



HAL
open science

Étude des mécanismes et modélisation du vieillissement des batteries lithium-ion dans le cadre d'un usage automobile

Quentin Badey

► **To cite this version:**

Quentin Badey. Étude des mécanismes et modélisation du vieillissement des batteries lithium-ion dans le cadre d'un usage automobile. Autre. Université Paris Sud - Paris XI, 2012. Français. NNT : 2012PA112052 . tel-00693344

HAL Id: tel-00693344

<https://theses.hal.science/tel-00693344>

Submitted on 2 May 2012

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.

UNIVERSITÉ PARIS SUD
École Doctorale : Chimie de Paris-Sud

THÈSE DE DOCTORAT
Spécialité : Électrochimie

Présentée par

Quentin Badey

Thèse dirigée par

Sylvain Franger

Étude des mécanismes et modélisation du vieillessement des batteries lithium-ion dans le cadre d'un usage automobile

Thèse soutenue publiquement le 22 Mars 2012, devant le jury composé de :

Pr. Claude Marchand (LGEP Supélec), Président

Pr. Olivier Hubert (LMT Cachan), Rapporteur

Dr. Renaud Bouchet (MADIREL Marseille), Rapporteur

Dr. Dominique Guyomard (IMN - CNRS Nantes), Examineur

Dr. Yvan Reynier (CEA Grenoble), Co-encadrant

Dr. Sylvain Franger (UPSUD Orsay), Directeur de thèse

Guillaume Cherouvrier (PSA), Co-encadrant

On ne peut pas vivre mal, c'est une contradiction.

Eugène Ionesco (1909-1994)

REMERCIEMENTS

Les travaux présentés dans ce mémoire de thèse ont été réalisés au DRT/LITEN/DEHT/LMB (Laboratoire des Matériaux pour Batteries) du CEA Grenoble et à l'ICMMO/LPCES (Laboratoire de Physico-Chimie de l'État Solide) de l'Université Paris Sud. Je veux donc tout d'abord remercier Sébastien Patoux, directeur du LMB, ainsi que Jean-Pierre Mahy directeur de l'ICMMO. Je remercie également PSA Peugeot Citroën d'avoir financé mon doctorant, et de m'avoir donné les moyens humains et techniques d'effectuer un important travail de recherche. Merci à la DRD/DRIA/TASE/SEPT de m'avoir accueilli.

Je remercie Olivier Hubert et Renaud Bouchet pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse. Merci également aux autres membres du Jury qui ont accepté de juger ce travail : Claude Marchand et Dominique Guyomard. Je vous remercie par avance des commentaires et des remarques que vous apporterez et qui me permettront de progresser et d'avoir un autre point de vue sur le travail réalisé.

Un grand merci à Guillaume Cherouvrier pour m'avoir donné ma chance et encadré au sein de PSA, merci pour tout. Un énorme merci à Yvan Reynier pour m'avoir corrigé, aidé tout au long de cette thèse avec patience et m'avoir partagé ses grandes connaissances des batteries lithium-ion. Un autre grand merci à mon directeur de thèse Sylvain Franger pour toute son aide, son expérience et ses gros nougats. Merci à ces personnes qui m'ont transmis la passion de la recherche et de l'électrochimie, qui m'ont soutenu dans mon travail pendant trois ans.

Merci à toutes les personnes que j'ai rencontré et qui m'ont aidé à travers cette expérience enrichissante. Merci aux techniciens, secrétaires et ingénieurs qui m'ont aidé avec mes manip ou ma paperasse. Un énorme merci à tous les gens sympas que j'ai croisé et qui resteront des amis pour moi : les Carole, Jérémie, Cyril, Florence, Michaël, Kim, Gilles & Nat', Daniel, Sophie, Olivier, Sébastien S. et tous ceux que j'oublie ! Merci à Côme et Paul pour la musique, les séances de grattage, le Y5, le pinball et tout le reste : on s'est bien marré.

Merci à mes camarades de PSA : Aurélie, Nicolas, Agnieszka, Eric (le portougaich), Anthony, Isabelle, Eric G., Louis, Dimitri, Mathieu, Monsieur Poil, Guillaume, Damien et Fred (le clermontois). Merci de m'avoir supporté. Merci à la persévérance dans son travail de ma stagiaire Ophélie Haegeman. Un grand merci à mes collègues de Paris Sud, en particulier Claudia, Romuald (sans rancune, je soutiens avant toi), Raphael, Jean-Marc, Christophe, les thésards, Sébastien, Loreynne et bien sûr Sylvain. Merci pour les pots, cafés et autres moments sympa.

Un grand et dernier merci à toute ma famille et mes amis qui m'entourent. Merci pour tous ces bons moments avec vous qui, je l'espère, seront encore nombreux. Un grand et dernier merci à Aurélia, merci pour tes conseils et ton soutien sans faille au fil de ces mois pas toujours faciles. Merci d'être là.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION **1**

CHAPITRE 1 : CONTEXTE ET PROBLÉMATIQUE **3**

I.	CONTEXTE INDUSTRIEL DE L'ÉTUDE : L'ÉLECTRIFICATION DES VÉHICULES	5
A.	LES PROBLÈMES DU TRANSPORT ROUTIER	5
1.	Des problèmes liés au pétrole	5
2.	Pression réglementaire et des clients	6
B.	L'ÉLECTRIFICATION DES CHAÎNES DE TRACTION	7
1.	Comment ça marche	7
2.	Les différents degrés d'électrification	8
3.	Les gains et points faibles	10
C.	RELATIONS INDUSTRIELLES AUTOUR DES VÉHICULES ÉLECTRIFIÉS	11
1.	Le système de stockage, maillon faible ?	11
2.	Les filières industrielles	13
3.	La stratégie et le contexte PSA	15
II.	LES BATTERIES LITHIUM-ION	15
A.	PRÉSENTATION ET FONCTIONNEMENT	15
1.	De la pile à l'accumulateur électrochimique	15
2.	Les batteries lithium-ion	16
3.	Les différents composants d'une batterie	18
3.1	L'électrolyte	18
3.2	Les électrodes positives	18
3.3	Les électrodes négatives	20
B.	LES GRANDEURS CARACTÉRISTIQUES D'UN ACCUMULATEUR ÉLECTROCHIMIQUE	22
1.	Les propriétés de l'élément	22
1.1	La capacité	22
1.2	L'énergie	23
1.3	La résistance	23
1.4	La tension à vide	24
2.	Les indicateurs utilisés	25
2.1	État de charge/ État d'énergie	25
2.2	État de santé	25
C.	INTÉGRATION DE BATTERIES DANS LES VÉHICULES	25
1.	Contraintes d'utilisation dans un véhicule	26
1.1	La sécurité	26
1.2	Des sollicitations complexes	26

2.	Les propriétés des packs batteries véhicules	27
2.1	Des cellules automobiles bien particulières	27
2.2	La chaîne de fabrication des packs batteries	29
2.3	Exemples et objectifs des packs batteries	29
III.	PROBLÉMATIQUE ET OBJECTIFS	31
<u>CHAPITRE 2 : ÉTAT DE L'ART SUR LA PRÉVISION DU VIEILLISSEMENT DES BATTERIES LI-ION</u>		33
I.	LES MÉCANISMES DE VIEILLISSEMENT DES ACCUMULATEURS LITHIUM-ION	35
A.	ÉVOLUTION DES COMPOSANTS ÉLECTROCHIMIQUEMENT NON ACTIFS	35
1.	Vieillissement de l'électrolyte	35
2.	Vieillissement des collecteurs de courant	35
3.	Vieillissement du séparateur de courant	36
B.	VIEILLISSEMENT DE L'ÉLECTRODE NÉGATIVE	36
1.	Modifications de l'interface carbone/électrolyte	36
2.	Changement du matériau actif	37
3.	Modification de l'électrode	37
C.	VIEILLISSEMENT DE L'ÉLECTRODE POSITIVE	38
1.	Les changements de structure du matériau actif	38
2.	Les réactions de dissolution/décomposition chimique	38
3.	Les modifications de surface	38
4.	Vieillissement des composés du type NCA	39
D.	BILAN DES PHÉNOMÈNES DE VIEILLISSEMENT	39
II.	LES DIFFÉRENTS MODÈLES DE PRÉVISION DU VIEILLISSEMENT	40
A.	LA MODÉLISATION DU VIEILLISSEMENT	40
1.	Estimer, prévoir le vieillissement	40
2.	La généralisation du modèle	41
3.	Besoins et objectifs	42
B.	MODÈLES BASÉS SUR LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES	43
1.	Les modèles électrochimiques	44
1.1	Définition	44
1.2	Modèles existants	44
1.3	Avantages et inconvénients de ces modèles	45
1.4	Vers un modèle universel ?	46
1.5	Conclusion sur les modèles électrochimiques	46
2.	Les modèles empiriques	47
2.1	Description et intérêt	47
2.2	Avantages et défauts de ces modèles	48
2.3	Une généralisation impossible	49
2.4	Conclusion sur les modèles empiriques	49
3.	Les modèles empiriques avec modèle circuit équivalent (MCE)	50
3.1	Modélisation du fonctionnement	50
3.2	Application au vieillissement	51
3.3	Intérêt de cette méthode	51

3.4	Une généralisation rapide	52
3.5	Conclusion sur les modèles MCE	53
C.	LES MODÈLES MATHÉMATIQUES	53
1.	Les Réseaux Neuronaux Artificiels (RNA)	54
1.1	Fonctionnements	54
1.2	Possibilités	55
1.3	Généralisation	56
1.4	Conclusion sur les modèles RNA	56
D.	LES MÉTHODES FATIGUES	57
1.	Méthode de Wöhler	57
1.1	Description	57
1.2	Fonctionnement de la méthode	59
1.3	Avantages / Inconvénients	60
1.4	Possibilités de généralisation	60
1.5	Conclusion sur cette méthode de Wöhler	61
2.	Les modèles à durée de vie pondérée	61
2.1	Description	62
2.2	Mise en place du modèle	62
2.3	Améliorations et points faibles	63
2.4	La généralisation de cette méthode	64
2.5	Conclusion sur cette méthode	64
E.	CONCLUSIONS SUR LES MODÈLES DE VIEILLISSEMENT	65
1.	Synthèse des méthodes de prévision du vieillissement	65
2.	Modèles envisagés	66

CHAPITRE 3 : MISE EN PLACE DU MODÈLE DE VIEILLISSEMENT **69**

I.	L'APPROCHE FATIGUE RETENUE	71
A.	LES PROPRIÉTÉS UTILISÉES	71
1.	Les paramètres du modèle	71
1.1	Le courant	71
1.2	La température	71
1.3	La tension / état de charge	72
1.4	La profondeur de décharge ou ΔSOC	73
2.	Les propriétés modélisées	74
2.1	La capacité et l'énergie	74
2.2	La résistance et la puissance	75
3.	Bilan du fonctionnement du modèle	76
B.	DESCRIPTION DU MODÈLE	77
1.	Les méthodes de comptage	77
2.	Un critère de fin de vie	80
3.	Loi de cumul des dommages	83
4.	Fonctions de pondération	83
5.	Vieillessement calendaire	84
II.	PROTOCOLES DE MESURES, ESSAIS ET CELLULES ÉTUDIÉES	85

A.	CELLULES DE L'ÉTUDE	85
1.	Panasonic 18650	85
1.1	Présentation générale	85
1.2	Propriétés des éléments	86
2.	ENT BATT22	87
B.	LES PROTOCOLES DE TEST	89
1.	protocole de check-up	89
2.	Protocole de vieillissement en cyclage	90
3.	Protocole de vieillissement en calendrier	91
4.	Mesures électriques en fin de vie	92
C.	LES ESSAIS DE VIEILLISSEMENT	93
1.	Principe des essais	93
2.	Matériel utilisé	94
3.	Dispersion des résultats	94
III.	TEST ET MODIFICATION DE L'APPROCHE FATIGUE	96
A.	ÉTUDE DE LA VIABILITÉ DE L'APPROCHE : TEST DES HYPOTHÈSES	96
1.	Rappel des hypothèses de l'approche fatigue	96
2.	Tests des hypothèses - Principe	97
3.	Tests des hypothèses - Résultats	97
B.	MODIFICATION DE L'APPROCHE	100
1.	Une deuxième contribution au vieillissement	100
2.	Modification de l'approche	102
3.	Place du vieillissement calendrier	105
CHAPITRE 4 : MODÉLISATION DU VIEILLISSEMENT		107
I.	ESSAIS EFFECTUÉS SUR LES CELLULES 18650	109
A.	LES ESSAIS EFFECTUÉS	109
1.	Les essais de vieillissement	109
2.	La limite des essais	110
B.	TRAITEMENT DES RÉSULTATS	111
1.	Extraction des variables	111
2.	Vitesse de convergence	112
II.	INFLUENCE DES PARAMÈTRES SUR LE VIEILLISSEMENT DE LA CAPACITÉ ET L'ÉNERGIE	113
A.	ESSAIS EN CYCLAGE	113
1.	Influence de la température	113
2.	Influence du courant	114
3.	Influence de l'état de charge	116
B.	ESSAIS EN CALENDRAIRE	117
1.	Influence de la température	117
2.	Influence de l'état de charge	118
III.	INFLUENCE DES PARAMÈTRES SUR LE VIEILLISSEMENT DE LA RÉSISTANCE	119
A.	ESSAIS EN CYCLAGE	120
1.	Influence de la température	120
2.	Influence du courant	120

3.	Influence de l'état de charge	122
B.	ESSAIS EN CALENDRAIRE	123
C.	BILAN	124
1.	Relation entre capacité et résistance	124
2.	Variations de température en cyclage	125
IV.	QUESTIONS CONNEXES À LA MODÉLISATION	127
A.	LE CUMUL DES DOMMAGES CALENDRAIRE ET CYCLAGE	127
1.	Pourquoi le cumul, comment vérifier ?	127
2.	Principe et Résultats du test	127
B.	MESURES ÉLECTRIQUES POST-VIEILLISSEMENT	128
1.	Évolution de l'OCV	128
2.	Courbes signatures : une évolution uniforme ?	129
V.	ÉCRITURE DU MODÈLE JAVA	130
A.	MISE EN ÉQUATION DES RÉSULTATS	131
1.	Modélisation de la contribution temporelle	131
1.1	En calendaire	131
1.2	Influence du courant	133
2.	Modélisation de la contribution fatigue	136
B.	LE MODÈLE INFORMATIQUE	139
1.	Fonctionnement du modèle	139
1.1	Un modèle en JAVA	139
1.2	Fonctionnement du modèle	139
2.	Illustration du logiciel	140
C.	DISCUSSION SUR LES RÉSULTATS DE MODÉLISATION	143
1.	Comparaison du modèle avec les essais	143
1.1	La capacité initiale	143
1.2	Évolution au cours du vieillissement	144
2.	Essais de confirmation	147
2.1	Principe	147
2.2	Résultats	148
VI.	CONCLUSIONS	149

CHAPITRE 5 : ÉTUDE DES MÉCANISMES DE VIEILLISSEMENT **151**

I.	INTRODUCTION	153
A.	INTÉRÊT DE L'APPROCHE	153
B.	RAPPEL DES MÉCANISMES PRINCIPAUX DE VIEILLISSEMENT	153
C.	OUVERTURE POST-MORTEM DE BATTERIE LITHIUM-ION	154
D.	CARACTÉRISTIQUES DE LA PANASONIC 18650	154
II.	MODIFICATIONS DU SÉPARATEUR DE COURANT	156
A.	CARACTÉRISATION DU COMPOSANT	156
B.	IMPACT DU VIEILLISSEMENT SUR LE SÉPARATEUR	157
III.	ÉVOLUTIONS DE L'ÉLECTRODE POSITIVE	158
A.	CHANGEMENTS MACROSCOPIQUES	158
1.	Observations visuelles	158

2. Architecture de l'électrode	159
B. MODIFICATIONS STRUCTURELLES ET CHIMIQUES	160
1. Modifications chimiques	160
2. Analyse de la structure	163
2.1 Rappels sur la structure LiNiO_2	163
2.2 Résultats après vieillissement en cyclage	163
2.3 Résultats après vieillissement calendaire	167
C. CONCLUSION	168
IV. MODIFICATIONS DE L'ÉLECTRODE NÉGATIVE	170
A. STRUCTURE DE L'ÉLECTRODE	170
1. Composition de l'électrode	170
2. Structure cristallographique	171
B. CHANGEMENTS SURFACIQUES	173
1. En cyclage	174
2. En calendaire	175
C. CONCLUSION	176
V. ANALYSE GLOBALE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE	176
A. DÉMARCHE DE L'ÉTUDE	176
1. Principe	176
2. Protocole expérimental	177
B. ANALYSE DES SPECTRES D'IMPÉDANCE	178
1. Le modèle circuit équivalent	178
2. Liens avec les phénomènes électrochimiques	180
C. RÉSULTATS	182
1. Modification du R//CPE1	182
2. Modification du R//PCE2	184
3. Modification de la partie diffusionnelle	186
4. Bilan	188
D. SIE EN VIEILLISSEMENT	190
VI. CONCLUSIONS	192
A. BILANS DES PHÉNOMÈNES	192
B. EXPLICATION DES FACTEURS DE PONDÉRATION	193
1. Contribution fatigue	193
2. Contribution temporelle	194
<u>CHAPITRE 6 : GÉNÉRALISATION DU MODÈLE DE VIEILLISSEMENT</u>	<u>197</u>
I. LA DÉMARCHE DE GÉNÉRALISATION	199
A. RAPPELS	199
1. Principe de l'approche	199
2. Discussion sur les modifications à apporter	199
B. ESSAIS DE VIEILLISSEMENT	200
1. Protocole et matériel	200
2. Tableau des essais	201
II. RÉSULTATS ET GÉNÉRALISATION	202

A.	DONNÉES DE VIEILLISSEMENT	202
1.	Résultats des essais	202
2.	Étude des influences	205
B.	GÉNÉRALISATION DU MODÈLE	206
1.	Comparaison avec les 18650	206
2.	Limites des essais	207
III.	PERSPECTIVES	209
A.	MISE EN PLACE D'UN MODÈLE FATIGUE POUR BATTERIE AUTOMOBILE	209
1.	Essais nécessaires	209
2.	Simplification de l'approche	211
B.	CONCLUSIONS	211
<u>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES</u>		<u>213</u>
<u>ANNEXES</u>		<u>215</u>
I.	OUVERTURE DE CELLULE 18650	215
A.	PROTOCOLE D'OUVERTURE DE 18650	215
B.	FABRICATION DE PILES BOUTONS	216
II.	TECHNIQUES D'ANALYSES	217
A.	ANALYSE PAR DIFFRACTION RAYON X	217
1.	Principe de fonctionnement	217
2.	Dispositif expérimental et mode d'acquisition	217
B.	SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE	218
1.	Définition de l'impédance	218
2.	Un système non linéaire	219
3.	Traitement des résultats	219
C.	ICP-AES	220
D.	XPS	220
E.	FTIR - ATR	221
<u>TABLE DES FIGURES</u>		<u>223</u>
<u>TABLE DES TABLEAUX</u>		<u>230</u>
<u>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u>		<u>233</u>
<u>ACRONYMES UTILISÉS</u>		<u>245</u>

INTRODUCTION

Aujourd'hui et pour les années à venir, le secteur des transports est en pleine mutation, en particulier le secteur automobile. Face à la pression réglementaire, la demande des clients, et la prise de conscience écologique des citoyens, les fabricants automobiles ont lancé un mouvement général de diminution des émissions de polluants et de CO₂ des véhicules. Le développement de véhicules hybrides et électriques s'inscrit dans cette tendance de fond.

L'électrification implique d'incorporer, de façon plus ou moins massive, un système de stockage électrique réversible au sein des véhicules. Les batteries lithium-ion sont aujourd'hui une alternative crédible. En effet, ces technologies ont une excellente densité d'énergie, ne possèdent pas d'effet mémoire et ont une durée de vie importante. Les annonces, au fil des salons automobiles, le prouvent : après des débuts, plus ou moins satisfaisant, sur des technologies NiCd ou NiMH, les batteries lithium-ion représentent la prochaine génération de système de stockage qui intégrera les véhicules. Toutes les grandes firmes se jettent, ainsi, dans la bataille du « véhicule propre » avec des projets, plus ou moins concrets, de véhicules hybrides ou électriques. Les manœuvres des fabricants de batterie et des constructeurs automobiles sont aujourd'hui nombreuses, et aucun ne veut être distancé lors de cette nouvelle révolution automobile.

A priori simple sur le papier, l'utilisation de batteries de puissance implique des sauts technologiques en termes de conception. Les organes d'entraînement électrique, de transmission et de stockage doivent être maîtrisés afin d'assurer le maximum de sécurité et de prestations aux clients. Les batteries devront, en particulier, être dimensionnées et gérées (électriquement) au plus juste, afin de satisfaire un cahier des charges exigeant et de contenir les coûts importants de fabrication. Dans ce contexte, PSA Peugeot Citroën a toujours eu un coup d'avance. Précurseur, avec de multiples innovations à visée écologique (filtre à particule, le premier Stop & Start...), le groupe s'est donné comme objectif de devenir leader des véhicules à faibles émissions de CO₂ en Europe. Il a d'ailleurs commercialisé plusieurs véhicules (Peugeot 3008 HYbrid4 et iOn, Citroën DS5 HYbrid4 et C-zéro) prêts à relever les défis de demain. Ces défis poussent, sans cesse, à accentuer le savoir-faire et les compétences techniques de PSA dans ces domaines.

Cette thèse se situe pleinement dans cette dynamique. La maîtrise de la durée de vie ainsi que la gestion des batteries lithium-ion sont des enjeux importants pour la commercialisation des véhicules électrifiés. Malheureusement, les performances des batteries Li-ion déclinent au fil de leur utilisation. L'objectif de cette thèse est donc de comprendre, quantifier, et prévoir le vieillissement des batteries.

Afin d'étudier cette problématique, ce document est structuré en six chapitres. Le premier chapitre porte sur le contexte et la problématique des véhicules électrifiés. Plus précisément sur le contexte industriel et technique de l'électrification, ainsi que la présentation des batteries lithium-ion (fonctionnement, propriétés...). Le deuxième chapitre fait état de l'art sur les mécanismes vieillissement. Les principaux phénomènes physico-chimiques sont décrits, en particulier ceux portant sur les matériaux actifs des batteries utilisées. Une revue détaillée des différents modèles de vieillissement de batteries est également effectuée, afin de sélectionner le type de modèle adapté à nos besoins.

Le troisième chapitre porte sur la mise en place de notre modèle de vieillissement. Le modèle, les protocoles ainsi que les différentes batteries utilisées sont définis. Les hypothèses du modèle sont testées et l'approche est finalement modifiée afin de rendre compte de nos observations. Le quatrième chapitre présente les résultats des essais de vieillissement ainsi que l'influence des différents paramètres. Il aboutit sur la mise en équation et l'écriture d'un modèle informatique de prévision du vieillissement.

Le cinquième chapitre restitue les travaux effectués en post-mortem sur les batteries. Plusieurs techniques d'analyse sont mises en jeu afin d'élucider les principaux mécanismes de vieillissement. Le sixième et dernier chapitre porte sur la généralisation du modèle obtenu sur une seconde batterie lithium-ion. La démarche, ainsi que les résultats, sont discutés dans le but de mettre en place un modèle possiblement généralisable à plusieurs batteries.

CHAPITRE 1 : CONTEXTE ET PROBLÉMATIQUE

INTRODUCTION ET EXPLICATION DU CONTEXTE INDUSTRIEL DE LA THÈSE.
PRÉSENTATION DES BATTERIES LITHIUM-ION ET DES VÉHICULES ÉLECTRIFIÉS.
ENFIN, MISE EN PERSPECTIVE DU SUJET DE THÈSE DANS SON CONTEXTE.

I. CONTEXTE INDUSTRIEL DE L'ÉTUDE : L'ÉLECTRIFICATION DES VÉHICULES

A. LES PROBLÈMES DU TRANSPORT ROUTIER

1. DES PROBLÈMES LIÉS AU PÉTROLE

Aujourd'hui, le développement du transport routier bute sur des problèmes nouveaux. La quasi intégralité du parc automobile utilise les dérivés du pétrole que sont l'essence et le gasoil. Ces produits ont de grands avantages, mais il se trouve que ces ressources sont en quantité limitée sur notre planète. À terme, l'utilisation de toujours plus de pétrole pour nos besoins (entre autre le transport) mène à des problèmes économiques et environnementaux. Ainsi, le véhicule thermique se trouve aujourd'hui confronté à trois problèmes :

- La raréfaction de la ressource pétrole. Les ressources ne sont pas illimitées alors même que les besoins en déplacement s'accroissent. Il faut donc trouver d'autres alternatives à l'utilisation de cette ressource fossile.
- Le prix de l'essence, directement lié à cette raréfaction, augmente de plus en plus. L'utilisation de produits pétroliers devient de moins en moins avantageux face à d'autres alternatives. Les utilisateurs cherchent donc des modes de propulsion moins coûteux.
- Le problème du réchauffement climatique dû aux émissions trop importantes de gaz à effet de serre (GES) dans l'atmosphère, en particulier à cause des transports. Les émissions de gaz et particules polluantes sont également une source de préoccupation. De manière générale, la prise de conscience écologique tend à ce que les consommateurs désirent des véhicules de plus en plus propres.

Ce sont donc trois crises que traverse aujourd'hui notre pays et le monde. Le secteur des transports fait partie de ce problème : ce secteur représente 13% [GIE07] des émissions totales de GES à travers le monde, et 27% pour la France [ADE11a]. Les modifications et améliorations des technologies utilisées pour les déplacements constituent donc un levier important de réduction des GES. Les constructeurs automobiles peuvent également apporter des solutions pour résoudre ces difficultés.

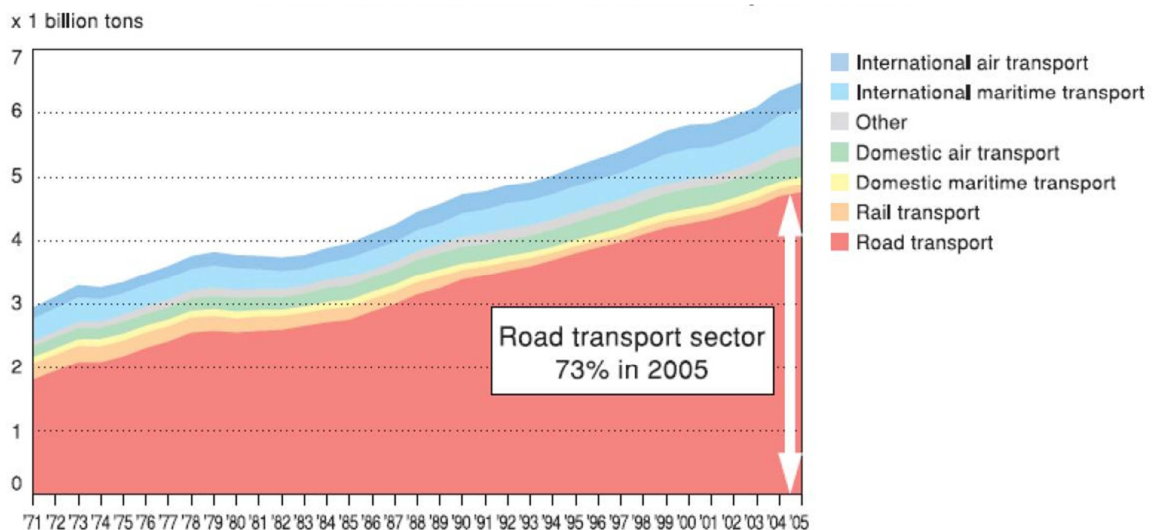


Figure 1 : Émissions mondiales de CO₂ dans les transports [AIE07].

2. PRESSION RÉGLEMENTAIRE ET DES CLIENTS

Afin de réduire la dépendance au pétrole des véhicules de transport, plusieurs pistes sont menées simultanément. De manière générale, ces initiatives permettent une réduction de la consommation du véhicule et des émissions polluantes (GES, particules...). On peut citer :

- L'amélioration de l'efficacité énergétique des motorisations (injection directe, désactivation de piston, downsizing, etc.) et de la transmission permettant une diminution des consommations et par conséquent des émissions.
- La réduction de la résistance au roulement : amélioration du Cx, pneumatiques à faible résistance...
- L'allègement des structures et donc du poids total du véhicule (par exemple, grâce à l'utilisation de nouveaux matériaux, comme l'aluminium). Néanmoins, ces gains sont bien souvent compensés par des augmentations de poids par ailleurs, destinées à améliorer le confort et la sécurité.

Ces améliorations ont permis un recul constant des émissions de CO₂ au cours des 15 dernières années. En plus d'une prise de conscience écologique des utilisateurs, l'instauration au 1^{er} Janvier 2008 en France d'un bonus-malus écologique sur l'achat d'un véhicule neuf a été un vrai catalyseur. Cette prime au véhicule propre a orienté le choix de l'acheteur de préférence vers des véhicules consommant peu. Suite à la prime à la casse mise en place en France en 2010 un large rajeunissement du parc français s'est également effectué. Tout ceci a permis une réduction des émissions moyennes d'environ 20g de CO₂ par véhicule français depuis 2007.

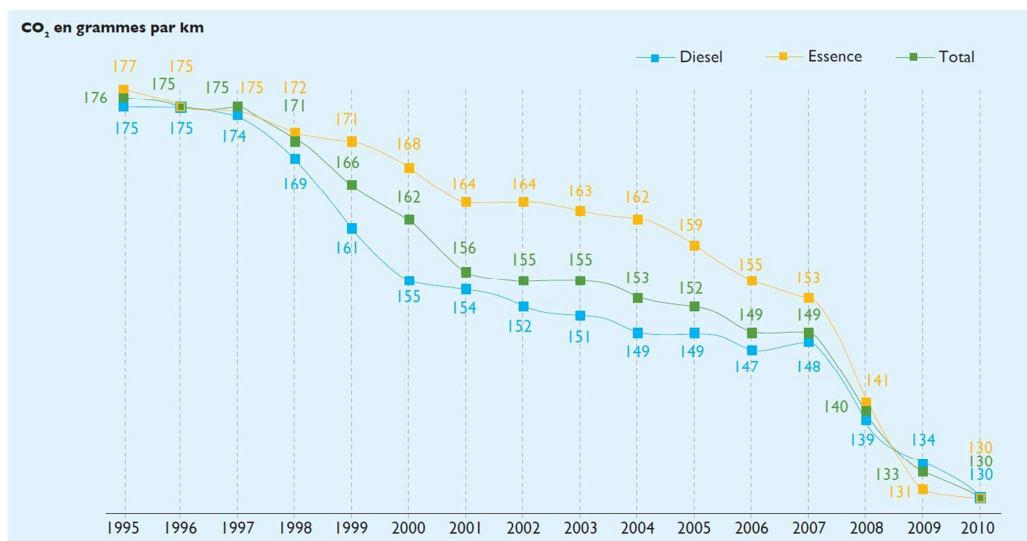


Figure 2 : Évolution du taux moyen d'émissions de CO₂ en France par véhicule [ADE11b].

Parallèlement à la volonté des constructeurs de véhicule et des clients, une pression réglementaire européenne sur les nouveaux véhicules a été établie :

- La norme EURO : Les émissions de polluants tels que les NOx, HC (hydrocarbures), COx et PM (particules) sont réglementées par l'Union Européenne dans le cadre de la norme EURO. Cette norme s'adapte à l'ensemble des véhicules tels que les voitures, les camions, les trains, les tracteurs et machines similaires. La première norme a été appliquée à partir de 1993. Aujourd'hui, la norme en vigueur est la norme EURO 5. Tous les 4 ou 5 ans, les seuils d'émissions sont revus à la baisse. Il est prévu d'appliquer les normes EURO 6 au 1^{er} Septembre 2015 (pour la vente de nouveaux types de véhicules).

- Accord volontaire de l'ACEA : En ce qui concerne les émissions de CO₂, les constructeurs européens, par le biais de l'Association des Constructeurs Européens d'Automobiles (ACEA), ont signé avec la Commission Européenne un accord volontaire de réduction des émissions de CO₂ de leurs véhicules vendus en Europe. L'accord prévoit un niveau moyen de rejet de 140 g de CO₂/km en 2008 et un niveau moyen de 120 g de CO₂/km en 2012. À ce titre, ils se sont engagés à mettre sur le marché des modèles de véhicules peu émetteurs et à en vendre suffisamment pour pallier les fortes émissions des véhicules haut de gamme ou fortement motorisés. En 10 ans, la moyenne des véhicules diesel a perdu 26 g, et les véhicules essence 22g.

B. L'ÉLECTRIFICATION DES CHAÎNES DE TRACTION

1. COMMENT ÇA MARCHE

On parle de véhicule hybride au sens strict quand celui-ci utilise deux sources de puissance/ énergie pour se déplacer. Il s'agit, en général, de récupérer de l'énergie (lors d'un freinage par exemple) pour l'utiliser plus tard (réaction réversible contrairement à la combustion de l'essence). Plusieurs types d'hybridation sont alors envisageables avec un moteur thermique conventionnel comme, par exemple, avec un volant d'inertie qui va stocker l'énergie sous forme mécanique. Néanmoins, bien que plusieurs voies soient explorées, la préférence des constructeurs va aujourd'hui en direction des véhicules hybrides où la deuxième source de stockage d'énergie est électrique.



Figure 3 : La désormais célèbre Toyota Prius, première voiture full hybrid thermique électrique.

Il existe plusieurs types d'architectures, plus ou moins complexes, de véhicules électrifiés. L'électrification des véhicules correspond à l'incorporation, d'une composante électrique, plus ou moins importante. Cette composante est destinée à économiser du carburant, voire à se substituer à celui-ci pour la traction du véhicule (complètement ou en partie). Ces véhicules hybrides thermiques-électriques, voire tout électrique, offrent alors un certain nombre de fonctionnalités supplémentaires, en comparaison des véhicules traditionnels:

- Stop & Start (STT) : à l'arrêt, le moteur thermique s'arrête et ne consomme plus de carburant. Au démarrage du véhicule, un moteur électrique relance le démarrage du moteur thermique.
- Récupération d'énergie au freinage : pendant les phases de freinage, le freinage régénératif joue le rôle de frein moteur et recharge la batterie. Une partie de l'énergie cinétique du véhicule est ainsi récupérée. Elle permettra d'actionner les autres fonctions (booster, mode ZEV...) le moment voulu.

- Assistance électrique à la traction ou « booster » : lors des accélérations et des reprises, le moteur électrique apporte une assistance au moteur thermique. Un mode 4x4 peut également être disponible grâce, par exemple, à l'architecture spécifique HYbrid4 de PSA.
- Mode « Zéro Émission » : à faible vitesse, le moteur électrique remplace totalement le moteur thermique pour la traction du véhicule. Le véhicule est alors en mode tout électrique tant que la batterie le permet.
- Recharge batterie sur le réseau : la batterie du véhicule est rechargée au niveau d'une borne électrique.

Ces fonctionnalités dépendent du degré d'électrification, du véhicule, c'est à dire que, plus l'énergie et la puissance embarquées sont importantes, plus le véhicule aura la possibilité d'offrir ces options. Comme c'est généralement le cas, et pour simplifier, nous appellerons « hybride » les véhicules thermiques électriques dans la suite de ce document.

2. LES DIFFÉRENTS DEGRÉS D'ÉLECTRIFICATION

On distingue plusieurs degrés d'électrification en fonction de l'importance du système électrique dans la traction du véhicule. Du plus faible au plus important degré d'électrification, on parle de :

- HEV : Véhicule Hybride Électrique (*Hybrid Electric Vehicle*). Ces véhicules disposent d'un degré d'électrification plus ou moins important, allant de la simple aide au démarrage à un mode tout électrique très limité. Le véhicule devient alors moins consommateur de carburant et moins polluant dans les villes. Il garde une autonomie et des performances dynamiques, comparables à celles des véhicules thermiques classiques sur routes et autoroutes. Ils se distinguent par l'impossibilité de se recharger sur une prise de courant.
- PHEV : Véhicule Hybride Électrique Rechargeable (*Plug-in Hybrid Electric Vehicle*). Ces hybrides rechargeables sont une variante du modèle full hybride. Leur spécificité est de permettre le rechargement de la batterie du véhicule à l'arrêt à l'aide d'une prise de courant. Le pack batterie est, dans les faits, beaucoup plus important que pour un simple HEV. Le véhicule est donc capable de fonctionner en mode tout électrique sur de petites distances (inférieures à 50km). Une fois la batterie déchargée le véhicule se comporte alors comme un full hybrid.
- EV : Véhicule Électrique (*Electric Vehicle*). Les véhicules électriques ne sont pas des véhicules hybrides, mais ils ont le plus haut degré d'électrification. On parle de tout électrique. La seule source d'énergie utilisée, dans ces véhicules, est la batterie. Celle-ci se recharge comme un PHEV sur une prise de courant (classique ou recharge rapide). Les émissions sont alors nulles lors du roulage du véhicule, on parle de véhicule Zéro Émission.

On distingue ces trois grands groupes d'hybridation car l'utilisation de l'énergie embarquée dans la batterie va se faire de façon complètement différentes (cf. § II.C.1.2 Contexte et problématique p. 26). Néanmoins, au sein même de la famille des véhicules hybrides HEV on peut distinguer plusieurs degrés d'hybridation :

- Le *micro hybrid* : les véhicules micro hybrides sont équipés du système Stop & Start (STT) et de la récupération d'énergie (faible). Ce système assure le démarrage et la coupure automatique du moteur thermique lors des phases d'arrêt. Il permet ainsi d'économiser du carburant et de réduire les émissions de polluants en circulation urbaine. La puissance embarquée est faible (inférieure à 10kW).

- Le *mild hybrid* : les véhicules semi hybrides sont des variantes basées sur le système Stop & Start. Le *mild hybrid* se distingue du simple Start & Stop dans l'assistance de la motorisation thermique par un moteur électrique. Celui-ci apporte un surplus de puissance lors des phases de démarrage, d'accélération et de reprise. La récupération d'énergie est également plus importante, avec une puissance supérieure (>10kW) aux *micro hybrid*.
- Le *full hybrid* : les *full hybrid* sont les voitures hybrides les plus connues, avec la Toyota Prius (cf. Figure 3) comme symbole. Ces véhicules sont capables de rouler uniquement à partir de l'énergie de la batterie (puissance supérieure à 20kW) sur 2 à 3km. Ils possèdent des fonctionnalités de STT, de récupération d'énergie au freinage ainsi que d'assistance à la traction.

	"Micro Hybrid"	"Mild Hybrid"	"Full Hybrid"	"Plug-in Hybrid"
Coupure du moteur à l'arrêt du véhicule	✓	✓	✓	✓
Récupération d'énergie au freinage	<i>(optionnelle)</i>	✓	✓	✓
Assistance électrique et Downsizing		✓	✓	✓
Mode Tout-électrique			✓	✓
Autonomie en Mode Tout-électrique (ZEV)				✓
Recharge batterie via Réseau Domestique				✓
Exemples de réalisation	Citroën C3 Smart Fortwo mhd (Gruau Microcarré)	Honda système IMA	Toyota système THS II	Daimler Sprinter

Figure 4 : Récapitulatif des fonctionnalités assurées par type d'hybridation du véhicule.

Les véhicules électrifiés existent sous de nombreuses architectures différentes. La gestion de la puissance et de la traction est alors complètement différente d'un véhicule à l'autre. Il est parfois fait mention d'architecture hybride parallèle ou série ; la traction peut être assurée par le moteur thermique ou électrique dans le premier cas, ou seulement par le moteur électrique dans le second. On parle également de « *range extender* », dans le cas d'un véhicule hybride série rechargeable, ayant une grande autonomie.

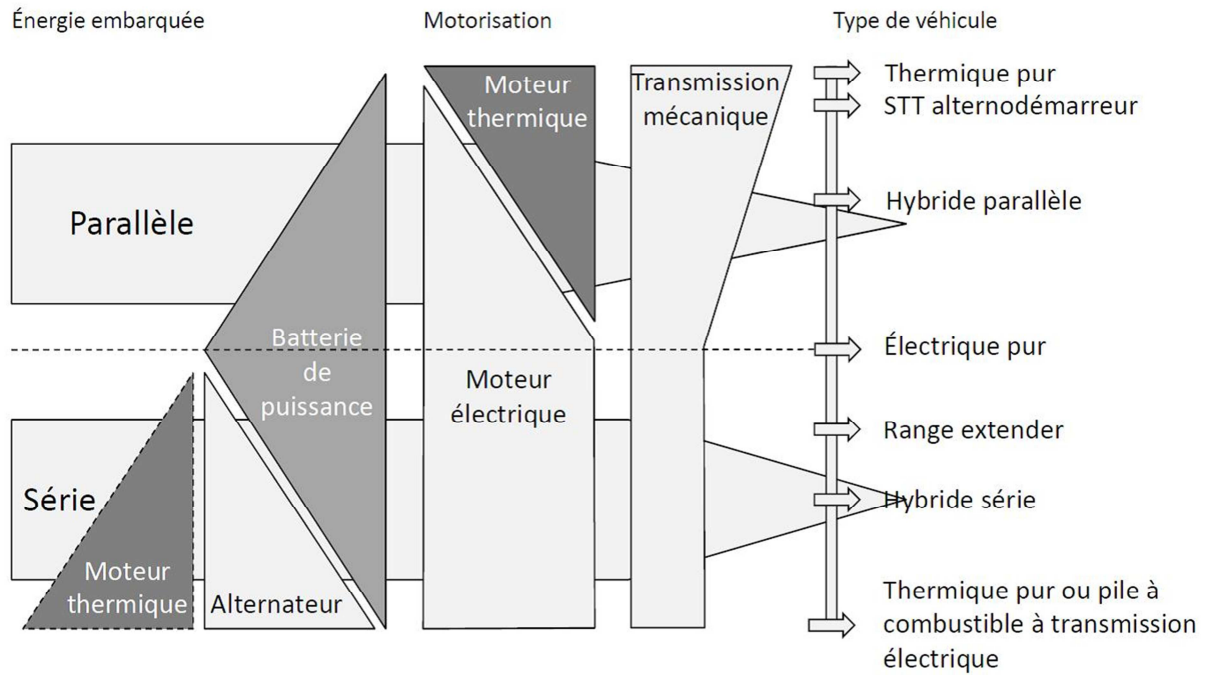


Figure 5 : Représentation des différents types de véhicules électrifiés en fonction de leurs organes et énergies [BER05].

3. LES GAINS ET POINTS FAIBLES

Ces véhicules électrifiés offrent des gains non négligeables. Pour un micro hybride, le gain en consommation de carburant (donc en émissions de CO₂) est de 5 à 7 % en cycle mixte et de 10 à 15 % en conduite urbaine. Par contre, la configuration *full hybrid* permet des gains en consommation qui atteignent 40% en conditions urbaines, de 10 à 20 % sur route mais restent quasi nuls sur autoroute. En effet, pour tous les types d'HEV la diminution des émissions ne devient vraiment importante que pour des trajets combinant un maximum d'arrêt et de démarrage. Du côté des EV et PHEV (si tant est que les parcours soient faibles et effectués au maximum sur l'énergie de la batterie), les consommations sont nulles ou quasi nulles en roulage. Pour ces véhicules, la pollution, pour la production d'énergie, est alors déportée du véhicule (moteur thermique qui brûle l'essence) à la centrale électrique. Si on effectue alors un bilan global des émissions de GES (fruit de l'utilisation du véhicule), le résultat sera directement fonction du moyen de production de l'électricité où l'on effectue la recharge. Ainsi, dans des pays comme la Chine ou les États-Unis, deux nations qui mettent en avant ce genre de véhicule mais qui ont beaucoup de centrales électriques à charbon, le bilan carbone des EV et PHEV sera relativement mauvais. Ce bilan écologique mitigé apparaît sur la Figure 6, et ces véhicules « propres » ne le sont donc pas forcément. Par contre, on constate que dans un pays tel que la France, utilisant beaucoup de sources d'énergies peu émettrices de GES (hydraulique, nucléaire), le bilan CO₂ devient très intéressant.

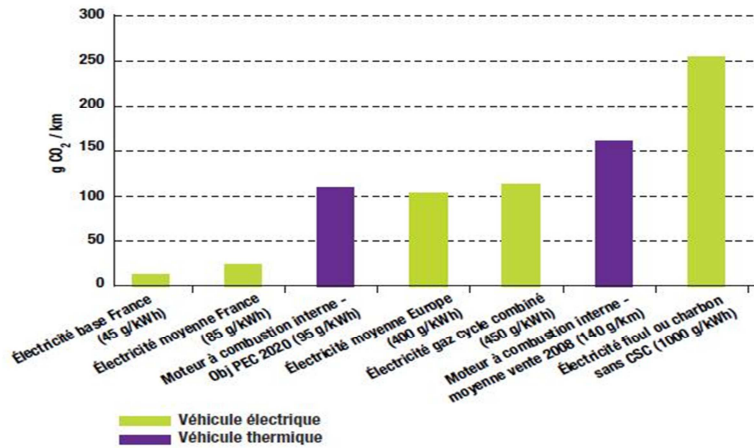


Figure 6 : Émissions de CO₂ « du puits à la roue » des véhicules électriques et thermiques en fonction de l'origine de l'électricité [ADE09].

De même, le surpoids engendré par l'hybridation (la batterie et les machines électriques, environ 150kg pour le 3008 HYbrid4) est d'autant plus pénalisant que le véhicule de base est léger. Les gains sont donc d'autant plus faciles à obtenir que le véhicule est lourd. S'il est donc assez facile de réduire de 30% la consommation d'un SUV, c'est beaucoup plus difficile de le faire sur une petite citadine. Une autre limitation vient du type d'usage. Une grande partie des gains sont réalisés sur des fonctionnements transitoires (accélération et décélération). La technologie est donc bien adaptée aux usages urbains.

Les avantages des véhicules électrifiés ne s'arrêtent pas aux bénéfices écologiques et économiques. L'agrément de conduite, grâce à une architecture de véhicule modifiée, s'améliore. Ainsi, le mode ZEV garantit un roulage silencieux, ce qui est appréciable. La motricité améliorée, avec des boosts de puissance, ou encore le mode 4x4 du 3008 HYbrid4 [HYB11], sont également des avantages indéniables pour la conduite de ces véhicules.

Le problème principal de ces nouvelles architectures de véhicule reste encore le surcoût engendré lors de l'achat. Il peut être faible dans le cas d'un *micro hybrid* (quelques centaines d'euros) mais beaucoup plus élevé pour un *full hybrid* (près de 5000 euros pour le 3008, bonus écologique non déduit). Rentabiliser ce surcoût au cours de l'utilisation (en économisant du carburant) n'est alors pas toujours possible. Dans le cas des EV (tout électrique), l'absence de machinerie thermique permettrait des bénéfices lors de l'entretien du véhicule. Le déploiement de ce genre de véhicule devrait permettre de confirmer ou non cette prévision.

On le voit, l'électrification des véhicules offre de nombreux avantages, tant écologique qu'en agrément de conduite. Les avantages ne sont, par contre, pas homogènes sur tous les types de véhicules et de comportements routiers. La « solution électrique » doit être adaptée à l'utilisation et l'utilisateur. L'intérêt écologique est, néanmoins, loin d'être négligeable, en particulier en ville, là où la pollution est la plus présente et la plus confinée. On comprend alors qu'aujourd'hui près d'un véhicule sur deux, vendu en Europe, est partiellement électrifié (disposant au minimum d'un STT) [AND11].

C. RELATIONS INDUSTRIELLES AUTOUR DES VÉHICULES ÉLECTRIFIÉS

1. LE SYSTÈME DE STOCKAGE, MAILLON FAIBLE ?

En fonction du degré d'électrification du véhicule, les caractéristiques énergétiques du système de stockage seront plus ou moins contraignantes. Dans l'idéal, pour un véhicule, cette énergie doit répondre à plusieurs critères importants comme pouvoir se stocker et se libérer rapidement, avoir une grande densité d'énergie

massique, offrir une forte puissance et un prix bas. Malheureusement, le moyen de stockage parfait n'existe pas. Passons en revue les quelques technologies susceptibles d'être utilisées dans un véhicule :

- L'hydrogène: la pile à combustible (PAC) n'est pas une batterie mais bien une pile, la réaction électrochimique n'étant pas réversible. L'hydrogène est combiné à l'oxygène de l'air pour produire de l'électricité pouvant ainsi alimenter la machinerie électrique du véhicule. Malheureusement, le prix de ces systèmes reste encore trop élevé pour un usage massif et l'hydrogène ne se stocke pas facilement. Les infrastructures de distribution sont également quasi inexistantes.
- Les supercondensateurs : ces dispositifs permettent de stocker l'énergie avec une faible densité mais leurs puissances et rapidité de réaction peuvent être utiles lors des appels de puissance d'une machinerie, en complément d'un autre système (par exemple pour un Stop & Start).
- Les batteries au plomb : les batteries plomb-acide sont connues et utilisées depuis plus d'un siècle. Leurs coûts et les filières de recyclage sont maintenant maîtrisés, ce qui en fait un élément indispensable pour le stockage d'électricité dans les véhicules conventionnels. Malheureusement, elles ont une faible densité d'énergie (massique et volumique) ainsi qu'une faible acceptation des régimes de décharges élevés. C'est pourquoi elles sont utilisées dans les véhicules hybrides uniquement pour assurer la fonction Stop & Start.
- Les batteries NiCd : malgré des performances moyennes, cette technologie de batterie a une très grande durée de vie et une large plage d'utilisation en température (à chaud comme à froid). Néanmoins, son coût élevé ainsi que la toxicité du cadmium (dangereux pour l'environnement) n'ont pas permis la diffusion massive escomptée des premières flottes de véhicules électriques (en France) basées sur cette technologie [GUI10].
- Les batteries NiMH : ces accumulateurs nickel-hydrure métalliques sont ceux utilisés sur les premiers *full hybrid* commercialisés. En effet, la densité d'énergie est importante (+30% par rapport au NiCd), le prix moyennement élevé et il est possible d'obtenir des courants de décharges élevés. Beaucoup moins toxiques que les batteries NiCd elles ont donc toute leur place pour un HEV.
- Les batteries Lithium-ion : Les batteries lithium-ion sont très nombreuses et différentes (cf. § II.A.2 Les batteries lithium-ion). Les densités d'énergies massiques sont tout de même beaucoup plus importantes que pour toutes les autres technologies, mais elles sont également beaucoup plus coûteuses. Elles présentent également une grande complexité d'utilisation et de contrôle. Malgré cela, ce sont les batteries lithium-ion qui sont aujourd'hui présentes dans toute l'électronique grand public ou encore l'outillage portatif. Elles offrent de grandes perspectives pour tous les types de véhicules hybrides et, en particulier, les PHEV et EV (faible volume, faible poids).

Toutes ces technologies de batterie offrent l'avantage indéniable de pouvoir stocker l'énergie récupérée sous forme chimique, pour la libérer sous forme électrique. Cela permet, au minimum, d'optimiser la consommation en diminuant les pertes du véhicule et, au maximum, de pourvoir intégralement aux besoins énergétiques du véhicule (EV). Malgré tout, on se rend compte sur le Tableau 1 que les densités d'énergie sont beaucoup plus faibles que pour l'essence ou le gasoil, communément utilisés. Ce problème fait l'objet de beaucoup de recherches aujourd'hui mais il faut garder à l'esprit que, pour un coût « raisonnable », nos moyens de stockage électrique sont aujourd'hui loin de pouvoir satisfaire nos besoins. En témoigne la faible autonomie des véhicules électriques, inférieure à 200 km pour la plupart.

Type ou forme de stockage	Énergie massique (MJ/kg)	Énergie massique (kWh/kg)	Rendement de conversion en énergie mécanique	Énergie mécanique restituée (MJ/kg)
Pile à hydrogène	120	33,4	45%	54
Essence	35,4	9,85	30%	10,6
Gasoil	45,0	12,5	30%	13,5
Élément Li-ion	0,4 à 0,9	0,1 à 0,25	90%	0,8 Max
Pack batterie Li-ion (type VE)	0,36 à 0,54	0,1 à 0,160	90%	0,5 Max
Batterie NiMH	0,36	0,1	90%	0,324
Batterie NiCd	0,14	0,04	90%	0,126
Batterie Plomb	0,14	0,04	90%	0,126
Volant d'inertie	0,036	0,01	95%	0,032
Gaz comprimé	0,036	0,01	70%	0,018

Tableau 1 : Comparaison des densités d'énergie de différents systèmes de stockage pour des véhicules hybrides.

2. LES FILIÈRES INDUSTRIELLES

Comme on vient de le voir, les technologies NiMH et lithium-ion sont parmi les seules aujourd'hui utilisées pour apporter la puissance et l'énergie nécessaire aux véhicules très électrifiés. Le prix des batteries peut représenter une part très importante de la valeur du véhicule (plus de 50% sur un véhicule électrique), c'est pourquoi il est important, pour les constructeurs automobiles, de maîtriser partiellement cette nouvelle filière. Les fabricants de batteries deviennent ainsi des fournisseurs de premier plan, voire des concurrents. Les liens se font et se défont à travers des filiales spécifiquement destinées à produire des batteries pour les véhicules électrifiés. Ci-après un tableau récapitulatif des acteurs d'aujourd'hui de cette industrie en pleine croissance :



LES ALLIANCES AUTOUR DES SYSTEMES BATTERIES				Date:14/06/2011
Constructeur Automobile	%	Filiale	%	Spécialiste batteries
NISSAN-RENAULT	51% →	Automotive Energy Supply	← 49%	NEC Energy Devices
DAIMLER	← 49,9%	Li-Tec	← 50,1%	Continental allié à ENAX
	90% →	Deutsche Accumotive GmbH	← 10%	EVONIK
	50% →	Filiale EV (Shenzen BYD Daimler New Tech.)	← 50%	BYD
	Utilitaire Hybride en développement pour 2012			SK Innovation
MITSUBISHI MOTORS	15% →	Lithium Energy Japan	← 34% ← 51%	Mitsubishi GS-YUASA
PEUGEOT-CITROEN	Ni-MH Sanyo pour hybride			
HONDA	49% →	Blue Energy (Civic Hybride, futurs Plug-in)	← 51%	
	Techno titanate pour EV en test			TOSHIBA
TOYOTA	Ni-MH cylindrique			ex Sanyo Electric
	80% →	Primearth EV Energy (ex Panasonic EV Industry)	← 20%	PANASONIC
VOLKSWAGEN	Batterie hybride Li-Ion pour Audi (2011)			ex Sanyo Electric
	Techno titanate pour petit EV			TOSHIBA
	Signature MOU (LiFePO4) pour véhicules hybrides			BYD 
SAIC	51% →	ATBS	← 49%	A123Systems
CHRYSLER FIAT	← 50%			Samsung SDI
SAMSUNG	SB Limotive/ Cobasys			Robert Bosch
BMW	← 50%			
FORD	Hybrides Ni-MH et Plug-in Lithium			PANASONIC
	Batterie FORD FOCUS			LG Chemicals (CPI)
HYUNDAI, KIA	← 100%			
Changan Automobile	Li-Ion pour véhicules hybrides			
GENERAL MOTORS	100% →	Assemblage batterie de GM	←	
Lithium hybride			←	

Tableau 2 : Alliances entre constructeurs automobiles et spécialistes batterie en 2011 [BON11].

Ces filières industrielles changent rapidement du fait d'une industrie naissante et encore à consolider. De ce fait le Tableau 2, daté de juin 2011, n'est probablement plus tout à fait à jour. Il manque d'ailleurs l'accord de coentreprise entre BMW et PSA de février 2011 visant « le développement et la fabrication de composants pour les véhicules hybrides (packs batteries, machines électriques, générateurs, électronique de puissance, chargeurs), ainsi que sur les logiciels destinés au fonctionnement des systèmes hybrides » [PSA11].

Il faut noter, par ailleurs, qu'il existe, au sein des constructeurs automobiles, des stratégies de développement des véhicules électrifiés très différentes. Par exemple, Toyota ou Nissan ont voulu maîtriser la chaîne de valeur de la fabrication des batteries (via PEVE et AESC), alors que Mitsubishi fabrique des batteries sous contrôle de GS YUASA (dans le cadre de leur JV LEJ). Autre exemple, beaucoup de constructeurs misent sur un développement

de l'hybride (ou PHEV) avant le tout électrique (comme GM ou Volkswagen), alors que Renault-Nissan mettent en avant quasi uniquement des véhicules tout électrique pour un futur proche.

On remarque, à la lecture de ce tableau, que les entreprises spécialistes de la batterie pour automobiles sont largement situées en Asie et, plus particulièrement, au Japon et en Corée. Ces entreprises sont, aujourd'hui, les leaders de ce genre de technologie. En effet, un cluster de recherche et de production est né depuis plusieurs années, à partir des besoins de l'électronique grand public. On peut citer l'entreprise franco américaine ENT, spécialisée dans les batteries (NiCd, NiMH, Li-ion ...), mais qui ne se focalise pas spécialement sur le marché des batteries pour automobiles.

3. LA STRATÉGIE ET LE CONTEXTE PSA

Le groupe PSA Peugeot Citroën a décidé, depuis plusieurs années, de fabriquer des véhicules plus respectueux de l'environnement, face aux défis énoncés précédemment et en accord avec la demande des clients. Pour atteindre cet objectif, le groupe a en particulier commencé la production et commercialisation de véhicules électrifiés. Pour le moment, PSA développe lui-même des technologies de petite et moyenne hybridation (micro et full hybrides). Mais PSA a également su conclure des partenariats afin de mutualiser des coûts de développement importants. Ainsi les véhicules 100% électriques, basés sur des batteries lithium-ion, sont produits en partenariat avec Mitsubishi. D'autres liens ont également été noués à travers une nouvelle coentreprise avec BMW [PSA11], qui a vocation à produire des systèmes pour HEV ou PHEV.



Figure 7 : Une gamme de véhicules électrifiés PSA. À gauche la micro hybride C3 e-HDI avec Stop & Start de nouvelle génération, au centre la 3008 HYbrid4 le premier full hybrid diesel et à droite la C-Zéro véhicule 100% électrique.

Cette thèse se situe donc au centre d'une stratégie de développement du groupe PSA, à savoir fournir une expertise satisfaisante aux clients de véhicules électrifiés.

II. LES BATTERIES LITHIUM-ION

A. PRÉSENTATION ET FONCTIONNEMENT

1. DE LA PILE À L'ACCUMULATEUR ÉLECTROCHIMIQUE

Le principe d'un élément de stockage d'énergie électrochimique repose sur l'exploitation de deux couples oxydo-réducteurs, Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 , se trouvant à deux électrodes différentes. Les potentiels d'équilibre des deux couples sont tels que $E_{eq,2} > E_{eq,1}$. Lorsque l'on relie les électrodes par un conducteur métallique, des électrons circulent naturellement de l'électrode négative vers l'électrode positive dans le but d'équilibrer les potentiels.

Ainsi, en arrivant sur l'électrode positive, les électrons vont produire une réaction électrochimique de réduction du matériau actif. La Figure 8 représente le principe de fonctionnement d'un accumulateur en décharge :

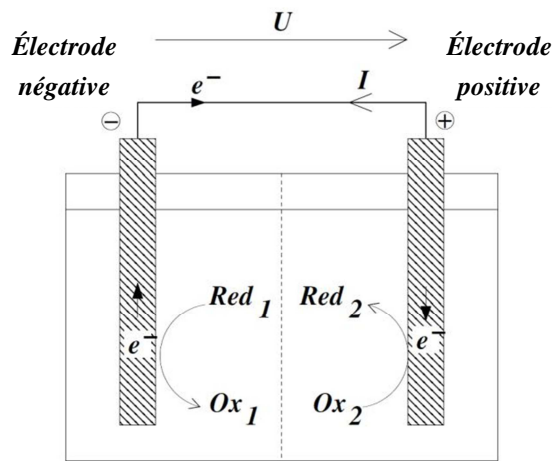
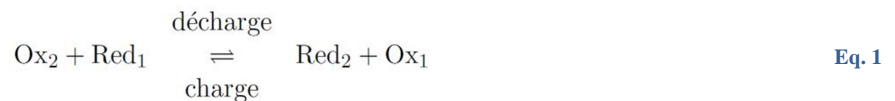


Figure 8 : Schéma de fonctionnement d'un accumulateur électrochimique en décharge [MON09].

Les systèmes électrochimiques secondaires (rechargeables), communément appelés batteries ou accumulateurs, sont des dispositifs dont les systèmes oxydant-réducteurs sont réversibles (contrairement aux systèmes primaires, les piles, dont la réaction électrochimique est irréversible). Deux cas sont donc à considérer, selon que le système électrochimique fournit ou récupère de l'électricité. La réaction globale du système est donc :



Pour l'électrochimiste, le lieu de la réduction s'appelle la cathode et le lieu de l'oxydation, l'anode. Ainsi, selon que l'on soit en charge ou en décharge, la cathode et l'anode de l'accumulateur s'alternent. À l'inverse, la notion d'électrode positive ou négative correspond aux potentiels de chaque couple redox. L'industrie utilise plus facilement les termes de cathode et d'anode, pour respectivement les électrodes positives et négatives, même s'ils sont incorrects lors de la charge.

En pratique, les batteries ont besoin pour fonctionner d'un électrolyte où « baignent » les deux électrodes pour assurer les échanges ioniques. Ces échanges ioniques s'effectuent entre les électrodes, de concert avec le mouvement des électrons. On s'assure, également, que le milieu entre les électrodes est non conducteur électronique (pour éviter les courts-circuits internes) en disposant un séparateur (isolant électronique, conducteur ionique) entre les deux.

2. LES BATTERIES LITHIUM-ION

Le principe de fonctionnement d'un accumulateur lithium-ion (Li-ion) repose sur l'échange réversible des ions Li^+ entre les électrodes positive et négative, tout au long des cycles de charge ou de décharge. Chacune des électrodes est donc composée de matériaux pouvant insérer ou désinsérer le lithium de leur structure cristalline, on parle de « matériaux actifs ».

Lors de la décharge, le lithium contenu dans l'électrode négative, se désinsère de la structure cristalline du matériau, migre et diffuse, sous forme ionique, à travers l'électrolyte, et vient s'insérer dans le réseau cristallin du matériau de l'électrode positive. Le transfert d'un ion Li^+ dans le circuit interne de l'accumulateur est compensé

exactement par le passage d'un électron dans le circuit électrique externe, générant ainsi un courant électrique. Lors de la charge, le processus inverse est enclenché par l'apport d'un courant extérieur et les ions Li^+ vont venir se réinsérer dans la structure hôte du matériau de l'électrode négative. Ces réactions sont résumées sur la Figure 9 ci-dessous :

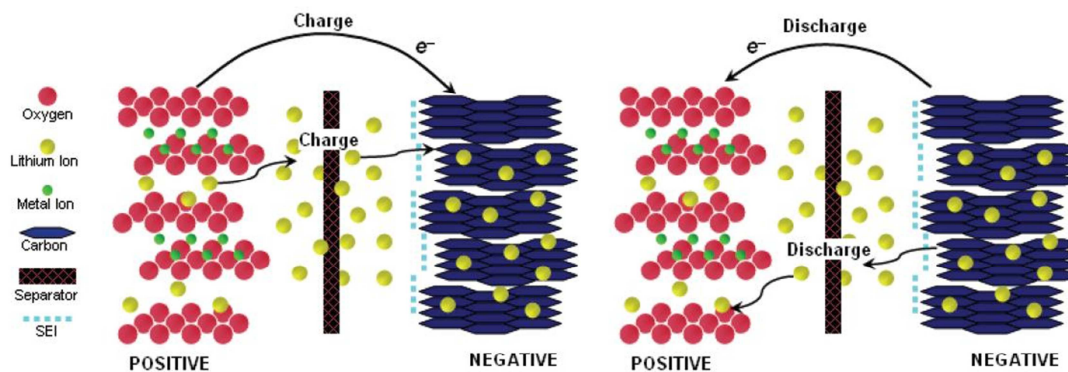
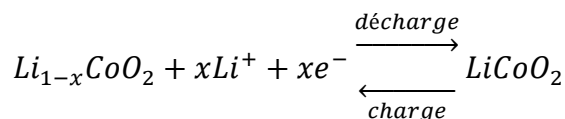


Figure 1. Representation of lithium-ion reaction mechanism

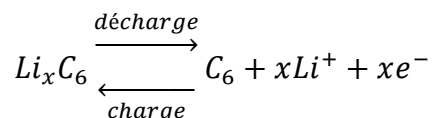
Figure 9 : Schéma de fonctionnement de l'insertion / désinsertion des ions lithium au cours de la charge ou de la décharge d'une batterie lithium-ion.

Pour les technologies les plus largement utilisées aujourd'hui, l'électrode positive est constituée en général d'un oxyde et l'électrode négative de graphite. Si l'on prend l'exemple du LiCoO_2 et du graphite, en tant que matériaux actifs, les réactions électrochimiques au sein de la batterie sont :

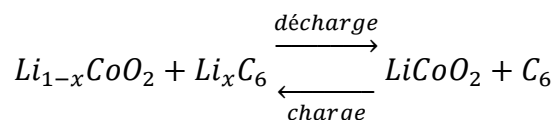
- à l'électrode positive :



- à l'électrode négative :



- l'équation bilan de fonctionnement de la batterie :



Il ne faut pas confondre un accumulateur lithium-ion et un accumulateur lithium : en effet, pour ce dernier, le lithium est présent sous forme métallique. Ce système a le défaut, au fil des charges et décharges, de produire des dendrites métalliques à la surface de l'électrode négative qui peuvent mener à des courts-circuits internes et des explosions. C'est pourquoi, après une suite d'incidents, ce type de batterie n'est guère plus utilisé au profit des systèmes lithium-ion. Ces dernières ont l'avantage d'utiliser le lithium sous forme uniquement ionique et ne peut donc pas créer de dendrites, ce qui réduit les risques de courts-circuits internes.

3. LES DIFFÉRENTS COMPOSANTS D'UNE BATTERIE

Les batteries Li-ion, bien qu'ayant toutes le même fonctionnement de base, peuvent intégrer des matériaux très différents selon les besoins. Nous détaillons ci-dessous les principaux constituants présents dans une batterie lithium-ion.

3.1 L'électrolyte

L'électrolyte a pour fonction d'assurer le transport des ions Li^+ d'une électrode à l'autre. Idéalement, l'électrolyte pour accumulateur Li-ion doit satisfaire [NAZ03] les conditions suivantes : offrir une grande conductivité ionique pour les ions Li^+ , posséder une conductivité électronique nulle, être stable thermodynamiquement et cinétiquement vis-à-vis des électrodes et des composants de l'accumulateur (séparateurs, emballage, ...), avoir un large domaine de stabilité thermique (de -20 à 70°C , voire davantage) et avoir un large domaine de stabilité électrochimique (de 0 à 4,5V vs. Li^+/Li).

Les électrolytes utilisés dans les accumulateurs Li-ion sont constitués d'un sel de lithium dissout dans un mélange de solvants organiques (de un à quatre solvants, généralement des carbonates). Le mélange de ces solvants permet d'associer les différentes propriétés de chacun et d'obtenir un électrolyte adapté, avec notamment une forte constante diélectrique (nécessaire pour bien dissocier le sel) et une viscosité faible (pour favoriser l'imprégnation des électrodes). Du fait de la grande réactivité des sels de lithium avec l'air et l'eau, les électrolytes utilisés ne contiennent jamais d'hydrogène labile et sont élaborés à base de solvants organiques anhydres. Le sel de lithium le plus utilisé pour les batteries Li-ion est l'hexafluorophosphate de lithium, LiPF_6 . En effet, il présente une bonne solubilité dans la plupart des solvants utilisés et sa fenêtre de stabilité électrochimique est large.

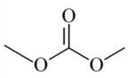
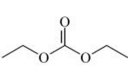
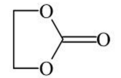
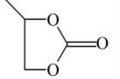
Carbonates d'Alkyles				
Solvants	Dimethyl carbonate DMC	Diethyl carbonate DEC	Carbonate d'éthylène EC	Carbonate de propylène PC
Structure				

Tableau 3 : Différents carbonates organiques utilisés comme solvant des électrolytes pour batteries lithium-ion.

3.2 Les électrodes positives

Les électrodes positives des batteries lithium-ion, qui sont actuellement commercialisés, peuvent être regroupées sous trois groupes, suivant leurs structures cristallographiques : les oxydes lamellaires, les phosphates de structure olivine et les oxydes de type spinelle. Ces trois groupes de composés n'ont pas une structure identique et présentent des propriétés différentes.

3.2.1 Les oxydes lamellaires LiMO_2

Les composés lamellaires sont très nombreux. La structure de ces oxydes se décrit par l'alternance de couches contenant les ions lithium dans un environnement oxygéné et de couches contenant les ions de métaux de transition (Co, Ni, Mn...) dans un environnement oxygéné également. Selon la nature du métal de transition, des écarts à cette structure parfaite peuvent être observés. Ces modifications vont affecter de manière significative la structure et les propriétés de transport du lithium au sein du matériau, et donc les performances électrochimiques.

La structure cristalline du matériau 100% lithié reste du type rhomboédrique (R-3m). On peut citer les plus utilisés :

- LiCoO_2 (LCO) : précurseur des lamellaires, il possède de très bonnes performances (160 mAh/g). Malgré cela, il peut être instable (risque de sécurité plus important) et le cobalt est un élément très coûteux. Néanmoins, il reste aujourd'hui le matériau le plus utilisé dans les batteries lithium-ion pour l'électronique portable grand public.
- $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ (NCA) : le nickel est un bon compromis pour remplacer le cobalt afin de gagner en stabilité et garder une bonne densité énergétique. La faible présence de l'aluminium permet de stabiliser la structure et d'avoir, ainsi, une meilleure tenue au cyclage. Il possède une très bonne capacité spécifique (200 mAh/g).
- $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC) : le NMC est un bon compromis entre une densité qui reste élevée (180 mAh/g) et un prix faible du fait du manganèse, élément abondant et peu cher. La sécurité intrinsèque du matériau est également considérée comme meilleure que pour les autres composés lamellaires. Cette technologie est en passe de devenir la plus développée dans le milieu automobile.

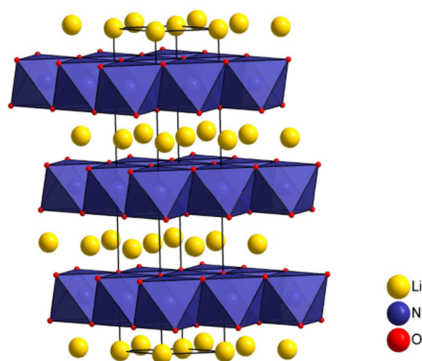


Figure 10 : Structure type LiNiO_2 (type R-3m). On remarque bien la structure en feuillets.

Avec une tension moyenne de 3,6 ou 3,7 V ces composés présentent une très bonne densité d'énergie (entre 600 Wh/kg et 750 Wh/kg). Ils peuvent néanmoins vieillir prématurément ou devenir instables, dans certaines conditions, en cas de surcharge, par exemple.

3.2.2 Les phosphates LiMPO_4 de structure olivine

Les composés d'électrodes positives de structure olivine possèdent, eux aussi, un métal de transition (Ni, Mn, Fe...) dans leurs structures. Le seul composé de ce genre à être massivement utilisé et commercialisé est le phosphate de fer LiFePO_4 (LFP). D'un point de vue structural, ce matériau est très stable et cela malgré un mécanisme d'insertion/ dé-insertion d'ions lithium biphasique. En effet, il a été montré que la structure cristalline du matériau était conservée même après un nombre élevé de cycles de charge/ décharge.

Ce matériau, cristallographiquement très stable, a donc une meilleure tenue au vieillissement et son plateau de tension en décharge lui procure une puissance utile constante. Il est également très sûr (chimiquement et thermiquement) et s'emballe beaucoup plus difficilement qu'un oxyde lamellaire. La synthèse du matériau reste cependant relativement complexe, d'autant plus que la pureté du matériau est très importante pour les performances délivrées. Son plateau de potentiel étant relativement bas (3,45 V vs Li^+/Li) la densité d'énergie est moindre qu'avec un matériau lamellaire (170 mAh/g et 580 Wh/kg). Malgré tout, le LFP est aujourd'hui le

matériau d'électrode positive le plus développé en Chine pour les vélos électriques ou pour les EV (par la compagnie BYD, en particulier).

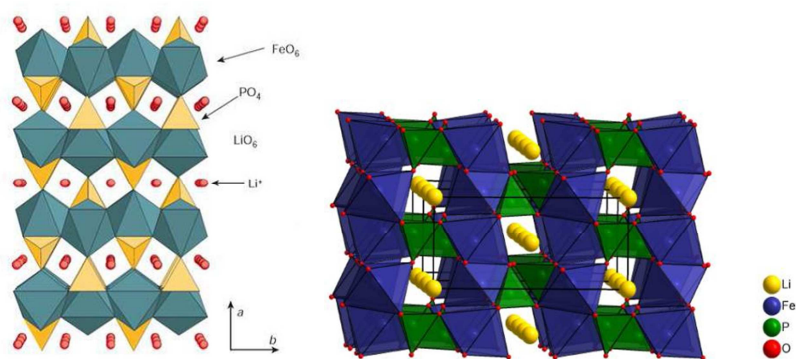


Figure 11 : Structure cristallographique du LiFePO_4 .

3.2.3 Le spinelle LiMn_2O_4

Le composé spinelle LiMn_2O_4 (LMS) est l'un des matériaux les plus matures. Il est, en effet, étudié depuis de nombreuses années, en particulier au Japon. C'est un composé qui est aussi très stable, avec un coût de fabrication très faible. Sa structure spinelle ne lui confère malheureusement pas une capacité massique (120 mAh/g) et une densité d'énergie (380 Wh/kg) importantes. Sa tension moyenne est élevée (3,8V vs Li^+/Li) ce qui permet de concevoir plus facilement des packs batteries de forte puissance. Le manganèse de sa structure peut, néanmoins, se dissoudre facilement (en particulier à haute température et à l'état déchargé) et ainsi la durée de vie de ce composé est généralement très moyenne. Malgré ces défauts, ce composé est aujourd'hui utilisé dans des véhicules comme la Peugeot iOn, la Nissan Leaf et la Chevrolet Volt (parfois, en mélange avec du NMC pour profiter des avantages des deux matériaux).

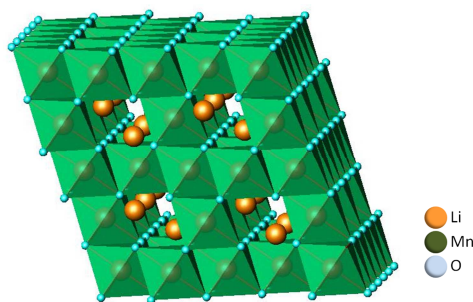


Figure 12 : Structure cubique spinelle du LiMn_2O_4 .

3.3 Les électrodes négatives

Il existe également au sein de la famille des batteries lithium-ion plusieurs types de matériaux pour électrode négative. Les deux grands matériaux utilisés aujourd'hui sont le graphite (et ses dérivés) et le titanate de lithium.

3.3.1 À base carbone

Le graphite a de multiples dérivés (graphite naturel, graphite artificiel, *hard carbon*, *soft carbon*...) mais le principe d'utilisation reste le même. Les ions lithium vont s'insérer à l'intérieur du graphite, entre les feuillets de graphène qui le composent. Le stade d'insertion correspond au nombre de plans de graphène séparant deux couches d'intercalation successives. Il existe, pour le graphite, quatre stades d'intercalation qui sont observables à des potentiels différents (85, 120, 122, 210 mV vs Li^+/Li).

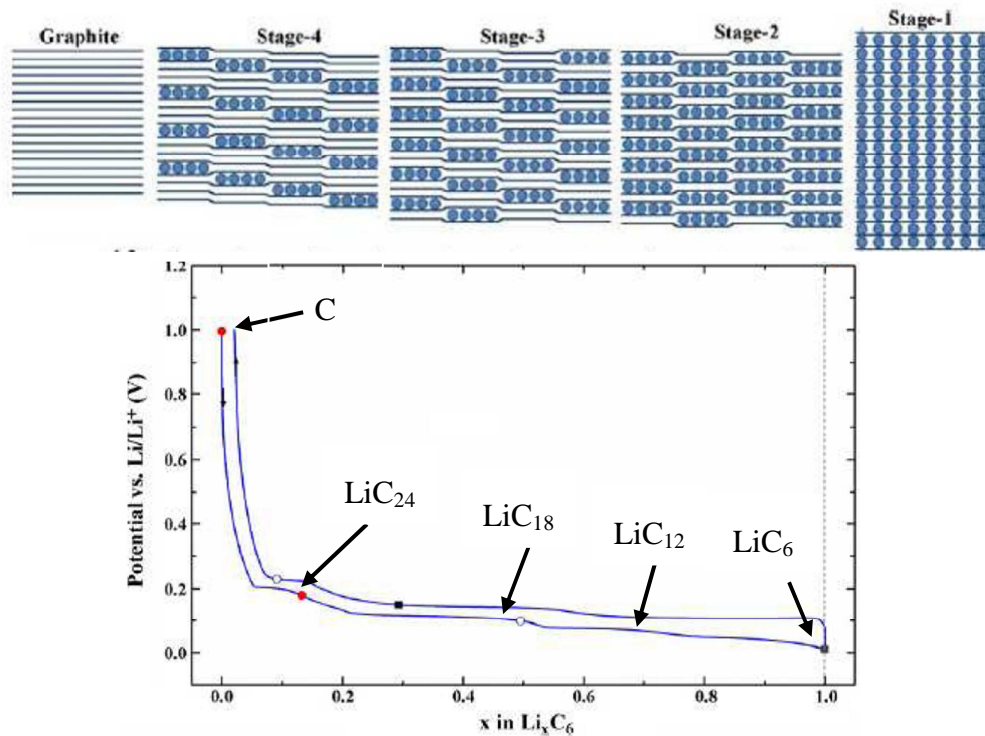


Figure 13 : Les quatre stades d'insertion du graphite avec un taux de lithiation croissant, chacun correspondant à un potentiel moins élevé visible sur la courbe de décharge.

Le graphite, en tant que matériaux d'électrode négative, a une grande capacité massique théorique (370 mAh/g). Léger, il est également peu coûteux et a un potentiel moyen très faible, proche de celui du lithium métal. Néanmoins, le processus particulier d'insertion des ions lithium au sein des feuillets va limiter les vitesses d'insertion et donc les forts régimes. Les processus de passivation à sa surface sont à l'origine d'une grande partie du vieillissement des batteries lithium-ion. Ce type de matériau est largement répandu et est présent dans presque l'intégralité de toutes les batteries lithium-ion actuellement commercialisées.

3.3.2 À base titane

Le titanate de lithium, de formule $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO), est le deuxième matériau d'électrode négative le plus utilisé. Il possède une structure spinelle que l'on peut écrire $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ dans laquelle les sites octaédriques sont occupés par des ions lithium et titane. Le LTO a un comportement biphasique lors de l'insertion des ions Li^+ (entre la phase spinelle et une autre phase du type NaCl ($\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)).

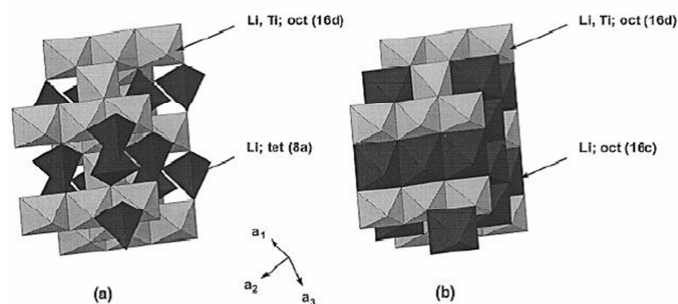


Figure 14 : Les structures du LTO : a) délithié en cubique spinelle $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, b) lithié en cubique NaCl $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Ce processus biphasique se fait, comme pour le LFP, avec une très faible expansion volumique des mailles cristallographiques lors des charge/ décharge. En outre, le LTO n'est pas sujet à une passivation massive comme

le graphite, ce qui fait de lui un matériau ayant une très grande durée de vie. De plus, sa structure lui permet d'accepter des régimes élevés de charge, contrairement au graphite. Ces qualités font du titanate de lithium une alternative crédible au graphite, en particulier pour des applications orientées puissance. Par contre, son plateau de potentiel élevé (1,55 V vs Li/Li⁺) ne permet pas d'obtenir une forte densité d'énergie (270 Wh/kg). La présence de titane dans le composé et une synthèse difficile le rendent également plus coûteux que le graphite.

Les différents matériaux d'électrodes décrits ci-dessus sont représentés et résumés sur la Figure 15. On constate que si différentes technologies cohabitent encore aujourd'hui, c'est parce qu'aucune d'entre elles n'est vraiment meilleure que les autres sur tous les points importants (coût, sûreté, capacité, durée de vie...).

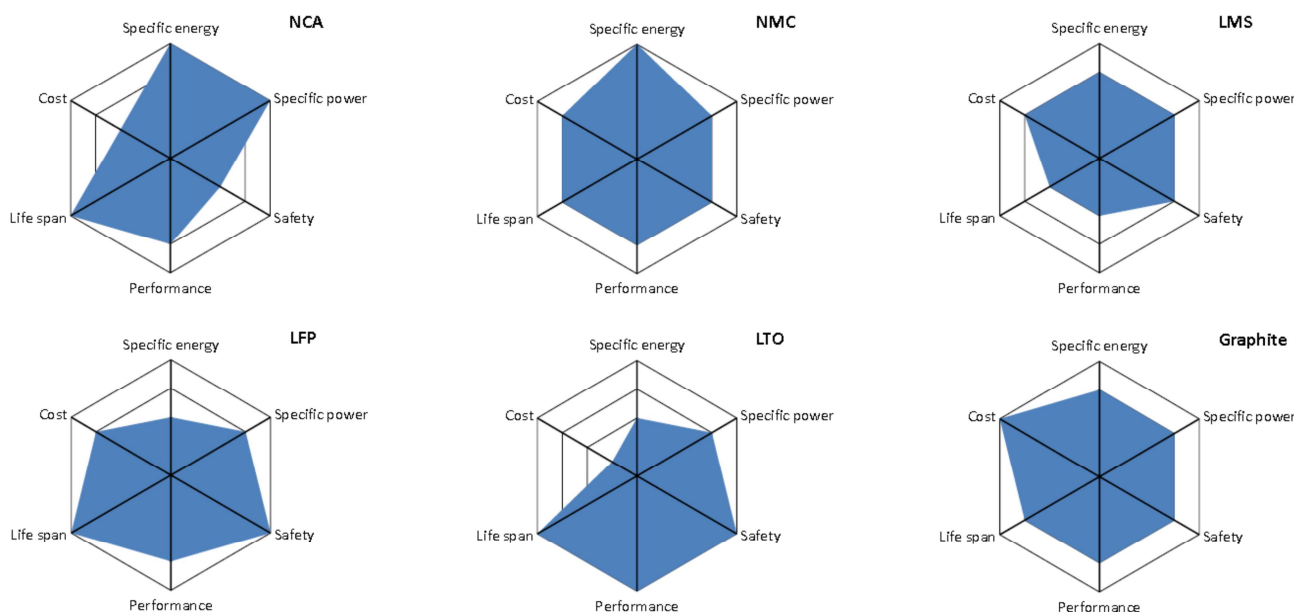


Figure 15 : Diagramme radar des qualités relatives des différents matériaux d'électrodes pour batteries lithium-ion [BOS10].

