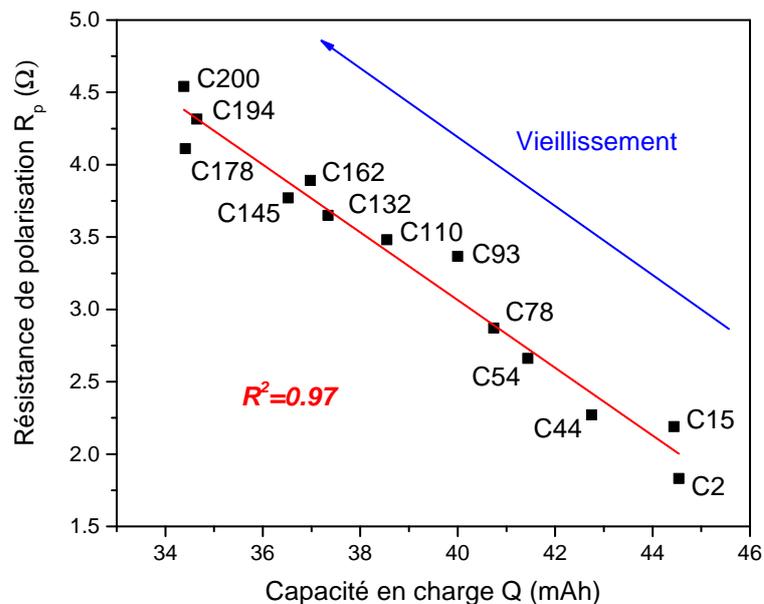


FIGURE 4.6 – Résistance de polarisation en fonction de la capacité en charge de P18 au cours de 200 cycles à C/2.

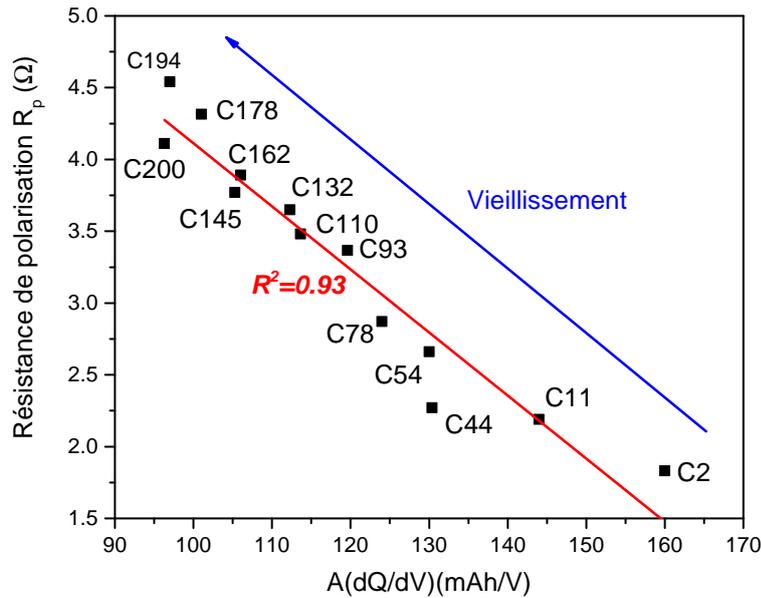


FIGURE 4.7 – Résistance de polarisation en fonction de l’amplitude du pic principal de P18 au cours de 200 cycles à C/2.

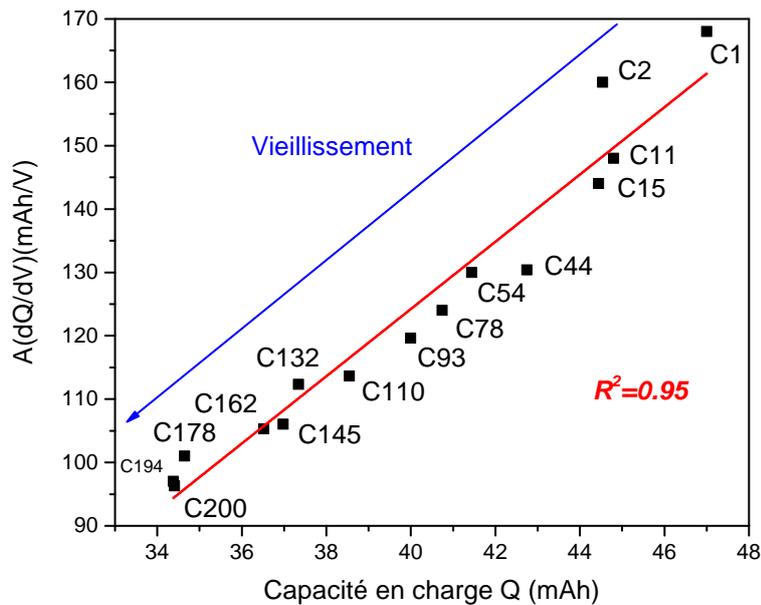


FIGURE 4.8 – Amplitude du pic principal en fonction de la capacité en charge de P18 au cours de 200 cycles à C/2.

Ceci peut s’expliquer d’après la littérature [8] par la formation de lithium métal sur l’anode et de la diminution de lithium cyclable.

4.1.3 Modélisation

A) Déconvolution fréquentielle :

Pour caractériser le vieillissement dans la pile, nous avons utilisé le modèle, détaillé dans le chapitre 2 (paragraphe 2.6) concernant les diagrammes de Nyquist prétraités et lissés. Rappelons que cela signifie que :

- l'impédance de l'inductance $Z_L''=L\omega$ des fils de mesure est retirée en Z'' par calcul pour tous les points de mesure de 0.01 Hz à 1 MHz,
- ensuite, pour la partie basse fréquence on retire la contribution de la remontée en très basse fréquence par calcul en Z' et en Z'' en utilisant la déconvolution obtenue par le logiciel ZView assimilant la remontée en très basse fréquence à un circuit R en parallèle avec un CPE .

La figure 4.9 illustre la déconvolution du diagramme de Nyquist prétraité du cycle 2 obtenu avec ZView montrant les 3 arcs de cercles qui représentent les différentes résistances d'interfaces dans la pile à savoir R_{HF} , R_{MF} et R_{BF} .

Nous avons obtenu avec le modèle utilisé un bon accord entre les diagrammes de Nyquist mesuré et simulé avec une valeur de χ^2 en-dessous de 10^{-5} pour tous les cycles présentés précédemment de 1 à 200.

A partir du cycle 178, il y avait des diagrammes de Nyquist qui ne pré-

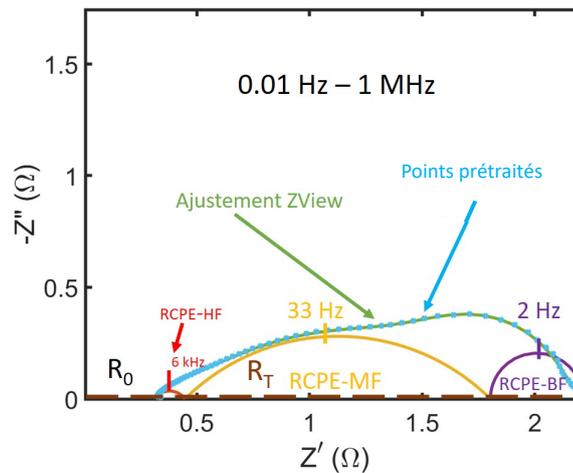


FIGURE 4.9 – Ajustement avec ZView du cycle 2 prétraité de P18 en représentant les 3 arcs de cercles des résistances R_{HF} , R_{MF} et R_{BF}

sentent pas une remontée en très basse fréquence. Pour tenir compte de cette situation, nous avons extrapolé en basse fréquence les valeurs réelles Z' et imaginaires Z'' de ces diagrammes. En effet pour ajuster un diagramme de Nyquist ou calculer une DFRT, il est nécessaire [9] que la courbe commence à la fois en basse fréquence et finisse en haute fréquence sur l'axe des abscisses. Ensuite, nous avons effectué le test de Kramers-Kronig afin de valider nos diagrammes. Par exemple, la figure 4.10 montre la différence entre les

diagrammes de Nyquist de 0.1 Hz à 87 kHz prétraités (en retirant seulement l'impédance de l'inductance des fils de mesures) et prétraités puis extrapolés en basse fréquence. Dans la courbe prétraitée, la partie très basse fréquence n'existe pas donc pour avoir un bon ajustement, nous avons extrapolé la partie basse fréquence de 0.5 Hz jusqu'à 0.1 Hz.

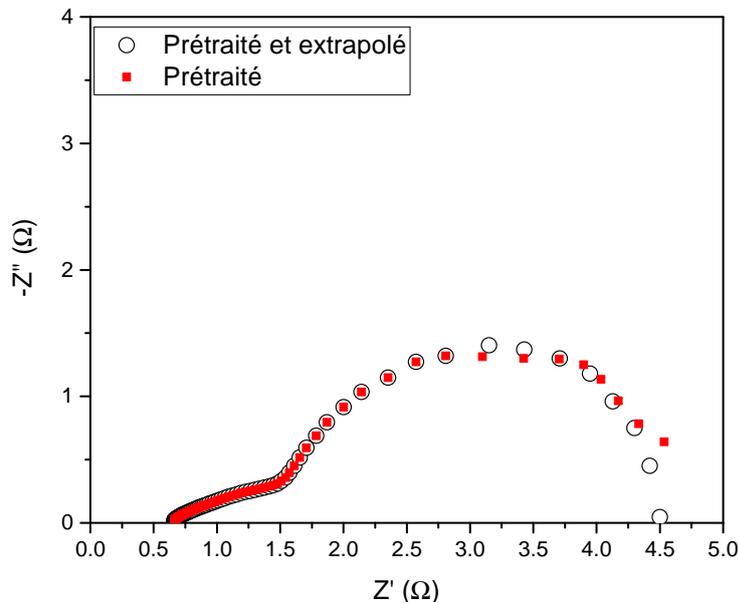


FIGURE 4.10 – Comparaison entre le diagramme de Nyquist prétraité et prétraité puis extrapolé du cycle 200 de P18.

A partir du modèle exploité, nous donnons dans le tableau 4.1 les valeurs pour R_0 et les éléments des 3 circuits R//CPE ainsi que la résistance électrique totale de la pile $R_T = R_0 + R_{BF} + R_{MF} + R_{HF}$. Cette résistance totale nous permettra par la suite au paragraphe 4.1.4 de calculer l'augmentation des pertes électriques en charge au cours du cyclage C/2. Après 200 cycles et d'après les ajustements des diagrammes de Nyquist, nous remarquons dans la figure 4.11 une valeur quasi-constante de R_0 , une légère augmentation de R_{HF} , une diminution de R_{MF} ainsi qu'une forte augmentation de R_{BF} . Ce dernier effet est cohérent avec les résultats expérimentaux de la littérature [10]. La valeur de R_0 est quasi-constante mais elle augmente sensiblement à partir du cycle 178 (voir tableau 4.1) ce qui montre que l'électrolyte commence à subir un vieillissement lié à sa décomposition [11]. La résistance R_{HF} représente la résistance d'interface entre les électrodes et les collecteurs de courant : le vieillissement augmente légèrement cette résistance jusqu'au cycle 200. Ceci montre qu'il y a une petite diminution du nombre de particules actives en contact avec les électrodes (cathode et anode). La résistance R_{MF} qui représente la résistance de la couche SEI entre l'électrolyte et l'anode [12]

TABLE 4.1 – Valeurs des paramètres du modèle pour les 9 diagrammes ajustés de P18 avec $R_T = R_0 + R_{BF} + R_{MF} + R_{HF}$.

N°	$R_0(\Omega)$	$R_{HF}(\Omega)$	$Q_{HF}(F)$	$R_{MF}(\Omega)$	$Q_{MF}(F)$	$R_{BF}(\Omega)$	$Q_{BF}(F)$	$R_T(\Omega)$
2	0.31	0.15	0.019	1.33	0.039	0.42	0.16	2.21
44	0.38	0.17	0.01	0.94	0.12	1.01	0.05	2.5
54	0.35	0.19	0.014	1.08	0.047	1.17	0.12	2.79
78	0.36	0.26	0.02	0.93	0.048	1.373	0.128	2.923
93	0.36	0.3	0.02	0.7	0.04	1.7	0.125	3.06
132	0.34	0.46	0.03	0.5	0.035	2.1	0.12	3.4
162	0.39	0.58	0.049	0.3	0.034	2.4	0.12	3.67
178	0.41	0.7	0.05	0.36	0.031	3.4	0.11	4.87
200	0.63	0.63	0.05	0.33	0.079	3.16	0.11	4.75

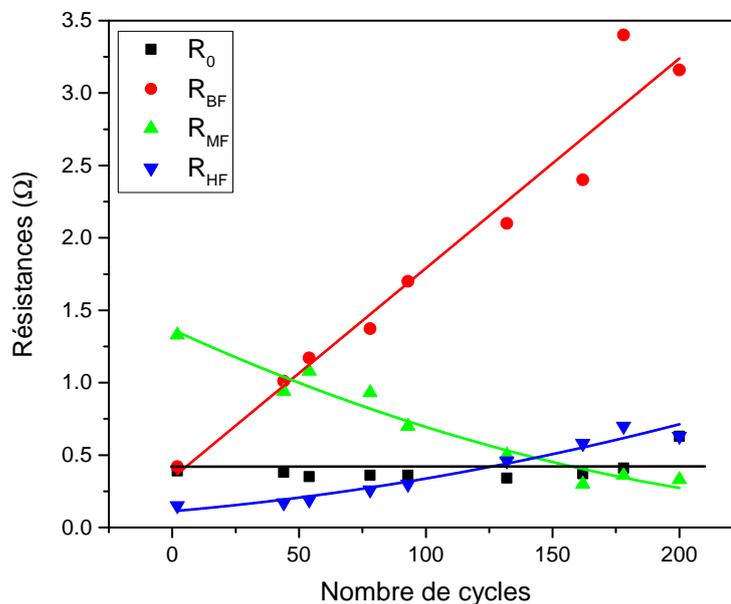


FIGURE 4.11 – Évolution des 4 résistances déterminées avec ZView sur la pile P18 après 200 cycles à C/2.

diminue avec le vieillissement. Ce comportement est différent de celui des autres résistances : R_0 , R_{HF} et R_{BF} . Cela a aussi été observé récemment par U. JANAKIRAMAN et al. qui indiquent « a decrease in the diameter of the

arc of circle representing the anodic charge transfer process » [13]. La diminution de R_{MF} peut-être attribuée, d'après nous, au dépôt de lithium métallique sur l'anode (plating) au cours de la charge et qui augmente au fur et à mesure du cyclage. Ce lithium métallique est conducteur électrique et donc il contribue à la diminution de la résistance R_{MF} . A noter que cette diminution est progressive et assez faible (de l'ordre de 1Ω) ce qui montre que le dépôt de lithium métallique sur l'anode n'est pas un phénomène majeur après 200 cycles. La résistance R_{BF} est une résistance de transfert de charge à l'interface électrolyte/cathode. Par suite, l'augmentation de la résistance R_{BF} (environ 3Ω) est liée à la diminution du nombre d'ions lithium cyclables disponibles au niveau de cette interface. Cette diminution d'ions lithium cyclables a lieu aussi dans le reste de la cathode. De ce fait, l'augmentation de R_{BF} signifie qu'il y a une détérioration plus rapide de la cinétique ionique dans la pile [12].

B) Déconvolution temporelle :

La figure 4.12a présente les courbes de la fonction de distribution des temps de relaxation obtenues avec le logiciel DRTtools et leurs évolutions en charge au cours de 200 cycles à $C/2$. En utilisant DRTtools avec Matlab, nous avons obtenu deux pics bien séparés, notés τ_{BF} et τ_{MF} , avec en plus petit épaulement pour les faibles valeurs de τ . Avec l'évolution du nombre de cycles, l'amplitude des pics notés τ_{BF} augmente et les pics se déplacent vers les valeurs de τ plus élevés. Par contre l'amplitude des pics notés τ_{MF} reste constante et la position de ces pics ne varie pas au cours des 200 cycles. Pour illustrer ces résultats, la figure 4.12b montre l'évolution des temps de relaxation calculés avec ZView et ceux déterminés par la position des pics avec DRTtools. Les valeurs de τ_{BF} et τ_{MF} montrent un très bon accord entre les valeurs déterminées avec ZView et DRTtools pendant les 200 cycles ce qui conforte la validité des ajustements des diagrammes de Nyquist avec ZView. Il n'existe pas des valeurs de τ_{HF} avec DRTtools car le pic en haute fréquence est masqué par le pic moyenne fréquence qui le recouvre. Cela a été montré au chapitre 2 figure 2.26 sur la pile P18 au cycle 2.

La surface de chaque pic d'une courbe de DFRT est égale à une valeur de résistance d'après la formule 2.12 (chapitre 2) soit d'un circuit $R//CPE$ ou d'un circuit $R//C$. En utilisant Matlab avec la méthode des trapèzes nous avons calculé la surface sous les pics τ_{BF} et τ_{MF} . La figure 4.13 montre l'évolution en fonction du cyclage des surfaces sous les pics τ_{BF} et τ_{MF} ainsi que

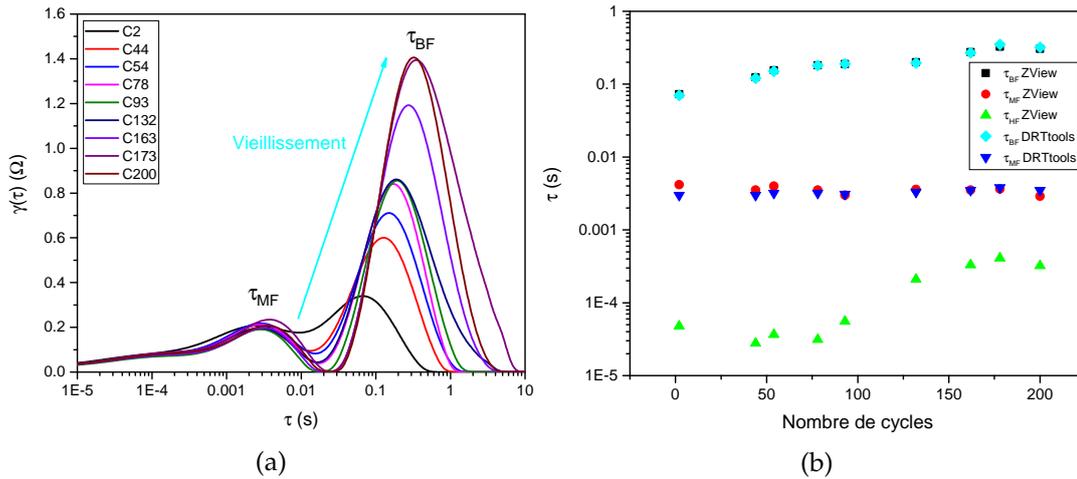


FIGURE 4.12 – a) DFRT de P18 après 200 cycles à C/2 avec $\lambda=0.1$, b) Évolution des temps de relaxation avec ZView et DRTtools.

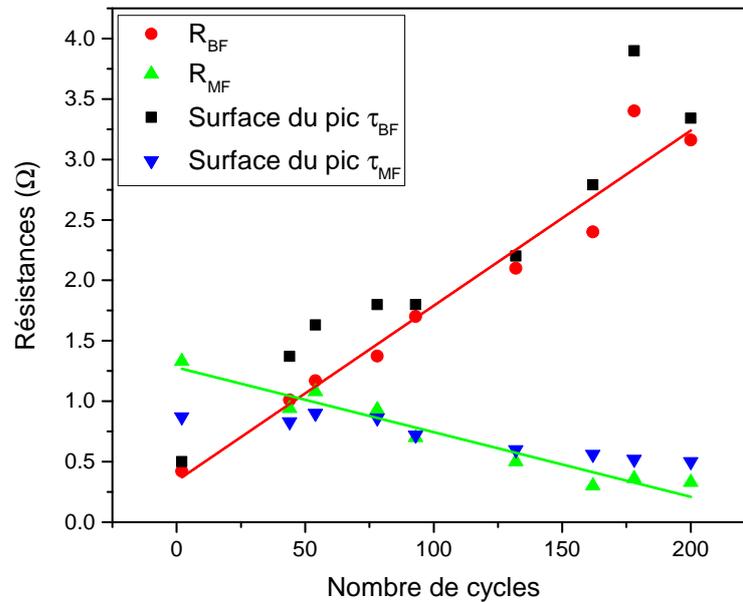


FIGURE 4.13 – Comparaison des valeurs de résistances R_{BF} et R_{MF} avec ZView et des surfaces des pics τ_{BF} et τ_{MF} avec DFRTtools de P18 en charge après 200 cycles à C/2.

les valeurs de résistances R_{BF} et R_{MF} . On constate un bon accord entre les valeurs de résistances calculées à partir du domaine fréquentiel et à partir du domaine temporel et donc valide ces valeurs.

4.1.4 Pertes électriques R_T , LLI et LAM

Il existe plusieurs causes de vieillissement dans la pile Li-ion qui ont été mentionnées dans la littérature. En particulier Matthieu DUBARRY et al. [14]

les ont rassemblées en 2 catégories, pour simplifier, et que l'on a déjà évoquées précédemment :

- LLI (Loss of Lithium Inventory) qui est la perte de lithium cyclable due à la formation de la couche SEI [15, 16], à la formation de lithium métal (Lithium plating) à l'anode [17] et à la décomposition de l'électrolyte [18] qui contient un sel de lithium, en général $LiPF_6$.
- LAM (Loss of Active Material) qui est la perte de matériaux actifs (à l'origine de l'isolement des grains de matières actives à la cathode et à l'anode) [19], à la décomposition de l'électrolyte [20] et au désordre dans la structure cristalline des électrodes [18].

Dans l'article de Mattieu DUBARRY et al. [14], il est indiqué aussi que les 2 modes de dégradation peuvent être corrélés à savoir que le LLI peut être influencé par le LAM. Ceci contribue donc à compliquer les origines du vieillissement.

Plus récemment, en 2020, Riu XIONG et al. [11] ont relié le LLI et le LAM à 11 effets de vieillissement des batteries en termes électriques se produisant dans les matériaux actifs de cathode, dans les matériaux d'anode et dans les matériaux inactifs. De plus, ils ont relié ces effets d'une part à l'augmentation de résistance de la batterie et d'autre part à la diminution de sa capacité. C'est intéressant pour notre travail puisque nous avons mesuré ces 2 paramètres. Nous présentons figure 4.14 la figure 2 de leur article qui résume ces effets.

Pour montrer le vieillissement de la pile P18, nous avons déterminé en pourcent l'augmentation de la résistance totale R_T de la pile (définie au paragraphe 4.1.3A), la diminution de capacité et celle du LLI et du LAM d'après les formules suivantes provenant de la littérature [21] :

- Pertes électriques :

$$\left(\frac{\Delta R_T}{R_{T_1}}\right)_i = \left(\frac{R_{T_i} - R_{T_1}}{R_{T_1}}\right) \cdot 100 \quad (4.1)$$

- Pertes de capacité :

$$\left(\frac{\Delta Q}{Q_1}\right)_i = \left(\frac{Q_1 - Q_i}{Q_1}\right) \cdot 100 \quad (4.2)$$

- Pertes de lithium :

$$LLI_i = \left(\frac{\max Q_1 - \max Q_i}{\max Q_1}\right) \cdot 100 \quad (4.3)$$

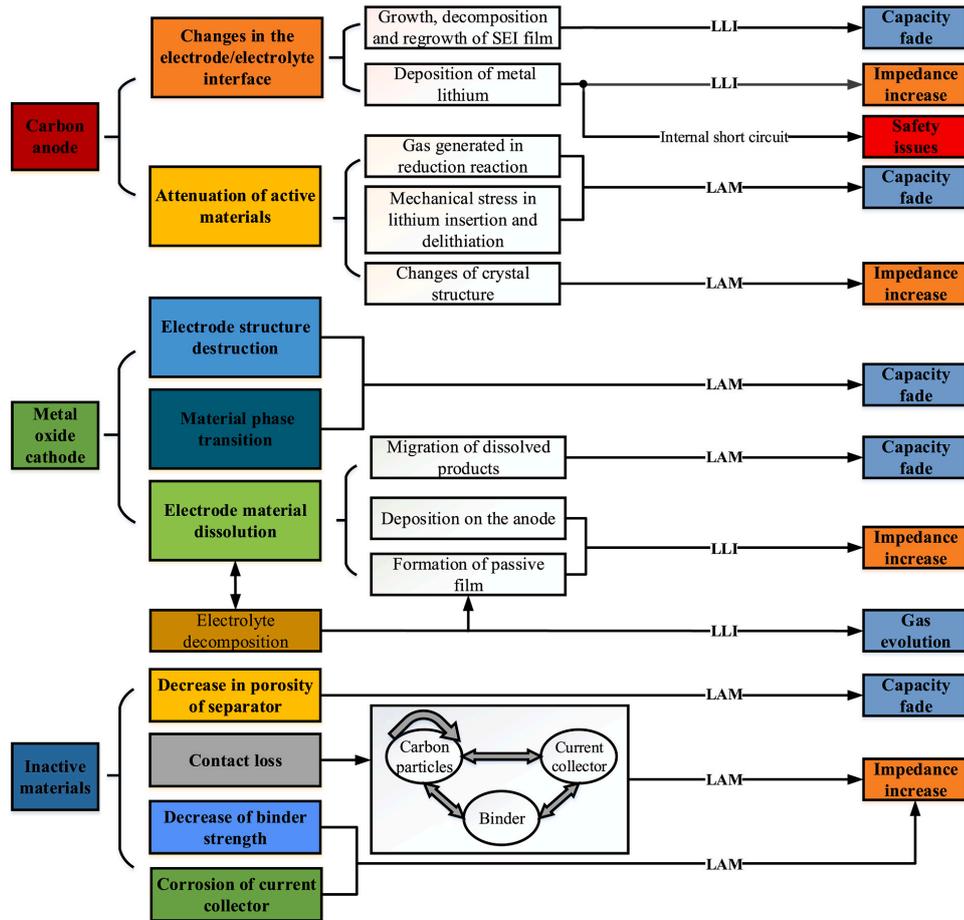


FIGURE 4.14 – Vue d'ensemble des réactions physiques et chimiques à l'origine du vieillissement d'une batterie [11]

- Pertes de matières actives :

$$LAM_i = \frac{\max\left(\frac{dQ}{dV}\right)_1 - \max\left(\frac{dQ}{dV}\right)_i}{\max\left(\frac{dQ}{dV}\right)_1} \cdot 100 \quad (4.4)$$

R_{T_i} est la résistance électrique totale de la pile au cycle "i" et R_{T_1} est la résistance au cycle "1". De même Q_1 est la capacité maximale au cycle "1" et Q_i est la capacité maximale au cycle "i" de la tension différentielle dV/dQ ; $\max\left(\frac{dQ}{dV}\right)_1$ est l'amplitude du pic principal du cycle "1" et $\max\left(\frac{dQ}{dV}\right)_i$ est l'amplitude du grand pic des courbes dQ/dV du cycle "i" de la capacité différentielle dQ/dV .

La figure 4.15a montre l'évolution des pertes électriques et des pertes de capacité pour la pile P18 en charge. Les valeurs des pertes électriques totales $\Delta R_T/R_{T_1}$ sont obtenues à partir des diagrammes de Nyquist (tableau 4.1). On distingue 2 parties dans les pertes électriques : tout d'abord une augmentation de 40% jusqu'au cycle 110 puis une augmentation 2 fois plus importante,

de 80% environ pour les 90 cycles suivants. D'après la figure 4.14 ces pertes associées à l'augmentation d'impédance dépendent à la fois du LLI et du LAM. On peut préciser, d'après les considérations précédentes que l'évolution des quantités de LLI et de LAM intervient dans les différentes résistances électriques de nos piles de la manière suivante :

- R_0 : LLI,
- R_{BF} : LLI et LAM;
- R_{MF} : LLI,
- R_{HF} : LAM.

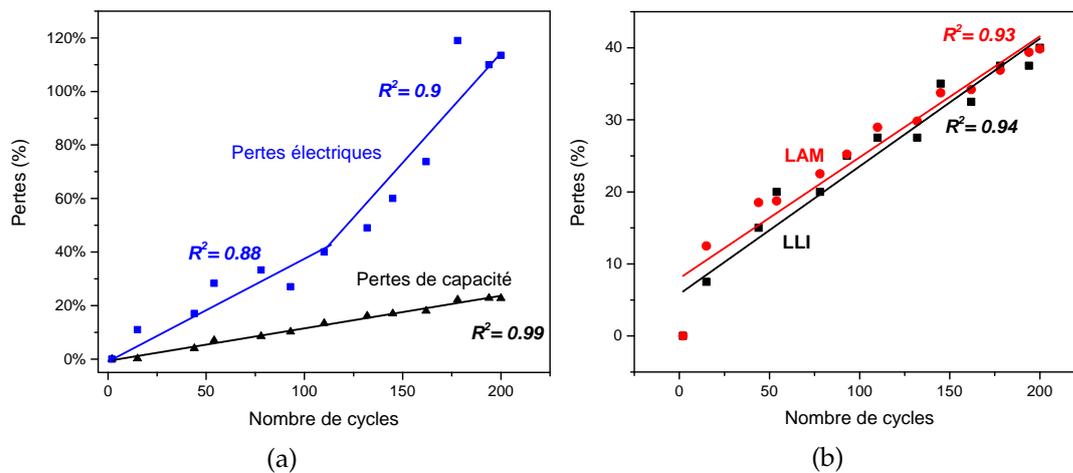


FIGURE 4.15 – a) Évolution en charge avec le nombre de cycles des pertes électriques et des pertes de capacité, b) Évolution en charge avec le nombre de cycles des pertes d'ions lithium cyclables (LLI) et de matières actives (LAM).

La figure 4.15a montre aussi les pertes de capacité : elles augmentent de manière quasi-linéaire avec le cyclage. De la même façon que pour les pertes électriques, d'après la figure 4.14, les pertes de capacité peuvent être attribuées au LLI et au LAM. On note que d'après la figure 4.15a, les pertes de capacité sont beaucoup moins importantes en pourcentage que les pertes électriques : respectivement de l'ordre de 20% contre plus de 100%.

La figure 4.15b montre l'évolution des pertes de lithium cyclable LLI et de matières actives LAM déterminées en charge avec le cyclage C/2 jusqu'à 200 cycles. Les valeurs des pertes LLI sont déterminées à partir de la tension différentielle dV/dQ (figure 4.5b) et les pertes LAM sont déterminées à partir de la capacité différentielle dQ/dV (figure 4.3b). On observe que ces 2 courbes ont une même allure linéaire avec des valeurs très proches ce qui est une coïncidence. Après 200 cycles ces pertes LLI et LAM sont de 40%.

A noter que cette valeur élevée résulte d'une définition proposée par Carlos PASTOR-FERNÁNDEZ et al. ([21]) qui, à notre connaissance, n'est pas basée sur des valeurs de pertes LLI et LAM mesurées dans une pile.

4.2 Vieillissement calendaire : Piles P24 et P29

Le vieillissement calendaire est aussi un effet à considérer dans les piles Li-ion. Il représente ici la dégradation à l'intérieur de la pile quand elle est en circuit ouvert, au repos et sans effectuer de cyclage. Ce phénomène montre que même si la pile n'est pas utilisée, des dégradations et des réactions chimiques ont lieu entraînant du vieillissement.

4.2.1 Résistance de polarisation

Pour réaliser le vieillissement calendaire, nous avons testé deux piles boutons, P24 et P29, fraîches au départ du test. Elles ont été conservées ensemble dans une boîte hermétique à température ambiante. Les deux piles ont été cyclées (décharge puis charge) une seule fois avec un faible C-rate ($C/20$) pour ne pas entraîner de dégradation à l'intérieur de la pile ainsi que pour enlever la capacité résiduelle. Nous avons choisi la pile P29 pour servir de référence et donc ne pas effectuer de mesure d'impédance sur cette pile jusqu'à la fin du test. Par contre, pour la pile P24 nous avons effectué des mesures d'impédance à l'ambiante tous les 60 jours pour tracer le diagramme de Nyquist.

A) Pile P24 :

La figure 4.16a présente l'évolution pour la pile P24 de quelques diagrammes de Nyquist de 0.2 Hz à 30 kHz à l'ambiante tous les 60 jours jusqu'à 635 jours. Pour mieux visualiser l'évolution, nous avons ramené les diagrammes à l'origine des abscisses et des ordonnées figure 4.16a en supprimant la remontée en très basse fréquence qui ne représente pas la résistance de polarisation. On remarque que la partie basse fréquence augmente avec le nombre de jours. A partir des diagrammes de Nyquist, nous avons déterminé les valeurs de la résistance de polarisation comme le montre la figure 4.16b. On peut constater que l'évolution de la résistance de polarisation n'est pas régulière mais en fait comporte 3 parties : au départ une augmentation assez importante suivie d'une augmentation plus faible pour se terminer de nouveau par une croissance importante comme au départ. Au total la résistance de polarisation a

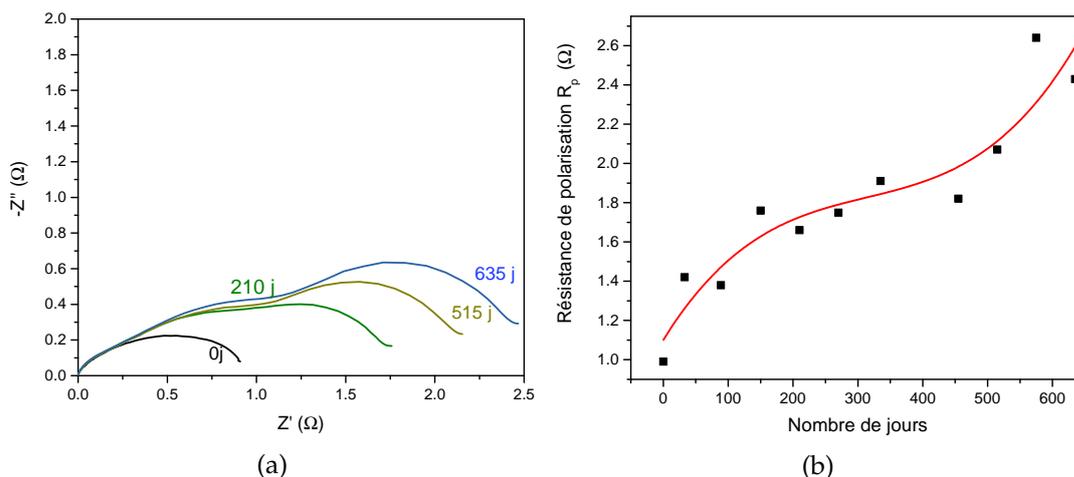


FIGURE 4.16 – a) Diagrammes de Nyquist de P24 à l'ambiante ramenés à l'origine de 0 à 635 jours, b) Évolution de la résistance de polarisation en fonction du nombre de jours.

augmenté d'environ 140% après 635 jours ce qui montre qu'il y a des réactions chimiques et donc des mécanismes de vieillissement qui se déroulent à l'intérieur de la pile P24 qui a été au repos pendant environ 21 mois.

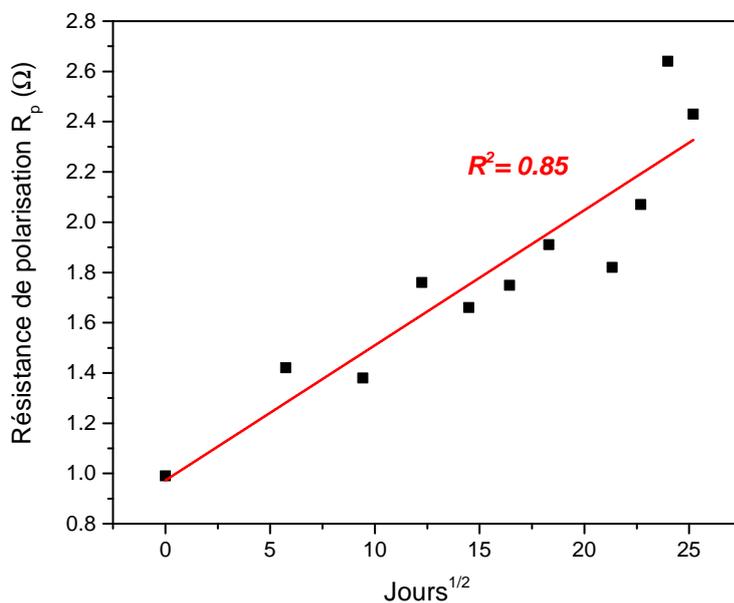


FIGURE 4.17 – Résistance de polarisation de P24 en fonction de \sqrt{jours} .

Dans la littérature il a été proposé, [22, 23] pour le vieillissement calendaire, que les pertes évoluent en \sqrt{t} , t étant ici le nombre de jours. C'est pourquoi nous avons représenté figure 4.17 la variation de R_p en fonction de \sqrt{t} . On constate que tous les points ne suivent pas l'évolution en \sqrt{t}

mais néanmoins on voit clairement que la tendance des pertes électriques est en \sqrt{t} . L'écart peut s'expliquer par le fait que dans la littérature les pertes en calendaire dépendent aussi de la température. Or, les 2 piles P24 et P29 ont été conservées dans une boîte hermétique mais pas thermostatée pour être proche des conditions d'utilisation; de plus les mesures d'impédance ont-elles aussi été effectuées à l'ambiante avec des variations possibles de quelques degrés sur toute la durée du test de vieillissement.

Suite aux mesures d'impédance effectuées à 635 jours la pile P24 a été cyclée

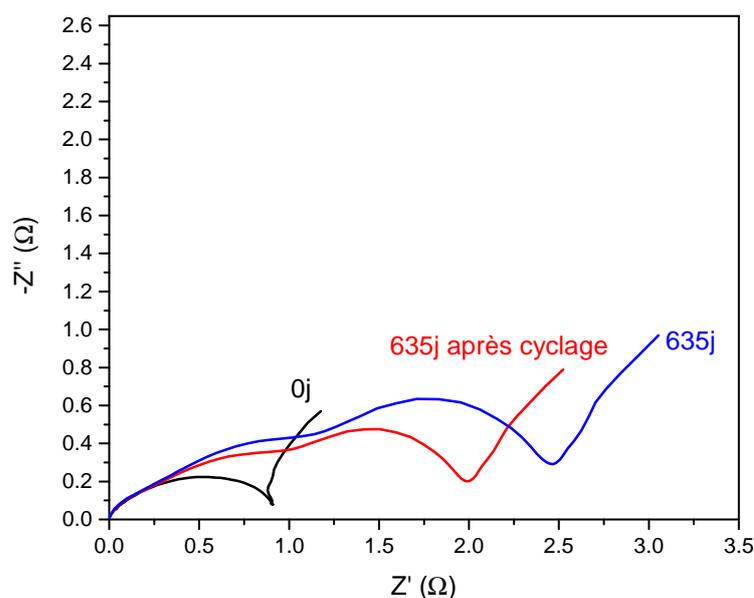


FIGURE 4.18 – Diagrammes de Nyquist de P24 aux jours 0, 635 avant et après cyclage C/20.

à C/20 avec une décharge complète suivie immédiatement par une charge complète dans le but de voir si l'impédance et la capacité pouvaient être modifiées. Nous présentons figure 4.18 les diagrammes de Nyquist ramenés à zéro aux jours 0, 635 avant cyclage et après cyclage C/20 avec une charge complète. On constate qu'après un vieillissement de 635 jours, un cyclage à C/20 diminue la résistance de polarisation et donc les pertes électriques. Ceci montre qu'une partie des pertes électriques est réversible mais qu'une autre partie est irréversible. De manière qualitative c'est principalement l'arc de cercle basse fréquence qui diminue d'amplitude après cyclage.

B) Pile P29 de référence :

La pile P29 a été choisie car elle présente une résistance de polarisation analogue à celle de la pile P24, de l'ordre de 1 Ω après un cyclage à C/20 des

2 piles fraîches. Il y a eu seulement 3 mesures de résistance de polarisation : après le cyclage C/20 en charge le jour 0 noté R_{p1} ; après 635 jours noté R_{p2} et après le cyclage C/20 à 635 jours en charge, noté R_{p3} . Nous donnons dans le tableau 4.2 les valeurs de R_{p1} , R_{p2} et R_{p3} pour les 2 piles.

On constate que pour les 2 piles il y a un bon accord sur les valeurs des ré-

TABLE 4.2 – Résistances de polarisation des piles P24 et P29 au 1^{er} jour, au dernier jour de vieillissement calendaire et après cyclage C/20.

Piles	R_{p1} : jour 0	R_{p2} : jour 635	R_{p3} : jour 635 + cyclage C/20
P24	0.99 Ω	2.38 Ω	1.92 Ω
P29	0.96 Ω	2.97 Ω	1.87 Ω

sistances de polarisation R_{p3} après 635 jours et un cyclage à C/20 : les pertes électriques calendaires après cyclage sont passées de 1 Ω à 2 Ω environ.

On peut en déduire que les 11 mesures d'impédance effectuées sur P24 n'ont pas eu d'effet sur le vieillissement de la pile.

4.2.2 Modélisation

Pour mieux comprendre ce qui se dégrade à l'intérieur de la pile, nous avons déconvolué avec le logiciel ZView les 11 diagrammes de Nyquist ajustés et prétraités de P24.

Les valeurs des composantes du modèle constitué de 3 circuits R//CPE en série sont présentés dans le tableau 4.3. Nous avons obtenu des valeurs de χ^2 inférieurs à 10^{-5} pour toutes les déconvolutions ce qui est tout à fait acceptable.

La figure 4.19 présente l'évolution des résistances R_{BF} , R_{MF} , R_{HF} et de la résistance de polarisation $R_p = R_{BF} + R_{MF} + R_{HF}$ jusqu'à 635 jours de vieillissement calendaire. On constate que les résistances R_{HF} et R_{BF} augmentent linéairement avec le nombre de jours tandis que la résistance R_{MF} reste constante en première approximation. La résistance R_p qui est la somme des 3 résistances augmente avec le nombre de jours. L'augmentation de R_{HF} signifie qu'il y a eu une augmentation de la résistance de contact à l'interface entre les électrodes et les collecteurs de courant à la cathode et à l'anode. A noter que la valeur de $R_{HF} = 0.03 \Omega$ au jour 0 est à la limite de détermination avec

TABLE 4.3 – Valeurs des paramètres R et Q des déconvolutions des diagrammes de Nyquist du vieillissement calendaire de P24 pendant 635 jours.

Jour	$R_{HF}(\Omega)$	$R_{MF}(\Omega)$	$R_{BF}(\Omega)$	$R_p(\Omega)$	$Q_{HF}(F)$	$Q_{MF}(F)$	$Q_{BF}(F)$
0	0.03	0.86	0.1	0.99	0.0018	0.04	0.18
33	0.18	1.11	0.13	1.42	0.019	0.03	0.16
89	0.27	0.82	0.29	1.38	0.016	0.02	1
150	0.11	1.5	0.15	1.76	0.0006	0.04	0.16
210	0.36	0.86	0.44	1.66	0.01	0.02	0.08
270	0.18	1.249	0.32	1.75	0.01	0.03	0.11
335	0.25	1.18	0.48	1.91	0.012	0.028	0.1
455	0.49	0.65	0.68	1.82	0.03	0.024	0.08
515	0.4	0.94	0.73	2.07	0.01	0.02	0.08
575	0.2	1.727	0.7	2.627	0.019	0.08	0.097
635	0.33	1.11	0.97	2.43	0.01	0.02	0.08

le logiciel ZView. L'augmentation de R_{BF} traduit une diminution d'ions lithium cyclables et de matières actives dans la cathode et à l'interface entre la cathode et l'électrolyte. En ce qui concerne R_{MF} sa valeur quasi-constante montre que l'épaisseur de la SEI n'évolue pas à l'interface de l'anode et de l'électrolyte au cours du temps. De plus, cela montre aussi que, contrairement au vieillissement par cyclage de la pile P18, il n'y a pas en vieillissement calendaire de dépôt de lithium métallique sur l'anode car cela aurait entraîné une diminution de R_{MF} . Notons que R_0 ne varie pas au cours du temps jusqu'à 635 jours ce qui montre que l'électrolyte ne présente pas des réactions chimiques entraînant du vieillissement.