B. LES GRANDEURS CARACTÉRISTIQUES D'UN ACCUMULATEUR ÉLECTROCHIMIQUE

Une batterie lithium-ion peut être définie par plusieurs grandeurs ou indicateurs. Voyons ici les différentes définitions qui sont généralement utilisées en science électrochimique et qui seront utilisées dans cette thèse.

1. LES PROPRIÉTÉS DE L'ÉLÉMENT

1.1 La capacité

La capacité de stockage représente la quantité de charge qu'il est possible d'obtenir lors d'une décharge complète de la batterie, initialement chargée, généralement avec un courant constant. Un certain nombre de paramètres influencent cette grandeur, comme les choix des paramètres expérimentaux (par exemple la température) ou encore le vieillissement de la batterie. En particulier, le courant de décharge ainsi que celui de charge (avant la décharge de mesure) ont une grande importance. De manière générale, la capacité d'une batterie correspond à :

$$Q = \int_{e_i}^{e_f} i dt \quad \text{Eq. 2}$$

Avec : i l'intensité du courant (en A),

e_i et e_f l'état initial et final correspondant à des critères (de tension en général),

Q est la quantité d'électricité échangée (en Ah ou C ; 1 C = 1 As).

La capacité nominale représente la capacité mesurée dans les conditions nominales. Ces conditions correspondent à un protocole précis, en particulier de température et de régime précis.

La capacité spécifique, ou volumique, désignent la capacité (théorique, pratique, nominale...) respectivement par unité de masse ou de volume (de matériau, de cellule, de pack batterie...). C'est une mesure permettant de prendre en compte la densité. Elle est très utilisée pour, par exemple, comparer des capacités utiles par kilogramme de pack véhicule, ou encore comparer des capacités théoriques par gramme de matériau actif.

1.2 L'énergie

L'énergie de la batterie représente la quantité d'énergie qu'il est possible d'obtenir lors d'une décharge complète de la batterie, initialement chargée, généralement avec un courant constant. Tout comme la capacité, cette grandeur est influencée par plusieurs paramètres. Elle est, en général, mesurée au cours du même protocole que la capacité. Elle correspond à :

$$E = \int_{e_i}^{e_f} u i dt \quad \text{Eq. 3}$$

Avec : u la tension de la batterie,

i l'intensité du courant (en A),

e_i et e_f l'état initial et final correspondant à des critères (de tension en général),

E est la quantité d'énergie échangée en Wh (1 Wh = 1 VAh).

On parle très souvent, dans le cas d'un pack batterie véhicule, d'énergie embarquée ou d'énergie utile. La première désigne l'énergie présente chimiquement, tandis que la seconde désigne l'énergie exploitable par le véhicule (dans le cadre des limitations de sa machinerie ou des limites fixées).

Comme pour la capacité, on parle d'énergie spécifique ou volumique, par unité de masse ou de volume.

1.3 La résistance

De manière générale, en électricité, la résistance est la propriété d'un corps à s'opposer au passage d'un courant électrique. En fonctionnement, lorsque la batterie est traversée par un courant, il apparaît une polarisation entre la tension de l'élément et la tension au repos, qui caractérise la résistance de la batterie à délivrer le courant demandé. Cette résistance dépend de nombreux paramètres comme la température, l'état de charge, la qualité des branchements aux bornes de l'élément mais également du vieillissement électrochimique.

$$R(t) = \frac{\Delta U}{\Delta I} = \frac{U(t) - U_0}{I(t) - I_0} \tag{Eq. 4}$$

Une batterie est un élément électrochimique actif, avec des réactions dynamiques, contrairement à une résistance ohmique simple. En fonction du temps de mesure, le phénomène caractérisé ne sera alors pas le même. Mais, dans tous les cas, une mesure de résistance sur une batterie indiquera la difficulté pour celle-ci à délivrer/ subir un courant.

1.4 La tension à vide

La tension à vide, ou en anglais OCV (*Open Circuit Voltage*), correspond à la tension de la batterie en équilibre en fonction de la capacité ou du SOC (cf. II.B.2 Les indicateurs utilisés p. 25). Cette courbe est directement liée à la technologie utilisée au sein de l'accumulateur.

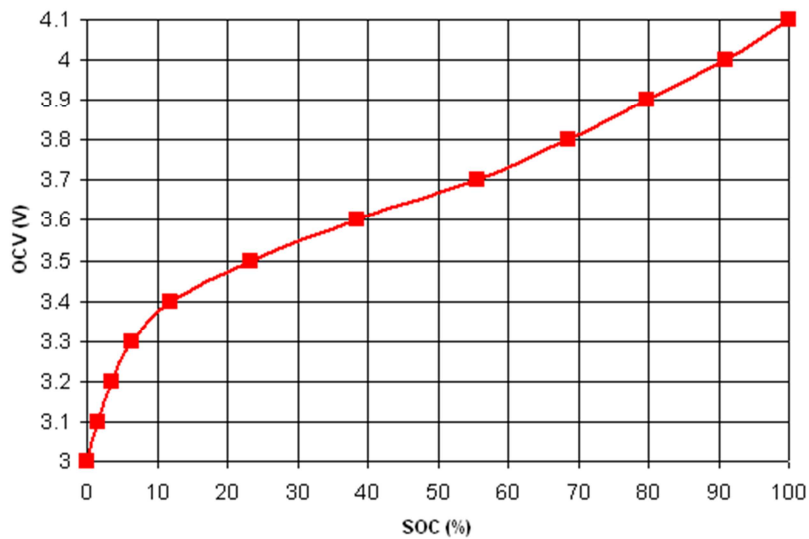


Figure 16 : Exemple de courbe OCV en fonction de l'état de charge. Obtenue sur prototype graphite/ NCA, température ambiante.

Cette courbe est supposée dépendre uniquement des paramètres électrochimiques de l'accumulateur. Les matériaux actifs d'électrode, et leurs potentiels d'équilibre, ont une influence très importante sur cette courbe. Les allures des courbes OCV sont donc très différentes d'une batterie à une autre. Par exemple, dans le cadre d'une batterie titanate de lithium/ LFP on obtient un plateau de tension sur la quasi-totalité du SOC :

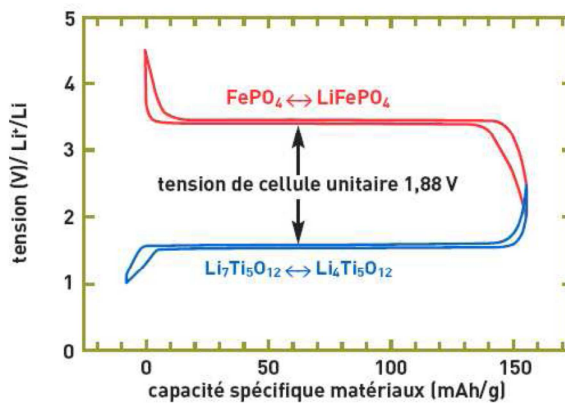


Figure 17 : Exemple de courbe tension/ capacité (proche de l'OCV) pour un accumulateur titanate de lithium/ LFP [FON10].

2. LES INDICATEURS UTILISÉS

2.1 État de charge/ État d'énergie

Les estimateurs SOC et SOE sont parmi les plus utilisés quand on parle de batterie. Le SOC désigne, en effet, l'état de charge (*State Of Charge*) et le SOE l'état d'énergie (*State of Energy*). Ces indicateurs servent à mesurer la quantité d'énergie utilisable (restant au sein de l'accumulateur). Tout comme la capacité, ces indicateurs d'état sont fonctions des conditions de mesures (température...). Le SOC et SOE correspondent donc à la capacité et l'énergie récupérées lors d'une décharge normalisée par rapport à une mesure de capacité normalisée. En général, SOC et SOE sont donnés en pourcentage. Nous avons donc :

$$SOC(T) = \frac{Q_n' \text{ encore disponible à } I_n'(T)}{Q_n^{tot}(T)} \times 100 \quad \text{Eq. 5}$$

$$SOE(T) = \frac{E_n' \text{ encore disponible à } I_n'(T)}{E_n^{tot}(T)} \times 100 \quad \text{Eq. 6}$$

Avec : I_n le régime utilisé pour mesurer la propriété (capacité/ énergie).

Ces indicateurs sont donc dépendant de la température, mais également du régime et des effets du vieillissement (car Q_n^{tot} et E_n^{tot} vont diminuer au cours du vieillissement). On peut également parler de SOC et SOE utile, correspondant respectivement à la capacité et l'énergie utile de la batterie.

2.2 État de santé

L'indicateur SOH (*State Of Health*) est un indicateur de santé de la batterie. Il est utilisé dans le cas de l'étude du vieillissement et sert à comparer la capacité instantanée à la capacité initiale. Les deux capacités sont mesurées dans les mêmes conditions :

$$SOH(T) = \frac{Q^{tot}(T)}{Q^{0,tot}(T)} \times 100 \quad \text{Eq. 7}$$

Le SOH est un pourcentage de capacité restante à un moment donné un indicateur du vieillissement.

C. INTÉGRATION DE BATTERIES DANS LES VÉHICULES

Étant donné les performances des batteries lithium-ion, celles-ci sont et seront utilisées dans les véhicules électrifiés. Or, les besoins des véhicules, vis à vis des batteries, sont bien différents de ceux existant dans l'électronique portable grand public, par exemple. Cette section passe en revue les propriétés et les spécificités des packs batteries Li-ion.

1. CONTRAINTES D'UTILISATION DANS UN VÉHICULE

1.1 La sécurité

La première caractéristique d'un véhicule thermique est aujourd'hui sa sécurité. En effet, depuis de nombreuses années les constructeurs sont soucieux de ces problèmes et mettent en place de plus en plus d'équipements (ceinture de sécurité, ABS, ESP, airbag...) afin de s'assurer que les conducteurs soient protégés. Bien sûr, le passage du véhicule thermique au véhicule électrifié permet de garder une grande majorité de ces dispositifs. Néanmoins, l'introduction d'un nouvel élément, potentiellement à risque, la batterie lithium-ion, est l'objet de beaucoup d'attention. En effet, ces éléments peuvent s'échauffer (ou même exploser) si la tension aux bornes ou la température ne sont pas bien contrôlées, ou encore lors d'un impact violent (un accident de la circulation par exemple).

Plusieurs mesures sont mises en œuvre afin d'écartier tout problème ou complication, et plusieurs niveaux de stratégie sont déjà adoptées. La première consiste à utiliser des matériaux considérés comme intrinsèquement plus sûr (comme le LFP par exemple). Néanmoins, aucune des technologies existantes ne peut être garantie à 100%. Une deuxième stratégie consiste à « enfermer » solidement les cellules au sein d'un pack très résistant et/ou de disposer celui-ci à l'abri de déformation. En cas d'incident, les éléments électrochimiques seront peu ou pas touchés, laissant le temps à des passagers de prendre des mesures. Une troisième stratégie consiste à contrôler et réguler les paramètres des cellules comme le courant, la température ou la tension. En évitant que ces paramètres ne dévient fortement des recommandations (par un refroidissement, par exemple) on évite la plupart des risques liés à l'utilisation normale du véhicule. Cette stratégie de sécurité se situe donc à tous les niveaux du pack batterie, de la chimie de cellule au pack en passant par la cellule électrochimique individuelle. De manière générale, les constructeurs automobiles sont attentifs à ces problèmes. Ils ont pleinement conscience de la mauvaise image durable, que pourraient acquérir la marque et les véhicules électrifiés, en cas d'événement grave.

1.2 Des sollicitations complexes

Les batteries utilisées dans les véhicules sont soumises à des profils complexes. En effet, ces profils reflètent l'utilisation chaotique de la traction opérée par le conducteur, lors de trajets, et qui se caractérisent par des vitesses et puissances bien loin d'être constantes et régulières. Contrairement à l'utilisation au sein d'un ordinateur portable (par exemple), constituée de charges et de décharges répétitives, les profils automobiles peuvent être considérés comme erratiques. On peut voir un exemple caractéristique sur la Figure 18.

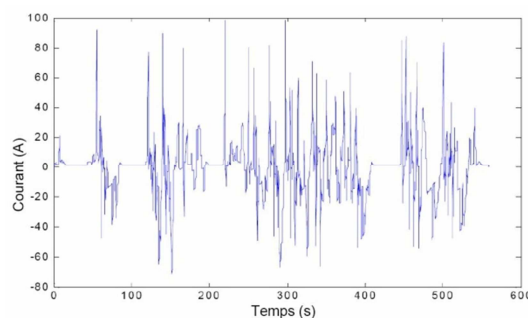


Figure 18 : Profil de courant d'une sollicitation d'un véhicule full hybride.

Par ailleurs, l'automobiliste est habitué à pouvoir utiliser son véhicule thermique dans toutes les conditions et pendant de nombreuses années. C'est pourquoi il faut prévoir que les batteries seront sollicitées, dans la même mesure. Les plages d'utilisation seront, là aussi, beaucoup plus importantes que dans le cas d'électronique

portable. La température extérieure variera, par exemple, entre -10°C et $+40^{\circ}\text{C}$ sur une seule année, et ceci sans compter les effets de réverbérations (que l'on peut observer sur les parkings l'été en plein soleil par exemple). Les plages d'utilisation en courant et température sont donc très importantes. De plus, les profils d'utilisation varient énormément en fonction du véhicule. Là où l'EV va être sollicité avec des courants moyens (0,5 à 2C) et une large plage de SOC (quasiment entre 0 et 100%), l'HEV va, lui, être très sollicité sur des plages de courants plus élevés (entre 1 et 10C) et de SOC plus restreints (entre 40 et 60 %). Le PHEV va, quant à lui, être sollicité d'une façon intermédiaire entre les deux :

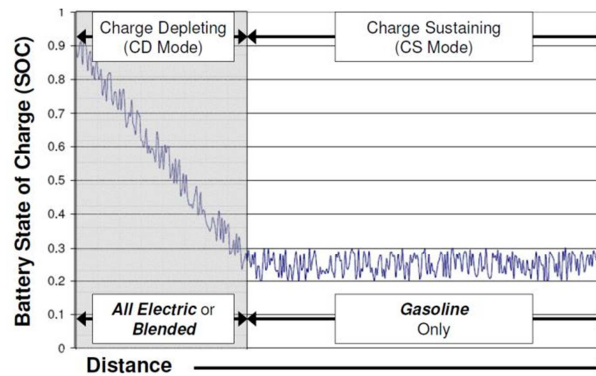


Figure 19 : Schéma de fonctionnement typique de PHEV. Le SOC moyen diminue puis se stabilise au fil de l'utilisation [AXS08].

Ces profils de sollicitation batteries sont donc déjà très complexes et variables en fonction du véhicule et de l'utilisateur. Néanmoins, il faut ajouter encore une difficulté, une caractéristique de l'usage automobile : la prise en compte du calendrier. Le calendrier est le temps que la batterie passe au repos, c'est-à-dire, sans être utilisée, sans aucun courant. On considère les périodes calendaires comme étant les moments importants où le véhicule n'est pas utilisé. On n'inclut que très rarement les périodes d'arrêt à un feu stop, par exemple. Ces moments où le véhicule n'est pas utilisé sont importants et représentent une part importante de la vie du véhicule et de la batterie. Pour un véhicule particulier, cette période peut représenter entre 90% et 95% du temps. Ce pourcentage diminue pour des flottes comme les taxis, les camions ou les bus qui sont beaucoup plus sollicités. Cette part importante du temps de vie du véhicule et de la batterie doit donc également être prise en compte.

2. LES PROPRIÉTÉS DES PACKS BATTERIES VÉHICULES

2.1 Des cellules automobiles bien particulières

Fabriquer un pack batterie pour un véhicule électrifié est une toute autre affaire que faire une batterie pour de l'électronique portable. En effet, les critères de sécurité tout d'abord et la quantité d'énergie ensuite font passer les systèmes à une toute autre échelle. Là où il suffisait de 3 Wh pour un téléphone portable, 70 Wh pour un ordinateur portable il faut environ 1 000 Wh pour un HEV et même 20 000 Wh pour un EV [PLU10]. Ces besoins ont donc une influence sur la fabrication, les formats et l'intégration des éléments lithium-ion.

Un pack batterie est tout d'abord constitué de plusieurs cellules individuelles, ou éléments, de tension 3,5 à 3,7 V (suivant la technologie utilisée). Ces éléments peuvent parfois être du type électronique, comme les 18650 sur les voitures Tesla [BER06], mais le plus souvent ce sont des formats et des technologies bien particuliers. Les éléments développés actuellement ont des capacités allant de 10 à 50 Ah pour des énergies de 40 à 200 Wh. En outre, des éléments plus gros réduisent les coûts et facilitent les montages (plus faciles et rapides) car le nombre de pièces est plus faible.

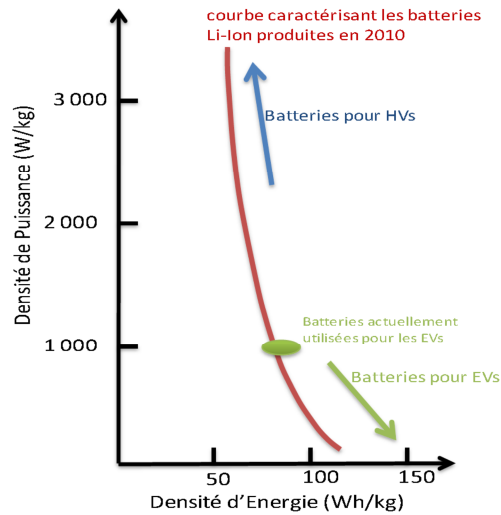


Figure 20 : Diagramme Ragone des batteries lithium-ion [PLU10].

Les différences ne s'arrêtent pas là. Nous avons déjà vu qu'en fonction de l'électrification du véhicule (EV, HEV, PHEV...) les sollicitations sont très différentes (cf. II.C.1.2 Des sollicitations complexes). Il faut ajouter à cela des demandes de fortes puissances pour les HEV (aide au démarrage et aux accélérations), et de grandes densités d'énergie pour les EV (autonomie sur plusieurs centaines de km). Les batteries fabriquées pour les véhicules sont donc spécifiques. En jouant sur le grammage (c'est à dire la capacité surfacique) des électrodes, au sein de la cellule, un compromis est fait entre densité de puissance et densité d'énergie (voir Figure 22).

Le marché des batteries lithium-ion pour véhicule est encore naissant, les véhicules qui utilisent cette technologie étant encore rares. De ce fait, aucun format et aucune norme de fabrication de cellule ne s'est encore dégagé. On peut distinguer 3 grandes géométries existantes sur le marché :

- Le format cylindrique (*cylindrical cell*) : comme son nom l'indique, les cellules sont de forme cylindrique. Les électrodes sont bobinées autour d'un axe central. Plus facile à industrialiser, le format cylindre n'est pas la géométrie la plus facile à utiliser au sein d'un pack. En particulier pour obtenir une grande densité d'énergie volumique.
- Le sachet souple (*pouch cell*) : les électrodes sont empilées et enfermées dans un sachet souple et imperméable. Le très peu d'emballage permet donc de grandes densités mais offre moins de protection au temps et à l'usure. Le sachet souple est souvent accusé de souffrir de fuites au fil du temps.
- Le boîtier métallique (*prismatic cell*) : les électrodes sont enfermées dans un boîtier métallique, résistant, en aluminium. Ce format parallélépipédique permet un assemblage aisé, sous forme de pack, en alignant les cellules les unes contre les autres. Le boîtier apporte une plus grande protection que le sachet souple. La densité est, par contre, plus faible et le prix plus élevé.



Figure 21 : Exemples de cellules lithium-ion pour automobiles. Cylindriques à gauche, en sachet souple au centre et en boîtier métallique à droite.

À l'instar de la filière des ordinateurs portables (et du format 18650), le secteur se cherche donc encore un standard de cellule automobile. Une telle norme permettrait pourtant d'abaisser les coûts de production par la mise en concurrence plus facile de différents fabricants et une production en grande série. Des normes VDA et ISO [DIN11] promues, en particulier, par les constructeurs allemands, sont en cours d'homologation.

2.2 La chaîne de fabrication des packs batteries

Comme nous venons de le voir, il y a de nombreux matériaux pour cellules, différentes géométries et plusieurs formats pour l'automobile. Il y a donc, par là même, de nombreuses façons de fabriquer un pack batterie complet pour un véhicule. Le pack batterie est un assemblage de plusieurs modules. Chaque module est fait d'un nombre plus ou moins important de cellules assemblées en série ou en parallèle (ou mixte).

Les différentes étapes de production d'un pack électrique sont expliquées sur la Figure 22. Tout commence par la production des matériaux et l'assemblage en éléments individuels. Mais la chaîne de montage est alors loin d'être terminée. Les cellules doivent être assemblées et soudées au sein d'un module. Le module comprend également tout la partie électronique, de surveillance et de régulation des cellules. Le pack batterie est ensuite assemblé avec plusieurs modules et avec les systèmes complémentaires (refroidissement...). Ces différentes étapes peuvent être dangereuses car le travail s'effectue avec des éléments sous tension. L'intégration du pack au véhicule, l'utilisation et le recyclage sont les dernières étapes de la vie du pack.

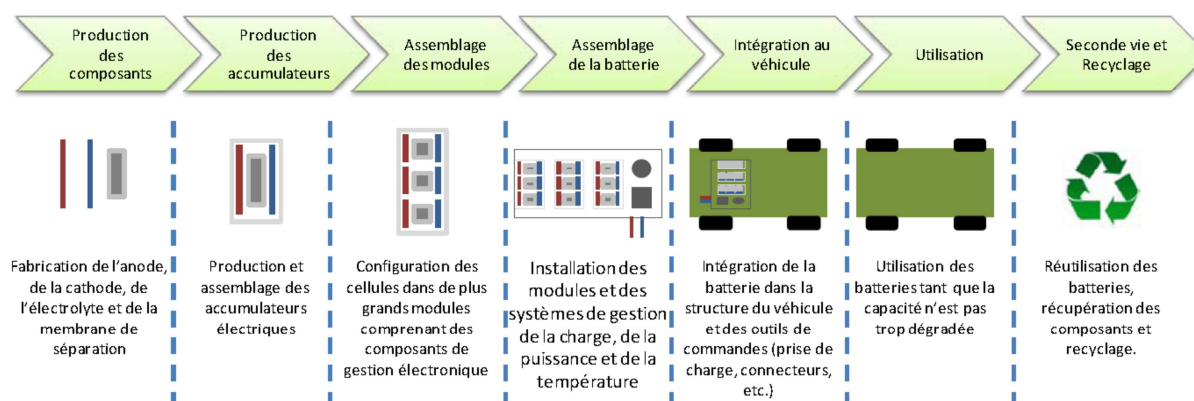


Figure 22 : Chaîne de montage des batteries pour EV [PLU10].

Ces packs peuvent être fabriqués par le fabricant de véhicule ou par le fabricant de cellule. La valeur ajoutée étant très importante, les constructeurs essaient de s'assurer un savoir-faire ou une main mise sur cette étape clef de fabrication du véhicule électrifié (cf. I.C.2 Les filières industrielles).

2.3 Exemples et objectifs des packs batteries

Les packs batteries ainsi fabriqués prennent place dans les véhicules. Pour illustrer les ordres de grandeurs des packs batteries lithium ions pour des véhicules types PHEV ou EV (les packs pour HEV sont beaucoup plus petits) nous proposons d'analyser l'Opel Ampera. Cette voiture, commercialisée en Europe fin 2011, est un PHEV, transposition de la Chevrolet Volt.

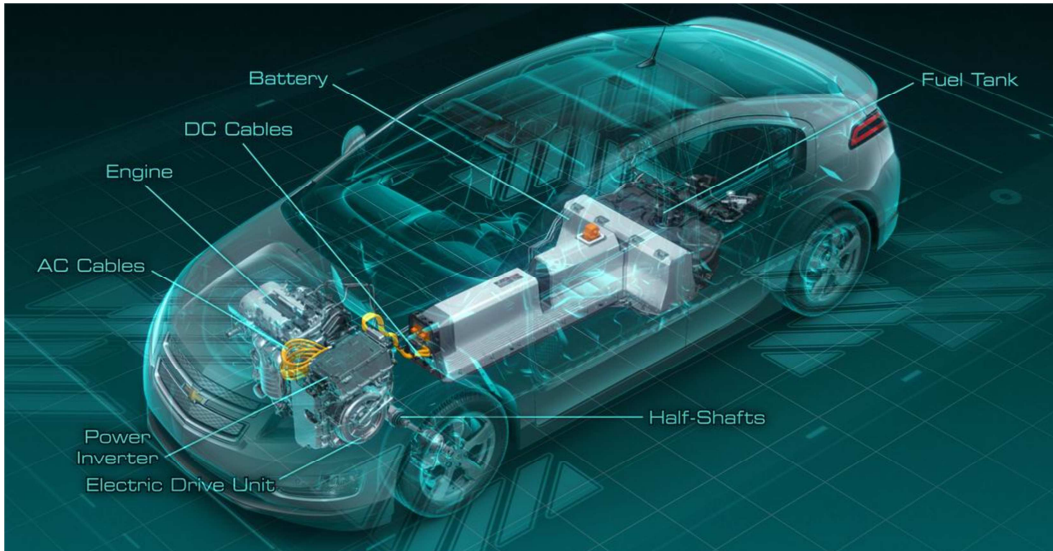


Figure 23 : Schéma de l'Opel Ampera et de son pack batterie.

L'Ampera utilise 288 cellules lithium-ion (en sachets souples), fabriquées par une filiale de LG Chemicals et composées de graphite/ LiMn_2O_4 . Chacune de ces cellules est séparée par des plaques en aluminium comportant un refroidissement liquide pour uniformiser et contrôler la température. Les 4 modules sont assemblés en pack en forme de « T ». Ce pack est positionné, par le constructeur automobile, dans la partie inférieure du véhicule. Ce positionnement (dans la partie inférieure du véhicule) est généralement celui adopté sur les PHEV ou EV, car il permet de ne pas trop impacter les autres volumes (comme le coffre), de garder le centre de gravité bas, d'avoir une sécurité optimale (dans la mesure où la cellule de vie est, en générale, préservée lors des chocs) et également pour mettre le pack à l'abri des hautes températures dues à l'ensoleillement.

Masse	197 kg
Volume	138 L
Tension	370 V
Courant	400 A (Max.)
Puissance	> 115 kW disponible
Capacité	45 Ah
Énergie	16,5 kWh (10,4 utilisé en fonctionnement)

Tableau 4 : Caractéristiques du pack batterie de l'Opel Ampera [HER11].

Grâce au pack batterie, décrit sur le Tableau 4, le véhicule est capable de rouler en tout électrique (mode ZEV) entre 40 et 80 km, selon la conduite. Par contrôle électrique, la fenêtre de SOC utilisée correspond à environ 65% de la capacité totale de la batterie, et le SOC ne passe jamais en dessous de 30%. Ce pack batterie est garanti, par

le constructeur, 10 ans et 160 000 km d'utilisation. Opel a opté pour une stratégie de gestion de l'énergie qui permet une durée de vie annoncée entre 300 000 et 400 000 km (correspondant à 20 % de perte d'énergie et 20% d'augmentation de la résistance) : en effet, l'énergie utile (utilisable réellement par le véhicule) est limitée à 10 kWh sur les 16 kWh initialement présents.

Ce pack batterie représente, de manière générale, la complexité d'un tel projet et les caractéristiques techniques de ce genre de fabrication. Il est la preuve qu'avec un savoir-faire, pour fabriquer et assembler un pack batterie, on peut obtenir des résultats très encourageants. En effet, ce véhicule peut rouler en mode ZEV jusqu'à 80km. Il montre, également, qu'une bonne stratégie de gestion de l'énergie doit permettre d'offrir une durée de vie conséquente au véhicule de type hybride ou électrique.

III. PROBLÉMATIQUE ET OBJECTIFS

Nous venons de montrer que le véhicule thermique conventionnel est aujourd'hui confronté à de nombreux problèmes : pollution, rejets de CO₂, approvisionnement en essence... Les véhicules électrifiés de toutes sortes (du micro hybride jusqu'au véhicule 100% électrique en passant par le PHEV) peuvent permettre de surpasser ces difficultés, au moins dans un premier temps. En effet, l'utilisation de batteries permet d'optimiser les consommations. Les batteries lithium-ion présentent des propriétés très intéressantes pour intégrer ce genre de véhicule. Ces batteries peuvent être très différentes les unes des autres. Elles sont soumises en outre à des sollicitations complexes, très différentes selon l'utilisateur ou le type de véhicule.

Or il apparaît que ce genre d'accumulateur électrochimique subit des pertes de performances au fil du temps et de l'utilisation : c'est le vieillissement. Comme les performances des véhicules dépendent directement des capacités de la batterie à stocker et à libérer l'énergie, il est nécessaire d'étudier ce vieillissement. Prévoir et comprendre comment une batterie vieillit est important pour adopter une bonne stratégie de gestion du pack. En effet, en évitant les paramètres les plus impactants (par exemple, les hautes températures en installant un système de refroidissement) il est possible d'optimiser la durée de vie des accumulateurs. Ensuite, faire une prévision de ces diminutions de performances permet d'anticiper par un bon dimensionnement (voir un surdimensionnement) et de satisfaire le cahier des charges du véhicule (puissance, émissions...). Enfin, cette anticipation du vieillissement permet d'accompagner une bonne stratégie de vente et de remplacement avec, par exemple, une durée de garantie véhicule adaptée.

Nous avons vu que les technologies lithium-ion sont très nombreuses et qu'il existe de nombreux formats et fabricants. Il paraît admis que ces technologies vont continuer à coexister, au moins dans un premier temps, et que la recherche technologique fournira encore de nouvelles chimies et batteries. Cette multiplicité devient problématique dans la mesure où les différentes études du vieillissement nécessitent beaucoup de temps.

Cette étude, au sein du groupe PSA, s'inscrit dans ce contexte. **L'objectif de cette thèse est d'obtenir un moyen de prévision du vieillissement des batteries lithium ion, dans le cadre d'un usage automobile et, si possible, généralisable à plusieurs technologies Li-ion.** Nous souhaitons obtenir un modèle de prévision du vieillissement en fonction de chaque sollicitation proposée. La durée de vie ainsi simulée permettra, par comparaison, d'établir les meilleures stratégies d'utilisation.

Afin de parvenir à cet objectif, la première étape est de faire l'état de l'art des mécanismes de dégradation et des modèles de vieillissement connus relatif aux batteries lithium-ion. Au regard du cahier des charges que nous venons de définir, nous choisirons alors le modèle le plus approprié.

CHAPITRE 2 : ÉTAT DE L'ART SUR LA PRÉVISION DU VIEILLISSEMENT DES BATTERIES LI-ION

ÉTAT DE L'ART DES MÉCANISMES DE VIEILLISSEMENT DES BATTERIES LITHIUM-ION. ÉTUDE ET CLASSIFICATION DES DIFFÉRENTES MÉTHODES DE MODÉLISATION DU VIEILLISSEMENT POUR UNE UTILISATION VÉHICULE.

Ce chapitre présente le contexte scientifique de notre sujet. Cet état de l'art vise en particulier les mécanismes de vieillissement opérant au sein des batteries lithium-ion et, dans une seconde partie, les différents moyens de modéliser ce vieillissement. Nous concentrerons plus particulièrement notre étude sur le système électrochimique utilisé par la suite, à savoir le couple graphite/ NCA. Les modèles seront ensuite comparés selon nos besoins, c'est-à-dire un usage automobile.

I. LES MÉCANISMES DE VIEILLISSEMENT DES ACCUMULATEURS LITHIUM-ION

Une batterie lithium-ion est un système électrochimique complexe multi composants. Elle est notamment constituée de deux électrodes (positive et négative), de l'électrolyte, du séparateur, des collecteurs de courant, des conducteurs électroniques, du ou des liants... Chacun de ces composants va subir ce que l'on appelle le vieillissement. Le vieillissement est la modification, au fil du temps et/ou de l'utilisation, des propriétés de notre système. Plus concrètement, c'est la baisse de la capacité ou l'augmentation de la résistance de notre batterie au fil de l'utilisation ou du temps. Les mécanismes physico-chimiques, qui opèrent au sein de la batterie, et qui sont responsables du vieillissement d'une batterie, sont complexes et interdépendants. Ainsi, le vieillissement d'un des composants influencera les propriétés des autres composants. Néanmoins, pour une meilleure compréhension, on peut déjà distinguer le vieillissement de chacun de ces composants individuellement.

A. ÉVOLUTION DES COMPOSANTS ÉLECTROCHIMIQUEMENT NON ACTIFS

1. VIEILLISSEMENT DE L'ÉLECTROLYTE

Les électrolytes utilisés, dans les accumulateurs Li-ion, sont constitués d'un sel de lithium (généralement du LiPF_6) dissout dans un mélange de solvants organiques. Le mélange de solvants organiques est très généralement constitué de carbonates d'alkyles: EC (carbonate d'éthylène), PC (carbonate de propylène), DEC (carbonate de diéthyle), DMC (carbonate de diméthyle). Les carbonates VC (carbonate de vinylène) ou encore VEC (carbonate de vinyl éthylène), utilisés comme additifs, améliorent la tenue en cyclage et en température [LI08]. Ces électrolytes (utilisés aujourd'hui) sont normalement stables jusqu'à haut potentiel ($>4.5\text{V}$). Dans les faits, l'électrolyte peut s'oxyder au contact de l'électrode positive à haut potentiel et, à l'inverse, se réduire au contact de l'électrode négative si celle-ci est à bas potentiel. Ces réactions dégradent le sel de lithium et le solvant, rendant moins évident le transport des ions lithium. La production de gaz [ABR03a] tel que C_2H_5 , CH_4 , CO peut s'effectuer (principalement) au contact de l'électrode négative. Des produits de dégradation corrosif (HF ...) peuvent également être générés, en particulier en présence d'eau [YAN10]. Néanmoins, on note que la composition de l'électrolyte évolue peu et, pour peu que l'électrolyte soit présent en quantité suffisante, celui-ci continue de jouer son rôle de conducteur ionique au fil des sollicitations.

2. VIEILLISSEMENT DES COLLECTEURS DE COURANT

Le collecteur de courant est la partie métallique sur laquelle est déposée l'électrode. Généralement il est en cuivre du côté négatif et en aluminium du côté positif. En fonction du potentiel où est placé le collecteur, il y a des risques de corrosion et de dissolution de celui-ci. Étonnamment, il y a encore peu de publication sur ce phénomène de vieillissement [BRA99]. Pourtant, si la dissolution devient importante, il peut alors y avoir augmentation locale de la résistance (et donc échauffement), ou même perte de contact avec les matériaux actif

qui ne seraient plus reliés électriquement au collecteur. Les ions métalliques formés [HYA07] peuvent également se réduire à l'électrode négative et, sur le long terme, produire des courts circuits internes.

Tout porte à croire cependant, que si la cellule lithium ion n'est pas trop déchargée et l'électrolyte bien sélectionné [BEH98] le risque est minime ou très lent, comparativement aux autres sources de vieillissement. Ainsi le sel triflate de lithium (LiCF_3SO_3) est connu pour corroder les collecteurs en aluminium [KRA97] alors que le LiPF_6 ne semble pas agressif. Néanmoins, quelques effets de corrosion par piqûres ont été constatés avec ce dernier sel [ABR03a] mais de façon faible et à température élevée (supérieure à 60°C). Ce risque est d'autant plus minime que généralement les deux collecteurs commerciaux sont prétraités (dépôt d'une couche mince protectrice, attaque chimique...) afin d'augmenter leurs propriétés d'adhérence et limiter leur corrosion.

3. VIEILLISSEMENT DU SÉPARATEUR DE COURANT

Le séparateur de courant entre l'électrode négative et positive ne joue aucun rôle électrochimique dans les réactions qui animent la batterie. Les séparateurs utilisés sont, en général, composés de trois couches (polyéthylène entre deux couches de polypropylène) comportant des pores obtenues par étirement. Le vieillissement de ce composant a été très peu étudié et il s'avère, en effet, que sa contribution au vieillissement de la batterie est très faible, voire nul [ABR03a] (matériau inerte).

B. VIEILLISSEMENT DE L'ÉLECTRODE NÉGATIVE

Comme dans la majorité des systèmes de batteries lithium-ion actuelles, nous n'utiliserons, par la suite, que des électrodes négatives à base de carbone, c'est pourquoi nous nous intéresserons ici exclusivement au vieillissement de ce type d'électrode. Le vieillissement de ces électrodes négatives concerne principalement la modification de l'interface électrode/électrolyte, les changements au sein du matériau actif et les modifications au sein de l'électrode composite.

1. MODIFICATIONS DE L'INTERFACE CARBONE/ÉLECTROLYTE

Le vieillissement de l'électrode négative en graphite a été beaucoup étudié et les sources bibliographiques sont multiples. Déjà, en 1998, Arora et al. [ARO98] présentent la modification de l'interface électrolyte/ électrode négative comme le phénomène principal du vieillissement. En effet, à faible potentiel, l'électrolyte va se réduire partiellement à la surface du graphite, ce qui entraîne (entre autre) la consommation de lithium [RAM02, ZHA08]. Les produits de dégradation chimiques et électrochimiques créent une couche de passivation, appelée SEI (en anglais *Solid Electrolyte Interphase*), qui va partiellement protéger le graphite et l'électrolyte. Cette couche, qui est la source d'une perte de capacité, est également nécessaire à la viabilité du graphite en tant que matériaux d'insertion. En effet, la SEI permet la migration des ions lithium mais est également électriquement isolante, inhibant ainsi la réduction plus poussée de l'électrolyte. Cette couche est créée majoritairement lors des premiers cycles de la batterie. Ses caractéristiques doivent être finement contrôlées et ont un impact très important sur la durée de vie de la cellule, avec des mécanismes en chaîne très complexes [AUR99b]. Comme l'explique Broussely [BRO01], si la SEI n'est pas assez isolante, les molécules d'électrolytes vont continuer d'être réduites tandis que si la SEI est trop épaisse (ou ioniquement isolante), la résistance interne va augmenter outre mesure.

Cette couche de passivation a aussi été l'objet de nombreuses études, d'abord sur le lithium métal [PEN99, NAI96] puis pour les systèmes lithium-ion [AUR99b, YOS06, PLO04]. Il y a, en effet, une proximité des

mécanismes de passivation du fait du potentiel du graphite relativement proche de celui du lithium. Par ailleurs, Aurbach [YOS06, AUR00] identifie les chutes de performances en fonction de la formation, plus ou moins importante, de la couche de passivation (qui dépend, en fait, de la surface des électrodes). Il fournit aussi les détails chimiques de cette formation. Li et al. viennent confirmer [LI01] cette étude par des analyses post mortem. Ils en déduisent également que la réduction de l'électrolyte en SEI conduit bien (au moins en partie) à la perte de capacité observée. On peut donc conclure sur l'importance de ce film passivant à l'électrode négative sur les évolutions des performances des batteries lithium-ion.

D'un point de vue physico-chimique, la couche de passivation est très complexe [DAH08, DED05, TAR93]. Les analyses effectuées, très souvent par XPS, montrent la présence de différents polymères, de carbonates (Li_2CO_3 , $\text{CH}_3\text{OCO}_2\text{Li}\dots$) et de produit de décomposition du sel de lithium (LiF, phosphates). Des études nous indiquent que les produits créés sont également fonction du potentiel du graphite [DED07] et que l'on observe des processus de dissolution/ redéposition partiels de la SEI [LER05, YAZ02]. Cela se traduit par le fait qu'une partie des pertes de performances est réversible. Par ailleurs, des études encore plus poussées, en particulier par Peled [BAR99b, PEL01] montrent des disparités, au sein même de la surface d'un grain de graphite. Il apparaît que les processus d'insertion/ désinsertion des ions lithium créent des différences locales lors de la décomposition (réduction) de l'électrolyte. Ainsi, perpendiculairement aux feuillets de graphite, là où les réactions d'insertion n'ont pas lieu, se dépose une fine couche de produits plutôt organiques, des polymères. À l'inverse, face à « l'entrée » des ions lithium au sein du graphite, la couche de passivation est beaucoup plus épaisse (3 à 5 fois) et est majoritairement composée de produits inorganiques comme LiF ou Li_2CO_3 . Andersson et Edström [AND03, EDS06] nous livrent une version complémentaire et un peu différente de cette couche de passivation sur le graphite : la SEI serait une couche d'environ 900 Å d'épaisseur, majoritairement composée de produits organiques avec, à son extrême surface (< 20 Å), une couche de carbonates. Cette SEI, irrégulière, serait parsemée de cristaux de LiF de taille variables (maximum 0,2 µm) formés pendant le cyclage de la cellule.

2. CHANGEMENT DU MATÉRIAU ACTIF

Lors de l'insertion/désinsertion des ions Li^+ au sein du graphite, celui-ci va changer de volume d'environ 10% (principalement entre $\text{Li}_{0,8}\text{C}_6$ et LiC_6 soit entre 80 et 100% de SOC), ce qui est relativement faible. Ces processus vont donc peu affecter le matériau en lui-même [RAM02], mais ces expansions et contraction répétées peuvent avoir un effet sur la couche de passivation présente à sa surface. En effet, la SEI peut alors se craqueler et laisser « à nu » une nouvelle surface. Cette nouvelle surface sera alors l'objet d'une nouvelle passivation qui va réduire la capacité spécifique et augmenter d'autant l'impédance.

Les matériaux carbonés peuvent, en revanche, être beaucoup plus affectés par des processus d'exfoliation. En particulier, le carbonate de propylène (PC) est connu [AUR99b] pour s'insérer entre les feuillets du graphite. Ces processus, couplés à une production de gaz, peuvent mener à une fissuration importante des grains de graphite suite à la perte de plans de graphène.

3. MODIFICATION DE L'ÉLECTRODE

L'intégrité de l'électrode, elle-même, peut être mise en cause. En effet, une électrode est constituée de plusieurs composants : le principal est la matière active, il y a aussi les conducteurs électroniques (carbone nano, VGCF...) et le liant mécanique (PVDF...). Les interactions entre ces différents composés peuvent être altérées mécaniquement par les changements de volume de la matière active, par exemple. Le PVDF peut, par ailleurs, réagir [SPO03b] avec la forme lithié de l'électrode pour former LiF. Ceci a le double inconvénient de dégrader les constituants de l'électrode (mauvaise tenue mécanique) et également d'engendrer des produits qui vont

obstruer la porosité de celle-ci (perte de site actifs, accessibilité moins grande). De manière générale, les produits parasites, issus de la décomposition de tel ou tel composant d'électrode, vont diminuer la porosité et, avec elle, la conductivité effective de l'électrode et l'accès des ions lithium aux matériaux actifs. Ce sont donc les propriétés de la cellule tout entière qui s'en trouvent modifiées [ABR07, SIK04].

C. VIEILLISSEMENT DE L'ÉLECTRODE POSITIVE

Les phénomènes de vieillissement des électrodes positives ont été très détaillés par Vetter et al. [VET05]. Ceux-ci peuvent être très différents selon que le matériau actif est principalement constitué de LiCoO_2 , LiFePO_4 ou encore de LiMn_2O_4 . L'électrode positive étant une électrode composite, de nombreuses sources d'altération sont possibles au cours du temps. Néanmoins on retiendra comme sources principales du vieillissement de l'électrode positive : les changements de structure du matériau actif, les réactions de dissolution/ décomposition chimique et les modifications de surface. Comme nous le verrons dans les prochains chapitres, nous travaillerons exclusivement sur des cellules à base de NCA comme matériau d'électrode positive. C'est pourquoi nous ne détaillons ici que les phénomènes de vieillissement portant sur les oxydes lamellaires et, en particulier, pour ce type de composition chimique.

1. LES CHANGEMENTS DE STRUCTURE DU MATÉRIAU ACTIF

Dans le cas des composés lamellaires LiMO_2 il est généralement admis que ce sont les changements de phase lors des insertions/ désinsertions des ions Li^+ qui sont une des causes principales de dégradation des propriétés de la batterie. Pour le composé LiNiO_2 , il y a en effet une transition de phase entre une structure hexagonale et monoclinique [KAL05] pour un taux de lithiation moyen. Ces transitions de phases sont néfastes pour la stabilité du composé en cyclage. En effet, les changements de volumes molaires peuvent induire des fractures et contraintes dans le matériau actif et donc mener à la décohésion de l'électrode. Cette transition de phase peut être évitée en incorporant environ 20% de cobalt dans le matériau. Les changements de volume des composés à base de nickel et cobalt sont alors les plus faibles. La structure lamellaire peut être stabilisée encore plus avec l'ajout de dopants, comme l'aluminium [OHZ95, OHZ97] ou le manganèse [POU00]. Une étude réalisée par une équipe allemande [WOH04] démontre d'ailleurs l'amélioration significative de la tenue en cyclage de ces composés.

2. LES RÉACTIONS DE DISSOLUTION/DÉCOMPOSITION CHIMIQUE

Des phénomènes de dissolution du matériau actif sont également signalés, bien que ces phénomènes soient beaucoup moins importants qu'avec le spinelle LiMn_2O_4 [ARO98]. La présence de défauts cristallographiques et le passage par un potentiel d'électrode bas vont influencer cette dissolution. Dans le cas du NCA, du LiFePO_4 ou du LiCoO_2 la dissolution semble très limitée. La fabrication d'espèces acides, comme HF, à l'électrode négative peut, en outre, amorcer la dissolution du matériau actif de l'électrode positive.

3. LES MODIFICATIONS DE SURFACE

La formation d'une « SEI » à l'interface électrode positive/ électrolyte a été rapportée [AND02, KOS02, SHI02]. Cette couche provient de l'oxydation de l'électrolyte au contact de l'électrode si cette dernière est portée à trop haut potentiel. Tous les matériaux montrent ainsi la présence de carbonates à leurs surfaces [AUR07]. Cette couche de passivation conduit à augmenter l'impédance de la cellule et diminue donc la puissance disponible.

Cette SEI est, en général, considérée comme peu impactante sur le vieillissement de la cellule et, au minimum, beaucoup moins que celle présente à l'électrode négative.

4. VIEILLISSEMENT DES COMPOSÉS DU TYPE NCA

Il est constaté que l'augmentation d'impédance de l'électrode peut être reliée à une modification de la structure de surface des particules du matériau [ABR03a]. La surface du matériau actif vieilli révèle ainsi une structure du type NaCl alors que le cœur des grains possède encore la structure attendu du NaFeO₂ [ABR02]. Une phase cubique du même type que NaCl (NiO), pauvre en lithium, est également signalée à la surface des grains [KOB07], en plus de la couche de passivation contenant du LiF, Li₂CO₃ et des carbonates. Ce vieillissement de surface du matériau provient d'altérations de la structure. En effet, au fil des sollicitations les atomes de nickel (et cobalt) prennent place sur les sites du lithium de la structure [MUT09]. En particulier, des ions Ni²⁺ deviennent inactifs d'un point de vue électrochimique [GUI02]. Ces modifications diminuent la capacité globale restituée de la batterie et augmente son impédance.

On remarque ainsi que l'augmentation de résistance/ d'impédance est beaucoup plus importante du côté NCA que du côté graphite. Que ce soit à haute température [ABR03a, ITO05] ou à température moyenne [ABR07, AND10, CHE01], cette augmentation d'impédance, étudiée par Dees et al. [ABR05, DEE05], peut, selon eux, être attribuée à trois phénomènes : la perte de capacité du matériau actif, en particulier par isolation des particules d'oxydes les plus fines ; la dégradation du chemin électronique entre la matière active et l'additif conducteur électronique carboné ; ou encore la dégradation du chemin ionique entre le matériau actif et les pores de l'électrode. C'est ce dernier phénomène qui est retenu principalement pour expliquer les dégradations observées. En effet, la modification de la surface du NCA semble compromettre la bonne insertion/ désinsertion des ions lithium et augmenter d'autant la résistance de la cellule. Des phénomènes de fissuration et de changement de morphologie des particules sont rarement reportés [ITO05].

D. BILAN DES PHÉNOMÈNES DE VIEILLISSEMENT

En résumé, le vieillissement d'une batterie lithium-ion est complexe et provient de toute une série de phénomènes mettant en jeu les différents composants [BRO05]. La prépondérance de tel ou tel phénomène dépendra de l'état et de la sollicitation de cet élément. Néanmoins on peut dégager les grands phénomènes impactant la durée de vie. Il s'agit des changements de phase cristallographique du matériau actif à l'électrode positive et de la formation et de l'évolution d'un film de passivation à la surface de l'électrode négative. Cette interphase entre l'électrolyte et le graphite, ou SEI, est la source d'une importante baisse de la capacité (consommation de lithium) et d'augmentation de l'impédance. Elle est généralement considérée comme la principale source de vieillissement [SAN08].

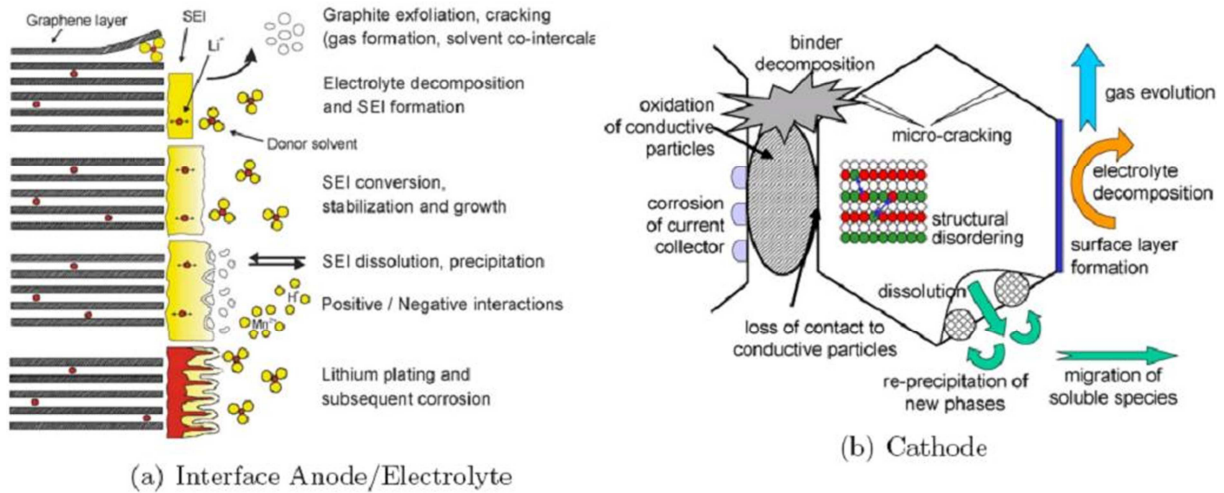


Figure 24 : Schéma des principales réactions physico-chimiques responsables du vieillissement des batteries lithium-ion sur chacune des deux électrodes [VET05].

Ces événements sont en interaction les uns avec les autres et il n'est pas impossible de se retrouver dans une situation dite de « boule de neige », où le vieillissement s'accélère de lui-même. Des tentatives pour relier directement les facteurs de contraintes aux phénomènes de vieillissement existent pour les batteries au plomb [KAI03, SVO04]. Par exemple, la vitesse de décharge de la batterie va avoir un impact sur la stratification de l'électrolyte mais n'aura aucune influence sur le phénomène de perte d'eau, contrairement au paramètre température. Néanmoins, dans le cadre des systèmes à base de lithium ces tentatives sont rares et les méthodes à mettre en œuvre complexes. À ce jour, il semble que les expériences de ce genre [VET05] (pour le lithium-ion) soient restées infructueuses, notamment à cause de la complexité des phénomènes physiques sous-jacents.

II. LES DIFFÉRENTS MODÈLES DE PRÉVISION DU VIEILLISSEMENT

A. LA MODÉLISATION DU VIEILLISSEMENT

1. ESTIMER, PRÉVOIR LE VIEILLISSEMENT

Estimer le vieillissement d'un système électrochimique, c'est prévoir l'évolution d'un ou plusieurs paramètres (comme la résistance interne, la capacité...) au fil du temps. Ces périodes étant souvent très longues, l'estimation se base sur des essais (généralement accélérés) pour prévoir les évolutions futures d'une batterie en fonction de la sollicitation de celle-ci. Cette simulation sera plus ou moins précise et fiable selon la méthode employée. Ces diverses méthodes passent donc par l'utilisation d'un modèle qui va se charger de simuler, calculer, gérer l'évolution des variables, plus ou moins nombreuses, au fil du temps. Ces méthodes de prévision du vieillissement peuvent être rangées en trois catégories distinctes : **les modèles basés sur les propriétés physiques, les modèles mathématiques et les modèles fatigues.**

Les plus communs sont les modèles basés sur les propriétés physico-chimiques de la batterie (on trouve dans la littérature « *performance-based lifetime models* »). En cela, le modèle nécessite une entrée d'informations physiques, que ce soit sous la forme d'une conductivité électrique, d'une courbe de mesures empiriques ou bien d'une loi électrochimique. Ces modèles, basés sur les propriétés physiques, seront séparés ici en trois types : les modèles électrochimiques, les modèles empiriques et enfin les modèles empiriques + MCE. Dans le premier cas, les causes de vieillissement apparaissent explicitement dans les jeux d'équations qui gouvernent ces modèles et sont en interaction directe avec les autres fonctions. Dans le deuxième cas, les modèles empiriques se contentent

d'extrapoler le vieillissement des propriétés mesurées. Les modèles empiriques + MCE sont une manière d'utiliser les circuits équivalents pour modéliser le vieillissement.

Les méthodes mathématiques, ou bien encore informatiques, réunies ici sous le seul sigle RNA, ont quant à elles une approche bien différente, en essayant de relier les données d'entrée et de sortie.

Parfois, il n'est pas nécessaire de simuler la vie de la batterie durant le vieillissement. En effet, la prévision de durée de vie, c'est-à-dire, connaître le temps que mettra la batterie (sous certaines conditions) pour atteindre sa fin de vie (FDV) peut suffire. Basée sur une approche mécanique, totalement différente, de cumul des dommages, c'est la troisième grande voie pour prévoir le vieillissement. Ces méthodes, de type fatigue, permettent d'obtenir la durée de vie restante de la batterie en fonction des événements subits en incrémentant les détériorations au fur et à mesure. On peut en distinguer deux types : la méthode de Wöhler et le modèle à durée de vie pondérée (en anglais *weighted Ah-throughput*).

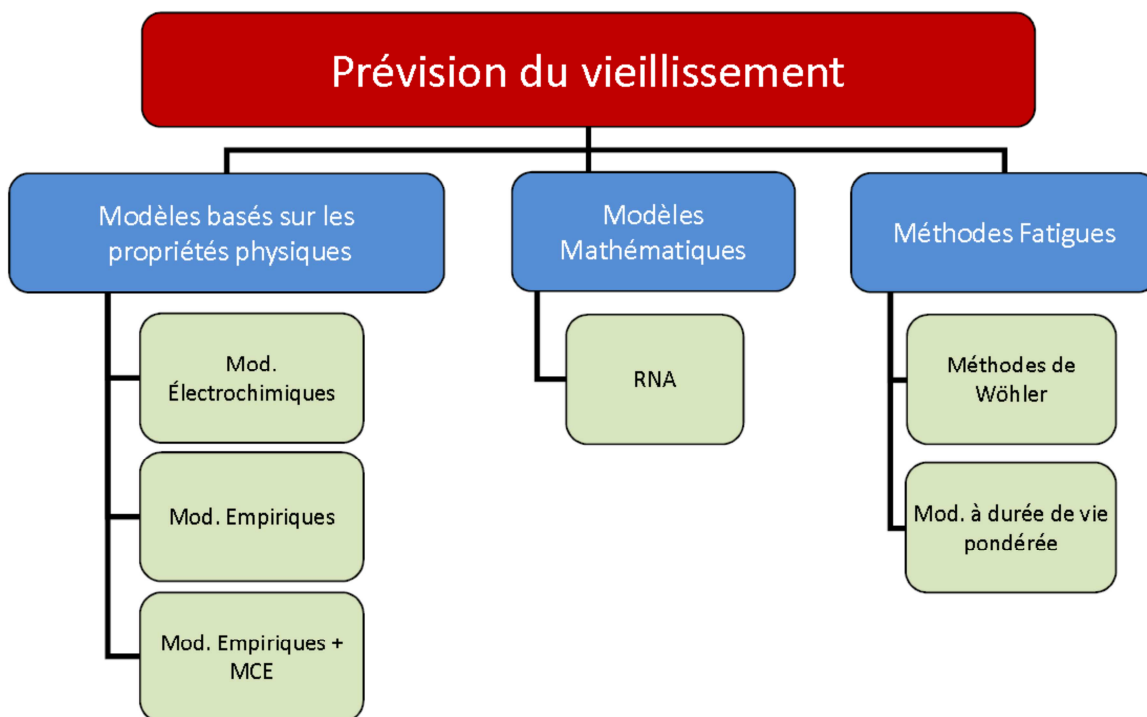


Figure 25 : Les différentes méthodes de prévision du vieillissement.

La Figure 25 ci-dessus représente les différentes méthodes de prévision du vieillissement qui seront détaillées par la suite. Cette représentation et classification de ces modèles est personnelle et d'autres classifications sont possibles [BRO07]. La différence faite sur le papier semble nette et précise, néanmoins, il faut garder à l'esprit que le créateur d'un modèle va utiliser tous les outils qui lui seront nécessaires en fonction de son cahier des charges.

2. LA GÉNÉRALISATION DU MODÈLE

Un modèle de vieillissement de batterie est généralement conçu pour un seul couple utilisation/ technologie. Par exemple la modélisation du graphite/ LiCoO₂ pour une utilisation de batterie d'ordinateur (et donc le maintien à une tension constante le plus souvent). Il peut alors être intéressant d'élargir ce couple, soit dans le but de ne pas reprendre un modèle depuis le début, soit d'ouvrir les possibilités du modèle. Le fait d'ouvrir un modèle déjà écrit, de le faire passer à d'autres applications est ce qu'on appellera l'extension du modèle, et le fait de le généraliser à une autre technologie, la généralisation du modèle. L'extension peut alors être considérée comme

l'ouverture à une plage de sollicitation plus importante, et sera souvent possible sous réserve. La généralisation à d'autres technologies ne pourra, quant à elle, se faire automatiquement. Il faudra un minimum de nouvelles données. Le point important étant de connaître les efforts nécessaires à cette généralisation. Si cet effort est quasi équivalent à la réécriture d'un nouveau modèle, on peut considérer que c'est impossible. On peut, d'ores et déjà, remarquer que ces sujets sont très rarement évoqués dans la littérature, et on note une quasi absence de description de processus de généralisation. À défaut de trouver ces indications, nous procéderons donc à une analyse qualitative des possibilités d'élargissement pour chaque type de modèle qui seront évoqués ici.

3. BESOINS ET OBJECTIFS

Nos objectifs de modélisation se situent en droite ligne des besoins industriels de PSA : obtenir un modèle de prévision du vieillissement pour véhicule. Ce modèle doit simuler l'évolution au fil du temps de plusieurs propriétés de la batterie (la capacité, l'augmentation de résistance, l'énergie...) dans le cadre d'une utilisation véhicule électrique ou hybride (toutes les gammes d'hybridation sont envisagées pour l'instant, l'extension du modèle devra donc être possible). Du fait des temps importants de repos (un véhicule particulier passe plus de 90% de son temps à l'arrêt) le vieillissement dit calendaire doit être également pris en compte. Dans la mesure du possible, ce modèle doit être généralisable à d'autres technologies rapidement, c'est-à-dire sans refaire l'intégralité des essais et dans un temps limité. La possibilité d'effectuer uniquement des essais non destructifs à chaque généralisation serait également avantageux (ne pas ouvrir les batteries, ne pas faire d'analyse post-mortem).

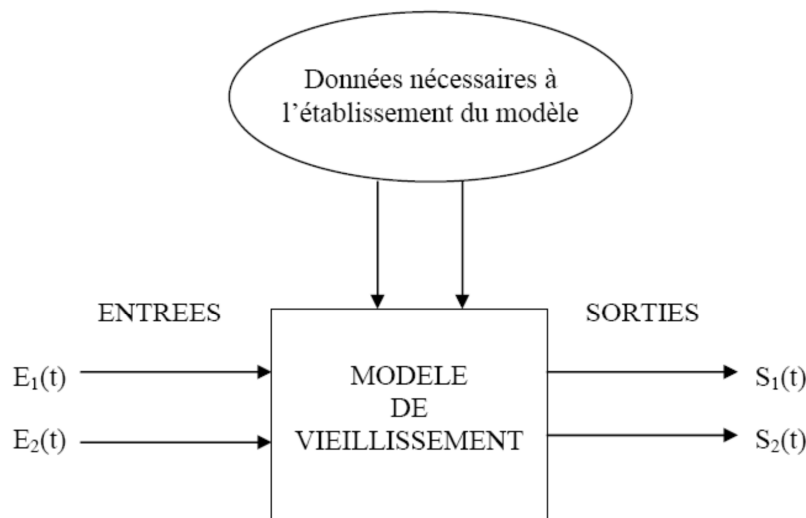


Figure 26 : Schéma général de mise en place et fonctionnement d'un modèle de vieillissement.

Ces besoins sont le cœur de la problématique de la thèse et les méthodes de vieillissement de ce rapport seront appréciées et discutées selon cet angle. On peut représenter un modèle de vieillissement par un schéma avec des entrées et des sorties d'informations. Ce schéma permet d'identifier le fonctionnement de celui-ci une fois qu'il sera validé (c'est-à-dire prêt à être utilisé). Nous représenterons chacune des méthodes discutées selon le schéma de mise en place présenté sur la Figure 26.

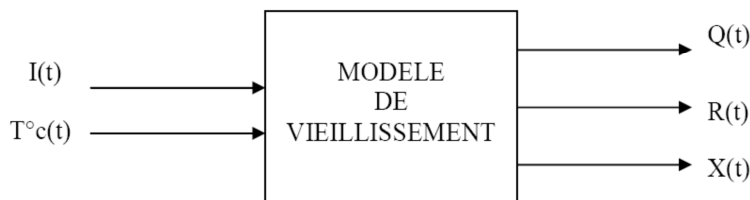


Figure 27 : Schéma général de fonctionnement du modèle de vieillissement désiré.

La Figure 27 illustre le modèle que l'on souhaite obtenir pour nos besoins : en entrée (à gauche) un minimum d'informations sur la sollicitation à modéliser, à savoir l'évolution du courant et de la température de la batterie. Et, en sortie du modèle (à droite), un maximum de propriétés simulées de la batterie (la capacité et la résistance étant le minimum). Ces objectifs seront complétés et précisés par la suite des travaux.

B. MODÈLES BASÉS SUR LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

La première grande classe de méthodes utilisées pour prévoir le vieillissement des systèmes électrochimiques est constituée des modèles basés sur les propriétés physiques. Ces modèles reposent sur une utilisation/ description physique des phénomènes de vieillissement. Ces modèles peuvent être séparés en trois groupes distincts : les modèles électrochimiques, les modèles empiriques et empiriques + MCE. Dans le premier cas les causes de vieillissement apparaissent explicitement dans les jeux d'équations qui gouvernent ce modèle et sont en interactions directes avec les autres fonctions. Les modèles empiriques, en revanche, sont basés sur l'extrapolation d'une série de données, avec ou sans l'aide d'un modèle de comportement MCE. La plus grande partie des modèles utilisés et disponibles dans la littérature sont basés sur les propriétés physico-chimiques de la cellule. Le cœur du modèle est bien constitué par les outils de l'électrochimie. Les causes du vieillissement (par exemple une réaction chimique parasite menant à la croissance de la SEI), qui apparaissent clairement dans l'ensemble des équations, régissent le modèle et sont en interaction directe avec les autres caractéristiques du modèle.

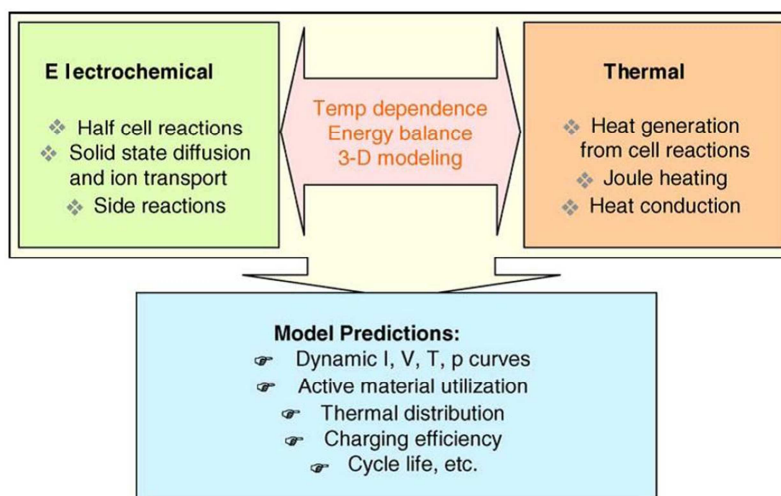


Figure 28 : Grandes lignes d'un modèle électrochimique [WEN05].

Ces modèles sont, par nature, les plus complexes à mettre en place. En effet, essayer de mettre en équation, de façon exhaustive, l'ensemble des phénomènes physico chimiques, thermiques et électriques est difficile (cf.

Figure 28). Néanmoins on, peut ensuite être plus confiant sur le résultat car la modélisation repose concrètement sur des mesures. C'est aussi pour cela que c'est la démarche favorite de l'électrochimiste : les équations sont pour la plupart connues et on évolue ici dans un domaine beaucoup plus familier.

1. LES MODÈLES ÉLECTROCHIMIQUES

1.1 Définition

Les modèles électrochimiques sont basés sur les processus physico-chimiques de la batterie. Ceux-ci utilisent des équations qui ont été établies au préalable. Ces équations relient les différents paramètres électriques ou physiques. Pour illustrer, prenons un exemple très simple : la première loi de Fick ($\vec{j} = -D \times \overrightarrow{grad}C$) qui relie le transport des espèces en fonction du coefficient de diffusion, et du gradient de la concentration. Elle peut être appliquée au transport ionique à travers l'électrolyte de la batterie. Ainsi, une fois mesuré le coefficient de diffusion, en connaissant la concentration à un moment t , le transport ionique (et ce qui en découle d'un point de vue vitesse de réaction aux électrodes) sera connu également.

$$\varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\varepsilon}{\tau} \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) + \frac{1}{z_+ \nu_+ F} \frac{\partial [(1 - c \bar{V}_e)(1 - t_+)i_2]}{\partial x}$$

Figure 29 : Équation du transport par diffusion dans l'électrolyte [DEE08].

Ce qui est très rapidement remarquable, par exemple chez Dees et al. [DEE08] (cf. équation de la Figure 29), c'est la complexité de ces systèmes d'équations. Ces modèles mettent en effet en scène plusieurs de ces équations aux dérivées partielles, et la complexité du modèle augmente alors exponentiellement avec la précision avec laquelle on veut modéliser. Il n'est pas rare, ainsi, de se retrouver avec plusieurs dizaines de paramètres qui vont évoluer au cours de l'utilisation et plus important au cours du vieillissement. Sans compter que beaucoup de lois et d'équations d'évolutions restent inconnues, il faut alors les écrire soi-même.

C'est pourquoi, jusqu'à présent, la plupart des modèles électrochimiques ont intégré une seule source de vieillissement, due à la fois à l'extrême complexité des systèmes réels et au manque de connaissances théoriques de la modélisation de certaines sources de vieillissement (comme la dégradation structurelle des matières actives). Cette simplification peut parfois être simpliste et ne pas refléter la réalité.

La mise en place d'un tel modèle s'avère délicate à aborder. Il faut au préalable identifier les phénomènes en jeu que l'on modélisera et ceux que l'on décidera de négliger. Cette identification pouvant se faire à partir de l'expérience ou de la littérature. Il faut ensuite identifier les paramètres des équations, écrire les équations manquantes, et vérifier les hypothèses simplificatrices. Des essais de vieillissement sont entrepris pour mesurer l'évolution de ces paramètres et vérifier la validité du modèle. Un modèle numérique doit également être écrit afin de coordonner toutes ces équations et données (chimiques et électriques). Ainsi, on le voit, la mise en place est complexe, et la réussite de l'entreprise n'est pas assurée. D'autant plus que la vérification du fonctionnement du modèle apparaît très tard après la mise en place de l'ensemble du modèle.

1.2 Modèles existants

Parmi les modèles les plus détaillés existants, on trouve tout d'abord le modèle de Fuller et al. de 1994 [FUL94] avec une géométrie simple à une seule dimension, et des équations elles aussi très simples. Dans le même registre, avec une approche assez rudimentaire, on peut citer le modèle de décomposition et d'oxydation de

l'électrolyte de Darling et Newman [DAR98], utilisant notamment la loi de Tafel et les lois de Fick. Ou encore un très classique modèle dit « 0D » [PRA11]. Bien que ces modèles soient limités en complexité, ils permettent d'obtenir des résultats de modélisations relativement fidèles à la réalité.

Ramadass et al. [RAM04] et Ramasamy [RAM07] vont, quant à eux, s'intéresser uniquement aux processus de formation de la SEI et à la perte de lithium (au cours du stockage ou au cours des cycles de charges/ décharges). Dans ces cas, il n'est supposé par exemple aucune limitation par transport des ions lithium. En face de ceci Ploehn et al. [PLO04] ont présenté un modèle prenant en compte la diffusion du solvant à l'intérieur de la SEI au cours du stockage. De façon plus avancé encore, Safari et al. [SAF09, SAF11] ont modélisé le stockage et le cyclage en étudiant à chaque fois le mode de limitation (par transfert de matière, par transfert de charge ou bien en régime mixte). Des modélisations plus complexes encore ont été effectuées, par Smith et al. [SMI08] ou bien encore Newman et al. [NEW03], portant sur les transferts électrolytiques. De son côté Santhanagopalan [SAN08] modélise les pertes de chacune des électrodes et conclut que les sources principales de perte de performance proviennent en majorité de l'électrode négative et non de la positive.

Dans presque toutes les études précitées, la dégradation du solvant à la surface de l'électrode négative est considérée comme la réaction parasite qui domine la perte de capacité de la cellule. En outre, toutes les études rapportées jusqu'à présent, ont été limitées à la description de la perte de capacité de la batterie dans un seul mode de fonctionnement. Et le choix de négliger soit le transport de solvant à travers la SEI, soit la cinétique des réactions indésirables n'est pas évident. On peut, à l'inverse de ceci, citer Spotnitz [SPO03a] qui démontre avec son travail (en partie bibliographique) l'influence des paramètres (tension, SOC, température) et qui différencie les pertes réversibles et irréversibles. Il quantifie également le vieillissement calendaire par rapport au vieillissement en cyclage.

Tous ces modèles, ainsi que ceux non cités [DEE09, WAN98, POP07, TAN09], sont donc des approximations des phénomènes mis en jeu dans un système électrochimique complexe, car il serait impossible de modéliser le grand nombre de ces processus. Et même si une partie des équations sont connues, il n'est pas toujours possible de reconstituer en intégralité un modèle décrit dans la bibliographie. De plus, les modèles présentés ici ne sont pas tous des modèles construits pour le vieillissement (i.e. la modélisation au cours de temps long selon la sollicitation) mais parfois plutôt pour une modélisation en fonctionnement simple (i.e. modéliser le comportement du système).

1.3 Avantages et inconvénients de ces modèles

Un inconvénient majeur apparaît tout de suite à l'utilisateur qui voudrait se munir d'un tel modèle : la méthode. En effet, il n'est jamais fait état dans la littérature de la méthodologie suivie par le créateur du modèle pour mettre en place celui-ci. Ici plus que pour les autres modèles, la modélisation est complexe et acquérir toutes les données et équations est délicat. Il faut évaluer l'influence de chaque paramètre en fonction des autres en fonctionnement, mais ce fonctionnement va lui-même évoluer au cours du temps. Par exemple, le coefficient de diffusion des ions lithium en phase solide dépend de l'état de charge, mais va également évoluer en fonction du vieillissement. Récupérer ces équations et incrémenter le modèle n'est donc pas chose aisée.

Un second inconvénient, qui peut lui aussi être un point d'achoppement dans le travail de construction du modèle, est également à prendre en compte : les temps de calculs informatiques. Il est bien sûr sous-entendu que, dans ces modèles, la complexité des équations empêche toute résolution manuelle ou analytique [BRO07, CAI09]. Il faut donc utiliser une méthode de résolution de ces équations. Cette solution doit être adaptée, mais

également pas trop longue en temps de calcul, car celui-ci va augmenter avec la complexité du modèle. Ceci est à prendre en compte à la base de l'écriture du modèle.

Néanmoins, malgré ces inconvénients, ce type de modèle électrochimique est le plus répandu car il se veut le plus proche de la réalité. Chaque partie correspondant directement à une réalité physique. Cette réalité empêche toute dérive qui pourrait apparaître car tout y est vérifiable car mesurable (tout du moins en principe). Par exemple la taille des particules à l'électrode négative ou encore la concentration de l'électrolyte. Avec des bases physiques, ce type de modèle est donc le plus prompt à « coller » aux mesures réalisées ; on pourrait dire qu'il modélise le mieux.

1.4 Vers un modèle universel ?

En théorie donc, un modèle électrochimique peut simuler toutes les sollicitations et donc étendre un modèle de ce type à une autre application doit se faire sans aucun changement. Par exemple, simuler une utilisation en véhicule électrique avec un modèle fait pour simuler une utilisation hybride doit être aisé, à condition que l'on n'ait pas trop restreint le champ des possibilités du modèle (dans cet exemple, le modèle doit prendre en compte l'influence physique des bas courants comme des courants importants).

La généralisation à d'autres technologies d'un modèle électrochimique doit également être facilitée. En effet, ces modèles reposent sur des équations physico-chimiques, il y a donc fort à parier que les évolutions des équations et les phénomènes mis en jeu soient les mêmes. C'est sur ce dernier point qu'il revient d'être le plus méfiant : si les phénomènes en jeu (en tous cas, les prépondérants dans le vieillissement) sont différents (par exemple pas de formation de la SEI en passant d'une électrode négative graphite à titanate) il faudra réécrire le modèle. On peut tout de même s'avancer en disant que pour des technologies approchantes, le modèle n'aurait besoin que des nouveaux paramètres physiques pour être généralisé (même si ces nouveaux paramètres peuvent être difficiles à acquérir). On peut donc considérer les modèles électrochimiques comme étant les plus difficiles à mettre en place de par leur complexité mais qu'ensuite, ce sont les plus susceptibles d'être étendus et généralisés facilement (avec un minimum de temps).

1.5 Conclusion sur les modèles électrochimiques

Sur le schéma de la Figure 30 est résumé le fonctionnement d'un modèle électrochimique. Pour l'utiliser, il faut « seulement » implémenter tous les paramètres physico-chimiques nécessaires aux équations du modèle. Suite à cela, les équations en place doivent permettre de relier la sollicitation (exprimée ici à l'aide des seuls courants et températures) à la prévision des propriétés de la batterie. Il devrait être aussi possible d'obtenir l'évolution des autres paramètres au cours du temps, comme la surface spécifique d'une électrode ou l'épaisseur de la couche de passivation [JAN11].

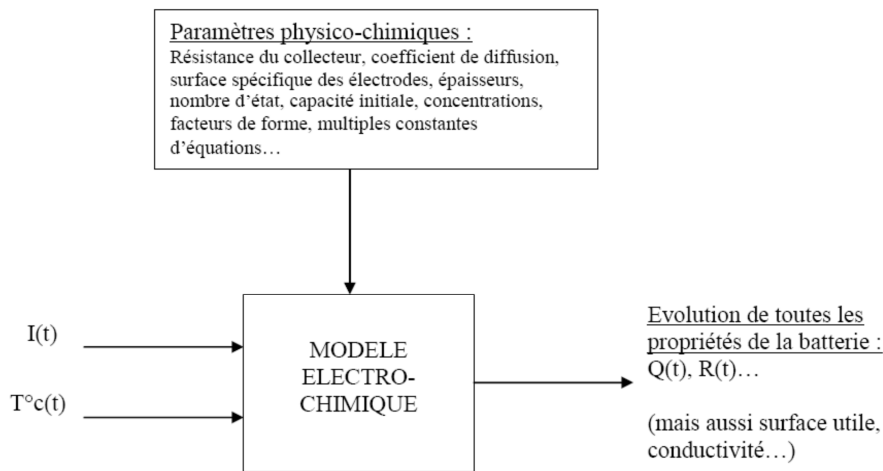


Figure 30 : Schéma de fonctionnement d'un modèle électrochimique.

Ce type de modèle correspondrait donc à notre objectif de modèle de prévision du vieillissement. La critique essentielle est qu'il faille, pour chaque changement de technologie, effectuer des analyses physico-chimiques sur la batterie ; ce qui n'est pas toujours possible dans l'industrie (problèmes de confidentialité). Néanmoins le haut degré de complexité et la prise en compte de multiples paramètres font des modèles électrochimiques une hypothèse crédible vis à vis de nos objectifs, en particulier grâce aux possibilités de généralisation rapide.

2. LES MODÈLES EMPIRIQUES

2.1 Description et intérêt

La seconde partie des modèles, présentés ici comme basés sur les propriétés physiques, sont les modèles empiriques. Ici, comme pour le type de modèle électrochimique, il s'agit de modéliser les propriétés physiques de la batterie (comme la perte de lithium ou la résistance interne au fil du temps). La différence se situe dans le fait que, là où apparaissent des équations, il s'agit désormais de courbes obtenues par essais et ensuite extrapolées. Par exemple, tout simplement comme chez Broussely et al. [BRO05, BRO01] avec une extrapolation sur des temps plus longs d'essais de vieillissements calendaires :

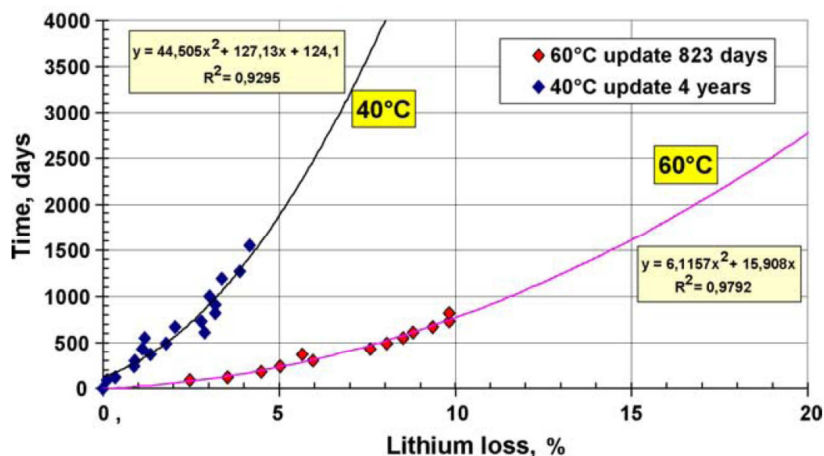


Figure 31 : Extrapolation des pertes de lithium au cours du temps [BRO05].

On voit, ci-dessus, que la perte de lithium semble évoluer en fonction d'un polynôme du temps, avec une bonne corrélation. Par simple lecture, on peut alors estimer le futur de cette perte de lithium à un temps donné, si les

conditions de test restent constantes. On se base directement sur des mesures de la propriété électrochimique afin d'en prévoir la future évolution.

L'erreur commise lors d'une extrapolation de la sorte doit être maîtrisée pour ne pas dévier outre mesure. Une étude empirique a été menée par Thomas [THO08] sur ces dispersions, erreurs et variations prévisibles de l'augmentation de résistance entre des batteries identiques. Il en ressort un outil statistique intéressant sur la prévision du vieillissement avec une dispersion des résultats (cf. Figure 32). On remarque que les estimations de durée de vie de ces batteries sont (principalement) étalées entre 10 et 16 ans, ce qui est très important.

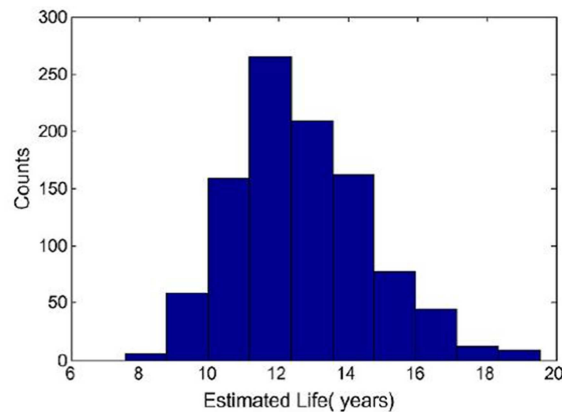


Figure 32 : Répartition des durées de vie estimées des simulations effectuées [THO08].

On remarque également sur ce modèle mais aussi sur d'autres [THO03, BLO01, SAR04] que cette approche est assez simple. Elle permet d'obtenir une prévision avec seulement quelques points, et d'obtenir une équation empirique d'un phénomène qui n'aurait pas été possible de mettre en équation autrement. Les derniers modèles de Bloom [BLO01] et de Wang [WAN11] démontrent par exemple que les pertes de puissance en cyclage et en calendrier varient bien selon $t^{1/2}$ mais de façon différentes. C'est en cela que ces modèles empiriques sont intéressants : en addition avec un modèle électrochimique par exemple [DAR98]. Là où les lois électrochimiques sont trop complexes ou limitées, on peut leur substituer une équation de courbe de tendance à partir d'essais effectués. C'est alors juste une manière de contourner un problème théorique par la pratique et la mesure (exemple sur la Figure 36).

2.2 Avantages et défauts de ces modèles

On voit que les techniques que l'on pourrait appeler 100% empirique existent, et sont très souvent utilisées, en particulier en première approche. C'est en effet très simple à mettre en place car il suffit de quelques essais contrôlés pour ensuite extrapoler les résultats. L'inconvénient est alors qu'il faille effectuer des essais (en cyclage ou calendrier) qui soient proches de l'utilisation finale. Dans le cas contraire, la prévision du vieillissement perd tout intérêt et surtout toute fiabilité. De plus, dans tous les cas, les erreurs de mesures commises impactent directement la fiabilité des prévisions. Extrapoler sur 10 ans des résultats de tests réalisés pendant 2 ans peut ainsi paraître hasardeux ; les phénomènes de vieillissement pourraient changer et leurs vitesses également (ralentissement ou accélération). C'est ainsi que des conclusions basées sur l'extrapolation de peu de données ont montré une erreur de 40% dans la prévision [TAK01].