Suite au vieillissement calendaire de 635 jours, nous avons observé (voir tableau 4.2) après un cyclage à C/20 une diminution conséquente de la résistance de polarisation R_p pour les 2 piles P24 et P29. L'évolution correspondante des 3 résistances constituants R_p est donnée dans le tableau 4.4 : cette

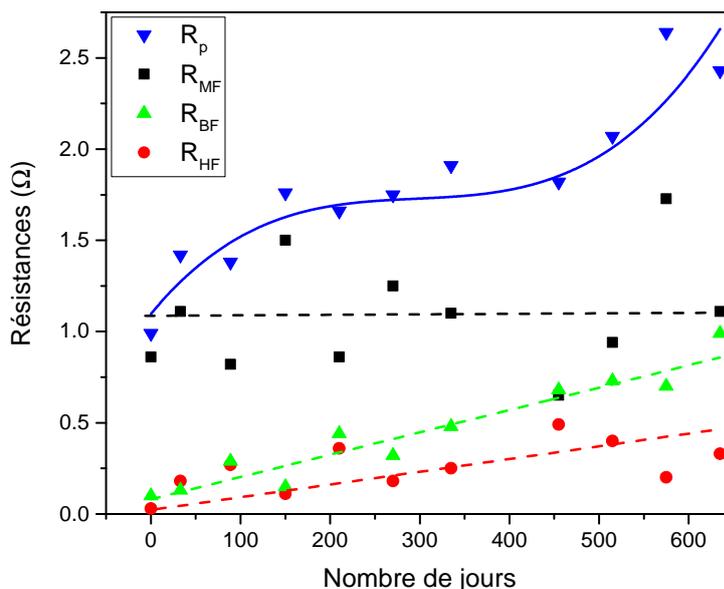


FIGURE 4.19 – Évolution des résistances de P24 avec le vieillissement calendaire.

TABLE 4.4 – Résistances R_{BF} , R_{MF} , R_{HF} , R_p des piles P24 et P29 au 1^{er} et au dernier jour de vieillissement calendaire puis après cyclage C/20.

Piles	Jours	$R_{BF}(\Omega)$	$R_{MF}(\Omega)$	$R_{HF}(\Omega)$	$R_p(\Omega)$
P24	0	0.1	0.86	0.03	0.99
P24	635	0.97	1.11	0.3	2.38
P24	Après cyclage à 635 jours	0.6	1.07	0.25	1.92
P29	0	0.19	0.49	0.28	0.96
P29	635	1.67	0.8	0.5	2.97
P29	Après cyclage à 635 jours	0.8	0.79	0.28	1.87

évolution des 3 résistances est globalement la même pour les 2 piles. Entre les valeurs en Ω au jour 0 et au jour 635, R_{BF} a augmenté très fortement, R_{MF} et R_{HF} ont augmenté plus modérément. Après le cyclage C/20 à 635 jours en charge les valeurs ont toutes diminué : c'est R_{BF} qui diminue de manière conséquente alors que R_{MF} et R_{HF} diminuent très peu.

Finalement c'est la résistance R_{BF} qui est la plus sensible au vieillissement calendaire et aussi au cyclage final lent. Comme nous avons attribué la résistance R_{BF} à la résistance de la cathode, le vieillissement calendaire est donc dû majoritairement à la perte à la cathode d'ions lithium cyclables et de matières actives $LiCoO_2$. Néanmoins, ces pertes peuvent, en partie au moins, être récupérées après un cyclage lent. Cette interprétation reste qualitative car les seules mesures EIS ne permettent pas de chiffrer le pourcentage récupérable d'ions lithium cyclables et de matières actives.

4.2.3 Capacité et OCV

Les mesures de capacité et d'OCV sur une pile nécessitent d'effectuer au préalable un cyclage. Pour ne pas ajouter de vieillissement à cause de ce cyclage, nous l'avons effectué sur les 2 piles P24 et P29 de manière très lente avec un C-rate C/20.

A) Capacité :

Comme indiqué précédemment nous avons effectué un cyclage (décharge puis charge complètes) sur les piles fraîches puis après 635 jours de vieillissement calendaire. Nous donnons dans le tableau 4.5 les différentes valeurs de capacités mesurées.

On constate, tableau 4.5, que l'on trouve les mêmes valeurs de capacités pour

TABLE 4.5 – Capacités des piles P24 et P29 au 1^{er} et au dernier jour de vieillissement calendaire puis après cyclage C/20.

Piles	jour 0 Capacité	Après 635 jours et une décharge C/20	Après 635 jours et un cycle C/20	Auto-décharge en 635 jours
P24	45 mAh	37 mAh	45 mAh	18%
P29	45 mAh	37 mAh	45 mAh	18%

les 2 piles. Tout d'abord au départ avec 45 mAh, puis une auto décharge de 8 mAh pendant 21 mois et enfin une récupération totale de la capacité initiale de 45 mAh après un cyclage C/20. L'auto-décharge constatée est donc réversible ce qui est en accord avec un article récent de la littérature [11].

Les courbes différentielles de capacité et de tension, respectivement dQ/dV et dV/dQ , permettent de mettre en évidence cet effet de récupération de

l'auto-décharge après un cyclage C/20. Nous présentons figure 4.20 ces courbes en charge pour P29 au début et à la fin du test de vieillissement calendaire après un cyclage C/20.

Les 2 courbes de capacités différentielles figure 4.20a après cyclages C/20 à

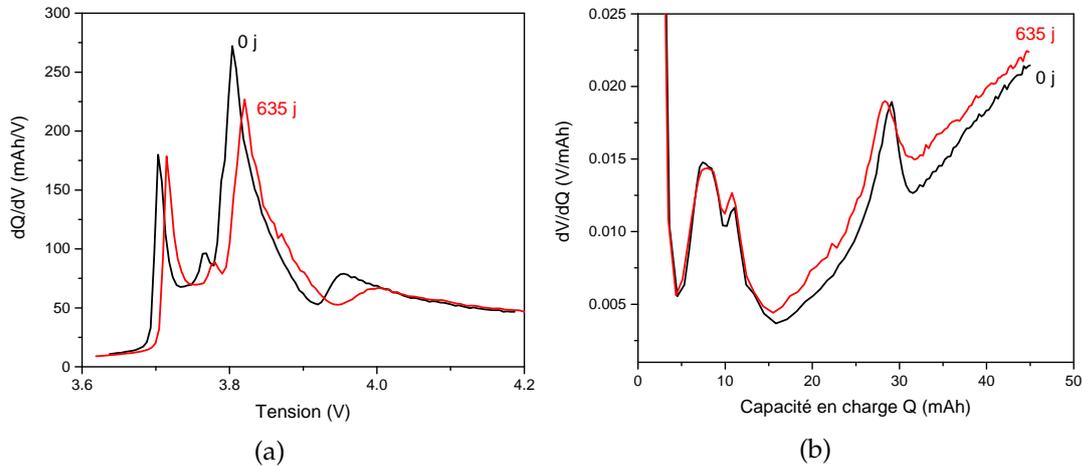


FIGURE 4.20 – Pile P29 en charge après un cycle C/20 à la fois au jour 0 et après 635 jours : a) Capacités différentielles, b) Tensions différentielles.

0 et 635 jours sont très voisines. Cependant, on peut noter :

- i) que l'amplitude du pic principal à 3.8 V a sensiblement diminué après cyclage C/20 : cela peut traduire une perte de matières actives LAM d'après la formule 4.4. Ces pertes LAM sont sans doute à l'origine de la diminution de capacité que l'on observe qualitativement par la diminution de surface du pic principal sous la courbe après vieillissement. Cette diminution de capacité doit être faible car elle n'a pas été mise en évidence lors de la mesure de capacité puisque l'on a obtenu avant et après vieillissement 45 mAh avec cyclage C/20 (tableau 4.5).
- ii) qu'un décalage est observé après cyclage C/20 pour les 4 pics vers des tensions plus élevées ce qui peut être lié à l'augmentation de la résistance de polarisation qui passe de 0.96Ω à 1.87Ω (tableau 4.4). Cet effet de décalage a aussi été observé dans la littérature [5].

Les 2 courbes de tensions différentielles figure 4.20b après cyclages C/20 à 0 et 635 jours sont aussi très voisines. Le point important est que ces 2 courbes se terminent à la même valeur de 45 mAh ce qui montre que la perte de lithium cyclable avec le vieillissement calendaire a été totalement récupérée avec le cyclage C/20. Or, à la fin du paragraphe précédent 4.2.2 nous avons

attribué, à partir des mesures EIS, la récupération partielle d'ion lithium cyclables (LLI) et de matières actives (LAM) au cyclage C/20. Ici, d'après les mesures complémentaires de capacité, on peut compléter l'hypothèse précédente en indiquant que **les pertes de lithium cyclables sont réversibles et par contre il y a des pertes de matières actives irréversibles, principalement à la cathode, mais qui sont probablement en faible quantité.**

B) OCV :

Nous donnons dans le tableau 4.6 les valeurs d'OCV pour les 2 piles au jour « 0 » en charge complète après cyclage C/20, puis au jour « 635 » et en charge complète après cyclage C/20.

Les valeurs d'OCV sont quasiment identiques pour les 2 piles avec une dimi-

TABLE 4.6 – OCV des piles P24 et P29 au 1^{er} et au dernier jour de vieillissement calendaire puis après cyclage C/20.

Piles	OCV Jour 0	OCV Jour 635	Variation de l'OCV	OCV après 635 jours et C/20
P24	4.16 V	4.07 V	2.2%	4.2 V
P29	4.15 V	4.07 V	1.9%	4.19 V

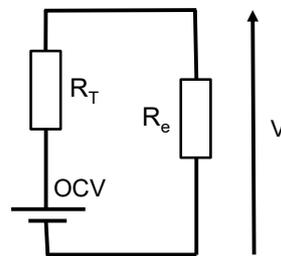
ntion très faible de l'OCV de 2% environ après 21 mois de repos des piles à l'ambiante, sans tension appliquée et une charge complète au départ du test. Cette diminution d'OCV est réversible car elle est récupérée après un cyclage lent à C/20. Dans la littérature, dans des articles assez récents [23] un lien est établi entre la variation d'OCV et la perte de conductivité (notée CL) :

$$CL = \frac{(OCV_1 - OCV_i)}{OCV_1} \cdot 100 \quad (4.5)$$

Les causes de diminution de conductivité évoquées dans la littérature [11, 18, 23] sont principalement la fissuration et la dissolution des matériaux liants dans les électrodes ainsi que la corrosion des collecteurs de courant. Suivant les auteurs ces causes sont considérées soit comme un mode de dégradation LLI soit comme un mode LAM.

C) Alimentation d'un circuit :

Finalement on peut tenir compte des pertes électriques et de conductivité lors d'une utilisation prolongée d'une pile Li-ion qui alimente par exemple un circuit électronique dont la résistance d'entrée R_e est en parallèle sur la pile. Pour cela on utilise le schéma électrique équivalent avec la tension OCV en série avec la résistance interne notée précédemment R_T (paragraphe 4.1.3) avec $R_T = R_0 + R_p$. On peut considérer que la valeur de R_0 n'a pas varié pendant la durée du test de vieillissement car au paragraphe 4.1.3 par cyclage C/2 sur P18 sa valeur est restée constante en première approximation (voir tableau 4.1). La tension V_e aux bornes du circuit électronique est donnée à partir du pont diviseur du schéma ci-dessous :



$$V_e = \frac{OCV \cdot R_e}{R_e + R_0 + R_p} \quad (4.6)$$

On peut calculer le rapport de la tension après le vieillissement calendaire, notée V_2 avec la tension au jour 0 notée V_1 :

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{OCV_2 \cdot (R_e + R_0 + R_{p1})}{OCV_1 \cdot (R_e + R_0 + R_{p2})} \quad (4.7)$$

avec R_{p1} la résistance de polarisation le jour 0, R_{p2} la résistance de polarisation après vieillissement et R_0 la résistance ohmique.

Nous donnons figure 4.21 pour la pile P29 l'évolution du rapport V_2/V_1 en pourcent en fonction de l'impédance d'entrée R_e de 1Ω à 1000Ω à la fois à l'issue du vieillissement et du cyclage C/20. Les valeurs prises pour les résistances de polarisation sont celles du tableau 4.4, les valeurs des OCV sont celles du tableau 4.6 et $R_0=0.3 \Omega$. On constate que V_2/V_1 dépend fortement de la résistance d'entrée R_e et que les 2 courbes ont la même allure. Elles comportent 2 parties : pour R_e de 1Ω à 100Ω il y a une augmentation logarithmique et pour R_e supérieur à 100Ω il y a une saturation. De plus, la courbe après cyclage présente des valeurs de V_2/V_1 supérieures à celles

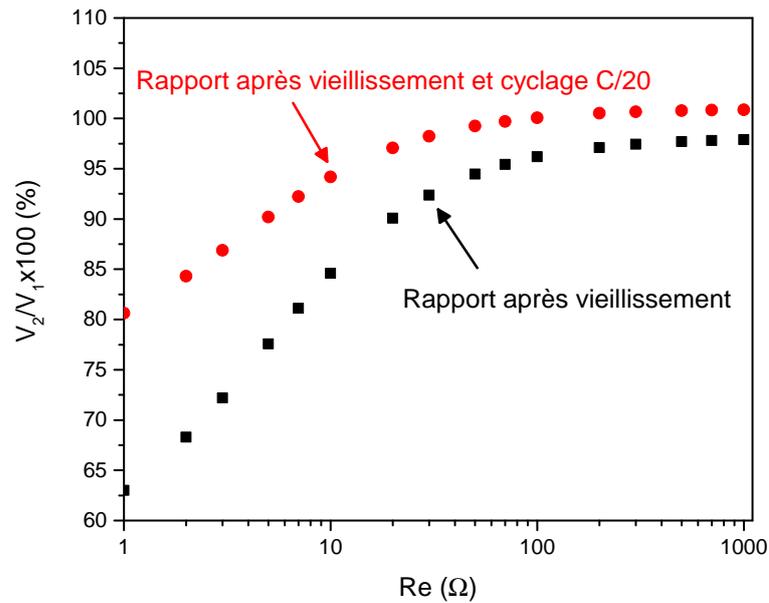


FIGURE 4.21 – Pile P29, rapport en pourcent des tensions après et avant vieillissement de 21 mois et aussi après cyclage lent en fonction de la résistance d'entrée d'un circuit électronique alimenté par la pile.

avant cyclage et ceci pour toutes les valeurs de R_e . On voit donc l'intérêt d'un cyclage lent après le vieillissement calendaire qui est double :

- i) pour $R_e \geq 100 \Omega$ on a $V_2=V_1$: tout se passe comme si le vieillissement calendaire n'avait pas eu d'effet sur la tension que peut délivrer la pile,
- ii) l'auto-décharge pendant le vieillissement est récupérée (voir tableau 4.5).

Cette conclusion s'applique aux 2 piles P24 et P29 testées en vieillissement calendaire.

Bibliographie

- [1] Victòria Júlia OVEJAS BENEDICTO. « Determination of the state of health of Li-ion batteries : the irreversible entropy production approach ». In : (2017).
- [2] Maitane BERECIBAR et al. « Online state of health estimation on NMC cells based on predictive analytics ». In : *Journal of Power Sources* 320 (2016), p. 239-250.
- [3] Samppa JENU et al. « State of health estimation of cycle aged large format lithium-ion cells based on partial charging ». In : *Journal of Energy Storage* 46 (2022), p. 103855.
- [4] Matthieu DUBARRY et al. « Identifying battery aging mechanisms in large format Li ion cells ». In : *Journal of Power Sources* 196.7 (2011), p. 3420-3425.
- [5] Xuebing HAN et al. « A comparative study of commercial lithium ion battery cycle life in electrical vehicle : Aging mechanism identification ». In : *Journal of Power Sources* 251 (2014), p. 38-54.
- [6] Yang GAO et al. « Lithium-ion battery aging mechanisms and life model under different charging stresses ». In : *Journal of Power Sources* 356 (2017), p. 103-114.
- [7] T OSAKA et al. « Influence of capacity fading on commercial lithium-ion battery impedance ». In : *Journal of power sources* 119 (2003), p. 929-933.
- [8] Wenjie PAN et al. « A health indicator extraction and optimization for capacity estimation of Li-ion battery using incremental capacity curves ». In : *Journal of Energy Storage* 42 (2021), p. 103072.
- [9] Markus HAHN et al. « Optimized process parameters for a reproducible distribution of relaxation times analysis of electrochemical systems ». In : *Batteries* 5.2 (2019), p. 43.
- [10] Jiangong ZHU et al. « Investigation of lithium-ion battery degradation mechanisms by combining differential voltage analysis and alternating current impedance ». In : *Journal of Power Sources* 448 (2020), p. 227575.

- [11] Rui XIONG et al. « Lithium-ion battery aging mechanisms and diagnosis method for automotive applications : Recent advances and perspectives ». In : *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 131 (2020), p. 110048.
- [12] Ryoichi TATARA et al. « The effect of electrode-electrolyte interface on the electrochemical impedance spectra for positive electrode in Li-ion battery ». In : *Journal of The Electrochemical Society* 166.3 (2019), A5090-A5098.
- [13] Umamaheswari JANAKIRAMAN, Taylor R GARRICK et Mary E FORTIER. « Lithium plating detection methods in Li-ion batteries ». In : *Journal of the Electrochemical Society* 167.16 (2020), p. 160552.
- [14] Matthieu DUBARRY, Cyril TRUCHOT et Bor Yann LIAW. « Synthesize battery degradation modes via a diagnostic and prognostic model ». In : *Journal of power sources* 219 (2012), p. 204-216.
- [15] Matthieu DUBARRY et Bor Yann LIAW. « Identify capacity fading mechanism in a commercial LiFePO₄ cell ». In : *Journal of power sources* 194.1 (2009), p. 541-549.
- [16] PHBWRPB RAMADASS et al. « Capacity fade of Sony 18650 cells cycled at elevated temperatures : Part I. Cycling performance ». In : *Journal of power sources* 112.2 (2002), p. 606-613.
- [17] Ratnakumar V BUGGA et Marshall C SMART. « Lithium plating behavior in lithium-ion cells ». In : *ECS transactions* 25.36 (2010), p. 241.
- [18] Gyuwon SEO et al. « Rapid determination of lithium-ion battery degradation : High C-rate LAM and calculated limiting LLI ». In : *Journal of Energy Chemistry* 67 (2022), p. 663-671.
- [19] Marie KERLAU et al. « Reprint of "Studies of local degradation phenomena in composite cathodes for lithium-ion batteries" ». In : *Electrochimica Acta* 53.3 (2007), p. 1385-1392.
- [20] Christoph R BIRKL et al. « Degradation diagnostics for lithium ion cells ». In : *Journal of Power Sources* 341 (2017), p. 373-386.
- [21] Carlos PASTOR-FERNÁNDEZ et al. « A comparison between electrochemical impedance spectroscopy and incremental capacity-differential voltage as Li-ion diagnostic techniques to identify and quantify the effects of degradation modes within battery management systems ». In : *Journal of Power Sources* 360 (2017), p. 301-318.

-
- [22] John WANG et al. « Degradation of lithium ion batteries employing graphite negatives and nickel–cobalt–manganese oxide+ spinel manganese oxide positives : Part 1, aging mechanisms and life estimation ». In : *Journal of Power Sources* 269 (2014), p. 937-948.
- [23] Matthieu MAURES et al. « Impact of temperature on calendar ageing of Lithium-ion battery using incremental capacity analysis ». In : *Microelectronics Reliability* 100 (2019), p. 113364.

Chapitre 5

Caractérisation par le bruit électrochimique (ECN)

Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons et discutons les résultats de mesure de bruit électrochimique (ECN) dans la gamme de fréquence 4 Hz à 4 MHz des piles boutons Li-ion commerciales à température ambiante.

Dans une première partie, après une présentation générale sur la mesure de bruit, nous présentons nos premiers résultats expérimentaux sur les piles boutons. L'objectif est ici de rechercher la configuration de mesure de bruit la plus adaptée à la caractérisation des piles boutons. Dans une deuxième partie, l'effet du C-rate et l'influence du SoC en charge et en décharge sur le bruit est d'abord présentée et une étude du vieillissement calendaire et par cyclage est abordée. Nous présentons enfin des résultats de mesure de bruit sur les piles boutons après les avoir court-circuitées.

Nous examinons les mêmes expériences que la spectroscopie d'impédance électrochimique afin d'essayer de trouver des corrélations mais aussi de montrer que ces deux méthodes peuvent apporter des informations complémentaires permettant de caractériser le vieillissement des piles boutons.

5.1 Généralités sur la mesure du bruit électrochimique

5.1.1 Schéma équivalent d'une pile

Le circuit électrique équivalent à une pile est présenté à la figure 5.1 et correspond à une représentation de Thévenin dans lequel la tension à vide,

V_{OC} est en série avec l'impédance électrochimique, $Z(f)$. Le dipôle bruyant équivalent peut alors être représenté par une source de tension bruyante $S_e(f) = S_{thermique}(f) + S_{v_{excès}}(f)$ en série avec l'impédance $Z(f)$ non bruyante où $S_{thermique}(f) = 4.k_B.T.Re(Z(f))$.

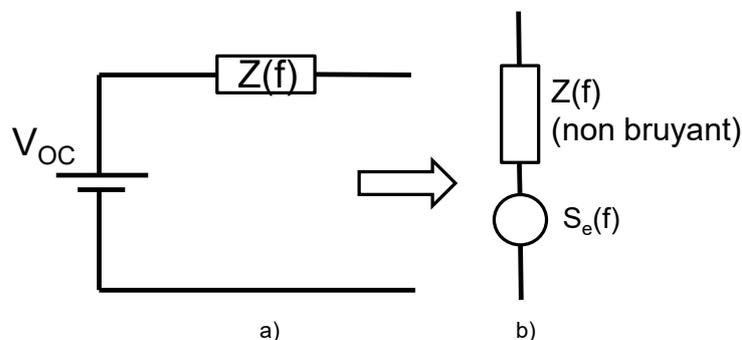


FIGURE 5.1 – a) Schéma équivalent d'une pile, b) suivant le modèle de Thévenin.

5.1.2 Banc de mesure de bruit, généralités

Pour atteindre la mesure du bruit, nous disposons au laboratoire de deux dispositifs qui ont été développés et caractérisés par Gérard LEROY pendant sa thèse [1]. L'un permet d'accéder à la tension de bruit et l'autre au courant de bruit. Pour obtenir la densité spectrale de puissance de bruit en tension $S_V(f)$ ou courant $S_I(f)$, nous utilisons un analyseur de signal vectoriel (Hewlett Packard HP 89410A). Cet appareil permet l'analyse des signaux dans une gamme de fréquence allant du continu à 10 MHz. Avant d'entrer dans l'analyseur de signal, le bruit en tension ou en courant du DST (Dipôle Sous Test) est amplifié par un amplificateur de tension (EG&G 5184) ou de courant faible bruit (Keithley 428). L'ensemble du dispositif est placé dans une boîte métallique blindée pour minimiser le bruit de l'environnement. Un programme développé sous VEE récupère et stocke les données de mesure dans un PC. Les sources de bruit parasites de l'ensemble amplificateur et analyseur de signal vectoriel s'ajoutent directement à celles du DST, et il est nécessaire d'en tenir compte pour obtenir les meilleurs résultats. La figure 5.2 présente le schéma général du banc de mesures de bruit.

Du point de vue de la mesure, le dispositif sous test se présente comme un dipôle comportant une impédance $Z(f)$ en série avec une source de tension de bruit (schéma équivalent de Thévenin) ou en parallèle avec une source de

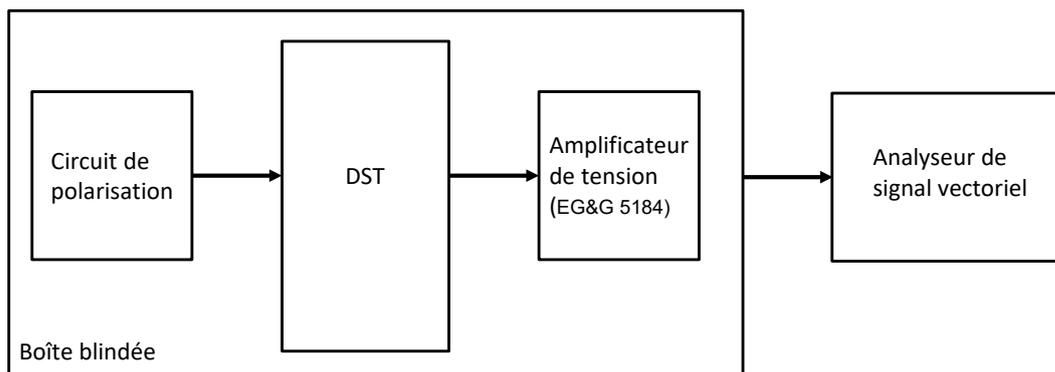


FIGURE 5.2 – Schéma général du banc de mesures de bruit.

courant (schéma équivalent de Norton). A priori, dans le cas idéal, le montage utilisant le convertisseur courant-tension semble le mieux adapté pour la mesure du bruit en $1/f$ [2]. Le montage de mesure en tension offrant les plus larges possibilités pour les mesures de bruit d'un dipôle présentant des impédances faibles comme c'est le cas des batteries, est le montage qui utilise deux amplificateurs de tension travaillant en intercorrélacion [3, 4]. Dans ces conditions, la gamme de mesure est située entre les limites fixées par les enregistrements en C.O. et en C.C. La limite inférieure apparaît en réalité comme pouvant être associée à une résistance de 2Ω ramenée en entrée et non au C.C. effectivement en place (cf figure 5.3). Il y a donc une butée à l'investigation expérimentale du bruit des dipôles de type batteries. Le montage de mesure en courant permet d'accéder à une plage de valeurs de résistance plus large mais dans des gammes de fréquences plus restreintes et qui dépendent du calibre utilisé. Pour rappel, d'une manière pratique, on utilise le montage en tension lorsque l'impédance du DST est inférieure à celle de l'amplificateur de tension, et le montage en courant dans le cas contraire.

Lors de la mesure du bruit d'un échantillon sous forme de dipôle hors d'équilibre, un dispositif de polarisation pour le passage d'un courant continu est nécessaire. Dans ces conditions, les bruits observés supplémentaires au bruit thermique tel que le bruit en $1/f$ provient de l'échantillon et aussi de ce dispositif de polarisation. A notre connaissance, il n'existe pas de source de bruit étalon en $1/f$ et il paraît difficile de caractériser le banc de bruit hors d'équilibre de la même façon qu'à l'équilibre. Toutefois, certaines précautions peuvent être prises en prenant par exemple pour le montage de polarisation des résistances métalliques à faible bruit en $1/f$ et un dispositif de polarisation constitué de batteries 9 V de type Ni-Mh faible bruit montées en série. On peut également vérifier que le bruit en $1/f$ mesuré avec le dispositif sous

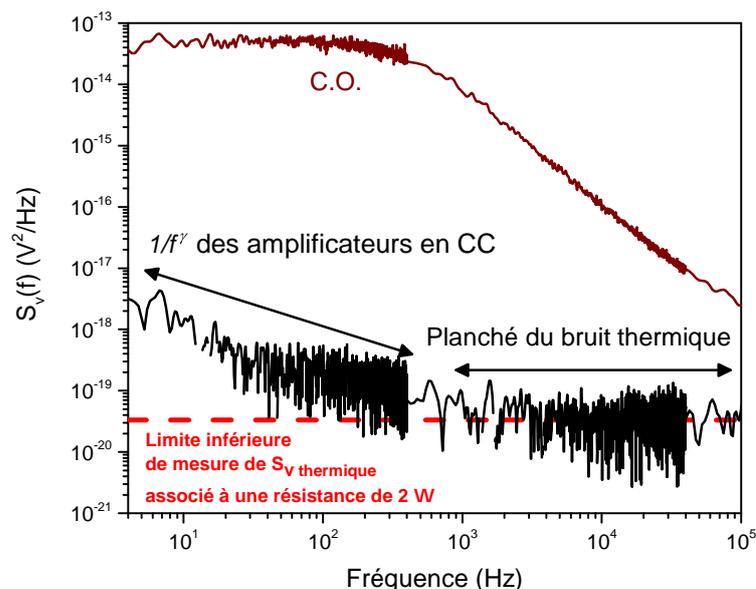


FIGURE 5.3 – Relevés expérimentaux de la densité spectrale de puissance $S_v(f)$ des amplificateurs en intercorrélation chargés par un C.O. et un C.C.

test est largement supérieur à celui mesuré dans les mêmes conditions de polarisation avec une résistance présentant la même impédance. Au laboratoire UDSMM, ce banc de mesure a été développé par la caractérisation par le bruit de matériaux

Pour la caractérisation d'une pile par la mesure du bruit, nous avons analysé trois situations de mesure. La première nommée : "chaîne de mesure indirecte", consiste à placer des piles boutons dans le dispositif de polarisation, la deuxième nommée "chaîne de mesure directe avec dispositif de polarisation", à placer une pile en tant que DST dans un dispositif de polarisation et la troisième nommée "chaîne de mesure directe sans dispositif de polarisation", à connecter la pile directement à l'entrée des amplificateur sans dispositif de polarisation. L'objectif est de rechercher la configuration de mesure la plus adaptée à la mesure du bruit de piles.

5.2 Recherche de la meilleure configuration de mesure du bruit électrochimique

5.2.1 Chaîne de mesure indirecte

Il est souvent nécessaire d'effectuer les mesures de bruit d'un dipôle conducteur hors équilibre, c'est-à-dire en présence d'un courant continu ; pour révéler le bruit en $1/f$ par exemple. Pour cela, il est nécessaire d'ajouter, au banc de mesure un système de polarisation du dipôle sous test sans engendrer pour autant de perturbations notables sur la mesure du bruit. Le bruit apparent récolté à l'entrée de l'analyseur de spectre vectoriel est alors une superposition du bruit réel des batteries, du bruit introduit par l'ensemble instrument de mesure et amplificateur faible bruit et du dipôle sous test.

Nous proposons dans cette méthode d'étudier l'impact de la présence de piles boutons dans le circuit de polarisation sur le bruit excédentaire en $1/f$ d'un dipôle sous test de type résistance métallique commerciale. Le schéma du banc de mesure du bruit indirecte est montré dans la figure 5.4. Le dispo-

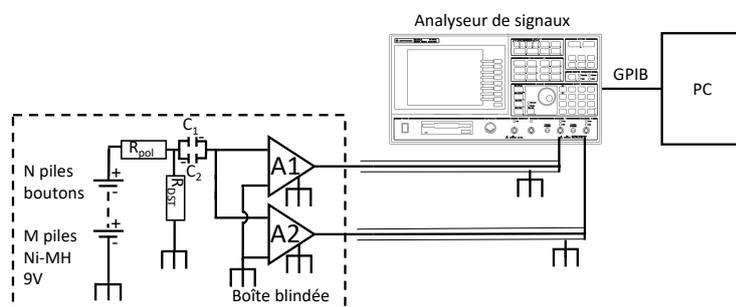


FIGURE 5.4 – Schéma du banc de mesure de bruit : méthode indirecte. Le dispositif de polarisation est constitué de N piles boutons et de M piles Ni-MH 9V

itif de polarisation est constitué par des piles boutons et/ou des batteries Nickel Hydride (Ni-Mh) de 9 V en série. Le DST est une résistance, $R_{DST}=10\text{ k}\Omega$ et la résistance de polarisation $R_{pol}=100\text{ k}\Omega$ afin de remplir la condition $R_{pol} > 10 \cdot R_{DST}$. L'ensemble R_{DST} et R_{pol} est choisit de sorte que les batteries ne se déchargent pas ou ne se chargent pas durant la mesure afin de garantir la stationnarité du signal de bruit.

Pour l'analyse, nous allons étudier 3 configurations de mesures. Les batteries Ni-Mh font parties du même lot et sont considérées comme identiques et chargées à 9 V avant l'essai à l'aide d'un chargeur Voltcraft.

Configuration 1 :

Les spectres de bruit sont obtenus en injectant le courant en utilisant un circuit de polarisation constitué seulement de M batteries Ni-Mh. Nous présentons dans la figure 5.5a des relevés expérimentaux du spectre en tension $S_e(f)$ et dans la figure 5.5b la variation du bruit en tension à la fréquence de 10 Hz en fonction du courant injecté I . Comme attendu, nous observons un bruit excédentaire en $1/f$ pur dont le niveau augmente avec le courant injecté et évolue proportionnellement au carré du courant en accord avec la relation empirique de Hooge [5]. Ces résultats sont donc nos mesures de référence.

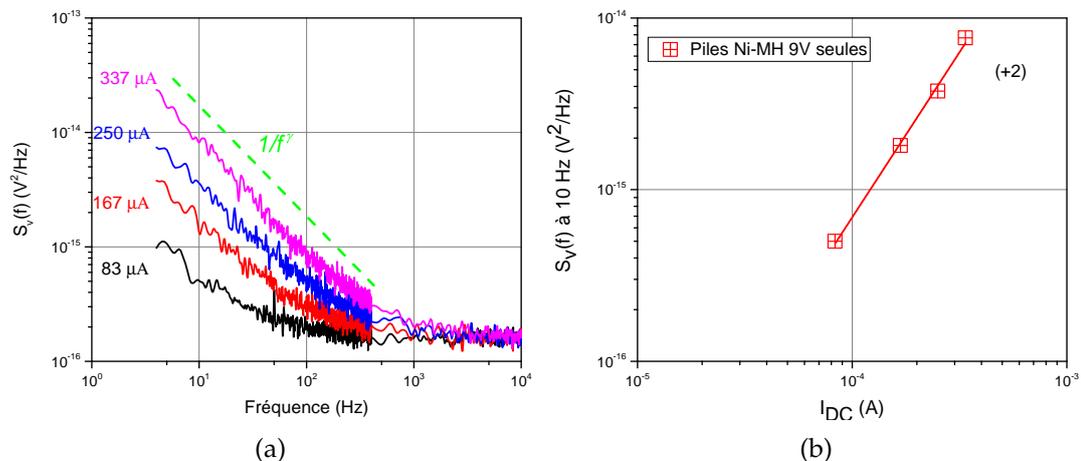


FIGURE 5.5 – Bruit obtenu en insérant des piles Ni-MH 9 V dans le circuit de polarisation : a) Relevés de la DSP en tension en fonction de la fréquence et du courant continu injecté, b) Variation du bruit en tension à la fréquence de 10 Hz en fonction du courant injecté I .

Configuration 2 :

Les spectres de bruit sont obtenus en injectant le courant en utilisant un circuit de polarisation constitué de M batteries Ni-Mh de 9 V et deux piles boutons. Nous avons pris deux piles boutons fraîches de même type. Les deux piles font parties du même lot et sont considérées comme identiques. Chaque point de mesure de bruit est obtenu avec au minimum ces deux piles boutons.

(a) Cas 1 :

Nous avons d'abord effectué, sur ces deux piles boutons, un cycle de charge à C/20 pour supprimer leur capacité résiduelle. Les piles sont chargées à un SoC 100%. Comme le montrent les figures 5.6a et 5.6b, les mesures de bruit obtenues font apparaître des spectres en $1/f$ dont le niveau est proportionnel au carré du courant injecté.

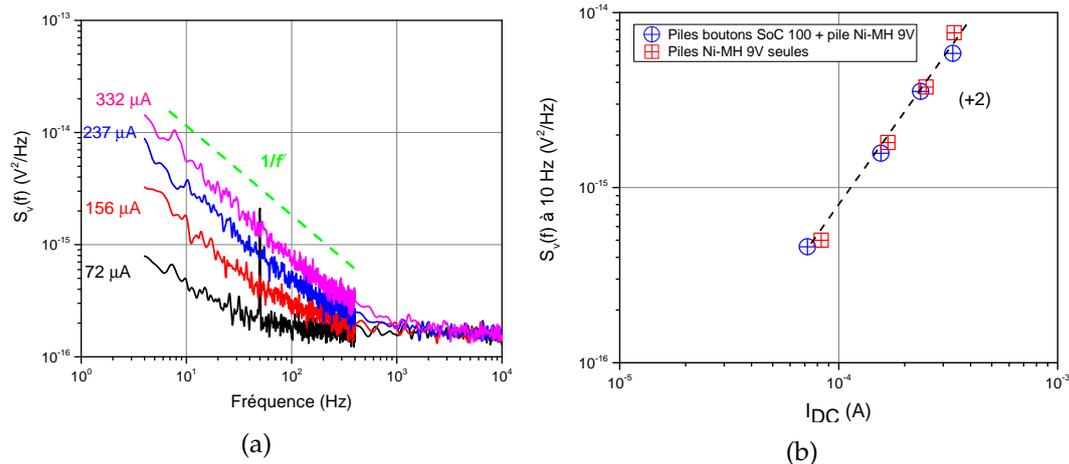


FIGURE 5.6 – Bruit obtenu en insérant des deux piles boutons chargées et des piles Ni-MH 9 V dans le circuit de polarisation : a) Relevés des spectres en tension en fonction de la fréquence et du courant continu injecté, b) Variation du bruit en tension à la fréquence de 10 Hz en fonction du courant injecté I .

(b) Cas 2 :

Après un nouveau cycle de décharge et charge à C/20, les deux piles ont été déchargées à partir d'un SoC 100% jusqu'à un SoC 0% puis ensuite chargées à partir d'un SoC 0% jusqu'à un SoC 100% par pas de 20%. Nous avons procédé à des mesures de bruit en fonction de chaque état de charge des deux piles boutons. Les figures 5.7a et 5.7b montrent l'évolution du bruit à 10 Hz

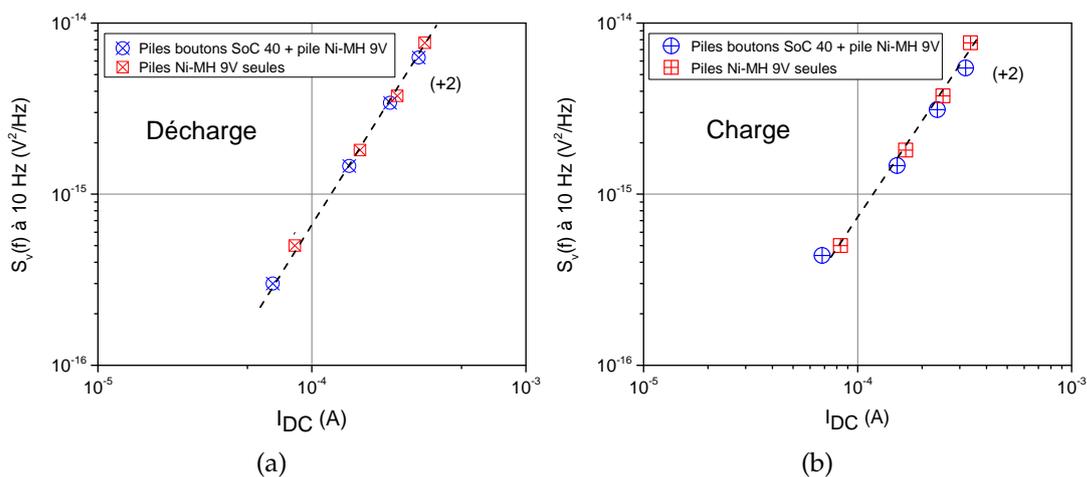


FIGURE 5.7 – a) Évolution du niveau de bruit à 10 Hz en fonction du courant de P30 et P31 en série et des piles Ni-MH 9V en décharge, b) Évolution du niveau de bruit à 10 Hz en fonction du courant de P37 et P39 en série et des piles Ni-MH 9V en charge.

en fonction du courant injecté lorsque les deux piles boutons dans le circuit

de polarisation sont à un SoC 40% en charge et en décharge.

En comparant le niveau de bruit obtenu dans la configuration 1 et le niveau de bruit obtenu dans la configuration 2 : cas 1 et cas 2, nous notons aucune différence. Ces différents essais montrent que l'insertion de piles boutons dans le circuit de polarisation ne permet pas de donner d'information sur leur niveau de bruit, même lorsque celles-ci sont chargées ou déchargées à différents SoC.

5.2.2 Chaîne de mesure directe avec un dispositif de polarisation

Le circuit de polarisation est constitué seulement de batteries Nickel Hydrure (Ni-MH) de 9 V en série. Le DST est une pile bouton. Le schéma du banc de mesure du bruit directe est montré dans la figure 5.8.

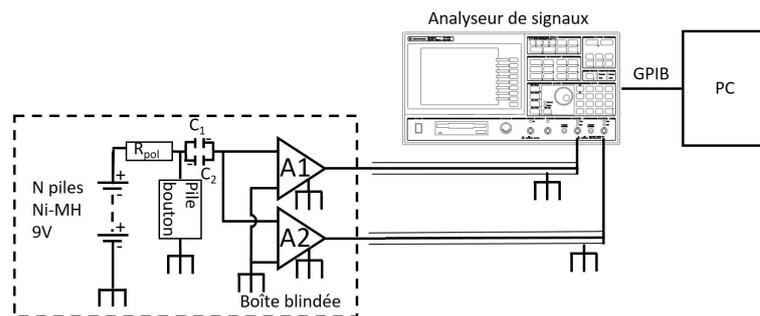


FIGURE 5.8 – Schéma montrant le principe de mesure indirecte du bruit avec les piles Ni-MH étant une source du courant.

Nous avons procédé aux mesures de bruit d'une pile fraîche juste après un cycle de décharge et un cycle de charge à $C/20$. Pour des résistances $R_{pol} < 1k\Omega$, c'est à dire pour des courants injectés $< 10 \mu A$, aucun bruit excédentaire n'est observé. Le bruit mesuré se confond avec la limite de détection de notre banc de mesure de bruit. A noter que dans ces conditions, la pile ne se charge pas et les mesures sont effectuées dans des conditions stationnaires.

Comme montré en exemple à la figure 5.9, à partir d'un courant injecté $> 10 \mu A$, un bruit supplémentaire aux basses fréquences. avec une pente γ entre 1.7 et 1.2 apparaît. Pour un même courant injecté, ici $17.12 mA$, les mesures ne sont pas reproductibles. Entre deux instants de mesure, le niveau de bruit excédentaire augmente et la pente est modifiée avec la fréquence.

Nous associons cette différence à la non-stationnarité du signal temporel aux bornes de la pile en lien avec sa charge due au courant continu injecté par le dispositif de polarisation durant la mesure de bruit. La présence de cette non-stationnarité a été confirmée par des essais en observant le bruit en instantané, c'est à dire en supprimant la fonction moyennage de l'analyseur de bruit. Dans cet état d'instrument, le bruit présente une variation à chaque acquisition sur la gamme de fréquence observée. La présence du bruit supplémentaire peut-être du aux déplacements des ions lithium de la cathode vers l'anode lors de la charge. A noter que suite à l'injection d'un courant $< 10 \mu\text{A}$ ou en l'absence de celui-ci le bruit excédentaire disparaît après quelques secondes et le spectre de bruit se confond à nouveau avec la limite de détection du banc de mesure du bruit. Ces différents essais montrent que l'injection d'un courant pour révéler un bruit excédentaire en basse fréquence d'une pile bouton n'est pas la bonne méthode car elle conduit à la non-stationnarité du signal temporel et ainsi à la non reproductibilité de la DSP de bruit de la pile bouton sous test.

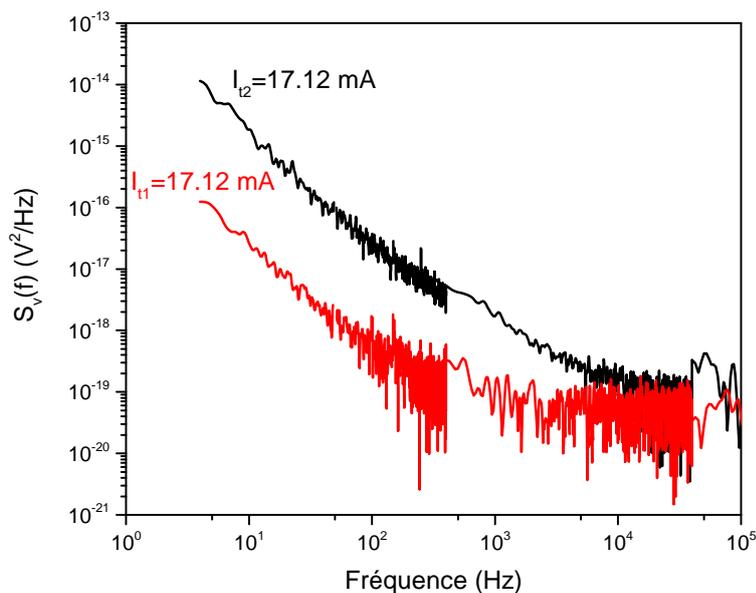


FIGURE 5.9 – DSP d'une pile à 2 différents instants de mesure (t_1, t_2) avec le même valeur du courant $I = 17 \text{ mA}$.