Cette méthode sera donc réservée aux courtes prévisions dans le temps et pour une utilisation bien précise et contrôlée. Malgré cela la modélisation empirique peut trouver toute son utilité dans le croisement avec d'autres méthodes. Par exemple, une courbe empirique de la cinétique de croissance de la SEI se substituera parfaitement à toutes tentatives d'équations mathématiques que l'on trouverait dans un modèle électrochimique. Les

phénomènes physico-chimiques trop complexes ou présentant peu d'intérêt seront ainsi les principaux concernés par une modélisation par l'expérience.

2.3 Une généralisation impossible

Les courbes extrapolées dans ce type de modèle sont obtenues pour des conditions de tests bien contrôlées (cyclage régulier, en calendrier à une température fixe...). Pour étendre ce modèle à un autre type d'application, il faut alors naturellement refaire les mesures qui correspondent à ce nouvel usage bien particulier. De la même manière, généraliser un modèle empirique à une autre technologie de batterie semble impossible. Les écarts entre les différentes technologies, même faibles, semblent trop importants pour ne pas nécessiter de nouveaux essais. La faiblesse de ce modèle pour une généralisation tient donc dans l'absence totale d'équations et de compréhension des phénomènes.

2.4 Conclusion sur les modèles empiriques

On constate, sur la Figure 33, la simplicité de ce type d'approche empirique. Il faut, tout d'abord, un ensemble de mesures que l'on rentre dans le modèle, et celui-ci permet d'extrapoler l'évolution de ces données selon un type de courbe désiré (linéaire, quadratique...). Il ne reste plus ensuite qu'à lire la valeur désirée (dans cet exemple, la résistance extrapolée à un temps t_1).

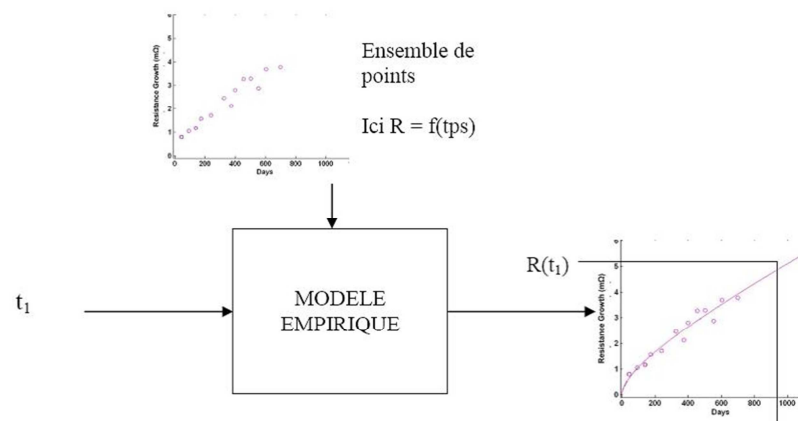


Figure 33 : Schéma de fonctionnement d'une méthode empirique.

Pour ces raisons, utiliser ce genre de méthode, dans l'objectif qui est le nôtre, n'est guère possible. En effet, la sollicitation des véhicules est complexe, avec de multiples paramètres (courant, température, DOD, SOC...) qui ne peuvent pas être exprimés sur un simple graphique. Pour contourner cela, il faudrait avoir une sollicitation de test qui correspondrait à une grande majorité des utilisateurs. Malheureusement ce type de test est très difficile, voire impossible, à mettre au point à cause de la multitude d'utilisations (urbain, autoroutier, sportif...) et d'utilisateurs de véhicules. Cela ne nous fournirait également aucun indice concernant les meilleures stratégies de gestion électrique du véhicule. Ce type d'approche ne peut donc pas gérer la complexité de ce que nous souhaitons modéliser.

3. LES MODÈLES EMPIRIQUES AVEC MODÈLE CIRCUIT ÉQUIVALENT (MCE)

3.1 Modélisation du fonctionnement

Un système électrochimique, comme une batterie lithium ion, peut être considéré comme un dipôle électrique. De la sorte, on peut modéliser la réponse à une sollicitation (une charge ou une décharge électrique) à l'aide d'un circuit équivalent (MCE). Ces circuits sont largement utilisés en électricité et reposent sur un savant assemblage de composants du type résistance et condensateur, en parallèle et en série. Par exemple, Dubarry et Liaw [DUB07a] proposent un circuit très simple (cf. Figure 34) pour simuler l'évolution de la tension d'une batterie commerciale, en fonction de l'état de charge [LIA04].

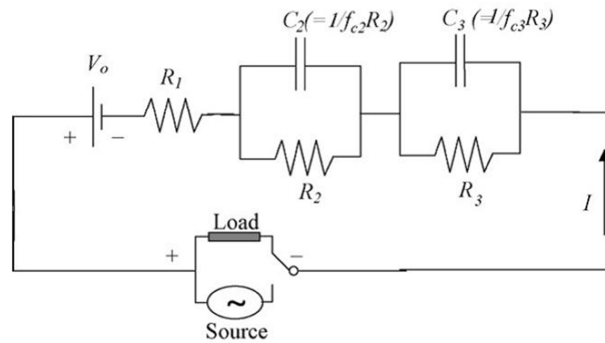


Figure 34 : Circuit équivalent utilisé par Dubarry et Liaw [DUB07a].

On peut reconnaître, sur cet exemple assez classique, des résistances (R_1 à R_3) ainsi que des deux capacités (C_1 et C_2). V_0 symbolise la tension OCV (tension en circuit ouvert). Soumis à un débit de courant, le circuit va donc réagir de la même manière qu'une batterie d'un point de vue électrique. Des circuits bien plus complexes ont été créés pour simuler au plus près les batteries [KAI03, SAU08], incluant un très grand nombre de paramètres.

La difficulté est d'expliquer ces modèles, c'est-à-dire de relier ces résistances à de vraies valeurs. Parfois ces grandeurs n'ont absolument aucune signification physique. Mais certains, comme celui présenté ci-dessus (sur la Figure 34), ont un lien avec la réalité physique. Dubarry et Liaw nous montrent, dans une autre publication [DUB09], qu'ici R_1 correspond aux résistances de contact et de l'électrolyte.

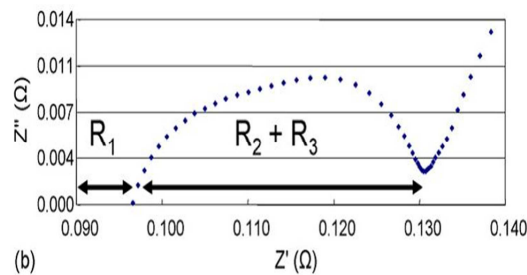


Figure 35 : Diagramme de Nyquist de spectroscopie d'impédance [DUB07a].

Ces paramètres étant reliés à des réalités physiques il « suffit » alors de les mesurer, et le plus souvent par spectroscopie d'impédance [CAB94, MEL08] (exemple sur la Figure 35). Les modèles plus détaillés sont alors plus précis dans la mesure où il y a un plus grand nombre de paramètres physiques (la porosité, l'épaisseur du collecteur de courant, la passivation peuvent être ainsi pris en compte dans les composants du MCE) et donc un modèle plus « proche » de la réalité. Ces modèles sont donc bien, en partie, basés sur la physico-chimie, même si les composants du modèle sont électriques.

Cependant, la majorité de ces méthodes sont des modèles de comportements ou des méthodes de caractérisation [PIL01, MAS01] de batteries. À contrario, une fois un modèle mis en place, il peut permettre de mesurer une résistance de couche de passivation ou un coefficient de diffusion (cf. ANNEXES § II.B Spectroscopie d'impédance électrochimique). La confusion règne d'ailleurs dans la littérature, où des modèles à circuit équivalent sont décrits comme des méthodes de vieillissement, ce qui n'est pas toujours le cas.

3.2 Application au vieillissement

Ces modèles mathématiques de comportement peuvent servir à une modélisation du vieillissement. En particulier Liaw reprend son modèle simple afin de modéliser les pertes de capacité au cours du temps [LIA05]. Pour cela la méthode est de déterminer empiriquement l'évolution des paramètres du modèle équivalent, comme sur la figure ci-dessous :

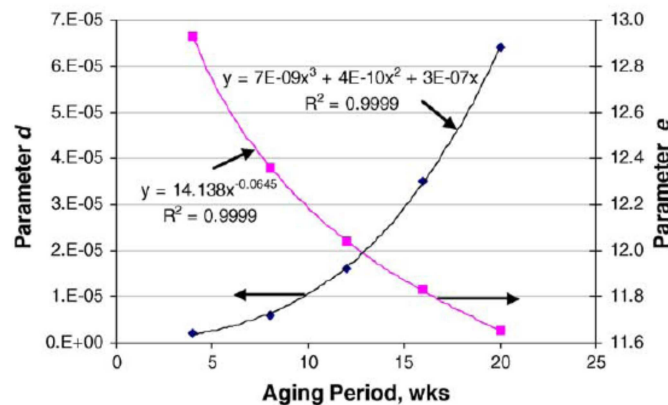


Figure 36 : Évolution des paramètres d & e au cours du vieillissement [LIA05].

Une fois l'évolution de ces paramètres obtenue empiriquement elle peut être extrapolée. Une fois réintroduit dans notre modèle équivalent, qui dépend de nos coefficients mesurés (dans notre exemple $R_2 = dExp[(1 - SOC)e]$), le modèle peut décrire le comportement au cours du vieillissement. Cette technique n'est donc pas une méthode de prévision du vieillissement : les méthodes employées pour relier les sollicitations de la batterie lors du vieillissement aux modifications du circuit équivalent sont du type empirique.

La mise en place de ce modèle de vieillissement repose donc tout d'abord sur le modèle de comportement à circuit équivalent de la batterie. On pourra utiliser un des modèles qui sont abondamment présents dans la littérature avant de mettre en place le modèle d'endommagement. Les procédures à suivre sont alors identiques à celles des modèles empiriques en question, c'est à dire l'étude empirique de l'influence de chaque paramètre sur chaque composant du MCE [MIL10]. La spectroscopie d'impédance est un outil d'analyse qui permet d'établir ces lois d'évolution de ce modèle de comportement.

3.3 Intérêt de cette méthode

Selon les besoins de l'utilisateur, et du degré de précision du modèle, il est possible de complexifier le circuit équivalent. On touche ici la difficulté propre à ce type de MCE. En effet, plus la complexité est recherchée, afin de coller parfaitement à la réalité des mesures, plus le modèle se complique également. Il est alors de plus en plus difficile de relier chaque élément du circuit (résistance, capacité, CPE, impédance de Warburg...) à une réalité physique (porosité, conductivité de l'électrolyte, résistance du collecteur...). Le modèle devient alors purement électrique et détaché du réel, un mode boîte noire, et la compréhension des phénomènes devient plus compliquée.

3.5 Conclusion sur les modèles MCE

La Figure 38 offre un résumé du modèle empirique & MCE en tant qu'outil de modélisation du vieillissement. L'ensemble nécessite tout d'abord un ou plusieurs spectres d'impédance pour construire le modèle de comportement MCE (R_1 , R_2 etc.). Grâce à cela, en rentrant une sollicitation (par exemple, une charge et une décharge à courant constant) on peut obtenir la réponse en comportement de la batterie. Les autres données nécessaires à l'établissement de ce modèle sont des données qui font état du vieillissement de la batterie et donc des paramètres du MCE. Une fois connues les lois d'évolution de chacun des composants du MCE, le modèle est capable de modéliser le comportement et le vieillissement d'une batterie sur des temps longs. Par exemple, tracer l'évolution de la courbe de décharge après 800 cycles.

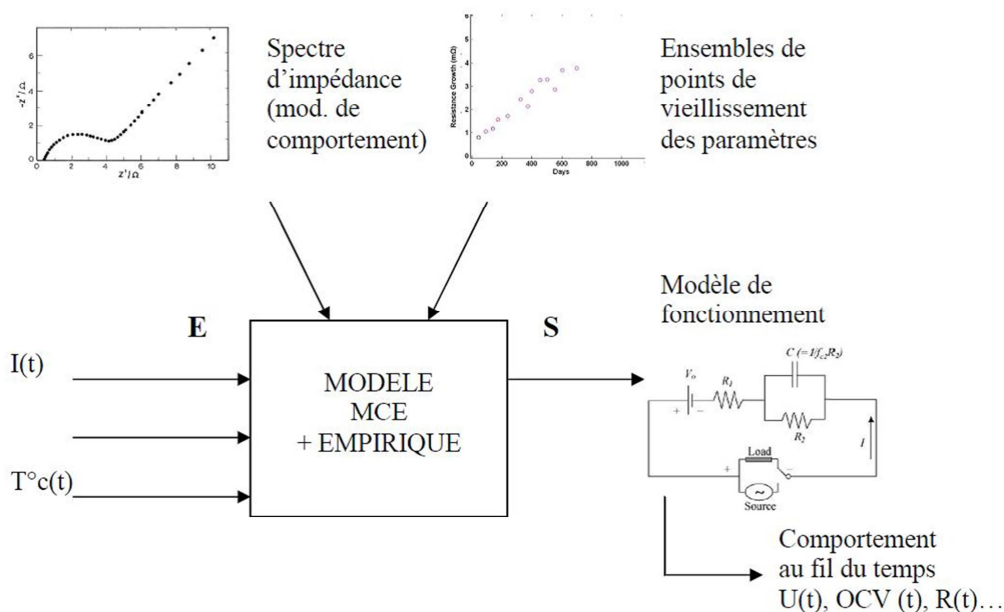


Figure 38 : Schéma de fonctionnement d'un modèle MCE avec un modèle empirique de vieillissement.

L'utilisation d'un modèle de comportement avec un modèle d'endommagement autre que du type empirique ne semble pas pertinente. Néanmoins, on retrouve toutes les limitations des modèles empiriques. À savoir qu'ils ne sont pas conçus pour modéliser une réponse à une multitude de sollicitations différentes, comme peuvent en faire naître les innombrables cycles de conduites des automobilistes. De manière générale, ajouter un modèle de comportement à un modèle de vieillissement sera toujours plus compliqué et riche que le seul modèle de vieillissement. Nous n'avons pas l'utilité de ce modèle de comportement dans le cadre de nos travaux, c'est pourquoi cette solution ne sera pas retenue comme méthode de vieillissement.

C. LES MODÈLES MATHÉMATIQUES

Les modèles mathématiques se distinguent des modèles phénoménologiques car ils reposent sur des méthodes de résolutions numériques et non pas des équations ou courbes de paramètres physico-chimiques. De nombreux types d'appellations pour ces modèles informatiques existent. Nous avons décidé de détailler ici uniquement les modèles RNA, eux-mêmes désignés sous de nombreux noms différents mais dont les fonctionnements sont souvent équivalents. Ces modèles se rapprochent des méthodes statistiques.

1. LES RÉSEAUX NEURONAUX ARTIFICIELS (RNA)

Les RNA sont très peu utilisés dans la littérature, et peu détaillés quant à leurs fonctionnements. En anglais RNA est désigné par ANN, *Artificial Neural Network*. D'autres techniques, du type informatique, existent et sont très proches dans leurs approches de la modélisation : *FNN (Fuzzy Neural Network)*, *Fuzzy logic model*, *Neuro-Fuzzy Based Modeling*, *Adaptive algorithm*.

1.1 Fonctionnements

Un réseau de neurones artificiels est un modèle de calcul dont la conception est très schématiquement inspirée du fonctionnement des neurones biologiques. C'est une technique de modélisation basée sur une approche statistique. Plus précisément, un RNA est un modèle qui se base sur des données pour la simulation d'entrée/sortie du système. Une des caractéristiques particulières d'un RNA est sa capacité à apprendre des expériences et des modèles et de s'adapter en conséquence. De multiples modèles de RNA ont déjà été utilisés pour prévoir le comportement des batteries au plomb [HAG03, SAL99, SON97]. Pour simplifier, et comme le décrit Parthiban [PAR07] le RNA est essentiellement une boîte noire utilisant un jeu particulier d'équations mathématiques non linéaires. Pour l'utilisateur, les étapes à suivre pour élaborer un modèle RNA sont :

- La collecte de données par l'utilisateur. Il recueille un maximum de mesures des paramètres d'entrée (température, profil de courant demandé...) et des propriétés de sortie (tension de la batterie, résistance ...) qui seront nécessaires au modèle.
- L'analyse et le prétraitement des données. Les données sont traitées pour être analysables par le réseau neuronal.
- La formation du RNA : en fournissant ces données d'entrée & sortie, le réseau se forme de lui-même de façon informatique afin de les faire correspondre entre elles, et en minimisant l'erreur commise (cf. Figure 39).
- Le test du réseau formé. Le réseau ainsi formé doit être testé pour s'assurer de sa validité, il faut alors confronter l'extrapolation d'une série de données (fournies au réseau pour se former) aux véritables données (qui font suite à celles fournies).
- L'utilisation du RNA formé pour la simulation et la prévision (si le test a été concluant). Le réseau prévoit alors les propriétés de sortie suivant l'utilisation qui est envisagée au fil du temps.

La logique floue (*fuzzy logic*) a un fonctionnement comparable aux RNA et est utilisée en intelligence artificielle. Elle a été formalisée par Lotfi Zadeh en 1965 et utilisée dans des domaines aussi variés que l'automatisme, la robotique, le contrôle aérien, l'environnement, la médecine ou encore l'assurance. Elle s'appuie sur la théorie mathématique des ensembles flous et, à l'inverse de la logique booléenne, elle permet à une condition d'être dans un état autre que vrai ou faux.

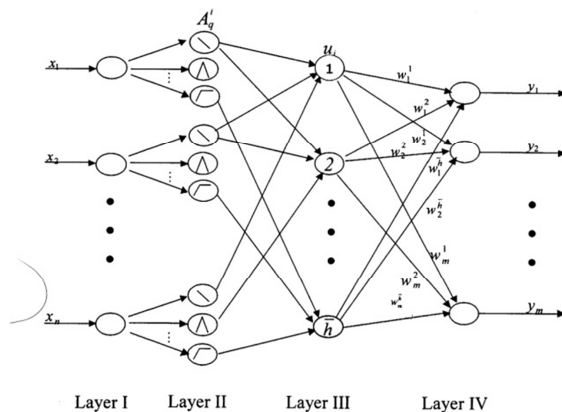


Figure 39 : Fonctionnement (d’une partie) d’un réseau neuronal [LI07].

Ces techniques surpassent les limitations des approches conventionnelles en extrayant les informations désirées directement depuis les données. En pratique, et dans le domaine des batteries, la logique floue sert principalement à modéliser les comportements électrochimiques (et non le vieillissement) des batteries ou pack de batteries, en particulier les estimations de l’état de charge [ZEN10] ou de capacité [KAR06, LI07, SAL99, SIN04]. Comme le remarque Li et Wang [LI07], le nombre de paramètres d’entrée est si important qu’il nécessite une structure capable « d’apprendre » et de traiter ces données pour modéliser la batterie.

1.2 Possibilités

Contrairement à d’autres [CHA00, URB02], Jungst [JUN03] a étudié l’erreur entre la prévision par RNA et les résultats empiriques. Il apparaît que cette méthode peut être viable. Singh et al. [SIN04, SIN06] ont principalement utilisé le modèle de logique floue de MATLAB, la « *Fuzzy Logic Toolbox* », pour mieux modéliser l’état de charge (SOC) et l’état de santé (SOH) d’une batterie. Il en résulte un modèle informatique très complexe et complètement opaque qui, cependant, à l’air de modéliser correctement. Néanmoins la littérature ne fournit pas beaucoup d’exemples de vieillissement sur une longue durée (pas plus de 50 cycles pour Parthiban) et donc laisse sceptique sur sa validité. À noter que les modèles à logique floue n’ont pas réellement apporté (dans la littérature) la preuve des possibilités de modéliser le vieillissement [ALJ10]. On citera néanmoins les travaux de Mellit et al. [MEL07] qui, à partir de 4 ans de collecte de données, ont réussi à former un RNA pouvant extrapoler, de façon plus ou moins convaincante, les tensions et intensités aux bornes d’un pack de batterie (selon la sollicitation) pendant un an (cf. Figure 40).

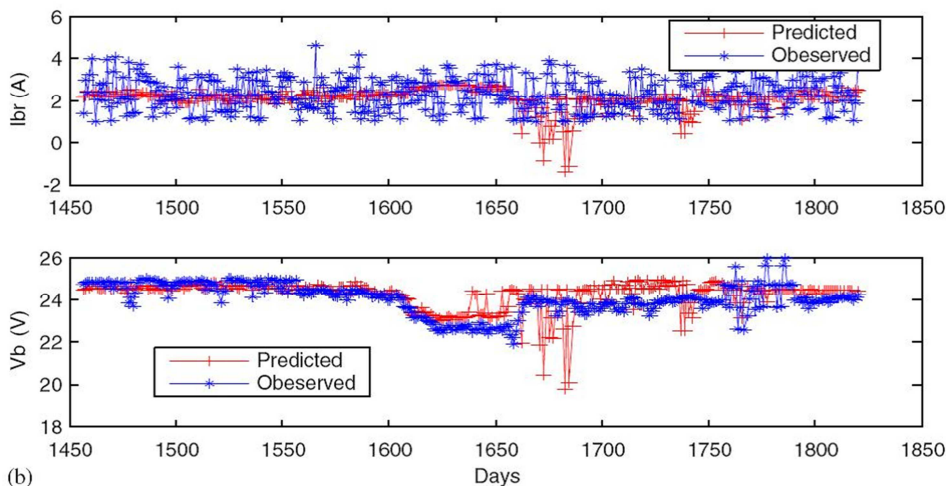


Figure 40 : Prédiction de l’évolution de U & I d’un pack de batterie 800Ah à l’aide d’un RNA [MEL07].

En résumé, nous avons ici affaire à des méthodes informatiques/ algorithmiques de résolutions d'équations non linéaires qui permettent de relier les paramètres d'entrées (causes) aux sorties (conséquences). Ces méthodes sont de type boîte noire et les résultats qui en sortent peuvent alors être soumis à la critique par manque de clarté dans le processus et ce, malgré l'étape de validation. Cette méthode est donc réservée à des spécialistes du domaine, et c'est en partie à cause de cela qu'elle reste confinée à quelques rares exemples pour les batteries.

1.3 Généralisation

D'après le fonctionnement de ces méthodes mathématiques/ informatiques, ces réseaux ne semblent pas être limités par une application en particulier, à condition que l'on fournisse des données de vieillissement pour le nouvel usage que l'on souhaite modéliser. Une fois ce réseau neuronal obtenu, la question est de savoir s'il peut être généralisé à d'autres systèmes électrochimiques. À première vue, il semble qu'il faille recommencer tout depuis le début (en recueillant des nouvelles données de vieillissement et en reformant un nouveau réseau neuronal). La même quantité de données, avec une deuxième technologie, semble nécessaire. En ceci, on ne peut pas considérer que ce type de modèle soit généralisable.

1.4 Conclusion sur les modèles RNA

La Figure 41 décrit le fonctionnement des modèles RNA/ à logique floue. Pour le mettre en place, il faut fournir des données d'entrée et de sorties mesurées, sur une certaine durée. Cette durée (difficile à apprécier), devra être suffisante au modèle pour former le réseau neuronal qui servira ensuite. Une fois formé, en entrant la sollicitation future dans le modèle, celui-ci sera capable d'extrapoler la réponse en donnant les données de sortie (ici $Q(t)$, $R(t)$ et $S_1(t)$). Il faut bien noter, qu'une fois formé, ce réseau ne nécessite plus de nouvelles données, par contre les données d'entrée et de sortie doivent être du même type que lors de la prévision du vieillissement.

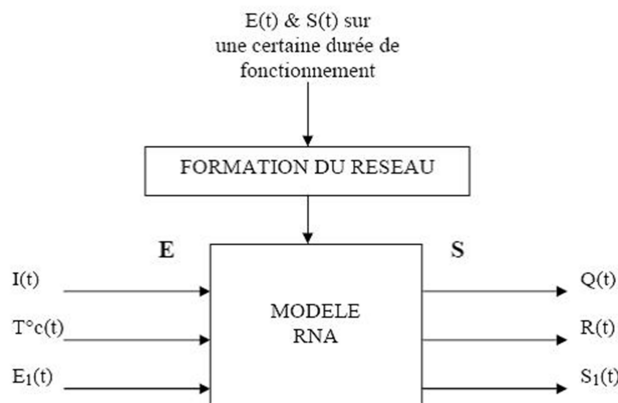


Figure 41 : Schéma de fonctionnement d'un réseau neuronal.

Ce type de modèle ne correspond pas aux besoins formulés : de type boîte noire, il sera très difficile de le généraliser ou même de parfaitement maîtriser l'erreur commise par la simulation sans faire les essais. Mais surtout les modèles existants semblent nécessiter de nombreux et longs essais de vieillissement (4 ans de collecte de données pour une extrapolation de 1 an [MEL07]), ce qui laisse entrevoir des durées d'essais trop longues dans le cadre de notre étude. Il s'avère également que les modèles existants n'ont pas prouvé leur efficacité à prédire des vieillissements sur le long terme. Le seul cas, où cette approche pourrait être envisageable, serait qu'un constructeur automobile dispose d'une flotte conséquente de véhicules qui collecte des données au fil de l'utilisation et du vieillissement des batteries. Bien qu'intéressantes, les données d'une telle flotte ne permettrait

cependant pas d'optimiser une stratégie d'utilisation des batteries. Tous ces arguments nous mènent à conclure que les modèles RNA ne sont pas capables d'établir la prévision de vieillissement dans le cadre de notre étude.

D. LES MÉTHODES FATIGUES

Des modèles détaillés, qui décrivent les performances d'une batterie, sont utilisés pour prédire la durée de vie mais pas nécessaires. Les différences les plus importantes entre la recherche sur les processus de vieillissement et le développement de modèles d'une part, et la prévision de durée de vie d'autre part sont :

- La prévision de durée de vie doit, a priori, prendre en compte les conditions opératoires de l'application (de la batterie) qui souvent mènent à une combinaison complexe de contraintes et donc rarement à un processus de vieillissement dominant. Il en résulte que tous les processus de vieillissement existant doivent être considérés simultanément.
- La prévision de durée de vie doit combiner tous les effets à l'intérieur d'un seul paramètre : la Fin De Vie (ou FDV), indépendamment de la sévérité du processus individuel de vieillissement. Un critère clair et non soumis à interprétation de FDV doit donc être établi. Celui-ci dépend de la nature de l'application et pas seulement du type de sollicitation (20% de perte de capacité originale, par exemple).

Cette partie s'intéresse aux méthodes fatigues qui permettent de traiter l'avancement de la vie d'une batterie. Ces méthodes ne sont pas les plus répandues (dans la bibliographie) mais offrent de nombreux avantages.

1. MÉTHODE DE WÖHLER

La méthode de Wöhler porte beaucoup de noms différents, qui sont en anglais : *Cycle counting model (CCM)*, *rainflow counting*, *Wöhler method*, *SN method*, *Event oriented model*.

1.1 Description

La méthode de Wöhler est directement empruntée au domaine de la fatigue mécanique et, en particulier, à August Wöhler. Il a laissé son nom à la courbe de Wöhler (en anglais courbe S-N, *Stress vs Number of cycles*), qui donne pour un matériau le nombre de cycles avant rupture, en fonction de la contrainte appliquée. Universellement connue, la courbe de Wöhler est la plus ancienne et la seule qui permette de visualiser la tenue de la pièce (ou des matériaux) dans le domaine fatigue. Elle définit une relation entre la contrainte appliquée σ (sigma parfois notée S) et le nombre de cycles à la rupture NR (en fait, le nombre de cycles pour lequel on observe un pourcentage de rupture, en pratique 50%).

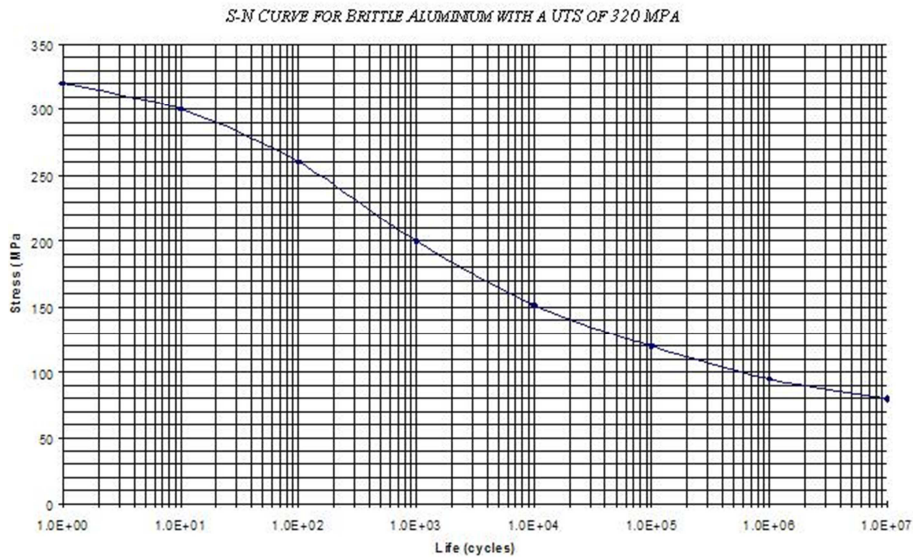


Figure 42 : Courbe de Wöhler d'une éprouvette d'aluminium (nombre de cycle avant rupture en fonction de la contrainte imposée).

Se penchant sur les problèmes de défaillances des locomotives, il s'est rendu compte que c'est l'accumulation des contraintes qui cause la défaillance du matériau, la fatigue cyclique, et pas seulement la fatigue statique. **La fatigue est la modification des propriétés des matériaux sous des efforts ou des déformations répétés.** En théorie, la courbe est associée à l'accumulation d'énergie qui est dissipée à l'intérieur du matériau, ce qui mène à un incrément de changement de structure. La méthode que Shepherd a décrit [SHE65a, SHE65b] est toujours celle utilisée aujourd'hui, c'est-à-dire selon une approche fatigue. La durée de vie d'un composant est estimée par l'attribution progressive de la perte de durée de vie liée à des événements bien définis (cumul des dommages). Tous ces modèles décrivent la durée de vie en termes de « magnitude fixe » (capacité de la batterie par exemple) qui est comme « consommée » au cours du temps.

Wenzl et al. [WEN05] nous en donnent l'exemple le plus basique. Soit une batterie ayant une durée de vie prévue de 10 ans, soit 3650 jours. La prévision de la durée de vie peut être formulée mathématiquement comme « Proportion de la durée de vie qui a été utilisé = n / N » avec N étant le nombre d'événements qui peuvent survenir pendant la durée de vie et n le nombre d'événements qui ont déjà eu lieu. Ici, en opération, $N = 3650$ jours et n est le nombre de jours qui se sont déjà écoulés. Deux types de courbes de Wöhler sont déjà utilisés aujourd'hui pour estimer la durée de vie de la batterie :

- La courbe indiquant le nombre de cycles d'une batterie en fonction de la profondeur de la décharge (DOD) jusqu'à la fin de vie. Cette courbe est donnée par certains fabricants de batteries dans les fiches de spécifications.
- La courbe illustrant la durée de vie de la batterie en fonction de sa tension constante de charge (en anglais CCCV) ou de sa température (calendaire).

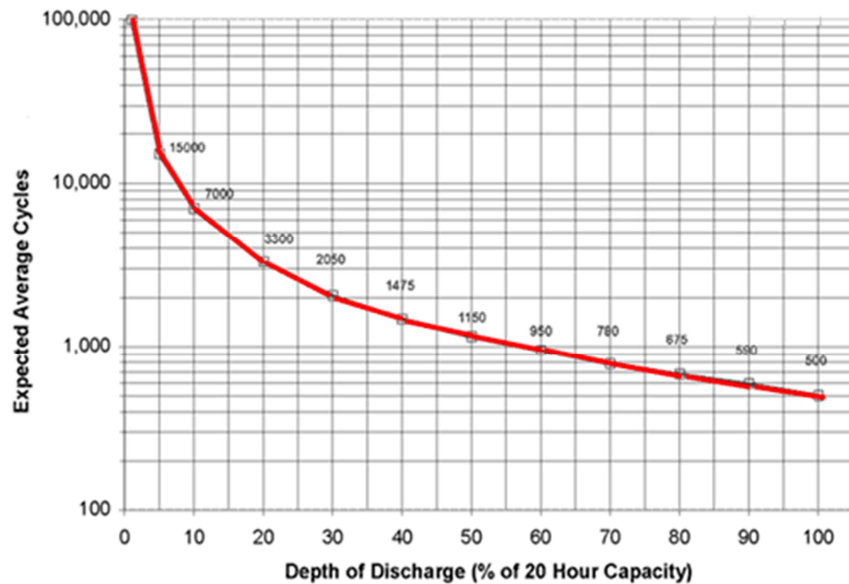


Figure 43 : Exemple de courbe de Wöhler indiquant le nombre de cycles avant la fin de vie en fonction du DOD [MPU11].

Cependant, et comme dans le domaine de la mécanique, cette approche ne considère la contrainte que selon un seul paramètre et ayant une seule valeur possible. C'est le cas, par exemple, pour un cyclage monotone de batterie. Pour l'instant, cette méthode permet uniquement la prévision d'une sollicitation ayant la même suite d'événements.

1.2 Fonctionnement de la méthode

Dans le cas d'une sollicitation à une contrainte et plusieurs amplitudes, il faut alors utiliser la règle de Palmgren-Miner : la règle développée par Palmgren [MIN45] et Miner [PAL24] pose que les dommages d'amplitudes variables sont additifs. La rupture se produit lorsque la somme des dommages relatifs à chaque amplitude atteint l'unité. En pratique, le principe du calcul consiste à séparer les cycles en catégories dans lesquelles les amplitudes et les périodes sont voisines et pour lesquelles on a pu estimer une fréquence d'apparition. Une description générale du *rainflow counting* (pour la mécanique) a été faite par Collins [COL81] et un exemple de son utilisation est résumé par Thresher et al. [THR92]. Cette méthode d'évaluation du vieillissement pour les batteries (plomb) a été introduite par Facinelli [FAC83] en 1983. L'utilisation de cette méthode est basée sur les hypothèses suivantes :

- La perte de durée de vie par événement est très petite.
- La perte de durée de vie pour un événement donné ne dépend pas de l'ordre de l'événement (i.e. les événements sont indépendants).
- La perte de durée de vie associée à un événement ne dépend pas de la perte de durée de vie précédente. La perte de durée de vie pour un même événement sur une batterie neuve ou une batterie vieillie sera identique.
- Chaque point du temps doit être assigné exactement à un seul événement pour lequel une courbe de Wöhler existe. Attribuer plusieurs types d'événements simultanément n'est pas possible.

La définition des événements est très importante dans la modélisation selon l'approche fatigue. En effet, en prenant une définition trop large, on limite la précision du modèle et, à l'inverse, donner une définition très stricte le complexifie à outrance. Un événement peut être défini en fonction de sa durée (par exemple, un intervalle de 10 secondes), de ses propriétés (par exemple, classer les durées d'utilisations en fonction de chaque classe de température) ou d'une toute autre façon (par exemple, considérer qu'un événement se produit entre deux

moments consécutifs où le courant passe par zéro). L'important est d'obtenir une répartition de ces événements en plusieurs classes qui, pour chacune d'entre elles, seront homogènes quant à l'impact sur le vieillissement. La définition précise des événements sera donc importante et interviendra dès le début de l'écriture de ce type de modèle. Comme il est décrit par Sauer [SAU08], les modèles du type Wöhler sont mathématiquement assez simples : si Ne_i^{max} est le nombre d'événements i qui peuvent se produire au cours de la durée de vie de la batterie jusqu'à ce que la défaillance se produise (avec les hypothèses que seuls les événements de type i se produisent) et Ne_i le nombre d'événements qui ont eu lieu pendant la période d'observation, alors la perte de durée de vie (LL , *Loss of Lifetime*) associée à l'événement i est :

$$LL_i = \frac{Ne_i}{Ne_i^{max}} \quad \text{Eq. 8}$$

La portion de la durée de vie perdue au cours d'une période d'observation est alors le cumul de tous les types d'événements au cours de cette période :

$$LL = \sum_i LL_i \quad \text{Eq. 9}$$

La FDV est ainsi atteinte quand LL est égal à 1. Comme chaque événement est associé à une longueur de temps, alors la durée de vie est la somme sur la durée de tous les événements i qui ont eu lieu.

1.3 Avantages / Inconvénients

Comme l'ont remarqué plusieurs scientifiques [KAI03], l'avantage indéniable de cette méthode est qu'elle s'appuie parfois sur des données fournies par les constructeurs de batteries eux-mêmes. C'est donc un gain de temps indéniable, d'autant plus que l'implémentation est très rapide et simple à mettre en place. Il suffit de pondérer chaque « *event* » de vieillissement en fonction de l'utilisation pour obtenir la durée de vie. Et quand bien même ces données ne seraient pas fournies, ce sont des courbes standardisées qui peuvent être obtenues facilement en laboratoire (moyennant un certain temps). Cette méthode est donc facile et rapide. D'ailleurs, des logiciels existent pour estimer la durée de vie grâce à cette méthode, comme Hybrid2 [MAN98] ou PVSyst [MER09].

Néanmoins, les conditions d'utilisation sont restreintes à quelques applications où un seul paramètre impactant le vieillissement est prépondérant devant les autres et pour lequel on dispose des procédures de tests. Par exemple, pour un système d'alimentation en énergie qui opère à une tension constante de charge. De plus, les hypothèses faites (qui sont intrinsèques à cette méthode) sont critiquables. En particulier, le fait qu'il n'y ait pas d'interaction entre les différents vieillissements ou qu'un même événement provoque un endommagement identique sur une batterie neuve ou une batterie déjà endommagée. Ces inconvénients rendent cette méthode peu fiable (la fidélité de l'estimation dépend de la sollicitation) mais néanmoins constitue une bonne première approche pour l'estimation de durée de vie.

1.4 Possibilités de généralisation

Comme décrit dans le fonctionnement de la méthode de Wöhler, l'estimation du vieillissement utilise ici une courbe propre à la batterie et à une utilisation bien précise. L'extension à une autre application correspond à un

élargissement de la méthode à d'autres modes de sollicitations. La méthode resterait donc la même pour une autre application, mais il faudrait changer toute ou partie de la courbe de durée de vie pour correspondre. On peut donc dire qu'il est possible d'étendre cette méthode à une autre application mais, pour cela, il faut changer la plus grande part du modèle. De même, pour la généralisation à d'autres technologies lithium-ion, la base « simpliste » de la méthode serait conservée mais toutes les données et courbes sur lesquelles s'appuie le modèle sont à changer. On peut donc estimer que l'extension ou la généralisation de cette méthode est impossible avec de simples changements ou mesures. Il faut reprendre tout le modèle de sorte que l'on ne pourra plus guère considérer qu'il est le même.

1.5 Conclusion sur cette méthode de Wöhler

La Figure 44 représente le fonctionnement de cette méthode. Ici, les données nécessaires sont une courbe de Wöhler représentant le nombre de cycles, avant la FDV, selon la profondeur de décharge de chacun de ces cycles (DOD) par exemple. Ensuite, pour ce type d'utilisation (cyclage maîtrisé), il suffit de rentrer le nombre de cycles effectués, pour chaque DOD, pour obtenir la durée de vie restante de la batterie. Il faut remarquer cependant que si cette courbe n'est pas fournie par le constructeur, elle est facile à établir mais nécessite un temps long et des moyens relativement importants.

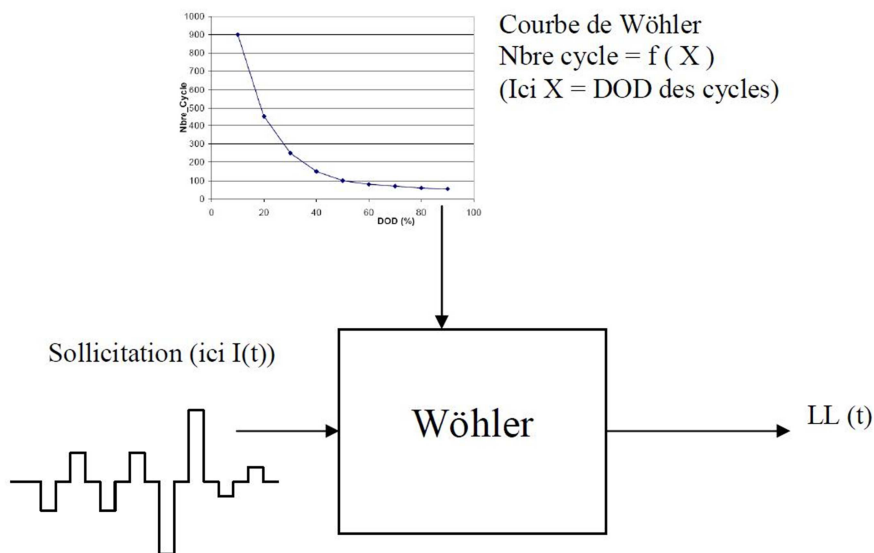


Figure 44 : Schéma de fonctionnement de la méthode de Wöhler.

Le principal inconvénient de cette méthode est que le modèle ne prend en compte qu'un seul paramètre. Ceci fait complètement obstacle à un modèle susceptible de gérer les multiples paramètres de fonctionnement d'un véhicule (I et T dans nos objectifs). De plus, la quasi impossibilité de passer d'un cycle réel d'utilisation de la batterie (complexe par rapport à un cyclage en laboratoire), à des cycles normalisés que l'on pourrait compter, élimine cette option pour la suite de nos travaux.

2. LES MODÈLES À DURÉE DE VIE PONDÉRÉE

Le modèle à durée de vie pondérée est une traduction personnelle des termes anglais suivants : *Weighted Ah-throughput approach*, *Weighted Ah-model*, *Ampere-hour (Ah) throughput model*. Le Ah-throughput est ce qu'on appellera la charge totale échangée ou CT (*Charge Throughput*). Si une batterie débite 10Ah par charge et décharge sur trois cycles, sa charge totale échangée sera alors de 60Ah.

2.1 Description

Les modèles à durée de vie pondérée se classent eux aussi parmi les modèles à l'approche fatigue. Ils ressemblent à la méthode de Wöhler car ils sont également fondés sur l'hypothèse que lors de l'utilisation de la batterie, la durée de vie est diminuée en proportion de l'utilisation. Cette diminution est ici fonction de la charge échangée et non plus d'un nombre de cycle. En effet, la charge est un bon indicateur de contrainte, de ce que subit et délivre la batterie en cyclage. De plus, l'approche est modifiée et prend en compte plusieurs paramètres, tels que certaines conditions opératoires qui peuvent conduire à une augmentation de la vitesse de vieillissement, alors que d'autres conditions peuvent conduire à sa diminution (par rapport à un essai de référence). L'exemple suivant [SAU08] illustre l'idée générale de l'approche pour les accumulateurs plomb-acide :

- Cycliser une batterie au plomb à bas SOC contraint plus que cycliser à haut SOC. Par conséquent, tout Ah qui est chargé ou déchargé à la batterie doit être pondéré par un facteur qui est le plus élevé pour les plus bas SOC.
- Cycliser une batterie en présence d'acide de stratification est connu pour aboutir à une distribution de courant inhomogène le long des électrodes. Il en résulte que des parties des électrodes sont contraintes beaucoup plus. Là aussi la charge échangée doit être associée à un facteur de pondération qui dépend du degré d'acidité.
- De longues périodes sans une pleine charge de la batterie sont connues pour être préjudiciables à cause de la croissance des cristaux de sulfate qui aboutit *in fine* à une sulfatation et à une perte de capacité. C'est pourquoi, là aussi, le « Ah throughput » doit être pondéré avec un facteur en fonction du temps écoulé depuis la dernière charge complète.

Des versions de ces modèles concernant les batteries au plomb [BIN05, KAI97] ou NiCd [DRO97] ont été publiés pour optimiser le stockage d'électricité. Puls et Sauer [PUL96, PUL01] ont, de leurs côtés, modélisé la tension de la batterie pendant la charge et la décharge selon la méthode de Shepherd [SHE65b]. La corrosion en fonction de la tension, résultant en une augmentation de la résistance interne et de la perte de capacité, y est calculée. La capacité est aussi perdue par le biais de la diminution de la masse active disponible. Deux facteurs de pondération du débit de charge cumulé sont inclus dans son analyse : le temps passé à bas SOC et l'acide de stratification. Ces facteurs sont, tous deux, reliés à la sulfatation. Ce modèle partage beaucoup de points communs avec un modèle de Wöhler. D'ailleurs il en reprend les principales hypothèses de travail décrites au paragraphe précédent, et la mise en place de la partie mathématique présente également des similitudes.

2.2 Mise en place du modèle

L'équation représentant la somme sur tous les événements i $\sum_i \frac{Ne_i}{Ne_i^{\max}}$ (=1 en fin de vie) emprunté à la méthode de Wöhler peut être modifiée et une charge débitée cumulée effective est calculée [WEN05] :

$$Ah_{eff} = \sum_i w_i \times Ne_i \times Ah_i \tag{Eq. 10}$$

Avec : Ah_i la charge échangée pendant un événement i ,

Ne_i le nombre d'événements i ,

W_i le poids/ la sévérité (= le facteur de pondération) associé à cet événement i .

Le facteur de pondération w_i indique si la charge échangée, selon l'événement i , est plus ou moins impactante qu'un Ah de la sollicitation de référence. La batterie a dépassé sa durée de vie quand Ah_{eff} dépasse la charge totale échangée correspondant au critère de FDV de la batterie. Par exemple, dans le modèle développé par Puls et al. [PUL01], les facteurs de pondération sont la température, le temps entre deux pleines charges et un paramètre sur le cyclage à bas SOC. Ces paramètres sont calculés par des méthodes empiriques ou mathématiques.

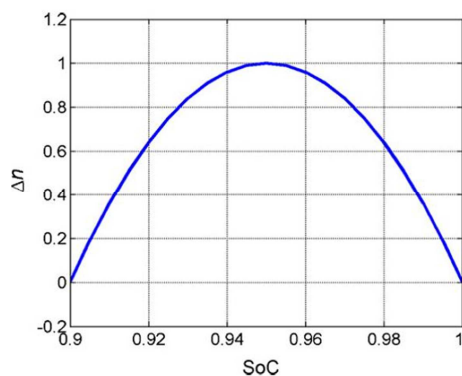


Figure 45 : Exemple de facteur de pondération [SCH07].

Il est peut être possible d'utiliser ce modèle, non plus cycle par cycle, mais de façon continue. Chaque événement étant alors considéré comme un tout petit incrément de temps dt auquel une pondération est associée. De plus, les modèles de type fatigue sont évoqués généralement avec un critère de Fin De Vie pour une meilleure compréhension. Néanmoins, il est possible d'incrémenter le vieillissement et de ramener celui-ci à une perte de capacité (relative ou absolue) par exemple, ou de toute autre propriété de la batterie (celles qui étaient inclus dans le critère de Fin de Vie).

Les premiers éléments de réflexion nous portent à croire que l'établissement du modèle n'est pas trop problématique. Cela nécessite évidemment des expériences de validation des hypothèses et une (ou quelques-unes) expérience(s) de vieillissement en tant que référence. D'autres expériences sont nécessaires pour mesurer les facteurs de pondération du modèle, mais ces expériences n'ont pas besoin d'être très longues : il suffit que l'influence des paramètres (reliée aux facteurs de pondération) se manifeste de façon clair par rapport à l'expérience de référence. Cependant, ceci est à prendre au conditionnel tant qu'aucune publication n'accrédite cette méthodologie. En effet, à ce jour seul Marano [MAR09] et Di Filippi [DIF10] ont proposé un modèle de ce type pour une batterie lithium-ion, sans en démontrer ni la faisabilité, ni des résultats convaincants.

2.3 Améliorations et points faibles

Cette méthode améliorée de la méthode de Wöhler (approche de type fatigue mécanique) est donc plus précise du fait de la prise en compte de certains mécanismes multiples influençant le vieillissement de la batterie. Cela répond à la principale critique faite à la méthode précédente.

Néanmoins, l'ajout de cette pondération ajoute en complexité mathématique. Le travail de J. Schiffer et al. [SCH07] illustre d'ailleurs parfaitement cette complication. Il faut alors déterminer, le plus souvent empiriquement, les paramètres de pondération : cela requiert des expériences ou, au minimum, des simulations/mises en équations. Ce modèle est donc moins simple (voire simpliste) que le précédent, mais il gagne en précision/ fiabilité.

Les principaux inconvénients de ces deux méthodes [KAI03] restent que la modélisation du vieillissement de la batterie est effectuée de façon globale (critère de FDV) et non pas avec une mise à jour des performances (cf. Figure 37 p. 52). En effet, normalement le modèle n'intègre pas un modèle de fonctionnement. Il faut ajouter à cela que la véracité des données constructeurs peut être mise en cause (tendance à embellir la réalité des résultats pour mieux vendre le produit). Ces données peuvent cependant être substituées par des mesures du modélisateur.

2.4 La généralisation de cette méthode

La présence des facteurs de pondération permet, par rapport à la méthode de Wöhler, d'apporter une fenêtre d'utilisation plus large aux simples courbes de durée de vie des constructeurs en prenant en compte l'influence de multiples paramètres. Si la fenêtre de la nouvelle application est plus large, il sera possible d'extrapoler nos coefficients de pondération ou de refaire quelques essais en complément. On peut supposer que les facteurs de pondération varient de la même manière pour deux technologies semblables (par exemple, entre deux composés lamellaires). À partir de là, la généralisation de ce type de modèle revient alors à recalculer/ remesurer ces facteurs de pondération et donc, même limitée, elle paraît possible pour des systèmes proches (électro)chimiquement.

2.5 Conclusion sur cette méthode

Le schéma de fonctionnement de la Figure 46 illustre et résume ces propos. Le modèle nécessite, pour fonctionner, deux types de données : les données permettant de calculer le facteur de pondération et un essai de vieillissement de référence. Les entrées peuvent comprendre, en plus de la sollicitation, les paramètres impactants qui auront été retenus et, la sortie, donne une estimation de la perte de durée de vie (ou bien la mesure d'une propriété comme la capacité en effectuant quelques modifications).

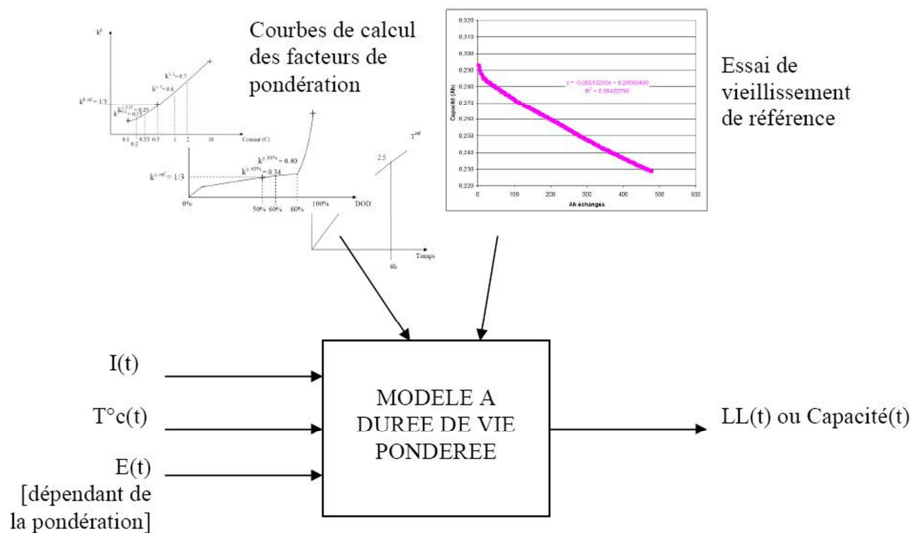


Figure 46 : Schéma de fonctionnement d'une méthode à durée de vie pondérée.

Le critère de charge échangée semble pertinent en cyclage, là où le courant impacte la batterie, beaucoup plus facile à distinguer pour une sollicitation véhicule qu'un créneau de courant beaucoup trop simple comme événement. Néanmoins, il faut reconnaître que ce critère devient caduc dans le cas du vieillissement calendaire (pas de charge échangée). Malgré cela, cette méthode est une option sérieuse à la vue de nos objectifs initiaux de modélisation, tout du moins pour le vieillissement en cyclage. Ce modèle, une fois en place, serait capable de modéliser les évolutions des propriétés de la batterie sur une plage d'utilisation assez large. L'idée de pouvoir relier les facteurs de pondération aux processus électrochimiques de détérioration de la batterie serait un plus

permettant une généralisation plus facile encore. La première étape de ce modèle reste cependant une validation des hypothèses de travail (rarement effectuée, y compris par Safari et al. [SAF10a, SAF10b]) de cette approche qui est avant tout mécanique.

E. CONCLUSIONS SUR LES MODÈLES DE VIEILLISSEMENT

1. SYNTHÈSE DES MÉTHODES DE PRÉVISION DU VIEILLISSEMENT

Ce chapitre détaille les 6 grandes voies de prévision du vieillissement présentes dans la littérature. Il faut garder à l'esprit que, pour chacune des méthodes, des différences dans la qualité et le domaine d'utilisation vont apparaître. En ceci, il peut être difficile de comparer directement deux types de méthodes différentes. Il faudra, au contraire, regarder modèle par modèle pour savoir lequel sera le plus adapté selon l'utilisation. À cela s'ajoute le fait que, parfois, les méthodes sont mélangées au sein d'un même programme et donc on joue avec les avantages / inconvénients de chaque modèle. Les grandes lignes de chaque méthode sont résumées sur le Tableau 5 pour une lecture rapide des points clés.

	MODELES	Données nécessaire à l'établissement du modèle	Qualité des informations recueillies par l'utilisateur	Extension : Passage du modèle à d'autres applications	Généralisation : Transfert du modèle à d'autres systèmes électrochimiques	Capacité à répondre à nos objectifs
Mod. Basés sur les propriétés physiques	Electrochimique	Données physico-chimiques de la batterie	Très nombreuses données de sortie, informations obtenues très détaillées	Quasi indépendant de l'application	Généralisable, même structure mais paramètres différents	OUI
	Empirique	Vieillessement sur un temps t à extrapoler	Peu d'informations, Bonne précision à court terme	Impossible, spécifique à une application	Généralisation impossible	NON
	Empirique + MCE	Spectre d'impédance & ensemble de points de vieillissement	Informations plus importantes qu'Empirique seul	MCE très rapide avec quelques nouvelles mesures. Dépend des nouvelles mesures de vieillissement	Peu probable, ou alors avec de nombreuses nouvelles mesures	NON
Mod. Mathématiques	RNA	Grandes quantités de données de vieillissement Entrée & Sortie	Données viables, mais peu d'exemples de vieillissement sur le long terme	Possible en incorporant plus de données	Peu probable, ou alors avec de nombreuses nouvelles mesures	NON
Méthodes Fatigues	Wöhler	Courbe de Wöhler. Nombre de cycle en fonction du paramètre sélectionné	Première approche, qualité mauvaise dans l'absolue	Difficile, nécessité de revoir toutes les données	Impossible, demande une nouvelle expertise	NON
	Durée de vie pondérée	Courbes de calcul du facteur de pondération & essai de vieillissement de référence	Précision moyenne, qualité qui dépend de la complexité de la pondération	Oui, en identifiant si le vieillissement est du même type	Limité, et besoin de nouveaux facteurs de pondération	OUI

Tableau 5 : Récapitulatif des méthodes de prévision du vieillissement.

Ce tableau fait transparaître les qualités et défauts de chacun des modèles de prévision du vieillissement des batteries. Il est le résultat d'un avis forgé sur les données de l'état de l'art disponible, il est donc possible et probable qu'il ne décrive pas dans le détail tous les modèles existants.

2. MODÈLES ENVISAGÉS

Ce travail de recherche bibliographique avait pour objectif d'étudier tous les modèles de prévision du vieillissement des batteries envisageables. Dans le cadre de notre objectif d'utilisation très spécifique (modélisation sur le long terme d'une multitude de sollicitations automobiles complexes avec possibilité de généralisation), il apparaît que seulement deux de ces modèles (cf. Tableau 5) sont à même de satisfaire à nos objectifs.

Le premier qui peut être envisagé est l'approche électrochimique. C'est une des rares méthodes qui permette une extension et une généralisation faciles à d'autres types de technologies lithium-ion. Ceci nécessiterait de nouveaux essais et mesures complexes, mais qui auraient l'avantage de ne pas nécessiter un temps d'essai très long. De plus, les approches électrochimiques ont l'avantage de s'appuyer sur une base de connaissance électrochimique déjà développée. Les grands mécanismes en œuvre sont connus et les équations électrochimiques de base peuvent être utilisées. C'est un avantage indéniable de se baser uniquement sur des variables et paramètres réels car ceux-ci peuvent être mesurés et vérifiés. Néanmoins, la mise au point d'un tel modèle s'avère beaucoup plus compliquée que les autres approches et les risques d'échec ne sont pas nuls. En effet, celui-ci s'appuie sur la mise en équation d'un ou de plusieurs phénomènes de vieillissement principaux dont il faut être certain. La présence, dans certain cas, de phénomènes parasites non envisagés peut déséquilibrer le modèle et diminuer sa qualité à faire une prédiction correcte. Mais c'est surtout le besoin d'innombrables paramètres physico-chimiques nécessaires au fonctionnement du modèle qui va nous écarter de cette méthode. En effet, pour un industriel (qui se pose en tant qu'utilisateur de batterie) il n'est pas crédible de connaître de façon exhaustive les caractéristiques de chacune des cellules envisagées. Dans bien des cas, les fournisseurs ne communiquent absolument aucune donnée physique des cellules vendues et parfois même interdisent toute mesure destructive. Sans ces mesures intrusives à l'intérieur de la batterie, il devient alors impossible d'implémenter un modèle électrochimique. Pour ces raisons, nous ne sélectionnons pas l'approche électrochimique, bien qu'elle ait le potentiel de répondre à notre cahier des charges.

La seconde approche, grâce à laquelle il nous apparaît possible d'atteindre nos objectifs, est une approche fatigue : le modèle à durée de vie pondérée. En effet, cette approche de cumul des dommages ne nous oblige pas à effectuer des essais trop longs et permet de prendre en compte plusieurs paramètres (contrairement à la méthode de Wöhler de base). Ce modèle semble donc offrir des grandes possibilités en termes de modélisation et ne nécessite pas, de son côté, d'ouvrir les cellules de test. Simple à mettre en place, elle semble à même de satisfaire facilement tous les domaines d'utilisation du modèle. En modifiant l'approche et en vérifiant les hypothèses de fonctionnement, il semble tout à fait envisageable d'utiliser celle-ci pour des sollicitations complexes de type véhicule. Néanmoins, bien que possible, ce type de modèle apparaît en l'état comme problématique au regard des faibles possibilités de généralisation à d'autres technologies Li-ion. Chaque technologie nécessiterait de nouveaux essais de vieillissement longs et contraignants. Une possibilité est d'enrichir un modèle de ce type avec une assise électrochimique, ou des analyses post-mortem, pour comprendre les phénomènes. Ces données physico-chimiques permettraient de s'affranchir d'une partie de ces nouveaux essais de vieillissement nécessaires en comprenant les mécanismes à l'œuvre et en réduisant d'autant le temps et les essais qui permettraient le transfert du modèle d'une cellule à une autre. Cette méthode « hybride » a l'avantage d'une méthode de travail commode, où un modèle avec une base simple s'enrichit au fur et à mesure. **C'est donc cette approche fatigue qui est retenue pour notre travail de modélisation.**

La question de la méthode employée pour la « construction » de ce type de modèle est entièrement ouverte. En effet, les scientifiques communiquent très peu, voire pas du tout, sur le « comment », d'autant plus que ce genre

de modèle n'est pas le plus utilisé. La mise en place des équations, l'identification des paramètres et les tests des hypothèses sont également très importants et constituent donc l'étape suivante pour la réussite de notre démarche.

CHAPITRE 3 : MISE EN PLACE DU MODÈLE DE VIEILLISSEMENT

UNE DÉMARCHE INNOVANTE EST RETENUE POUR MODÉLISER LE VIEILLISSEMENT. CE MODÈLE À DURÉE DE VIE PONDÉRÉE EST DÉTAILLÉ, MIS EN ÉQUATION ET TESTÉ. UNE APPROCHE FATIGUE À DEUX CONTRIBUTIONS EST FINALEMENT MISE EN PLACE.

I. L'APPROCHE FATIGUE RETENUE

A. LES PROPRIÉTÉS UTILISÉES

Avant de poursuivre l'étude de notre modèle, il est important de discuter et définir les différents paramètres et propriétés qui serviront à modéliser le vieillissement. Le choix de ces paramètres a une influence directe sur le déroulement des essais, le fonctionnement du modèle et les valeurs obtenues qui interviendront par la suite.

1. LES PARAMÈTRES DU MODÈLE

1.1 Le courant

Le courant est considéré comme ayant un impact important sur le vieillissement des batteries lithium-ion et doit être pris en compte dans notre modèle. En effet, lors de l'utilisation de la batterie, un courant plus important va induire un plus grand nombre de réactions électrochimiques dans un temps égal. Les contraintes physico-chimiques qui en découlent seront alors, semble-t-il, plus importantes. Nous considérerons donc le courant comme paramètre du modèle, aussi bien en charge qu'en décharge. Il n'y a pas, a priori, de raison de penser que seulement l'un des deux est impactant. On peut alors parler de courant absolu (en Ampère) ou relatif (C-rate) via l'équation :

$$C - rate = \frac{Courant(A)}{Q^{0,nom}(Ah)} \quad \text{Eq. 11}$$

Un courant de C/5 correspond alors au courant nécessaire, dans les conditions nominales et à l'état neuf, pour décharger complètement la batterie en 5 heures. La C-rate permet de comparer des courants à la taille de la cellule. En effet, un courant de 5A n'aura pas la même influence entre une cellule de 1Ah (5C) et une de 50Ah (C/10). Dans l'optique de généraliser notre modèle, nous discuterons du courant en C-rate car c'est, selon nous, la bonne mesure de l'impact du courant sur la cellule. Il permet de s'affranchir, au moins en partie, du paramètre taille. On pourra, de la même façon, parler de courant surfacique d'électrode (A/cm²) ou de C-rate surfacique (A/(Ah.cm²)).

Le C-rate sera calculé de façon à ne pas évoluer au fil du vieillissement, en considérant la capacité nominale initiale ($Q^{0,nom}$) à température ambiante. Cette capacité sera considérée égale à 2,9Ah pour la Panasonic 18650 et 22Ah pour la ENT BATT22. Un courant de 2C correspond alors respectivement à des courants de 5,8A et 44A.

On parle également de D-rate, pour indiquer que le courant est en décharge. Un cycle C/4, D/2 correspond à un courant de C/4 lors de la charge et de C/2 lors de la décharge.

1.2 La température

La température est connue pour être très influente sur le vieillissement des batteries lithium-ion à la fois en cyclage [WAN11], et en calendaire [BRO01]. En effet, les réactions chimiques de dégradation des éléments lithium-ion vont être activées par la température, c'est-à-dire, être plus importantes. C'est donc un facteur important de la prévision du vieillissement. À noter que la température n'active pas uniquement les réactions chimiques parasites mais également les réactions de fonctionnement. C'est pourquoi les propriétés des cellules seront meilleures à des températures (relativement) plus élevées (le transfert de charge et la diffusion sont, par exemple, thermiquement activés). Ainsi, pour fournir des performances plus importantes, la batterie a besoin

d'une température plus importante alors que pour avoir une durée de vie plus grande la température doit généralement être modérée (voire restreinte).

La température de la cellule doit donc être incluse dans notre modèle. Or, pour gérer au mieux cette influence il faudrait que la température soit homogène au sein de la cellule. En effet, des disparités peuvent apparaître entre la température ambiante (ou d'étuve), la température de peau et la température de cœur (intérieur) de l'élément. De forts courants vont créer par effet Joule (entre autre) une augmentation de la température au sein de la cellule. Par convection, la peau (c'est à dire la partie extérieure) de l'élément va être plus refroidie alors que le cœur restera à une température plus élevée. Nous considérerons, comme paramètre d'entrée de notre modèle, la température de peau de la cellule, en faisant l'hypothèse que la température est plus ou moins homogène au sein de l'élément (ce qui est le cas pour des cellules de petites tailles comme les 18650).

La définition de la température de la cellule induit, de facto, que le modèle nécessitera une information suffisamment précise sur la température de la cellule (au sein d'un pack par exemple) selon l'usage. Le modèle devra donc, pour plus de précision, être couplé à un modèle de gestion thermique selon les conditions d'utilisation (courant...) afin d'obtenir une prédiction fiable.

1.3 La tension / état de charge

L'état de l'art indique généralement une influence marquée de l'état de charge de la batterie, dans le cas d'essais calendaires [LIA03] mais également en cyclage [TAK01]. L'état de charge a été défini au Chapitre 1 (cf. § II.B.2.1 État de charge/ État d'énergie, p. 25). Or, les phénomènes liés au vieillissement ne sont pas directement influencés par ce paramètre SOC mais, semble-t-il, plutôt par la tension d'opération de la cellule. En effet, nombres de réactions parasites dépendent du potentiel auquel est placée l'électrode, comme pour les phénomènes de réduction/ oxydation de l'électrolyte, par exemple. Ce problème n'en est pas un dans la mesure où il y a, en général, bijection entre la tension (à l'équilibre) et l'état de charge, définie par une courbe OCV.

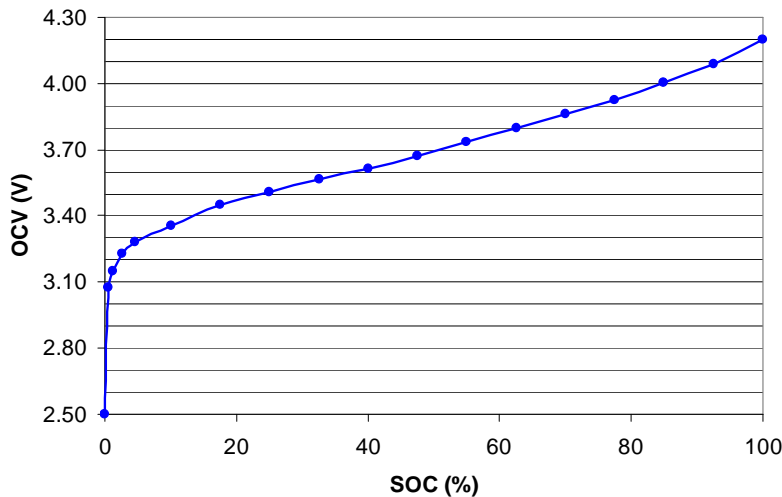


Figure 47 : Courbe OCV reliant la tension à l'équilibre et l'état de charge (Panasonic 18650)

Tout comme le C-rate, l'état de charge dépend donc de la façon dont on mesure la capacité ; en particulier les tensions de début/ fin de décharge utilisées pour mesurer la capacité. En comparant, par exemple, la Figure 16 (p.24) et la Figure 47, on constate que, pour une même tension d'équilibre, le SOC peut être différent. Cela vient du fait que, dans le premier cas, la tension de début de décharge est de 4,1V alors que, dans le second cas, elle est de 4,2V, induisant une capacité supplémentaire et décalant ainsi le SOC. L'état de charge ne constitue donc pas un paramètre absolu, contrairement à la tension d'équilibre (qui correspond à la différence de potentiel

thermodynamique). Il pourrait donc être préférable d'utiliser la tension comme paramètre impactant dans notre modèle. Néanmoins, accéder à la tension d'équilibre n'est pas toujours évident. En effet, la tension mesurée est facteur de la tension d'équilibre mais également des surtensions induites par les autres paramètres (courant, température, vieillissement...). Comme il n'est pas envisagé d'introduire un modèle de comportement complexe au sein du modèle de vieillissement, il sera plus simple de calculer l'état de charge que la tension de la cellule en fonction de l'utilisation. Cet état de charge sera calculé, entre deux instants i et $i+1$, comme suit :

$$SOC_{i+1} = SOC_i + \frac{1}{Q^{0,nom}} \int_{t_i}^{t_{i+1}} I dt \quad \text{Eq. 12}$$

Avec : $SOC_{i+1/i}$ l'état de charge à l'instant $i+1/i$, en pourcentage,

$t_{i+1/i}$ le temps de l'instant $i+1/i$ (en h),

$Q^{0,nom}$ la capacité nominale de la batterie (en Ah),

I le courant en fonction du temps (en A).

L'état de charge devient donc bien un élément directement impactant le vieillissement et cet élément servira comme paramètre du modèle de vieillissement. Mais comme ce SOC peut être calculé à partir du profil de courant, il ne sera pas nécessaire comme donnée entrante du modèle, mais sera calculé à l'intérieur de celui-ci. La relation OCV/ SOC pourra redevenir importante lors de la généralisation du modèle.

1.4 La profondeur de décharge ou ΔSOC

La profondeur de décharge, ou DOD (en anglais *Depth of Discharge*), est utilisée pour décrire une plage d'utilisation de l'état de charge, lors d'un cyclage. Il correspond au ratio de capacité déchargée, depuis la charge complète. Par exemple, un DOD de 30% correspond à un cyclage entre 70 et 100% de SOC. D'une façon analogue, on peut définir, lors d'une sollicitation en cyclage de type laboratoire (créneaux de courant répétés), un ΔSOC , soit la différence entre l'état de charge maximum atteint sur la sollicitation et le SOC minimum. Par exemple, un cyclage entre 60% et 75% de SOC correspond à un ΔSOC de 15%. Un DOD de 30% correspond à un ΔSOC également de 30%, mais l'inverse n'est pas vrai.

Le DOD et ΔSOC sont des paramètres de tests très souvent utilisés en cyclage [DUB07b, WAN11]. Néanmoins, il n'est pas envisageable d'utiliser ces paramètres pour des sollicitations complexes, du type sollicitation automobile. En effet, distinguer un DOD sur une telle sollicitation est presque impossible, l'état de charge ne variant pas de façon monotone, il augmente et diminue de façon « anarchique ». De plus, les paramètres DOD et ΔSOC peuvent être considérés comme redondants par rapport au paramètre état de charge. En effet, nous considérerons, dans notre modèle, que le vieillissement induit par un DOD de 30% est la conséquence de l'incrément de dommages dus à l'état de charge entre 70 et 100%. Le DOD et ΔSOC ne seraient que des raccourcis de langage pour déterminer une sollicitation en vieillissement mais rien ne laisse croire qu'un ΔSOC de 20% impacte de la même façon entre 0 et 20% de SOC qu'entre 70 et 90%. Du fait des mécanismes électrochimiques de vieillissement décrits au Chapitre 2, seul le critère de l'état de charge nous semble donc impactant et les paramètres DOD et ΔSOC ne seront pas considérés comme tels dans notre modèle.

2. LES PROPRIÉTÉS MODÉLISÉES

2.1 La capacité et l'énergie

La première des propriétés de la batterie qui doit être étudiée est la capacité restante au sein de l'accumulateur. En effet, la capacité détermine directement la charge que l'on pourra utiliser au sein du véhicule : moins de charge signifie moins d'autonomie pour un véhicule électrique, par exemple. L'énergie disponible est également une propriété à modéliser pour la même raison.

Ces propriétés peuvent être mesurées de plusieurs façons. Nous retiendrons ce qui est généralement utilisé : la mesure sur une décharge, à régime constant, après une charge CCCV (*constant current, constant voltage*). Ce terme désigne une charge à courant constant (CC) jusqu'à une borne de tension haute, puis le maintien à cette tension haute (CV). Ce maintien est limité soit par une durée de temps soit par une limite de courant (qui décroît pendant le CV). La période de CCCV assure la charge complète de l'élément, avant la mesure lors de la décharge.

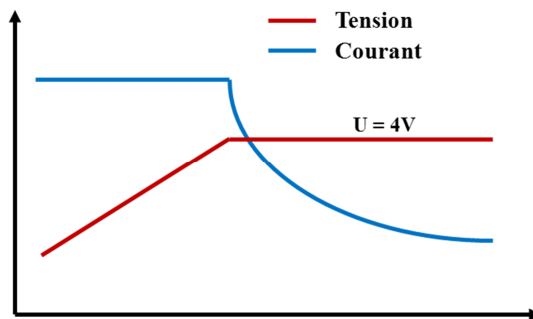


Figure 48 : Schéma de comportement du courant et de la tension lors d'une charge CCCV (CV à 4V ici).

En plus du protocole utilisé, la capacité dépend de la température et du courant de décharge. Pour des raisons pratiques, la température de mesure sera la température de l'essai de vieillissement correspondant (généralement à 40°C donc). De plus, pour ne pas prendre trop de temps à chaque mesure de capacité/ énergie, nous avons choisi de ne faire qu'une seule mesure à chaque fois, c'est-à-dire, pour un seul et unique courant de décharge. Si le courant utilisé pour mesurer la capacité est trop faible (C/20 par exemple) la mesure ne rendra pas assez compte des modifications dynamiques de la batterie. La capacité mesurée ne sera pas du tout celle qui sera disponible sous un courant plus élevé. À l'inverse, si le courant est trop élevé (10C par exemple) le comportement dynamique sera mis beaucoup trop en avant. L'augmentation de résistance induira de grandes surtensions qui arrêteront la décharge beaucoup trop tôt pour mesurer la capacité réelle restante, disponible, au sein des matériaux. Il a donc été choisi de mesurer la capacité et l'énergie à D/2 (cf. les courbes de décharge de l'énergie au fil du vieillissement sur la figure ci-après).

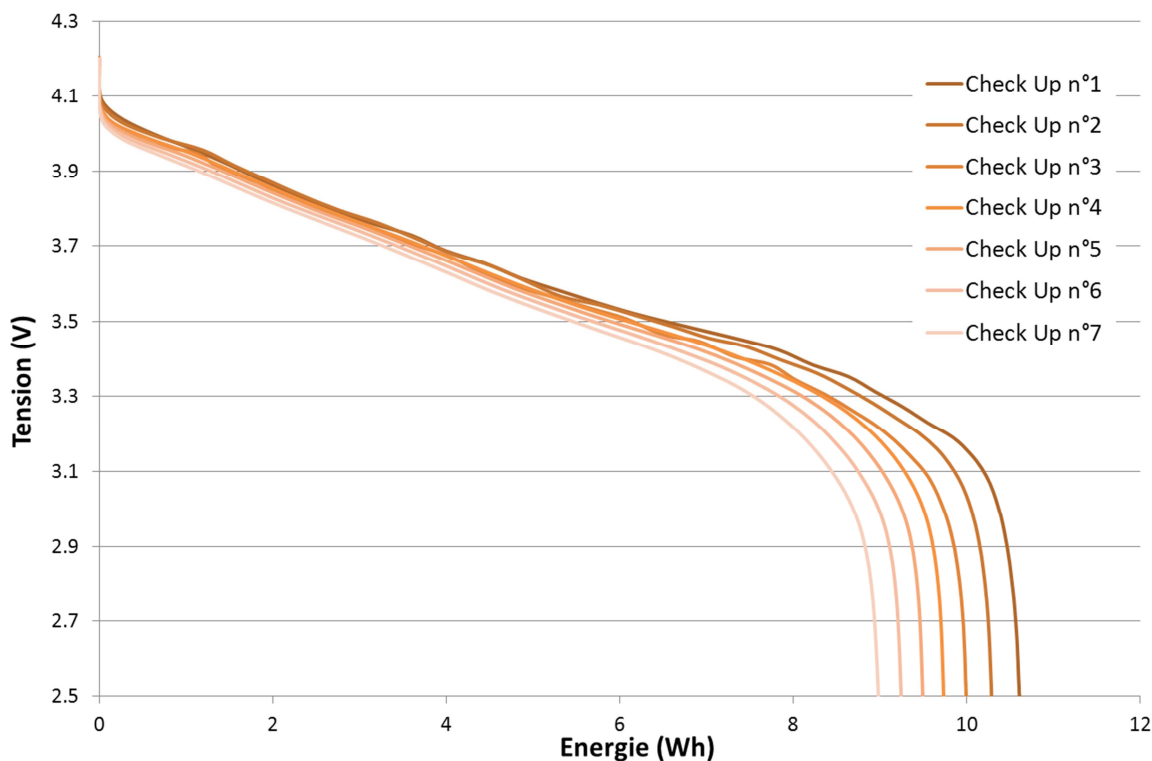


Figure 49 : Évolution des courbes de décharge de l'énergie lors des différents check-up lors d'un vieillissement (N°003).

2.2 La résistance et la puissance

La puissance délivrée par un composant électrique est égal à la tension multipliée par le courant. Dans le cadre d'une utilisation véhicule, il est important de connaître l'évolution de la puissance délivrable par chacune des cellules, et donc par le pack batterie. En effet, une baisse trop importante de la puissance va dégrader les prestations lors de la conduite. Lors d'un appel de courant (constant) on peut définir une résistance tel que :

$$U = E^0 + RI \quad \text{Eq. 13}$$

Avec : U la tension de la batterie au temps t (en V),

E^0 la tension d'équilibre de la batterie, à t_0 (en V),

R la résistance à t (en Ω),

I le courant algébrique (en A).

En fonction du temps, selon lequel on retient la mesure de R, la valeur et les phénomènes sont totalement différents. En effet, en général une résistance désigne une mesure effectuée à haute fréquence (1 kHz sur les bancs Arbin). Elle caractérise alors bien une résistance de polarisation et de contact de la cellule. Néanmoins, si l'on retient la mesure de résistance, pour des temps plus long (10 ou 30s), le phénomène observée n'est plus le même. Il s'agit alors de phénomènes électrochimiques (transfert de charge, diffusion). Si l'on mesure la résistance comme une variation de tension par rapport à la tension d'équilibre, on voit, sur la Figure 50, que la résistance évolue en fonction du temps de mesure et également en fonction du vieillissement.

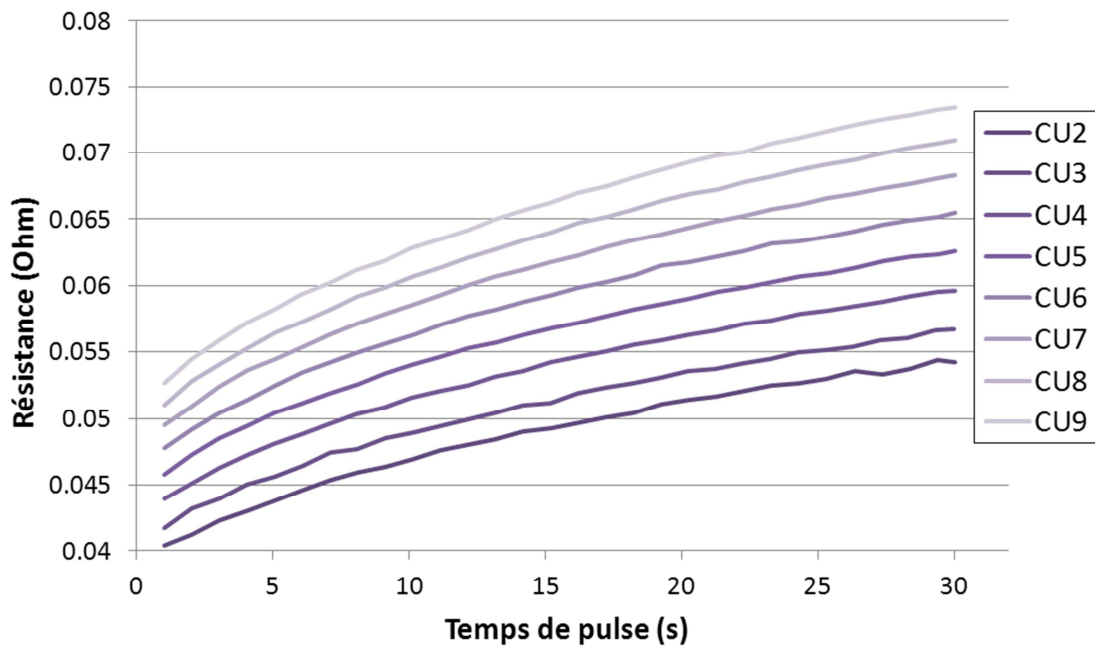


Figure 50 : Évolution des courbes de mesure de résistance lors des impulsions à 2D et 25% de SOC lors d'un vieillissement.

Ces évolutions de résistances vont, par définition (selon l'équation Eq. 14), directement impacter la puissance disponible. Avec des mesures de résistances, il est alors possible de recalculer facilement les pertes de puissance. Afin de mesurer un maximum d'évolution de la cellule et de modéliser les pertes de puissance au fil du vieillissement, pour des temps « longs » (correspondant à une utilisation véhicule, un appel de puissance au démarrage par exemple), il convient d'effectuer des mesures sur plusieurs secondes. Ces résistances et puissances peuvent être mesurées soit en charge soit en décharge.

$$P = UI = E^0I + RI^2 \tag{Eq. 14}$$

Pour toutes ces raisons, il est décidé de modéliser la propriété résistance sur des temps de 30s. Pour simplifier les résultats, nous décidons de suivre uniquement les mesures de résistances à 1s, 10s et 30s, ce qui devrait nous donner un aperçu représentatif des évolutions. Les valeurs obtenues dépendent du courant de mesure, de la température et de l'état de charge. Comme pour la capacité, la température sera celle de l'enceinte lors du test. Il est également convenu de mesurer ces résistances à trois SOC différents : 25, 50 et 75%. Les courants utilisés seront uniquement de 1D et 2D en décharge pour la Panasonic 18650, limité par les spécifications du constructeur. Pour la ENT BATT22, les courants utilisés seront de 1D, 3D, 5D et 7D.

Les résistances seront notées RXX_YY avec XX le temps de mesure de la résistance (en seconde), et YY le SOC de mesure (en pourcentage).

3. BILAN DU FONCTIONNEMENT DU MODÈLE

Après avoir fait un bilan des besoins pour notre modèle, on peut faire le point sur son fonctionnement général. On vient de voir que les paramètres impactant du modèle seront la température de la cellule, le courant et l'état de charge. L'état de charge sera simulé de façon interne au modèle, uniquement par intégration du courant en fonction du temps. Les entrées du modèle de prévision seront alors constituées uniquement des profils de courant et de température en fonction du temps, soit trois vecteurs de données. Dans le cadre de nos besoins, les

propriétés qui seront modélisées seront la capacité, l'énergie et les résistances. La capacité et l'énergie seront mesurées à un courant de $D/2$, et les résistances considérées seront mesurées à 1, 10 et 30 secondes.

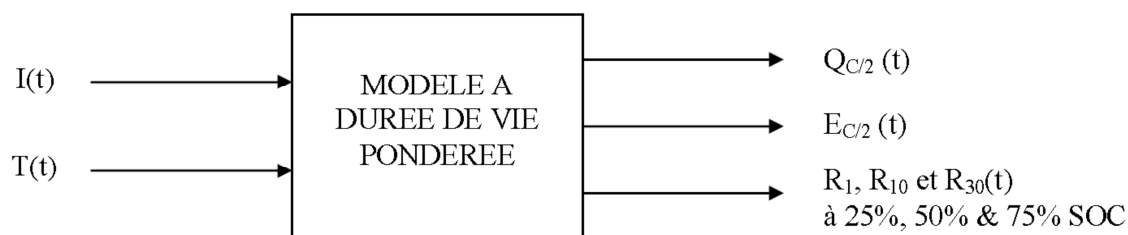


Figure 51 : Schéma de fonctionnement de notre modèle de vieillissement avec les paramètres d'entrée et les propriétés modélisées.

Ainsi notre modèle est censé posséder tous les paramètres nécessaires à la prédiction du vieillissement, en particulier à la prédiction des diverses propriétés dont nous avons besoin dans le cadre d'un usage automobile.

B. DESCRIPTION DU MODÈLE

Après discussion au Chapitre 2, nous avons sélectionné un modèle à durée de vie pondérée pour satisfaire notre cahier des charges. Ce modèle se base sur une approche de cumul des dommages. Les méthodes de prévision de durée de vie de pièces soumises à un chargement aléatoire (solicitation non monotone) se composent, en mécanique, généralement de quatre éléments : une méthode de comptage de cycle, un critère de fatigue, une loi de cumul d'endommagement et une courbe de Wöhler. Nous allons reprendre ici ces quatre points pour les adapter au domaine électrochimique du vieillissement des batteries lithium-ion.

1. LES MÉTHODES DE COMPTAGE

Une méthode de comptage est une méthode permettant de recenser un « événement statistique » dans une séquence aléatoire de chargement [JAB06]. Une méthode de comptage de cycles de contrainte détermine donc le nombre ou la densité de présence de cycles de contrainte dans le signal de chargement. En clair, c'est une méthode qui permet de discrétiser la séquence de chargement variable en cycles élémentaires simples. Ces cycles recensés sont généralement répartis par niveaux d'amplitude que l'on peut alors classer dans un tableau.

Les méthodes de comptage ne sont applicables qu'à une seule variable. Le choix de cette variable dépend de la méthode de prévision de durée de vie utilisée, mais la variable est généralement homogène à une contrainte ou une déformation. Dans notre cas, une sollicitation avec un signal de courant variable (pour le vieillissement en cyclage) implique naturellement de distinguer des cycles, ou événements, en fonction de la variable courant. Dans le domaine de la fatigue mécanique, on compte aujourd'hui six grandes familles de techniques de comptage :

- Le comptage des temps de maintien : cette méthode repose sur l'estimation de la densité de probabilité du signal. Aucune notion de cycle n'est utilisée. L'événement statistique est le nombre de passages du signal à un niveau donné.
- Le comptage des extrema : cette méthode consiste à enregistrer les extrema d'un signal de chargement. Les pics et les vallées sont enregistrés séparément. Les cycles comptés proviennent de l'extraction des pics par ordre décroissant respectivement associés aux vallées extraites par ordre croissant.

- Le comptage de dépassements de niveaux : cette technique dérive du comptage des temps de maintien. Le comptage pour un niveau est déclenché chaque fois que le chargement (ou sollicitation) dépasse le niveau avec une pente positive (ou négative) lorsque le chargement est situé au-dessus (respectivement au-dessous) d'un niveau de référence (généralement la moyenne).

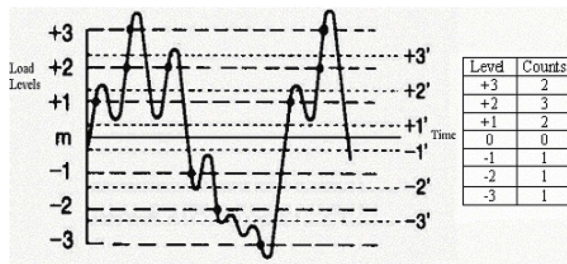


Figure 52 : Exemple de comptage par dépassement de niveaux [ARI04].

- Le comptage des étendues : dans ce cas on définit l'étendue comme l'amplitude entre deux extremums successifs du signal de chargement. L'étendue est positive lorsque la vallée est immédiatement suivie d'un sommet, elle est négative dans le cas contraire. Chaque étendue ainsi considérée, est comptée comme un cycle.
- Le comptage de cycle Rainflow : les méthodes de comptage de cycles baptisées Rainflow sont très nombreuses mais « elles définissent toutes le cycle de contrainte comme une boucle d'hystérésis fermée dans un diagramme contrainte/déformation » selon Banvillet [BAN01]. Pour mieux comprendre cet algorithme dit de « la goutte d'eau », reprenons ici l'exemple de Ndiaye [NDI94] (cf. Figure 53). Après une épuration du signal de chargement de départ (élimination des petits cycles), la méthode Rainflow recherche alors le pic maximum de celui-ci (8), et valide l'étendue (1-8) comme demi-cycle. À l'intérieur de demi-cycle, toutes les oscillations d'amplitude plus faible forment des cycles complets: (2-3-2'), (4-5-4'), (6-7-6'). Partant du pic maximum (8) du signal, elle identifie la vallée minimale 13 et valide l'étendue (8-13) comme demi-cycle. Les oscillations plus faibles incluses dans le grand demi-cycle, forment des cycles complets: (9-10-9'), (11-12-11'). Depuis la vallée 13, la méthode recherche le pic maximum suivant, et ainsi de suite, l'extraction des cycles se poursuit.

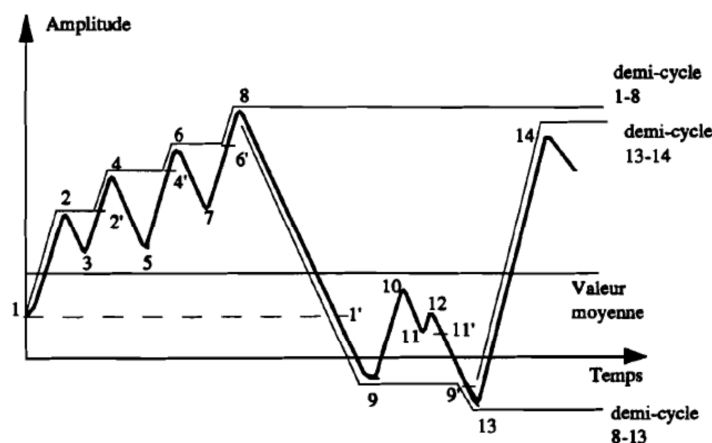


Figure 53 : Fonctionnement de la méthode Rainflow [NDI94].

On constate ici que contrairement aux chargements à amplitude constante, la définition d'un cycle est moins aisée dans le cas des chargements aléatoires. L'examen des différentes méthodes de comptage révèle que cette définition peut varier d'une méthode à l'autre et, que les méthodes qui ne comptent pas le même « événement statistique » n'enregistrent bien évidemment pas le même nombre d'événements. Dans notre cas, il faut, tout

comme en mécanique, identifier des événements impactant le vieillissement tout en réduisant le nombre de ceux-ci au maximum pour un traitement plus facile. Il convient alors d'éliminer les événements neutres ou ayant une influence très minimales en comparaison des autres sollicitations de courants faites à la batterie.

Dans le cas de la méthode de Wöhler avec des cyclages du type laboratoire, en créneau de courant, une distinction de différents cycles est facile. En effet, chaque cycle est déclenché par un retour à un état de charge (moyen, maximum...) comme dans la méthode du comptage des extrema. Dans le cas d'une sollicitation plus complexe, on peut se tourner vers les travaux de Montaru [MON09] qui a esquissé dans sa thèse une technique de comptage d'événements impactant. Selon lui, le signal de courant doit être décomposé en plusieurs « pulses », chacun défini par l'inversion du courant. Chacun de ces pulses est alors considéré de façon globale comme étant la distribution cumulée du courant en fonction du temps. Ce « profil de courant transformé » peut alors être traité en choisissant par exemple de négliger les faibles courants ou de ne retenir uniquement que le courant maximum.

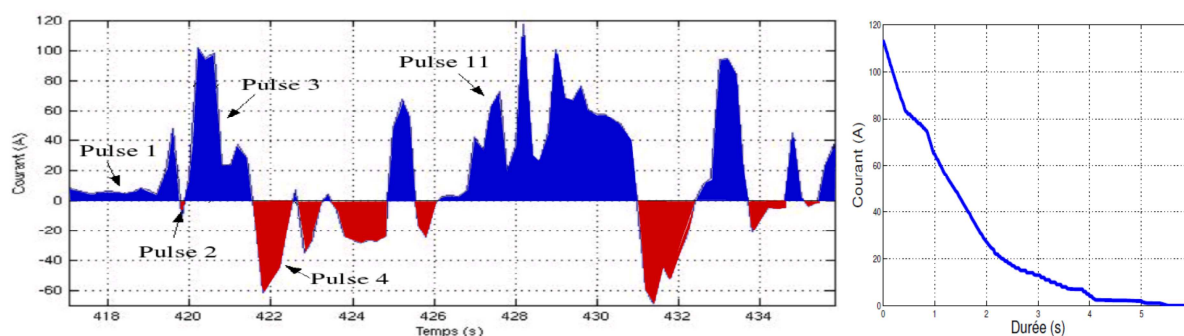


Figure 54 : Comptage de « pulses » d'une sollicitation automobile et traitement en profil de courant transformé [MON09].

Par la suite, Montaru calcule une impulsion représentative qui rassemble la plus grande majorité des « profils de courant transformé » identifiés lors des différents pulses. Cette impulsion est alors censée représenter la sollicitation du départ, un cycle représentatif, à travers une répartition des courants en fonction de leurs durées. Cette méthode originale est critiquable, dans la mesure où cette technique menait à négliger plus de 50% du temps d'une sollicitation automobile car n'ayant que très peu de courant. De plus, ce comptage en pulse est peut-être pratique et facile, mais il ne rend compte de rien du point de vue vieillissement ou sollicitation batterie.

Dans notre cas, nous avons choisi une méthode plus originale de découpage du signal. En effet, bien qu'il soit possible de chercher à « lisser » un signal automobile pour en dégager des cycles simples, il faut faire attention à ne rien laisser de côté. Ici aucun des moments (faible courant par exemple) ne peut être négligé a priori. Comme notre modèle se base sur la charge échangée (en cyclage), il n'y a plus besoin d'extraire des cycles pour délimiter des événements. Nous avons alors décidé de segmenter notre signal selon un petit pas de temps constant. Ce comptage signifie que chacun des événements ainsi créés a la même durée, sans avoir le même impact. À chaque événement est associé un courant moyen, une température moyenne et un état de charge moyen qui serviront au calcul. Plus le pas de temps est important plus le découpage du signal sera grossier et négligera les petits changements. À l'inverse, plus le pas de temps sera petit plus le découpage deviendra complexe et proche du signal d'origine et le nombre d'événement augmentera (cf. Figure 55).

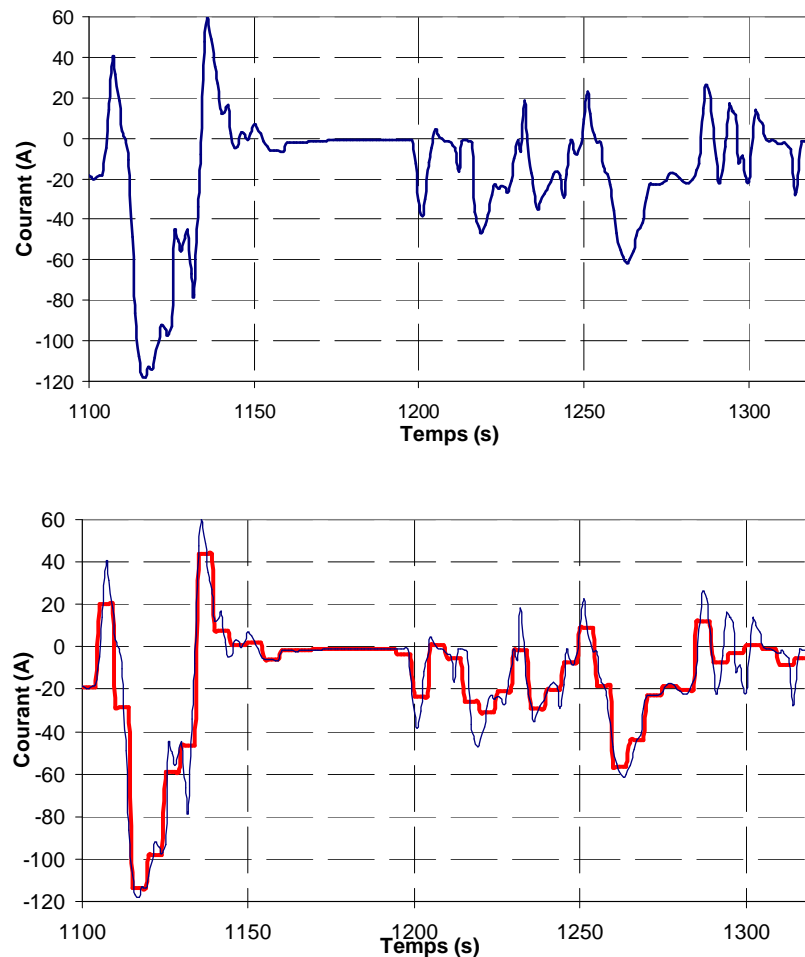


Figure 55 : Exemple de sollicitation véhicule électrique en roulage (Peugeot iOn) et son découpage en événements de 5 secondes.

Cette technique de comptage d'événements est originale et permet de ne négliger aucune partie du signal, tout en restant simple à mettre en œuvre et proche de la sollicitation ressentie par la batterie.

2. UN CRITÈRE DE FIN DE VIE

Dans le cadre mécanique, un critère de fatigue est un seuil séparant l'état où la pièce est non fissurée de l'état où elle est fissurée par fatigue. Dans notre cas, on parlera de critère de fin de vie, car la « rupture » de la batterie, si tant est qu'elle existe, n'est jamais atteinte. Un critère de fin de vie, regroupant alors des mesures de propriétés, correspond là aussi à un seuil où la batterie est considérée comme inutilisable. C'est donc un critère qui indique que les performances de l'élément sont nettement en dessous de celles attendues. On utilise généralement, comme critère de fin de vie, une perte de capacité de 20% et/ou une augmentation de résistance de 100%.

Notre modèle à durée de vie pondérée se base évidemment sur la littérature, mais est développé selon notre cahier des charges. L'état de l'art reporte que les modèles de type fatigue pour batterie sont utilisés avec un critère de fin de vie, bien que celui-ci ne soit pas indispensable. En effet, il est utilisé pour comprendre le « concept » des modèles fatigue qui est de considérer la batterie comme ayant une durée de vie fixe qui est « consommée » plus ou moins vite suivant la sollicitation. Néanmoins, voyons comment ce critère peut être évité, en modélisant directement les propriétés de la batterie :

La méthode s'appuie sur une sollicitation de référence, que nous allons définir ici comme étant une charge à C/4, décharge à D/2 entre 0 et 100% de SOC à 40°C. Si la seule et unique sollicitation est cette sollicitation de référence la charge échangée durant celle-ci jusqu'à atteindre le critère de fin de vie est alors la charge totale

échangée de référence, notée Ah^{ref} . Dans le cadre d'un modèle à durée de vie pondérée, on calcule alors une charge échangée totale pondérée :

$$Ah^{eff}(t) = \sum_i w_i^0 \times Ne_i \times Ah_i \quad \text{Eq. 15}$$

Avec : Ah^{eff} la charge totale échangée effective (pondérée),

Ne_i le nombre d'événement i ,

Ah_i la charge échangée pour un événement i ,

w_i^0 le facteur de pondération de l'événement i (sans unité).

Cette équation permet d'établir l'équivalence entre la sollicitation et une charge échangée équivalente à celle qui aurait été lors de la sollicitation de référence pour la même perte de durée de vie. Chaque charge échangée lors d'un événement i est impactée d'un facteur de pondération w_i^0 indiquant la sévérité de celui-ci. Par exemple, si l'on fait subir un cyclage deux fois plus contraignant à la cellule que le cycle de référence et uniquement, nous aurons $w_i^0=2$ (en moyenne). Cela signifie que la fin de vie sera atteinte pour une charge échangée réelle deux fois moindre que lors de l'essai de référence.

Si on considère alors une propriété incluse dans le critère de fin de vie (énergie, résistance, capacité...) on peut modifier cette équation. Prenons l'exemple de l'énergie :

Tout d'abord définissons la perte d'énergie et la perte d'énergie en fin de vie :

$$\begin{aligned} \Delta E(t) &= E(t) - E(t_0) \\ \Delta E^{FDV} &= E^{FDV} - E(t_0) \end{aligned} \quad \text{Eq. 16}$$

Avec : ΔE la différence d'énergie totale de la cellule, entre $E(t)$ et l'énergie initiale $E(t_0)$,

ΔE^{FDV} la différence d'énergie totale atteinte en fin de vie.

La perte d'énergie globale est alors le cumul de perte d'énergie événement par événement. Ce rapport est alors proportionnel au critère de fin de vie :

$$\Delta E(t) = \Delta E^{FDV} \times \frac{Ah^{eff}(t)}{Ah^{ref}} = \sum_i \Delta E_i \quad \text{Eq. 17}$$

Avec : ΔE_i la variation d'énergie de la cellule lors de l'événement i .

En réintroduisant cette équation dans l'Eq. 15 on obtient alors :

$$\Delta E(t) = \frac{\Delta E^{FDV}}{Ah^{ref}} \times \sum_i w_i^0 \times Ne_i \times Ah_i \quad \text{Eq. 18}$$

En changeant la variable du coefficient de pondération tel que :

$$w_i^E = \frac{\Delta E^{FDV}}{Ah^{ref}} \times w_i^0 \times Ne_i \times \frac{100}{E(t_0)} \tag{Eq. 19}$$

Avec : w_i^E le coefficient de pondération modifié correspondant à l'événement i et à la propriété E (%E/Ah).

On obtient alors l'équation globale désignant la perte d'énergie au fil de la sollicitation et des événements, sans critère de fin de vie ni sollicitation de référence :

$$\frac{\Delta E(t)}{E(t_0)} = \sum_i w_i^E \times Ah_i \tag{Eq. 20}$$

On voit donc ici que le critère de fin de vie n'est plus nécessaire en considérant un nouveau facteur de pondération, qui n'est plus lié à ce critère mais à la propriété modélisée. Cela signifie que nous aurons besoin d'un facteur de pondération pour chacune des propriétés modélisées de la batterie. Néanmoins nous pourrons suivre au cours du vieillissement chacune de ces propriétés et non plus un critère général. Bien sûr, cette démonstration est identique pour toutes les autres propriétés modélisées dont nous aurons besoins.

Prenons l'exemple d'une cellule graphite/ NCA fabriquée à la main au CEA. Cette cellule a été sollicitée d'une façon constante à un régime de 1C (charge et décharge) à 21°C sur 100% de SOC.

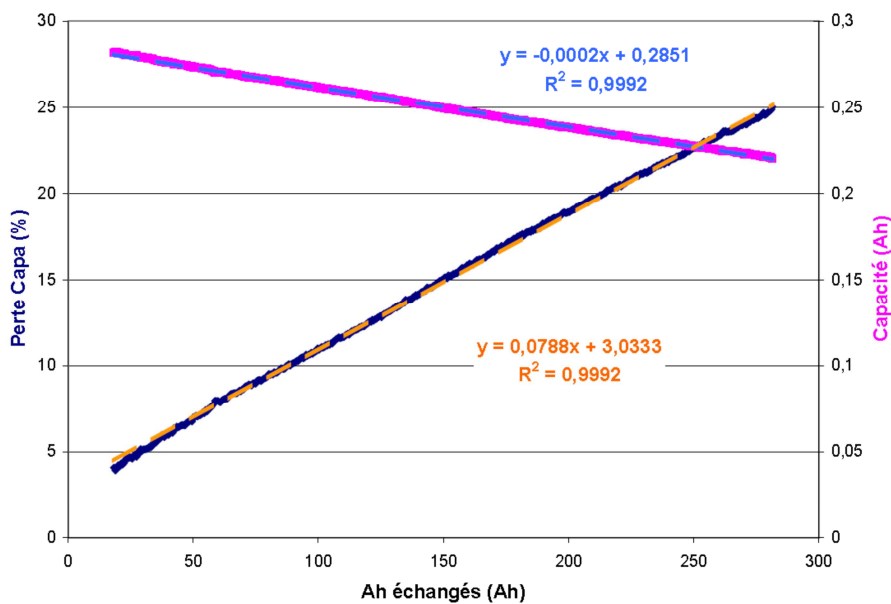


Figure 56 : Évolution de l'énergie au cours du vieillissement monotone sur cellule graphite/ NCA.

On constate sur la Figure 56 que la perte d'énergie est bien monotone au fil de la charge échangée. Et par simple lecture on peut conclure que le facteur de pondération globale est ici de :

$$\overline{w^E} = -0,0769 \% / Ah \tag{Eq. 21}$$

En moyenne, on perd 0,0769 % de l'énergie initiale par Ah échangé selon cette sollicitation. Il s'agit d'un coefficient de pondération moyen pour cette seule sollicitation. Il faudrait rentrer dans les détails pour observer les influences des alternances d'état de charge au fil des charges et décharges, mais ce n'est pas l'objectif. Il semble ici que le fonctionnement de la méthode soit correct.

3. LOI DE CUMUL DES DOMMAGES

Une loi de cumul d'endommagement est une règle permettant d'accumuler une variable d'endommagement. Aujourd'hui encore, dans le domaine de la mécanique, c'est une loi de cumul linéaire de dommage qui est très souvent utilisée. Il s'agit de la loi de Palmgren-Miner [MIN45]. Dans le cas mécanique, cette loi PM néglige les contraintes inférieures à la limite d'endurance et néglige donc les petits cycles. Le cumul linéaire néglige également les éventuels effets de séquence, c'est à dire l'influence des enchainements des sollicitations.

Dans le cadre de l'endommagement des batteries, cette loi est incluse à la base de notre modèle (cf. Eq. 15) par la sommation des dommages. C'est donc cette loi de cumul que nous utiliserons dans un premier temps. Là où la règle de PM est justifiée en mécanique, comme l'incrémentation de dommages au sein du matériau. Il est crédible de penser que, dans le domaine électrochimique, on cumule des dommages physico-chimiques au sein des matériaux actifs (cf. Figure 56). Les processus d'insertion/ désinsertion sont alors les équivalents des déplacements de contraintes. Dans notre cas, nous ne négligeons néanmoins pas les petites sollicitations et toutes les parties de la sollicitation sont traitées.

4. FONCTIONS DE PONDÉRATION

La courbe de Wöhler représente, en mécanique, l'amplitude de la sollicitation cyclique considérée en fonction de sa durée de vie. Grâce à une loi de cumul de dommage, il est alors possible de cumuler des sollicitations cycliques d'amplitudes variables. Ce type de courbe est déjà utilisé en électrochimie (cf. Chapitre 2 § II.D.1 Méthode de Wöhler, p. 57) dans le cadre de la méthode de Wöhler justement.

Dans notre cas, nous avons éliminé cette courbe pour deux raisons : tout d'abord nous avons plusieurs paramètres (courant, température, SOC) influençant la courbe. Notre courbe n'est alors pas directement représentable. Ensuite, nous nous sommes affranchis du critère de fin de vie pour lequel est défini une courbe contrainte/ durée de vie. À sa place, nous avons une fonction de pondération définie pour chacune des propriétés X :

$$w^X = f^X(T, I, SOC) \quad \text{Eq. 22}$$

Cette fonction relie donc le facteur de pondération à nos paramètres impactants le vieillissement. Elle renvoie, pour chaque bouquet de paramètres, un changement de propriété X par Ah échangé selon ces paramètres. Cette fonction est a priori inconnue. Malgré cela, on peut définir trois fonctions partielles f_1 , f_2 et f_3 qui sont chacune fonction d'un seul paramètre :

$$w^X = f^X(f_1^X(T), f_2^X(I), f_3^X(SOC)) \quad \text{Eq. 23}$$

Le facteur de pondération est fonction de ces fonctions, d'une façon plus ou moins complexe. Les fonctions f_k sont donc relatives (et elles seulement) à la fonction f choisie pour les relier au facteur de pondération. Les

expériences se chargeront de déterminer des fonctions correctes aux observations. Il est possible, dans un premier temps, d'envisager trois cas d'interaction entre les différents paramètres :

$$\text{Cas A} \quad \forall X \quad w^X = f_1^X + f_2^X + f_3^X$$

$$\text{Cas B} \quad \forall X \quad w^X = f_1^X \times f_2^X \times f_3^X \tag{Eq. 24}$$

$$\text{Cas C} \quad \forall X \quad w^X = f_1^X \times (f_2^X + f_3^X)$$

Le premier cas implique qu'il n'y a aucune interaction entre les différents paramètres. Le cas B implique par contre des interactions entre tous les paramètres. Le dernier cas considère qu'il y a seulement des interactions de la température avec les autres paramètres.

5. VIEILLISSEMENT CALENDRAIRE

Le vieillissement calendaire se distingue du vieillissement en cyclage : il n'y a alors pas de contrainte induite par le courant. Le calendaire ne peut donc pas être assimilé au vieillissement mécanique d'une pièce soumise à un chargement aléatoire. Cela s'apparente plutôt à un vieillissement en fluage. Le fluage mécanique correspond à la déformation progressive du matériau sous sollicitation constante sur des durées importantes. Dans notre cas, la contrainte correspond à l'effet de l'état de charge et de la température.

Dans le cas du vieillissement calendaire, l'approche décrite jusque-là (pour la méthode de comptage, la loi de cumul, ainsi que le critère de fin de vie) peut rester correct. Il faut, cependant, modifier l'approche afin de ne plus prendre en compte la charge échangée, mais le temps de vieillissement. Cela signifie un second type d'événements, basés sur le temps, pendant lesquels ont accumule des dommages aux propriétés de la cellule. On constate, d'ailleurs, une analogie entre les courbes de fluage mécanique et de vieillissement calendaire des batteries :

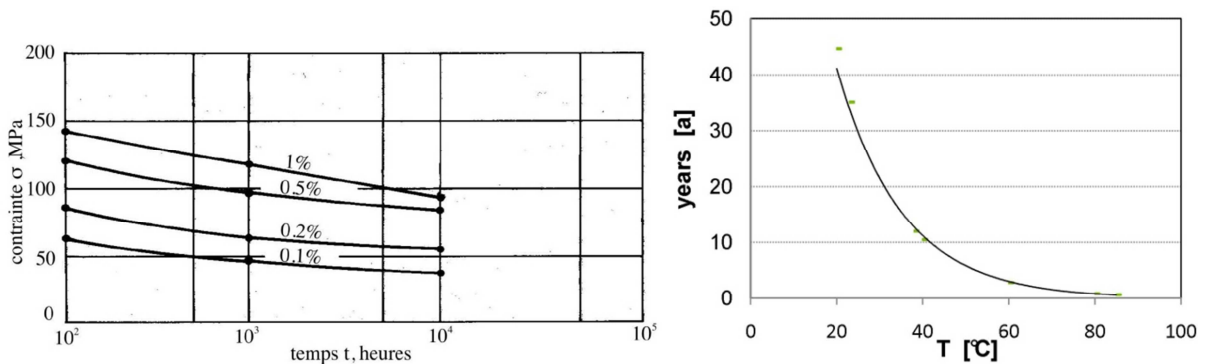


Figure 57 : Comparaison d'une courbe contrainte/ temps en fluage mécanique [DIE88] et de son équivalent pour le vieillissement calendaire.

Sur la figure ci-dessus on constate, en effet, l'équivalence du calendaire au fluage, comme l'est le cyclage de batterie au cyclage mécanique. Ici, la contrainte est la température (pour un même état de charge), et la courbe correspond à un critère de fin de vie. On peut alors, comme nous l'avons fait pour le cyclage, remonter à un critère de vitesse de dégradation de chacune des propriétés de la batterie, cette fois-ci en fonction du temps.

En conclusion, nous pouvons dire, qu'après avoir décrit le fonctionnement du modèle que nous envisageons, il faut en vérifier les hypothèses de fonctionnement. Si le modèle est alors fondé, l'objectif de la suite du travail sera de déterminer quelle fonction relie les paramètres du modèle à l'impact sur le vieillissement et ce, pour chacune des propriétés modélisées.

II. PROTOCOLES DE MESURES, ESSAIS ET CELLULES ÉTUDIÉES

A. CELLULES DE L'ÉTUDE

Afin de mettre en place un modèle, nous avons besoin de données en vieillissement de cellules lithium-ion. Comme notre travail se place dans une démarche de recherche exploratoire, nous avons décidé d'opter pour une double approche, sur deux batteries différentes. La première est une petite cellule 18650 commerciale. Disponible en très grand nombre et facilement utilisable pour des essais de vieillissement (la puissance demandée aux bancs de tests est relativement faible), nous les utiliserons pour effectuer nos essais. Nous avons également l'avantage de pouvoir l'ouvrir (en post-mortem) pour faire des analyses électrochimiques. La majorité du travail et des essais effectués le seront donc avec ces cellules. La deuxième cellule est une ENT BATT22, une cellule de plus grande capacité, typée automobile. Nous ne pouvons pas l'ouvrir et les bancs d'essai demandent une forte puissance. Ces essais nous serviront donc à valider notre modèle automobile, en particulier la généralisation d'une cellule (la 18650) à une autre (la BATT22). Nous présentons ici ces batteries en détails.

1. PANASONIC 18650

1.1 Présentation générale

La première de nos cellules que nous allons utiliser est une Panasonic 18650 récemment commercialisée, la NNP NCR 18650. Comme son nom l'indique elle est de format 18650, c'est à dire 18mm de diamètre pour 65mm de hauteur. Ce format est le grand standard de l'industrie de l'électronique portable, et on retrouve très souvent ce genre d'élément au sein des batteries pour ordinateur portable. Cet élément possède donc une chimie plutôt typée électronique, c'est à dire destinée à des décharges lentes du type C/4 ou C/5. Néanmoins, nous l'avons choisi pour plusieurs raisons :

- La chimie de la cellule est du type graphite/ NCA comme l'indique le « NNP », pour *New Nickel Positive*. Il s'agit en effet des premières cellules de Panasonic intégrant une électrode positive en NCA. Cette chimie correspond à celle des ENT BATT22, et nous préférons travailler avec les mêmes matériaux actifs. En effet, dans un premier temps, il sera plus simple de généraliser un modèle à une autre cellule ayant des matériaux équivalents. Le format cylindrique, comme pour la ENT BATT22, est également un gage de simplification pour la généralisation du modèle.
- Ces éléments sont commerciaux, c'est à dire que nous sommes libres de les utiliser selon nos besoins. En particulier, nous pouvons effectuer des ouvertures de cellule en post-mortem afin d'en étudier les matériaux. Nous sommes également libres de communiquer sur les résultats que nous obtenons. De plus, un élément commercial implique une grande reproductibilité et qualité dans la fabrication. Cela nous procure un gain de temps, vis à vis de la fabrication et des essais, qui seront beaucoup plus fiables qu'avec des cellules de petites séries.

- La plage d'utilisation annoncée est proche d'une cellule automobile. Le courant maximum autorisé de la cellule est 2D, ce qui est comparable à un élément automobile typé EV (1D) ou PHEV (4-5 D maximum en continu). Comparativement aux autres cellules facilement disponibles (généralement en provenance de l'électronique portable), ces éléments Panasonic 18650 sont donc plutôt typés « puissance », c'est à dire capable de délivrer des C-rate « importants ».
- Enfin, du côté pratique, la gamme de courant envisagé correspond aux moyens d'essais disponibles au CEA Grenoble et à l'Université Paris Sud. De plus grands éléments auraient, en effet, nécessité des bancs de forte puissance, moins disponibles.



Figure 58 : Les éléments lithium-ion Panasonic NCR 18650 utilisés pour les essais.

Pour toutes ces raisons, une centaine de ces éléments ont été commandés au printemps 2010 dans le but d'être utilisés pour nos besoins. Ces cellules ont été stockées au CEA Grenoble dans un local climatisé (env. 21°C).

1.2 Propriétés des éléments

En l'absence de vieillissement, selon nos propres mesures, nous pouvons résumer les propriétés d'un élément Panasonic 18650 dans le tableau ci-dessous :

Diamètre	18,6 mm
Hauteur	65 mm
Masse	45 g
Volume	0,0175 L
Énergie (40°C, D/2)	10,6 Wh
Capacité (40°C, D/2)	2,95 Ah
Résistance (40°C, 50% SOC)	39 mΩ

Tableau 6 : Propriétés de la batterie 18650.

Bien sûr, ces valeurs sont indicatives et de petites variations peuvent apparaître selon les conditions de mesures mais également du fait de dispersions lors de la fabrication. Nous avons mesuré la qualité de reproductibilité entre les cellules en effectuant une mesure statistique sur 19 essais pour lesquels les cellules sont différentes, mais également les connectiques. Ces propriétés ont été mesurées à 40°C lors du premier check-up.

	Capacité (Ah)	Énergie (Wh)	Résistance (Ω)
Minimum	2,927	10,49	0,038
Maximum	2,978	10,61	0,041
Moyenne	2,953	10,57	0,039
Écart Type (%)	0,40	0,33	1,68

Tableau 7 : Mesure de la reproductibilité des éléments Panasonic.

On note ici une très faible dispersion des résultats avec un écart type inférieur à 0,5% pour les mesures de capacité et d'énergie. Les mesures de résistances, qui sont beaucoup plus dépendantes de la qualité du branchement, montrent un écart type plus important de 1,68% mais qui reste néanmoins très faible. Ces mesures nous garantissent une qualité importante dans la fabrication des éléments et donc de la qualité des mesures effectuées lors de nos essais.

2. ENT BATT22

La seconde batterie lithium-ion utilisée lors de cette étude est la ENT BATT22 (ce nom est factice du fait de la confidentialité de l'étude). Cet élément est beaucoup plus imposant que la « petite » 18650 de par son format et

ses propriétés. Ces batteries sont destinées à un usage automobile. Ces éléments constituent donc un impératif fort de la part de PSA en tant que système de stockage d'électricité. Du fait de leur électrochimie, ces éléments, ni typés « puissance » (comme les BATT6), ni typés « énergie » (comme les BATT45), sont intermédiaires. Ils offrent un bon compromis énergie/ puissance et sont conçus pour délivrer des courants en continu jusqu'à 3,6D, et jusqu'à 13D en impulsion (<30s). La capacité nominale, à neuf, de la cellule est considérée égale à 22 Ah.

Diamètre	54 mm
Hauteur	145 mm
Masse	680 g
Volume	0,332 L
Énergie (20°C, D/3)	78 Wh
Capacité (20°C, D/3)	22 Ah
Résistance (20°C, 50% SOC)	1,3 mΩ

Tableau 8 : Propriétés de la batterie ENT BATT22.

Les caractéristiques de cette cellule pour automobile sont donc très différentes de la Panasonic, cellule pour l'électronique portable, qui va d'avantage privilégier la densité d'énergie (240Wh/kg contre 120Wh/kg pour la BATT22). Néanmoins, l'élément de ENT est également un élément cylindrique bobiné en graphite/ NCA. En plus des difficultés d'effectuer des tests (qui nécessitent des bancs de forte puissance) cette cellule a l'inconvénient de ne pas pouvoir être ouverte. En effet ENT nous interdit d'ouvrir ses éléments car ceux-ci ne sont pas commerciaux, mais vendus sous accord de confidentialité. Nous ne pourrions donc qu'analyser des résultats électriques provenant de ces batteries.

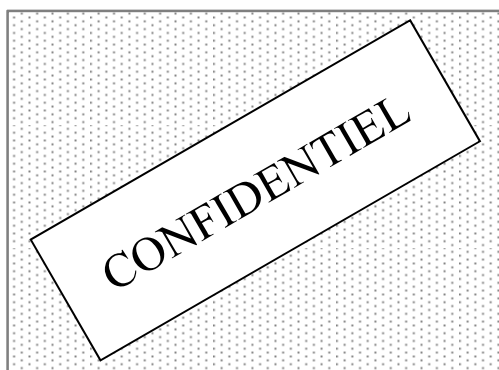


Figure 59 : Cellule ENT BATT22 ainsi que les BATT41, BATT6 et BATT45 pour comparaison.

B. LES PROTOCOLES DE TEST

Les essais en vieillissement que nous allons effectuer ont besoin d'avoir des protocoles bien définis. Ainsi la structure des essais, en cyclage et calendaire, ainsi que les « check-up », sont clairement décrits ci-après afin de comparer les résultats avec rigueur.

1. PROTOCOLE DE CHECK-UP

Afin de comparer deux essais en vieillissement différents, il convient de mesurer les propriétés de la cellule étudiée dans les mêmes conditions. En effet, nous avons déjà vu que les propriétés des batteries dépendent largement du protocole utilisé pour les mesurer. C'est pourquoi nous utiliserons le terme de « check-up » pour désigner un bilan des propriétés de la batterie, que nous effectuerons régulièrement, au fil de chacun des vieillissements. Ce check-up est donc le même pour tous les essais, et est effectué au repos, quand la batterie est stable électrochimiquement afin d'éviter des effets transitoires.

Plusieurs normes et procédures sont aujourd'hui présentes dans la littérature [DOE01, USC95], avec pour but de standardiser les mesures de capacité ou de puissance. Néanmoins, celles-ci sont parfois trop contraignantes dans leurs réalisations et les check-up peuvent devenir très longs. Nous avons décidé d'utiliser notre propre protocole de check-up, qui a pour objectif de déterminer les propriétés décidées auparavant. Notre protocole se divise en deux parties distinctes. La première a pour but de mesurer les puissances disponibles et, la seconde, la capacité et l'énergie restante dans la cellule. Les différentes étapes de ce check-up sont, dans l'ordre :

- Une phase de repos afin de stabiliser la cellule. Ensuite la cellule est entièrement déchargée en CCCV avec un courant de $D/2$, avant un maintien à 2,5 V, pendant une heure environ.
- La seconde phase est constituée d'une charge partielle à $C/4$ d'un quart de la capacité initiale théorique, soit 725mAh. Après un repos de 40 minutes, un train d'impulsions est effectué afin de mesurer les résistances à différents courants. Pour la Panasonic 18650, les impulsions sont effectuées à 1 puis 2 D pendant 30 secondes. Pour la BATT22, les impulsions sont effectuées à 1, 3, 5 puis 7D en décharge pendant 30 secondes. Cette phase est recommencée 3 fois afin de mesurer les résistances à un état de charge de 25, 50 puis 75%.
- Une charge complète, jusqu'à 4,2 V, à $C/4$, termine de charger complètement la cellule. Celle-ci est ensuite déchargée jusqu'à 2,5V avec un courant de $D/2$. Cette phase termine la première partie destinée à mesurer les résistances.
- La seconde partie est une charge CCCV à $C/4$ et 4,2V pendant une heure. Suit une décharge à régime de $C/2$, jusqu'à la tension de 2,5V, pour mesurer la capacité et l'énergie. L'étape de CCCV est très importante, elle permet de mesurer une vraie perte de propriété et évite le phénomène de « sous-charge », décrit en particulier par Dubarry [DUB07b].

Un exemple de ce protocole sur une Panasonic 18650 est illustré ci-dessous :

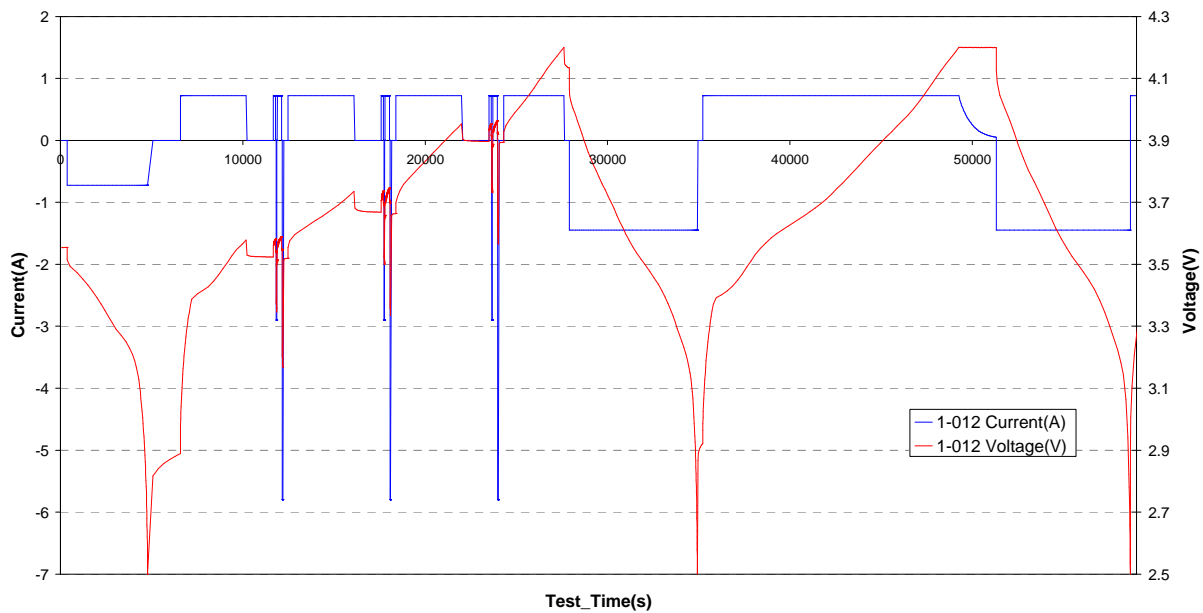


Figure 60 : Représentation d'un check-up d'une cellule 18650.

On obtient donc à partir des check-up, les mesures de résistances à 1, 10 et 30 secondes à 25, 50 et 75% de SOC, ainsi que les capacités et énergies en décharge à D/2. Ces check-up sont faits à la température de l'essai pour les essais en cyclage et à 40°C pour les essais en calendaire.

Ce protocole nécessite environ 16h pour effectuer le check-up en totalité, et la charge échangée pendant celui-ci est d'environ 4 fois la capacité nominale de la cellule. Afin de minimiser au maximum l'impact qu'ont ces check-up, ceux-ci ne sont pas toujours espacés dans le temps de la même façon pour chaque essai. Nous avons ainsi choisi un double critère que doit satisfaire la fréquence des check-up :

- Un check-up doit être effectué au minimum tous les 8 jours pour les essais en cyclage.
- La capacité échangée lors d'un check-up doit correspondre à un maximum de 5% de la charge totale échangée lors des cyclages.

Ainsi nous nous assurons d'une fréquence de mesure assez élevée pour mesurer les évolutions mais pas assez pour impacter l'évolution des vieillissements. En pratique, les check-up lors des essais en cyclage sont ainsi effectués tous les 5 à 7 jours selon la sollicitation.

2. PROTOCOLE DE VIEILLISSEMENT EN CYCLAGE

Les tests de vieillissement des cellules en cyclage sont de deux types distincts : les essais à 100% de DOD et les essais à Δ SOC partiel (c'est à dire inférieur à 100%).

Dans le premier cas, pour les essais à 100% de DOD, le cyclage de la cellule se déroule entre les bornes minimum et maximum de tension tout au long de l'essai. Pour les Panasonic 18650 il s'agit de 2,5 et 4,2 V et, pour la ENT BATT22, entre 2,7 et 4 V. Les alternances de charge et décharge se font à courant constant, et non pas selon un CCCV. Des temps de relaxation sont interposés entre les périodes de charge et de décharge.

Dans le second cas, pour les essais à Δ SOC partiel, il s'agit de réaliser une sollicitation en cyclage autour d'un état de charge prévue et avec une fenêtre de SOC réduite. Par exemple sur la Figure 61 le vieillissement se déroule entre 15 et 25% de SOC. Ce genre de sollicitation implique plusieurs difficultés. La première est la mise

à SOC. Elle s'effectue après chaque check-up, et consiste en une charge CCCV (C/4 - 4,2V) puis une décharge à C/2 jusqu'à l'état de charge minimum de cyclage. La quantité de charge nécessaire est définie par rapport à la capacité nominale (et donc ne s'ajustera pas à la baisse de capacité au fil du vieillissement). La seconde difficulté est de procéder à un cyclage équilibré. Pour cela, nous avons choisi de prendre comme critère la charge échangée et non la tension qui est soumise aux surtensions et augmentations de résistance. Une même quantité d'électricité (défini par rapport à la capacité initiale théorique là aussi) est ainsi chargée et déchargée, à courant constant au fil du vieillissement, alternant avec les temps de pause. La troisième difficulté est de maintenir un cyclage stable dans le temps. Il s'avère, comme on peut le voir sur la Figure 61, que les évolutions de tensions sont stables au cours du cyclage, et donc la fenêtre d'état de charge également. Pour être encore plus sûr de cette stabilité, une remise à SOC est également intercalée entre deux check-up. Cette remise à SOC intermédiaire est en tout point semblable à la remise à SOC après le check-up.

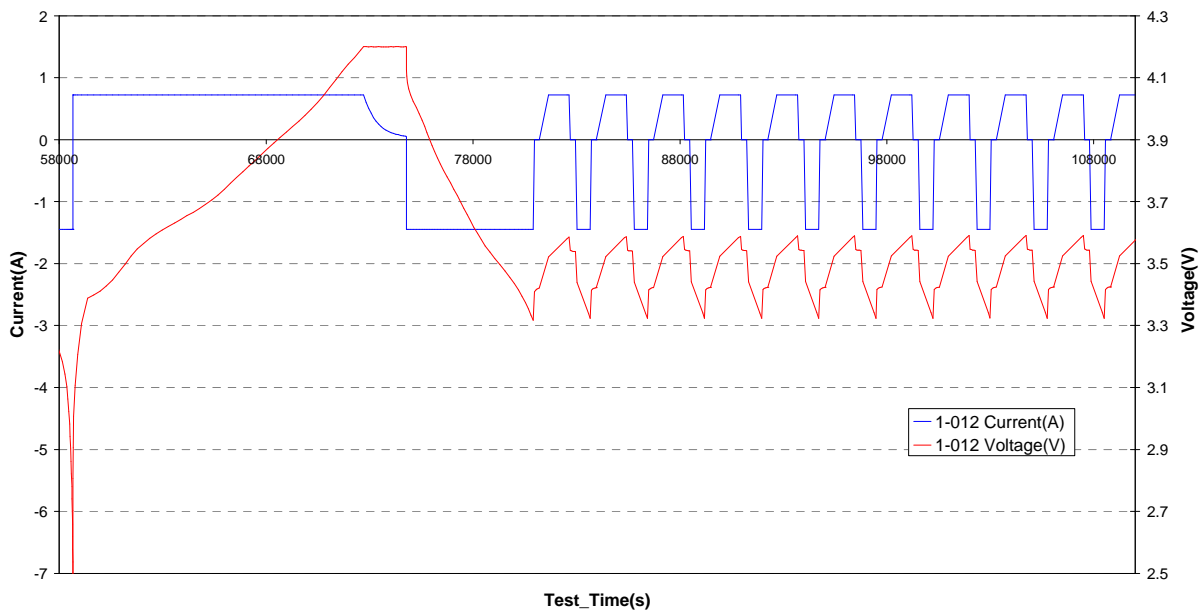


Figure 61 : Essai en cyclage à Δ SOC partiel entre 15 et 25% de SOC.

3. PROTOCOLE DE VIEILLISSEMENT EN CALENDRAIRE

Le second grand type d'essai de vieillissement pour les batteries est l'essai en calendrier. Il s'agit d'effectuer un vieillissement correspondant à ce que va subir la batterie d'un véhicule lorsque celui-ci sera à l'arrêt. Le protocole d'essai que nous utilisons est alors très simple. Suite à un check-up, une mise à SOC (du même type que lors des essais en cyclage à Δ SOC partiel) est effectuée. Suite à cela, les cellules sont débranchées et laissées à l'abandon à la température souhaitée et ce, jusqu'au check-up suivant. Ces check-up sont généralement espacés de 7 semaines.

Un autre type de protocole existe pour lequel il s'agit de maintenir la tension constante toute la durée de l'essai (pendant deux check-up). L'avantage est alors de maintenir très strictement l'état de charge de la cellule et d'instrumenter la batterie pendant tout l'essai. Nous n'avons pas retenu cette solution pour deux raisons. La première est que ce genre d'essai immobilise du matériel de test qui pourrait être utilisé pour d'autres essais. La seconde est que ce genre d'essai ne correspond pas forcément à la réalité. En effet, dans le cas d'un véhicule HEV ou PHEV celui-ci ne sera rechargé et donc maintenu à tension constante (en fin de charge) que pendant la nuit et non pas, par exemple, lors du stationnement la journée. C'est donc un essai moins représentatif de l'utilisation finale du véhicule, tout particulièrement pour un usage HEV.

4. MESURES ÉLECTRIQUES EN FIN DE VIE

Afin de compléter notre vision du vieillissement, deux tests sont effectués sur les 18650 à la fin de vie de la batterie, c'est à dire après son test en vieillissement et avant son ouverture. Le premier est une mesure de l'OCV de la cellule, qui doit nous permettre de mesurer l'évolution ou non de la courbe de tension à l'équilibre. Après une charge en CCCV (C/4 - 4,2V), on effectue une suite de petites décharges (à C/2) de 200mAh chacune. Après chaque décharge, un temps de repos d'une heure est laissé à la batterie pour enregistrer la tension d'équilibre à laquelle elle revient. Par lecture de ces tensions d'équilibre, au fur et à mesure de la charge échangée, on peut alors reconstruire la courbe OCV.

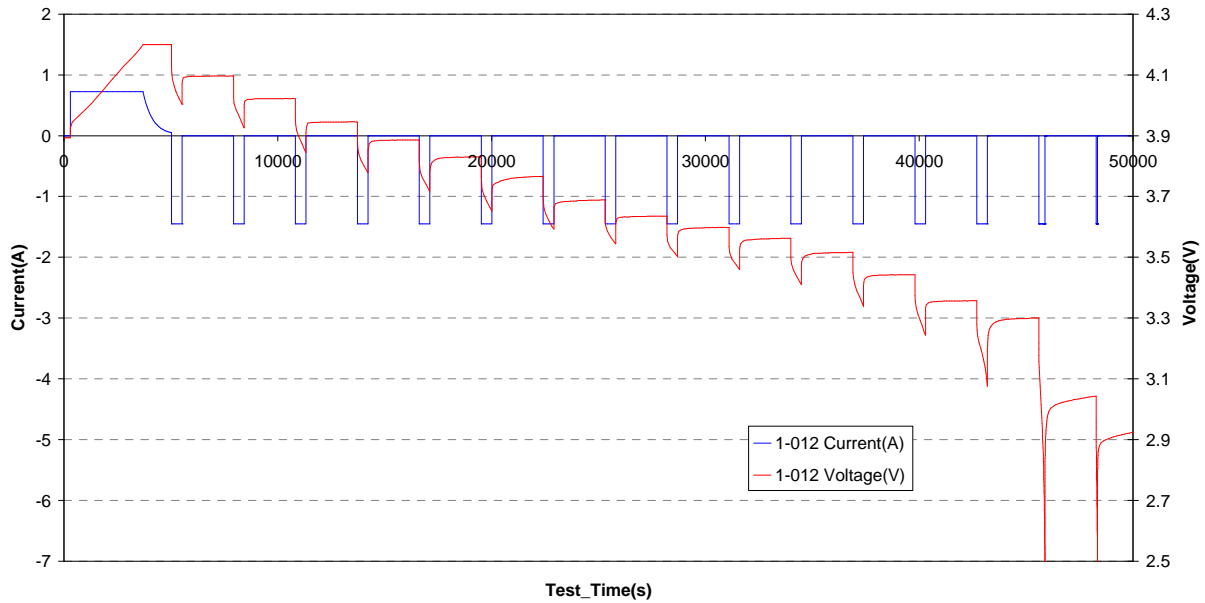


Figure 62 : Protocole de mesure de la courbe OCV par décharges successives.

La seconde mesure effectuée en fin de vie est la courbe signature. Une courbe signature correspond à la mesure de la capacité (ou de l'énergie) d'une cellule en fonction du courant de décharge. Plus complet qu'une simple mesure de capacité, à un courant fixé (dans notre cas à D/2 pendant les check-up), elle permet de cartographier tout le vieillissement de la batterie [RAM02a, RAM02b]. Dans l'idéal, cette étape devrait être effectuée à chaque check-up pour identifier si le vieillissement « touche » tous les régimes et comprendre plus finement les phénomènes en jeu. Malheureusement, dans notre cas, le protocole nécessaire à mesurer la courbe signature dure plus de 43h, ce que nous avons jugé trop important pour intervenir à chaque check-up sans interférer sur l'essai de vieillissement. Le protocole utilisé en fin de vie est le suivant : l'élément est d'abord chargé en CCCV (C/5 - 4,2V) avant d'être déchargé, à courant constant, jusqu'à 2,5V pour mesurer la capacité et l'énergie. Cette étape est ensuite reconduite plusieurs fois avec, à chaque fois, un courant de décharge plus important. Nous obtenons ainsi la capacité à 6 régimes différents (C/5, C/4, C/3, C/2, C et 2C).

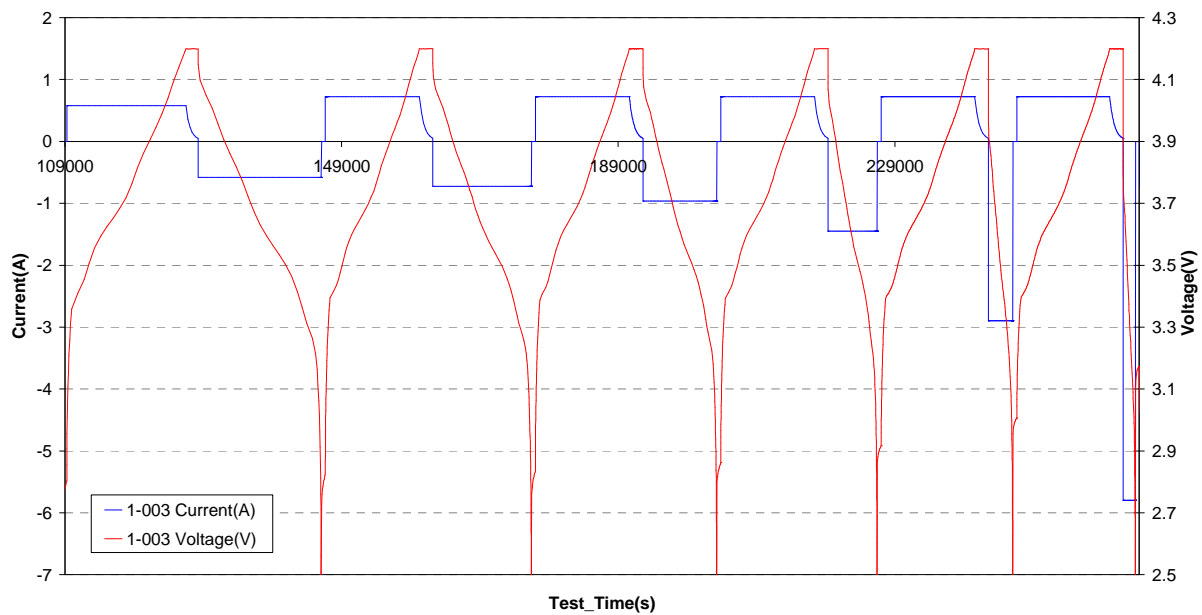


Figure 63 : Protocole de mesure de la courbe signature

Ces deux protocoles de test supplémentaires vont nous permettre d'avoir une meilleure vision du vieillissement de chaque élément. Dans l'idéal, ces mesures interviennent au même moment de la vie de la batterie afin de comparer directement les évolutions. Néanmoins, du fait de vitesses de vieillissements très différentes entre deux essais et à cause de la logistique, ceux-ci ne sont pas arrêtés aux mêmes moments. C'est pourquoi les mesures effectuées, ainsi que les ouvertures de cellules, interviendront à des stades différents d'évolution du vieillissement.

C. LES ESSAIS DE VIEILLISSEMENT

1. PRINCIPE DES ESSAIS

Plusieurs essais de vieillissement vont être utilisés pour construire notre modèle. Ces divers essais serviront à extraire les facteurs de pondération en fonction des paramètres que nous utilisons dans notre modèle, c'est à dire le courant, la température et l'état de charge. Que ce soit en cyclage ou en calendrier, nous allons donc effectuer des essais en faisant varier les conditions de test, tous intercalés par des check-up de mesure. Dans le cas du calendrier, nos essais vont mesurer l'influence de la température et de l'état de charge en plaçant des cellules dans des étuves à différentes température et à des SOC différents. Pour les essais en cyclage, là aussi, des essais vont faire varier la température (de l'enceinte) et le courant (de charge ou de décharge), en particulier sur des sollicitations à 100% de DOD. Afin d'estimer l'effet de l'état de charge en cyclage, nous procédons à des cyclages à Δ SOC partiel (cf. II.B.2 Protocole de vieillissement en cyclage p. 90). En effet, en cyclant une batterie sur une plage de SOC restreinte, nous pouvons considérer que les caractéristiques que nous tirons de l'essai sont celles liées au SOC moyen. Grâce à plusieurs études, à des états de charge moyens différents, nous pouvons ainsi cartographier l'effet du SOC en cyclage et remonter aux facteurs de pondération du vieillissement.

Les essais seront menés à des températures « élevées » afin d'accélérer les phénomènes. En effet, la température est connue comme ayant un effet aggravant ou accélérant des phénomènes de vieillissement. En augmentant la température de nos essais, nous espérons ainsi augmenter la vitesse de nos essais. Néanmoins, comme pour tous les tests accélérés, le principe de ce genre d'approche est délicat dans la mesure où, nous n'avons pas la certitude

que cet « effet multiplicateur » soit constant pour tous les phénomènes et propriétés. Des essais à très haute température vont ainsi induire des phénomènes (de corrosion, de polymérisation...) qui ne se seraient jamais produits à température moyenne ou faible. Il convient donc de rester modéré sur la température de test, et dans notre cas nous ne dépasserons jamais 50°C pour la température d'étuve.

Les essais seront constitués en pratique d'une alternance de phases de check-up et de sollicitations (cyclage ou calendaire). Les check-up auront un effet minime et mesureront l'évolution des propriétés de la batterie lithium-ion en fonction de la sollicitation. Le temps de test ainsi que le *Charge Throughput*, c'est à dire la charge échangée cumulée, seront mesurés au cours des sollicitations. Les évolutions de tension et de courant seront quant à eux beaucoup moins suivis, sauf lors de la phase de check-up ou des mesures précises sont alors nécessaires.

2. MATÉRIEL UTILISÉ

Le matériel utilisé est de trois types différents, qui dépendent de l'endroit et de la cellule testée. Le banc de test le plus utilisé est du type Arbin Instruments, présent au CEA Grenoble. Il permet des programmations assez complexes et est disponible avec faible et fort ampérage. En particulier, les bancs de tests pour piles-bouton (faible ampérage, 1 A maximum) sont très nombreux et l'on dispose également de 6 voies sur le banc de forte puissance (50A maximum) pour tester les 18650. Les supports pour ces bancs sont standards pour les piles boutons, tandis que les essais sur 18650 nécessitent un câblage réalisé en interne, au CEA.

Présents à l'Université Paris Sud (ICMMO), les bancs VMP ont été également très utilisés. Moins faciles pour réaliser des programmes complexes (software moins évident), ces bancs sont cependant plus précis dans le contrôle du courant et possèdent des FRA (*Frequency Response Analyzer*, Analyseur en réponse fréquentielle) permettant d'effectuer des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique. Cette disposition, qui n'est pas présente sur Arbin, permet de faire des tests et un suivi avec des mesures de spectroscopie sur la cellule entière. Avec 8 voies de faible ampérage (moins de 500mA) et 5 voies de fort ampérage (3 voies 10A et 2 voies 100A) ces bancs ont surtout été utilisés pour de la caractérisation en post mortem et également divers essais de vieillissement sur 18650 (en particulier en calendaire à 50°C et 10°C).

Le troisième type de banc de test utilisé est le banc Digatron. Ces instruments de très forte puissance (jusqu'à 300 A) nous ont permis d'effectuer des tests sur les BATT22. Ces bancs sont présents dans les locaux de PSA et également au CEA Chambéry (INES). D'une programmation peu intuitive, ces bancs ont été les seuls capables d'assurer la puissance de test nécessaire aux cellules ENT.

3. DISPERSION DES RÉSULTATS

Afin de nous assurer des résultats obtenus, nous avons effectué des essais de dispersion des résultats sur les Panasonic 18650. Nous avons déjà pu voir que ces mesures sont parfaitement reproductibles (cf. Tableau 7 p. 87) mais cela ne garantit en rien de la dispersion des résultats en sollicitation. En effet, comment vont évoluer plusieurs éléments identiques neufs (non vieilli) face à une même sollicitation ? Pour répondre à cette question nous avons effectué le même test de vieillissement sur 14 cellules 18650. Ces batteries sont chacune branchées à un porte échantillon 18650 Arbin, sans autre câblage. Elles sont situées dans une même enceinte régulée à 50°C et subissent le même programme de façon simultanée (charge à C/4, décharge à C/2, 100% DOD, 50°C). Ainsi seules les différences intrinsèques aux éléments vont impacter les résultats de mesures.

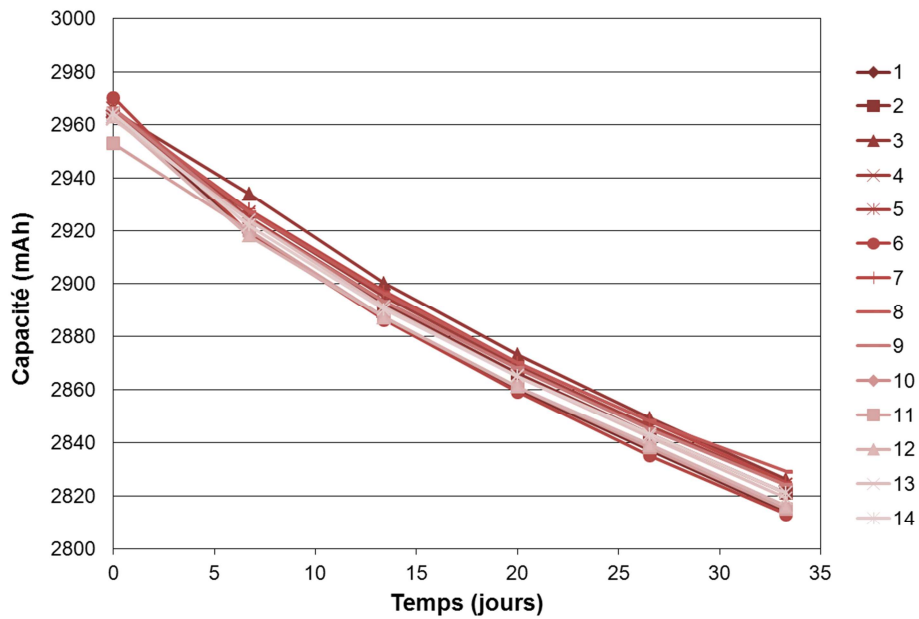


Figure 64 : Essai de reproductibilité de cellules 18650 en vieillissement (C/4, D/2, 100% DOD, 50°C).

La Figure 64 représente les évolutions de ces 14 éléments. On constate, tout d'abord, que toutes les cellules sont proches. On constate que l'écart type entre les cellules tend à augmenter légèrement au fil du vieillissement. Il passe ainsi de 0,13% à 0,18%, ce qui reste cependant très faible. Cette évolution correspond à ce qui est admis dans la communauté scientifique, à savoir une légère divergence entre les cellules au fil du vieillissement.

Temps (jour)	CT (Ah)	ΔQ (%)	Q^{moyen} (Ah)	Ecart Type (%)	$Q^{\text{max}} - Q^{\text{min}}$ (Ah)
0	0	0	2,964	0,13	0,016
6,7	147	-1,35	2,924	0,15	0,016
13,4	293	-2,43	2,892	0,15	0,014
20,0	437	-3,31	2,866	0,15	0,014
26,5	580	-4,08	2,843	0,16	0,014
33,3	727	-4,83	2,821	0,18	0,016

Tableau 9 : Évolution de la dispersion entre les cellules 18650 lors d'un essai de vieillissement.

Sur le Tableau 9 est reportée l'évolution de l'écart entre la mesure de la plus grande capacité et la plus faible au fil du temps, du CT et de la perte globale de capacité. On note qu'après 5% de perte de capacité globale, l'écart de capacité mesurée entre les cellules ne dépasse pas 16mAh, ce qui est très faible. On peut alors considérer que les différences entre cellules sont minimes, et que les autres essais auxquels nous procéderons sont suffisamment fiables pour ne pas être répétés.

III. TEST ET MODIFICATION DE L'APPROCHE FATIGUE

A. ÉTUDE DE LA VIABILITÉ DE L'APPROCHE : TEST DES HYPOTHÈSES

1. RAPPEL DES HYPOTHÈSES DE L'APPROCHE FATIGUE

Nous venons de décrire une approche originale de prévision du vieillissement des batteries en nous basant sur la littérature. Nous avons choisi d'utiliser un modèle à durée de vie pondérée dont nous avons modifié le comptage de cycle et le critère de fin de vie. Il reste, néanmoins, que ce genre de modèle n'a jamais prouvé ses hypothèses et son fonctionnement. Pour rappel, l'utilisation de cette méthode est basée sur les hypothèses suivantes :

- La perte de durée de vie par événement est très petite.
- Chaque point du temps doit être assigné exactement à un seul événement pour lequel une courbe de Wöhler existe. Attribuer plusieurs types d'événements simultanément n'est pas possible.
- La perte de durée de vie pour un événement donné ne dépend pas de l'ordre de l'événement, i.e. les événements sont indépendants.
- La perte de durée de vie associée à un événement ne dépend pas de la perte de durée de vie précédente. La perte de durée de vie pour un même événement sur une batterie neuve ou une batterie vieillie sera identique.

La première de ces hypothèses est assurée dans notre modèle. En effet, face à un découpage en petit pas de temps de notre signal, la perte de durée de vie ne pourra être que très faible car il faut au moins plusieurs cycles pour mesurer un vieillissement significatif. La deuxième hypothèse est elle aussi vérifiée. Nous n'avons, pour chacun de nos événements, qu'une « courbe de Wöhler ». Celle-ci est représentée par notre fonction de pondération pour chacune des propriétés modélisées.

Les 3^{ème} et 4^{ème} hypothèses ne sont pas immédiates et méritent réflexion. Tout d'abord, le fait que l'on puisse commuter deux événements sans changer la perte de durée de vie. C'est possible à condition que le procédé d'échantillonnage isole des événements indépendants. Par exemple, se placer à bas SOC peut entraîner la corrosion du collecteur de courant. Suite à cela, une augmentation de résistance locale apparaît et le dommage fait à la batterie, par le passage d'un courant, va être augmenté du fait de l'effet Joule. Dans le cas inverse, un passage de courant aurait moins influencé le vieillissement. Ensuite, le fait qu'un événement impacte de la même façon, une batterie neuve ou une usagée. Il est possible que l'impact d'un événement diminue au fil du temps. Si l'on considère, par exemple, la croissance de la SEI : celle-ci peut se former plutôt au début de la vie et se stabiliser ensuite et ce, pour une même sollicitation.

Ces deux dernières hypothèses vont malgré tout de pair avec notre loi de cumul de dommage, la loi de Palmgren-Miner. En effet, cette loi de cumul linéaire des dommages implique, par nature, qu'un même événement ne dépende pas de la durée de vie précédente et continue linéairement. De plus, la linéarité implique que l'on peut intervertir les dommages car la loi d'addition est commutative. Ainsi les hypothèses de notre modèle sont bien respectées, si la loi de PM est vérifiée pour les batteries Li-ion.

2. TESTS DES HYPOTHÈSES - PRINCIPE

Il convient, avant d'aller plus loin, d'effectuer un test afin de s'assurer des hypothèses de fonctionnement de notre modèle et de la loi de cumul linéaire des dommages que nous utilisons.

Considérons deux types de sollicitations, la sollicitation A et la sollicitation B. Chacune est constituée d'une suite d'événements de deux types, les événements 1 et les événements 2. Ces derniers sont considérés a priori comme plus impactants sur le vieillissement que les premiers. La sollicitation A est constituée d'une suite d'événements 1 puis d'une suite d'événements 2. La sollicitation B est composée de l'exact nombre d'événements de la A, mais les événements 2 interviennent avant les événements 1. Le test des hypothèses se déroule sur deux essais en parallèle, chacun correspondant à une de ces sollicitations, comme représenté sur la figure ci-dessous :

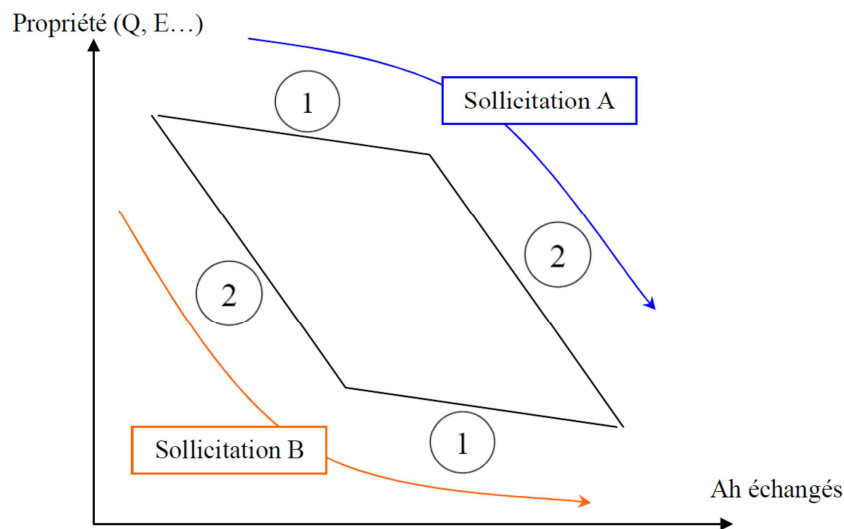


Figure 65 : Schéma de principe du test d'hypothèse du modèle.

Ces essais ont pour vocation de vérifier plusieurs points. Tout d'abord la linéarité du cumul du dommage. Si les évolutions des propriétés mesurées (capacité, énergie, résistance) sont linéaires pour chaque groupe d'événements nous pourrions ainsi le vérifier. Ensuite, si les droites (des propriétés), correspondant à chaque groupe d'événements, sont parallèles entre elles, cela signifiera que peu importe les événements précédents, l'impact sur la batterie d'un événement est toujours égal. Enfin, si les propriétés mesurées se rejoignent, après les sollicitations A et B cela confirmera que l'on peut bien cumuler des dommages de façon commutative (que ce soit les événements 1 puis 2 ou l'inverse).

Dans notre cas, le test d'hypothèse est effectué sur les Panasonic 18650 et est précédé de 30 cycles (charge à C/4, décharge à 1D, 40°C, 100% DOD) afin de stabiliser les cellules et d'identifier d'éventuels problèmes ou différences. Les événements correspondent à des cyclages à courant constant de type laboratoire. Les événements 1 (charge à C/4, décharge C/2, 40°C, 25-75% SOC) sont considérés comme moins impactants que les événements 2 (charge à C/4, décharge 2C, 40°C, 100% DOD). Les propriétés des cellules seront mesurées à intervalles réguliers, conformément au protocole de check-up (cf. II.B.1 protocole de check-up p. 89).

3. TESTS DES HYPOTHÈSES - RÉSULTATS

La Figure 66 ci-dessous représente les résultats obtenus, lors de deux essais sur 18650, de chacune des sollicitations. Chaque « séquence » d'événement est tracée d'une couleur différente et une courbe de tendance linéaire est ajoutée (avec l'équation et son coefficient de corrélation).

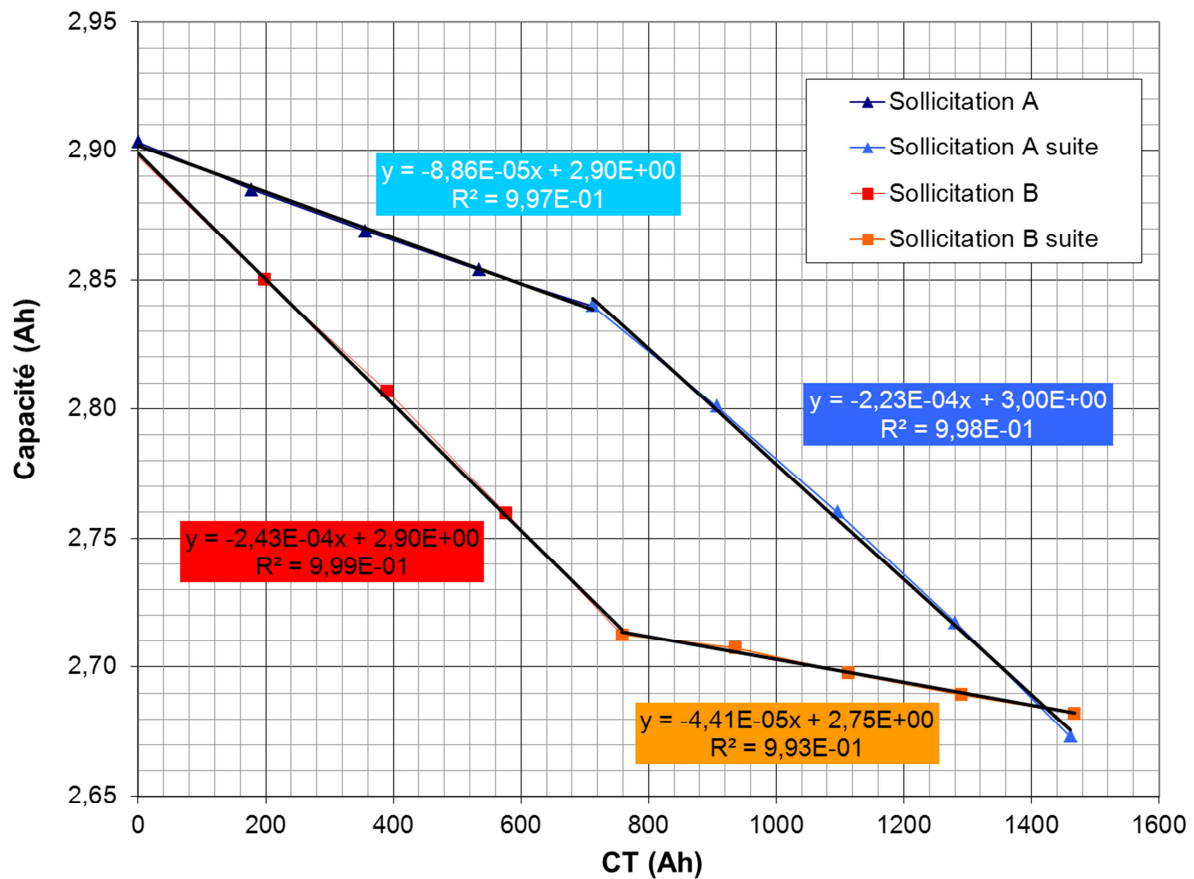


Figure 66 : Résultat de la mesure de capacité lors du test des hypothèses.

Dans un premier temps, on constate que l'évolution semble conforme à celle qui était pronostiquée, et que la perte de capacité (et donc le vieillissement), qui est d'environ 8%, est assez significative pour tirer des conclusions. On remarque tout d'abord que la linéarité semble bonne. L'évolution de la perte de capacité au fil de la charge échangée apparaît ici comme linéaire. Les quatre portions ont ainsi des coefficients de corrélation compris entre 0,993 et 0,999 avec une meilleure corrélation pour les séquences d'événements 2. Cela semble valider une loi de cumul des dommages linéaire au fil du CT et donc le fondement de notre modèle.

Ensuite, si l'on compare ces « droites », on remarque que les pentes sont très différentes. En effet, la séquence d'événements 1 de la sollicitation A a un coefficient directeur de $-8,86 \times 10^{-5}$ (Ah/Ah) alors que celui de la séquence 1 de la sollicitation B est moitié moins inférieur, soit $-4,41 \times 10^{-5}$ (Ah/Ah). On constate ainsi que pour une même suite d'événements, l'impact sur la perte de capacité au cours du CT (et du temps) évolue. De même, de façon moins marquée, la perte de capacité au fil des événements 2 se fait à une vitesse de $-2,43 \times 10^{-4}$ (Ah/Ah) pour la sollicitation B alors qu'elle est seulement de $-2,23 \times 10^{-4}$ (Ah/Ah) pour la sollicitation A. Là encore la même suite d'événements impacte plus au « début » qu'à la « fin » de la sollicitation faite à la batterie. On peut donc conclure que la perte de durée de vie par événement est, dans ces deux cas, dépendante de la perte de durée de vie précédente. L'hypothèse 4 n'est donc pas correcte et on ne peut pas dire que la perte de capacité est similaire sur une batterie vieillie et une neuve.

La Figure 67 représente l'évolution de l'énergie au fil du test. Elle confirme les observations et tendances des mesures de capacité.

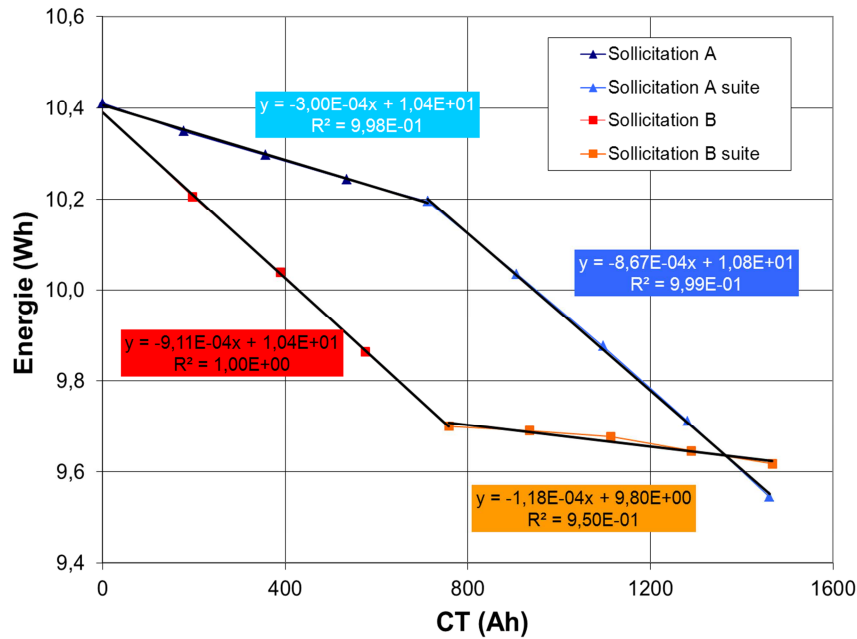


Figure 67 : Résultat de la mesure de l'énergie lors du test des hypothèses.

Sur la Figure 68, nous observons, là également, les mêmes comportements linéaire et dépendant de la perte de durée de vie précédente. À noter cependant que pour les résistances, contrairement à la capacité ou l'énergie, les augmentations ont plutôt tendance à s'accélérer qu'à ralentir. On peut nuancer ce point du fait que les mesures effectuées sont très sensibles à l'environnement de test. En particulier, les petites différences de connectique entre les deux essais peuvent amener à des différences de mesure de l'ordre de celles que nous observons.

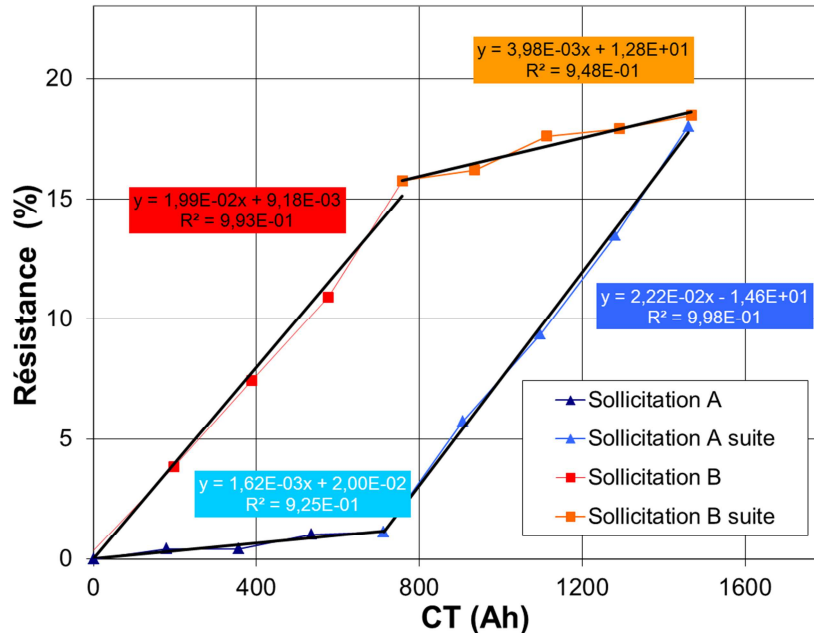


Figure 68 : Résultat de la mesure de l'augmentation de résistance (50% SOC, 30s, 2C) lors du test des hypothèses.

Il est également remarquable que, pour toutes les propriétés mesurées, il semble que la valeur finale soit la même, ou quasiment la même, après chacun des deux essais. Ceci est peut-être dû à une coïncidence des conditions de nos essais. Dans tous les cas, après ces tests d'hypothèses, on peut conclure sur plusieurs points en question. Tout d'abord, la loi de cumul des dommages linéaire en fonction du CT semble validée, ou au minimum être proche de la réalité tant les corrélations sont bonnes. Ensuite, l'importance des pertes de durée de vie précédentes, ce qu'a « vécu » la batterie, semble influencer l'impact de chacun des événements. De manière générale, il semble

pourtant que l’approche de cumul des dommages reste correcte, bien qu’elle nécessite quelques modifications dans son approche. En particulier, nous n’avons testé ici les hypothèses que pour des sollicitations en cyclage.