5.2.3 Chaîne de mesure directe sans dispositif de polarisation

La figure 5.10 présente la chaîne de mesure directe du bruit électrochimique. Nous avons ici enlevé la dispositif de polarisation. La pile bouton sous test est alors connectée directement à l'entrée des deux amplificateurs

(A1) et (A2) de faible bruit. Du point de vue alternatif, l'impédance $Z(f)$ de la pile se trouve en parallèle sur l'impédance des amplificateurs constituée d'une résistance $R_g = 1 \text{ M}\Omega$ et d'un condensateur $C_p = 35 \text{ pF}$. Le courant de fuite maximum; c'est à dire pour une tension $V_{OCmax} = 4.2 \text{ V}$ est de quelques μA ($4.2 \text{ V}/5 \text{ M}$) au maximum. Cela correspond à un C-rate en décharge d'environ $C/50000$. Il faut environ 5 min pour faire l'acquisition d'un spectre de bruit sur la gamme de fréquence 4 Hz - 4 MHz. Par conséquent, les acquisitions des spectres de bruit sont faites en régime stationnaire.

Nous montrons l'évolution de la densité spectrale de tension de bruit d'une pile bouton fraîche après un cycle de décharge et charge complète à $C/20$ puis après 800 cycles à $2C$. Les spectres obtenus après correction sont reportés respectivement à la figure 5.11 et 5.12. On constate que les spectres se présentent sous forme d'une décroissance en $1/f^\gamma$ aux basses fréquences suivie d'une décroissance plus lente. D'après la relation de Nyquist [6], on s'attend à observer du bruit thermique. Nous avons donc calculé la valeur théorique de $S_e(f)$ à partir de la relation 5.1 en prenant pour $Re(Z)$ les valeurs de R_p et C_p relevées expérimentalement :

$$S_v(f) = 4k_B T Re(Z) \quad (5.1)$$

$$\text{avec } Re(Z) = \frac{R_p}{1 + (2\pi f R_p C_p)^2} \quad (5.2)$$

où k_B : constante de Boltzmann, T : température en Kelvin, f : fréquence en Hz, $R_p = f(T, f)$: résistance (Ω) et $C_p = f(T, f)$: capacité (F) mesurées jusque après la fin du cycle de charge.

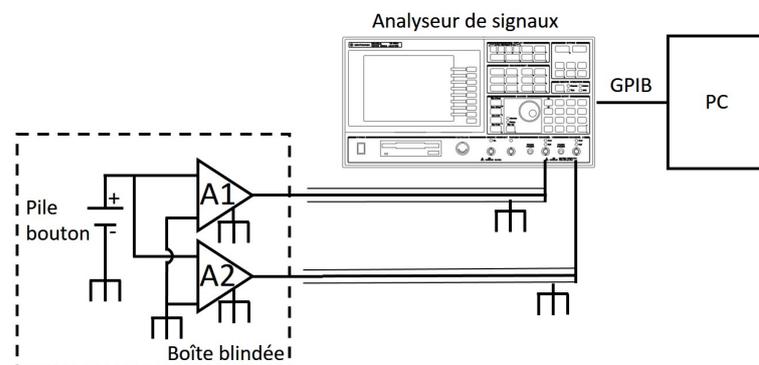


FIGURE 5.10 – Schéma montrant le principe de mesure directe du bruit en intercorrrelation.

Ce niveau théorique a été reporté dans les figures 5.11 et 5.12. A noter que

les mesures de l'impédance $Z(f)$ sont faites dans les mêmes conditions, c'est-à-dire simultanément avec les mesures de bruit à température ambiante.

Malheureusement comme montré à la figure 5.11, les faibles valeurs de l'impédance de la pile fraîche après un cycle de décharge et charge complète à C/20 ne permet pas d'atteindre le bruit thermique par la mesure. De plus le bruit excédentaire observé aux basses fréquences correspond aux bruit $1/f$ des amplificateurs de tension faible bruit et non de la pile.

D'après la figure 5.12, un bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus au delà de la fréquence de recouvrement ($f_c \approx 300$ Hz) montre que le bruit mesuré est du bruit thermique. En effet après 800 cycles à 2C, l'impédance de la pile et donc sa partie réelle augmente et devient supérieure à 2Ω dans la gamme de fréquence de 4 Hz – 100 kHz. Ainsi le bruit thermique est mesurable. Cependant, on observe l'apparition d'un bruit excédentaire en $1/f^\gamma$ qui se superpose au bruit thermique. Nous n'avons donc jamais pu observer le bruit thermique d'une pile sur toute la gamme de fréquence de 4 Hz - 100 kHz.

On peut souligner qu'aucun autre type de bruit n'est mis en évidence. Le spectre observé Figure 5.12 s'interprète alors simplement par la relation suivante :

$$S_{mesure}(f) = S_{thermique()} + S_{1/f^\gamma} \quad (5.3)$$

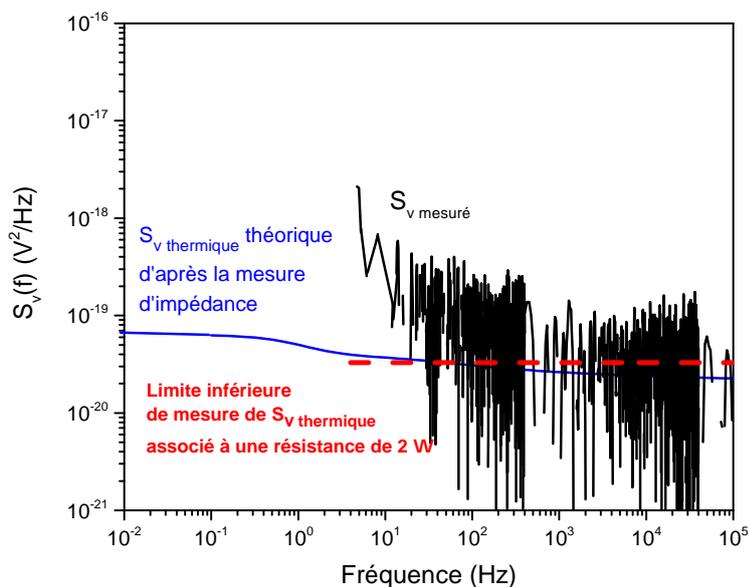


FIGURE 5.11 – Relevés expérimentaux de la densité spectrale de puissance $S_v(f)$ d'une pile fraîche après 1 cycle de décharge et charge à C/20. En noir : Bruit mesuré, En bleu : bruit théorique, En rouge : valeur planché de mesure.

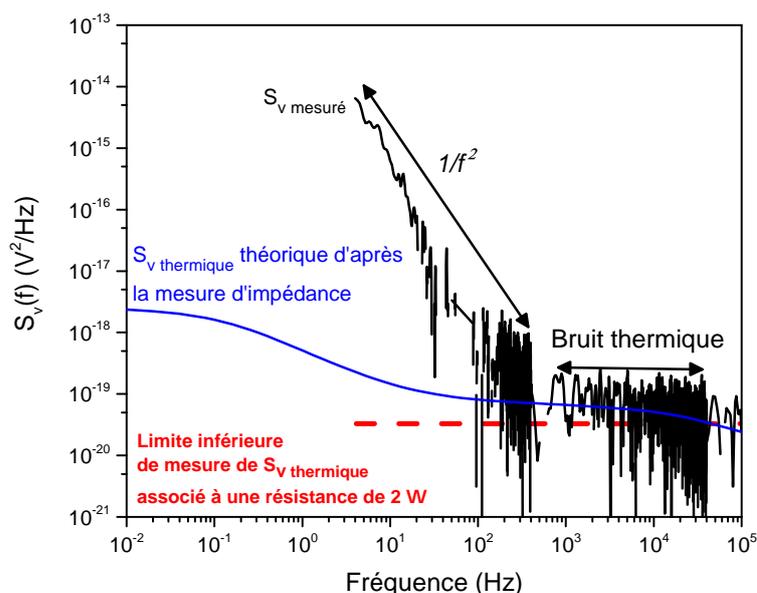


FIGURE 5.12 – Relevés expérimentaux de la densité spectrale de puissance $S_v(f)$ d'une pile après 800 cycles à 2C. En noir : Bruit mesuré, En bleu : bruit théorique, En rouge : valeur planché de mesure

Pour conclure, du point de vue de la mesure, une pile se présente comme un dipôle actif comportant une impédance $Z(f)$ en série avec une source de tension de bruit. D'une manière systématique, il est nécessaire pour obtenir la meilleure précision, de tenir compte des éléments parasites de la chaîne de mesure de bruit. En pratique, l'élément le plus critique est l'amplificateur en tension faible bruit. Il doit être caractérisé avec un soin particulier et contrôlé systématiquement pour éviter toute erreur de mesure. Les piles présentent, de manière générale, des impédances dont la partie réelle est proche de quelques Ω , voir inférieure. Pour la mesure, nous utilisons donc deux amplificateurs faibles bruit en intercorrélation. La gamme de mesure du bruit thermique est située entre les limites fixées par les enregistrements en C.O. et en C.C. et il existe de ce fait une butée à l'investigation expérimental du bruit. La limite base de mesure est de 2 Ω . La gamme expérimentale de fréquence s'étend de 4 Hz à 1 MHz. D'après notre étude sur la recherche de la meilleure configuration de mesure de bruit d'une pile bouton, c'est la configuration dite en "open", c'est à dire lorsque la pile est placée directement à l'entrée des amplificateurs et sans dispositif de polarisation qui est la plus adaptée. Cette configuration permet des mesures de bruit dans le régime stationnaire et de révéler la présence d'un bruit excédentaire aux basses fréquences suivi du bruit thermique en lien l'état de la pile (cf. paragraphe 5.2.3). Nous proposons dans la suite de ce chapitre d'étudier l'évolution du niveau de bruit

excédentaire aux basses fréquences en fonction de l'instant de mesure, du C-rate puis du SoC en charge et en décharge ainsi qu'une étude du vieillissement calendaire et par cyclage. Des résultats de mesure de bruit sur des piles boutons après les avoir mises en court-circuit (étude post-mortem), sont présentés à la fin de ce chapitre.

5.3 Évolution au cours du temps du bruit d'une pile, étude préliminaire

En mesurant le bruit électrochimique d'une pile bouton à différents instants après un ou plusieurs cycles de décharge ou charge et quelque soit le C-rate et le SoC, nous avons remarqué dans la partie basse fréquence une diminution de l'allure du spectre de bruit. Lorsque celui-ci est présent, le niveau de bruit excédentaire en $1/f^\gamma$ diminue avec l'instant de la mesure.

La figure 5.13 montre l'évolution du bruit électrochimique relevé à différents instants sur une pile après un cycle de décharge et charge à C/2 pour un SoC 100%. On observe que le niveau de bruit aux basses fréquences disparaît et atteint la limite du banc de mesure après 30 min environ.

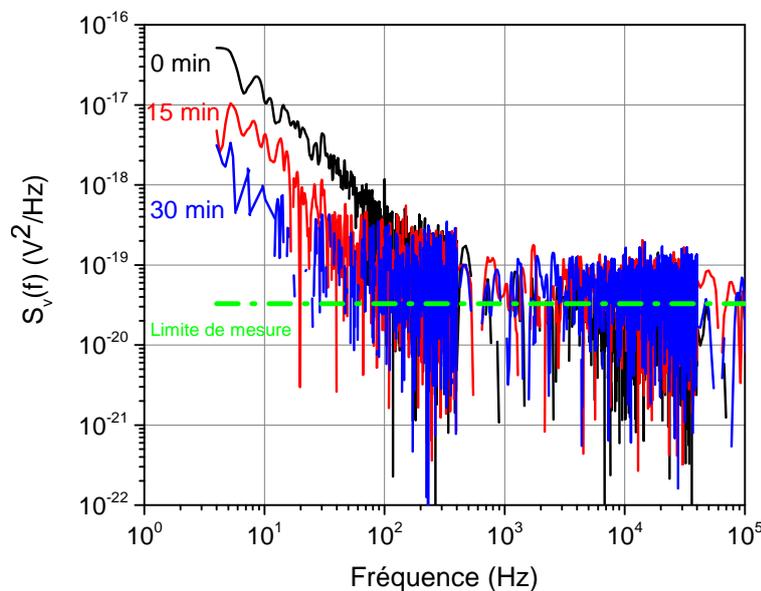


FIGURE 5.13 – Évolution de la DSP de P22 après 1 cycle à C/2-rate au cours du temps.

La figure 5.14 présente l'évolution du bruit de cette même pile après 50 cycles à 2C pour un SoC 100%. De même, le niveau de bruit aux basses fréquences diminue avec l'instant de mesure pour atteindre la valeur limite de mesure du bruit après 120 min.

A noter aussi que pour tous les spectres, la valeur de la pente du bruit excédentaire dans la partie basse fréquence et haute fréquence n'est pas différente de celle de la partie moyenne fréquence. Cela démontre qu'en fonction de l'instant de mesure, l'augmentation des conditions non stationnaires n'est pas forte et ne fausse pas les spectres PSD.

D'après ces résultats, on peut remarquer que la durée du temps de relaxation dépend du C-rate et du nombre de cycle de charge/décharge. Cette étude préliminaire montre qu'il peut être possible de remonter à l'état de santé de la pile bouton à partir de la durée du temps de relaxation. En effet, on a montré ici que plus la durée de relaxation est élevée plus la pile semble dégradé.

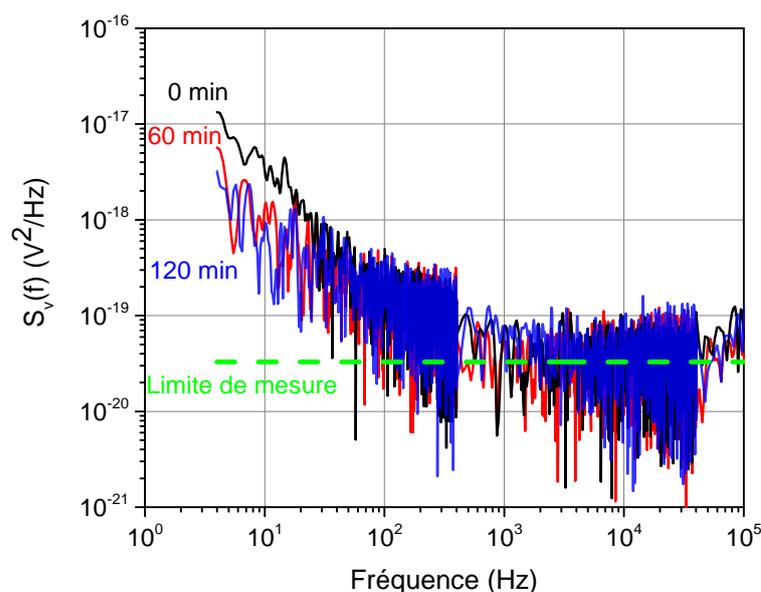


FIGURE 5.14 – Évolution de la DSP de P22 après 50 cycles à 2C-rate au cours du temps.

Des fluctuations apparaissent dans une pile bouton lorsque le courant de cyclage est coupé. En décharge, la concentration des ions Li^+ près de la surface de la cathode est plus élevée que dans le volume. Un certain temps est nécessaire pour permettre aux ions de revenir en position d'équilibre. Ce temps dépend de l'épaisseur de la couche d'intercalation du matériau actif et du gradient de concentration entre la surface et le centre de la particule active. [7].

5.4 Effet du C-rate sur le bruit d'une pile

Dans cette partie, nous avons réalisé des mesures de bruit en fonction du C-rate en charge et en décharge. Après un cycle de décharge et charge à C/20 pour enlever la capacité résiduelle sur une plie fraîche (pile bouton P35), nous avons réalisé le protocole suivant :

- Décharge à C/20 → mesure du bruit juste après la décharge à un SoC 0% (instant 0 min) puis à différents instants à différents instants jusqu'à atteindre le seuil minimum de détection (paragraphe 5.3).
- Charge à C/20 → mesure du bruit juste après la charge à un SoC 100% (instant 0 min) puis à différents instants à différents instants jusqu'à atteindre le seuil minimum de détection.

Nous avons répété ces étapes pour des C-rate lents jusqu'à des C-rate rapides : C/10, C/5, C/2, 1C, 1.5C, 2C, 2.5C et 3C.

5.4.1 Résultats en charge

La figure 5.15a présente le spectre de bruit après une charge à 100% de SoC à 1.5C (C-rate rapide) à l'instant 0 min et le spectre de bruit des amplificateurs en court-circuit. Ces deux spectres ainsi d'autres spectres relevés à différents instants sont confondus. C'est aussi ce résultat que nous avons obtenu pour tous les C-rate en charge sauf pour le C-rate à 3C. Ce résultat ne prouve pas que l'absence de bruit pour ces C-rate, mais montre que le niveau de bruit n'est détectable à l'aide de notre banc de mesure. Il est aussi possible pour ces C-rate en charge que le temps de relaxation soit plus court que le temps qu'il nous faut pour déconnecter la pile bouton du cycleur et l'insérer dans le banc de mesure de bruit. Ce temps est de moins de 2 min.

La figure 5.15b montre le spectre de bruit après la charge à 3C (C-rate très rapide) à différents instants et le spectre des amplificateurs en court-circuit. Le niveau de bruit excédentaire en $1/f^\gamma$ diminue avec l'instant de mesure pour atteindre la limite de mesure après 11 min environ. Le coefficient gamma est de 2.

La figure 5.16 présente les valeurs du niveau de bruit excédentaire à 10 Hz en fonction de C-rate en charge à différents instants de mesure.

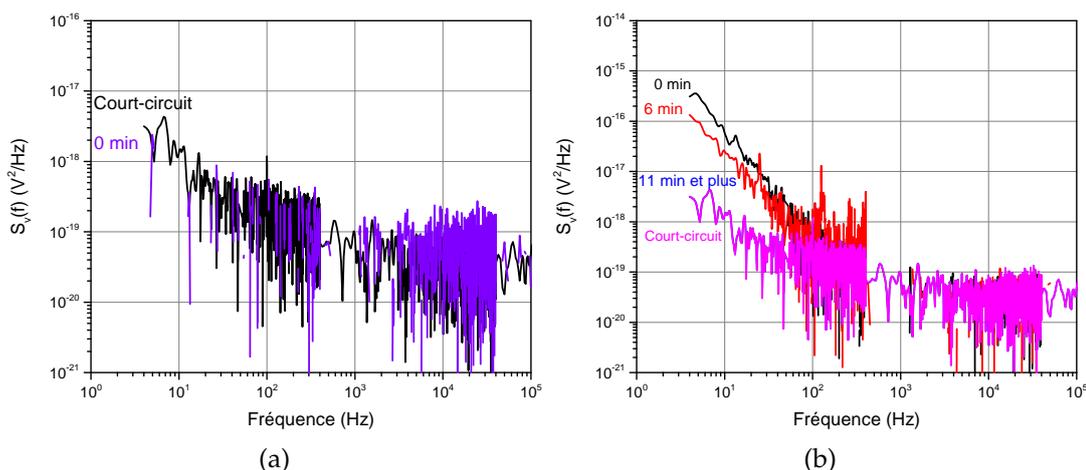


FIGURE 5.15 – a) Évolution de la DSP en tension après la charge à 1.5C à différents instants de mesure, b) Évolution de la DSP en tension après la charge à 3C à différents instants.

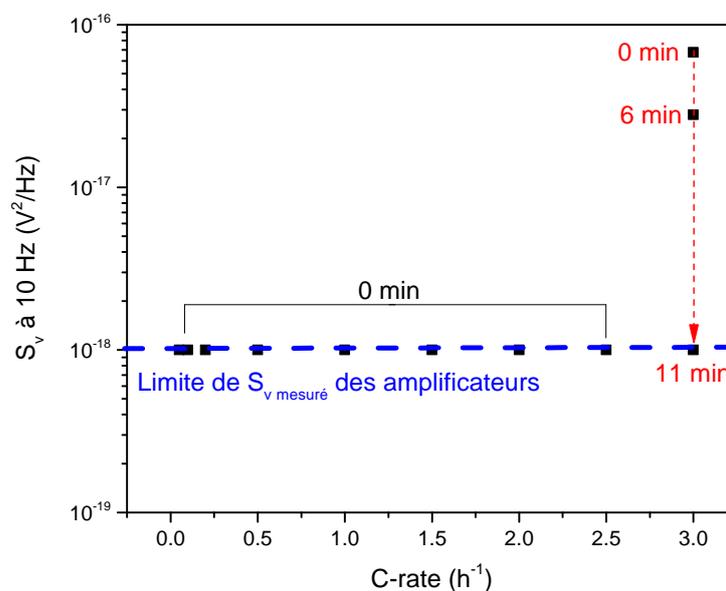


FIGURE 5.16 – Évolution du niveau de bruit excédentaire à 10 Hz en fonction du C-rate en charge à différents instants de mesure.

5.4.2 Résultats en décharge

Pour toutes les valeurs de C-rate en décharge 100%, les spectres de bruit présente un bruit excédentaire maximum au temps 0 min dont le niveau diminue avec l'instant de la mesure et enfin atteindre le planché de mesure de bruit. La figure 5.17a présente un exemple de spectres de bruit à différents instants de mesure après une décharge 100% à C/2. Le planché de mesure est atteint après 45 min environ.

La figure 5.17b présente les valeurs du niveau de bruit excédentaire à 10 Hz en fonction de C-rate en décharge à différents instants de mesure. Le niveau de bruit excédentaire maximum mesuré à 0 min est différent pour chaque C-rate et son évolution ne suis pas de tendance.

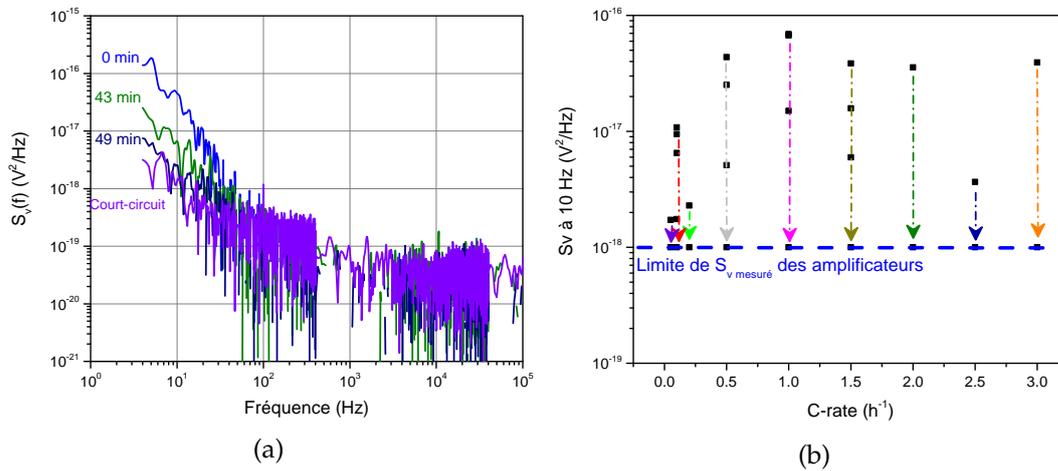


FIGURE 5.17 – a) a) Évolution de la DSP en tension après la décharge à C/2 à différents instants de mesure, b) Évolution du niveau de bruit excédentaire à 10 Hz en fonction du C-rate en décharge à différents instants de mesure.

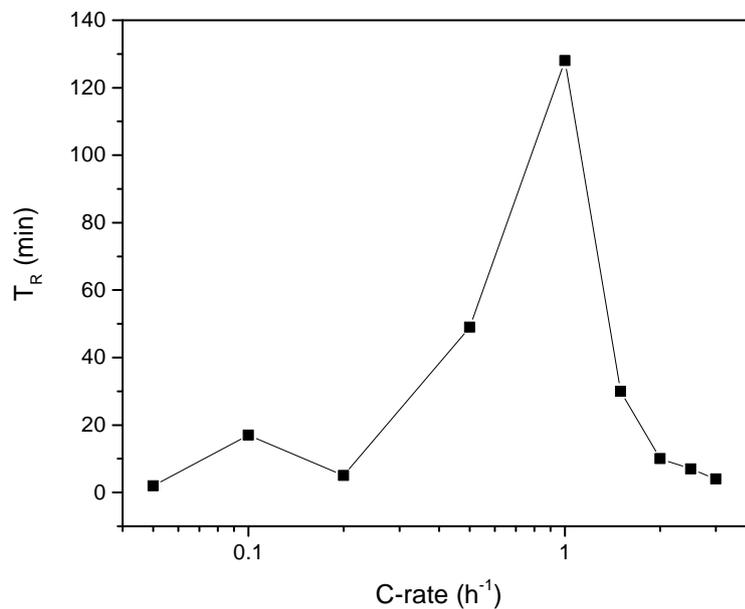


FIGURE 5.18 – Présentation du temps de pause de P35 en décharge à différents C-rate.

La figure 5.18 montre l'évolution du temps de relaxation ou temps de retour à l'état stable obtenue à partir de la mesure du bruit en fonction du C-rate après décharge à 100% du SoC. C'est pour le C-rate à 1C que l'on observe le niveau bruit est le plus élevé soit $7 \times 10^{-17} \text{ V}^2/\text{Hz}$ et le temps de retour à l'état stable le plus élevé soit 130 min environ.

En décharge, nous avons observé un bruit supplémentaire $1/f^\gamma$ au basse fréquence pour tous les C-rate ce qui est totalement différent dans le cas de la charge. Comme nous avons expliqué dans le chapitre 3 sur l'augmentation de l'impédance de la pile en cas de la décharge et surtout la partie basse fréquence qui est attribué à la cathode, pour cela nous avons obtenu un niveau de bruit supplémentaire détecté par notre dispositif de mesure. D'une même manière de la charge, nous avons effectué les mesures de l'impédance en décharge après la stabilisation de la pile.

TABLE 5.1 – Valeurs de la pente γ à différents C-rate en décharge.

C-rate	C/20	C/10	C/5	C/2	C	1.5C	2C	2.5C	3C
pente γ	1.4	2	1.2	2.1	2.8	2.3	1.9	1.6	1.2

5.5 Influence de l'état de charge (SoC) d'une pile

Nous proposons maintenant d'étudier l'évolution du bruit d'une pile bouton en fonction de son état de charge (SoC). L'étude est faite sur une pile fraîche (P33) et après un premier cycle de décharge/charge à 100%. En partant d'un SoC 100% et d'une capacité de 45 mAh, nous avons diminué l'état de charge de la pile par pas de 20% jusqu'à un SoC 20% puis de 10% pour atteindre un SoC à 10%. Nous avons ensuite augmenté l'état de charge de la pile à 20% puis par pas 20% pour atteindre une charge complète à 100% et une capacité de 45 mAh. Comme pour toutes les études concernant l'étude de l'influence du SoC, le passage d'un SoC à un autre se fait à courant constant faible équivalent à C/20. Juste après avoir atteint chaque valeur du SoC en charge et en décharge, nous avons mesuré la DSP en tension. Quelque soit la valeur du SoC aucun bruit excédentaire n'est observé. Tous les spectres se confondent avec le planché de détection minimum du banc de mesure. La figure 5.19 présente le niveau de bruit à 10 Hz en fonction du SoC en charge et

en décharge. Cette figure est représentée afin d'avoir une lecture rapide des résultats de mesures.

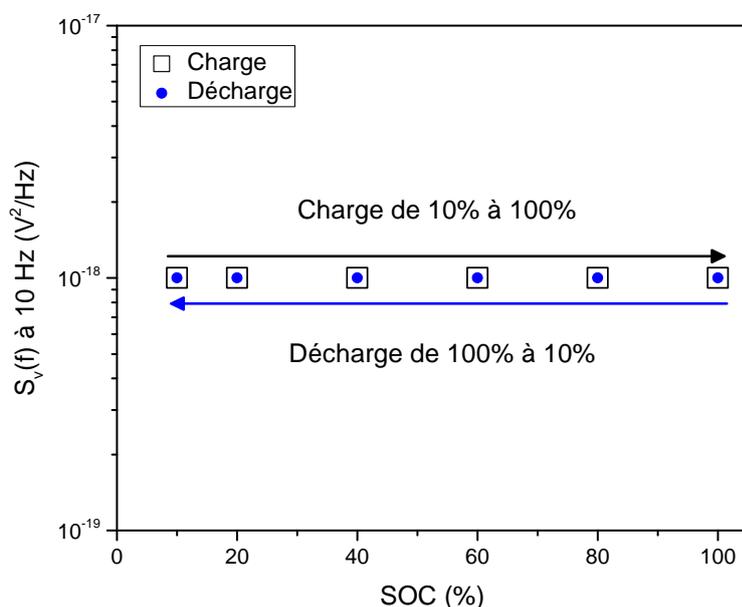


FIGURE 5.19 – DSP en tension à 10 Hz en fonction du SoC en charge et en décharge après un cycle de décharge/charge à C/2.

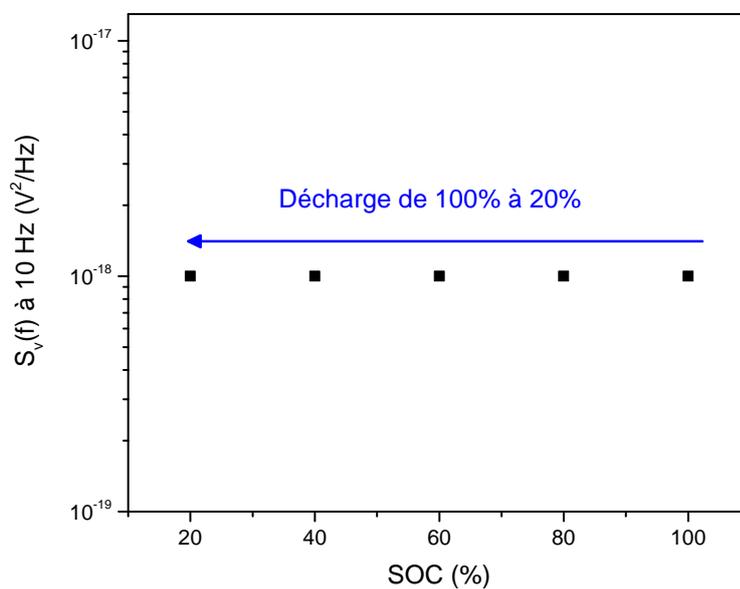


FIGURE 5.20 – DSP en tension à 10 Hz en fonction du SoC en charge après 460 cycles de décharge/charge à C/2.

Nous avons ensuite mesuré la DSP en tension de cette pile après 460 cycles à C/2 de décharge/charge à 100% SoC. Pour toutes les valeurs de SoC, aucun bruit excédentaire n'est observé. La figure 5.20 présente le niveau de bruit à 10 Hz en fonction du SoC en décharge après 460 cycles à C/2 avec

interruption.

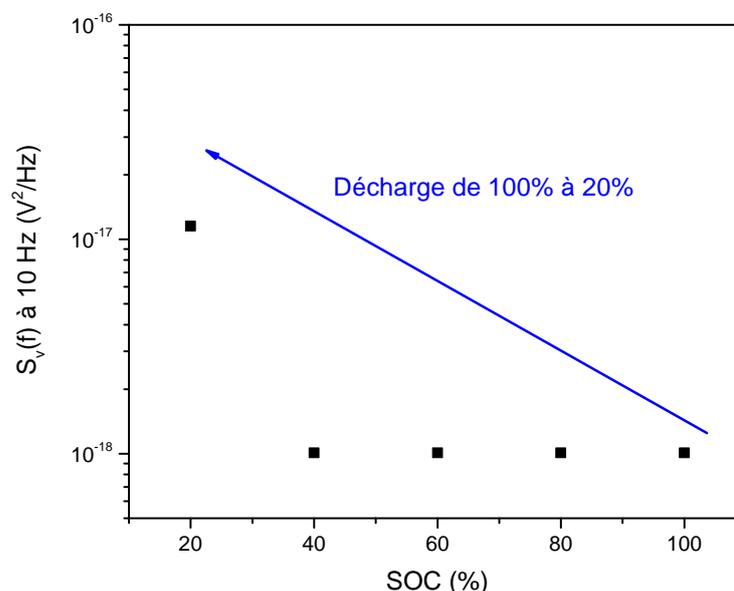


FIGURE 5.21 – DSP en tension à 10 Hz en fonction du SoC en décharge après 800 cycles de décharge/charge à C/2.

La figure 5.21 présente l'évolution de la DSP en tension à 10 Hz en fonction du SoC après 800 cycles à C/2. On observe la présence d'un bruit supplémentaire détectable seulement pour un SoC 20%. Cette augmentation est liée à la limitation de transport des ions Li^+ et à des réactions chimiques concurrentes à l'intérieur de la pile.

Nous avons ensuite étudié l'effet du SoC après 100 cycles de décharge/-charge à 2C. Pour cette expérience, nous avons utilisé une pile fraîche avec un cycle de décharge/charge à C/20. Avant de procéder à la mesure du bruit pour un SoC 100%, un cycle de décharge/charge à C/20 est réalisé sur la pile. La figure 5.22 présente les valeurs du bruit à 10 Hz en fonction du SoC en décharge. Sauf pour le SoC 100%, on note la présence d'un bruit excédentaire dont le niveau augmente avec la diminution du SoC. Le coefficient γ augmente avec la diminution du SoC (cf. Table 5.2).

D'après ces mesures, pour des valeurs de SoC de 100% à 60% environ, la pile est principalement dirigée par la cinétique des réactions chimiques. En dessous de 40% du SoC, la pile évolue avec les limitations de transport des ions Li^+ qui deviennent le facteur déterminant pour les faibles valeurs de SoC donc la partie croissante du bruit peut être attribuée au bruit des phénomènes de transport [8].

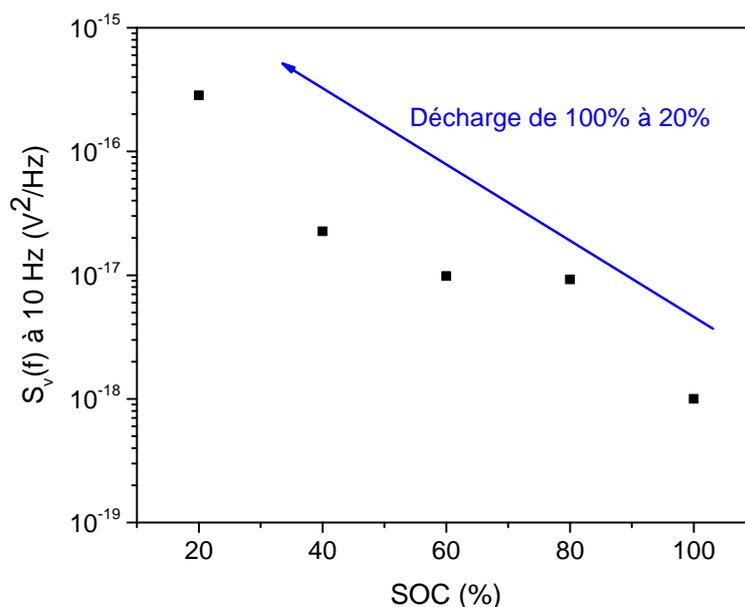


FIGURE 5.22 – DSP en tension à 10 Hz en fonction du SoC en décharge après 100 cycles de décharge/charge à 2C.

TABLE 5.2 – Valeurs de la pente γ du bruit excédentaire en fonction du SoC après 100 cycles de décharge/charge à 2C.

SoC (%)	20	40	60	80
pente γ	2.5	2.3	1.3	1.2

5.6 Vieillessement calendaire

Nous avons réalisé le vieillissement calendaire sur les piles P24 et P29 par la méthode d'impédance électrochimique dans le chapitre 4 en mesurant l'évolution de la résistance de polarisation R_p et la capacité avec le nombre de jours. Dans cette partie, nous avons exploité le vieillissement calendaire sur ces mêmes piles, en appliquant la méthode de mesure de bruit électrochimique.

Avant chaque mesure, les piles ont subi un cycle de décharge/charge à C/20 pour enlever la capacité résiduelle. Après les mesures de bruit, elles étaient ensuite mise totalement chargée dans une boîte hermétique à température ambiante. Nous avons choisi la pile P29 pour servir de référence donc nous avons effectué seulement une mesure au début (noté 0 jour) puis une autre mesure après 635 jours. Par contre, pour la pile P24, nous avons mesuré le bruit électrochimique tous les 60 jours. La figure 5.23 présente le niveau de

bruit à 10 Hz de P24 et P29. Quelque soit le jour de la mesure, le niveau de bruit est superposé avec la limite de mesure. Ceci indique que le vieillissement calendaire n'est pas détectable par la mesure de bruit. Mais cela peut aussi indiquer que notre banc de mesure ne permet de caractériser le vieillissement calendaire. Nous pensons aussi que le cycle de décharge/charge à C/20 avant chaque mesure vienne supprimer l'effet du vieillissement calendaire détectable par la mesure du bruit.

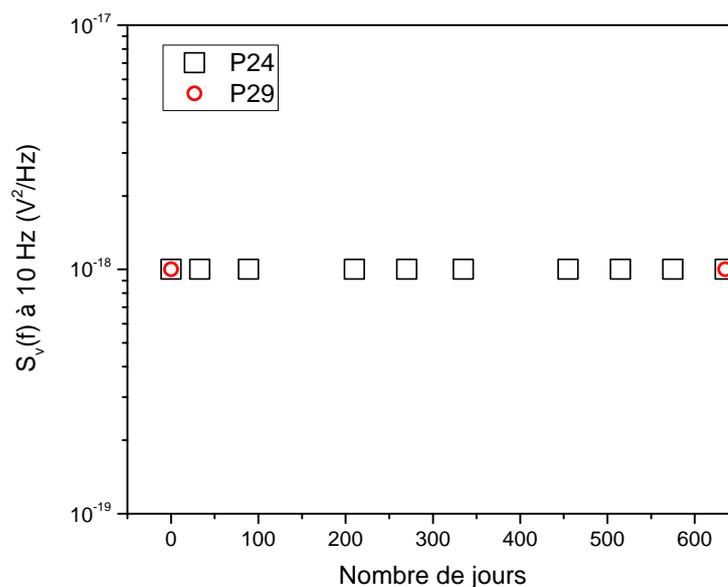


FIGURE 5.23 – Niveau de bruit à 10 Hz de P24 et P29 en fonction du nombre de jours.

5.7 Vieillissement par cyclage

Dans cette partie, nous avons réalisé les mesures ECN sur des piles vieilles par cyclage. Comme pour l'étude présentée au chapitre 4, les piles étaient cyclées à des C-rate lents (C/2) et accélérés (2C) afin de permettre des comparaisons.

5.7.1 Cyclage lent

La figure 5.24 présente le niveau de bruit à 10 Hz des piles P16 et P18, après un certain nombre de cycles à C/2. La P16 a subi 900 cycles à C/2 sans arrêt, tandis que la P18 a subi 560 cycles de décharge/charge à C/2 avec des arrêts de quelques jours à deux semaines. Le seul temps d'arrêt

correspond à la durée de la mesure de bruit qui est de moins de 5 min. Bien que la capacité Q décroît de 45 mAh à 32 mAh, pour les deux piles, le niveau de bruit excédentaire $1/f^\gamma$ n'apparaît pas même avec ce nombre de cycles élevés. D'après les mesures de la capacité et d'impédance dans la partie 4.1.2 sur P18, nous avons montré son vieillissement, tandis que le vieillissement n'apparaît pas dans les mesures ECN avec notre dispositif de mesure.

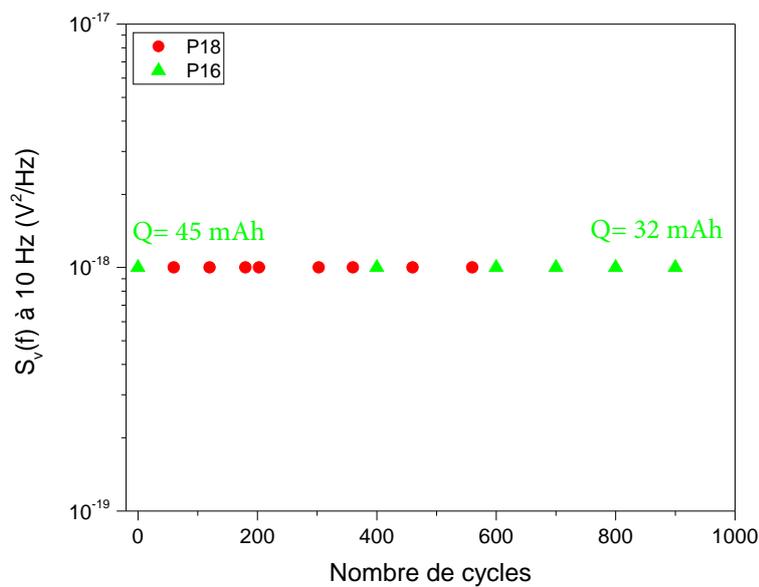


FIGURE 5.24 – Niveau de bruit à 10 Hz de P16 et P18 en fonction du nombre de cycles de décharge/charge à $C/20$.

5.7.2 Cyclage rapide

La figure 5.25a présente le niveau de bruit à 10 Hz de deux piles cyclées avec un taux de charge accéléré 2C. Les deux piles P15 et P32, ont subi un premier cycle à $C/20$ (noté C_0) pour enlever la capacité résiduelle, ensuite elles étaient cyclées à 2C. Pour chaque nombre de cycle choisi pour les mesures, nous avons effectué des mesures de bruit et d'impédance. On note la présence et une augmentation du niveau de bruit excédentaire à mesure que le nombre de cycle de décharge/charge augmente. Le C-rate est rapide par conséquent, les piles n'atteignent jamais une capacité élevée et celle-ci se dégrade rapidement avec le nombre de cycles. Pour la pile P32, à partir du cycle C400, le niveau de bruit excédentaire se stabilise. Nous avons remarqué que cela apparaît lorsque la tension V_{OC} n'est plus que de quelques mV. Le même phénomène a été observé pour la pile P15 après 800 cycles. Nous avons aussi remarqué pour toute cette étude que lorsque que le bruit excédentaire est présent, son niveau ne diminuait pas avec l'instant de mesure. La figure 5.26

présente les spectres de bruit obtenues après plusieurs cycles 2C sur la pile P15. L'augmentation du niveau du bruit excédentaire avec le nombre cycle à 2C se traduit aussi par une augmentation du coefficient γ (cf. Table 5.3).

Cette augmentation du niveau de bruit est due à différents phénomènes de vieillissement à l'intérieur de la pile. La diminution de la capacité durant les cycles de charge et de décharge est l'un de ces phénomènes. Entre les cycles 200 et 600 environ, le niveau de bruit augmente brusquement avec une diminution forte dans la capacité totale de la pile. L'explication la plus probable est le changement dans la structure de la cathode après le cycle 200 [9].

L'augmentation lente du niveau de bruit excédentaire (5.25a, 0-400 cycles) est liée probablement à l'augmentation de l'épaisseur de la couche SEI. La région entre 400-800 cycles, avec une augmentation rapide du niveau de bruit correspond probablement à l'exfoliation des matériaux de l'électrode (la perte de matériau actif). Cette conclusion est en accord avec le travail [10] montrant que la batterie Li-ion a subi plusieurs cycles et que le lithium actif est perdu après 300 cycles. Dans le travail [11], la batterie Li-ion a été étudié durant le cyclage et l'augmentation de la résistance ohmique était le raison principale de l'augmentation d'impédance pendant les 300 premiers cycles.