B. MODIFICATION DE L’APPROCHE

1. UNE DEUXIÈME CONTRIBUTION AU VIEILLISSEMENT

Nous venons de voir que notre loi de cumul linéaire des dommages, emprunté de la loi de PM, n’est pas totalement satisfaisante. En effet, bien que l’approche soit valide sur un court terme, il semble qu’un même événement n’impacte plus de la même manière les propriétés de la batterie, en fonction de la vie de celle-ci. Nous avons identifié la solution lors d’un essai très peu impactant, c’est à dire ayant une perte de durée de vie très lente. Il s’agit d’un essai à Δ SOC partiel (charge C/4, décharge C/2, 40-60% SOC, 40°C), représenté sur la figure ci-dessous :

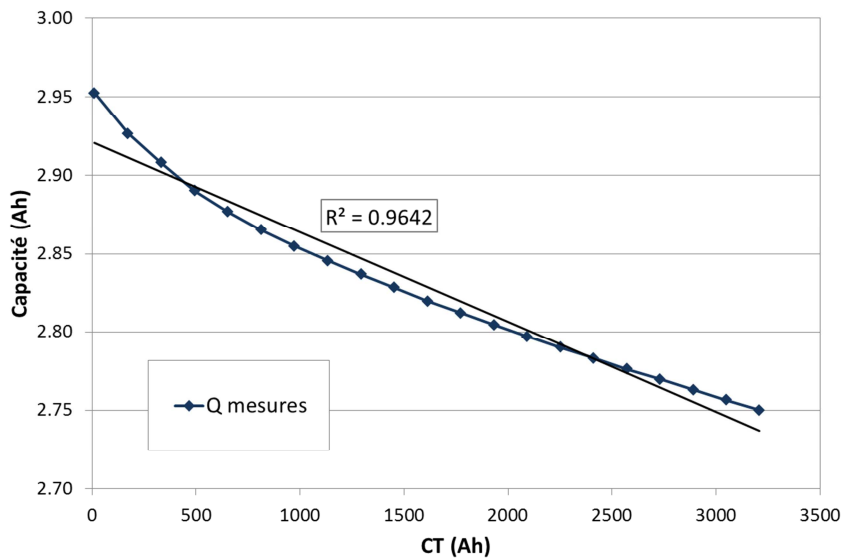


Figure 69 : Évolution de la capacité en fonction du CT lors d’un essai en cyclage (C/4, D/2, 40-60% SOC, 40°C).

On observe que la perte de capacité n’est pas, ici, proportionnelle à la charge échangée (la régression linéaire est mauvaise). Cette perte n’est pas non plus proportionnelle au temps, en effet pour une sollicitation monotone le CT est directement proportionnel au temps sur l’ensemble de l’essai. On voit qu’une approximation linéaire de cumul de charge semble proche de la réalité, en particulier après les premiers temps de sollicitation. Malgré cela, la seule loi de cumul linéaire des dommages ne semble pas convenir à modéliser cet essai (parmi d’autres). Nous avons alors considéré deux contributions au fil de la sollicitation, l’une toujours linéaire à la charge échangée comme considérée jusqu’ici, et une deuxième qui serait proportionnelle à la racine carré du temps. En effet, une évolution en racine carré du temps est parfois rapportée dans la littérature [BLO01, WRI02] et pourrait être une deuxième contribution au cumul de dommage.

Si l’on considère l’essai de vieillissement en cyclage précédent, il devient alors beaucoup plus facile de modéliser cet essai à l’aide de deux contributions qui se cumulent. La première (en bleu sur la Figure 70) est linéaire (comme envisagé jusqu’ici), et la seconde (en rouge sur la Figure 70) est fonction de la racine carrée du temps. En sommant ces deux contributions (en bleu marine sur la Figure 70), on obtient une évolution quasi identique à celle observée lors des essais.

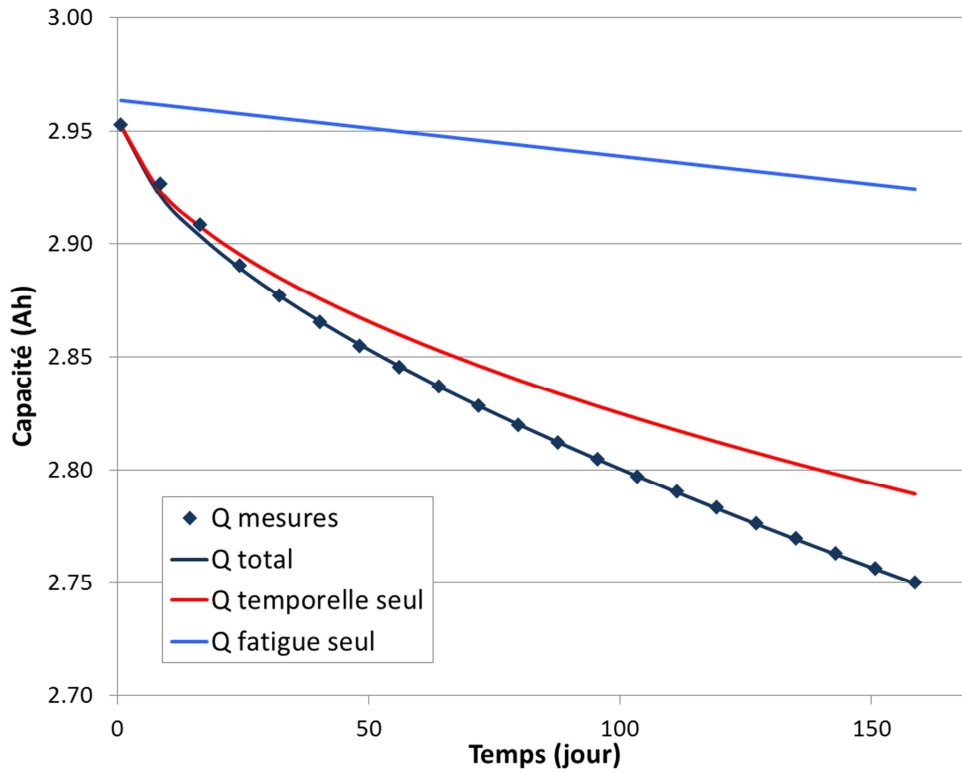


Figure 70 : Modélisation de la perte de capacité en fonction du temps à l'aide de deux contributions.

Évidemment, en utilisant deux variables (ou contributions) pour modéliser le vieillissement, la corrélation est meilleure. Il n'empêche, nous verrons par la suite que ces deux contributions sont très variables en fonction des différentes sollicitations. Cette deuxième contribution est particulièrement visible dans le cas où les essais sont peu impactants, et corrobore parfaitement les observations faites lors des tests d'hypothèse.

Ce non-respect de la linéarité, que nous avons envisagée, est visible sur les évolutions de capacité et d'énergie. Par contre, il semble que les résistances évoluent bien linéairement au CT lors des cyclages et ce dans tous les cas. Bien que les mesures de résistance soient moins précises, que celles effectuées pour mesurer l'énergie et la capacité, les évolutions observées sont toutes explicables par une simple loi de cumul linéaire. Ces observations sont illustrées, sur la Figure 71, avec les évolutions des résistances à trois SOC différents et pour trois durées de mesures différentes.

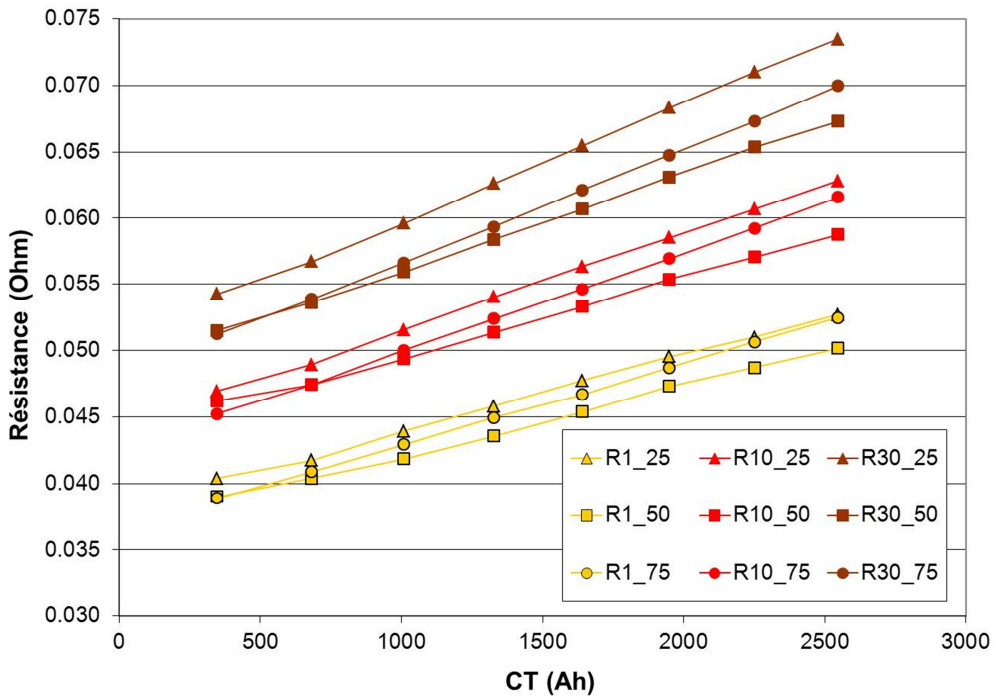


Figure 71 : Évolution des résistances au cours de vieillissement (C/4, D/2, 100% DOD, 40°C).

Cette différence d'évolution, entre d'un côté la capacité/ l'énergie et de l'autre côté les résistances, est une illustration supplémentaire de la complexité de l'étude du vieillissement des batteries. Cela nous rend confiant dans notre approche, propriété par propriété de la batterie et non dans une approche globale, à travers un critère de fin de vie.

Nous étudierons par la suite les différentes évolutions et explications que l'on peut donner à ces deux contributions, mais nous pouvons, d'ores et déjà, affirmer que **deux variables concourent simultanément à la perte de performance lors d'un cyclage.**

2. MODIFICATION DE L'APPROCHE

Nous venons de voir que, dans le cas d'une sollicitation monotone, on peut distinguer deux contributions au fil du vieillissement. L'une linéaire et la seconde en fonction de la racine carrée du temps. Nous considérons à la vue du test des hypothèses et de la bibliographie que notre première approche est bonne. C'est à dire que le vieillissement est bien impacté au fil de la charge échangée, comme prévu. Afin de respecter les précédentes observations nous devons ajouter cette seconde contribution.

Afin d'extraire chacune des composantes qui correspond à la sollicitation, nous devons dans un premier temps tracer l'évolution de la variation de X divisé par la racine carré du temps, en fonction de la racine carrée du temps. Considérons alors, dans un exemple, la propriété à modéliser E lors d'un essai monotone :

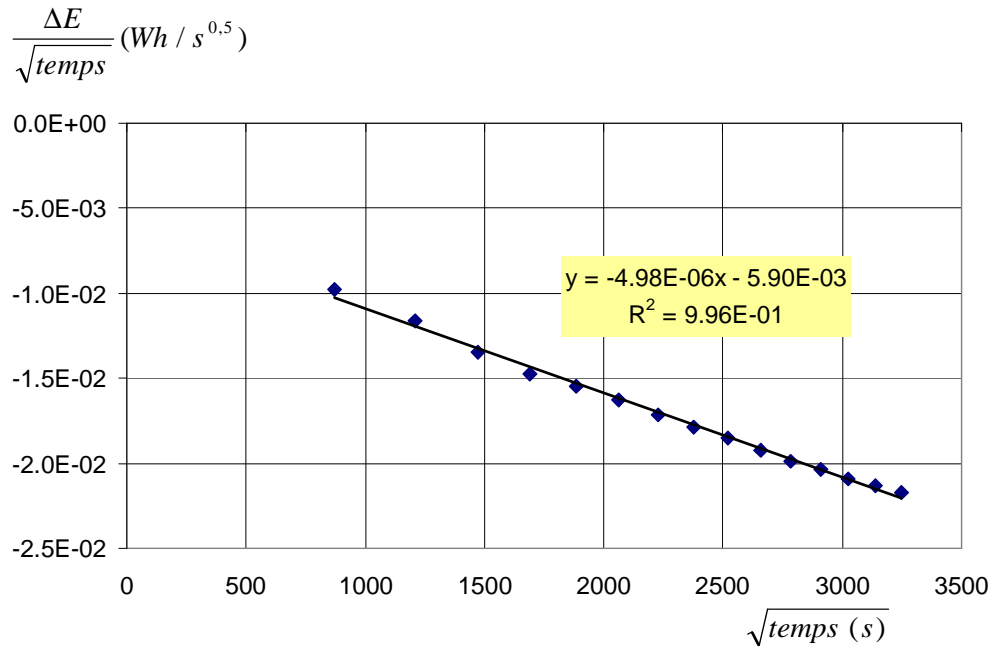


Figure 72 : Extraction d'un essai de vieillissement des deux composantes linéaires et en racine.

Nous pouvons alors extraire deux constantes a et b caractéristiques respectivement de la pondération en linéaire et de la pondération en racine :

$$\frac{\Delta E(t)}{\sqrt{t}} = a \times \sqrt{t} + b \quad \text{Eq. 25}$$

Avec : a, la composante linéaire (égale à $-4,98 \times 10^{-6}$ Wh/s sur cet exemple),

b, la composante racine (égale à $-5,90 \times 10^{-3}$ Wh/s^{0,5} sur cet exemple).

On effectue le changement de variable ci-dessous :

$$\overline{w^E} = \frac{a \times 100}{E^0 \times \nu} (= k^{E,FAT}) \quad \text{Eq. 26}$$

$$\overline{y^E} = \frac{b \times 100}{E^0} (= k^{E,TPS})$$

Avec : $\overline{w^E}$ la moyenne de la contribution linéaire associée à cet essai (en % Wh/Ah), également nommé $k^{E,FAT}$,

$\overline{y^E}$ la moyenne de la contribution racine associée à cet essai (en % Wh/s^{0,5}), également nommé $k^{E,TPS}$,

ν la constante reliant le CT au fil du temps tel que $CT = \nu * t$. Elle correspond au courant (absolu) moyen sur l'ensemble de l'essai (en A).

On obtient alors l'équation générale :

$$\frac{100}{E^0} \times \Delta E = \overline{w^E} \times v \times t + \overline{y^E} \times \sqrt{t} \quad \text{Eq. 27}$$

Soit un événement i , entre les temps t_{i-1} et t_i , correspondant à un temps court. On peut faire l'approximation que le courant $I(t)$ est constant sur cet événement i et égal à I_i :

$$I_i = \left(\frac{I_{t_i} + I_{t_{i-1}}}{2} \right) \cong I_{t_i} \cong I_{t_{i-1}} \quad \text{Eq. 28}$$

D'après nos hypothèses de travail, nous considérons que les pertes totales d'énergie de la batterie sont le fruit du cumul, au fil des événements, de petites pertes d'énergies ΔE_i tel que :

$$\frac{100}{E^0} \times \Delta E_i = w_i^E \times I_i \times (t_i - t_{i-1}) + y_i^E (\sqrt{t_i} - \sqrt{t_{i-1}}) \quad \text{Eq. 29}$$

Avec : W_i^E le facteur de pondération de l'événement i pour l'énergie (en %Wh/Ah),

Y_i^E le facteur de pondération de la contribution temporelle de l'événement i pour l'énergie (en %Wh/s^{0,5}).

En sommant l'équation ci-dessus, sur chacun des événements i , on obtient la perte d'énergie après un temps t :

$$\frac{100}{E^0} \times \Delta E = \sum_i w_i^E \times Ah_i + \sum_i y_i^E \times (\sqrt{t_i} - \sqrt{t_{i-1}}) \quad \text{Eq. 30}$$

Avec : Ah_i la charge échangée sur l'événement i (égal à $I_i^*(t_i - t_{i-1})$).

Dans le cadre de ces sollicitations monotones, le CT et le temps sont directement proportionnels. De ce fait, nous pourrions considérer la seconde contribution comme fonction de la racine carrée du CT et non du temps. Néanmoins, la bibliographie nous pousse à considérer que la variable vraiment impactante est bien le temps, comme dans le cas des essais calendaires. Lors de ces essais, il n'y a pas de charge échangée et l'évolution semble être de la même forme. N'ayant, à ce niveau, pas plus d'indice pour trancher, nous retiendrons donc bien le paramètre temps dans le cas de cette seconde contribution. Nous pouvons alors considérer, de la même façon que pour la composante linéaire (cf. Eq. 22 et Eq. 23), une fonction de pondération de la contribution temporelle en fonction des paramètres :

$$y^X = g^X(T, I, SOC) = g^X(g_1^X(T), g_2^X(I), g_3^X(SOC)) \quad \text{Eq. 31}$$

Pour chacun de nos essais monotones, nous pouvons extraire deux constantes $k^{X,FAT}$ et $k^{X,TPS}$ par propriété X modélisée, tel que :

$$\frac{100}{E^0} \times \Delta E = k^{E,FAT} \times CT + k^{E,TPS} \times \sqrt{t} \quad \text{Eq. 32}$$

La première correspond à l'impact en fatigue, linéaire au CT, et la seconde à l'impact en fonction de la racine carrée du temps (contribution temporelle). Bien sûr, cette équation ne prend pas en compte chaque changement de la sollicitation au fil du vieillissement, en particulier les changements de courant et de SOC. C'est une équation de l'évolution moyenne au fil du cyclage.

Pour chacun des essais monotones que nous allons effectuer et étudier, nous serons alors en mesure de tracer l'évolution de deux nouvelles propriétés virtuelles X^{FAT} et X^{TPS} . Elles correspondent à la propriété X au cours du vieillissement si une seule des deux contributions (fatigue ou temporelle) était présente. Ces valeurs sont donc égales à :

$$X^{FAT} = X_0(1 + k^{X,FAT} \times CT) \quad \text{Eq. 33}$$

$$X^{TPS} = X_0(1 + k^{X,TPS} \times \sqrt{t}) \quad \text{Eq. 34}$$

3. PLACE DU VIEILLISSEMENT CALENDRAIRE

Nous venons de détailler la mise en place d'un modèle de vieillissement original qui se fonde sur deux composantes : la première, linéaire au fil de la charge échangée et la seconde fonction de la racine carrée du temps. Cette approche est jusque-là observée, dans le cas d'essais en cyclage, et en particulier pour la modélisation de la capacité et de l'énergie. Les mesures de résistances semblent, quant à elles, suivre uniquement une évolution linéaire au fil du CT. Mais, pour l'heure, notre modèle aborde peu la question du vieillissement calendaire.

Nous avons déjà discuté de l'importance de prendre en compte ces moments de repos complet dans la vie de la batterie (cf. Chapitre 1 § II.C.1.2 Des sollicitations complexes, p. 26), et il est indispensable de l'inclure à notre modèle. Le plus simple serait alors de distinguer deux types d'événements : les événements en cyclage et les événements en calendaire. Cette approche apporte plusieurs difficultés. Tout d'abord, comment évolue le vieillissement en calendaire, peut-on conserver les équations du vieillissement en cyclage ? Ensuite, y a-t-il des interactions entre ces deux types d'événements ? Nous savons déjà vu [DUD09] que, dans le cadre de très fortes sollicitations, une période de calendaire de quelques jours apporte, non pas un vieillissement supplémentaire, mais bien une restauration partielle des propriétés. Même s'il ne s'agit que d'un cas extrême, la question mérite d'être étudiée. En particulier, est-il possible de cumuler, d'additionner un vieillissement acquis lors d'un cyclage avec un vieillissement acquis lors d'une étape de calendaire ?

Nous pouvons, d'ores et déjà, répondre à une partie de ces interrogations. Tout d'abord, l'état de l'art fait très souvent état [BLO01, WRI02] d'une évolution des propriétés en calendaire en fonction de la racine carrée du temps. Que ce soit pour la capacité, l'énergie, ou la résistance, les évolutions semblent ainsi bien correspondre, et sont une piste intéressante pour la suite de notre travail. Ces évolutions correspondraient donc à la partie en racine de notre équation globale d'évolution en cyclage. Ainsi, il paraît probable de conserver notre équation globale et de considérer des coefficients de pondérations y_i^E (fonctions de la température et de l'état de charge)

pour les événements calendaires. Étant donné que le CT est nul en calendaire, notre équation bilan est déjà correcte pour prendre en compte ce vieillissement. Cependant, le risque est que, pour les deux types de sollicitations (cyclage et calendaire), la fonction pondération et le facteur de pondération ne coïncident pas. Néanmoins, à condition que le cumul de dommages entre cyclage et calendaire soit aussi simple, notre approche semble valide pour modéliser des sollicitations en cyclage, calendaire et mixte, comme les usages réels véhicules.

Ces hypothèses amènent à se demander quels sont les phénomènes de vieillissements qui sont mis en avant par les deux composantes au vieillissement. Le (ou les) phénomène(s) sous-jacent(s) à la partie temporelle du vieillissement en cyclage sont-ils les mêmes que lors d'un vieillissement calendaire ? Auquel cas, ceci nous confirmerait dans notre hypothèse de cumul des dommages entre cyclage et calendaire et finirait d'assoir définitivement notre modèle. Avant tout, il convient cependant de quantifier l'influence des différents paramètres sur les différentes propriétés modélisées en cyclage et en calendaire.

CHAPITRE 4 : MODÉLISATION DU VIEILLISSEMENT

ÉTUDE DE L'IMPACT DES DIFFÉRENTS PARAMÈTRES VIA PLUSIEURS ESSAIS DE VIEILLISSEMENT. LES RÉSULTATS DES ESSAIS NOUS CONDUISENT À L'ÉCRITURE D'UN MODÈLE DE PRÉVISION.

I. ESSAIS EFFECTUÉS SUR LES CELLULES 18650

A. LES ESSAIS EFFECTUÉS

1. LES ESSAIS DE VIEILLISSEMENT

Afin de parvenir à établir un modèle de prévision du vieillissement, nous avons effectué plusieurs essais de vieillissement accéléré. Au cours de cette démarche exploratoire, nous avons utilisé uniquement les éléments Panasonic 18650. Ce travail consiste en l'étude de l'influence de divers paramètres sur le vieillissement. Étant donnée la nature nouvelle et exploratoire de ce travail, nous avons écarté une approche usant d'un plan d'expérience. En effet, lors d'une étude avec un plan d'expérience, plusieurs hypothèses sont faites quant à l'influence des paramètres (évolution quadratique ou linéaire par exemple). Les essais effectués sont donc plus nombreux que pour un plan d'expérience, mais nous gardons l'avantage d'étudier l'effet de chacun des paramètres indépendamment et de façon claire. De cette façon, nous avons une quantité d'information plus importante sur l'influence des paramètres de test mais, également, la possibilité d'isoler plus facilement une expérience défailante ou un comportement intrigant.

La liste des essais de vieillissement effectués sur 18650 sont listés dans le tableau ci-après :

	N° Cellule	Description de l'essai	Lieu d'essai
Effet de T	067	C/4, D/2, 0-100% SOC, 10°C	Univ. Paris Sud
	044	C/4, D/2, 0-100% SOC, 20°C	CEA Grenoble
	043	C/4, D/2, 0-100% SOC, 40°C	CEA Grenoble
	101	C/4, D/2, 0-100% SOC, 50°C	CEA Grenoble
Effet de I	029	0,18C, D/2, 0-100% SOC, 40°C	CEA Grenoble
	030	0,1C, D/2, 0-100% SOC, 40°C	CEA Grenoble
	019	C/4, D/4, 0-100% SOC, 40°C	CEA Grenoble
	043	C/4, D/2, 0-100% SOC, 40°C	CEA Grenoble
	003	C/4, 1D, 0-100% SOC, 40°C	CEA Grenoble
	017	C/4, 2D, 0-100% SOC, 40°C	CEA Grenoble
Effet du SOC	046	C/4, D/2, 0-10% SOC, 40°C	CEA Grenoble
	040	C/4, D/2, 15-25% SOC, 40°C	CEA Grenoble
	018	C/4, D/2, 40-60% SOC, 40°C	CEA Grenoble
	045	C/4, D/2, 75-85% SOC, 40°C	CEA Grenoble
	066	C/4, D/2, 90-100% SOC, 40°C	Univ. Paris Sud
Intéactions des paramètres	023	C/4, 1D, 40-60% SOC, 40°C	CEA Grenoble
	005	C/4, D/2, 75-90% SOC, 40°C	CEA Grenoble
Calendaire	011	80% SOC, 40°C	CEA Grenoble
	012	80% SOC, 40°C	CEA Grenoble
	013	80% SOC, 40°C	CEA Grenoble
	014	100% SOC, 40°C	CEA Grenoble
	015	100% SOC, 40°C	CEA Grenoble
	016	100% SOC, 40°C	CEA Grenoble
	055	20% SOC, 50°C	Univ. Paris Sud
	056	20% SOC, 50°C	Univ. Paris Sud
	049	50% SOC, 50°C	Univ. Paris Sud
	050	50% SOC, 50°C	Univ. Paris Sud
	051	80% SOC, 50°C	Univ. Paris Sud
	052	80% SOC, 50°C	Univ. Paris Sud
	053	100% SOC, 50°C	Univ. Paris Sud
	054	100% SOC, 50°C	Univ. Paris Sud
Test cumul (cyclage/cal)	031	Cumul (5j + 15j)x8	Univ. Paris Sud
	032	Cumul (10j + 30j)x4	Univ. Paris Sud
Confirmation modèle	061	Succession de cyclages connus	CEA Grenoble
	062	Succession de petits cycles	CEA Grenoble
	063	Succession de petits cycles	CEA Grenoble
	064	Cyclage forme PHEV	CEA Grenoble
	065	Cyclage forme EV	CEA Grenoble

Tableau 10 : Liste des essais de vieillissement effectués sur les Panasonic 18650.

Ce tableau n'inclut pas les essais de test des hypothèses et de répétabilité.

2. LA LIMITE DES ESSAIS

Lors de tous ces essais de vieillissement, l'évolution combinant les deux contributions, fatigue et temporelle, a été observée. Néanmoins, à quelques reprises en cyclage, un décrochement a été constaté dans cette évolution. Ce décrochement, très brutal, a pour conséquence une chute importante de la capacité et de l'énergie, ainsi qu'une augmentation de la résistance.

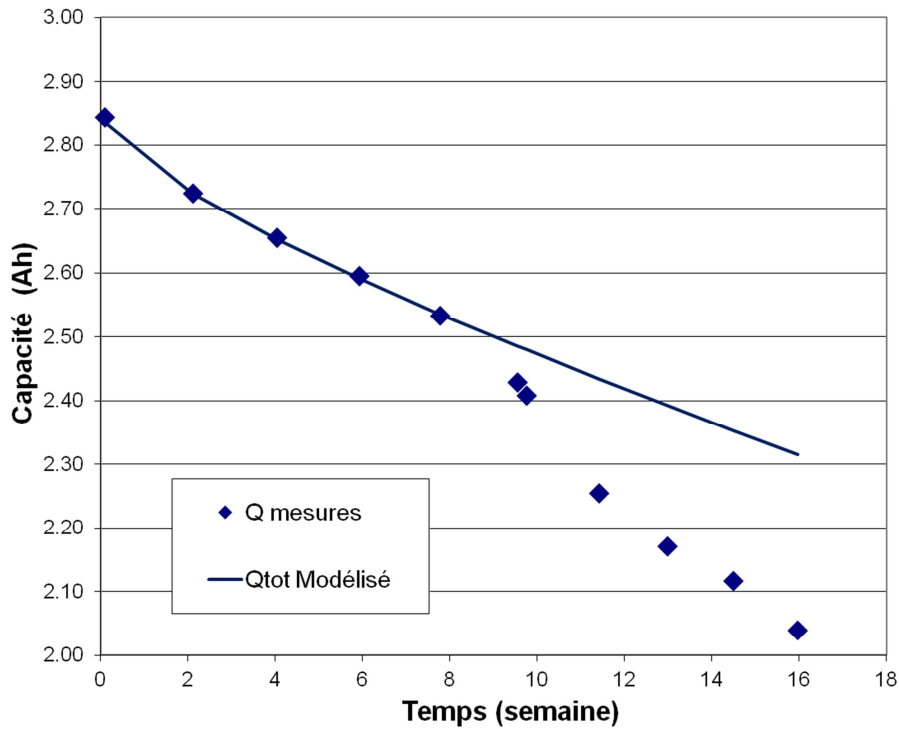


Figure 73 : Essai de vieillissement en cyclage avec un décrochement de la capacité.

Ces décrochements correspondent généralement à une perte de capacité d'environ 15%. Il semble qu'après un important vieillissement, l'élément lithium-ion ne soit plus en mesure d'être utilisé sans induire de très importantes contraintes. Nous pensons qu'il s'agit d'une perte d'électrolyte trop importante. Quand celui-ci devient trop peu abondant, de larges parties de matériau deviennent alors inactives. Ce décrochement implique deux choses dans notre cas : tout d'abord, nous négligeons cette zone pour nos mesures. Les contributions sont calculées sur les premières mesures. Cela signifie ensuite que nous avons atteint notre limite de modélisation pour notre cellule 18650. Toute prévision qui sera faite au-delà de -15 % de capacité sera considérée comme hautement incertaine.

Cette limite de validité de notre modèle ne peut pas être étendue à d'autres cellules. Il semble, en effet, que la chimie, les composants ou encore le format de la batterie peuvent modifier cette limite (en plus ou en moins).

B. TRAITEMENT DES RÉSULTATS

1. EXTRACTION DES VARIABLES

Chaque essai monotone de vieillissement est défini par trois variables, pour chaque propriété X modélisée : X^0 , $k^{X,FAT}$ et $k^{X,TPS}$. Il est alors possible de simuler l'évolution de cette propriété grâce à l'équation Eq. 32 (cf. Chapitre 3, p. 105). L'objectif de chacun des essais de vieillissement est d'obtenir ces variables afin, par la suite, d'établir le lien entre les paramètres de test et les facteurs de pondération. Afin d'extraire ces variables nous procédons en deux temps :

Tout d'abord le calcul de X^0 . On trace l'évolution de X en fonction de t^α , avec $0,5 < \alpha < 1$. Pour chacune des valeurs α , on trace une courbe de tendance à laquelle est associé un coefficient de corrélation. Il est alors possible de déterminer le coefficient α pour lequel la corrélation est la meilleure. En traçant X en fonction de t^α avec cet

optimum de α , l'ordonnée à l'origine de cette droite nous indique X^0 . En effet, le coefficient alpha est directement proportionnel au rapport k^{FAT} / k^{TPS} .

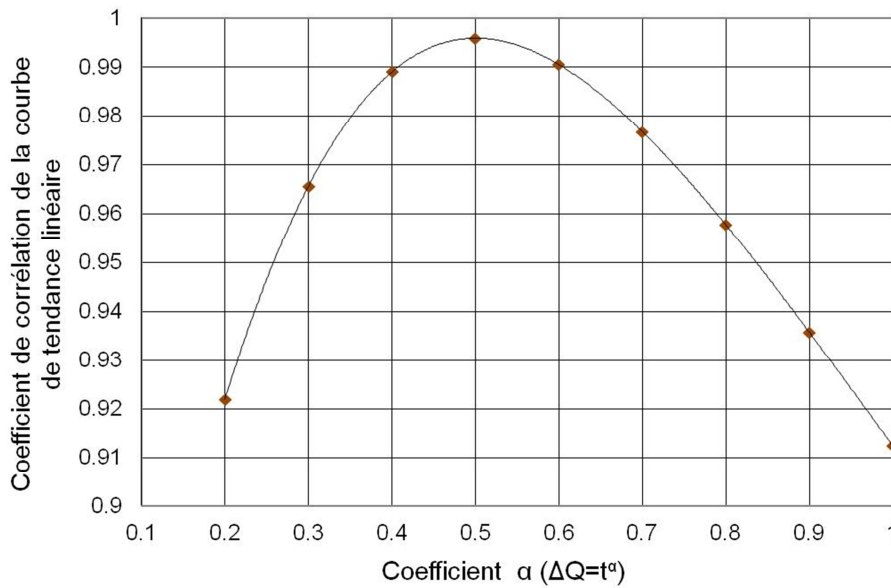


Figure 74 : Calcul de l'optimum du coefficient alpha afin de calculer X^0 . Ici Q^0 sur un essai de vieillissement calendaire.

Dans un second temps, nous calculons les coefficients $k^{X,FAT}$ et $k^{X,TPS}$. Pour cela, nous traçons l'évolution de $\frac{\Delta X}{\sqrt{t}}$ en fonction de \sqrt{t} . Le coefficient directeur correspond à $k^{X,FAT}$ et l'ordonnée à l'origine à $k^{X,TPS}$ (cf. Chapitre 3 Eq. 32, p. 105 et Figure 72, p. 103).

2. VITESSE DE CONVERGENCE

Il est évident que, plus le nombre de mesures effectuées au cours du vieillissement est important, plus la qualité des mesures des contributions sera importante. Cela signifie que la durée des essais ne doit pas être trop courte afin d'avoir une bonne précision sur les informations. Néanmoins, les besoins matériels nécessitent des essais aussi rapides que possible. Il convient alors d'étudier la vitesse de convergence des contributions, c'est-à-dire, le point à partir duquel les mesures faites sont fiables.

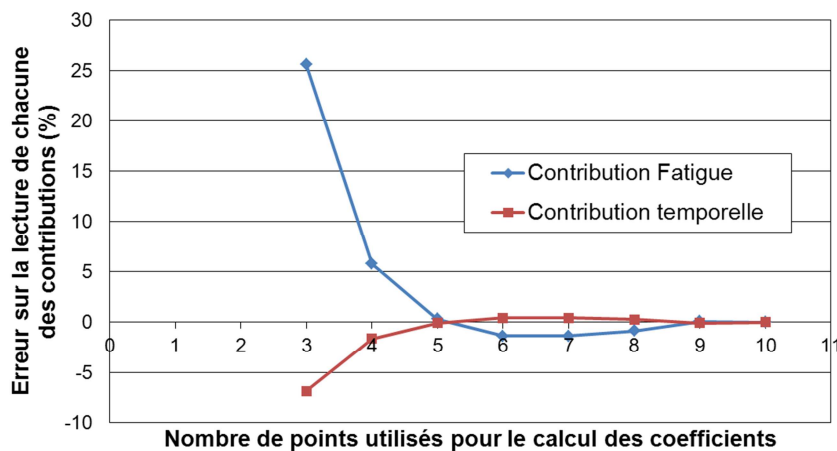


Figure 75 : Pourcentage d'erreur commise sur l'évaluation des contributions (de Q) en fonction du nombre de points considérés pour le calcul.

La Figure 75 illustre le pourcentage d'erreur sur l'évaluation des contributions, en fonction du nombre de mesures effectuées. Si l'on constate, tout d'abord, une très grande erreur (supérieure de 25%), celle-ci devient très faible (inférieure à 2%) après 5 ou 6 check-up. Il apparaît ainsi que moins d'une dizaine de check-up de

mesures sont nécessaires pour obtenir des mesures fiables pour la modélisation. Dans notre exemple, et conformément aux autres essais de vieillissement, cette convergence intervient vers 6% de perte de capacité. Cette valeur nous renseigne, en partie, sur la durée de nouveaux essais nécessaires dans le cadre d'une généralisation du modèle à un autre élément lithium-ion.

II. INFLUENCE DES PARAMÈTRES SUR LE VIEILLISSEMENT DE LA CAPACITÉ ET L'ÉNERGIE

A. ESSAIS EN CYCLAGE

1. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

L'influence de la température est mise en évidence grâce à plusieurs essais en cyclage (100% de DOD, C/4, D/2). Nous disposons, ainsi, de quatre essais à des températures de 10°C, 20°C, 40°C et 50°C. Ces températures correspondent à la température d'enceinte de l'expérience. Les capacités (et énergies) sont mesurées lors des check-up à la température de l'essai.

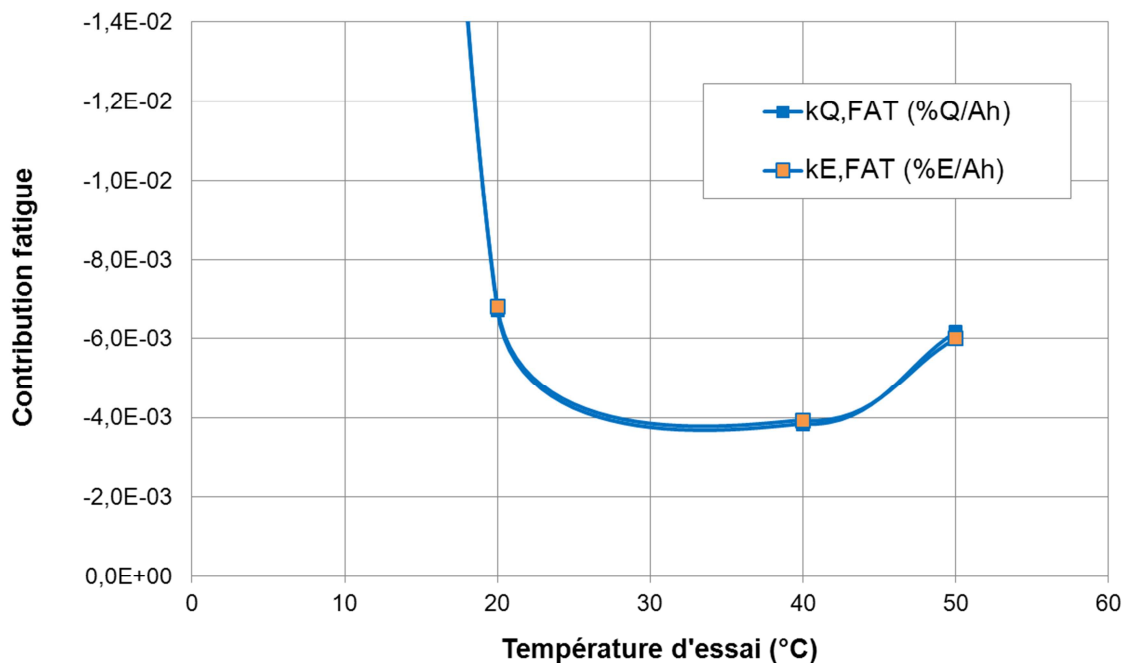


Figure 76 : Influence de la température d'essai sur la contribution fatigue pour la capacité et l'énergie (C/4, D/2, 100% DOD).

On constate (sur la Figure 76), tout d'abord, que les valeurs obtenues pour la capacité et l'énergie sont quasiment identiques, ce qui sera confirmé par les autres essais de vieillissement. Ce n'est évidemment pas un hasard, puisque que les contributions sont considérées en pourcentage de la valeur initiale (de la capacité ou de l'énergie). On remarque, également, que la contribution fatigue est maximum pour l'essai à 10°C (non représenté sur la figure), pour lequel les valeurs des contributions sont très importantes ($-8,6 \cdot 10^{-2} \text{ %/s}^{0,5}$). Pour les autres mesures (à 20°C, 40°C et 50°C), on observe un minimum de la contribution pour 40°C. **Il s'emb le que la composante fatigue augmente pour les hautes et basses températures.**

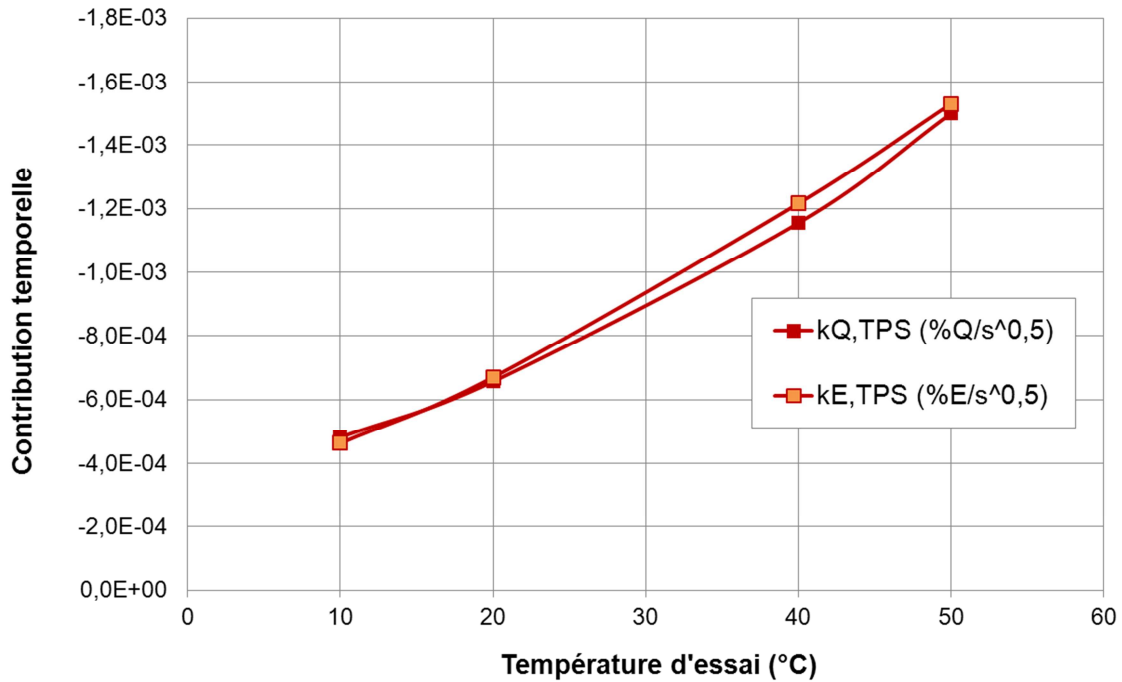


Figure 77 : Influence de la température d'essai sur la contribution temporelle pour la capacité et l'énergie (C/4, D/2, 100% DOD).

La Figure 77 présente l'évolution de la composante temporelle en fonction de la température d'essai. On retrouve la similarité entre capacité et énergie pour la contribution temporelle. **On observe que la contribution temporelle augmente avec la température**, avec une légère tendance à l'augmentation.

2. INFLUENCE DU COURANT

L'influence du courant est mise en évidence grâce à plusieurs essais en cyclage à 100% de DOD. Nous disposons ainsi de quatre essais avec un régime de charge à C/4 à 40°C et des régimes de décharge à D/4, D/2, 1D et 2D. Deux essais supplémentaires (à 100% de DOD, 40°C et à D/2 en décharge) permettent d'évaluer l'influence du régime de charge (avec 0,1C et 0,18C).

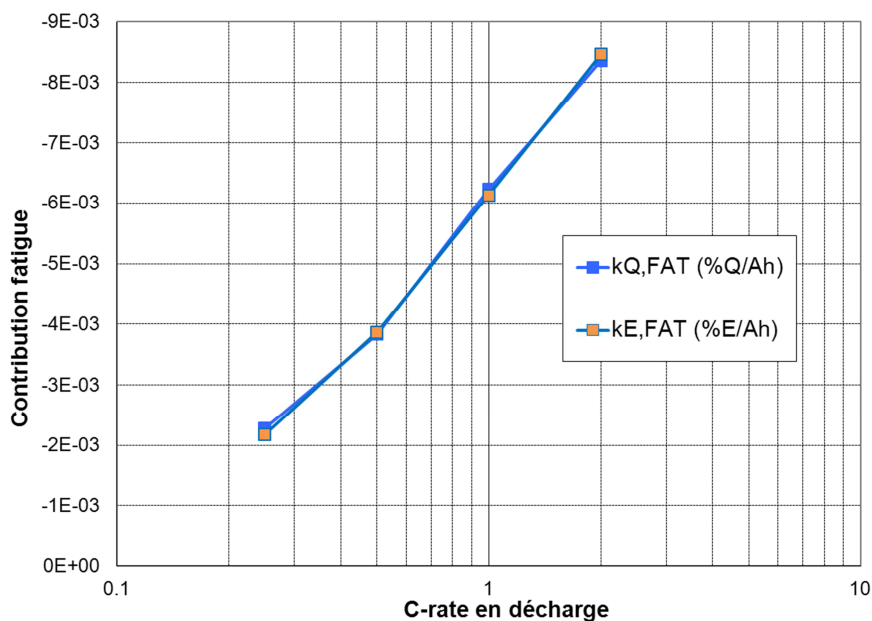


Figure 78 : Influence du courant de décharge sur la contribution fatigue pour la capacité et l'énergie (C/4, 100% DOD, 40°C).

Nous constatons que, tant pour la capacité que l'énergie, les contributions sont fortement influencées par le courant. Dans les deux cas, **la contribution fatigue augmente avec le courant de décharge**.

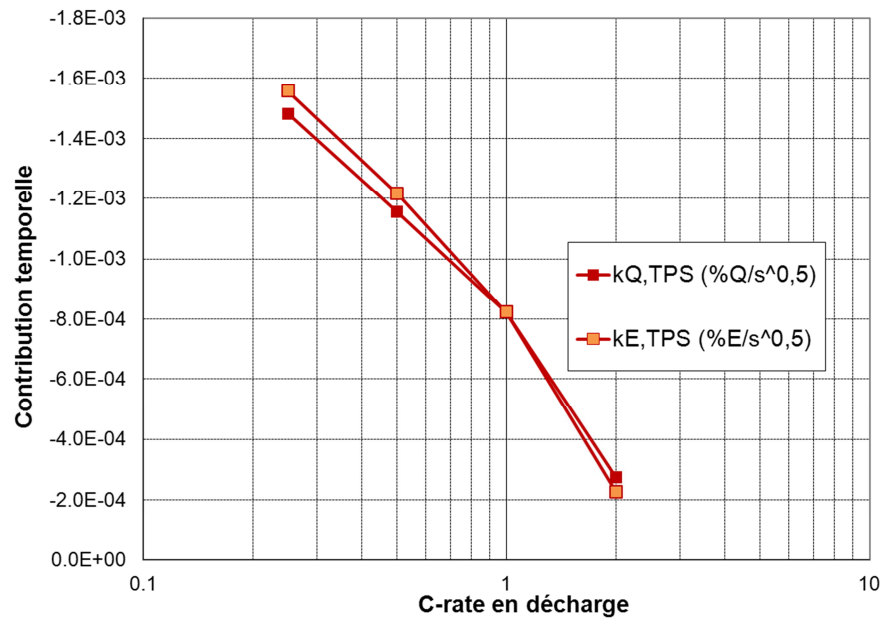


Figure 79 : Influence du courant de décharge sur la contribution temporelle pour la capacité et l'énergie (C/4, 100% DOD, 40°C).

La Figure 79 présente l'évolution de la contribution temporelle en fonction du courant de décharge. Là également, le courant influence fortement la composante. Mais, cette fois, **la contribution temporelle diminue avec le courant de décharge**. Aux forts courants de décharge, la partie temporelle devient quasiment nulle et le vieillissement est quasiment linéaire (avec une forte pente).

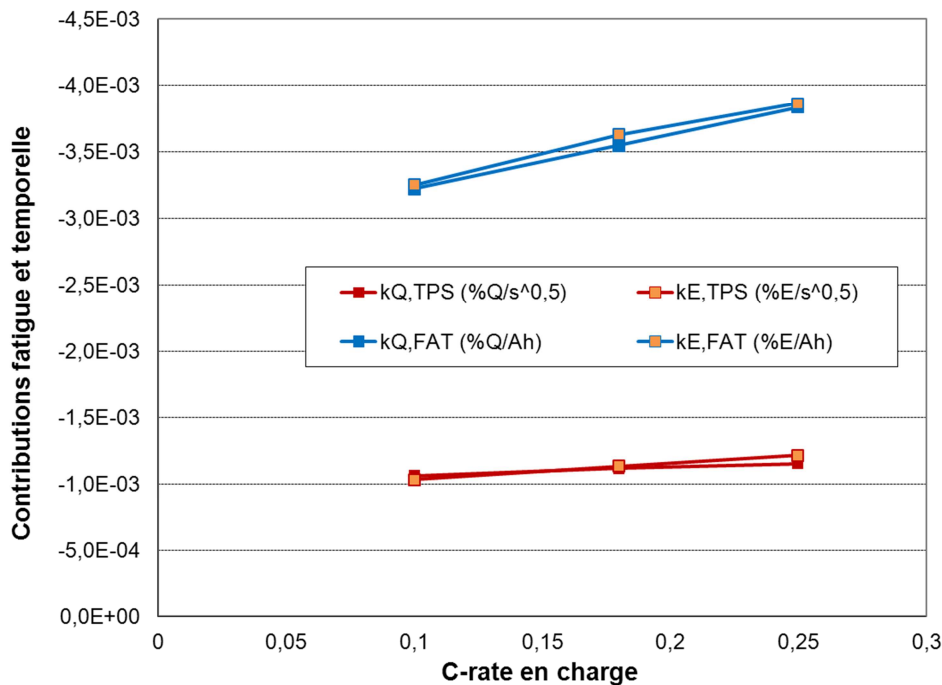


Figure 80 : Influence du courant de charge sur les contributions fatigue et temporelle pour la capacité et l'énergie (D/2, 100% DOD, 40°C).

La Figure 80 présente l'influence du courant de charge sur les deux contributions. La contribution fatigue augmente légèrement avec le courant de charge, de la même façon qu'avec le courant de décharge. La contribution temporelle ne semble, en revanche, que très peu augmenter avec le courant de charge (alors même

que le temps de charge prend moins d'importance par rapport au temps de décharge). Ces évolutions, bien que réelles, sont cependant à relativiser. Les courants de charge présentés ici sont très peu différents (de 0,1 à 0,25 C), les consignes constructeurs étant très restrictives.

Le courant au sein de la batterie a donc un impact important sur les contributions. Il est un facteur dégradant pour la contribution fatigue. À l'inverse, le courant diminue la contribution temporelle en décharge mais n'a qu'une faible influence en charge.

3. INFLUENCE DE L'ÉTAT DE CHARGE

L'état de charge dans lequel est placée une batterie 18650 a un impact sur les différentes contributions. Pour mettre en évidence cette influence, plusieurs essais à Δ SOC partiels ont été effectués. Le principe de ces essais est de garder un fonctionnement dynamique avec des réactions lentes, mais néanmoins des plages de charge restreintes. Quatre essais ont ainsi un Δ SOC de seulement 10% (avec un cyclage entre 0 et 5% de SOC, entre 15 et 25% de SOC, entre 75 et 85% de SOC, et entre 90 et 100% de SOC) et un cinquième de 20% (entre 40 et 60% de SOC). Effectués à des courants et températures identiques, le seul phénomène variable est donc la plage d'état de charge pour laquelle l'essai est effectué. Les contributions, ainsi obtenues par l'expérience, sont représentées en fonction de l'état de charge moyen où est effectué l'essai.

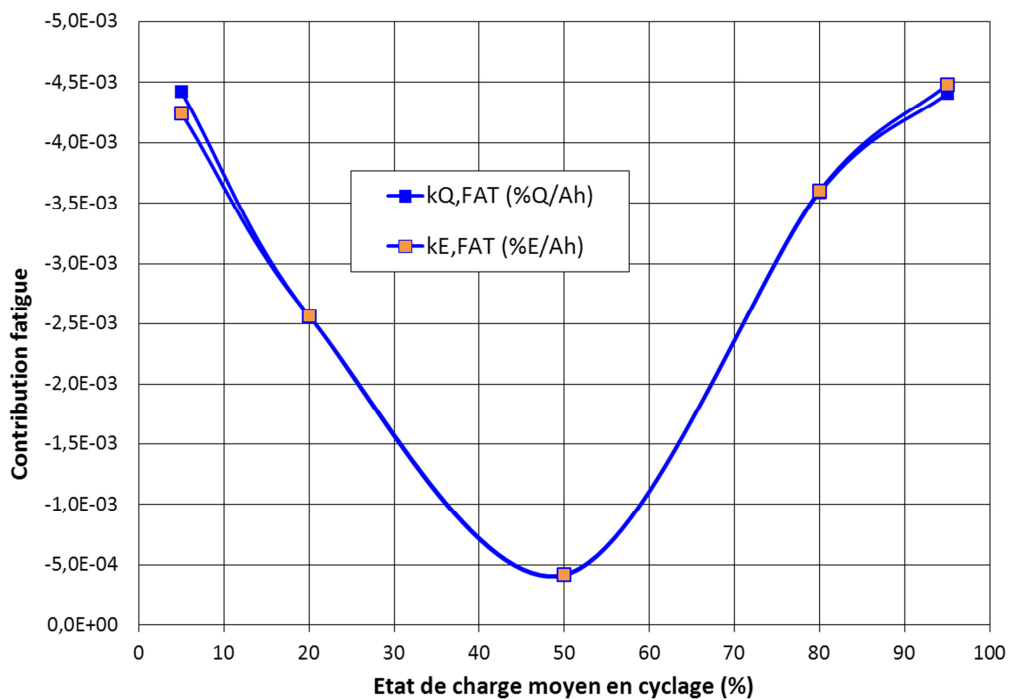


Figure 81 : Influence de l'état de charge moyen en cyclage sur la contribution fatigue pour la capacité et l'énergie (C/4, D/2, 40°C).

On remarque, tout d'abord, que l'état de charge fait, en effet, varier de façon importante la contribution fatigue. Il semble que **les SOC extrêmes augmentent de façon très importante la contribution fatigue** lors du vieillissement. Là encore, la contribution pour la capacité ou l'énergie est quasi identique.

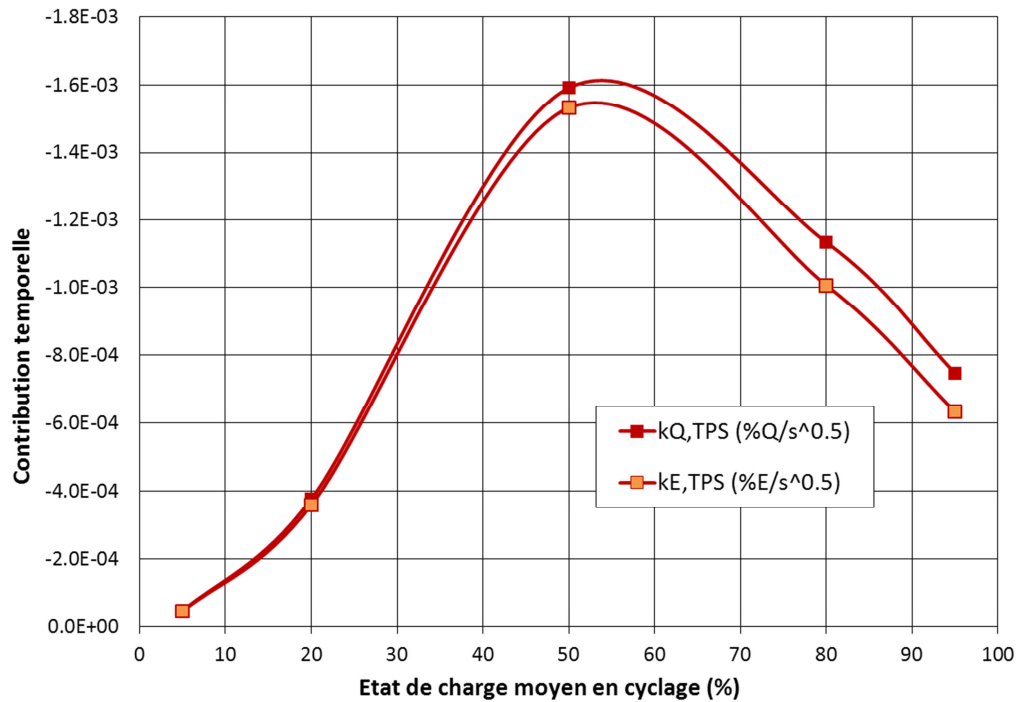


Figure 82 : Influence de l'état de charge moyen en cyclage sur la contribution temporelle pour la capacité et l'énergie (C/4, D/2, 40°C).

La partie temporelle subit également d'importantes variations, en fonction de l'état de charge moyen. Tant pour la capacité que l'énergie, **la contribution temporelle semble avoir un maximum pour un état de charge moyen**. La contribution est relativement importante à haut SOC mais devient très faible pour les bas SOC.

Ces résultats nous montrent que les états de charge extrêmes augmentent le vieillissement fatigue, alors qu'un état de charge moyen favorise la contribution temporelle lors du cyclage. On voit ici que, pour un même Δ SOC l'évolution au fil du cyclage est bien différente entre deux essais. Ces travaux nous confirment, ainsi, la pertinence de notre approche et de considérer le SOC, et non pas le Δ SOC, comme variable impactant le vieillissement.

B. ESSAIS EN CALENDRAIRE

Des essais en vieillissement calendaire ont été effectués suivant le protocole défini au Chapitre 3 (cf. § II.B.3 Protocole de vieillissement en calendaire, p. 91). Afin d'être comparables, les check-up ont été à chaque fois effectués à une température de 40°C.

1. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

La Figure 83 représente l'évolution de la capacité au cours de quatre essais de vieillissement, pour deux températures (40°C et 50°C) et deux SOC différents (80% et 100%).

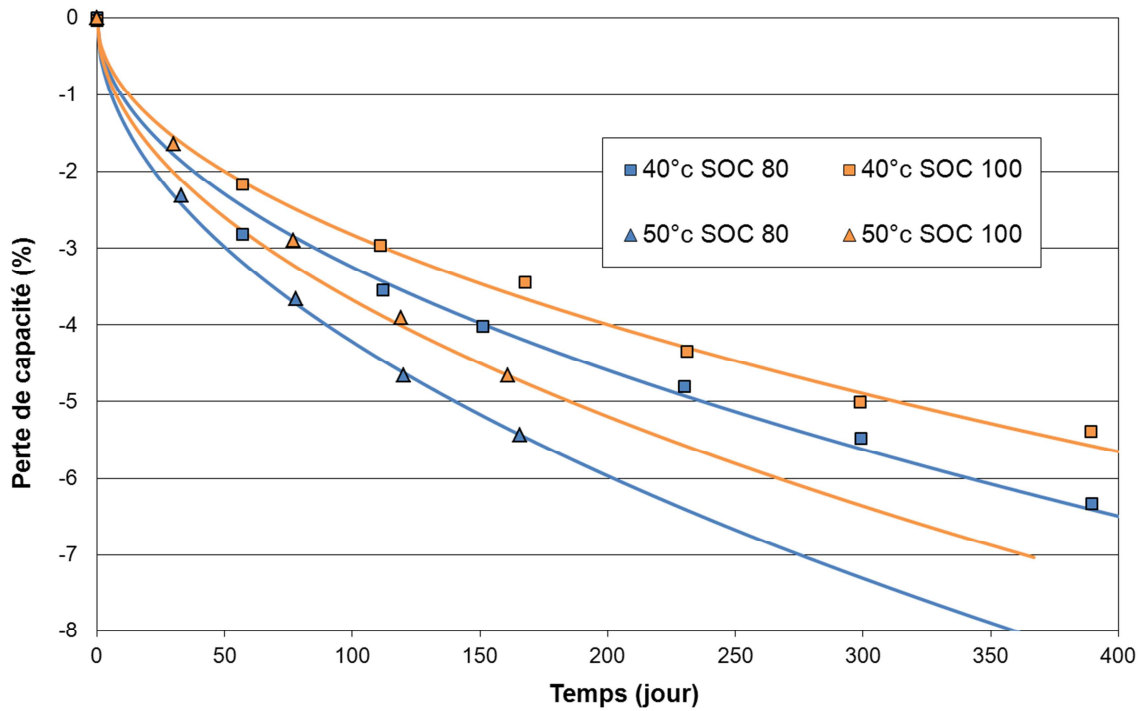


Figure 83 : Évolution de la perte de capacité en vieillissement calendaire en fonction de la température et du SOC.

En premier lieu, **on constate qu’il est tout à fait correct de considérer les pertes de capacité suivant une fonction racine carré du temps**. Nous considérerons donc bien une seule contribution temporelle afin de modéliser les essais de vieillissement calendaire.

On note que la température a un effet accélérateur sur le vieillissement. Pour chacun des deux états de charge considérés, l’augmentation de température se traduit par une augmentation de la vitesse de vieillissement. Cette influence était attendue et conforme à la grande majorité des publications sur ce sujet. Bien que non représentées ici, les évolutions d’énergie suivent, en tout point, les évolutions de la capacité.

2. INFLUENCE DE L’ÉTAT DE CHARGE

Afin de mesurer l’influence de l’état de charge, lors du vieillissement calendaire, nous disposons de quatre essais. Ils sont effectués à 50°C pour des SOC de 20%, 50%, 80% et 100%. La Figure 84 présente les résultats obtenus :

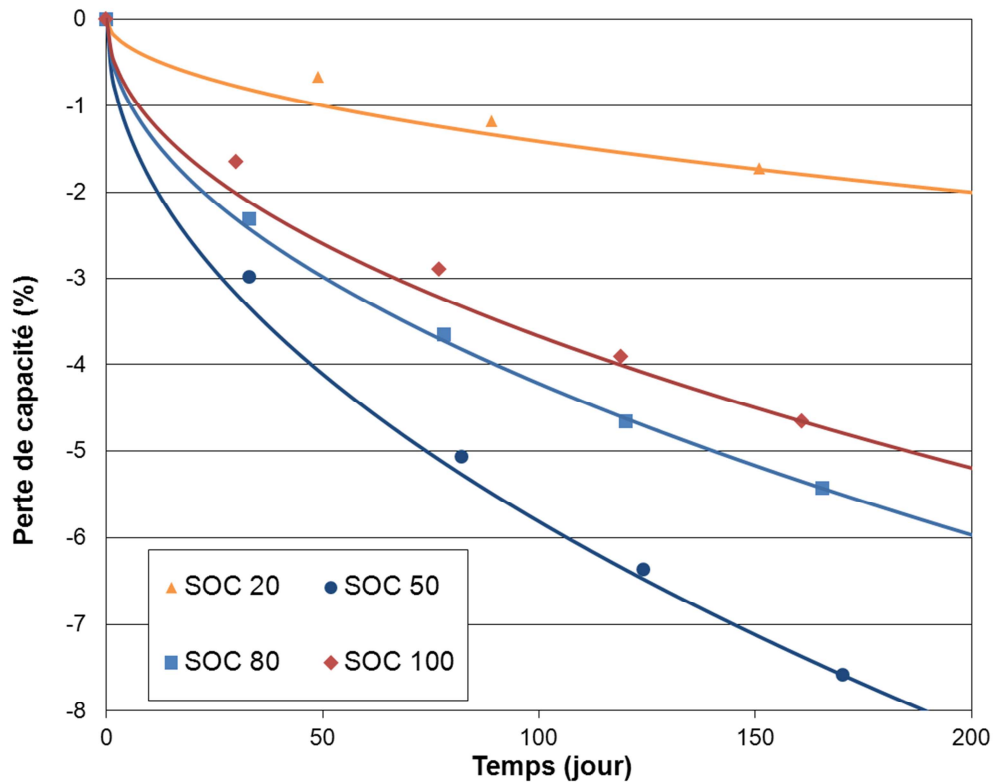


Figure 84 : Influence de l'état de charge en vieillissement calendaire pour la capacité (50°C).

On constate que l'état de charge a une influence importante lors du vieillissement calendaire. Contrairement à ce qui était attendu, le vieillissement le plus important n'est pas à haut SOC. La vitesse de vieillissement la plus importante est constatée à un SOC de 50%, suivi de l'essai à SOC 80% puis 100%. Il n'y a qu'à 20% de SOC que l'évolution est très faible. **Cette évolution est comparable aux évolutions de la partie temporelle en fonction du SOC en cyclage** (cf. Figure 82). Ce maximum de perte de capacité n'est guère présenté dans la bibliographie. Un comportement similaire a également été observé plusieurs fois parmi les mesures effectuées sur d'autres projets au sein de PSA.

III. INFLUENCE DES PARAMÈTRES SUR LE VIEILLISSEMENT DE LA RÉSISTANCE

L'étude des évolutions de résistance est effectuée sur les mêmes essais que ceux évoqués pour les évolutions de capacité. Les résultats présentés ont été effectués avec des impulsions de courant de 30s à 2C en décharge. Les valeurs retenues, pour une lecture plus facile, ont été mesurées à 1s, 10s et 30s. Les résistances ont été mesurées à trois SOC différents : 25%, 50% et 75%. L'influence de l'état de charge de mesure est quasiment nul sur la contribution fatigue, c'est pourquoi nous ne représenterons, à chaque fois, qu'un seul état de charge de mesure (25%) pour les mesures de résistances.

Le premier point de mesure de résistance, qui a lieu lors de la première charge, est systématiquement éliminé. En effet, la résistance mesurée est à chaque fois beaucoup plus élevée qu'attendu. Les mesures par spectroscopie d'impédance confirment ce phénomène transitoire : la structure se stabilise après un premier cycle. Cela est commun pour les matériaux d'électrode à base de NCA [EHR05, LEV99]. Ce phénomène est expliqué par l'impossible réintercalation de 0,1 Li (par NCAO₂) suite à une transition de conductivité électronique [GRO05] (passage d'un comportement de semi-conducteur à conducteur métallique).

A. ESSAIS EN CYCLAGE

1. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

Nous disposons d'uniquement trois essais pour étudier l'influence de la température. Ces essais correspondent à des cyclages (C/4, D/2, 100% DOD) à des températures d'enceinte de 10°C, 20°C et 40°C. Les mesures de résistances ont été effectuées à la température de l'essai/

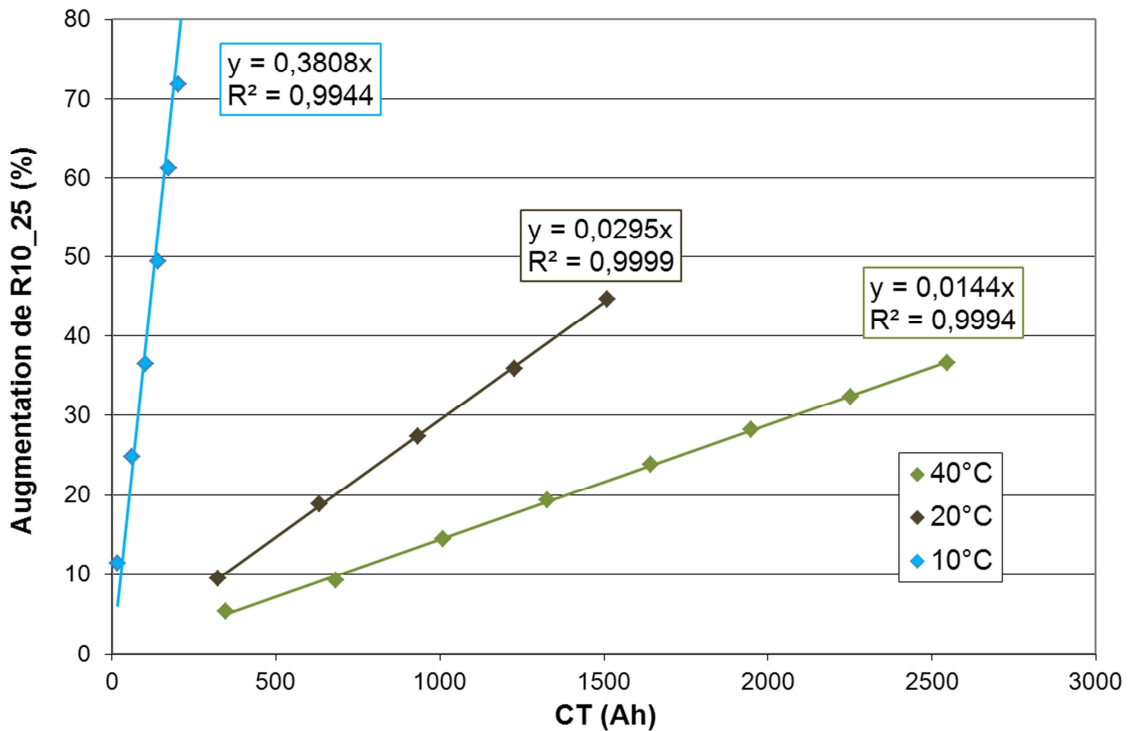


Figure 85 : Augmentation de la résistance en fonction du CT en cyclage (C/4, D/2, 100% DOD) à différentes températures.

La figure ci-dessus montre les augmentations de résistances (R10_25) au cours de la charge échangée. On constate que les évolutions de résistance sont linéaires par rapport au CT. La température d'essai a une très forte influence sur les vitesses de dégradation. Ainsi, la résistance augmente de plus en plus vite quand la température diminue, entre 40°C et 10°C. Cette évolution rappelle l'influence de la température sur les pertes de capacités avec, notamment, une évolution très rapide à 10°C.

2. INFLUENCE DU COURANT

Les évolutions de résistance ont été toutes très importantes pour les essais à 100% de DOD :

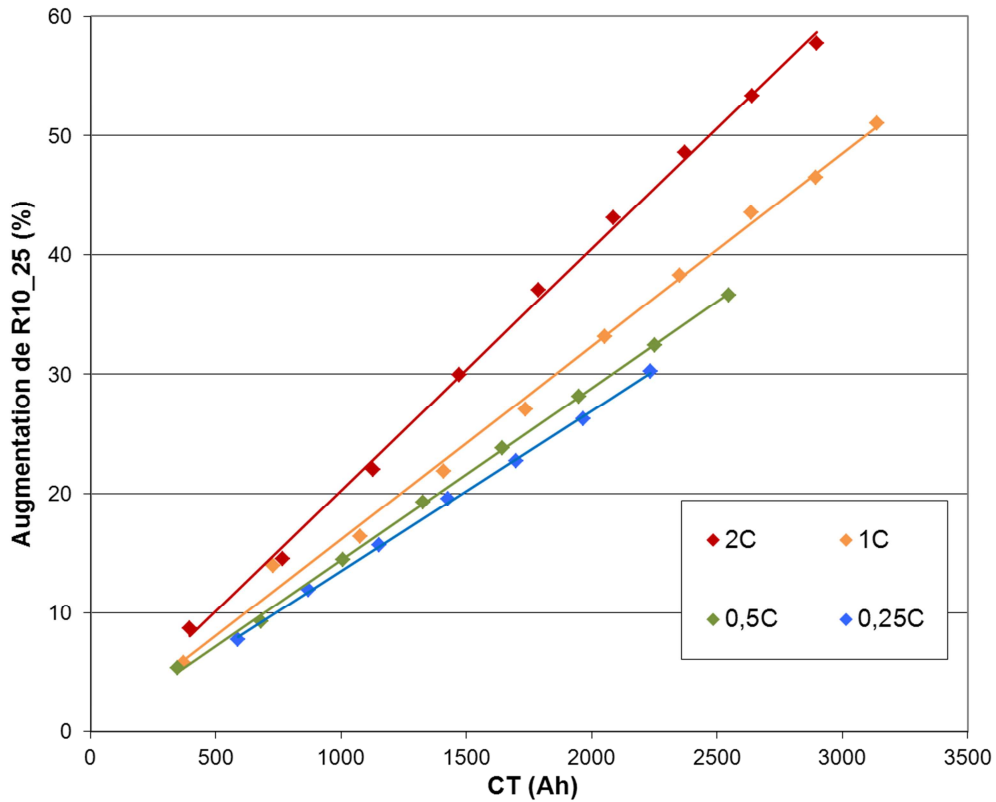


Figure 86 : Évolution de la résistance R10_25 en vieillissement en fonction du courant de décharge (C/4, 100% DOD, 40°C).

Les évolutions sont linéaires par rapport au CT, et la résistance augmente de plus en plus fortement avec le courant de décharge. Le courant est donc un élément important qui a un impact sur la résistance des batteries 18650. La figure ci-dessous détaille les contributions fatigues pour toutes les résistances :

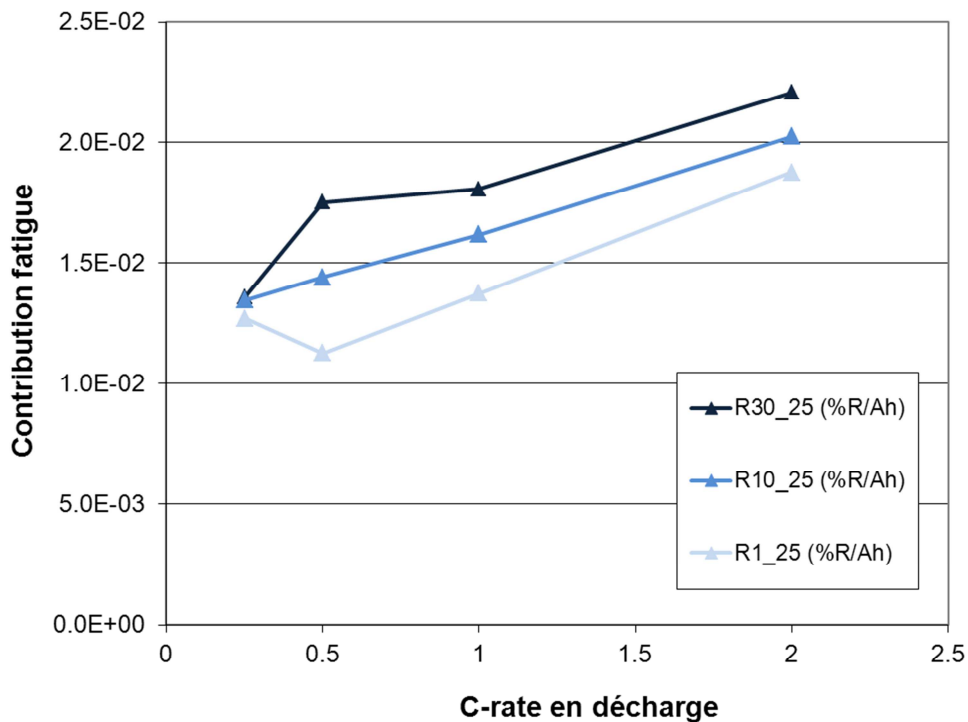


Figure 87 : Influence du courant sur les contributions fatigues des résistances (C/4, 100% DOD, 40°C).

Comme on vient de le voir, plus le courant de décharge augmente, plus la vitesse de dégradation (de la résistance) augmente. Mais on constate également que **plus la résistance mesurée correspond à un temps long, plus la**

vitesse augmente également. Cela signifie que plusieurs phénomènes ont lieu. L'altération des phénomènes rapides comme les plus lents semble donc à l'œuvre. La valeur de la contribution de la résistance est plus importante que dans le cas de la capacité et l'énergie, le vieillissement (en pourcentage) est donc plus rapide.

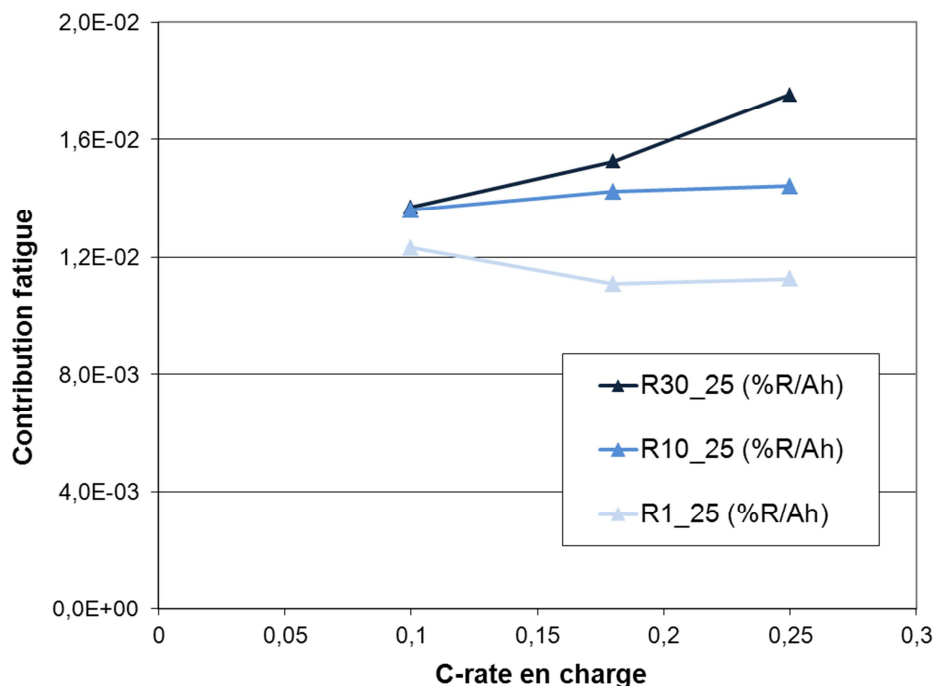


Figure 88 : Influence du régime de charge sur la contribution fatigue de la résistance (D/2, 100% DOD, 40°C).

La Figure 88 présente l'influence du courant de charge sur la vitesse d'augmentation de la résistance. Pour un temps court (1s) l'influence du courant semble faible. En revanche, **pour des temps de mesure plus long (30s) la résistance augmente légèrement avec le courant de charge.**

3. INFLUENCE DE L'ÉTAT DE CHARGE

Comme pour les mesures de capacité, cinq essais à Δ SOC partiel nous permettent de visualiser l'influence de l'état de charge sur l'évolution de la résistance. Étonnamment, **les évolutions de résistance liées au cyclage (à Δ SOC partiel) sont quasiment négligeables :**

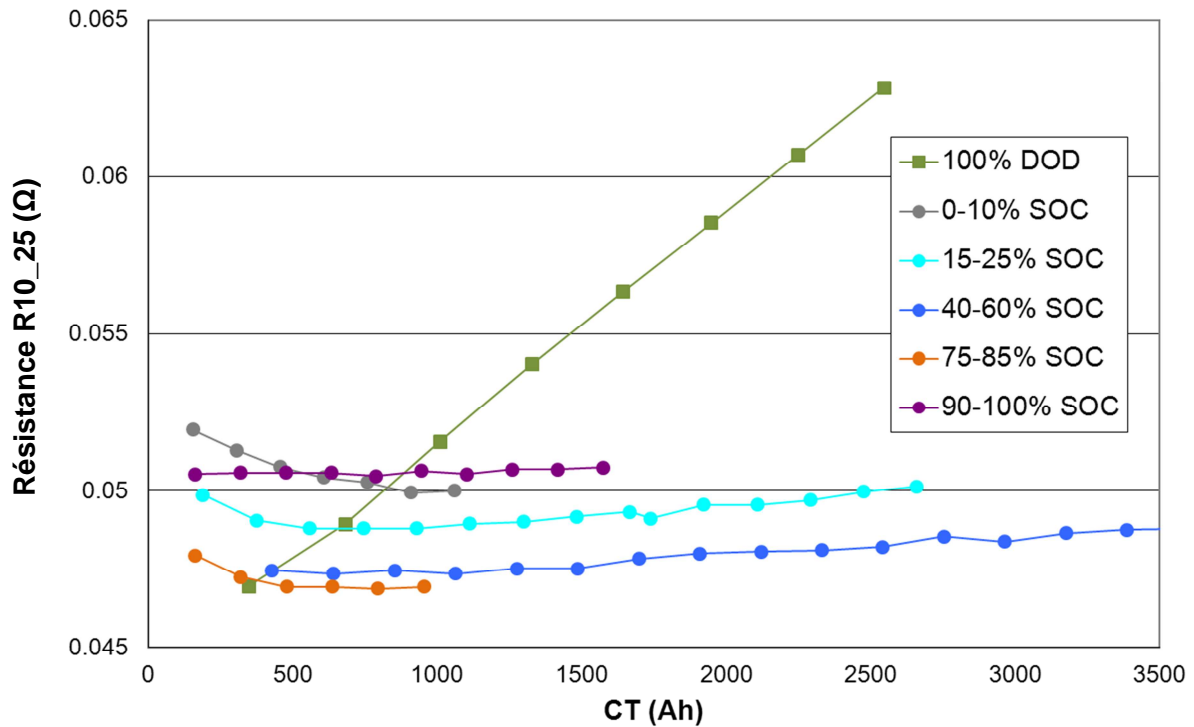


Figure 89 : Évolution de la résistance R_{10_25} en vieillissement pour diverses fenêtres de SOC (C/4, D/2, 40°C).

On observe que les valeurs de résistances ne sont, à l'origine, pas strictement les mêmes (entre 0,047 Ω et 0,052 Ω). Ces différences sont liées aux résistances des connectiques qui s'ajoutent à la résistance de la batterie. Il reste que, dans l'absolu, les résistances varient extrêmement peu. On observe même, sur quelques check-up, une baisse, faible, de la résistance mesurée. Quand on compare ces essais, à Δ SOC partiel, à un précédent essai à 100% DOD, on constate en effet une importante différence. Il y a un facteur 10 entre les deux types d'essai sur la contribution fatigue.

Ces observations nous font conclure qu'il est impossible d'appliquer ici un modèle de cumul de dommage simple. En effet, l'augmentation de résistance sur un essai à 100% de DOD est censée résulter d'augmentations tout au long de la plage de SOC. Et nos essais montrent qu'aucune plage de SOC n'induit un dommage notable (de la résistance). Il faut alors trouver un facteur externe pour expliquer cet emballement (résistances) sur des plages importantes de cyclage.

B. ESSAIS EN CALENDRAIRE

Lors d'un essai vieillissement calendaire, les mesures des résistances effectuées lors des check-up montrent ce comportement suivant :

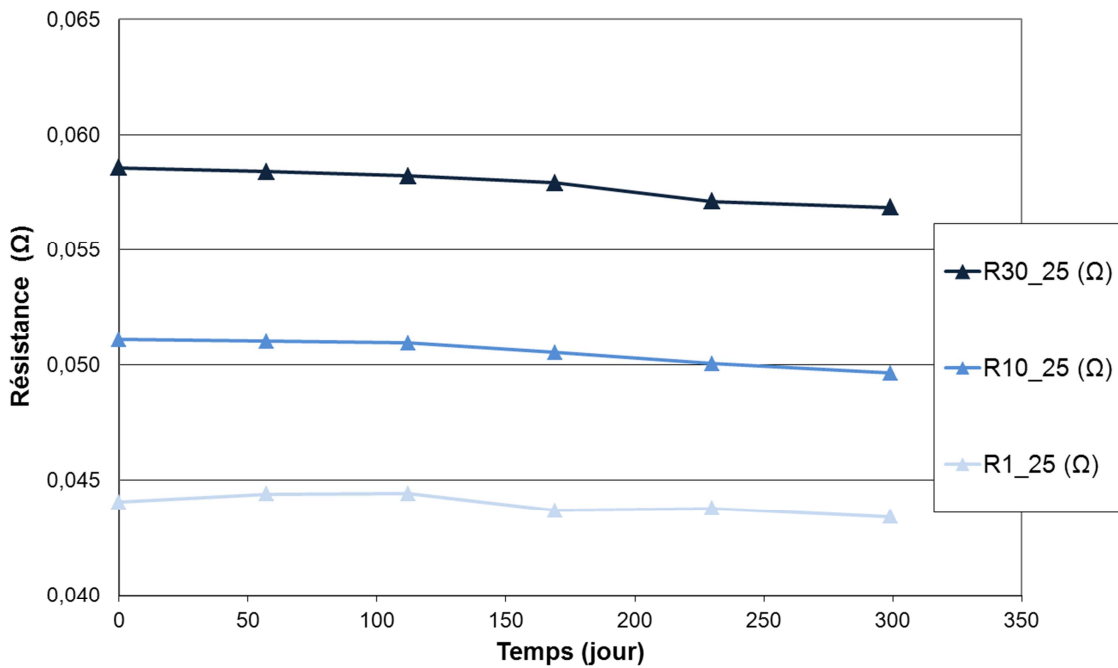


Figure 90 : Évolution de la résistance lors d'un essai de vieillissement calendaire (80% SOC, 40°C).