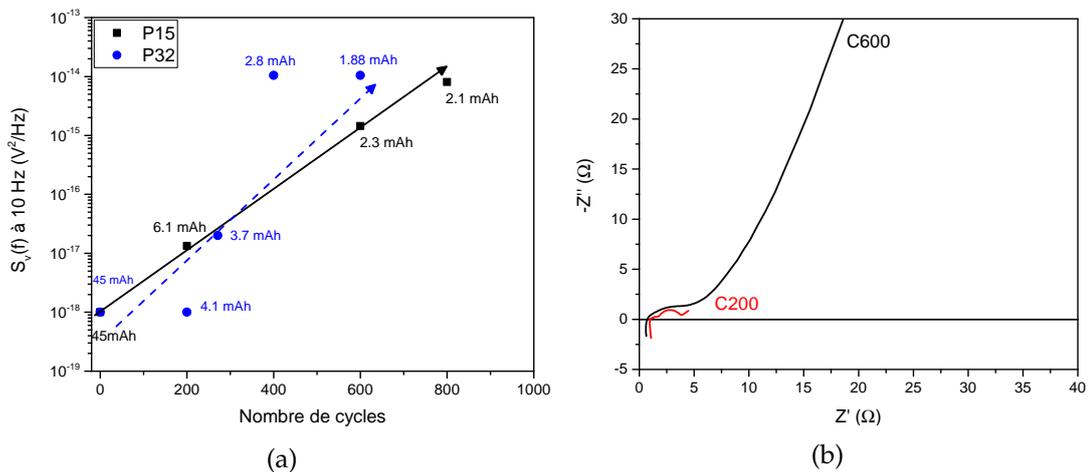


FIGURE 5.25 – a) Niveau de bruit à 10 Hz de P15 et P32 en fonction du nombre de cycles à 2C, b) Diagrammes de Nyquist de P32 aux cycles 200 et 600.

Il est probable que la superposition de l'effet d'augmentation de la résistance interne et l'effet d'exfoliation augmente le niveau de bruit pendant le

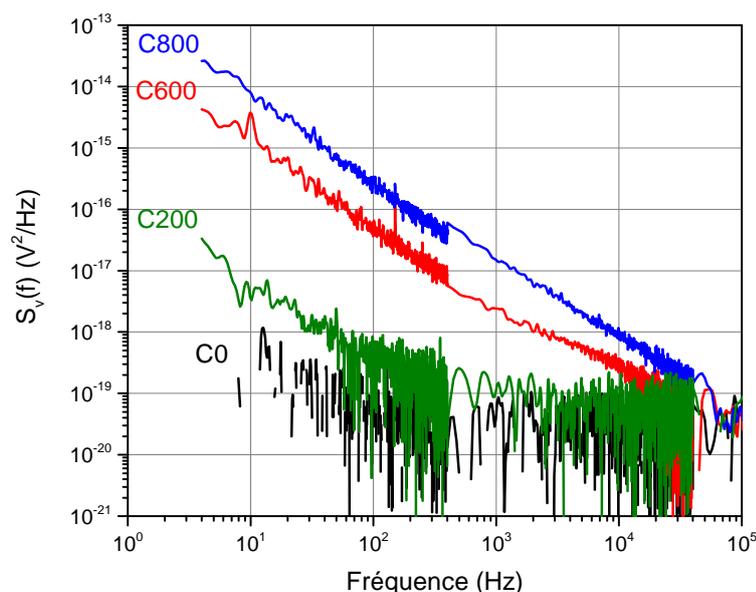


FIGURE 5.26 – DSP en tension de P15 après 1 cycle (C0), 200 cycles (C200), 600 cycles (C600) et 800 cycles (C800) à 2C.

TABLE 5.3 – Valeurs de la pente γ en fonction du nombre de cycles à 2C pour P15 et P32.

P15		P32	
Nombre de cycles à 2C	γ	Nombre de cycles à 2C	γ
200	1.2	270	1.18
600	1.4	400	1.5
800	1.5	600	1.5

processus de la décharge de la pile cyclée. La courbe ECN de la figure 5.25a dans les cycles entre 600-800 ont montré un tel comportement. L'amplitude du niveau de bruit excédentaire est modifiée d'une manière aléatoire à cause de cette superposition. Ces points peuvent également être attribués aux effets de corrosion du collecteur de courant comme le travail [12] nous montre. Le phénomène d'exfoliation consiste aux processus d'expansion-contraction des particules de graphite pendant la lithiation-délithiation dans la batterie Li-ion [13].

5.8 Vieillessement post-mortem

Afin d'étudier l'effet d'un vieillissement post-mortem sur le niveau de bruit, nous avons court-circuité quatre piles boutons Li-ion à des durées différentes. La mise en court-circuit des piles consiste à relier l'anode et la cathode via un fil. Les piles P28, P26, P20 et P36 ont été court-circuitées respectivement 6h, 12h, 24h et 9 jours. Nous avons comparé le niveau de bruit de chaque pile avant et après la mise en court-circuit. Avant la mise en court-circuit, chaque pile fraîche est cyclé avec 1 cycle à C/20 pour retirer la capacité résiduelle à l'intérieur de la pile. Pour les mesures de bruit, les piles sont connectées directement à l'entrée des amplificateurs (cf. paragraphe 5.2.3).

5.8.1 Pile P28 court-circuitée 6h

La figure 5.27 montre le spectre de bruit de P28 fraîche (après 1 cycle de décharge/charge à C/20), les spectres de bruit après 6h de mise en court-circuit et à différents instants, c'est à dire 0 min, 15 min et 30 min après avoir supprimé le court-circuit. On observe la présence d'un bruit excédentaire aux basses fréquences en $1/f^\gamma$ avec $\gamma = -3$ et dont le niveau diminue avec l'instant de mesure. Après 30 min et plus, le niveau de bruit atteint le niveau de bruit de la pile fraîche.

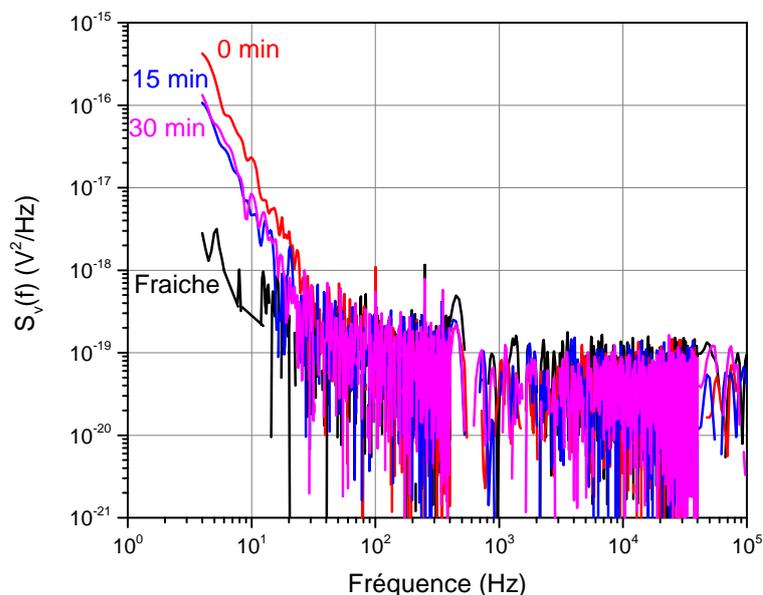


FIGURE 5.27 – DSP en tension de P28 fraîche et après 6h de mise en court-circuit.

Dans cette expérience, nous avons observé le même phénomène expliqué dans la section 5.3 qui explique le temps de relaxation ou le temps de stabilisation dans chaque pile après une charge ou une décharge. Notons aussi qu'après la mise en court-circuit de 6h, la tension V_{OC} atteint encore quelques dizaines de mV .

5.8.2 Piles P26 et P20 court-circuitées respectivement 12h et 24h

La figure 5.28a présente la DSP de P26 fraîche et le spectre de bruit après 12h de CC. Les deux spectres sont superposés sans bruit $1/f$ supplémentaire. La figure 5.28b montre aussi l'absence de bruit excédentaire en $1/f$ de la P20 fraîche et après 24h de CC. Les niveaux atteints sont proches de la valeur plancher du banc de mesure de bruit. L'augmentation de la durée de CC cause la dégradation des éléments de la pile en particulier des dégradations au niveau des électrodes. D'après nos mesures, après une mise en court-circuit de 12h et plus, la tension V_{OC} n'est plus que de quelques mV . Une pile peut dans ce cas être représentée seulement par un schéma équivalent constitué d'une impédance $Z(f)$. En l'absence de tension V_{OC} , on doit mesurer que du bruit thermique en lien avec la relation de Nyquist l'impédance $S_v(f) = 4k_B T Re(Z(f))$. Malheureusement la faible valeur de l'impédance de la pile dans notre gamme de mesure du bruit (4 Hz à 4 MHz) ne permet pas d'observer le bruit thermique avec notre banc de mesure qui rappelons-le est limité à un bruit thermique correspondant au minimum à une résistance équivalente de bruit de 2Ω .

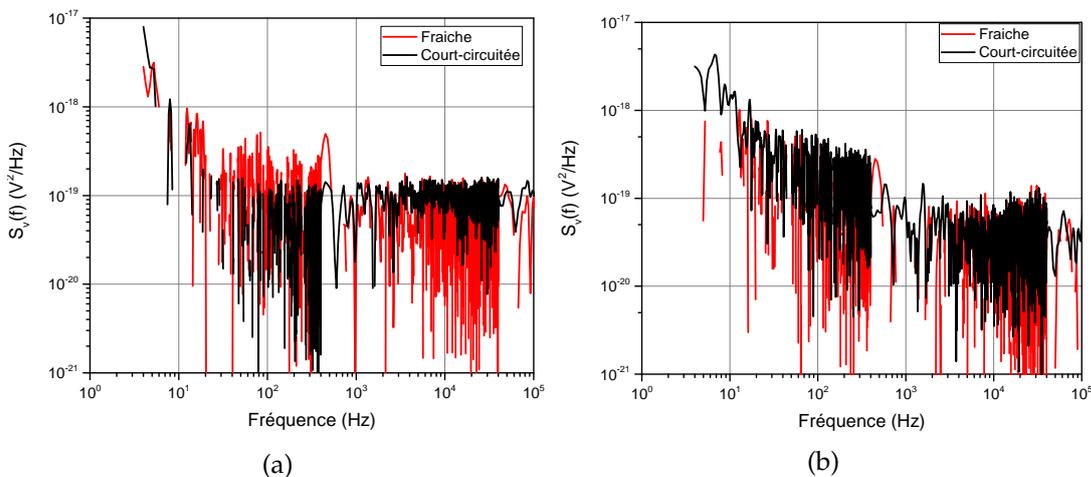


FIGURE 5.28 – a) DSP en tension de P26 fraîche et après 12h de CC, b) DSP en tension de P20 fraîche et après 24h de C.C.

5.8.3 Pile P36 court-circuitée 9 jours

Lorsque la pile P36 est mise en court-circuit pendant 9 jours, la tension V_{OC} n'est de que quelques μV et aucun bruit supplémentaire n'a été observé. Le spectre de bruit de la pile P36 fraîche se confond avec la mesure des amplificateurs en court-circuits car l'impédance de la pile reste toujours inférieure à 2Ω . Le spectre de bruit après la mise en court-circuit suit le bruit thermique de la pile en lien avec son impédance $Z(f)$ mesuré juste après avoir enlevé le CC. Nous avons reporté à la figure 5.29, les spectres de bruit théorique calculés à partir de la relation de Nyquist et la mesure de l'impédance de la pile fraîche et après le C.C. de 9 jours.

Nous avons remarqué que la mise en C.C. d'une pile permet de réduire sa tension V_{OC} . La mise en CC de P36 durant 9 jours conduit à une tension V_{OC} de quelques μV . Nous pouvons donc considérer que la pile n'est donc plus équivalente qu'à son impédance $Z(f)$. Nous avons donc eu l'idée d'ajouter le dispositif de polarisation selon le montage présenté au paragraphe 5.2.2 et de mesurer le bruit de la pile en fonction du courant continu I injecté.

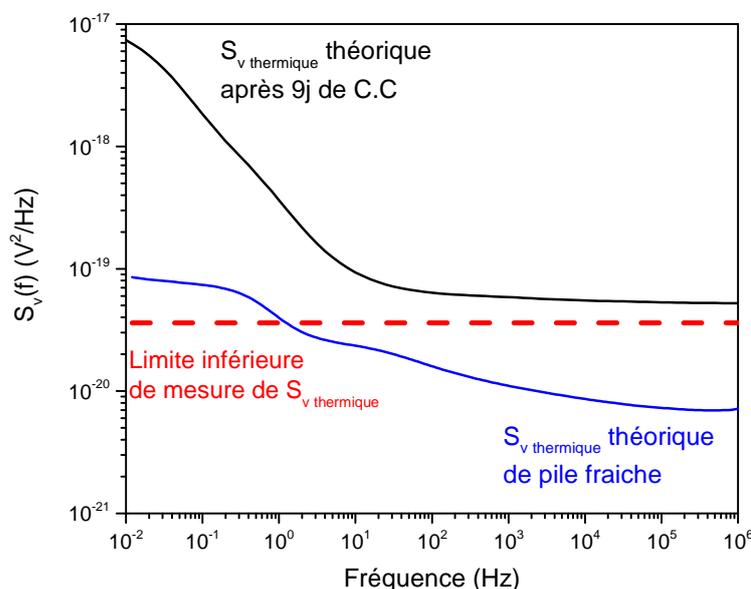


FIGURE 5.29 – Évolution du niveau de bruit $S_{vthermique}$ théorique de P36 après 9 jours de CC.

Les figures 5.30a et 5.30b montrent les spectres de bruit mesurés pour la pile P36 après 9 jours de CC pour différents courants continus. Pour atteindre ces différents courants, nous avons placé dans le dispositif de polarisation une résistance $R_{pol} = 10 \text{ k}\Omega$ puis $R_{pol} = 1 \text{ k}\Omega$ respectivement. Pour ces courants, nous avons vérifié la reproductibilité des mesures en effectuant deux

fois chaque mesure à différents instants. Cela prouve que ces mesures sont effectuées dans des conditions stationnaires et que la pile ne se charge pas au cours des mesures. Les spectres de bruit présentent un bruit excédentaire aux basses fréquences en $1/f^\gamma$ qui augmente avec le courant continu avec γ proche de (-2).

Pour des courants plus élevés, les mesures n'étaient pas stables, car la

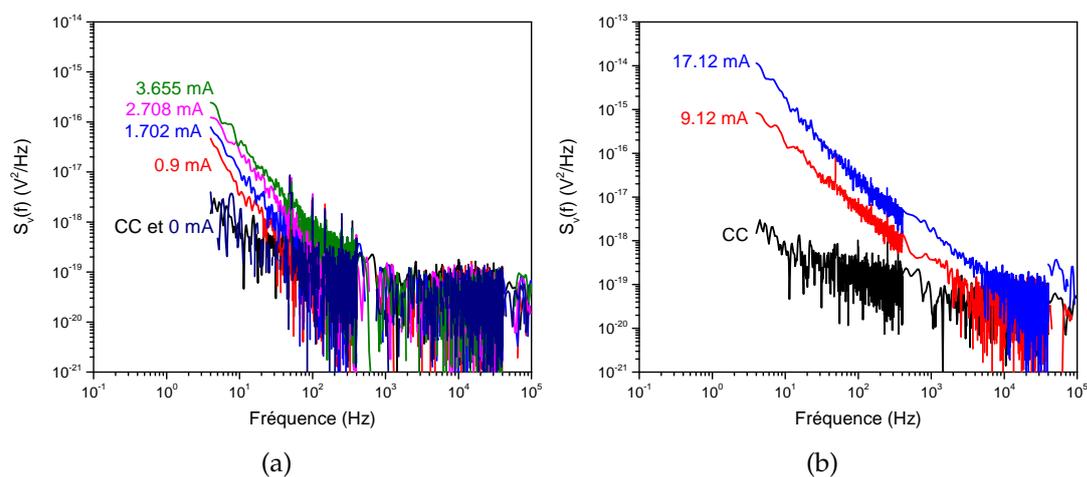


FIGURE 5.30 – Évolution du niveau de bruit de P36 après 9 jours de CC en fonction de la fréquence à différents courants
a) $R_{pol} = 10\text{ k}\Omega$, b) $R_{pol} = 1\text{ k}\Omega$.

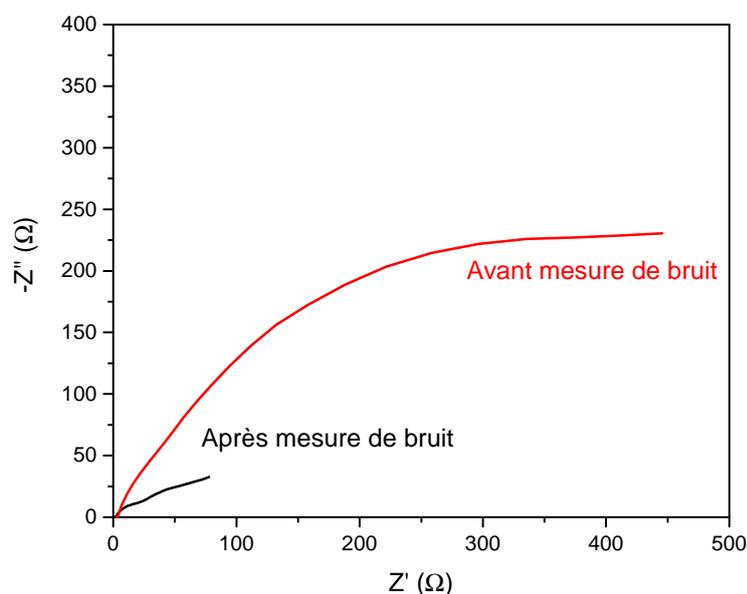


FIGURE 5.31 – Diagramme de Nyquist de P36 après 9 jours de CC avant et après les mesures de bruit à des courants supérieurs à 36 mA.

pile avait tendance à se charger. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons

mesuré l'impédance de la pile juste après ces mesures de bruit à des courants supérieurs à 36 mA que nous avons comparé avec l'impédance mesurée avant les premières mesures de bruit. La figure 5.31 présente le diagramme de Nyquist de la pile P36 avant et après les mesures de bruit. L'impédance de la pile a diminué après les mesures de bruit à courant élevé car celle-ci s'est chargée comme montré dans le chapitre 3.

5.9 Synthèse sur les mesures de bruit électrochimique

A partir de nos différents essais, nous pouvons en tirer quelques corrélations ou similitudes entre la méthode de mesure par spectroscopie d'impédance (EIS) et la méthode de mesure de bruit électrochimique (ECN), mais aussi les premières conclusions sur ce travail préliminaire cherchant à montrer la pertinence de la mesure du bruit électrochimique pour la caractérisation de piles boutons commerciales Li-ion.

Une première corrélation entre les deux méthodes concerne la détection de l'existence d'un temps d'évolution (T_e) ou temps de relaxation (T_R) nécessaire pour que la pile retourne à un état stable. Nous avons observé, dans le chapitre 3, une évolution du diagramme de Nyquist avec l'instant de mesure. Dans ce chapitre 5, la mesure de bruit nous a permis de montrer la présence d'un bruit excédentaire en $1/f^\gamma$ lorsqu'il est mesurable et à condition d'effectuer la mesure juste après un ou des cycles de charge ou de décharge. Ce niveau de bruit excédentaire diminue avec l'instant de mesure. Après un temps plus ou moins long qui peut être fonction du C-rate, du nombre de cycle et du SoC en charge ou en décharge, ce niveau de bruit disparaît pour atteindre le plancher de notre banc de mesure. La durée de ces temps de relaxation bien que différents dans nos deux méthodes de mesures peut être relié au temps qu'il faut aux ions Li^+ pour s'équilibrer et ainsi que la pile revienne dans un état stable. Le temps de relaxation dépend de l'épaisseur de la couche d'insertion des ions Li^+ .

Une deuxième corrélation est l'augmentation de l'impédance de la pile lors de la décharge. D'après les diagrammes de Nyquist obtenus au chapitre 3, l'impédance de la pile lors de la décharge augmente grâce à l'extraction des ions Li^+ du graphite et leurs déplacements vers la cathode. Le lithium

revient vers la cathode qui est de type semi-conducteur ce qui provoque un écart de conductivité entre la charge et la décharge et surtout dans la partie basse fréquence qui représente la cathode. Dans ce chapitre 5, nous avons observé la présence d'un bruit excédentaire en $1/f^\gamma$ dont le niveau augmente lors de la décharge en lien avec la structure de lithium.

Lorsqu'on cycle de nombreuses fois une pile Li-ion avec un C-rate faible (C/2 pour notre essai) et en charge, aucun bruit excédentaire n'a été détecté.

Les essais de vieillissement calendaire (jusqu'à 635 jours pour notre essai) n'ont pas permis de montrer que la mesure de bruit peut-être un outil de caractérisation de ce type de vieillissement car aucun bruit excédentaire n'a été détecté. Le cycle de décharge/charge à C/20 que nous avons fait avant chaque mesure de bruit est peut-être la raison pour laquelle nous n'avons pas mesuré de bruit excédentaire.

Pour des C-rate élevés (3C pour notre essai) et en charge, une très grande quantité d'ions Li^+ arrivent vers l'anode. Tous les ions Li^+ ne trouvent pas leur place dans les feuillets de graphite, très difficilement ou très lentement ce qui conduit à des fluctuations aux abords de l'anode et par conséquent à la présence d'un bruit excédentaire élevé aux basses fréquences.

Pour des C-rate élevés (2C pour notre essai) et en fonction du nombre de cycles en charge (jusqu'à 800 cycles) et pour un SoC 100%, la capacité Q des piles boutons Li-ion décroît rapidement en lien avec la perte des ions Li^+ . Dans le même temps, les ions Li^+ encore présents n'arrivent plus à s'insérer dans la cathode, c'est à dire dans la structure cristalline de la cathode créant ainsi un niveau de bruit excédentaire en lien avec ces ions Li^+ jusqu'à une valeur maximale plancher.

Il est aussi intéressant de signaler que la valeur de la pente γ du bruit excédentaire mesurée aux basses fréquences semble être un marqueur du vieillissement de la pile Li-ion. En effet, à partir de nos différents essais, l'augmentation de la pente γ est en lien avec le niveau de vieillissement de la pile.