Toutes les résistances, quels que soient le SOC et le temps de mesure, n'évoluent absolument pas en vieillissement calendaire. Sur la Figure 90, on observe bien quelques variations de la résistance mesurée entre deux check-up. Cependant, ces variations ne sont pas significatives car la résistance de connectique n'était pas identique à chaque check-up. C'est ainsi que, dans notre exemple, après 300 jours de vieillissement et une perte de capacité d'environ 6%, la résistance n'a pas augmenté. On retrouve ce comportement pour toutes les températures (40°C et 50°C) et états de charge testés (20%, 50%, 80% et 100%).

C. BILAN

1. RELATION ENTRE CAPACITÉ ET RÉSISTANCE

Il est parfois envisagé de résumer le vieillissement à un seul paramètre significatif de l'état global de santé de la batterie. C'est l'idée selon laquelle le vieillissement se comporte globalement de la même façon sur l'ensemble des propriétés de la batterie. On a vu ici que les contributions fatigues et temporelles sont quasi identiques pour les pertes d'énergie et de capacité.

L'idée que la résistance et la capacité puissent être reliés est intéressante. Cela pourrait être utile dans le cas d'un estimateur SOH embarqué dans un véhicule. Avec une simple impulsion de courant, pendant quelques secondes, et une lecture de la résistance, il serait alors possible de remonter à une capacité disponible au sein du pack véhicule.

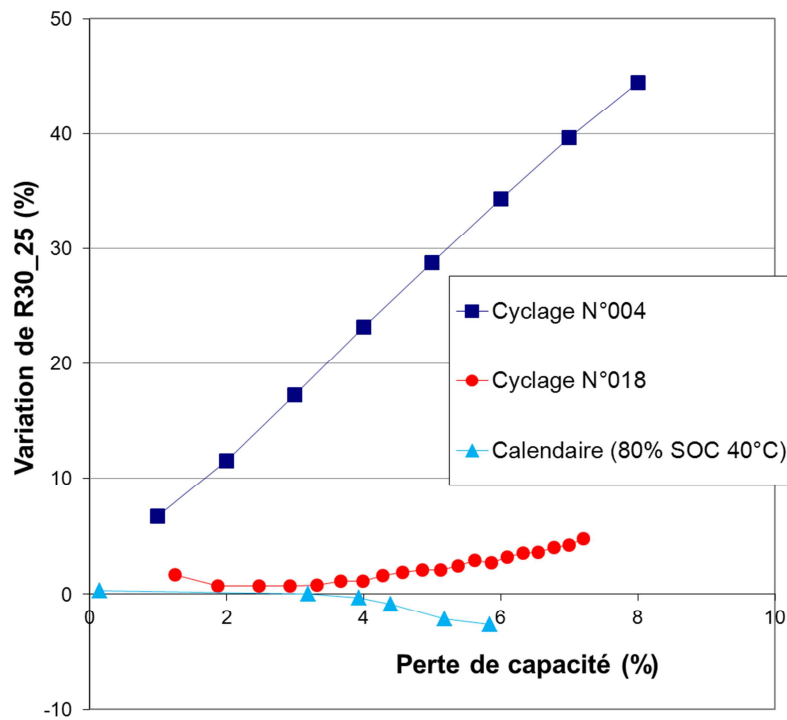


Figure 91 : Rapport entre la perte de capacité et l'augmentation de résistance pour trois vieillissements différents.

En mesurant l'évolution de R, en fonction de la perte de capacité, comme sur la Figure 91, on se rend compte de comportements très différents. Par exemple, pour de forts régimes, la résistance va augmenter simultanément à la perte de capacité. En vieillissement calendaire ou pour des cyclages à Δ SOC partiel, la résistance évolue très peu alors que la capacité diminue. Cela prouve que **les deux propriétés, résistance et capacité, sont bien distinctes dans leurs évolutions et comportements**. Il est alors impossible de jauger l'une en fonction de l'autre.

2. VARIATIONS DE TEMPÉRATURE EN CYCLAGE

Comme nous venons de le voir, les différents essais indiquent que la résistance évolue au cours du vieillissement, de façon très différente de la capacité ou de l'énergie. Tout d'abord, les résistances évoluent de façon linéaire par rapport à la charge échangée et ce, quel que soit le SOC ou le temps de mesure considéré. Il ne semble pas y avoir de contribution temporelle participant à l'augmentation de résistance. De larges altérations de la résistance apparaissent avec le courant, mais uniquement pour des cyclages complets (entre 0 et 100% d'état de charge). Quelle que soit la fenêtre de SOC utilisée en cyclage, si la plage de SOC est faible, la résistance n'évolue pas (ou très peu). Comment alors expliquer qu'un même courant produise dans un cas, de profondes modifications, alors que sur de faibles Δ SOC les modifications soient négligeables ?

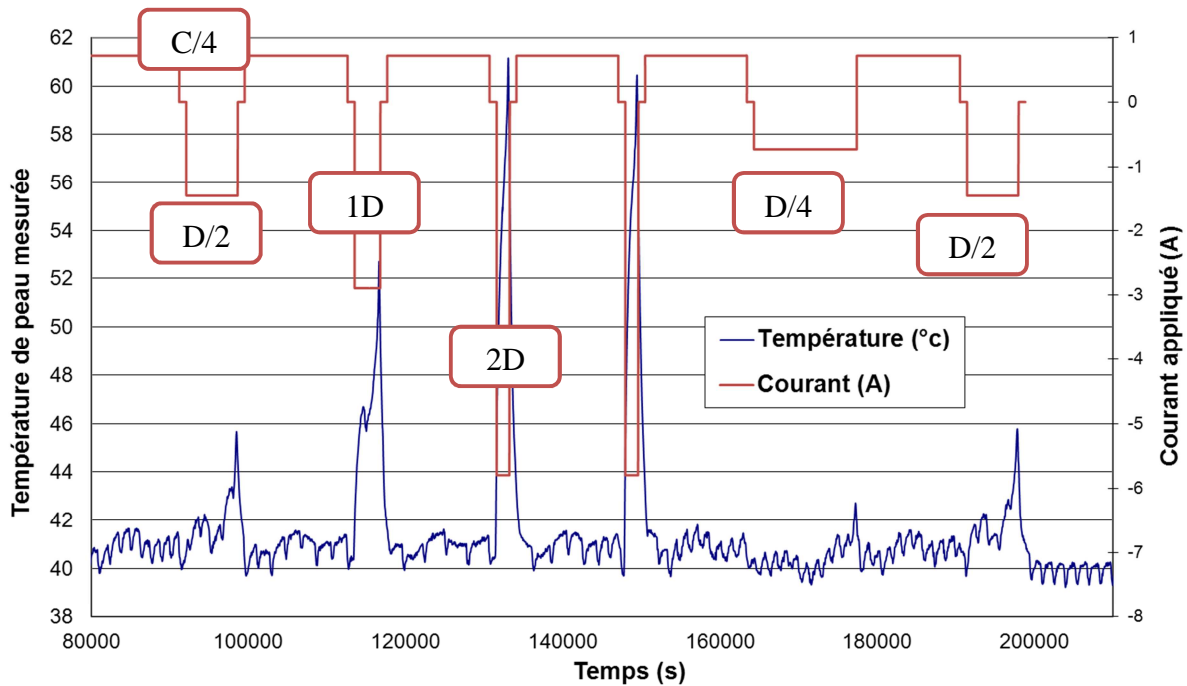


Figure 92 : Température de peau mesurée en fonction du courant appliqué lors des cyclages.

La figure ci-dessus nous apporte les informations nécessaires. La température de peau est représentée, en fonction de divers cycles, à différents régimes de décharge (à 100% de DOD, 40°C et charge à C/4). On observe que, lors des cyclages sur 100% de DOD, la température de cellule augmente de façon très importante. Même si les mesures nous permettent seulement d’obtenir la température à la surface de la cellule (la température interne doit être plus importante encore), on note des augmentations de température jusqu’à +20°C pour les courants les plus importants.

Les périodes de repos, entre deux courants non nuls, permettent à la cellule de s’homogénéiser thermiquement et de se refroidir par convection. On voit d’ailleurs, sur la Figure 92, que la température baisse rapidement quand le courant devient nul. Pour des cyclages à ΔSOC partiel, les temps de pause sont plus importants (proportionnellement), et les appels de courant moins longs. De ce fait, la température de la batterie doit augmenter de façon beaucoup moins importante pour ces types de sollicitation. C’est une explication crédible de la différence d’augmentation de résistance entre les cyclages partiels et les cyclages plus larges : **c’est le facteur température combiné au cyclage qui provoque les augmentations de résistance**. Cela implique de fait que la température joue un rôle primordiale dans l’augmentation de résistance de la batterie, et donc dans la façon de la prévoir au sein du modèle.

Par sa nature, notre modèle n’intègre ni un modèle de comportement ni un modèle thermique de la batterie. Il est possible d’estimer la température de cellule via un thermocouple. Mais étant donné la haute sensibilité de la résistance à l’augmentation de température il ne nous semble pas possible, en l’état, de procéder à la modélisation de la résistance au cours du vieillissement. Le cumul de dommage sur les résistances reste possible. Il faudrait cependant, pour cela, un modèle de gestion thermique et des essais avec des mesures précises de température.

IV. QUESTIONS CONNEXES À LA MODÉLISATION

A. LE CUMUL DES DOMMAGES CALENDRAIRE ET CYCLAGE

1. POURQUOI LE CUMUL, COMMENT VÉRIFIER ?

Les essais de vieillissement sont généralement effectués soit en cyclage, soit en calendaire. L'objectif est de pouvoir séparer les différentes évolutions et, ici, de décomposer les différentes contributions. Un usage automobile présente les deux types de sollicitation. On peut, avec une bonne approximation, distinguer les moments de roulage et d'arrêt comme étant des moments de cyclage et de calendaire. Est-il alors possible de cumuler les dommages effectués à la batterie en roulage à ceux qui seront effectués à l'arrêt ? Ce point est d'une très grande importance pour toutes les modélisations du vieillissement batterie en milieu automobile.

Par sa nature même, nous cumulons naturellement les dommages au sein de notre modèle. On a vu, avec le test des hypothèses (cf. Chapitre 3 § III.A, Étude de la viabilité de l'approche : test des hypothèses, p. 96), que le cumul est valide au sein d'un même mode de sollicitation (en cyclage). Il faut s'assurer également que le cumul cyclage/ calendaire est valide ; qu'il n'y ait pas d'interactions (positives ou négatives) entre les deux. Il a été prouvé par exemple que, dans des cas extrêmes, un temps de repos induit non pas une perte mais une restauration de la capacité [DUD09].

2. PRINCIPE ET RÉSULTATS DU TEST

Pour tester si le cumul simple entre vieillissement en cyclage et en calendaire est correct nous avons effectué deux essais complémentaires. Il s'agit d'effectuer une succession de vieillissement en cyclage et en calendaire mais avec des alternances différentes. Dans le premier cas, il est procédé à 5 jours de cyclage puis 15 jours de vieillissement calendaire. Dans le second, à 10 jours de cyclage puis 30 jours de calendaire. De cette sorte, tous les 40 jours, les deux éléments 18650 auront subi la même sollicitation cumulée. Le test est effectué sur 4 périodes de 40 jours, c'est-à-dire plus de 5 mois. Le cyclage est une charge C/4, décharge D/2, entre 0 et 100% de SOC à 40°C. Le calendaire s'effectue à 100% de SOC à 40°C.

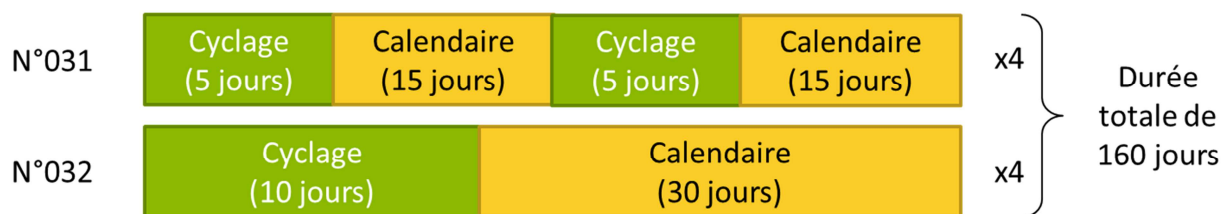


Figure 93 : Schéma des tests de cumul cyclage/ calendaire.

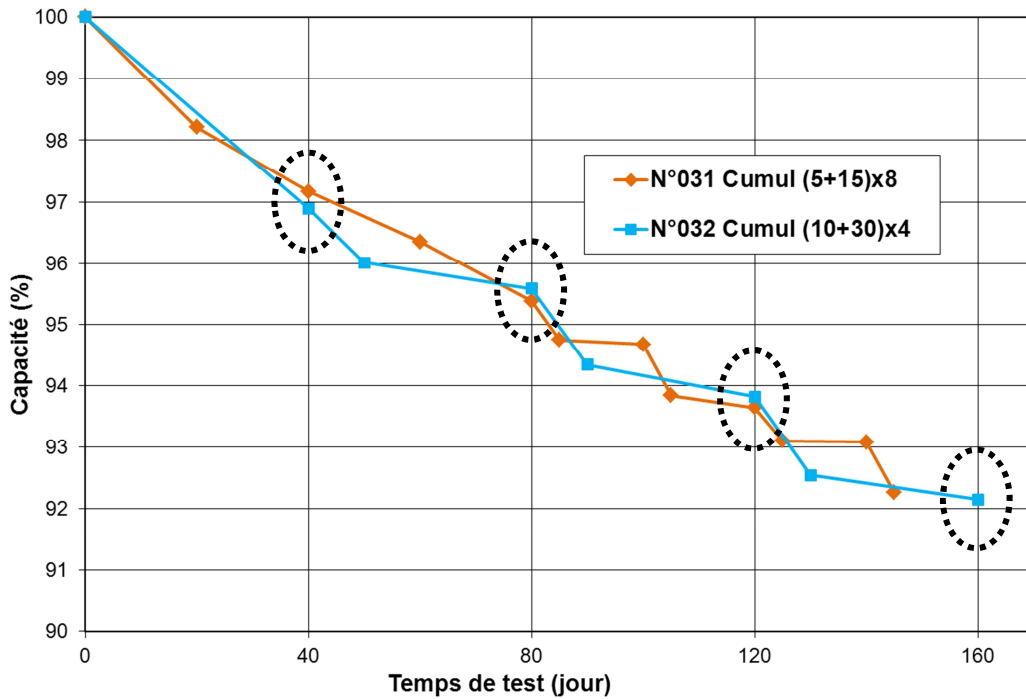


Figure 94 : Évolution de la capacité au cours du test de cumul des dommages.

La capacité est représentée sur la figure ci-dessus avec, cerclé de noir, les moments où le cumul de sollicitation est identique pour les deux batteries (tous les 40 jours). La perte de capacité en fin de test est d'environ 8% ce qui est significatif. On observe que, tous les 40 jours, les mesures de capacités restantes sont presque identiques et ce, jusqu'au terme de l'essai. Même en l'absence du dernier point dans un cas, il semble en effet que la perte de performance soit identique. Nous pouvons alors conclure que, dans notre cas, **les pertes calendaires et en cyclage se cumulent**. On peut très probablement extrapoler ce résultat tant que les capacités mesurées ne le sont pas hors équilibre (il convient d'observer un petit temps de repos avant chaque mesure de capacité).

B. MESURES ÉLECTRIQUES POST-VIEILLISSEMENT

Après chaque vieillissement, un check-up final est effectué. Celui-ci comprend une mesure de l'OCV, une courbe signature, et une décharge lente et totale avant une éventuelle ouverture post-mortem. Ces mesures, effectuées après différents essais de vieillissement et à divers états de vieillissement, nous apportent des informations supplémentaires.

1. ÉVOLUTION DE L'OCV

La courbe OCV est une courbe de la tension à l'équilibre en fonction de l'état de charge de la batterie. Normalement, cette courbe ne dépend que de l'électrochimie de la batterie et de la température. Néanmoins des doutes subsistent encore dans la littérature et ce point est rarement abordé. Il est pourtant très important, en particulier pour les estimateurs de SOC.

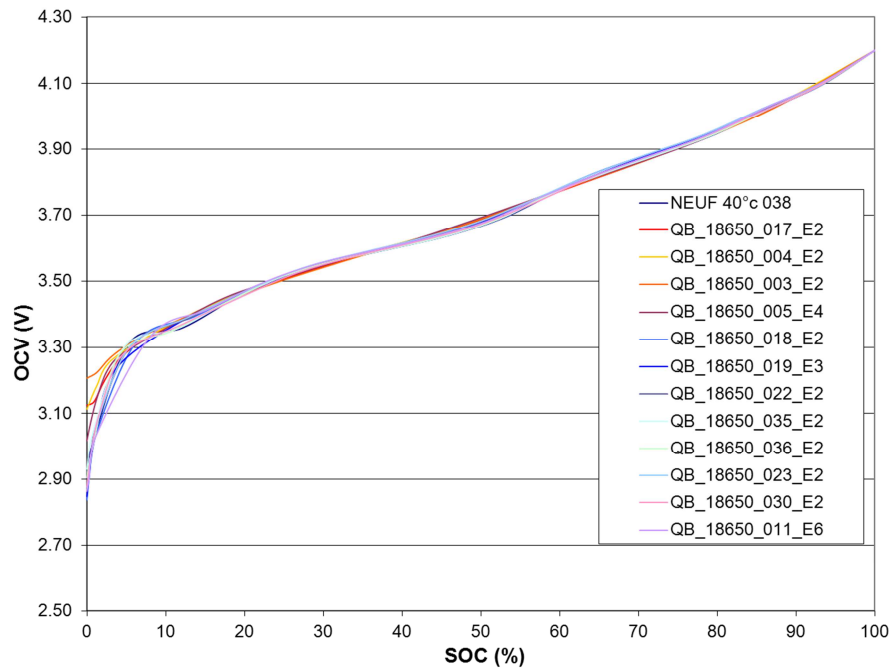


Figure 95 : OCV des éléments 18650 après vieillissement.

La figure ci-dessus représente les résultats obtenus auprès d'une dizaine de batterie 18650 à différents avancement de vieillissement (jusqu'à -30% de capacité). On constate que cette courbe OCV ne se modifie absolument pas et reste identique à la courbe mesurée. On note quelques petites différences en fin de décharge uniquement dues à la façon dont est mesurée cette courbe (par paliers). **La courbe OCV ne dépend donc pas du vieillissement de la batterie.**

2. COURBES SIGNATURES : UNE ÉVOLUTION UNIFORME ?

Dans l'idéal, à chaque check-up, la capacité et l'énergie de la batterie seraient mesurées en fonction de plusieurs courants et plusieurs températures, afin d'avoir un meilleur aperçu des phénomènes et du comportement à régimes faible et fort. Étant donné que ces mesures prennent beaucoup de temps, nous nous sommes concentré sur un seul régime et une seule température (décharge à D/2 à 40°C). À la fin des essais, nous procédons à l'enregistrement d'une courbe signature, c'est-à-dire à la mesure de la capacité, en fonction de régimes de décharge de plus en plus importants (ici de D/5 à 2D).

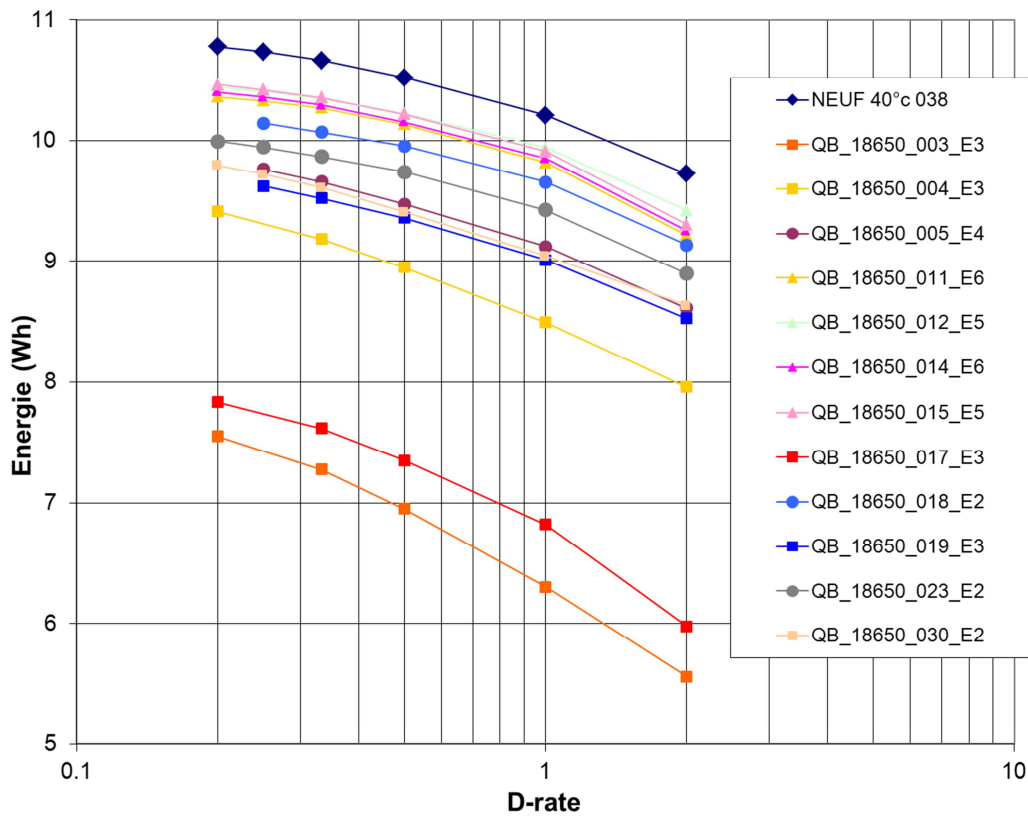


Figure 96 : Courbe signature de l'énergie pour plusieurs éléments 18650 en fin de vie (Carré= cyclage à 100% DOD, Triangle= calendaire, Rond= cyclage partiel).

Le comportement de la capacité et de l'énergie étant identique, nous ne représentons ici que la courbe signature pour l'énergie. On constate tout d'abord que la capacité diminue avec le régime de décharge, à l'état neuf comme à l'état vieilli. Ce comportement a plusieurs origines, notamment la limitation par transport de charges à haut régime. En regardant l'effet du vieillissement, on constate alors que l'énergie mesurée diminue globalement à tous les régimes. Quelle que soit la batterie, **le vieillissement semble être uniforme à tous les régimes**, c'est-à-dire que la perte d'énergie est la même à chaque régime comparativement à l'état neuf.

En détaillant un peu plus, on se rend compte que le vieillissement s'accélère légèrement pour les forts courants, en particulier à 2C. Cette évolution est particulièrement visible sur les éléments N°003 et 017. Ces deux éléments ont subi une perte importante d'énergie, mais également une forte augmentation de la résistance. À fort régime, les surtensions/ chutes ohmiques vont ainsi diminuer l'énergie mesurée.

Ces mesures confirment le bienfondé de notre approche. Les mesures de capacité, lors des check-up à D/2, sont représentatives de l'avancement du vieillissement

V. ÉCRITURE DU MODÈLE JAVA

Devant la très grande proximité des résultats entre capacité et énergie nous avons décidé de ne modéliser que la capacité. Comme les coefficients de pondération sont quasi identiques, il est également possible d'utiliser les mêmes fonctions de pondération pour l'énergie et la capacité. L'influence très importante, semble-t-il, de la température, sur l'évolution de la résistance en cyclage, nous contraint à ne pas modéliser les évolutions de résistance. En effet, sans modèle de prévision thermique, associé inévitablement à un modèle de comportement, il sera impossible d'obtenir une prévision correcte de la température.

A. MISE EN ÉQUATION DES RÉSULTATS

Les résultats obtenus, lors des essais de modélisation, sont utilisés pour extraire chaque influence des paramètres sur la capacité. Nous présumons que les deux contributions sont indépendantes et que l'on peut alors les traiter séparément. L'objectif de cette partie est de mettre en équation les liens entre les paramètres (T, I, SOC) et les facteurs de pondération w^Q et y^Q associés, respectivement à la contribution fatigue et temporelle (cf. Chapitre 3 Eq. 30, p.104).

1. MODÉLISATION DE LA CONTRIBUTION TEMPORELLE

1.1 En calendaire

La contribution temporelle se manifeste aussi bien en cyclage que lors du vieillissement calendaire. Nous décidons de nous baser sur les observations faites en calendaires.

Comme le nombre de données est assez faible, nous nous sommes aidés de résultats de vieillissement calendaire obtenus au sein de PSA. Ces résultats, sur une technologie similaire, ont un comportement proche du notre (cf. Figure 97).

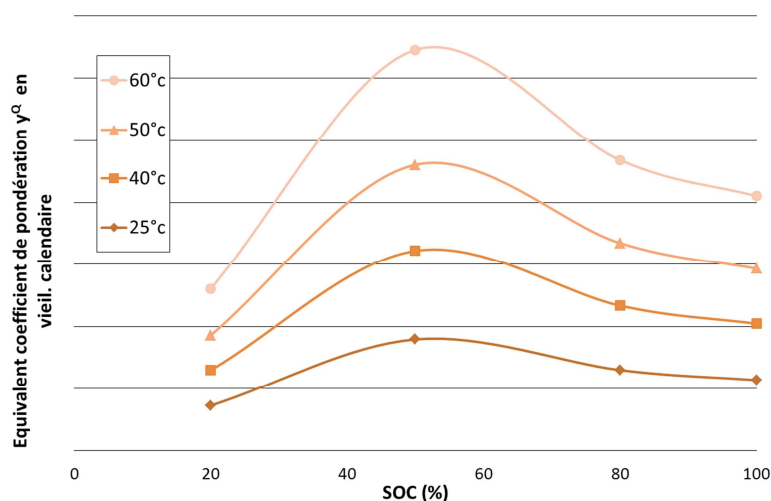


Figure 97 : Facteur de pondération temporel lors d'essais calendaires en fonction de la température et du SOC (données PSA).

Ces résultats nous ont permis d'obtenir une structure d'équation générale en calendaire, donc ne reliant que deux paramètres (température et état de charge). Nous observons alors que, pour ces données fournisseur, et en accord avec nos propres données, la meilleure structure d'équation est :

$$y^{Q,CAL} = g_1^Q(T) \times g_3^Q(SOC) \quad \text{Eq. 35}$$

De façon classique, et en accord avec les données que nous possédons, la fonction g_1 de la température est considérée comme suivant une loi de type Arrhenius, c'est-à-dire une accélération de la réaction à l'œuvre en fonction de la température :

$$g_1^Q(T) = k \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad \text{Eq. 36}$$

Avec : k une constante,

Ea l'énergie d'activation de la réaction à l'œuvre (en J/mol),

R la constante des gaz parfait (environ 8,314J/(K.mol)),

T la température de la réaction (°K).

Nous considérons l'accélération du vieillissement calendaire entre 40°C et 50°C pour 80% et 100% de SOC. On obtient alors une énergie d'activation de :

$$Ea = 22\,074 \text{ J/mol}$$

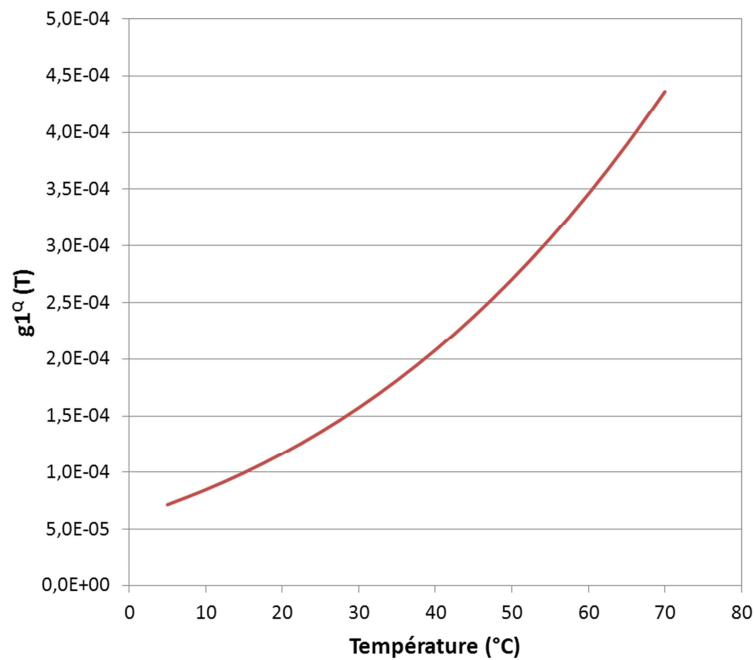


Figure 98 : Fonction partielle $g_1^Q(T)$.

Il est alors possible de considérer la fonction g_3 , à partir des mesures effectuées en calendaire à 50°C. Par interpolation par spline cubique, on obtient :

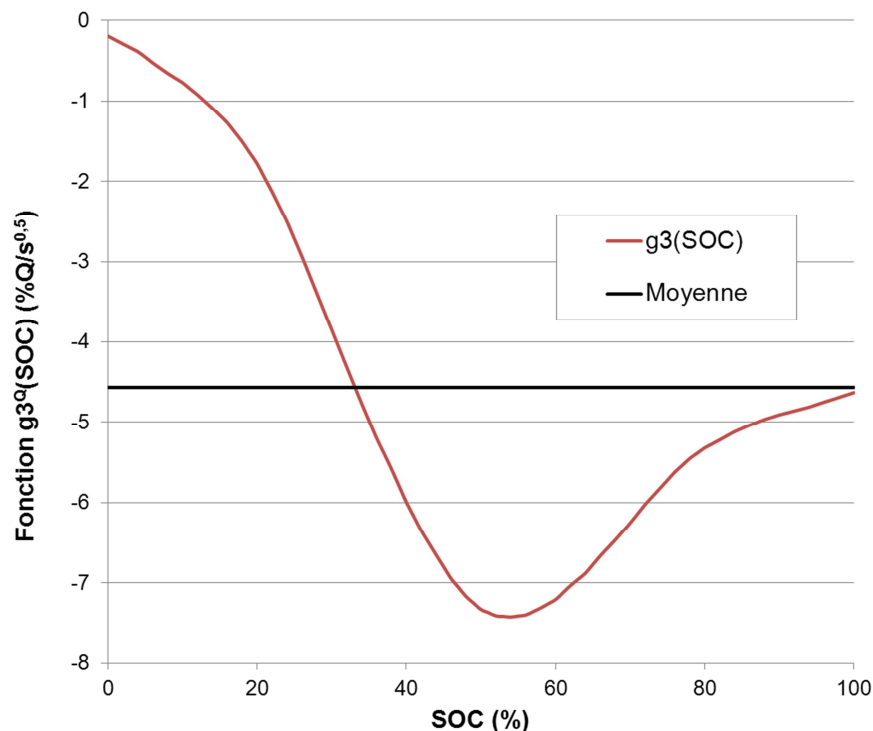


Figure 99 : Fonction partiel $g_3^Q(\text{SOC})$.

On remarque que la fonction g_1 est toujours positive et g_3 toujours négative, ainsi le coefficient de pondération y^Q sera toujours négatif. Le minimum (c'est-à-dire l'impact maximum du vieillissement) est alors obtenu pour un SOC d'environ 50% et une température élevée. Ces équations sont conformes aux mesures effectuées en calendaire (cf. Figure 100).

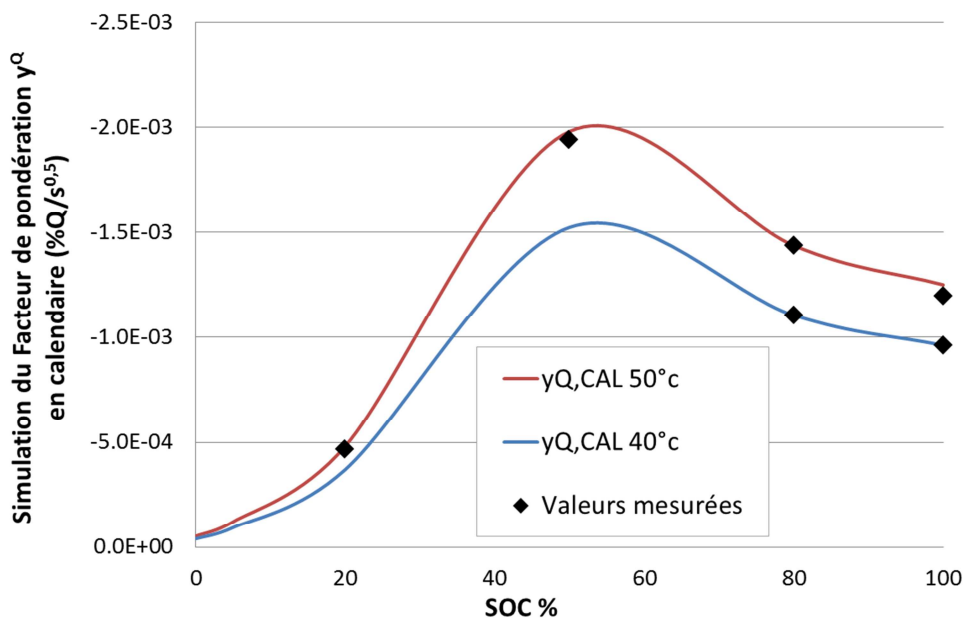


Figure 100 : Simulation du facteur de pondération temporel en calendaire et comparaison avec les résultats d'essais obtenus.

1.2 Influence du courant

À ce stade, l'influence du courant sur la contribution temporelle n'a pas été intégrée. L'influence du SOC sur la contribution temporelle en cyclage et en calendaire est très semblable (cf. Figure 101). Nous choisissons donc de

traiter la contribution temporelle en cyclage et en calendaire par la même équation générale. La contribution du courant sera alors nulle en calendaire et plus ou moins importante en cyclage.

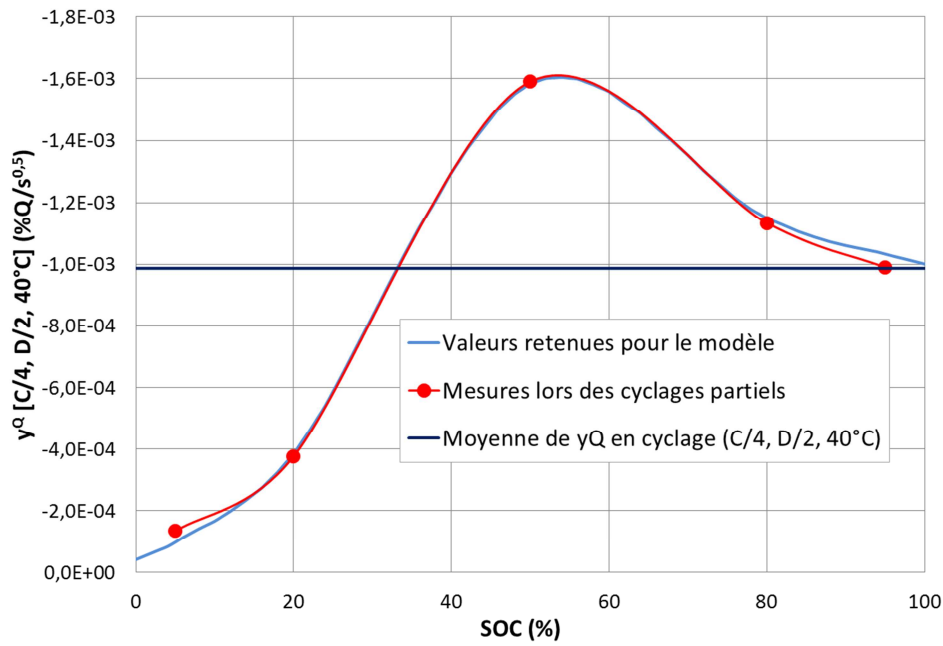


Figure 101 : Valeurs retenues de y^Q en cyclage (C/4, D/2, 40°C) et résultat des contributions des cyclages partiels.

L'influence du courant contient celle du courant en charge et en décharge. Il est impossible, pour le moment, d'en négliger l'une devant l'autre. Le cumul de dommage s'effectue alors en fonction du temps passé en charge et du temps passé en décharge. Définissons alors x_{ch} la fraction du temps passé en charge :

$$x_{ch} = \frac{t_{charge}}{t_{charge} + t_{décharge}} \tag{Eq. 37}$$

Avec : t_{charge} le temps passé en charge,

$t_{décharge}$ le temps passé en décharge.

$$g_2^Q = x_{ch} \times g_2^Q(I_{ch}) + (1 - x_{ch}) \times g_2^Q(I_{dech}) \tag{Eq. 38}$$

Avec : $g_2^Q(I_{ch/dech})$ la fonction partielle de g_2 pour le courant de charge/ décharge.

Ce qui induit alors à :

$$y^Q = y_{ch}^Q + y_{dech}^Q$$

$$y_{ch/dech}^Q = \int_{SOC_{min}}^{SOC_{max}} g(T_{ch/dech}, I_{ch/dech}, SOC) \tag{Eq. 39}$$

On peut alors considérer que chaque contribution d'un essai monotone en cyclage est la somme de deux contributions : une en charge et une en décharge. Cette considération est vraie dans la mesure où, même si les temps de charge et décharge diminuent avec le vieillissement, la fraction x_{ch} reste constante (cf. Tableau 11). Cette fraction est d'ailleurs égale à la proportion de l'inverse des courants de charge et de décharge.

Cycle	Tps ch (s)	Tps Dech (s)	Xch	1-Xch
7	14070	7016	0,667	0,333
72	13631	6803	0,667	0,333
139	13256	6617	0,667	0,333
204	12935	6462	0,667	0,333
265	12661	6324	0,667	0,333
325	12431	6206	0,667	0,333

Tableau 11 : Évolution de la fraction temporelle de charge au cours de l'essai N°004.

À ce stade, et de façon empirique, nous déterminons que la meilleure solution pour relier nos paramètres à la contribution temporelle est :

$$y^Q = g_1^Q(T) \times g_3^Q(SOC) \times (1 + g_2^Q(I)) \quad \text{Eq. 40}$$

Nous avons vu que la température joue un rôle important sur les évolutions de la batterie, et tout particulièrement sur les résistances (cf. § III.C.2 Variations de température en cyclage p. 125). Nous avons également considéré que les cyclages à ΔSOC partiel ont une température qui augmente beaucoup moins que lors d'un cyclage à 100% de DOD. Voilà qui explique la différence entre la contribution temporelle en cyclage à 100% de DOD et la moyenne des cyclages partiels (cf. Figure 101). Cette moyenne de y^Q correspond à une valeur de cyclage que l'on obtiendrait sur un cycle à 100% DOD et 40°C, mais sans échauffement. En combinant ces observations aux équations Eq. 38 et Eq. 40, on peut alors écrire deux conditions limites à notre contribution g_2 :

$$y_{\frac{C}{D}, 100\% DOD, 40^\circ C}^{Q, théo} = g_1^Q(40^\circ C) \times \overline{g_3^Q(SOC)} \times \left(1 + x_{ch} \times g_2^Q(I_{ch}) + (1 - x_{ch}) \times g_2^Q(I_{dech})\right) \quad \text{Eq. 41}$$

$$y_{\frac{C}{D}, 100\% DOD, 40^\circ C}^{Q, vrai} = g_1^Q(T_{ch}) \times \overline{g_3^Q(SOC)} \times \left(1 + x_{ch} \times g_2^Q(I_{ch})\right) + g_1^Q(T_{dech}) \times \overline{g_3^Q(SOC)} \times \left(1 + (1 - x_{ch}) \times g_2^Q(I_{dech})\right) \quad \text{Eq. 42}$$

Pour ces deux équations, les valeurs théorique et vraie de y^Q sont connues, ainsi que g_1 et la valeur moyenne de g_3 . Nous avons donc deux équations à deux inconnues ($g_2(I_{ch})$ et $g_2(I_{dech})$). En connaissant la contribution en charge, il est alors possible, via l'équation Eq. 42 généralisée à tous les essais, d'obtenir la contribution en décharge, et inversement. La fonction partielle du courant ainsi obtenue est la suivante :

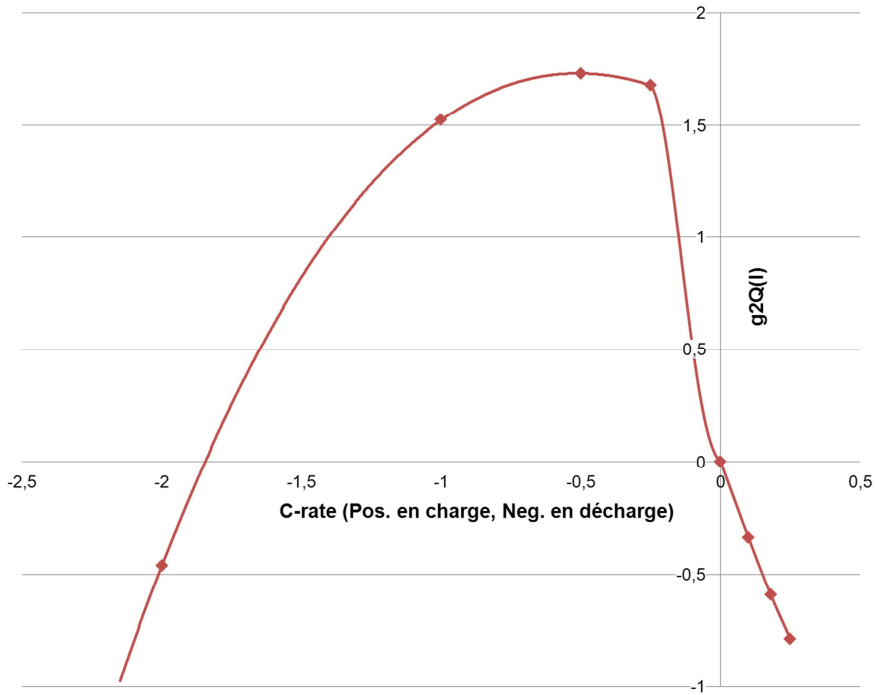


Figure 102 : Fonction partielle $g_2^Q(I)$.

La fonction $(1+g_2)$ est toujours positive et sans unité, ce qui implique que y^Q sera toujours négatif. Et ceci quels que soient les paramètres utilisés lors de la modélisation ou le type de sollicitation (calendaire ou cyclage). Ainsi, **il est possible de lier les phénomènes parasites, responsables de la contribution temporelle en cyclage et en calendaire, au sein d'une même fonction.**

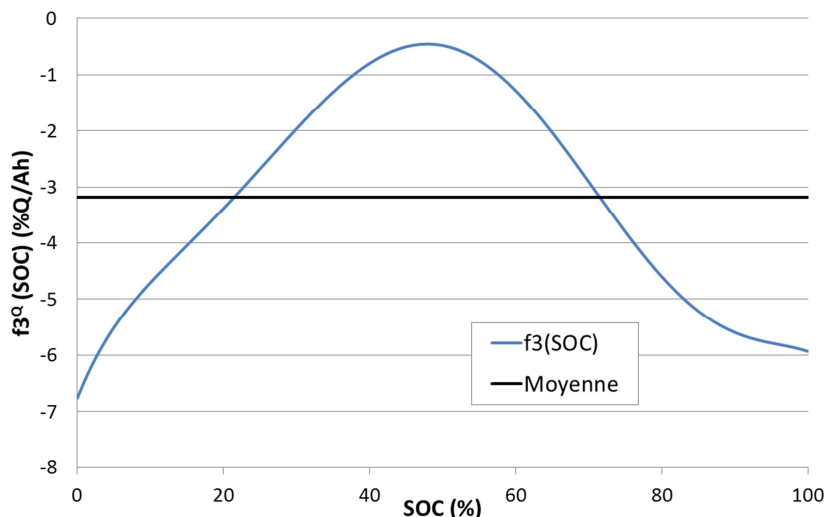
2. MODÉLISATION DE LA CONTRIBUTION FATIGUE

Pour modéliser la contribution fatigue, il n'est pas possible, cette fois, de partir des essais calendaires. Et, bien que les phénomènes ne soient pas les mêmes, nous décidons de garder une fonction de pondération peu ou prou identique à celle pour la contribution fatigue :

$$w^Q = f_1^Q(T) \times f_2^Q(I) \times f_3^Q(SOC) \tag{Eq. 43}$$

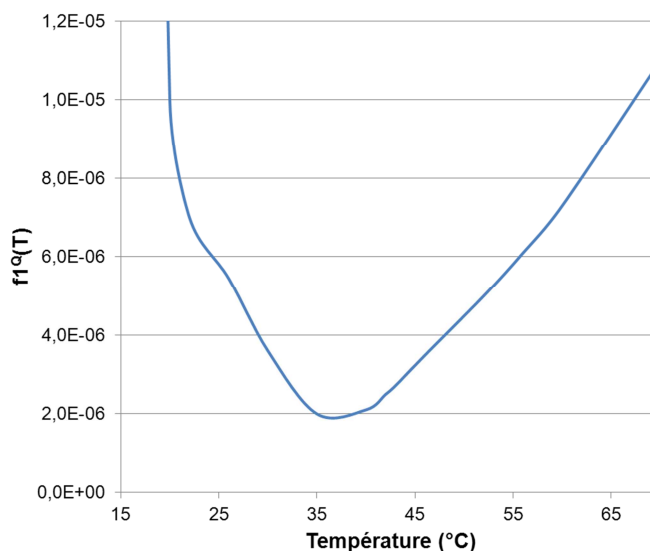
Toutes les fonctions partielles f_i peuvent être écrites à un coefficient multiplicateur près, du fait même de la forme de l'équation. Ce n'est pas important car seul le résultat des paramètres sur le facteur de pondération w^Q est réellement important.

À partir des essais en cyclage à ΔSOC partiel, on peut remonter à la forme de la fonction de pondération f_2 :

Figure 103 : Fonction partielle $f_3^0(\text{SOC})$.

Comme pour la contribution temporelle, et de façon arbitraire, cette fonction f_3 est choisie négative. Le minimum, en valeur absolue, correspond à un SOC moyen, là où la contribution fatigue a été mesurée la plus faible. Les états de charge extrêmes impliquent une contribution fatigue plus importante.

En considérant, d'un côté les mêmes températures que celles considérées lors du calcul de la contribution temporelle et, de l'autre, les mesures des contributions fatigues, lors des différents essais en température, on obtient la fonction $f_1(T)$:

Figure 104 : Fonction partielle $f_1^0(T)$.

On remarque que cette fonction ne ressemble pas à une activation du type Arrhenius, et n'est pas non plus strictement croissante. Il semble y avoir un minimum d'impact de la contribution fatigue pour de températures moyennes (entre 30°C et 40°C). Au-delà et en dessous de ce minimum, l'impact devient alors plus important, représenté par cette fonction partielle f_1 . Cette évolution reflète les résultats des essais à différentes températures. C'est la même tendance qu'observé sur les mesures de résistances : la vitesse d'augmentation de R est plus importante à 20°C qu'à 40°C. Ces évolutions sont intéressantes et innovantes car, à notre connaissance, elles n'ont jamais été décrites dans la littérature. Peut-être parce que la majorité des expérimentateurs ne procèdent qu'à des essais à des températures élevées.

La fraction temporelle de charge x_{ch} doit être remplacée dans notre cas par une fraction de charge échangée, car w est basé sur le CT et non le temps. Mais quels que soient l'essai et les courants utilisés, nous pouvons considérer que la charge échangée (en charge et en décharge) est la même. Alors, pour le calcul de la contribution du courant $f_2(I)$, nous disposons de deux conditions limites semblables aux équations Eq. 41 et Eq. 42 :

$$w_{\frac{C}{D}, \frac{100\% DOD, 40^\circ C}{4^2}}^{Q, théo} = f_1^Q(40^\circ C) \times \overline{f_3^Q(SOC)} \times \left(1 + 0,5 \times f_2^Q(I_{ch}) + 0,5 \times f_2^Q(I_{dech})\right) \quad \text{Eq. 44}$$

$$w_{\frac{C}{D}, \frac{100\% DOD, 40^\circ C}{4^2}}^{Q, vrai} = f_1^Q(T_{ch}) \times \overline{f_3^Q(SOC)} \times \left(1 + 0,5 \times f_2^Q(I_{ch})\right) + f_1^Q(T_{dech}) \times \overline{f_3^Q(SOC)} \times \left(1 + 0,5 \times f_2^Q(I_{dech})\right) \quad \text{Eq. 45}$$

Nous pouvons alors considérer la fonction f_2 dans son ensemble, grâce aux essais effectués en cyclage :

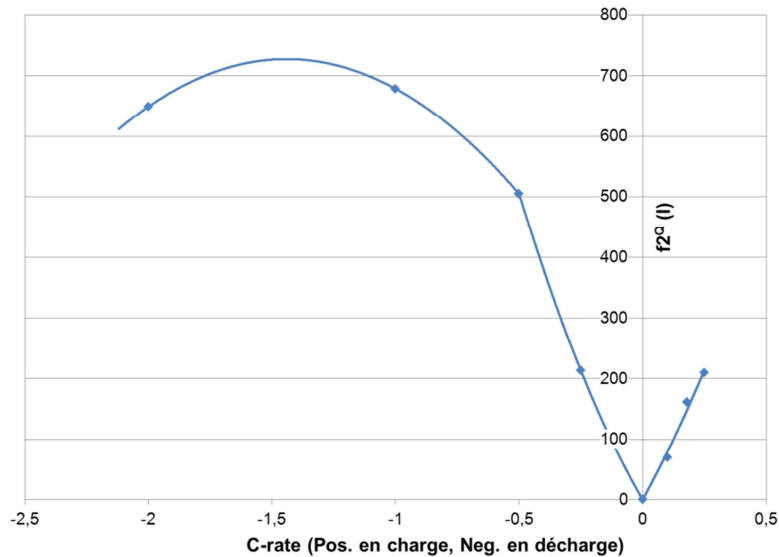


Figure 105 : Fonction partielle $f_2^Q(I)$.

On constate qu'à courant nul la contribution fatigue devient nulle. C'est en accord avec le fait que la charge échangée impacte le vieillissement. Quand le courant diminue, l'impact sur le vieillissement diminue pour devenir nul à $I=0$. Quand le courant augmente, tant en charge qu'en décharge, l'impact de la contribution fatigue devient de plus en plus important. Il semble, tout de fois, que pour des forts courants de décharge (ici pour 2D) l'influence du courant sur la contribution fatigue stagne, ou diminue légèrement.

Ces résultats permettent de calculer de façon analytique les contributions fatigues et temporelles moyennes que l'on obtient lors des essais de vieillissement. L'étape suivante est d'utiliser un modèle informatique pour manipuler ces résultats et voir les évolutions associées.

B. LE MODÈLE INFORMATIQUE

1. FONCTIONNEMENT DU MODÈLE

1.1 Un modèle en JAVA

Notre modèle fatigue se base sur le cumul de dommages au fil des événements en fonction des paramètres (T, I, SOC) de cet événement. Le très grand nombre d'événements nous oblige à la programmation d'un modèle informatique afin de prendre en compte un signal complexe, et une sommation très lourde. Notre choix s'est porté sur l'utilisation d'un code JAVA. Ce langage orienté « objet » est libre de droit et facilement utilisable sur plusieurs systèmes d'exploitation. C'est une version analogue à celle du C++ mais optimisée, dans le but d'éliminer la possibilité de créer du code contenant les types d'erreurs les plus courantes (selon certaines estimations, le code C++ contient au moins une erreur toutes les cinquante lignes). Le travail est effectué sous l'environnement de développement intégré Eclipse [ECL11]. Les bibliothèques utilisées sont publiques : Java RE 6 [JAV11], JfreeChart [JFR11] et Jcommon [JCO11].

Le code a été programmé selon une orientation « objet », de façon à être simple à transposer à d'autres types de batteries. Il est envisageable, à l'avenir, de relier ce modèle à un module de gestion thermique pour obtenir une meilleure prévision du vieillissement.

Le modèle utilise, pour modéliser le vieillissement, les fonctions détaillées dans la partie précédente. Les contributions fatigues et temporelles sont calculées à chaque pas de temps (chaque événement), puis cumulées.

1.2 Fonctionnement du modèle

Le modèle est composé de 15 classes, correspondants à des objets différents (l'objet Cellule, Sollicitation, Pondération...). Le logiciel ainsi créé fait interagir plusieurs objets qui serviront, in fine, à calculer et présenter l'évolution de la capacité au cours du temps pour une sollicitation donnée. Le principe général de fonctionnement est présenté ci-dessous :

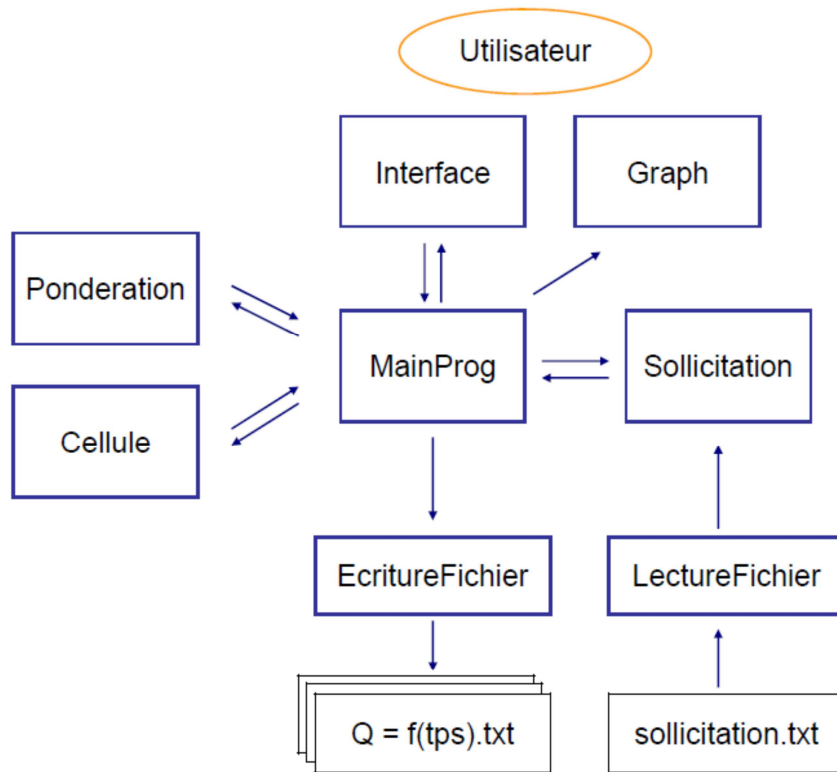


Figure 106 : Schéma général du fonctionnement du modèle informatique de prévision du vieillissement.

Les différentes étapes de calcul au sein du modèle, une fois le calcul lancé, sont :

- La lecture de la sollicitation du fichier texte et sa transformation en objet « sollicitation ». Une sollicitation comporte alors 5 vecteurs de même longueur. Ils correspondent au profil de temps, de courant, de température, de charge échangée entre deux points et du CT (charge échangée cumulée depuis le début de la sollicitation).
- La sollicitation peut être ensuite « découpée » en événements. La division transforme alors la sollicitation première (lue par le fichier). Les différents vecteurs de la sollicitation sont recalculés. Dans le cas où le pas de temps est inférieur à celui de la sollicitation les points sont interpolés. Dans le cas où le pas de temps est supérieur à la définition des points, les données sont moyennées sur le pas de temps.
- En fonction de l'objet « cellule » sélectionné, la batterie modélisée (par exemple la Panasonic 18650) par le programme principal sera changée. Les pondérations correspondantes ainsi que la capacité initiale seront utilisées.
- Le programme calcule alors, pas à pas, les pertes de capacité dues à la contribution fatigue et à la contribution temporelle. Les deux contributions sont calculées séparément à chaque étape. On obtient alors la capacité globale de cellule à chaque instant dans un vecteur.
- Les données de ce vecteur résultat (capacité en fonction du temps ou du CT) sont inscrites dans un fichier texte.
- Les données peuvent également être simplifiées afin de ne retenir qu'une partie des points pour alléger l'information. Il est ainsi possible de tracer des graphiques et d'obtenir des fichiers résultats plus faciles à manipuler par le modélisateur.

2. ILLUSTRATION DU LOGICIEL

L'interface principale présente toutes les fonctions disponibles à l'utilisateur :

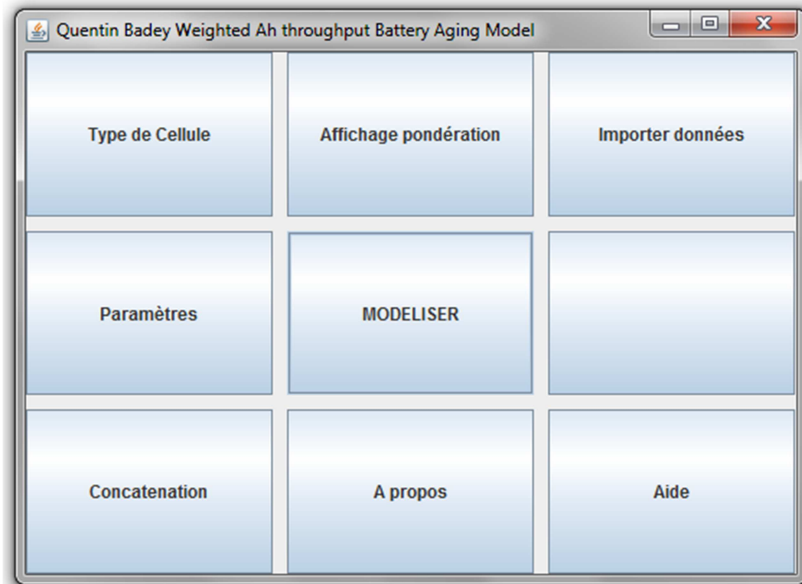


Figure 107 : Interface principale du modèle de vieillissement.

Avant d'utiliser le modèle, il convient d'élaborer le fichier texte contenant la sollicitation. Il peut s'agir de points obtenus lors de roulage véhicule par exemple. Il peut également s'agir d'une sollicitation simple que l'on répète un grand nombre de fois. Dans tous les cas, on peut être amené à construire une telle sollicitation par la concaténation de plusieurs sollicitations simples. C'est pourquoi un outil, intégré à l'interface utilisateur, a été créé. Il permet de créer des fichiers textes à partir de plusieurs fichiers sollicitation que l'on va répéter plusieurs fois.

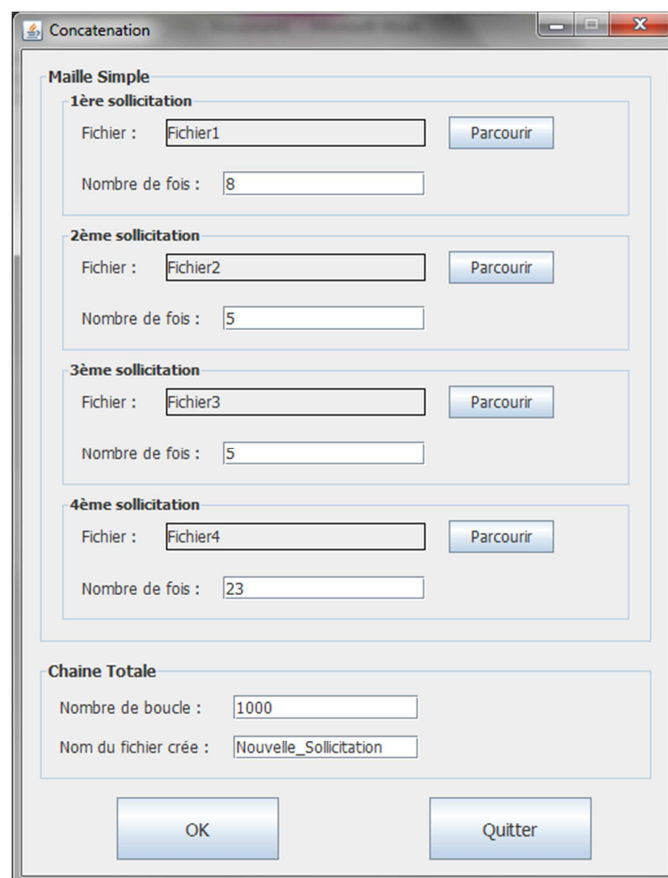


Figure 108 : Interface de concaténation de fichier pour élaborer un fichier sollicitation.

L'onglet « Type de cellule » présente la batterie sélectionnée et ses propriétés. « Affichage pondération » permet de présenter sur des graphiques les fonctions utilisées pour le calcul du vieillissement. L'onglet « Paramètres » sert à choisir l'état de charge initiale, le pas de temps utilisé pour diviser la sollicitation et effectuer les calculs, ainsi que le type de batterie modélisée (18650, BATT22...).

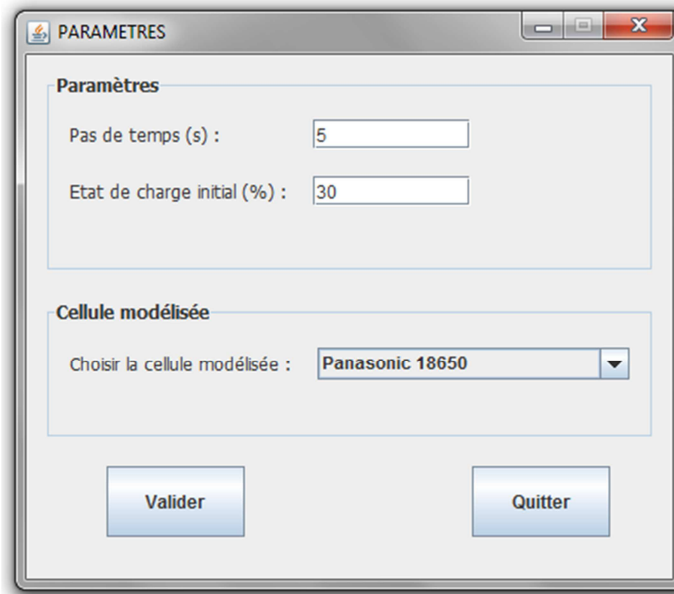


Figure 109 : Onglet « Paramètres » de l'interface.

« Importer données » permet alors de choisir, dans l'arborescence des fichiers, la sollicitation que l'on désire. Le bouton « MODELISER » lance ensuite le calcul, qui dure de quelques secondes à plusieurs minutes selon la complexité de la sollicitation. En fin de calcul, un message nous informe des fichiers .txt créés et affiche les résultats ainsi que la sollicitation.

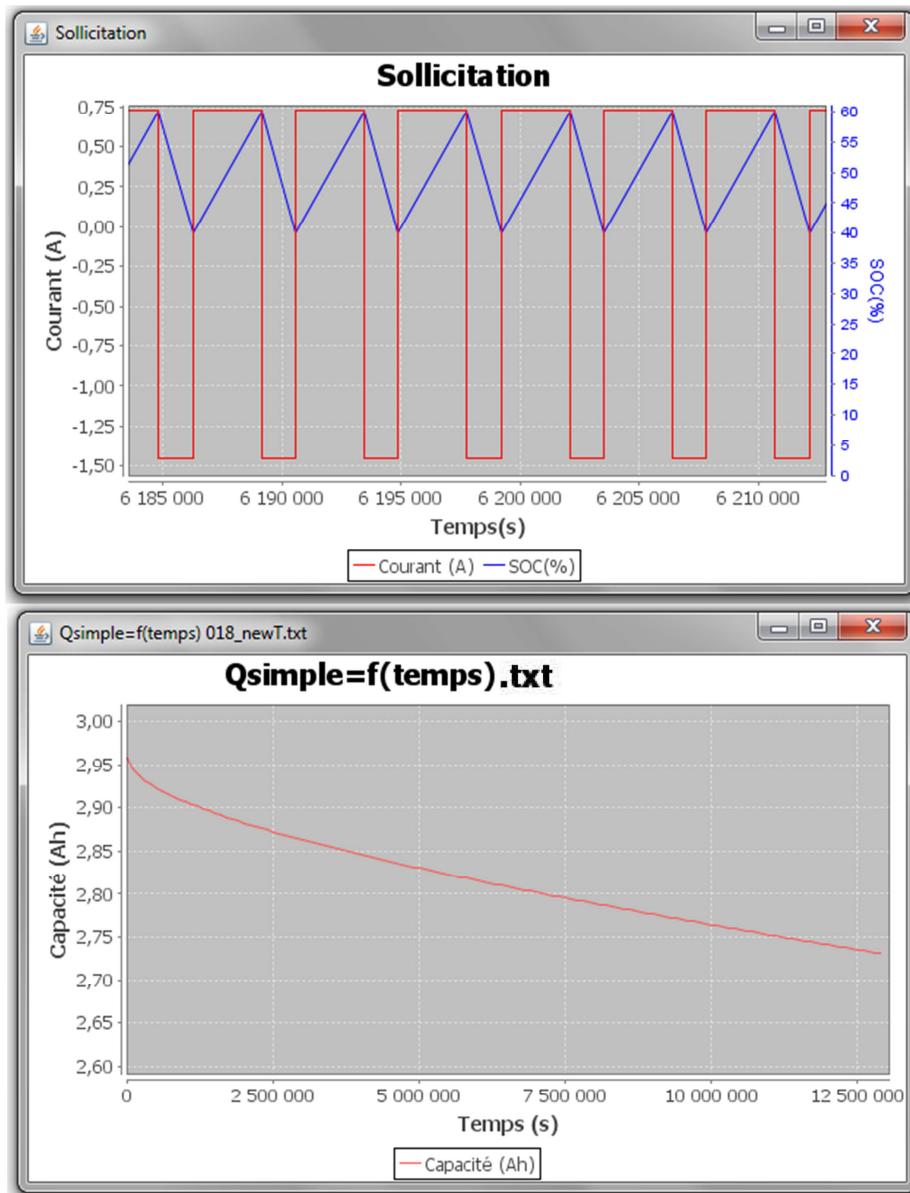


Figure 110 : Graphiques résultats obtenus après la modélisation. La sollicitation (profil de courant et de SOC) et la modélisation de la capacité en fonction du temps.

Pour une information rapide, la lecture peut se faire directement via le graphique affiché. Dans le cas contraire (utilisation précise des valeurs, comparaison dans un tableur...), on peut utiliser les données obtenues dans le fichier txt.

C. DISCUSSION SUR LES RÉSULTATS DE MODÉLISATION

1. COMPARAISON DU MODÈLE AVEC LES ESSAIS

1.1 La capacité initiale

Pour modéliser le vieillissement, notre modèle utilise en plus de la sollicitation trois sources d'informations : les pondérations de la contribution temporelle, les pondérations de la contribution fatigue ainsi que la capacité initiale de la batterie. Les contributions sont intrinsèques au type de batterie, mais sont définies en pourcentage de

la capacité initiale Q^0 . Cette capacité initiale est assez constante mais il y a cependant quelques variations initiales dues à des différences dans la fabrication.

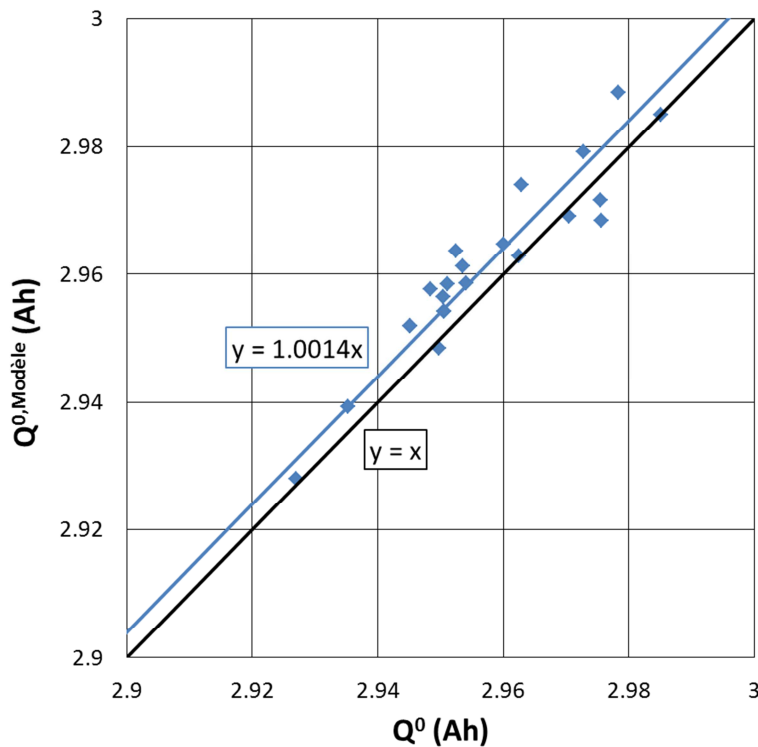


Figure 111 : Comparaison entre la capacité mesurée au premier check-up et le Q^0 extrapolé des données et utilisé dans le modèle.

La figure ci-dessus compare la capacité utilisée lors du traitement des données (cf. § I.B.1 Extraction des variables p. 111), qui est utilisée dans le modèle, à la capacité mesurée lors du premier check-up. On remarque que les capacités sont principalement concentrées autour de 2,95Ah, la capacité moyenne. Les valeurs considérées dans le modèle sont un peu supérieures aux capacités mesurées à t_0 . La différence est cependant d'environ 0,14% ce qui est minime.

On peut donc conclure deux choses : la première est que **la capacité initiale utilisée dans le modèle correspond bien à une réalité physique**. Ensuite, dans le cas d'une prévision précise d'une cellule particulière, **il est possible d'effectuer un premier check-up sur l'élément et d'utiliser la valeur de la capacité mesurée dans le modèle**.

1.2 Évolution au cours du vieillissement

Les résultats obtenus par le modèle de vieillissement sont quasiment identiques aux essais effectués :

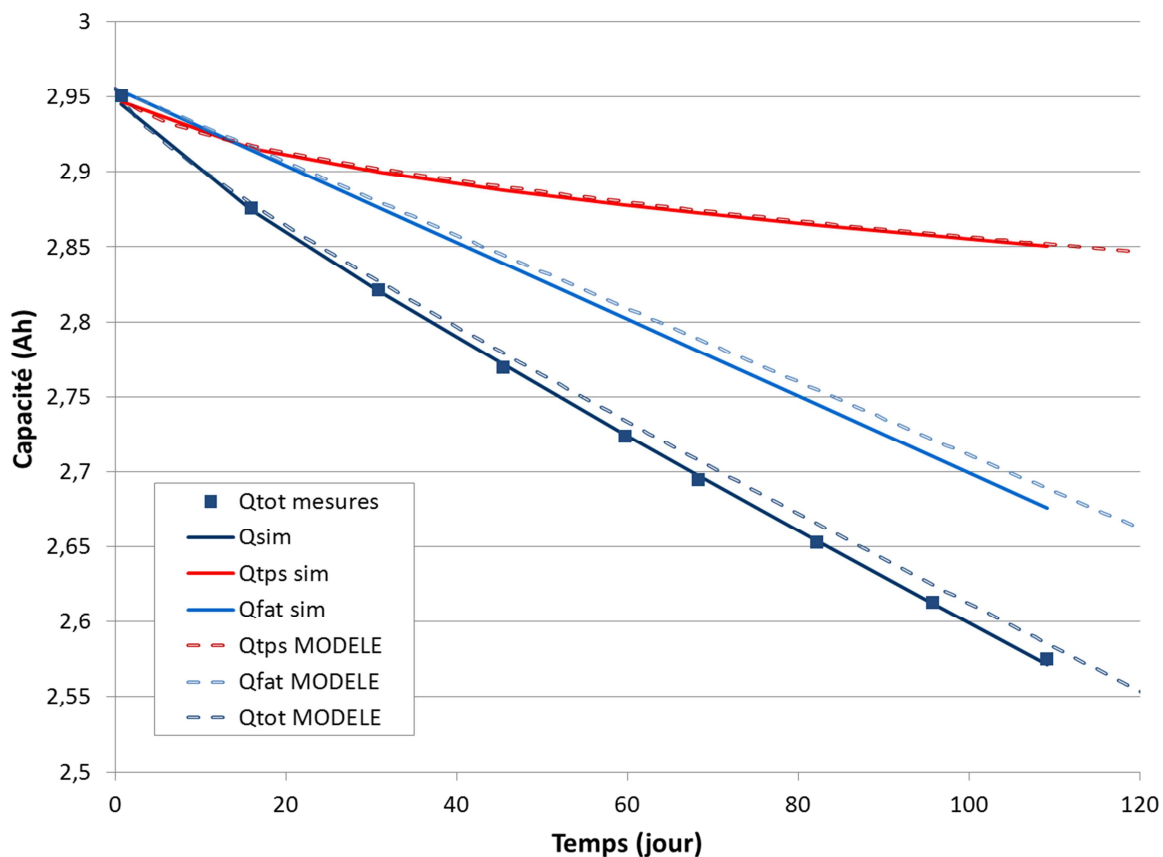


Figure 112 : Comparaison d'un essai de vieillissement et du résultat du modèle informatique (C/4, D/2, 100% DOD, 40°C).

Les contributions fatigues et temporelles modélisées correspondent à celles qui ont été obtenues par le traitement des données. La somme de ces contributions correspond donc parfaitement avec l'essai réalisé, pour peu que la capacité initiale soit correctement implémentée.

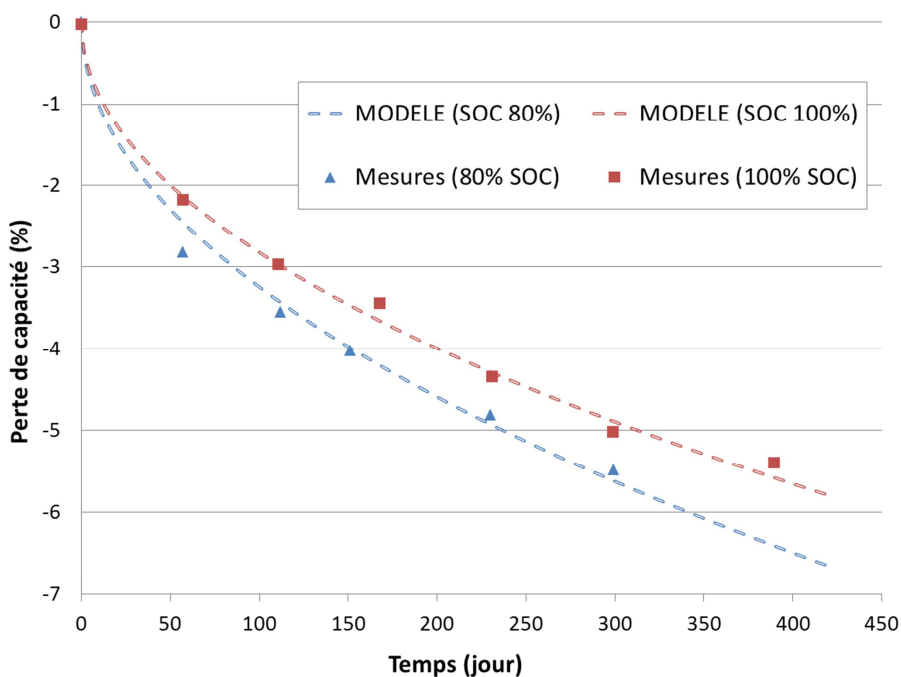


Figure 113 : Comparaison de deux essais de vieillissement calendaire (40°C) et des résultats du modèle informatique.

Les essais en calendrier sont également bien modélisés, les résultats correspondent aux valeurs considérées pour les contributions temporelles. Afin de mieux quantifier la qualité de la modélisation, il est possible de définir deux types de mesure d'erreur : l'erreur absolue et l'erreur relative sur la prévision de la capacité.

$$\varepsilon_r^{Q,Abs} = \frac{(Q_f^{model} - Q_f^{mesure}) \times 100}{Q_f^{mesure}} \quad \text{Eq. 46}$$

$$\varepsilon_r^{Q,Relative} = \frac{(\Delta Q_f^{model} - \Delta Q_f^{mesure}) \times 100}{\Delta Q_f^{mesure}} \quad \text{Eq. 47}$$

L'erreur relative montre les moins bons résultats, car elle porte sur la perte de capacité et non pas la capacité. Cependant si l'on considère les essais de vieillissement, dans leur ensemble, les erreurs sont très faibles : en moyenne inférieures à 0,5% pour l'erreur absolue et inférieure à 5% pour l'erreur relative. Ces résultats montrent à la fois que **la mise en équation du modèle est correcte** et que **l'approche fatigue donne de bons résultats**.

N° Essai	Sollicitation	Err. Absolue (%)	Err. Relative (%)	ΔQ(%) à la mesure
067	C/4, D/2, 0-100% SOC, 10°C	0,02	0,0	-64,1
044	C/4, D/2, 0-100% SOC, 20°C	0,76	-6,8	-10,0
101	C/4, D/2, 0-100% SOC, 50°C	-0,07	1,3	-5,3
019	C/4, D/4, 0-100% SOC, 40°C	0,62	-4,7	-11,2
043	C/4, D/2, 0-100% SOC, 40°C	0,59	-3,7	-13,2
003	C/4, 1D, 0-100% SOC, 40°C	-0,07	0,4	-15,0
017	C/4, 2D, 0-100% SOC, 40°C	0,54	-5,0	-9,7
046	C/4, D/2, 0-10% SOC, 40°C	0,20	-3,9	-4,8
040	C/4, D/2, 15-25% SOC, 40°C	-0,09	1,2	-7,1
018	C/4, D/2, 40-60% SOC, 40°C	0,31	-4,1	-7,0
045	C/4, D/2, 75-85% SOC, 40°C	0,33	-5,1	-6,1
005	C/4, D/2, 75-90% SOC, 40°C	-1,14	10,8	-10,5
066	C/4, D/2, 90-100% SOC, 40°C	-0,10	2,0	-4,6
023	C/4, 1D, 40-60% SOC, 40°C	-0,37	4,8	-9,0
013	80% SOC, 40°C	0,00	0,0	-6,4
016	100% SOC, 40°C	-0,10	1,7	-5,5
055	20% SOC, 50°C	-0,01	0,8	-1,7
050	50% SOC, 50°C	-0,01	0,1	-6,6
051	80% SOC, 50°C	-0,01	0,1	-5,4
053	100% SOC, 50°C	0,02	-0,3	-4,7

Tableau 12 : Présentation de erreurs relative et absolue des résultats du modèle de vieillissement (par rapport aux essais).

Ces résultats démontrent que le modèle peut gérer beaucoup de sollicitations complexes et différentes, de façon correcte. Le jugement de la qualité du modèle ne peut cependant pas se faire sur un essai utilisé pour mettre en place le modèle.

2. ESSAIS DE CONFIRMATION

2.1 Principe

Cinq essais de vieillissement sont lancés afin de confirmer, ou d'infirmer, la qualité de prévision du modèle. Les essais comportent des sollicitations plus ou moins complexes et plus ou moins proches d'une utilisation réelle. L'objectif étant d'estimer les limites du modèle et de l'approche et, le cas échéant, de modifier certaines parties.

Les cinq essais de confirmation sont, de la sollicitation la moins complexe à la plus complexe, détaillés ci-dessous :

N°	Description du profil élémentaire	Aperçu (SOC = f(t))
1	Succession de cyclages connus	
	- 30 cycles (C/4, D, 100% DOD)	
	- 60 cycles (C/4, D/2, 25-75% SOC)	
	- 30 cycles (C/4, D/4, 100% DOD)	
	- 60 cycles (C/4, D/2, 40-60% SOC)	
2	Succession de petits cycles non équilibrés pour parcourir une grande plage de SOC (40% à 60%)	
	Charge C/4 et Décharge à D/2	
	- 8 cycles non équilibrés en charge (+2,5% / cycle)	
	(+5% en charge, puis -2,5% en décharge)	
	- 8 cycles non équilibrés en décharge (-2,5% / cycle)	
(+2,5% en charge, puis -5% en décharge)		
3	Succession de petits cycles non équilibrés pour parcourir une grande plage de SOC (25% à 75%)	
	Charge C/4 et Décharge à 1D	
	- 50 cycles non équilibrés en charge (+1% / cycle)	
	(+2% en charge, puis -1% en décharge)	
	- 50 cycles non équilibrés en décharge (-1% / cycle)	
(+1% en charge, puis -2% en décharge)		
4	Cyclage "forme PHEV"	
	- Décharge D/2 de 85% à 25% SOC	
	- Charge sustaining, cycles équilibrés	
	(15 cycles, +2% à C/4 et -2% à 1D)	
	- Recharge lente C/4 de 25% à 85% SOC	
- 1h de pause/ calendaire		
5	Cyclage "forme EV"	
	- Sollicitation complexe tirée d'essais réels (EV)	
	- Recharge lente C/4 de 20% à 80% SOC	
	- 1h de pause/ calendaire	

Tableau 13 : Description des sollicitations des cinq différents essais de confirmation du modèle.

Des check-up, identiques à ceux utilisés lors des précédents essais de vieillissement, sont utilisés pour mesurer la capacité, à intervalles réguliers. Tous ces essais, ainsi que les check-up, sont effectués à 40°C.

2.2 Résultats

L’essai de confirmation N°4 n’a pas pu être effectué en raison de problèmes techniques sur les bancs. Pour les autres essais un temps d’arrêt non prévu, d’environ 26 jours, a été constaté au début des essais. Ce temps de vieillissement calendaire a été pris en compte lors de la modélisation de chacun des essais. Les résultats des essais, ainsi que la prévision du modèle de vieillissement, sont présentés sur la Figure 114.