Les essais de mesures de bruit sur des piles post-mortem, c'est à dire lorsqu'on les court-circuite pendant différentes durées pourraient apporter des informations sur les matériaux les constituants en particulier en révélant le bruit excédentaire par injection d'un courant continu dans la pile en utilisant un circuit de polarisation.

Bibliographie

- [1] Gérard LEROY. « Etude et réalisation d'un banc de mesure de bruit basse fréquence de 10 Hz à 1 MHz : application à la caractérisation électrique de matériaux en couches minces ». In : Littoral. 2002.
- [2] Leroy GERARD, Gest JOEL et Tabourier PIERRE. « Noise measurements for material dielectric characterization : Application to a liquid crystal ». In : *Fluctuation and Noise Letters* 1.03 (2001), p. L125-L130.
- [3] Aldert Van der ZIEL. « Noise. Sources, characterization, measurement ». In : *Prentice-Hall Information and System Sciences Series* (1970).
- [4] M SAMPIETRO, L FASOLI et G FERRARI. « Spectrum analyzer with noise reduction by cross-correlation technique on two channels ». In : *Review of scientific instruments* 70.5 (1999), p. 2520-2525.
- [5] Friits N HOOGE. « $1/f$ noise is no surface effect ». In : *Physics letters A* 29.3 (1969), p. 139-140.
- [6] Harry NYQUIST. « Thermal agitation of electric charge in conductors ». In : *Physical review* 32.1 (1928), p. 110.
- [7] EA ASTAFEV et Yu A DOBROVOLSKY. « Relaxation electrochemical noise of Li/SOCl₂ and Li/MnO₂ primary batteries ». In : *Journal of Solid State Electrochemistry* 23.12 (2019), p. 3319-3328.
- [8] S MARTEMIANOV et al. « New methodology of electrochemical noise analysis and applications for commercial Li-ion batteries ». In : *Journal of Solid State Electrochemistry* 19.9 (2015), p. 2803-2810.
- [9] E.A. ASTAFEV. « The measurement of electrochemical noise of a Li-ion battery during charge-discharge cycling ». In : *Measurement* 154 (2020), p. 107492.
- [10] Irmgard BUCHBERGER et al. « Aging analysis of graphite/LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ cells using XRD, PGAA, and AC impedance ». In : *Journal of The Electrochemical Society* 162.14 (2015), A2737.
- [11] Matteo GALEOTTI et al. « Performance analysis and SOH (state of health) evaluation of lithium polymer batteries through electrochemical impedance spectroscopy ». In : *Energy* 89 (2015), p. 678-686.

-
- [12] Janusz SMULKO, Kazimierz DAROWICKI et Artur ZIELIŃSKI. « Detection of random transients caused by pitting corrosion ». In : *Electrochimica acta* 47.8 (2002), p. 1297-1303.
- [13] IA Jiménez GORDON et al. « Electrochemical Impedance Spectroscopy response study of a commercial graphite-based negative electrode for Li-ion batteries as function of the cell state of charge and ageing ». In : *Electrochimica Acta* 223 (2017), p. 63-73.

Conclusion générale

Ce travail de thèse a eu pour objet l'étude sur la technologie des batteries Li-ion, notamment l'étude de leurs modes de fonctionnement, leurs mécanismes du vieillissement et les méthodes développées pour caractériser et identifier leurs vieillissement. Pour cela nous effectuons des mesures de l'impédance complexe et du bruit électrochimique à large bande de fréquence, du mHz au MHz, ainsi que des mesures de capacité et de tension aux bornes de la pile. Ces mesures nous permettent de caractériser le vieillissement des matériaux de la pile : à la fois ceux des 2 électrodes et de l'électrolyte. Cette étude a été menée avec un objectif finalisé, de ce fait les deux méthodes utilisées ont permis un éventuel complémentarité dans la caractérisation du vieillissement des batteries Li-ion.

Ce mémoire de thèse est constitué de 5 chapitres.

Le chapitre 1 a porté sur l'état de l'art sur les batteries Li-ion, leurs mécanismes de vieillissement et les méthodes de caractérisations électriques. Nous avons présenté les différents éléments constituant une pile Li-ion, les différents matériaux utilisés et les différentes grandeurs électriques. Ensuite, nous avons expliqué les conditions sur chaque élément constituant la pile afin d'assurer la sécurité et son bon fonctionnement. Les méthodes de caractérisations électriques sont ensuite décrites. Nous présentons aussi les caractéristiques des piles boutons commerciales qui ont fait l'objet de ce travail.

Le chapitre 2 est consacré à la modélisation des diagrammes de Nyquist constitués de circuits synthétiques électriques à l'aide du logiciel commercial Zview et du logiciel libre DRTools sous Matlab. Ce chapitre introduit les outils de modélisation utilisés dans le chapitre 3 et 4. Pour cela, nous avons présenté plusieurs cas de circuits synthétiques : $R//CPE$, $2 R//CPE$ et $3 R//CPE$ sans et avec des erreurs de mesure qui suivent la loi de Gauss centrée réduite avec des valeurs aléatoires indépendantes η' et η'' . Pour les circuits synthétiques sans erreur de mesure, les incertitudes sur R , Q , α et τ_C

étaient quasi-nulles dans les 2 logiciels. L'ajustement pour les circuits synthétiques avec erreurs de mesure montrent des valeurs d'incertitudes sur la détermination des paramètres R , Q , α et τ_C . Les valeurs d'incertitudes obtenues dans les 2 logiciels, la détermination de la valeur de R est plus favorable avec DRTtools mais pour Q et α c'est meilleur avec ZView. Par contre, les valeurs d'incertitudes pour τ_C étaient quasiment les mêmes avec les 2 logiciels d'où l'intérêt d'utiliser ces 2 logiciels à la fois pour effectuer les déconvolutions fréquentielles et temporelles. Enfin, nous avons montré l'intérêt de prétraiter la partie très haute fréquence et la partie très basse fréquence et de lisser le diagramme de Nyquist pour avoir une détermination pour les valeurs R , Q , α et τ_C proches de leurs valeurs réelles pour les appliquer sur nos piles commerciales et pour introduire les chapitres 3 et 4.

Les mesures d'impédance électrochimique sur les piles boutons Li-ion ont été présentées dans le chapitre 3. Nous avons exploité les mesures de la résistance de polarisation, R_p de P33 en fonction du SoC en charge et en décharge. Nous avons constaté une évolution de la résistance basse fréquence, R_{BF} en fonction du temps T_e , que nous avons attribué à la pénétration des ions Li^+ dans la cathode. Cette évolution indique l'importance de la durée de stabilité après chaque charge et après chaque décharge. A partir de mesures en température sur la P17, nous avons déduit la valeur de l'énergie d'activation de la résistance de polarisation proche de celle de la littérature, soit $0.58 eV$ puis nous avons utilisé les outils de modélisation pour ajuster les diagrammes de Nyquist dans le domaine fréquentiel et dans le domaine temporel. Ensuite, nous avons effectué des mesures à différents C-rate sur P34 et tracé l'évolution de la conductivité électrique de la cathode lors du cyclage. Concernant les mesures de la capacité différentielle dQ/dV et la tension différentielle dV/dQ , les amplitudes du pic diminuent et les valeurs de tensions se déplacent vers les valeurs élevées en charge et les valeurs faibles en décharge avec l'augmentation du C-rate. L'exploitation est difficile puisqu'il faudrait disposer de piles boutons à 3 électrodes (anode, cathode et électrode de référence). D'après ces mesures et ces résultats, nous avons constaté que la pile n'a pas vieilli parce que sa résistance de polarisation R_p n'a pas augmenté.

Dans le chapitre 4, nous avons présenté les résultats du vieillissement par cyclage et calendrier sur nos piles commerciales. Concernant le vieillissement par cyclage, nous avons montré l'augmentation de 160% de la résistance de polarisation R_p et la diminution de 24% de la capacité en charge

après 200 cycles à $C/2$. Cela indique la diminution de la matière active dans les électrodes et à la quantité de lithium disponible dans l'électrolyte. Par la suite, les mesures de la capacité différentielle dQ/dV ont révélé la diminution de l'amplitude des pics ainsi que leurs déplacements vers les valeurs de tensions élevées et les mesures de la tension différentielle dV/dQ ont montré l'augmentation de l'amplitude des minimas et leurs déplacements vers des valeurs de capacité légèrement plus faibles. D'après l'ajustement des diagrammes de Nyquist pour différents nombres de cycles dans les domaines fréquentiels et temporels, la résistance basse fréquence R_{BF} et le pic τ_{BF} ont augmenté. Cela indique une diminution du nombre de lithium cyclable disponible au niveau de l'interface entre la cathode/électrolyte. En se basant sur les résultats obtenus, nous avons calculé le pourcentage de la perte de lithium cyclable (LLI), de la perte de matériaux actifs (LAM), des pertes électriques et des pertes de la capacité. Ceux-ci ont augmenté après 200 cycles de décharge/charge à $C/2$.

Pour le vieillissement calendaire, nous avons utilisé deux piles P24 et P29 (pile référence). Les résultats des mesures ont montré une augmentation de la résistance de polarisation, R_p après 21 mois d'environ. Ces valeurs ont diminué après un cycle à $C/20$ ce qui indique que les pertes électriques étaient réversibles et une autre partie était irréversible. En modélisant les diagrammes de Nyquist, la résistance R_{BF} a augmenté avec le nombre de jours et diminué après un cycle lent à $C/20$ ce qui indique qu'il y a eu des pertes de lithium cyclable dans la cathode mais ces pertes étaient réversibles. Concernant les mesures de la capacité et la capacité différentielle dQ/dV , les deux piles ont montré une auto-décharge avec le vieillissement calendaire mais elles ont récupéré les mêmes valeurs de la capacité après un cycle lent ce qui valide que l'hypothèse de la perte de lithium cyclable est réversible. Par contre il y a également des pertes de matières actives irréversibles dans la cathode mais qui sont en faible quantité. D'après les résultats de l'OCV, le vieillissement calendaire n'avait pas affecté des deux piles.

Dans le chapitre 5, nous avons montré que pour caractériser le bruit électrochimique, il faut connecter directement la pile sous test à l'entrée des amplificateurs faible bruit montés en intercorrélation. De manière générale, la DSP en tension d'une pile est constitué d'un bruit excédentaire en $1/f^\gamma$ suivi du bruit thermique en lien avec la partie réelle de son impédance. Lorsque ce niveau de bruit excédentaire est présent ou observable, celui-ci diminue avec l'instant de mesure pour atteindre le niveau du bruit thermique ou le seuil

minimum de détection de notre banc de mesure l'impédance équivalent à 2Ω . Nos études ont permis de montrer que la pente du niveau de bruit excédentaire a tendance à augmenter pour passer d'un peu plus de 1 jusqu'à 3 environ soit lorsque le SoC diminue, soit lorsque le C-rate atteint la valeur 1C en décharge ou soit lorsque le nombre de cyclage est important. La présence d'un bruit excédentaire associée à la valeur de γ semble donc être un indicateur de l'état de santé et du vieillissement d'une pile.

Ce travail de thèse est un travail préliminaire qui ouvre de nombreuses perspectives de recherche sur l'étude des piles et leur vieillissement. Une poursuite possible de ce travail consiste à réaliser 2 études de vieillissement sur 2 piles Li-ion par cyclage C/2 pendant 200 cycles en effectuant des mesures d'impédance, de capacité et de tension à vide tous les 10 cycles après chaque dizaine de charges et de décharges :

- i) sans temps de pause entre chaque charge et décharge,
- ii) avec un temps de pause de 2h entre chaque charge et décharge.

Un verrou technologique à surmonter est de prévoir la durée de vie d'une pile. Pour surmonter ce verrou, on propose d'étudier le vieillissement quasi-quotidien de plusieurs piles simultanément en les soumettant à différentes contraintes pour accélérer leurs vieillissements. Une méthode consiste à chauffer des piles à des températures élevées par exemple 45, 50, 55, 60 °C, jusqu'à qu'elles soient usées pour prévoir leur durée de vie à l'ambiante. Un suivi tous les 2 mois et ceci pendant 3 ans sur des piles maintenues à la température ambiante avec au départ des piles avec des niveaux de charges électriques différents des piles tels que 100, 80, 60, 40, 20 % pour étudier le vieillissement calendaire en l'absence de contrainte.

L'impédance des piles étant généralement inférieure à l'ohm, il peut être intéressant de réduire le seuil minimal de notre banc de mesure de bruit dans le but d'atteindre le bruit thermique. Il semble aussi intéressant d'envisager des mesures de bruit à des fréquences plus basses afin de couvrir la gamme de fréquence de la mesure par spectroscopie d'impédance et de rechercher d'éventuelles corrélations.

Annexe B

Efficacité coulombienne

L'efficacité coulombienne (CE) mentionnée au chapitre 1, partie 1.1.4F) a été largement utilisée dans la recherche sur les batteries comme indicateur quantitatif de la réversibilité des batteries. Elle décrit l'efficacité de la charge par laquelle les électrons sont transférés dans les batteries. L'efficacité coulombienne a été définie dans le chapitre 1.

Les batteries Li-ion ont l'un des taux d'efficacité coulombienne les plus éle-

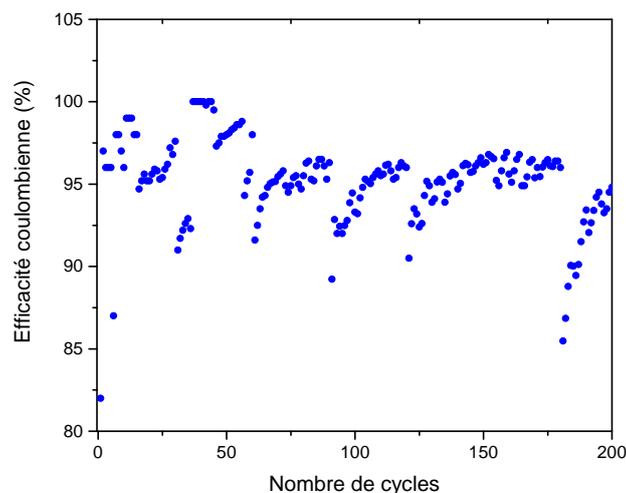


FIGURE B.1 – Efficacité coulombienne de la pile P18 après 200 cycles à C/2

vés parmi les batteries rechargeables. Elle présente une valeur typiquement supérieure à 99 %. Toutefois, cela n'est possible que lorsque la batterie est chargée à un courant moyen et à température ambiante. Une charge ultra-rapide réduit l'efficacité coulombienne en raison des pertes de lithium cyclable et à la chaleur, tout comme une charge très lente au cours de laquelle l'auto-décharge se produit dans les batteries.

Durant les cycles de vieillissement sur la pile P18, nous avons calculé de l'efficacité coulombienne en pourcent pour les 200 premiers cycles à C/2. La figure B.1 montre la diminution de ce pourcentage de 99% au cycle 50 jusqu'à 95% au cycle 200. Cet effet peut être interprété dans le paragraphe 1.3.1 par une diminution du nombre de lithium cyclable.

Annexe C

Détermination du temps de relaxation τ_c d'un circuit R//CPE¹

Point de départ : Résistance R avec un C.P.E.= constant phase element (élément à phase constante indépendante de la fréquence) présenté dans la figure C.1.

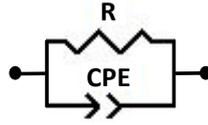


FIGURE C.1 – Présentation d'un circuit R//CPE

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} = \frac{1}{Q\omega^\alpha} \times \frac{1}{\left(\cos \frac{\alpha\pi}{2} + j \sin \frac{\alpha\pi}{2}\right)} \text{ avec } -1 \leq \alpha \leq +1 \text{ et } Q > 0 \quad (\text{C.1})$$

α et Q sont des constantes indépendantes de la fréquence mais peuvent dépendre de la température.

A) Impédance complexe Z^*

$$Z^* = \frac{1}{\frac{1}{R} + Q(j\omega)^\alpha} = \frac{R}{1 + RQ\omega^\alpha \cos \frac{\alpha\pi}{2} + jRQ\omega^\alpha \sin \frac{\alpha\pi}{2}} \quad (\text{C.2})$$

$$Z^* = \frac{R \left(1 + RQ\omega^\alpha \cos \frac{\alpha\pi}{2}\right) - jR \left(RQ\omega^\alpha \sin \frac{\alpha\pi}{2}\right)}{1 + R^2Q^2\omega^{2\alpha} + 2RQ\omega^\alpha \cos \frac{\alpha\pi}{2}} = Z' + jZ'' \quad (\text{C.3})$$

$$\begin{cases} Z' = \frac{R(1 + RQ\omega^\alpha \cos \frac{\alpha\pi}{2})}{1 + R^2Q^2\omega^{2\alpha} + 2RQ\omega^\alpha \cos \frac{\alpha\pi}{2}} \\ Z'' = \frac{-R^2Q\omega^\alpha \sin \frac{\alpha\pi}{2}}{1 + R^2Q^2\omega^{2\alpha} + 2RQ\omega^\alpha \cos \frac{\alpha\pi}{2}} \end{cases} \quad (\text{C.4})$$

1. Communication privée de Jean-Claude CARRU

avec

$$\theta = \text{Arctg} \frac{Z''}{Z'} = \text{Arctg} \left[\frac{-RQ\omega^\alpha \sin \frac{\alpha\pi}{2}}{1 + RQ\omega^\alpha \cos \frac{\alpha\pi}{2}} \right] \quad (\text{C.5})$$

B) Fréquence caractéristique $F_c = \frac{1}{2\pi\tau_c}$

Z'' présente un maximum en fonction de la fréquence donc il suffit d'annuler le numérateur de cette dérivée $\frac{dZ''}{d\omega}=0$ (c.f figure C.2).

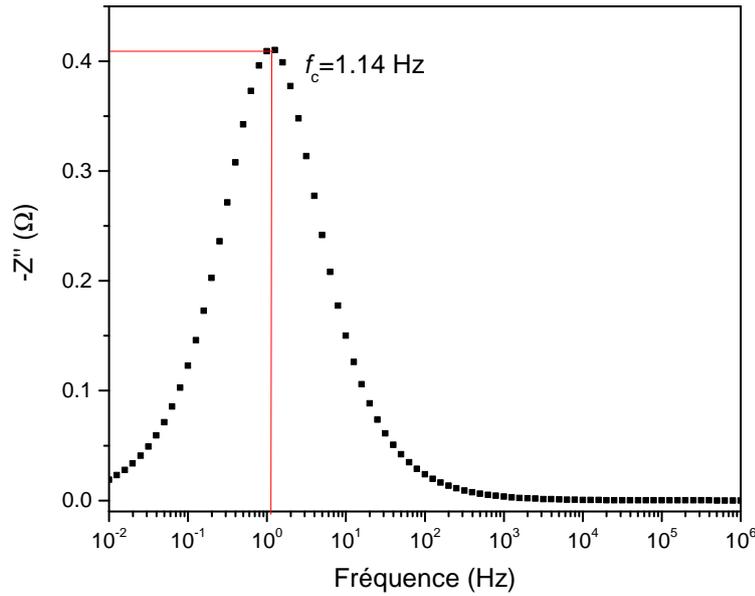


FIGURE C.2 – $-Z''$ en fonction de la fréquence d'un circuit R//CPE (paragraphe 2.2.1)

$$\begin{aligned} 0 &= -\alpha R^2 Q \omega^{\alpha-1} \sin \frac{\alpha\pi}{2} + \alpha R^4 Q^3 \omega^{3\alpha-1} \sin \frac{\alpha\pi}{2} \\ 0 &= \alpha R^2 Q \omega_c^{\alpha-1} \sin \frac{\alpha\pi}{2} \left(-1 + R^2 Q^2 \omega_c^{2\alpha} \right) \end{aligned} \quad (\text{C.6})$$

or

$$\begin{aligned} (-1 + R^2 Q^2 \omega_c^{2\alpha}) &= 0 \\ \Rightarrow \omega_c^{2\alpha} &= \frac{1}{R^2 Q^2} \Rightarrow \omega_c = \frac{1}{(RQ)^{\frac{1}{\alpha}}} = \frac{1}{\tau_c} \end{aligned} \quad (\text{C.7})$$

Annexe D

Production scientifique

Les travaux de cette thèse sont valorisés dans 2 publications, 3 communications orales internationales et 1 communication orale nationale.

Publications

1. **H. Yassine**, G. Leroy, M. Mascot, J.-C. Carru "Study of the aging of Lithium-ion coin cells by impedance, capacity and noise measurements," In Proceedings of the Sixth International Symposium on Dielectric Materials and Applications (ISyDMA'6) 2022 Sep 26 (pp. 195-203) Cham : Springer International Publishing.
2. J. Luo, X. Liang, Y. Zhang, C. Liang, **H. Yassine** , G. Leroy, J.-C. Carru, M. Mascot "Application of the Kramers–Kronig relationships in the electrochemical impedance models fit," J. Solid State Electrochem., vol. 25 (2021), pp. 2225–2233. [http://doi : 10.1007/s10008-021-04975-1](http://doi:10.1007/s10008-021-04975-1).

Communications

1. **H. Yassine**, G. Leroy, M. Mascot, J.-C. Carru, "Etude du vieillissement de piles Lithium-ion par spectroscopie d'impédance et de bruit électronique à larges gammes de fréquences", conférence internationale MATÉRIAUX 2022, 24-28 Octobre 2022, Lille (France)(oral presentation).
2. **H. Yassine**, "Study of the aging of lithium-ion coin cells by measuring the electrochemical impedance, the capacity and the low frequency noise", Pôle MTE - Journée des doctorants, 12 Juillet 2022, Dunkerque

(France) (Prix du meilleur Poster).

3. **H. Yassine**, G. Leroy, M. Mascot, J.-C. Carru, "Study of the aging of Lithium-ion coin cells with impedance and noise measurements", The Sixth International symposium on Dielectric Materials and Applications Conference 15-17 December 2021, Calais (France) (oral presentation).

4. **H. Yassine**, G. Leroy, M. Mascot, J.-C. Carru, "Study of the aging of Lithium-ion coin cells with impedance and noise measurements", European Advanced Materials Conference 23-26 August 2021, Stockholm (Sweden) (oral presentation).