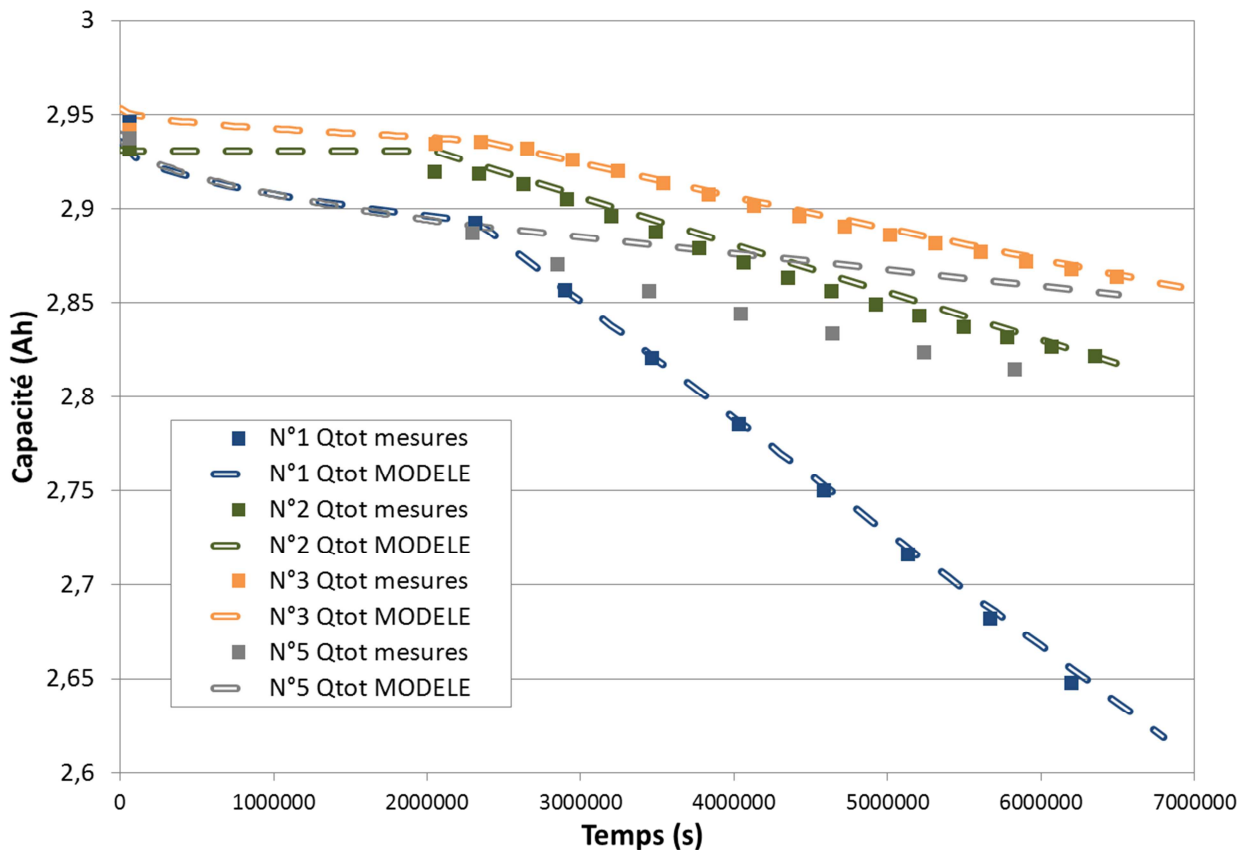


Figure 114 : Comparaison des mesures de capacité lors des essais de confirmation et des résultats du modèle de vieillissement.

On observe que, pour les trois premiers essais de confirmation, **l’estimation du vieillissement effectuée par le modèle est proche des mesures réalisées**. L’erreur relative est inférieure à 2% sur ces essais, malgré les problèmes rencontrés lors des tests. Sur l’essai de confirmation N°5, la prédiction est correcte sur la période de calendrier (les 30 premiers jours). Ensuite, quand le cyclage du « type EV » reprend, les mesures de capacité et le modèle divergent. Dans ce cas, le modèle sous-estime de façon importante le vieillissement provoqué par ce profil.

Étant donné la grande différence entre les premiers essais et ce dernier, il semble que ce soit la complexité de la sollicitation qui soit le problème. Il est possible d’identifier trois sources d’erreur :

- Un problème de la sollicitation lors de l’essai. Il est possible que le programme diverge ou que la sollicitation appliquée ne soit pas celle demandée. Cependant, après vérification, il semble que le profil complexe ait bien été appliqué. Nous n’avons pas non plus observé de divergence dans la plage de SOC utilisée.

- Un problème de température. Nous avons vu que la température joue un rôle très important sur la vitesse de vieillissement et que l'échauffement, lors de sollicitations, peut être très important. Pour la modélisation, les températures utilisées sont 46°C (pour la décharge), 42°C (pour la charge) et 40°C (pour le calendrier et les pauses). Nous ne disposons pas de mesures de température pendant ces essais de confirmation, mais l'écart constaté (entre les mesures de capacité et le modèle) est bien trop important pour être expliqué uniquement par une mauvaise estimation de température ;
- Le traitement des événements peut être une source d'erreur. Le découpage en pas de temps réguliers est utilisé ici comme méthode de comptage d'événement. Cette méthode semble convenir pour les trois premiers essais de confirmation, qui ont des sollicitations peu complexes. Il est envisageable de penser que, sur l'essai N°5, les événements statistiques traités ne sont pas totalement représentatifs du vieillissement subi par la batterie 18650.

Ce problème de l'échantillonnage est un problème récurrent pour la modélisation du vieillissement batterie : comment relier les essais en laboratoire aux sollicitations complexes des véhicules ? La proposition faite ici semble apporter d'excellents résultats quand il s'agit d'une sollicitation monotone ou moyennement complexe. Il est possible que des paramètres, liés aux sollicitations complexes, soient ignorés dans notre modèle. Peut-être qu'une autre méthode de comptage (comme le comptage Rainflow) donnerait de meilleurs résultats. Dans tous les cas, cet unique résultat devra être confirmé sur d'autres sollicitations, afin de certifier que le modèle diverge pour tous les cas de sollicitations très complexes. Notre modèle fatigue de vieillissement reste, malgré tout, capable de modéliser toute une variété de sollicitations (cyclage simple, calendrier, sollicitations moyennement complexes) avec une bonne précision.

VI. CONCLUSIONS

Ce chapitre expose les résultats de nombreux essais de vieillissement effectués sur les Panasonic 18650. Ces essais mettent en lumière des comportements très différents au niveau des contributions temporelles et fatigues, en fonction des paramètres de sollicitation. Ainsi, le vieillissement au sein de notre batterie est dual. Tout d'abord, une contribution fatigue linéaire en fonction de la charge échangée. Elle influe sur la baisse de capacité et d'énergie et l'augmentation de la résistance. Non présente lors des vieillissements calendaires, cette contribution devient très importante pour des températures, courants et états de charge élevés. Ainsi, dans le cas de la résistance, la température semble tout particulièrement impactante. La seconde composante, temporelle, évolue en fonction de la racine carrée du temps. Elle est présente en calendrier comme en cyclage, et amoindrit la capacité et l'énergie de la batterie. Cette contribution temporelle est augmentée par la température et le courant mais diminuée par les SOC extrêmes.

Ces résultats ont permis de mettre en place les équations qui déterminent les liens entre paramètres de sollicitation et facteurs de pondérations. Une fois ces fonctions en place, nous avons programmé un logiciel en JAVA pour modéliser tous types de sollicitation. La programmation utilise plusieurs interfaces et « objets » informatiques. Ils nous permettent d'obtenir un résultat de modélisation fiable, en fonction de la sollicitation demandée. Les essais de confirmation montrent des résultats conformes au modèle et valident ainsi notre approche et notre mise en équation mathématique. Seul un essai très complexe, « type EV », a su mettre en échec notre modèle. Cependant, des améliorations de la méthode de comptage, par exemple, peuvent être envisagées afin d'augmenter encore la précision de la modélisation. En attendant, ce modèle peut être utilisé pour une prévision de durée de vie, ou alors la recherche d'une optimisation de la stratégie de contrôle batterie.

L'objectif de ce modèle est, cependant, de devenir une base pour des modélisations de futurs packs ou batteries lithium ion. En particulier, pour modéliser le vieillissement de batteries pour véhicules électrifiés. Dans ce but, et dans la suite de ces travaux, nous allons effectuer un travail de généralisation, c'est-à-dire, le passage de ce modèle de vieillissement à un autre élément, la batterie ENT BATT22.

Le calcul de nouvelles pondérations, en fonction des paramètres, est cependant assez complexe. L'objectif est d'effectuer un minimum d'essai de vieillissement, mais nous n'avons pour l'instant aucune idée de l'impact du facteur taille, format ou grammage. Plus important encore, les phénomènes en jeu dans le vieillissement sont inconnus. Sans compréhension des principaux processus de dégradation, il est impossible de s'assurer que notre modélisation effectuée sur la 18650 soit transposable à une autre cellule, ou une autre chimie. C'est pourquoi une étude sur les phénomènes d'altération des dégradations doit être menée. Des analyses physico-chimiques, et électrochimiques, mettront en lumière les évolutions au sein de la batterie. Nous serons alors en mesure de dire si la généralisation est possible et dans quels cas.

CHAPITRE 5 : ÉTUDE DES MÉCANISMES DE VIEILLISSEMENT

ÉTUDE DES MÉCANISMES DE VIEILLISSEMENT DES BATTERIES 18650 PAR DIVERS MOYENS D'ANALYSE. LES RÉSULTATS MONTRENT D'IMPORTANTES CHANGEMENTS PHYSIQUES ET CHIMIQUES, EN PARTICULIER DES MATÉRIAUX ACTIFS.

I. INTRODUCTION

A. INTÉRÊT DE L'APPROCHE

L'objectif de cette thèse est d'obtenir un moyen de prévision du vieillissement des batteries lithium ion. Avec un modèle qui se veut généraliste autant que possible. Pour cela, nous avons choisi une approche globale du vieillissement, une approche fatigue. Nous avons vu (cf. Chapitre 4) que c'est une méthode de modélisation viable. Néanmoins, l'étude est restée, jusque-là, centrée sur une vision « électrique » du vieillissement, c'est-à-dire sans avoir eu besoin de s'intéresser aux phénomènes sous-jacents.

Ce chapitre a pour objectif de tenter d'élucider les phénomènes principaux de vieillissement sur les éléments Panasonic 18650. Cet objectif a deux raisons principales : la première est d'apprendre et de comprendre scientifiquement les mécanismes de dégradation en jeu. La seconde raison est de faciliter la généralisation du modèle. En effet, comprendre quels ont été les phénomènes principaux nous permet de minimiser les prochains essais de vieillissement. De plus, cette généralisation à toutes les batteries lithium-ion semble impossible, tant elles sont différentes. La connaissance de ces phénomènes permettra de restreindre, à quelques technologies ou formats viables, la transposition de notre modèle de vieillissement.

Dans le cadre de notre modélisation, nous avons également constaté quelques évolutions qui ne sont pas expliquées jusqu'ici. On a par exemple établi que le vieillissement en cyclage est fonction de deux contributions (fatigue et temporelle). Comment expliquer que l'on ait deux contributions sommables ? Comment expliquer que l'on ne retrouve pas de contribution fatigue lors des essais calendaires ? Nous avons, de plus, remarqué des évolutions des résistances et de la capacité très différentes. La résistance ne semble évoluer que linéairement à la charge échangée, quel que soit le mode de vieillissement. Il est donc, à ce stade, intéressant d'étudier et d'essayer de comprendre les mécanismes de dégradation à l'œuvre.

B. RAPPEL DES MÉCANISMES PRINCIPAUX DE VIEILLISSEMENT

Le Chapitre 2 a exposé brièvement les mécanismes connus de vieillissement des batteries lithium ion (que l'on retrouve dans la bibliographie). En résumé, et d'après l'état de l'art, le phénomène de SEI à la surface de l'électrode négative semble le plus important. Des modifications de surface et de structure sont également reportées à l'électrode positive. Ces modifications dépendent toutefois de la nature des matériaux actifs et des sollicitations.

Dans le cadre particulier de notre approche, nous nous intéressons aux diverses sources de vieillissement [DUB11, SAN08]. Mais ces sources ne peuvent pas se cumuler de façon simple, en particulier pour la capacité (ou l'énergie). Ramadass [RAM02a, RAM02b], explique ce problème. Pour lui, les pertes de capacités sont de trois types et peuvent se cumuler selon cette équation :

$$\Delta Q^{tot} = \Delta Q_1 + \Delta Q_2 + \Delta Q_3 \quad \text{Eq. 48}$$

ΔQ_1 représente les pertes de matériau actif, ΔQ_2 les pertes d'ion lithium et ΔQ_3 correspond aux pertes ohmiques. En effet, pour ces dernières, les augmentations de résistances vont influencer la capacité délivrée. Dans notre cas, la capacité est mesurée en décharge après une charge CCCV. Cette charge empêche un phénomène de sous-

charge [DUB07b], qui est une source non négligeable de perte de capacité. Lors de la décharge, en considérant une augmentation de résistance d'environ 50% (le maximum constaté) et un courant de 1,45A, la surtension passe alors de 60mV ($=1,45A \times 40m\Omega$) à 90mV ($=1,45A \times 60m\Omega$) environ. Si l'on considère la chute ohmique de la courbe OCV à bas SOC qui est d'environ 400mV à 500mV (entre 2,5V et 3V, cf. Chapitre 3 Figure 47, p. 72), on peut alors négliger la perte de capacité par sous-décharge. Notre protocole de mesure nous permet, en conclusion, d'éliminer la perte de capacité correspondant aux pertes ohmiques (ΔQ_3).

C. OUVERTURE POST-MORTEM DE BATTERIE LITHIUM-ION

Pour comprendre les mécanismes en œuvre, lors du vieillissement, nous avons besoin d'accéder aux différents composants des batteries 18650. Dans ce but, nous avons réalisé des analyses post-mortem sur ces éléments. Nous avons donc « ouvert » chacune des cellules 18650 après vieillissement. Dans l'idéal, cette ouverture interviendrait à un même moment de la vie de la batterie, afin de mieux les comparer les unes aux autres. Malheureusement, cela n'a pas été possible. Pour des raisons pratiques (manque de temps, manque de voies de test...) et parce que les vitesses de vieillissement sont très différentes entre chaque essai, les ouvertures de cellule ont été effectuées à des degrés de vieillissement différents.

Les principales étapes du protocole d'ouverture des cellules sont :

- La décharge totale de la batterie à 2,5V (le matériau actif de l'électrode positive est complètement lithié)
- L'ouverture se déroule en boîte à gants sous argon. Les électrodes sont lavées et séparées.
- Les électrodes sont pastillées hors de la boîte à gants afin de les monter en piles boutons. Le reste des électrodes servira, par la suite, aux autres analyses (DRX...).

Le protocole d'ouverture de 18650 est détaillé en Annexe (cf. § I.A Protocole d'ouverture de 18650, p. 215). Ces ouvertures de batteries ont été effectuées au CEA Grenoble.

D. CARACTÉRISTIQUES DE LA PANASONIC 18650

Nous sommes en mesure d'établir une carte d'identité détaillée de la 18650. Tout d'abord, la cellule est classiquement bobiné avec quatre couches superposées : électrode positive/ séparateur/ électrode négative/ séparateur.

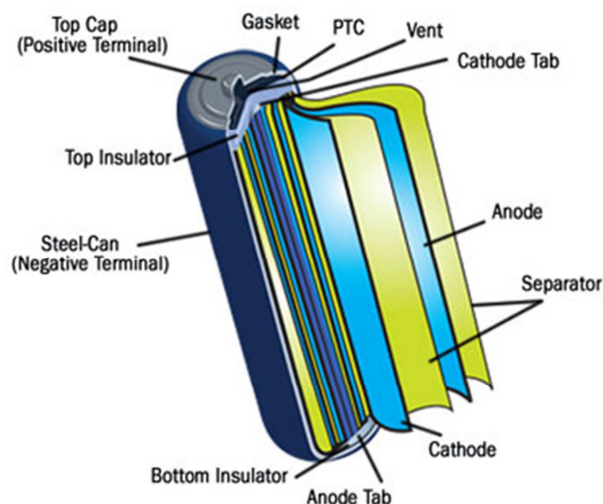


Figure 115 : Schéma général de l'intérieur d'une batterie au format 18650.

Les électrodes sont doubles couches, bobinées autour d'un mandrin métallique central (environ 1mm de diamètre). L'électrode positive est reliée, via une patte soudée au milieu de l'électrode, au capot supérieur. L'électrode négative est reliée par une extrémité de son collecteur au boîtier en aluminium. L'électrolyte est en quantité très faible (haute densité d'énergie oblige) et est difficilement observable. Le séparateur est blanc du côté électrode négative et jaune du côté électrode positive. Les collecteurs de courants sont classiquement en aluminium à l'électrode positive et en cuivre à l'électrode négative.

	Électrode positive	Électrode négative
Épaisseur totale (2 faces, μm)	132	164
Épaisseur de matière/ face (μm)	57	77
Masse surfacique (mg/cm^2)	24,81	20,19
Largeur électrode (cm)	5,7	
Longueur électrode (cm)	65,7	
Surface électrode (cm^2)	374,5	
Capacité théorique (mAh/cm^2)	3,87	
Porosité (% vide)	21,2	

Tableau 14 : Caractéristiques mesurées sur les électrodes après ouverture de l'élément Panasonic 18650

La capacité théorique obtenue sur l'électrode positive nous indique que la cellule a un fort grammage, correspondant à une batterie à forte densité d'énergie.

II. MODIFICATIONS DU SÉPARATEUR DE COURANT

A. CARACTÉRISATION DU COMPOSANT

Quelques séparateurs de courant, non lavés, ont été étudiés, après ouverture des batteries 18650. On observe que les deux faces ne sont pas identiques, avec une face blanche et une face jaune.



Figure 116 : Photo du séparateur de courant d'une 18650, côté blanc (à gauche) et côté jaune (à droite).

La face blanche, du côté de l'électrode négative, est faite de Polyéthylène (PE). Sa nature chimique a été mise en évidence par spectroscopie FTIR-ATR (*Fourier Transform Infrared - Attenuated Total Reflectance Spectroscopy*, Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier - Réflexion Totale Atténuée, cf. Annexe § II.E FTIR - ATR p. 221).

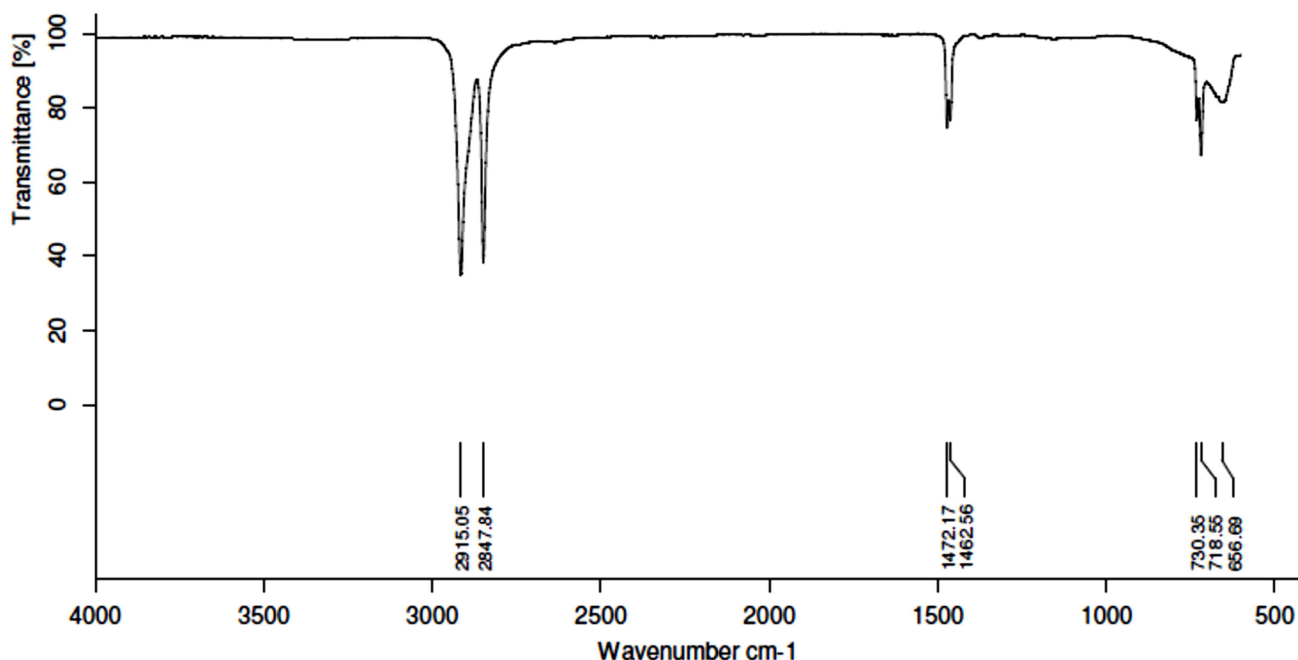


Figure 117 : Spectre FTIR-ATR de la face blanche du séparateur de courant de 18650.

La face jaune du séparateur (en contact avec l'électrode positive) est due à un dépôt, d'un seul côté, à la surface du séparateur en PE (cf. Figure 116). Ce dépôt est un revêtement solide organique (de couleur jaune). Nous envisageons deux hypothèses pour expliquer la présence de ce revêtement : la première serait qu'il empêche une

trop grande inclusion du séparateur dans l'électrode positive au cours du temps. L'électrode serait alors moins contrainte entre l'adhésion au séparateur d'une part et l'adhésion au collecteur de courant d'autre part. Cela préserverait l'intégrité de l'électrode composite positive. La deuxième hypothèse est que ce revêtement jaune serait appliqué afin de faciliter la fabrication des batteries. En ayant une surface (du séparateur) moins adhésive à l'électrode positive, lors de l'enroulement du bobino, les contraintes exercées entre les différentes couches électrode/ séparateur seraient moindres.

Une caractérisation de ce composé « jaune » a été effectuée, à partir d'un séparateur d'une cellule neuve. Une partie du séparateur a été lavée au méthanol à reflux, durant une nuit, afin d'éliminer toutes traces d'électrolyte et de solvants organiques encore présents (le séparateur n'est jamais nettoyé lors de l'ouverture de cellule).

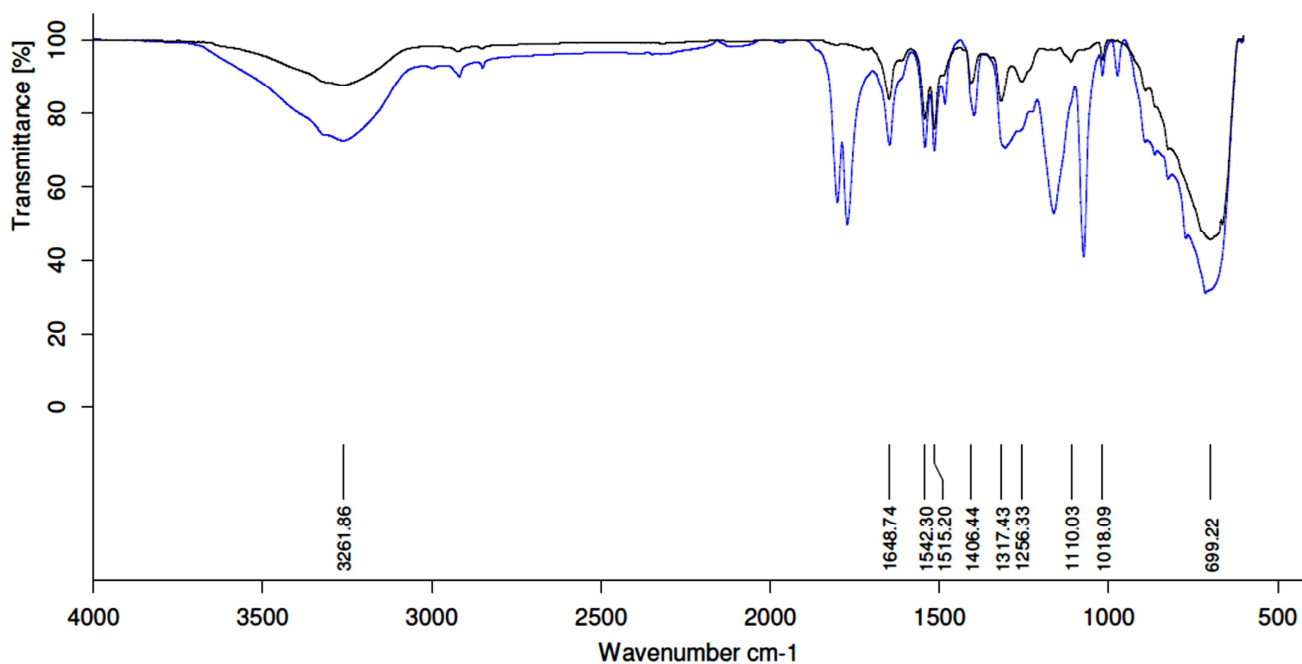


Figure 118 : Spectre FTIR-ATR de la face jaune d'un séparateur de batterie neuve, avant (en bleu) et après (en noir) lavage au méthanol.

La figure ci-dessus montre des différences importantes avant et après lavage, indiquant que les nombreux pics, entre 600cm^{-1} et 1800cm^{-1} , correspondent à la présence de produits organiques (carbonates de l'électrolyte en particulier) encore présents à la surface du séparateur. Le spectre, effectué sur la face jaune du séparateur lavé, montre que le « composé jaune » est bien un composé organique halogéné sans présence d'atome d'hydrogène (pas de bande vers 3000cm^{-1}). Par comparaison, nous pouvons également affirmer qu'il ne s'agit ni de PVDF ni de PTFE. Pour déterminer la nature de ce « composé jaune », le dépôt a été gratté dans le but de le dissoudre afin de le caractériser (par spectroscopie RMN ou par CPG/SM). Malheureusement, aucun solvant organique (y compris le DMSO) n'est capable de le dissoudre et rend donc impossible son identification par ces moyens. Nous ne connaissons toujours pas, actuellement, la nature de ce composé.

B. IMPACT DU VIEILLISSEMENT SUR LE SÉPARATEUR

Afin d'étudier l'impact du vieillissement sur le séparateur de courant, nous avons travaillé avec trois batteries 18650 différentes. L'étude porte donc sur un séparateur d'une batterie neuve (N°060), d'une batterie vieillie en calendaire (N°13), et d'une batterie vieillie en cyclage (N°043).

Les analyses par spectroscopie FTIR-ATR ne montrent aucune différence significative de chacune des faces des séparateurs, une fois lavées. Cela signifie que le polyéthylène ainsi que le « composé jaune » ne subissent aucune modification lors des vieillissements effectués. Ce résultat n'est pas étonnant, dans la mesure où ces composants n'ont aucun rôle dans les réactions électrochimiques et subissent peu de contraintes mécaniques.

La figure ci-dessous présente les résultats des spectres par FTIR-ATR des séparateurs, côté jaune et non lavés, des trois batteries étudiées :

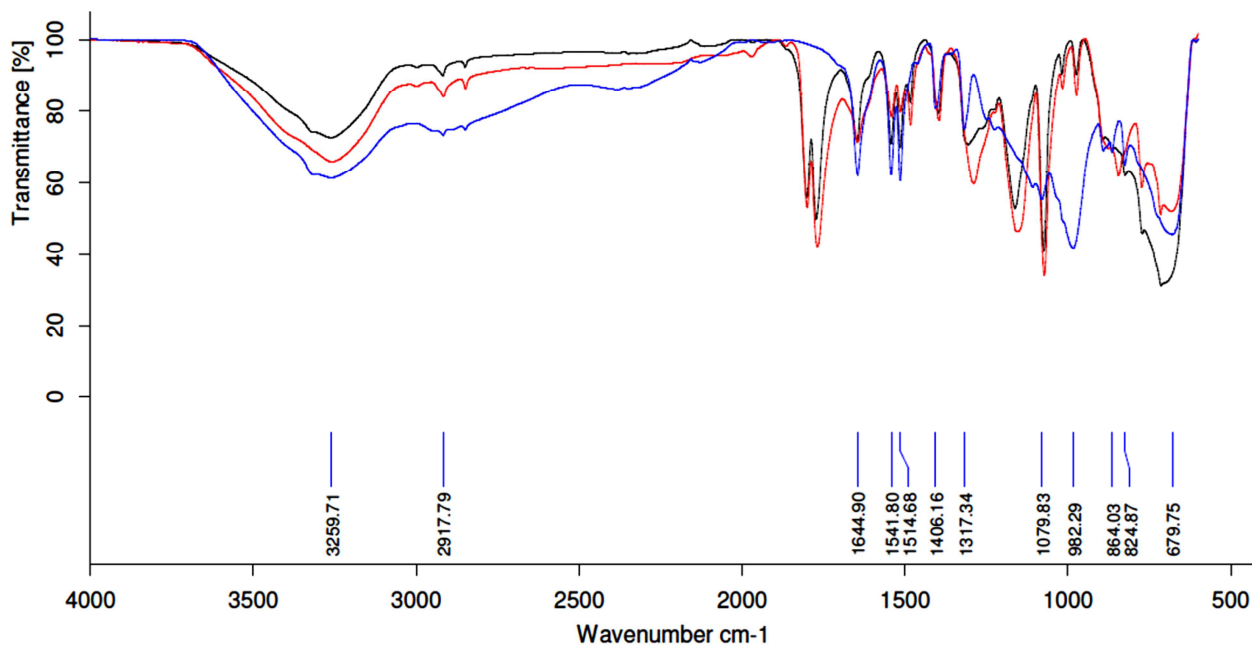


Figure 119 : Spectre FTIR-ATR de la face jaune du séparateur de trois batteries 18650 (en noir pour une batterie non vieillie, en bleu pour une batterie vieillie en cyclage et en rouge pour une batterie vieillie en calendrier)

Sur ces échantillons non lavés, on observe des pics significatifs. En particulier, on peut voir l'apparition d'un nouveau pic vers 982cm^{-1} . Comme nous l'avons vu, par l'étude de l'influence du lavage (cf. Figure 118), les pics observés ici correspondent à des espèces présentes à la surface du séparateur. **Ces espèces sont des reliquats des produits de décomposition chimique de l'électrolyte, déposés pendant le vieillissement de la batterie.** Ils témoignent donc de modifications, d'évolution des espèces chimiques au sein des batteries au cours des vieillissements.

En conclusion, nous pouvons dire que les matériaux du séparateur de la batterie ne subissent aucune modification chimique lors du vieillissement. En revanche, l'évolution des produits organiques présents, à la surface du séparateur, nous pousse à étudier plus en avant les modifications de chacune des électrodes.

III. ÉVOLUTIONS DE L'ÉLECTRODE POSITIVE

A. CHANGEMENTS MACROSCOPIQUES

1. OBSERVATIONS VISUELLES

Macroscopiquement, l'électrode positive est noire et lisse. De manière générale, la partie extérieure de l'électrode a un plus bel aspect que la partie intérieure qui est parfois abîmée lors du démontage. Même si cette différence est

plus marquée lors de forts vieillissements, il semblerait que ce soit des effets de formes et liés au démontage qui abiment ce côté d'électrode.

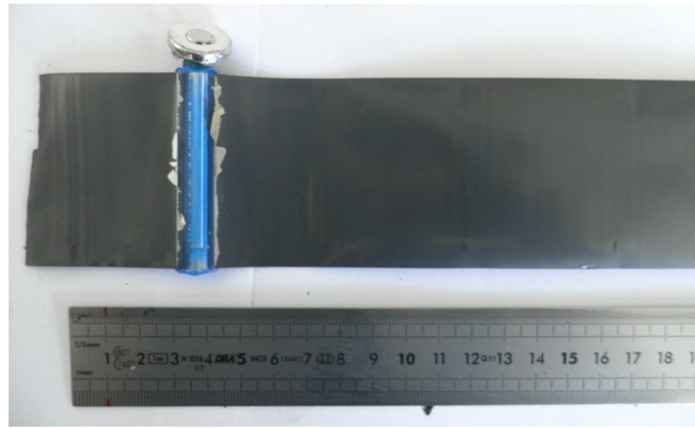


Figure 120 : Électrode positive de 18650 avec, à gauche, la patte qui la reliait au capot supérieur.

Une partie de la matière de l'électrode est parfois arrachée lors de la séparation avec les collecteurs de courant. En effet, il y a peu d'électrolyte dans la cellule, et lors du démontage le matériau sèche très vite et accroche d'autant plus au séparateur. La face intérieure est la plus affectée par cet arrachage de matière et peut expliquer une partie de l'endommagement constatée.

2. ARCHITECTURE DE L'ÉLECTRODE

Des études d'observation par microscopie électronique à balayage (ou MEB) ont permis de visualiser l'intérieur de l'électrode. On constate que cette électrode est formée des grains « macro », de forme ovoïde pour un diamètre d'environ 15 μ m. Ces agglomérats sont constitués de la matière active de l'électrode, c'est-à-dire du NCA. On voit également des traces des liants mécaniques et d'additifs électriques.

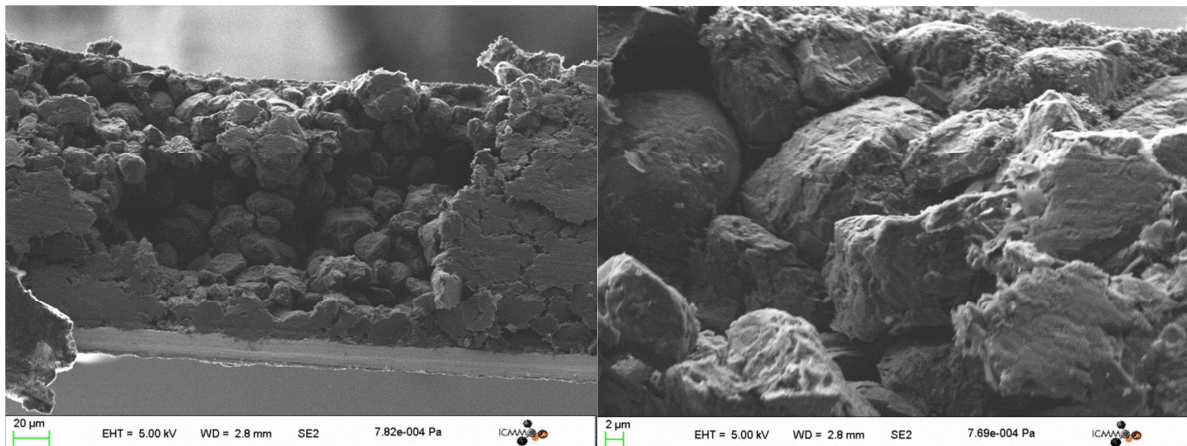


Figure 121 : Clichés MEB de l'intérieur de l'électrode positive. On voit les grains « macro ».

Chacun des grains de matière active est constitué d'un assemblage de particules « nano » de NCA. Ces particules ont une apparence plutôt parallélépipédique qu'ovoïde, pour une taille d'environ 200nm à 400nm.

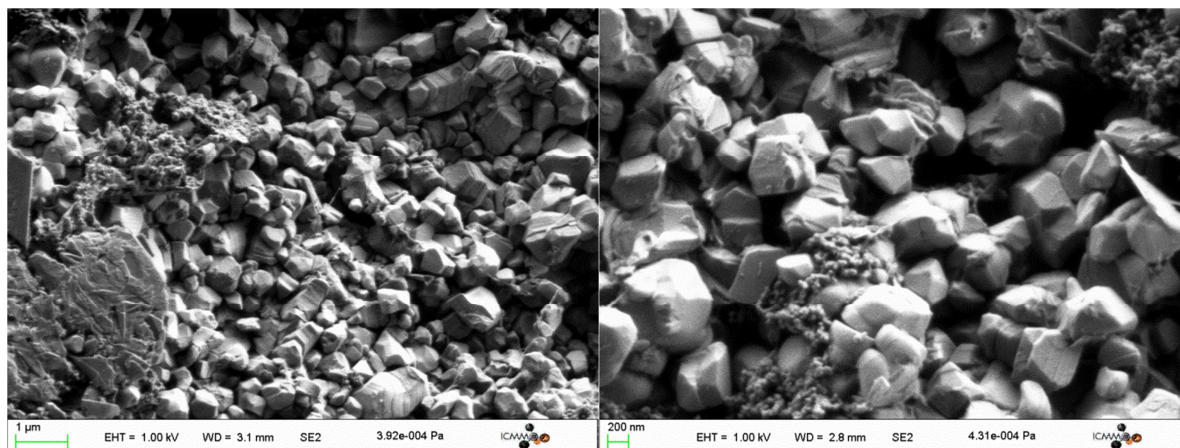


Figure 122 : Cliché MEB de l'intérieur d'un grain de NCA. On voit les particules « nano ».

L'étude de l'électrode positive par MEB n'a pas permis de mettre en évidence une quelconque influence du cyclage ou du vieillissement calendaire sur la morphologie de l'électrode. On ne constate pas de changement général de forme ou de taille de grains. Il y a, tout au plus, un dommage des grains « macro » à la surface de l'électrode (au contact du séparateur). Néanmoins, ce dommage n'est pas caractéristique et a probablement été causé lors de l'ouverture de la cellule. **La structure intime globale de l'électrode reste donc identique au fil du vieillissement.**

B. MODIFICATIONS STRUCTURELLES ET CHIMIQUES

1. MODIFICATIONS CHIMIQUES

La composition élémentaire de l'électrode, et en particulier le taux de lithiation du matériau actif (le NCA), a une influence très importante. En effet, pour l'analyse DRX, le taux de lithiation du NCA va influencer le diffractogramme obtenu. Les composés lamellaires ont un paramètre de maille c qui dépend fortement du taux de lithiation [GUI02]. Il est également important de savoir si la composition du matériau actif reste ou non la même.

Pour ce faire nous avons procédé (par le Service central d'analyse du CNRS) à l'analyse de la composition chimique élémentaire par ICP-AES (*Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*, Torche à plasma couplée à un spectromètre d'émission atomique, cf. Annexes § II.C ICP-AES, p. 220). Les mesures ont été effectuées sur quatre éléments : le lithium, le nickel, le cobalt et l'aluminium. Les résultats sont traités afin de remonter à la formule chimique du matériau, rapporté au nombre de Nickel (posé égal à 0,8). Le taux d'oxygène a été ajouté pour illustrer la formule générale mais n'a pas été mesuré. Les résultats sont reportés ci-dessous :

Numéro batterie et vieillissement	Formule de la composition de l'électrode positive
Batterie Neuve	$Li_{0.9}Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.04}O_2$
N°005, -10% de capacité en cyclage, principalement la contribution temporelle	$Li_{0.87}Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.03}O_2$
N°004, -11% de capacité en cyclage, moitié fatigue et moitié temporelle environ	$Li_{0.86}Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.03}O_2$
N°003, -25% de capacité en cyclage, principalement la contribution fatigue	$Li_{0.85}Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.03}O_2$

Tableau 15 : Résultats d'analyse ICP-AES de quatre électrodes positives.

On constate tout d'abord que la formule chimique du NCA correspond à celle attendue, avec un taux de lithiation (0,9) légèrement inférieur à 1 [EHR05, LEV99]. Si on compare ces résultats avec les trois autres électrodes, on constate que les métaux de transition restent en composition égale et n'évoluent pas au cours du vieillissement (pas de dissolution notable). D'autre part, le taux de lithiation évolue très peu avec l'avancement du vieillissement. Ainsi on passe de 0,9 à 0,85 lithium pour 0,8 Nickel. Cette différence reste cependant très faible et la composition globale de la matière active évolue finalement assez peu au cours du vieillissement.

L'état de la surface de l'électrode peut influencer les réactions chimiques et électrochimiques, au sein de la batterie. Les changements de cette surface peuvent témoigner de difficultés des réactions de fonctionnement, ou même de réactions parasites entraînant des décompositions chimiques à la surface de l'électrode. Des analyses XPS de la surface d'électrodes positives (et négatives, voir § IV.B Changements surfaciques p. 173), ont été effectuées afin de mesurer ces changements. La technique XPS, décrite plus précisément en Annexe (cf. § II.D XPS p. 220), permet une analyse chimique d'extrême surface (ici environ 10nm). Les petites variations des pics XPS correspondent à des changements de l'environnement de l'atome. Il est alors possible de remonter, par comparaison à des tables, à des liaisons chimiques et aux molécules présentes en surface du matériau.

Pour des raisons de logistique nous n'avons pas procédé à des analyses XPS des matériaux de chacune des 18650. Seulement trois électrodes différentes ont été analysées, correspondant à trois sollicitations différentes. Les échantillons ont été conservés sous argon, de l'ouverture de la batterie à l'analyse XPS. La surface analysée correspond à la surface de l'électrode positive, celle qui est en contact avec l'électrolyte et le séparateur. Le tableau ci-dessous décrit chacun des échantillons analysés :

N°	Description du vieillissement	ΔQ^{FAT}	ΔQ^{TPS}
060	Batterie Neuve, 2 cycles	0	0
013	Vieillissement calendaire > 1 an	0	-7%
043	Vieillissement cyclage	-9%	-4%

Tableau 16 : Description des échantillons analysés par XPS.

Le choix d'échantillon s'est porté sur une référence neuve (060), un échantillon vieilli en calendaire (013) et un troisième vieilli en cyclage (avec plutôt une composante fatigue, 043). Les spectres XPS, des niveaux de cœur 1s du carbone, de chacun de ces échantillons sont présentés ci-dessous :

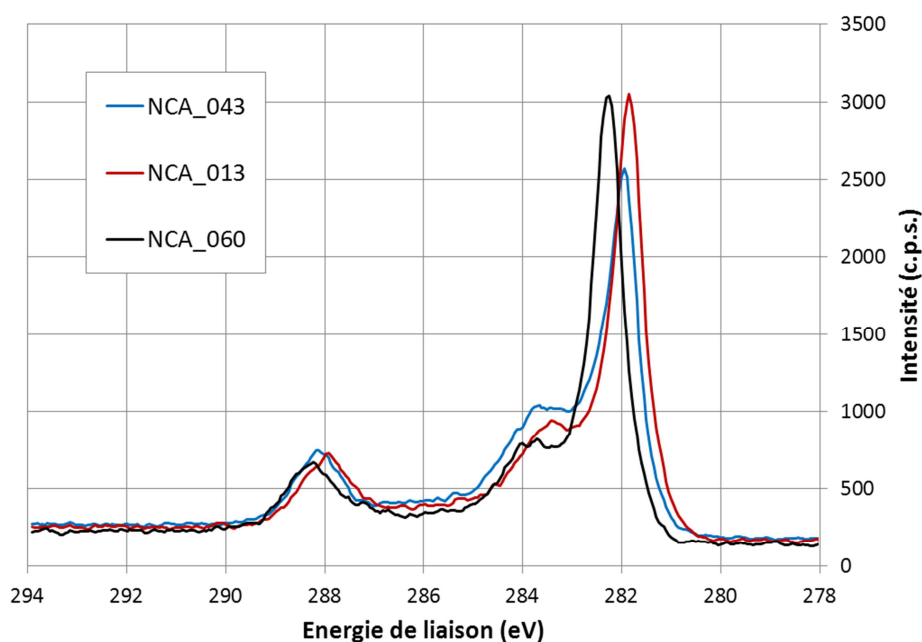


Figure 123 : Spectres XPS du niveau de cœur 1s du carbone des trois électrodes positives de batterie 18650.

On observe très peu de différences sur les spectres XPS des différentes batteries. On observe, vers 288eV un pic correspondant à l'énergie d'une liaison C-F. C'est vraisemblablement la signature du PVDF, utilisé comme liant mécanique dans les électrodes. L'importance des liaisons C-C (282eV environ) et C-O (284eV environ) ne change pas significativement. On peut noter une faible augmentation de l'importance de la liaison C-O, en particulier suite au cyclage de la batterie N°043.

Une analyse élémentaire de surface est également effectuée lors de l'analyse XPS. On remarque que la composition métallique est différente de celle de cœur. Le rapport Ni/Co montre une surabondance d'atome de nickel par rapport au cobalt (>9 au lieu de 5,33). De plus, cette tendance tend à augmenter avec le vieillissement, pour des rapports Ni/Co de 10,67 (pour le N°013) et de 12 (pour le N°043). L'augmentation du taux de fluor (de 13,9 à 17,2) indique également un enrichissement en surface. Il peut s'agir de la déposition des composés LiF et PF₅. Ces composés peuvent être les témoins d'une décomposition du sel de lithium LiPF₆.

Ces analyses montrent que, **de façon globale ou en surface, la composition chimique de l'électrode positive varie peu**. On note, seulement, une petite variation du taux de lithiation du matériau ainsi que la décomposition, mineure, de quelques espèces.

2. ANALYSE DE LA STRUCTURE

2.1 Rappels sur la structure LiNiO_2

Le NCA possède la même structure cristallographique que le LiNiO_2 , dans laquelle le nickel est remplacé partiellement par des ions cobalt et aluminium. Cette phase LiNiO_2 cristallise dans le système rhomboédrique et possède une structure de type $\alpha\text{-NaFeO}_2$ (groupe d'espace R-3m). Cette structure est très souvent représentée sous une maille hexagonale pour une lecture plus facile. Les ions nickel (ou cobalt ou aluminium), lithium et oxygène sont respectivement présents sur les sites (3a), (3b) et (6c).

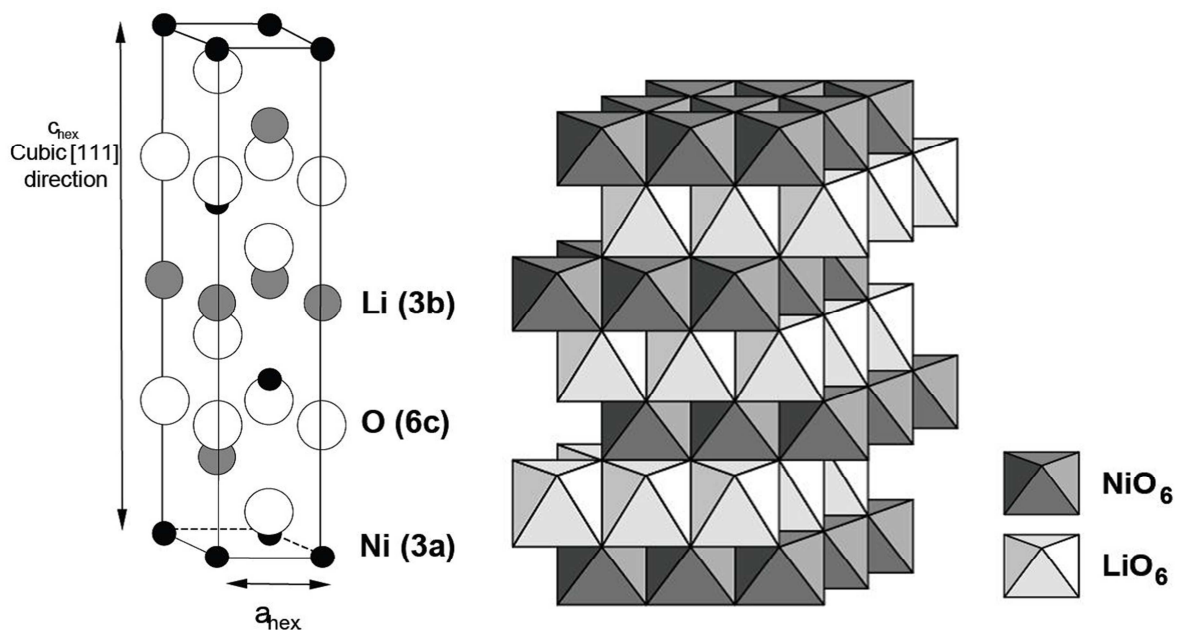


Figure 124 : Maille hexagonale de la phase LiNiO_2 et représentation en alternance d'octaèdres [GUI02].

Cette structure peut également être vue comme une alternance de feuillets d'octaèdres LiO_6 et NiO_6 . Cette structure bidimensionnelle justifie le nom donné à ces « matériaux lamellaires ». La substitution du nickel par l'aluminium permet d'obtenir une solution solide et d'éviter une transition structurale du premier ordre [GUI02, OHZ93].

2.2 Résultats après vieillissement en cyclage

Une analyse de la structure de l'électrode positive, et en particulier du matériau actif, est effectuée par diffraction rayon X (DRX). L'électrode est grattée mécaniquement puis broyée. La diffraction est ensuite réalisée sur la poudre. Le diagramme est affiné par la méthode de Rietveld, ce qui nous permet de remonter à la structure du ou des matériaux présents.

Le diagramme de diffraction du matériau de l'électrode positive d'une cellule neuve (n'ayant subi que 4 cycles) est reporté ci-dessous.

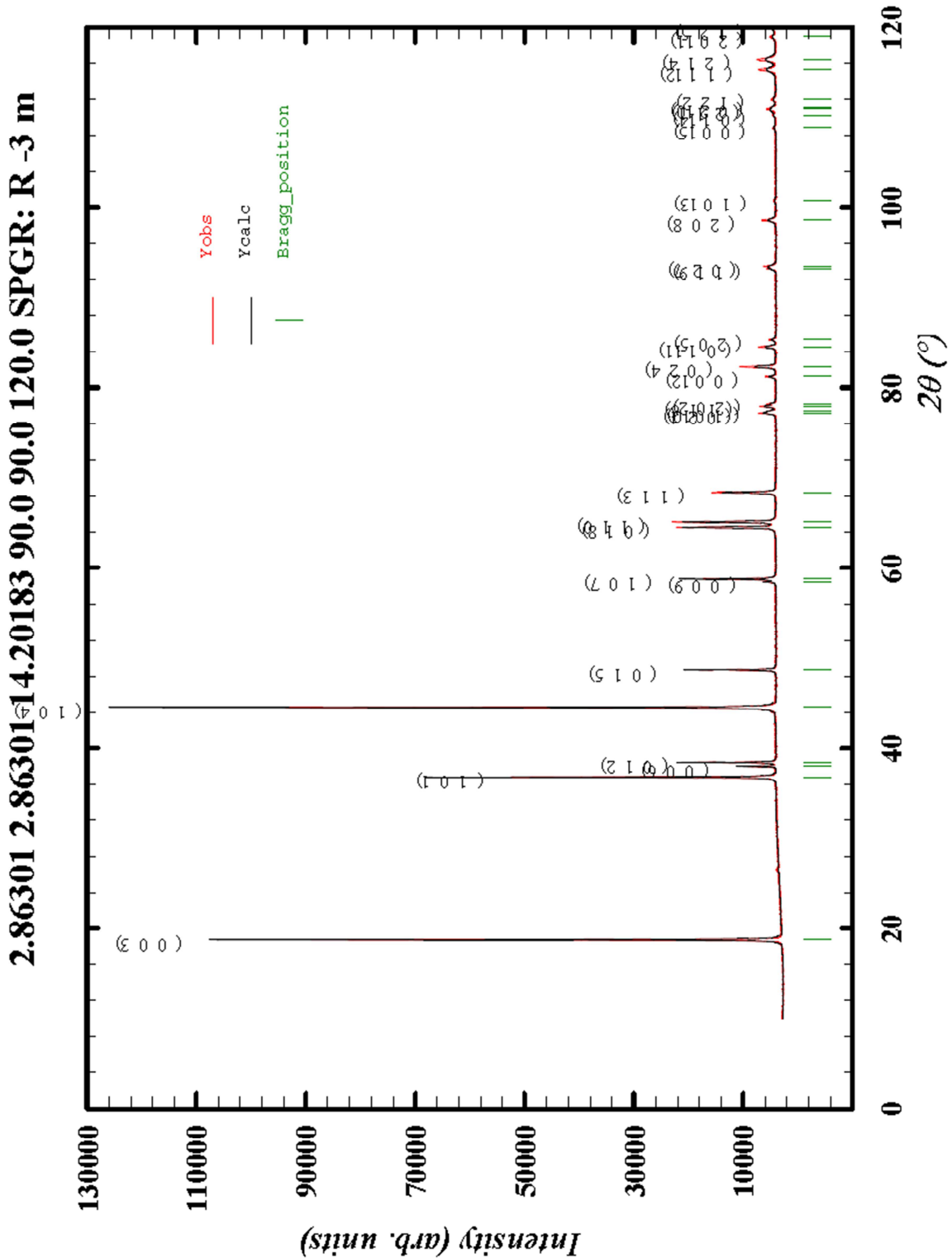


Figure 125 : Diagramme de diffraction des rayons X du matériau de l'électrode positive d'une batterie neuve (N°033).

On constate que tous les pics peuvent être indexés dans le groupe d'espace R-3m, avec une grande précision. Cela confirme la présence d'une seule et unique phase, le matériau actif $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$. Les amplitudes calculées ne correspondent pas totalement au diagramme obtenu. Cela s'explique par des problèmes, avec le logiciel Fullprof, à prendre en compte l'asymétrie des pics. Nous avons également observé une orientation préférentielle des grains. Cela peut provenir d'une modification lors du broyage, ou lors du tassement de la poudre sur le support de test. Il est cependant plus probable que cette orientation particulière soit voulue lors de la fabrication du matériau.

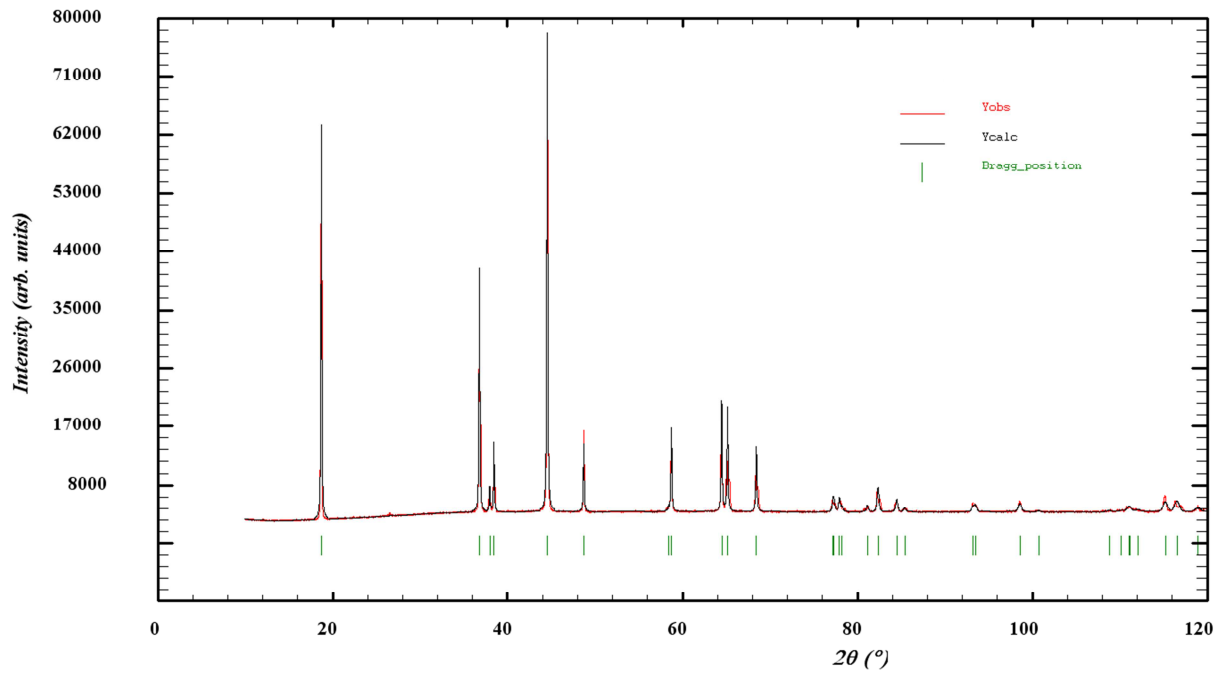
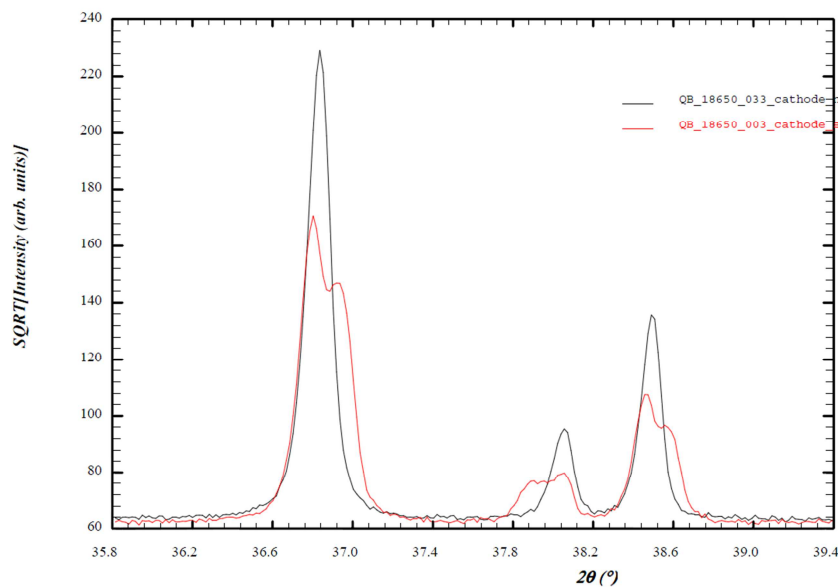


Figure 126 : Diagramme de diffraction des rayons X sur matériau d'électrode positive venant d'une batterie très vieille en cyclage (N°003).

Le même travail de diffraction est réalisé sur le matériau actif vieilli lors d'essai en cyclage. On observe alors de légères différences à la structure parfaite R-3m. Un exemple est représenté sur la Figure 126 avec le diagramme de diffraction de la batterie N°003 (perte de 25% de la capacité en cyclage). Il est alors toujours possible d'indexer la structure dans le groupe d'espace R-3m, mais avec moins de précision que précédemment. En zoomant sur certaines zones bien précise on constate alors des modifications du diagramme et donc de la structure du matériau (cf. Figure 127).



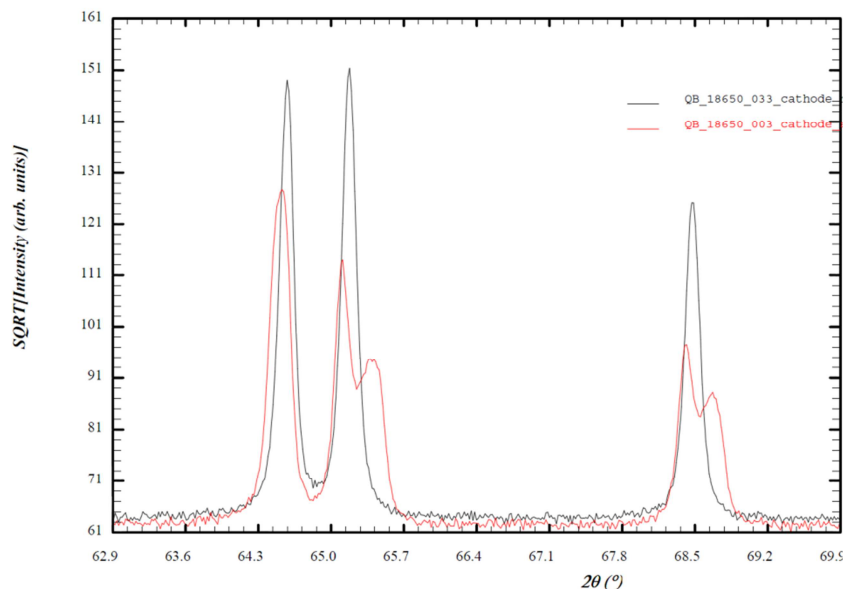


Figure 127 : Zoom sur quelques différences de diagramme de diffraction des matériaux d'électrode positive entre une cellule neuve (en noir, N°033) et une vieillie en cyclage (en rouge, N°003).

Les pics qui étaient alors clairement définis deviennent, pour une partie d'entre eux, doubles et moins marqués. On retrouve ces modifications sur tous les matériaux testés après cyclage, de façon plus ou moins marquée selon le degré de vieillissement. De toute évidence, ces modifications sont liées au vieillissement de la batterie. Il a été impossible d'indexer ces nouveaux pics, ou déplacements de pics, avec une nouvelle phase. En effet on pourrait penser à une modification du matériau actif par une couche de passivation ou un changement de phase. Il n'a pas non plus été possible de d'indexer ces diagrammes à l'aide de deux phases de structure R-3m.

Des études montrent le déplacement des pics en fonction du taux de lithiation [NIK06, YOO06] du $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$. Ce matériau actif se comportant comme une solution solide, ces déplacements sont continus lors de la lithiation (ou délithiation). Cette explication pose cependant deux problèmes : le premier est que nous avons mesuré les taux de lithium après vieillissement de nos électrodes par ICP-AES (cf. § III.B.1.1). Ces mesures indiquent une très faible variation du taux de lithium lors des vieillissements en cyclage. Ces faibles variations ne semblent pas expliquer toute l'étendue de nos modifications de diagramme de diffraction. Le second problème est que dans le cas d'une solution solide de NCA, il y a une seule et unique phase. Même si les variations du taux de lithium pourraient expliquer un déplacement des diagrammes, on ne devrait alors voir qu'une seule phase R-3m (avec des paramètres de maille différents). Pour ces raisons, nous pensons que **les modifications observées en diffraction de rayon X sont révélatrices de changements à l'intérieur de la structure du matériau actif positif**. Ces altérations structurelles du NCA sont liées au vieillissement de la batterie.

Des piles boutons ont été fabriquées à partir du matériau d'électrode positive (la procédure est détaillée en Annexe, cf. § I.B Fabrication de piles boutons, p. 216). Ces batteries permettent d'étudier la capacité réversible du matériau après le vieillissement. On observe, tout d'abord, que la capacité restituée pour une batterie neuve correspond à la capacité surfacique calculée (cf. Tableau 14 p. 155), soit environ 3.9mAh/cm^2 . On constate, pour les matériaux ayant subi le cyclage (au sein d'une 18650), que la capacité restituée est inférieure. **Il y a des pertes de sites actifs, ou de matière active, du NCA résultant du vieillissement en cyclage.**

Ces observations confirment que, lors du cyclage, le matériau d'électrode positive subit des modifications cristallographiques et qu'il en résulte des pertes de capacité.

2.3 Résultats après vieillissement calendaire

Nous effectuons la même démarche sur les matériaux d'électrodes provenant des éléments 18650 vieillis en calendaire. On ne constate pas de modification des diagrammes de diffraction entre l'état neuf et l'état vieilli. La figure ci-dessous montre le peu de différence entre ces deux états.

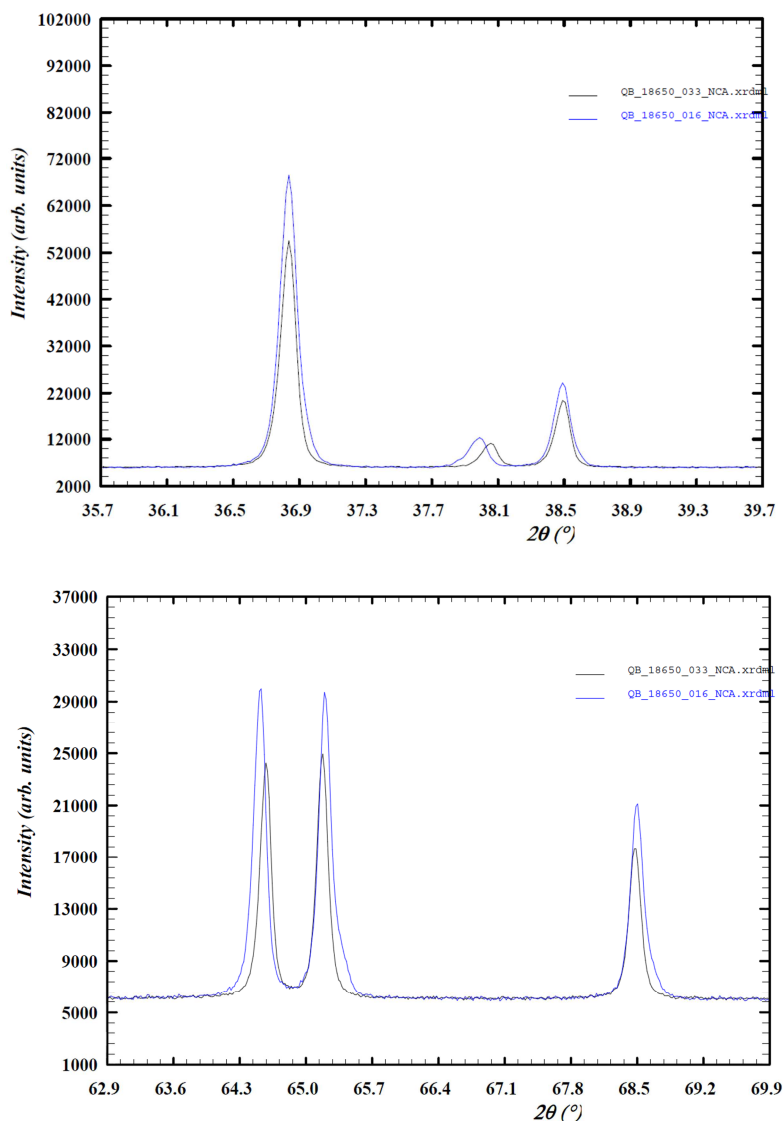


Figure 128 : Zoom sur les diagrammes de diffraction des matériaux d'électrode positive entre une cellule neuve (en noir, N°033) et une vieille en calendaire (en bleu, N°016).

La Figure 128 compare le diagramme à l'état neuf et une batterie vieillie pendant 390 jours à 40°C et 100% de SOC (-6% de capacité, élément N°016). Comme toutes les batteries n'ayant subi que du vieillissement calendaire, on ne constate quasi aucun changement du diagramme de diffraction. Ces modifications ne sont pas liées à un avancement du vieillissement : si on compare ce diagramme avec celui d'une cellule ayant perdu la même capacité (environ 6%) en cyclage, on constate des modifications. En particulier la symétrie des deux pics correspondant aux plans (018) et (110) change avec le vieillissement en cyclage :

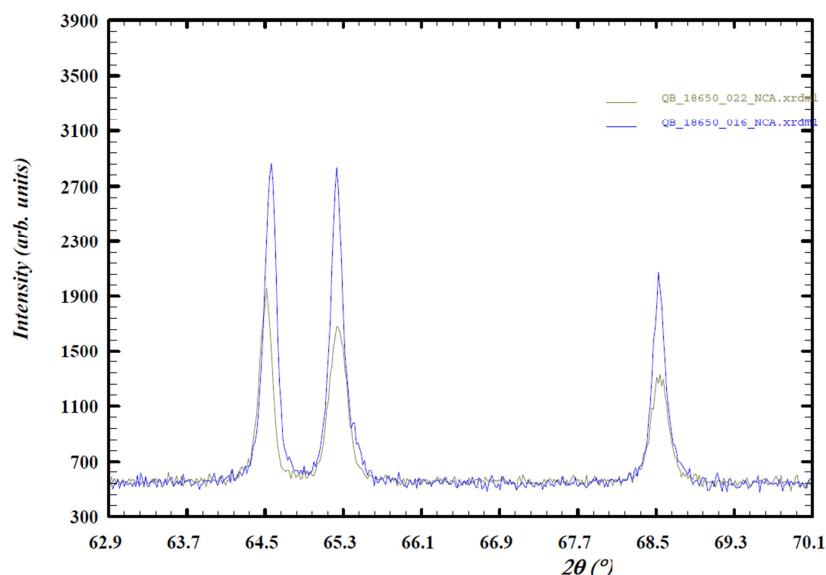


Figure 129 : Comparaisons du diagramme de diffraction des rayons X pour une cellule vieillie en calendaire (N°16, en bleu) et une autre vieillie en cyclage (N°22, en vert).

Cela signifie qu'il n'y a pas d'altération de la structure du matériau actif de l'électrode positive liée au vieillissement calendaire. En comparant avec les modifications observées lors du cyclage, on peut conclure sur l'effet néfaste du cyclage sur le NCA. **Le cyclage, et non le calendaire, modifie structurellement le matériau actif positif.**

Les mesures sur les piles bouton confirment ces observations. En effet, **la capacité restituée des matériaux d'électrode positive après vieillissement calendaire ne change pas.** Le matériau d'électrode positive, après vieillissement calendaire, est capable de restituer les 3,9mAh/cm² initiaux. Ces mesures montrent que les événements calendaires n'ont d'influence ni sur la structure cristallographique, ni sur les performances électrochimiques.

C. CONCLUSION

En bilan de cette partie sur l'étude de l'électrode positive de la batterie 18650, on peut dire que :

- Au cours du vieillissement la géométrie globale de l'électrode est conservée.
- La composition globale chimique du matériau actif NCA reste intacte. La composition moyenne est identique même après vieillissement. Seul le taux en lithium varie un peu avec le vieillissement.
- On ne note pas de modifications chimiques significatives de la surface de l'électrode. Seuls des traces de composés fluorés et d'enrichissement en nickel sont mesurés.
- D'importantes variations cristallographiques du NCA sont observées après les vieillissements en cyclage. Ces changements n'apparaissent pas pour des vieillissements en calendaire.
- Les mesures sur pile bouton indiquent des pertes de capacité lors du cyclage. En revanche on retrouve la pleine capacité du matériau positif après un vieillissement calendaire.

Toutes ces mesures indiquent et confirment une dégradation du matériau actif de l'électrode positive en cyclage. Ces modifications de la structure du matériau (et non de l'électrode) ont une influence sur sa capacité à stocker des ions lithium en son sein. Ces altérations du matériau NCA ne sont en revanche pas présentes suite à des vieillissements calendaires.

Revenons sur les observations faites au Chapitre 4. On a alors constaté que la perte de capacité (ou d'énergie) est le fruit de deux contributions qui s'ajoutent : la contribution fatigue et la contribution temporelle. En vieillissement calendaire seul la contribution temporelle est présente. Les mesures de résistances sont, de leur côté, linéaires à la charge échangée seulement, c'est-à-dire que la seule partie fatigue est présente. En étudiant les pertes de capacité de l'électrode positive selon les pertes des 18650 selon la contribution fatigue on observe (sur la figure ci-dessous) que les deux sont liées :

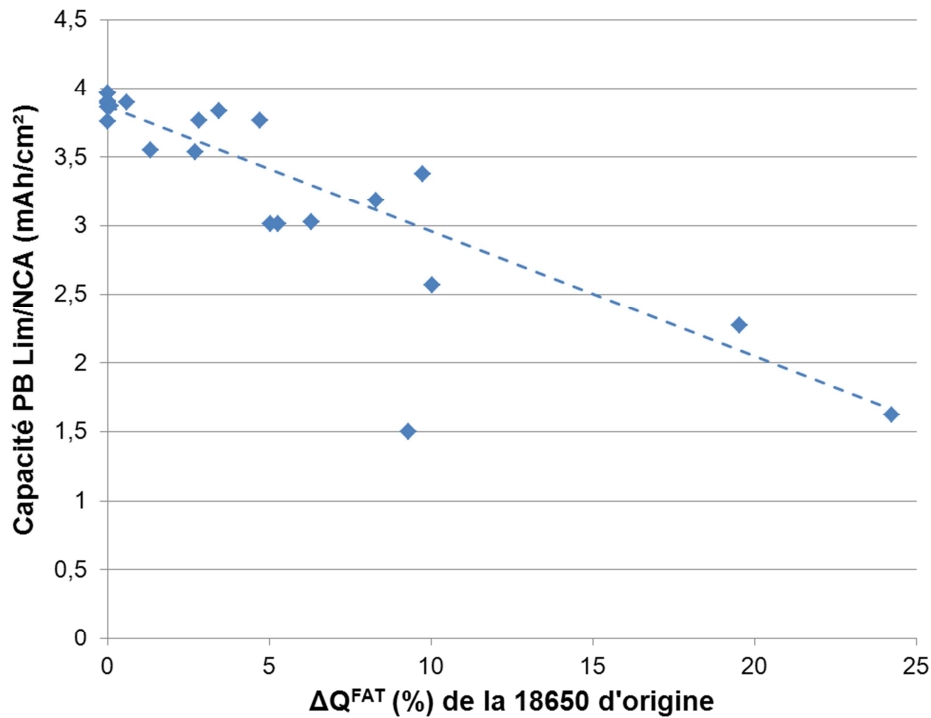


Figure 130 : Relation entre la perte de capacité des 18650 selon la contribution fatigue et la perte de capacité surfacique des piles boutons Lim/NCA.

En combinant ces deux approches on constate alors que **la contribution fatigue est liée aux dégradations structurales du NCA. En cyclage, et donc au fil du CT, l'insertion et désinsertion des ions lithium au sein de l'électrode positive modifie la structure cristallographique du matériau actif.** Ces altérations provoquent une diminution de la capacité du NCA à stocker les ions Li^+ . Cela explique pourquoi l'on n'observe aucun changement structural du matériau lors de vieillissement calendaire. L'absence de courant laisse le NCA quasiment intact, dans ces conditions de vieillissement. Cette explication du phénomène, liée à la contribution fatigue, nous permet alors d'éclairer les évolutions des résistances. L'évolution de la résistance en fonction du CT serait donc due aux seuls changements du NCA. Les contraintes et modifications au sein du NCA semblent limiter (au fil du vieillissement) les appels de puissances.

Une explication plus poussée de ces modifications du NCA serait intéressante. La littérature répertorie beaucoup de cas [ABR05, AMI01, DUB07b, ITO05, SHI02] d'augmentation d'impédance de ce genre de composés (type LiNiO_2). Ces augmentations se déroulent pour la plupart à haute température (70°C). Elles sont parfois expliquées par la formation d'une couche du type NiO à la surface des grains [ABR02, ABR03b, KOB07]. L'enrichissement de la surface du NCA en nickel, mesuré par XPS, corrobore cette explication. C'est cependant Sasaki [SAS09] et Muto [MUT09] qui livrent une explication la plus précise, susceptible d'expliquer nos altérations de structures. Ce serait des désactivations d'ions Ni^{2+} et Ni^{3+} au sein de la structure. Les ions Ni bivalents proviendraient de la réaction de la surface des grains du NCA avec l'électrolyte. Les désactivations des Ni trivalents ne sont, par contre, pas encore expliquées. Il est probable qu'au fil du cyclage, et comme pour le

LiNiO_2 [GUI02] et le $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ [EHR05, LEV99], des ions nickel ou cobalt glissent dans les espaces interfeuillettes du NCA, sur les sites d'accueil des ions lithium. Le nombre de sites actifs disponibles pour les Li^+ diminue alors d'autant.

Beaucoup d'études sont encore à effectuer afin de mieux comprendre les mécanismes de dégradation du NCA. Nous pouvons cependant conclure sur sa très grande importance lors du vieillissement en cyclage.

IV. MODIFICATIONS DE L'ÉLECTRODE NÉGATIVE

A. STRUCTURE DE L'ÉLECTRODE

1. COMPOSITION DE L'ÉLECTRODE

La tension moyenne des éléments 18650 étudiés, 3,6V, indique vraisemblablement une électrode négative à base de carbone (comme pour la majorité des batteries lithium-ion aujourd'hui commercialisées). Cependant, en ouvrant les batteries en post-mortem on se rend compte que l'électrode est blanche/ grise clair :

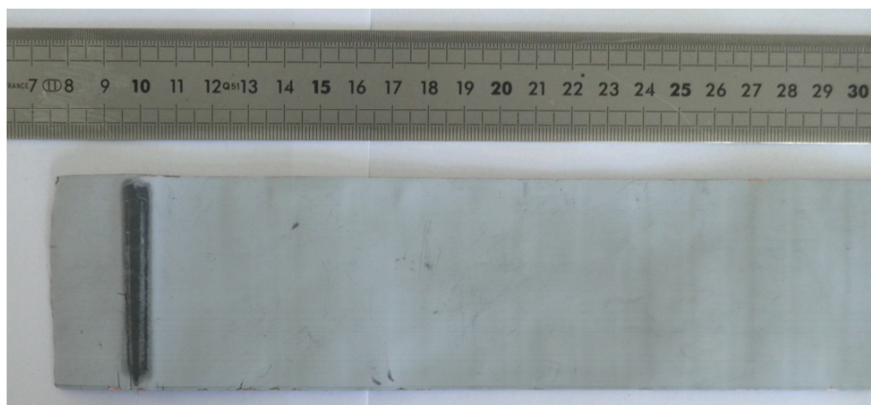


Figure 131 : Photo de l'électrode négative de la batterie Panasonic 18650.

Cette électrode est très fragile et cassante. On se rend alors compte, en grattant un peu, que le carbone (noir) est recouvert d'une fine pellicule cassante donnant sa couleur à l'électrode. Une analyse au MEB nous apprend que cette couche n'est pas conductrice, et une analyse EDX qu'elle comporte de l'aluminium et de l'oxygène.

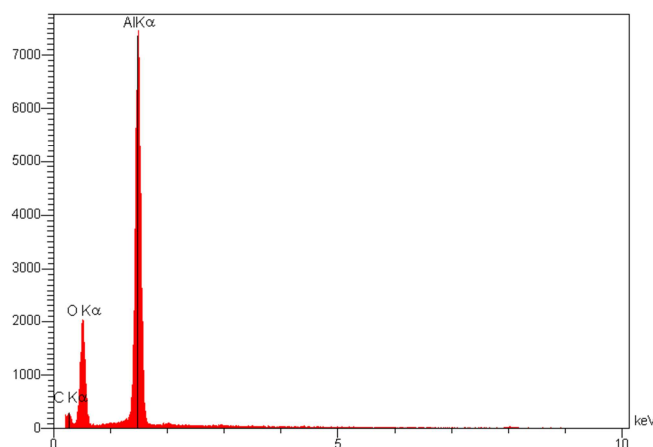


Figure 132 : Analyse EDX de la couche « blanche » à la surface de l'électrode négative.

D'après les teneurs en éléments ainsi que de l'apparence on peut alors conclure qu'il s'agit d'une couche d'alumine Al_2O_3 , déposée par le fabricant de batterie. Des observations MEB, dans l'épaisseur de l'électrode, nous permettent d'obtenir une vision de l'électrode :

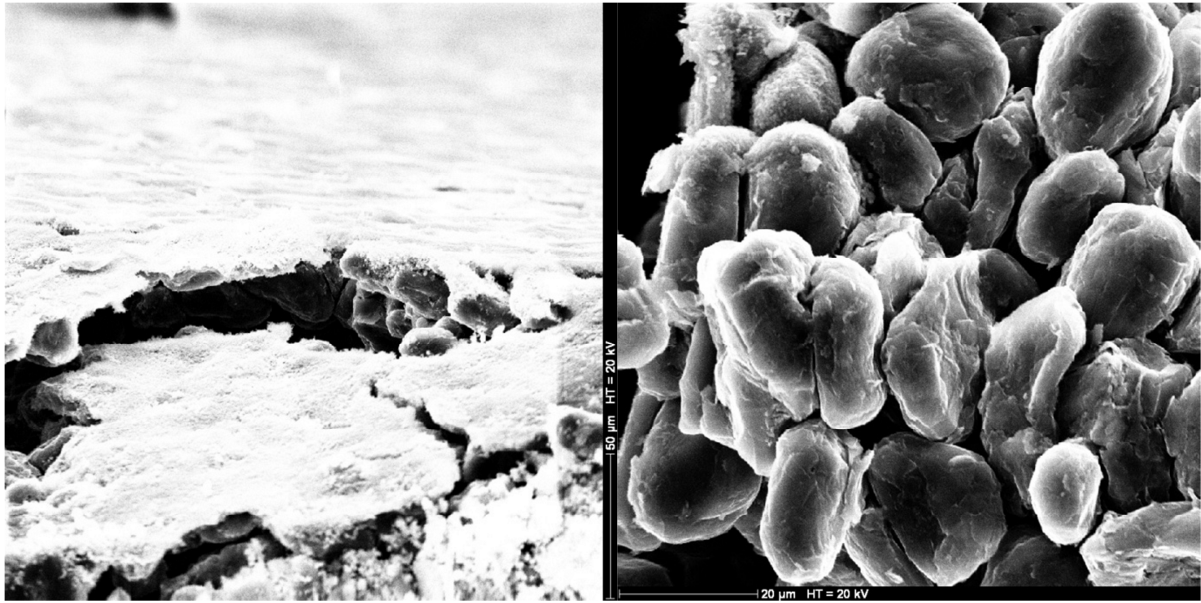


Figure 133 : Observations au MEB de l'électrode négative d'une 18650. À gauche la surface de l'électrode avec la couche d'alumine. À droite un zoom sur les grains de graphites.

La couche d'alumine présente à la surface de l'électrode semble très poreuse, et on ne retrouve pas d'alumine en profondeur dans l'électrode. En dessous, l'électrode est composée de grains de graphite « arrondis » d'un diamètre d'environ $20\mu\text{m}$.

Aucune modification de surface ou de géométrie n'a pu être constatée par observations MEB. Que ce soit après vieillissement en cyclage ou en calendrier, la surface apparente et les tailles de grains restent inchangés. Du moins dans la limite de nos observations dans l'épaisseur de l'électrode.

La couche d'alumine est poreuse pour laisser passer les ions lithium, et ne semble jouer aucun rôle électrochimique. Il semblerait qu'elle soit utile pour la sécurité, plus particulièrement pour éviter un éventuel dépôt de lithium sous forme métallique. Sans indication il est cependant difficile d'établir la raison de sa présence. Elle va, néanmoins, être un problème majeur pour nos techniques de mesures. Nous ne pourrons pas, par la suite, effectuer des mesures de surface (XPS par exemple) ce qui va compliquer notre étude.

2. STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE

Une étude de la structure de l'électrode négative a été menée par diffraction des rayons X. Tout comme pour le NCA, il a été choisi de tester le matériau d'électrode sous forme de poudre broyée. Les diagrammes obtenus peuvent être indexés avec une phase hexagonale dans le groupe d'espace $\text{P63}/\text{mmc}$ (pour le graphite) et d'une seconde phase rhomboédrique dans le groupe d'espace R-3c (pour l'alumine) :

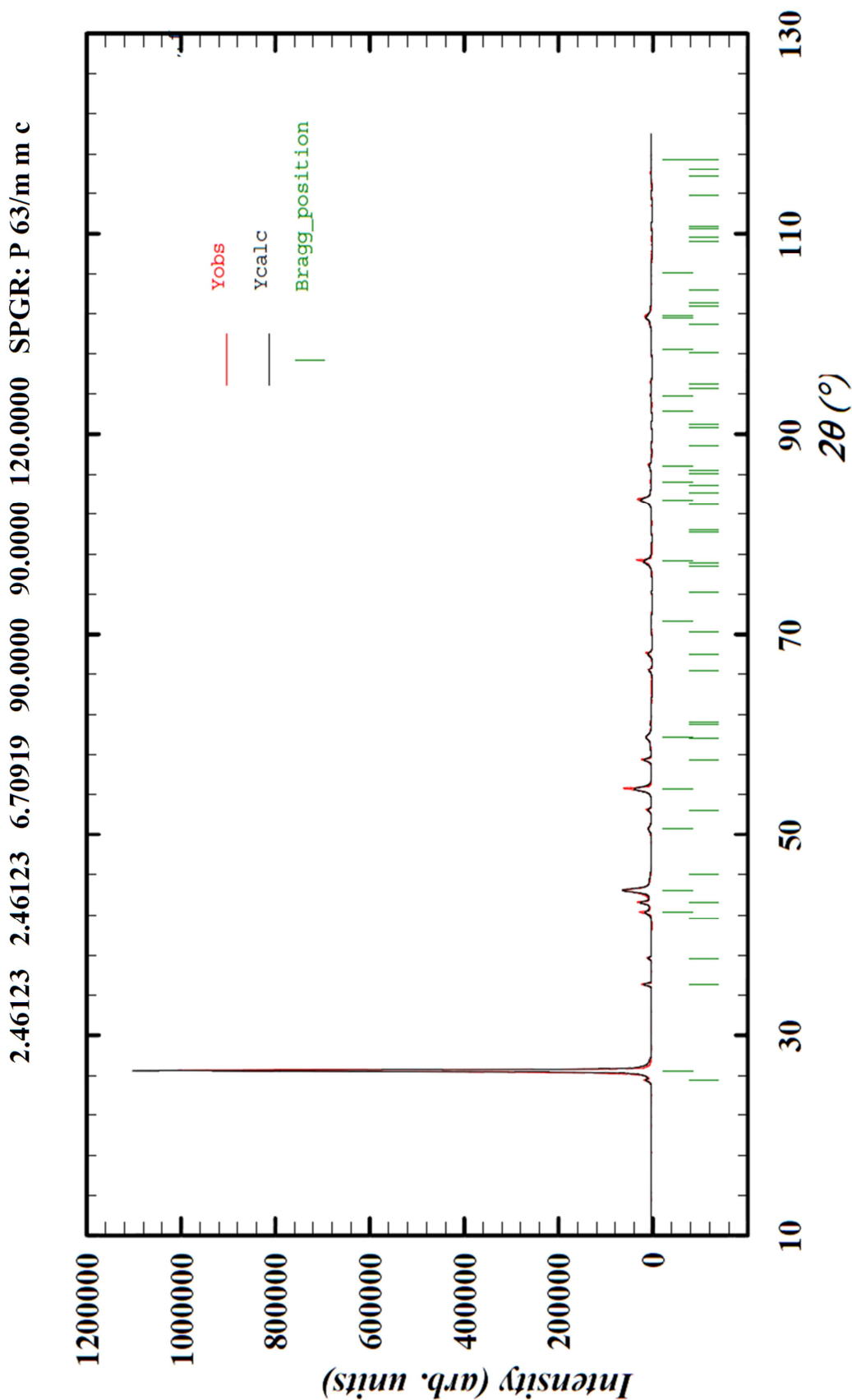


Figure 134 : Diagramme de diffraction des rayons X du matériau de l'électrode négative d'une cellule 18650 neuve.

On constate, sur la Figure 134, que tous les pics sont bien indexés avec ces deux phases (graphite et alumine). On compare, ensuite, les diagrammes de diffraction des matériaux d'électrodes négatives neuf et vieilli sur la figure ci-après :

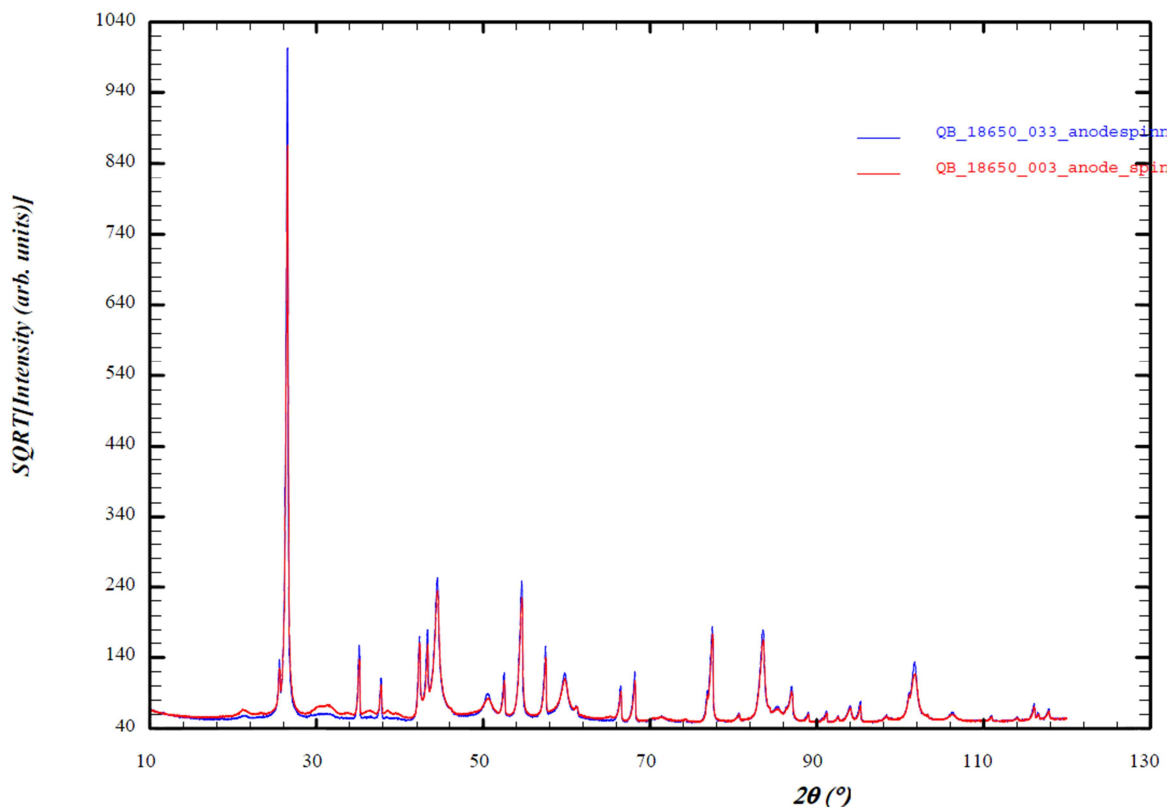


Figure 135 : Diagramme de diffraction des rayons X des matériaux neufs (N°033, en bleu) et vieilli en cyclage (N°003, en rouge).

On ne constate quasi aucune différence entre les diffractogrammes obtenus. Le vieillissement a pourtant été très important en cyclage pour l'élément N°003 (-25% de capacité). On fait le même constat sur toutes les électrodes négatives que nous avons testé, que ce soit après un vieillissement en cyclage ou en calendaire). On remarque tout au plus, sur la Figure 135, une petite augmentation du signal entre 30 et 40° (2θ). Ces petites modifications ne s'apparentent pas à de nouveaux pics, et il ne semble pas y avoir d'exfoliation du graphite. Il s'agit peut-être de composés amorphes (tel du carbone).

Grâce à ces mesures il est possible de conclure sur la non évolution cristallographique de l'électrode. Ni l'alumine (qui ne joue pas de rôle électrochimique), ni la matière active de l'électrode (le graphite) ne voient leurs structures modifiées au cours du vieillissement.

B. CHANGEMENTS SURFACIQUES

Des analyses de surface de l'électrode négative ont également été menées par XPS, sur les mêmes échantillons considérés sur le Tableau 16 (p. 162). Les échantillons ont été stockés sous argon pour éviter une quelconque pollution, ou évolution chimique, lors du transport des électrodes. La présence de la couche d'alumine, à la surface de l'électrode négative, rend impossible une analyse directe de la surface carbonée. La seule solution trouvée, a été de décoller les matériaux de l'électrode à l'aide d'un adhésif, et d'analyser la surface ainsi mise à nue. Afin de rendre le processus aussi reproductible que possible, il a été décidé d'ôter la totalité de l'électrode du collecteur. La surface analysée par XPS correspond, ainsi, à l'interface entre le collecteur de courant et l'électrode de graphite (cf. Figure 136).

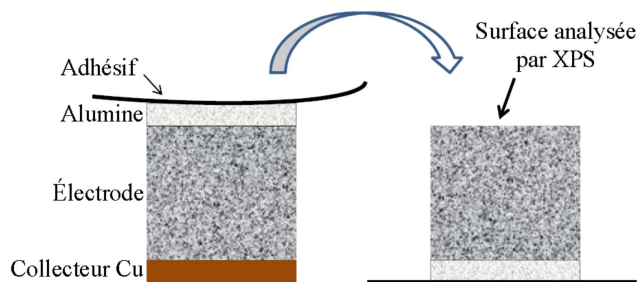


Figure 136 : Schéma de prélèvement du matériau d'électrode négative pour analyse XPS.

Cette façon de procéder n'est pas idéale, et peut poser des problèmes. C'est cependant la seule possible compte tenu de la présence de l'alumine. Du fait que l'électrolyte est présent à travers toute la porosité de l'électrode, il est raisonnable de penser que la surface analysée par XPS est représentative de la surface des grains de l'électrode.

1. EN CYCLAGE

Afin d'étudier l'impact du cyclage sur l'évolution de la surface de l'électrode négative, nous pouvons comparer les spectres XPS des cellules 060 et 043 :

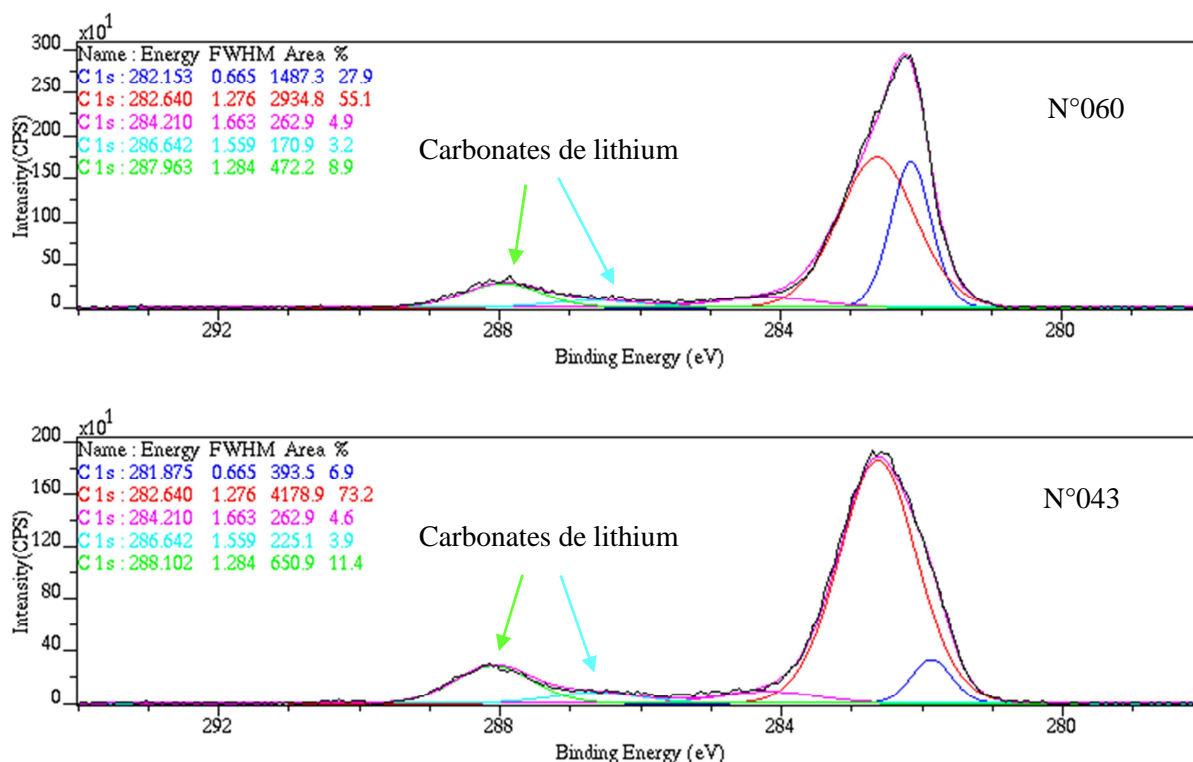


Figure 137 : Spectres XPS du niveau de cœur 1s du carbone des électrodes négatives des batteries 18650 N°060 et N°043.

La décomposition des spectres XPS du niveau de cœur 1s du carbone met en lumière plusieurs types de liaisons chimiques. On reconnaît, ainsi, sur la Figure 137, en rouge et bleu, les liaisons correspondant au graphite (C-C et C=C). Suit, vers 284eV, un petit pic correspondant à une liaison C-O. On remarque, sur les spectres, deux autres pics ayant une encore plus haute énergie de liaison (vers 287eV à 288eV). Ils correspondent à des liaisons chimiques de carbonates de lithium, du type de Li_2CO_3 . On observe, qu'après le vieillissement de la batterie 043, les composés du type carbonate à la surface des grains de graphite de l'électrode négative ont augmenté. Cet accroissement, significatif, prouve que nous sommes en présence d'une décomposition chimique de l'électrolyte à la surface de l'électrode négative.

2. EN CALENDRAIRE

La troisième électrode négative étudiée par XPS correspond à une batterie 18650, vieillie uniquement en calendaire. Le spectre obtenu est décomposé comme les deux précédents.

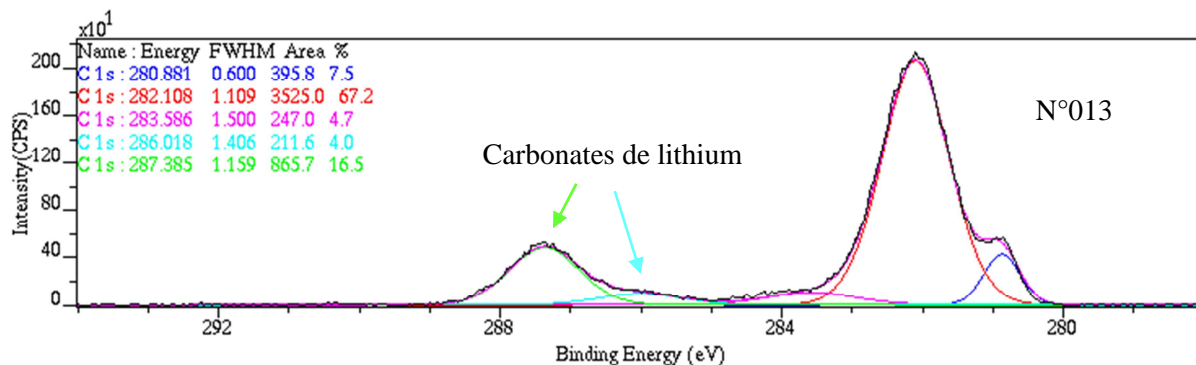


Figure 138 : Spectre XPS du niveau de cœur 1s du carbone de l'électrode négative de la batterie 18650 N°013.

On retrouve tout d'abord la très grande présence du carbone à la surface de l'électrode. On retrouve également les deux pics correspondant à des carbonates. Ces carbonates sont présents à la surface de l'électrode, et en très grande quantité. L'analyse élémentaire de surface, effectuée par XPS, indique un fort taux de lithium à la surface des électrodes. On peut alors conclure, conformément à la bibliographie [AND03], que ces pics correspondent bien à des carbonates de lithium du type Li_2CO_3 . Dans ce cas, il n'y a aucun doute possible, ces carbonates sont les produits de décomposition de l'électrolyte à la surface du graphite. On peut ajouter que la contribution temporelle au vieillissement, qui est la seule présente lors du calendrier, est responsable de ces composés

Considérons maintenant les aires des pics, correspondant aux carbonates de lithium identifiés sur chacun des échantillons. L'aire de ces pics est significative de la présence, relative, de telle ou telle liaison à la surface de l'électrode. C'est-à-dire significatif de tel ou tel composé. On remarque alors, que la présence relative des composés du type carbonate de lithium, augmente avec la proportion de capacité perdue selon la contribution temporelle :

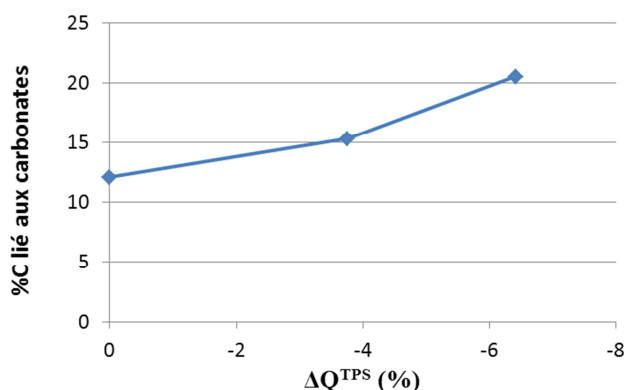


Figure 139 : Relation entre perte de capacité selon la contribution temporelle, et l'aire des pics identifiés par XPS correspondant aux carbonates de lithium.

Il semble y avoir un lien direct entre l'augmentation de ces carbonates et les pertes de capacités en temporel. On peut alors conclure, que la contribution temporelle correspond à une décomposition de l'électrolyte en carbonates de lithium, à la surface de l'électrode négative.

C. CONCLUSION

À la suite de cette partie, sur l'électrode négative, il est possible de tirer plusieurs conclusions :

- Une couche d'alumine poreuse est présente à la surface de l'électrode négative.
- Sous la couche d'alumine, l'électrode est constituée de grains de graphite « arrondis » d'environ 20 μ m de diamètre.
- La structure cristallographique du graphite ne change pas pendant le vieillissement, en cyclage ou en calendaire.
- L'extrême surface des grains de l'électrode a été analysée. Les résultats montrent la présence de carbonates de lithium, tel le Li_2CO_3 .

Ces changements de surface du graphite, lors du vieillissement, ont largement été rapportés dans la littérature scientifique. Ce phénomène est plus largement désigné sous le terme SEI. La SEI est le fruit de la décomposition chimique et/ou électrochimique de l'électrolyte, à la surface du graphite, sous forme de carbonates et de produits plus ou moins organiques (LiF , $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$, Li_2CO_3 ...). Ce phénomène est connu comme étant une source importante de perte de capacité. Nous avons montré la présence de cette SEI à l'électrode négative, à la fois suite à un vieillissement en cyclage ou en calendaire. Il est, de plus, possible de relier les pertes de capacité selon la contribution temporelle et l'augmentation de ces carbonates. Nous pouvons alors conclure que **la contribution temporelle est liée à la décomposition de l'électrolyte à la surface de l'électrode négative**. Cette SEI s'observe à la fois en calendaire et en cyclage.

La bibliographie montre, très souvent, une augmentation de la résistance liée à la croissance de la SEI. Mais, dans notre cas, la résistance n'évolue pas lors des vieillissements calendaires. Comment alors expliquer que, lors de nos essais, la décomposition de l'électrolyte affecte la capacité et non pas la résistance de cellule ?

V. ANALYSE GLOBALE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE

A. DÉMARCHE DE L'ÉTUDE

1. PRINCIPE

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique de mesure de l'impédance d'un dipôle. Elle permet de remonter aux propriétés diélectriques en fonction de la fréquence de la sollicitation. Cette technique est utilisée en électrochimie pour isoler les différents mécanismes physiques et chimiques en fonction de leurs fréquences caractéristiques.

La notion d'impédance est similaire à celle de résistance, et traduit la difficulté plus ou moins importante d'un courant à traverser le dipôle. Ces notions, ainsi que la SIE, sont plus amplement détaillées en Annexe (cf. § II.B Spectroscopie d'impédance électrochimique, p. 218). Le principe de son utilisation réside sur l'étude du déphasage (dans notre cas de la tension) en fonction d'un signal appliqué (ici le courant). Le signal envoyé est une sinusoïde de courant à amplitude fixe mais à fréquence variable (des hautes aux basses fréquences). L'étude de l'impédance en fonction de chacune des fréquences nous permet alors de « lire » indépendamment chacun des phénomènes électrochimiques.

Une batterie n'est cependant pas un système linéaire (la réponse en tension n'est pas directement proportionnelle au courant par exemple). Néanmoins, dans certaines conditions où l'équilibre est peu modifié, on peut parler d'un système pseudo-linéaire. Pour ce faire, le signal d'entrée doit être de faible amplitude afin de rester dans un état d'équilibre pendant toute la durée de la mesure. Considérons un signal d'entrée sinusoïdale en courant :

$$I = I_0 \times \cos(\omega t) \quad \text{Eq. 49}$$

Dans un système pseudo-linéaire, la réponse à une perturbation sinusoïdale est une sinusoïde de même fréquence mais décalée en phase. En considérant $-\varphi$ le décalage de phase de la tension on a alors, par définition, l'impédance Z :

$$Z(t) = \frac{U(t)}{I(t)} = \frac{U_0 \times \cos(\omega t - \varphi)}{I_0 \times \cos(\omega t)} \quad \text{Eq. 50}$$

En écriture complexe on a alors :

$$Z(t) = \frac{U(t)}{I(t)} = \frac{U_0 \times \exp(j\omega t - j\varphi)}{I_0 \times \exp(j\omega t)} = \frac{U_0}{I_0} \times \exp(-j\varphi) = Z' - jZ'' \quad \text{Eq. 51}$$

Avec : Z' la partie réelle de l'impédance,

$-Z''$ la partie imaginaire de l'impédance,

ω est la pulsation (en rad/s), égale à $2\pi f$.

En traçant dans le plan la partie réelle de l'impédance (Z') en fonction de l'opposée de la partie imaginaire (Z'') on obtient la représentation de Nyquist.

2. PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

Il aurait été intéressant d'utiliser la spectroscopie d'impédance séparément sur chacune des électrodes. Malheureusement, des problèmes expérimentaux nous en ont empêchés. De ce fait, dans notre étude nous analyserons des résultats obtenus sur les batteries 18650 complètes. Il est alors plus difficile d'isoler et d'étudier chacun des phénomènes électrochimiques. En effet, les phénomènes sont plus nombreux et imbriqués. Par exemple, la diffusion au sein des matériaux actifs ou les de transferts de charge s'effectuent simultanément aux deux électrodes.

Les techniques d'analyse par spectroscopie d'impédance nécessitent un appareillage spécifique. Les bancs de test Arbin, utilisés pour la majorité des essais de vieillissement, ne disposent pas de ces outils. Nous n'avons donc pas pu étudier l'impédance des batteries au cours des vieillissements. Les mesures nécessitent également un câblage spécifique, de préférence blindé contre les perturbations électromagnétiques. Les mesures ont donc été effectuées au sein de l'Université Paris Sud (ICMMO), sur les bancs Bio-Logic VMP avec des portes échantillons spécifiques. Les logiciels utilisés sont EC-Lab pour l'acquisition, et Zview [ZVI11] pour le traitement des résultats.



Figure 140 : Porte échantillon 18650 du LPCES pour SIE.

Les batteries 18650 sont sollicitées par un signal en courant d'amplitude 100mA, d'une fréquence de 23kHz à 10mHz.

B. ANALYSE DES SPECTRES D'IMPÉDANCE

1. LE MODÈLE CIRCUIT ÉQUIVALENT

Les données d'impédance obtenues, et représentées en diagramme de Nyquist, sont traitées à l'aide d'un circuit équivalent. En effet, la réponse du « dipôle batterie » peut être considérée comme la réponse d'un circuit électrique à la sollicitation. En composant ce circuit électrique d'éléments simples (comme les résistances, capacités, bobines...) en parallèle et en série, il est possible de reconstituer le comportement de la batterie étudiée. Pour être pertinent, ces divers composants doivent avoir une base électrochimique afin de simuler le comportement d'une partie de l'élément.

Dans notre cas, l'objectif de notre modèle équivalent est de symboliser les modifications des phénomènes qui apparaissent lors du vieillissement. Considérons alors le spectre d'une cellule ayant subi un vieillissement :

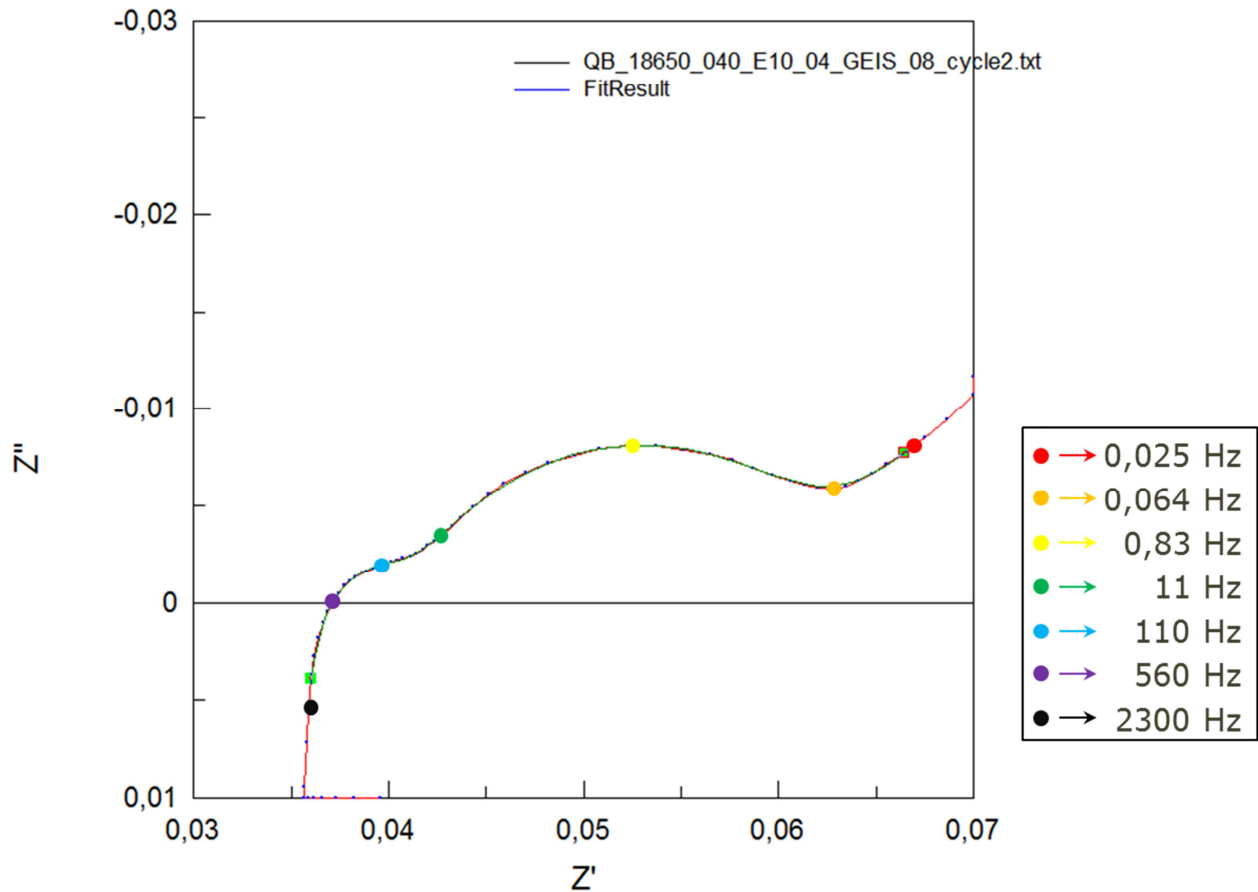


Figure 141 : Représentation en diagramme de Nyquist d'une cellule 18650 vieillie.

En négligeant une partie des données très haute fréquence (supérieur à 2,3 kHz), il est possible de modéliser l'impédance de la batterie avec le modèle présenté sur la Figure 142.

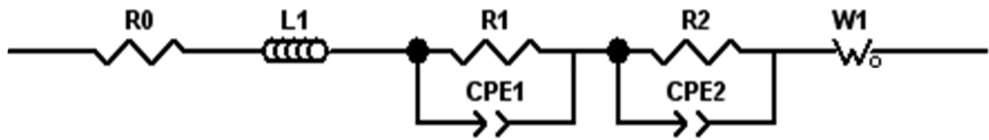


Figure 142 : Modèle circuit équivalent de la cellule 18650.

Ce modèle se compose, en série, d'une résistance R_0 , d'une bobine L_1 , de deux $R//CPE$ parallèles, et d'un Warburg ouvert. Ce modèle, simple, paraît correct dans la mesure où il est parfaitement capable de reproduire l'impédance de la batterie. C'est visible tant sur le diagramme de Nyquist (cf. Figure 141) que sur le diagramme de Bode (cf. Figure 142). Et ce pour toutes les cellules et conditions que nous avons testé.

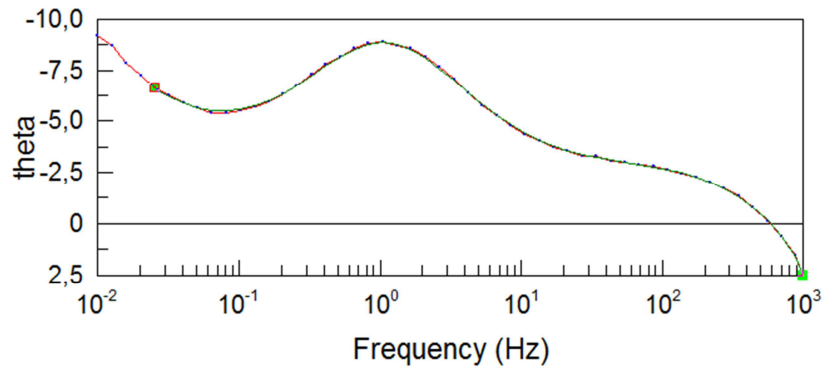


Figure 143 : Représentation en diagramme de Bode de l'impédance d'une cellule 18650 vieillie.

Pour pleinement valider ce circuit équivalent il faut s'assurer que le modèle choisi corresponde à des phénomènes physiques ou électrochimiques.

2. LIENS AVEC LES PHÉNOMÈNES ÉLECTROCHIMIQUES

Par expérience et simple déduction, nous pouvons d'ores et déjà affirmer que :

- R0 correspondant à toute la chaîne résistive, de l'appareillage jusqu'aux électrodes. Elle inclut donc les résistances de contact induits par la connectique (écrous, soudures, porte échantillon...) jusqu'à la cellule, mais également les résistances de contact internes à la cellule et la résistance de l'électrolyte.
- L1 correspond à la partie inductive du branchement. C'est-à-dire les perturbations électromagnétiques à très hautes fréquences induites par les câbles de connectique. Le comportement « passe haut » des bobines implique que L1 n'aura pas d'influence pour les fréquences les plus basses.
- W1 est une impédance de Warburg. Elle est utile pour modéliser les processus diffusionnels en solution solide (tel que la migration des ions lithium au sein des matériaux actifs). Ce composant est utile pour les plus basses fréquences, correspondant aux phénomènes les plus lents. Il est symbolisé par la pente croissante (aux basses fréquences) sur le diagramme de Nyquist. Le Warburg dit « ouvert » permet de modéliser à la fois le comportement en diffusion infinie puis semi-infinie.
- CPE1 et CPE2 sont des composants capacitifs imparfaits. Ils représentent divers phénomènes comme le phénomène de double couche ou un film de passivation. L'association R//CPE est représentée, sur le diagramme de Nyquist, par un demi-cercle plus ou moins aplati.

L'impédance de chacun de ces composants est définie ci-dessous :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{C(j\omega)^a} \tag{Eq. 52}$$

Avec : C la capacité du condensateur,

a le facteur de forme du CPE.

$$Z_w = R \times \frac{\coth((Tj\omega)^P)}{(Tj\omega)^P} \tag{Eq. 53}$$

Avec : R la résistance correspondant à la partie réelle de Z_w dans la zone de diffusion restreinte,

T est égal à L/D dans la zone de diffusion infinie, avec L l'épaisseur de la couche de diffusion et D le coefficient de diffusion,

P le facteur de forme (la pente se rapproche de 45° quand il se rapproche de 0,5).

À ce stade, l'association des composants du circuit équivalent aux phénomènes électrochimique est presque complète. Il ne manque que les deux $R//CPE$ à identifier. Nous avons alors effectué une cartographie de l'impédance d'une cellule vieillie en fonction du SOC de mesure (cf. Figure 144). Elle représente l'évolution du diagramme de Nyquist mesuré en fonction de l'état de charge la plus bas (en foncé) au plus haut (en plus clair).

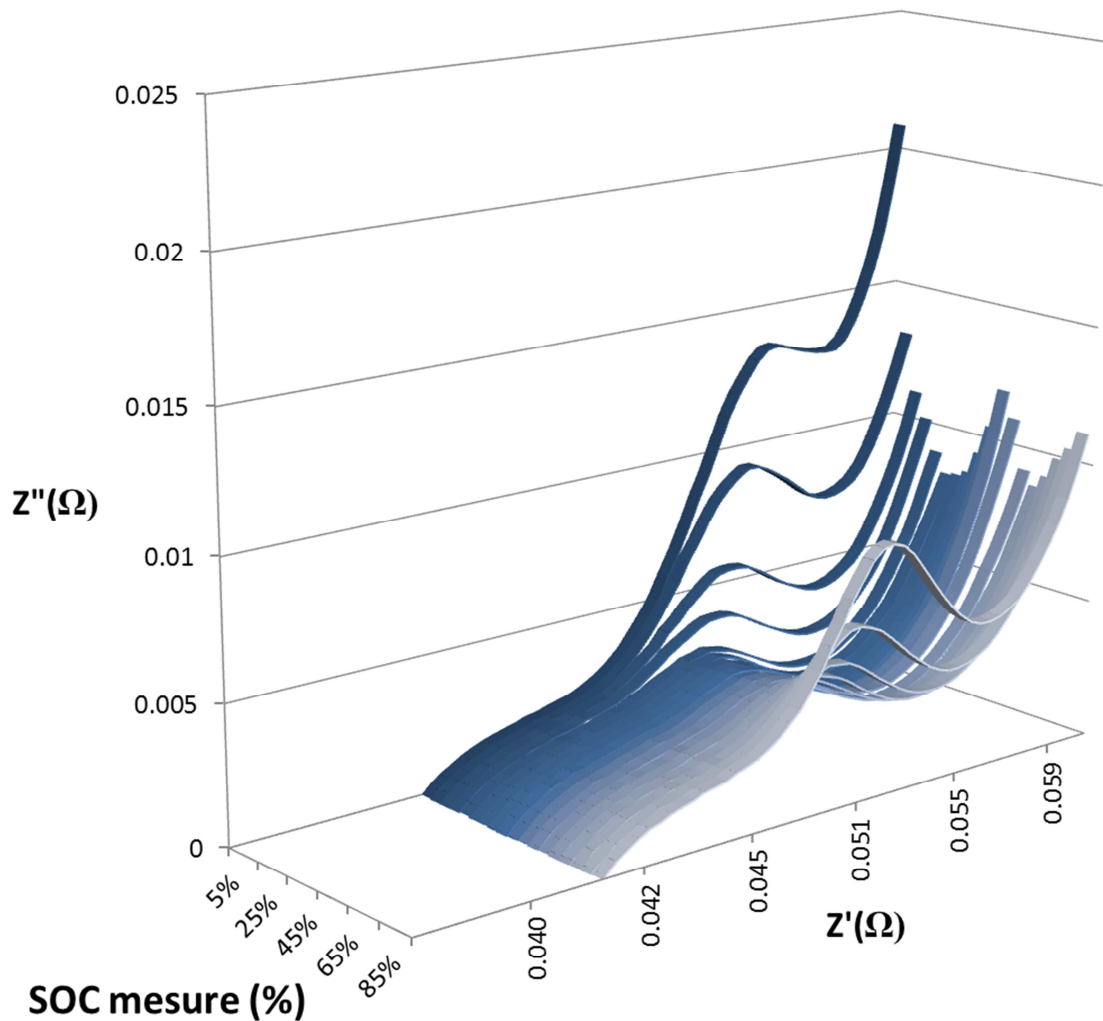


Figure 144 : Représentation des diagrammes de Nyquist d'une cellule vieillie (N°032) en fonction du SOC de mesure.

On mesure alors deux comportements différents des $R//CPE$ en fonction de l'état de charge. Comme on le constate sur la Figure 143, d'importantes variations de l'impédance apparaissent aux SOC extrêmes, juste avant la partie diffusive. Le premier ($R//CPE1$) est quasi invariant, tandis que le second ($R//CPE2$) subit de larges variations. Ce comportement (du $R//CPE2$) est révélateur d'un phénomène de double couche. À l'inverse le premier $R//CPE1$ se comporte comme une couche de passivation.

Suite à ces mesures il est possible d'étudier l'influence du vieillissement sur la résistance de contact de la cellule (R_0), l'influence de la couche de passivation ($R//CPE1$), la modification du phénomène de double couche ($R//CPE2$), ainsi que des variations de la diffusion au sein de la batterie (W).

C. RÉSULTATS

Le travail présenté ici repose sur l’analyse de trois batteries 18650. La première est neuve (5 cycles), la seconde est un peu vieillie (perte de 6% de capacité, 2 mois de cyclage), et la dernière est très vieillie (perte de 10% de capacité, 5 mois de cyclage et calendaire). Les mesures ont été effectuées à 40°C.

1. MODIFICATION DU R//CPE1

Dans cette section nous nous intéressons aux changements intervenants sur les R//CPE du modèle équivalent et, dans un premier temps, sur le R//CPE1. On constate tout d’abord une augmentation de la capacité moyenne du CPE1. Elle passe ainsi de 1,68 à 6,59 F pour l’élément le plus vieilli (cf. Figure 144).

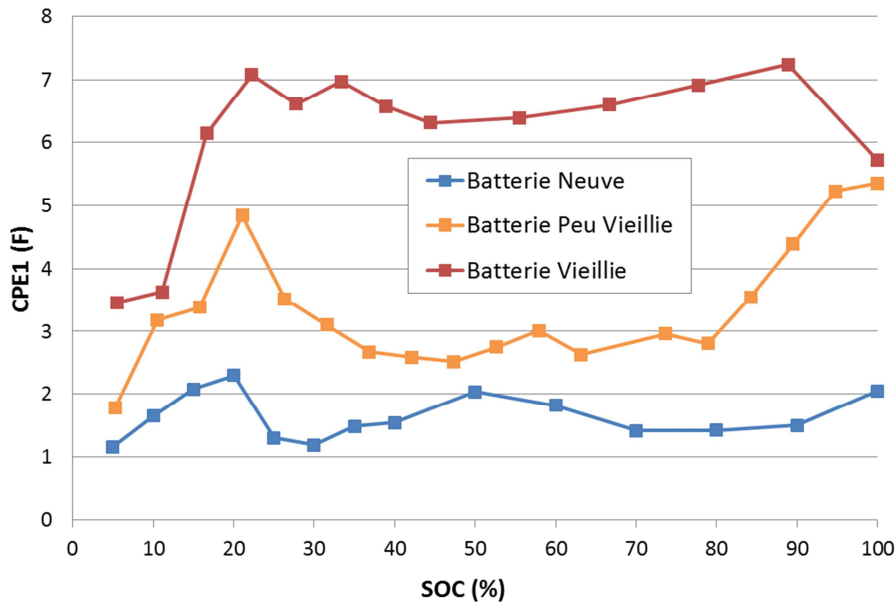


Figure 145 : Évolution de la capacité du CPE1 lors du vieillissement et en fonction de l’état de charge.

Cette évolution capacitive traduit l’augmentation d’une couche de passivation de plus en plus importante. Conformément à la bibliographie [VET05], et à nos résultats de mesures par XPS (cf. § IV.B p. 173), nous pouvons alors établir que cette couche de passivation se forme à l’électrode négative. En effet, il a largement été reporté qu’une SEI se dépose sur les électrodes négatives en graphite. La décomposition chimique et électrochimique de l’électrolyte explique ce film. Il est possible de relier la capacité du CPE1 à l’épaisseur d’un film de passivation :

$$C = \epsilon_0 \times \epsilon \times \frac{S}{d} \tag{Eq. 54}$$

Avec : ϵ_0 la permittivité du vide,

ϵ la permittivité du film,

d l’épaisseur du film,

S la surface du film.

L'augmentation de la capacité observée correspond donc à une diminution de l'épaisseur de la SEI et/ou de l'augmentation de sa surface (si l'on suppose sa permittivité constante). Le facteur de forme du CPE nous permet d'obtenir plus d'information sur cette SEI.

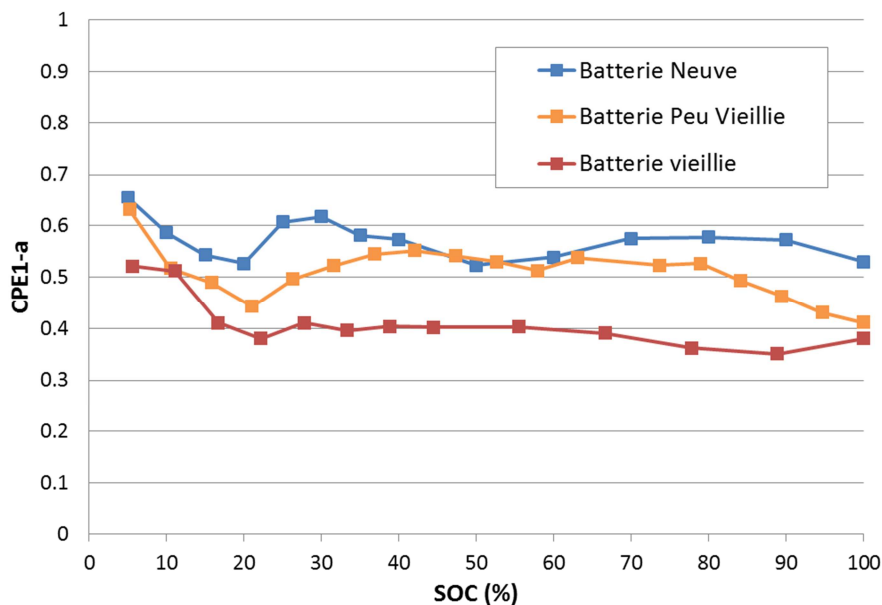


Figure 146 : Évolution du facteur de forme du CPE1 en fonction du vieillissement et de l'état de charge.

On constate sur la figure ci-dessus que le facteur de forme CPE1-a diminue au cours du vieillissement. Il passe ainsi en moyenne de 0,56 à 0,39 au cours des vieillissements considérés. Cette variation est significative. Le facteur de forme indique une augmentation de la tortuosité, ou de la rugosité de la couche de passivation. Cette couche est de moins en moins plane au fil du temps. Si la capacité du CPE1 augmente c'est donc dû à **l'augmentation de la surface de la couche de passivation, qui devient de plus en plus rugueuse** (la surface de la SEI augmente). Pour avoir une vision plus complète de cette couche de passivation, il est intéressant de considérer la résistance R1 associé à la résistance du film :

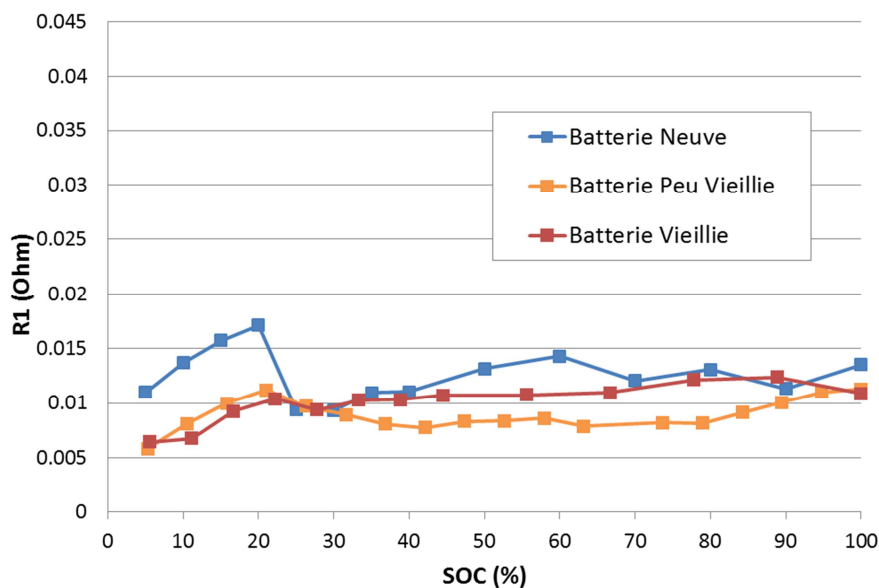


Figure 147 : Évolution de la résistance R1 au fil du vieillissement et de l'état de charge.

On constate sur la Figure 147, qu'il y a de petites variations de R1 au fil de l'état de charge. Ces variations ne semblent liées qu'à des incertitudes de mesures au cours de l'analyse des données. On obtient un écart type de 10

à 20% sur les mesures de R1 au fil de l'état de charge. En considérant ce pourcentage d'incertitude on peut alors estimer que la résistance du film ne varie pas. En effet, R1 reste dans la même fourchette de valeurs, de 12,6 à 9,6 en passant par 10,6 mΩ de moyenne. De façon étonnante, la résistance du film de passivation ne varie donc pas, même après d'importants vieillissements.

Ces analyses du R//CPE1 nous livrent une vision de la couche de passivation se déposant à l'électrode négative : de plus en plus tortueuse au fur et à mesure du vieillissement, mais avec une résistance qui reste stable au cours du temps. Cette SEI, à la surface de l'électrode, devient de plus en plus poreuse. Ces observations peuvent être reliées aux observations effectuées jusqu'à présent sur le vieillissement. En effet, nous avons noté que les pertes de capacités s'effectuaient en fonction du temps et de la charge échangée. Les résistances globales des cellules, en revanche, n'évoluaient qu'en fonction de la charge échangée (dans nos conditions). Le fait que R1 reste constant vient confirmer que **l'augmentation de SEI n'impacte pas la résistance globale de la cellule**. Et explique donc, qu'en calendrier, la résistance des 18650 n'évolue pas.

2. MODIFICATION DU R//CPE2

Les modifications mesurées sur les différents composants du circuit équivalent permettent d'étudier l'évolution des phénomènes électrochimiques. C'est le cas également du R//CPE2. Les évolutions de la résistance R2 sont d'ailleurs intéressantes :

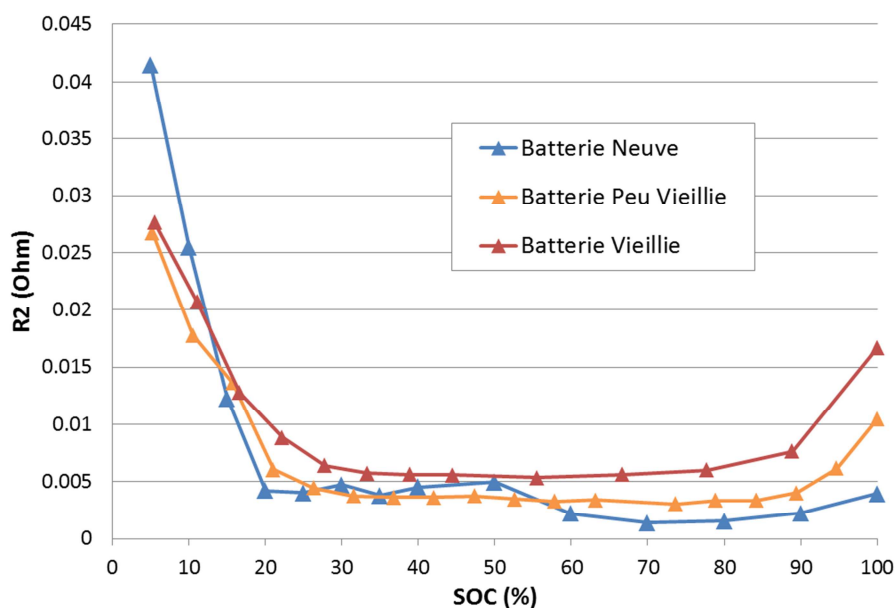


Figure 148 : Évolution de la résistance R2 en fonction du vieillissement et de l'état de charge.

On observe, sur la Figure 148, une allure de R2 en fonction de l'état de charge en forme de « selle de cheval ». Cette allure témoigne de la difficulté du transfert de charge aux SOC extrêmes et donc de la diminution du courant faradique. On note que R2 est très faible et varie peu pour les SOC moyens (de 20% à 80%), même si on peut noter une augmentation avec le vieillissement. Ces observations symbolisent **une difficulté de plus en plus importante du phénomène de transfert de charge au sein du matériau actif**.

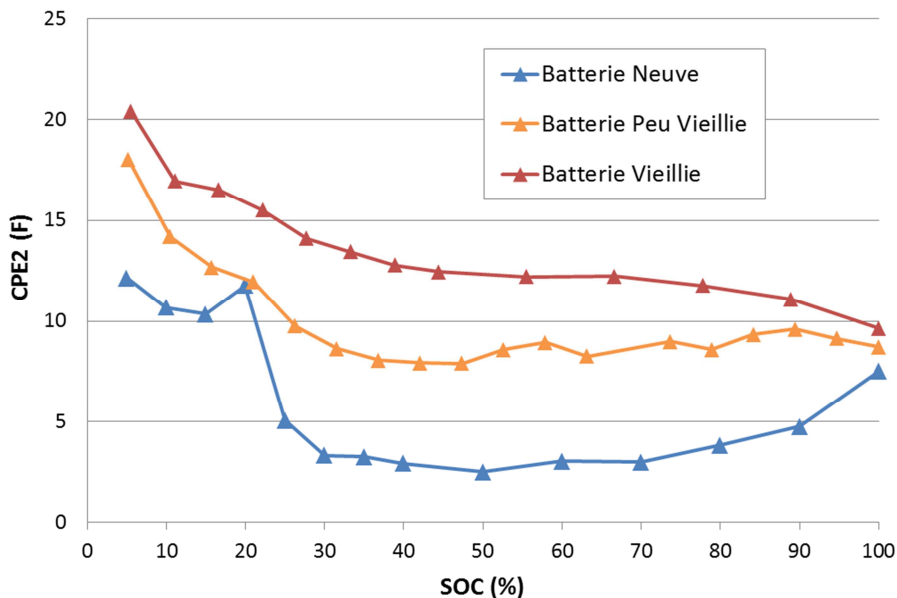


Figure 149 : Évolution de la capacité du CPE2 en fonction du vieillissement et de l'état de charge.

La figure ci-dessus présente l'évolution de la capacité CPE2. Elle correspond à la capacité double couche, un phénomène qui existe à l'interface électrode électrolyte. Cette double couche est formée par l'apparition d'un front d'ions provenant de la solution électrolytique à la surface de l'électrode. Ce plan d'ions (plan de Helmholtz) et le plan de l'électrode constituent les armatures d'un pseudo condensateur d'épaisseur très mince (quelques Angström). L'augmentation globale constatée de cette capacité du CPE2 (de 5 à 13F) témoigne donc de difficultés de fonctionnement au fil du vieillissement. Comme pour une couche de passivation, cette augmentation (cf. Eq. 54) peut être assimilée à une diminution de l'épaisseur du pseudo condensateur ou de l'augmentation de sa surface. Étudions alors le facteur de forme du CPE2 :

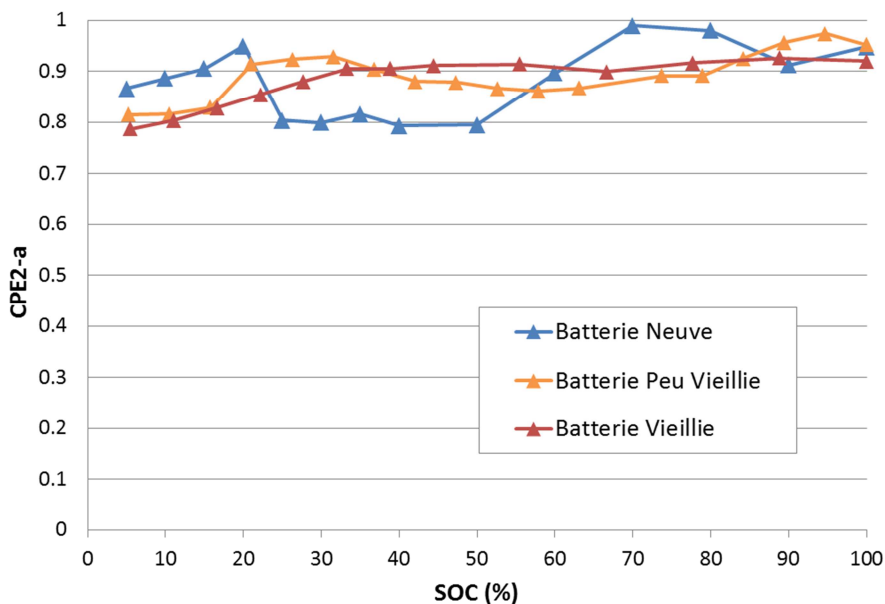


Figure 150 : Évolution du facteur de forme du CPE2 en fonction du vieillissement et de l'état de charge.

On constate que le facteur de forme CPE2-a varie un peu en fonction du SOC à cause d'imprécision de certaines mesures. En moyenne, en revanche, les facteurs de formes restent strictement identiques (0,88 à 0,90) au fil du vieillissement. On se rapproche alors d'un condensateur plan parfait. Voilà qui indique une surface de phénomène assez plane et qui ne semble pas évoluer. On explique ces mesures (de capacité et du facteur de forme) par **une diminution de l'épaisseur du condensateur double couche**. La SEI qui se dépose de plus en

plus à la surface du graphite impose cette évolution. La conductivité ionique au sein du film étant moins grande qu’au sein de l’électrolyte, le gradient de concentration est plus important, le front d’ion se rapproche alors du matériau actif. Comme la surface du condensateur reste près de la surface des grains le facteur de forme reste constant.

3. MODIFICATION DE LA PARTIE DIFFUSIONNELLE

L’étude de la partie diffusionnelle est effectuée de façon indépendante, afin d’obtenir une plus grande précision. Nous étudions la partie correspondant à la diffusion semi-infinie au sein des matériaux. C’est-à-dire, sur un diagramme de Nyquist, la partie correspondant à une pente croissante avec un angle égal ou inférieur à 45°.

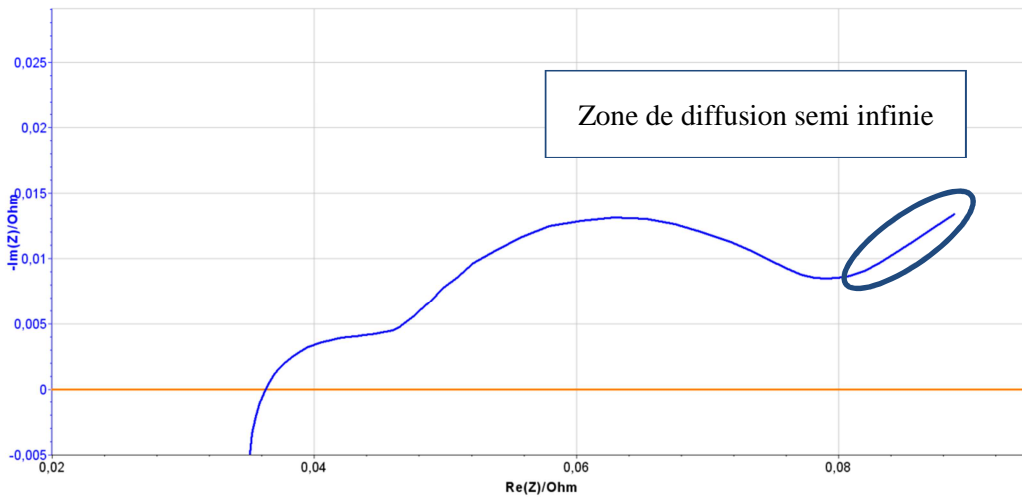


Figure 151 : Diagramme de Nyquist d’une cellule neuve. Mesure effectuée à 10% d’état de charge.

Dans cette zone de fréquence, correspondant à la diffusion sans contrainte, on peut simplifier l’impédance de Warburg. On a alors $Z' = Z''$ et :

$$Z_w = \frac{A_s \times (1-j)}{\omega^{1/2}} \text{ et } Z' = \frac{A_s}{\omega^{1/2}} \tag{Eq. 55}$$

Il est alors possible d’obtenir le facteur A_s en traçant l’évolution de Z' en fonction de $\omega^{-1/2}$. A_s correspond alors au coefficient directeur de la droite :

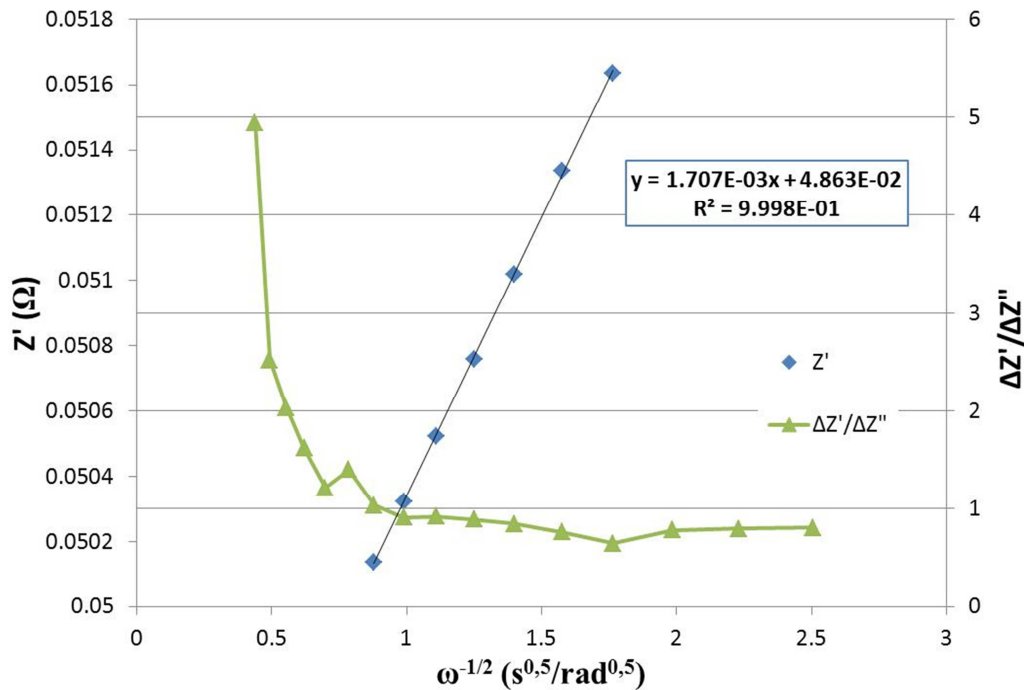


Figure 152 : Évolution de Zr en fonction de $\omega^{-1/2}$ pour le calcul de As (ici égal à 0,0017).

Le coefficient As, au sein de l'impédance de Warburg en diffusion semi-infinie, correspond à une réalité physique. Il est lié au coefficient de diffusion des ions lithium au sein des matériaux :

$$D_{Li} = \left(\frac{V_M}{FS\sqrt{2}} \times \frac{1}{A_s} \times \frac{dE}{dx} \right)^2 \quad \text{Eq. 56}$$

Avec : V_M le volume molaire de la maille cristallographique d'accueil (des ions Li^+),

F est la constante de faraday (égal à 96500 C/mol environ),

S est la surface électroactive,

dE/dx correspond à la dérivée de la courbe OCV en fonction du taux de lithiation.

Le coefficient de diffusion est donc proportionnel au carré de l'inverse de As. Ce coefficient de diffusion correspond au processus limitant au sein de la batterie 18650. Dans notre cas il y a tout lieu de penser que la diffusion en phase solide au sein du NCA est plus lente et contrainte qu'au sein des feuillets de graphite. On peut alors considérer ce coefficient de diffusion comme étant celui des ions lithium au sein du NCA.

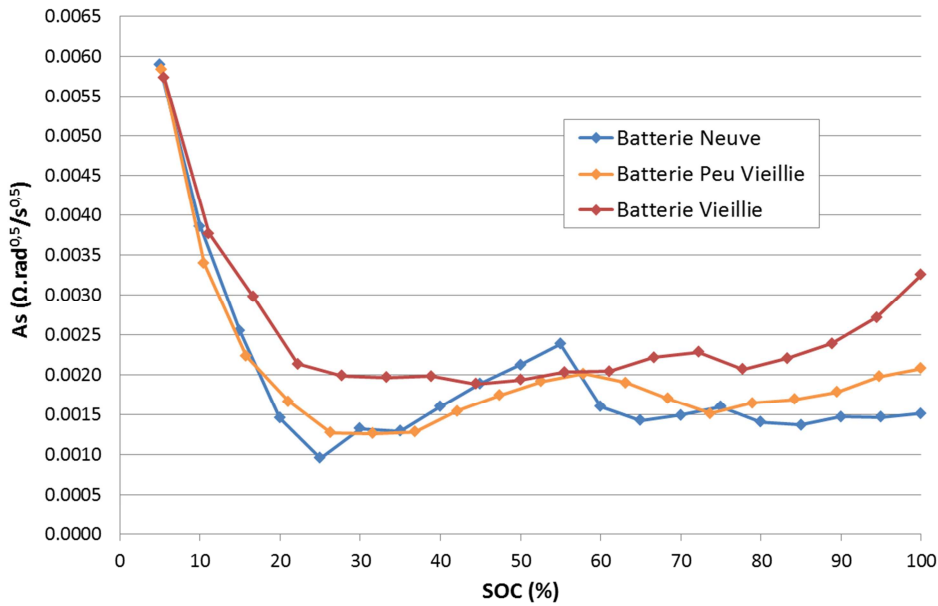


Figure 153 : Évolution de A_s en fonction du vieillissement et de l'état de charge.

La Figure 153 présente les résultats des mesures de A_s en fonction du vieillissement. On constate que, en moyenne, la valeur de A_s augmente avec le vieillissement. En considérant les paramètres V_M et S de l'équation Eq. 56 constants, cela correspond à une diminution de 18% du coefficient de diffusion de l'élément peu vieillie et de 53% de la batterie 18650 vieillie. On remarque, de plus, que cette évolution est particulièrement marquée à haut état de charge, où le coefficient A_s augmente de façon importante.

En considérant que ce coefficient de diffusion en phase solide correspond à celui du NCA, on peut conclure sur l'effet du vieillissement. **Le vieillissement, probablement en cyclage, va induire une baisse importante de la propriété diffusive du matériau actif d'électrode positive.** Cette modification ne peut qu'être liée à des changements de la structure du NCA. C'est sans aucun doute à relier aux modifications cristallographiques constatées précédemment et aux difficultés de transfert de charge.

4. BILAN

Les mesures effectuées par spectroscopie d'impédance sont riches d'enseignements, elles permettent une compréhension élargie des phénomènes de vieillissement. Le tableau ci-dessous présente un bilan des mesures effectuées sur les trois cellules étudiées. Les moyennes et les écarts types présentés correspondent aux valeurs obtenues sur la plage complète de SOC

BATTERIE NEUVE				BATTERIE PEU VIEILLIE				BATTERIE VIEILLIE			
		Moyenne	Ecart Type (%)			Moyenne	Ecart Type (%)			Moyenne	Ecart Type (%)
Contacts	R0 (Ω)	0.033	0.8	R0 (Ω)	0.034	1.0		R0 (Ω)	0.037	1.0	
	L1 (H)	4.61E-07	1	L1 (H)	4.56E-07	1		L1 (H)	4.70E-07	0.57	
Couche de passivation	R1 (Ω)	0.0126	19	R1 (Ω)	0.0092	13		R1 (Ω)	0.0107	9	
	CPE1-C (F)	1.68	22	CPE1-C (F)	3.45	28		CPE1-C (F)	6.59	7	
	CPE1-a	0.56	6	CPE1-a	0.50	9		CPE1-a	0.39	5	
Double Couche	R2 (Ω)	0.0042	68	R2 (Ω)	0.0050	60		R2 (Ω)	0.0078	47	
	CPE2-C (F)	5.13	61	CPE2-C (F)	9.20	15		CPE2-C (F)	12.89	15	
	CPE2-a	0.88	9	CPE2-a	0.90	4		CPE2-a	0.90	3	
Partie diffusionnelle	W1-R	4.13E+08	233	W1-R	2.67E+06	152		W1-R	1.03E+03	146	
	W1-T	2.59E+16	211	W1-T	4.71E+13	169		W1-T	8.88E+08	214	
	W1-P	0.64	7	W1-P	0.66	5		W1-P	0.65	9	
	As	1.56E-03	22	As	1.69E-03	16		As	2.21E-03	17	
	D/D°	1		D/D°	0.82			D/D°	0.47		
Fréquences caractéristiques	f1* (Hz)	165.3	30	f1* (Hz)	170.1	19		f1* (Hz)	148.2	22	
	f2* (Hz)	25.6	57	f2* (Hz)	6.5	45		f2* (Hz)	2.4	32	

Tableau 17 : Bilan des différents composants du circuit équivalent pour les trois batteries 18560 étudiées.

On constate sur ce tableau que :

- La résistance R0 augmente très légèrement au cours du vieillissement. Cela signifie que les contacts entre les branchements et la matière active subissent une dégradation. Ces dernières peuvent provenir d'une dégradation du collecteur de courant ou d'une perte de contact avec la matière active.
- La bobine L1 ne change quasiment pas de valeur, et ne dépend pas du SOC. Ces quelques variations sont très probablement dues à des modifications de la partie inductive dans le câblage et du porte échantillon.
- Le R//CPE1 peut être associé à la croissance d'une couche de passivation (SEI) à l'électrode négative. La capacité qui augmente, associé à un facteur de forme qui diminue, nous indiquent que ce film est de plus en plus rugueux. Néanmoins la résistance du film n'évolue quasiment pas (entre 10 et 12 mΩ).
- Le R//CPE2 correspond au phénomène de double couche capacitif associé au transfert de charge. Le transfert de charge est de plus en plus difficile (R2 augmente) à cause d'une dégradation du matériau actif positif. Le comportement capacitif du phénomène de double couche s'accroît avec le vieillissement (CPE2 augmente). Cette augmentation est liée à une diminution de l'épaisseur de ce condensateur, conditionné par la croissance de SEI.
- L'impédance de Warburg W1 est difficilement exploitable en l'état, étant donné les importants écarts types et les difficultés de mesures. Tout au plus le coefficient de pente W1-P reste constant, indiquant une pente de diffusion semi infinie qui reste identique. Un traitement séparé de cette partie diffusive montre une augmentation du coefficient As. Cela signifie que le coefficient de diffusion semi infinie perd jusqu'à 53% sur nos mesures.
- Les fréquences caractéristiques des deux R//CPE correspondent aux fréquences où le gain de ces composants sera le maximum. Elles sont égales à $1/(2*\pi*(R*CPE)^{1/CPE-a})$. On voit que les deux R//CPE ont des fréquences caractéristiques très différentes, ce qui indique des phénomènes distincts. La fréquence associée au R//CPE1 reste quasiment inchangée au fil du vieillissement, indiquant que le phénomène (passivation) est stable et n'influence pas la résistance dynamique de la batterie. D'autre part, on constate, pour le R//CPE2, que la fréquence caractéristique est décalée vers les basses fréquences avec le vieillissement. Cela signifie que le processus électrochimique (transfert de charge) est globalement entravé au fur et à mesure de la dégradation des différents composants.

Les mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique nous ont donc fourni beaucoup d'informations sur les différents mécanismes électrochimiques et leurs modifications au cours du vieillissement.

D. SIE EN VIEILLISSEMENT

Un essai a été effectué avec un suivi par spectroscopie d'impédance tout au long du vieillissement. À chaque check-up était effectuée une spectroscopie d'impédance à 75% de SOC. C'est l'occasion de vérifier en continu les phénomènes détaillés au préalable. L'essai est un vieillissement en cyclage (C/4, D/2, 100% DOD, 40°C) avec plusieurs périodes de calendrier (arrêts non prévus), pour une perte totale de capacité de 9%. Les pertes sont équitablement réparties entre contribution temporelle et fatigue.

Observons l'évolution des deux CPE du modèle équivalent de notre batterie :

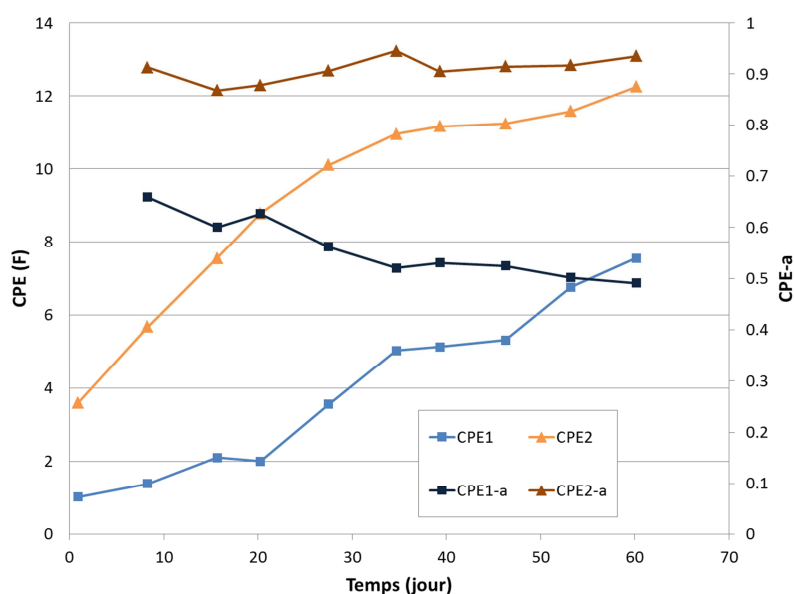


Figure 154 : Évolution au fil du vieillissement des capacités et facteurs de forme des CPE.

On observe que les deux capacités des CPE augmentent au fur et à mesure du vieillissement. Le facteur de forme CPE1-a diminue tandis que CPE2-a reste stable autour de 0,9. Ces observations, tant quantitatives et qualitatives, sont en tous points semblables aux précédentes observations. Cela correspond à une augmentation de la couche de passivation (CPE1) de plus en plus rugueuse ; et une diminution de l'épaisseur du condensateur presque plan associé au phénomène de double couche.

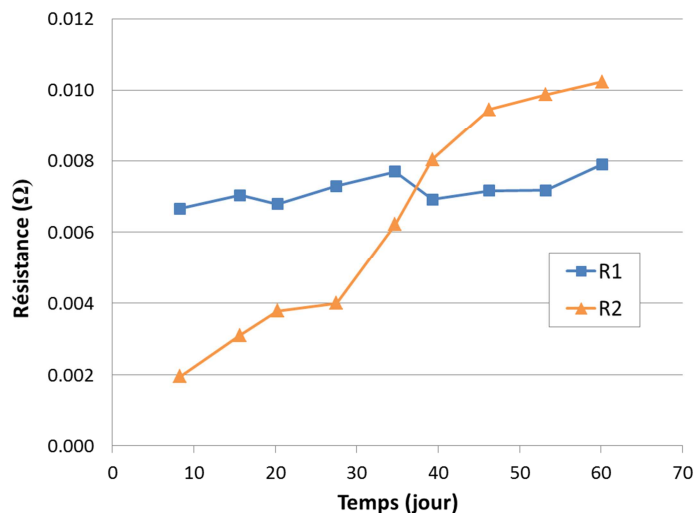


Figure 155 : Évolution des résistances du circuit équivalent au fil du vieillissement.

Les résistances associées aux CPE évoluent également comme prévu. La résistance du film de SEI ne varie pas, et se maintient autour de 7mΩ. La résistance associée au transfert de charge, de son côté, augmente fortement (de 2mΩ à 10mΩ). Cela correspond à une diminution du courant faradique, à un transfert de charge se faisant de moins en moins facilement au sein des matériaux actifs d'électrode.

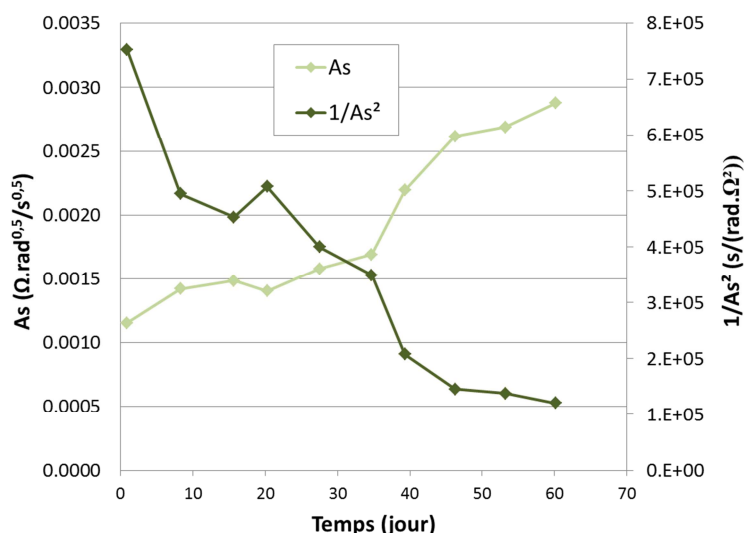


Figure 156 : Évolution du coefficient As et de $1/As^2$ en fonction du vieillissement.

La Figure 156 montre l'évolution du coefficient As , et de $1/As^2$. Ce dernier est directement (cf. Eq. 56 p. 187) proportionnel au coefficient de diffusion en phase solide du matériau de l'électrode limitante (ici le NCA). On observe alors, bien que la qualité de la mesure soit faible, que le coefficient de diffusion des ions lithium au sein du NCA diminue. Le matériau actif positif se dégrade au fur et à mesure de la sollicitation.

Toutes ces évolutions, du circuit équivalent, sont en parfait accord avec ce qui a été décrit précédemment. On observe bien une dégradation générale de la batterie 18650 lors du vieillissement. Un film passivant apparaît et grandit à la surface de la SEI, devenant de plus en plus poreux mais pas plus résistant. Le phénomène de double couche est modifié par cette SEI. Enfin, les sollicitations induisent des altérations de la structure du NCA. Le transfert de charge ainsi que la diffusion des Li^+ en phase solide sont altérés.

VI. CONCLUSIONS

A. BILANS DES PHÉNOMÈNES

Les mécanismes de vieillissement batteries sont nombreux, complexes et parfois inter dépendants. Beaucoup d'études physiques et électrochimiques ont été menées jusque-là afin d'expliquer en détail ces phénomènes. Notre objectif était, cependant, beaucoup moins ambitieux. Cette étude avait pour but de connaître les mécanismes les plus importants, et de comprendre les mesures faites lors de la modélisation sur les 18650. Et tout particulièrement, comprendre à quoi correspondent les deux contributions du vieillissement. À la suite des diverses mesures réalisées, nous pouvons désormais livrer une vision plus complète et globale du vieillissement des batteries 18650 dans nos conditions de test :

- La contribution fatigue correspond à l'endommagement du matériau actif de l'électrode positive. Au fur et à mesure de l'insertion/ désinsertion d'ions lithium, la structure du NCA se modifie. Après de forts vieillissements en cyclage on observe d'ailleurs des modifications importantes de sa microstructure. Lié à cela, le coefficient de diffusion et le transfert de charge subissent de fortes altérations, synonyme de désordre structurel. Une explication physique approfondie nécessiterait de plus amples recherches. On peut cependant émettre l'hypothèse d'une couche de NiO à la surface des particules ou la désactivation d'ions nickel et cobalt. Le matériau actif se détériore donc en fonction de la charge échangée et très peu en calendaire. C'est lié au phénomène d'augmentation de résistance linéaire en cyclage. Dans nos conditions, la résistance évolue seulement suivant la dégradation du NCA.
- La contribution temporelle provient du dépôt d'une couche de passivation à la surface de l'électrode négative en graphite. Les changements de surface ainsi que la modification de l'impédance prouvent qu'il y a une dégradation chimique et électrochimique à la surface du matériau actif. Ce film semble très rugueux et poreux, mais ne semble pas influencer la résistance de la cellule. On explique cela par des chemins ioniques globalement conservés. L'évolution en racine carrée du temps s'explique par une limite diffusionnelle de réaction [SPO03a, WRI02]. On comprend également pourquoi cette contribution s'observe en cyclage tout comme en calendaire.

Les pertes de capacité se composent donc d'une perte de sites actifs (positifs) et d'ions lithium. Ces différentes sources de pertes de capacité sont souvent rapportées dans la bibliographie [DUB11, RAM02a, RAM02b, SAN08, ZHA08] mais de façon contradictoire. Ces mécanismes mis en évidence sont valables dans nos conditions d'essais et de cellule. Il est possible qu'une autre batterie graphite/ NCA ne subisse pas exactement les mêmes phénomènes de vieillissement. En particulier, l'évolution linéaire de la résistance n'est qu'un cas particulier semble-t-il. Il est possible de retrouver une évolution de R en fonction de deux composantes fatigues et temporelle. Il suffirait que la SEI formée augmente de façon plus importante la résistance.

Ces explications nous permettent de revenir sur le fondement de notre modèle : le cumul des dommages. On comprend désormais physiquement que l'on peut sommer les dommages fatigues et temporels. On cumule, de fait, les défauts au sein de la structure du NCA ainsi qu'un film de plus en plus épais sur le graphite. Ils expliquent également que l'on puisse lier le vieillissement en cyclage et calendaire, comme la prouvé notre test de cumul (cf. Chapitre 4 § IV.A Le cumul des dommages calendaire et cyclage, p. 127). Les ions lithium sont de moins en moins nombreux, ce qui va réduire la capacité totale. À cela s'ajoute les pertes de matériaux actifs (ou de sites actifs) du NCA, ce qui va empêcher le transfert de charge (mécanisme moyennement rapide) et la diffusion

(mécanisme lent) au sein du matériau. Ces deux phénomènes se cumulent pour faire baisser la capacité mesurée en dynamique lors d'une décharge (de check-up).

B. EXPLICATION DES FACTEURS DE PONDÉRATION

1. CONTRIBUTION FATIGUE

La Figure 157 rappelle les différentes fonctions partielles de pondération utilisées, pour la contribution fatigue, dans notre modèle de prévision de la capacité des 18650.

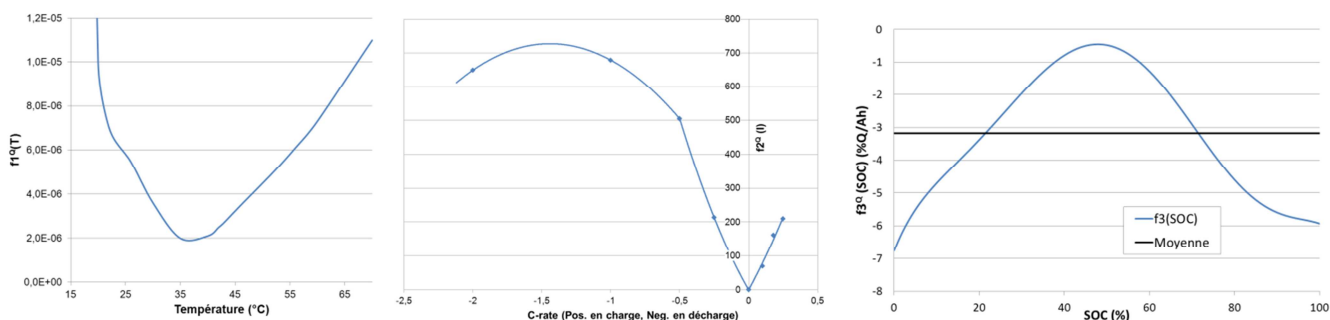


Figure 157 : Rappel des fonctions partielles f_1 , f_2 et f_3 de pondération de la capacité pour 18650.

La fonction $f_1(T)$ indique un maximum de vieillissement à haute et basse température. L'optimum, pour la durée de vie de la batterie, correspond à une température moyenne d'environ 30°C à 40°C. Nous pensons qu'il s'agit de deux phénomènes de dégradation influencés par la température. Aux basses températures, des problèmes de solubilité d'espèce parasites (LiF , PF_5 , Li_2CO_3 , $\text{CH}_3\text{OCO}_2\text{Li}\dots$) peuvent apparaître [JON09, JON11]. Ces composés peuvent cristalliser partiellement et obstruer la porosité, déjà faible, des électrodes. Des problèmes de viscosité de l'électrolyte peuvent également apparaître, diminuant la diffusion des ions Li^+ . En augmentant la température, ces problèmes ne seront plus présents. Par contre, l'augmentation de la chaleur va impacter négativement la structure du matériau positif. Les désordres cristallographiques seront de plus en plus importants avec la température qui s'accroît.

La fonction $f_2(I)$ montre, pour les faibles courants ($<0,25C$), une symétrie. Cela signifie que l'impact sera identique en charge et en décharge, pour un courant absolu égal. Cela renforce l'idée que c'est bien les insertions/désinsertions des ions Li^+ , au sein du NCA, qui altèrent la structure. Dans un sens ou dans l'autre, le trajet de ces ions crée des défauts. Pour des courants plus importants, en décharge, on constate que le désordre augmente toujours. Cela signifie que, plus l'insertion des ions lithium s'effectue rapidement, plus le désordre créé est important. Pour les très forts courants, néanmoins, la vitesse de dégradation semble se stabiliser.

L'impact du SOC, sur la vitesse de vieillissement, est maximum aux états de charge extrêmes, comme l'indique la fonction $f_3(\text{SOC})$. Cela s'explique par le fait que, lors d'une insertion ou désinsertion d'ion lithium, le désordre créé est plus faible pour un état de charge moyen. Quand le taux de lithiation du composé NCA devient très élevé (ou très faible) la structure lamellaire présente plus de difficultés à accueillir (ou laisser partir) un ion lithium, cela crée donc plus de désordre structurelle

2. CONTRIBUTION TEMPORELLE

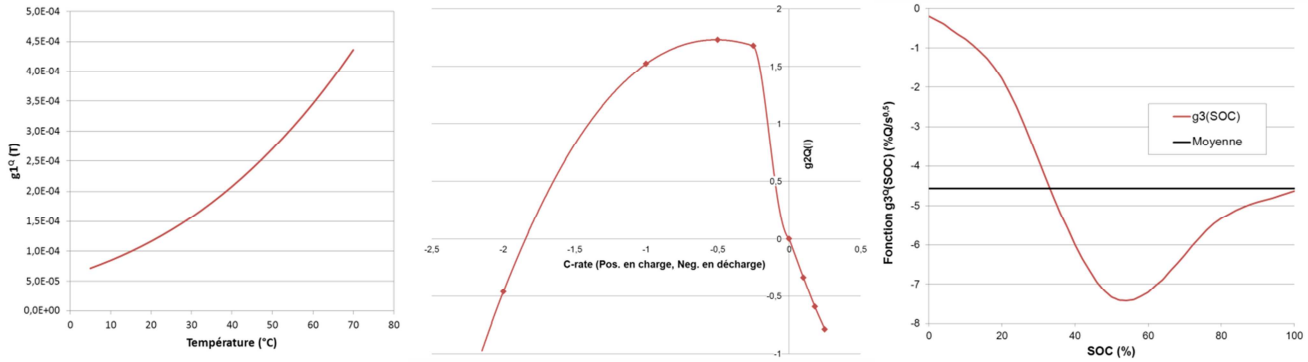


Figure 158 : Rappel des fonctions partielles g_1 , g_2 et g_3 de pondération de la capacité pour 18650.

La fonction $g_1(T)$ suit une loi de type Arrhenius. C’est une loi typiquement utilisée dans le cadre de l’activation thermique d’une réaction chimique. Cette fonction correspond donc à l’accélération, avec la température, d’une réaction de décomposition de l’électrolyte. Plus la température augmente, plus la vitesse de création de la SEI augmente.

La fonction $g_2(I)$ présente deux comportements différents, en fonction du signe du courant. Lors de la décharge ($I < 0$), g_2 est très importante, ce qui signifie un dépôt important de SEI. Pour des forts régimes de décharge cependant, la fonction partielle chute. Cela peut s’expliquer par un appauvrissement important des interfaces. Avec une interface plus pauvre en espèces la réaction principale de décomposition s’effectue alors moins vite. Lors de la charge, la fonction indique que la vitesse de vieillissement diminue avec le courant. Il est possible qu’il s’agisse d’une dissolution partielle de la SEI lors de la lithiation progressive du graphite. Il manque, cependant, des vérifications expérimentales afin d’affirmer ces théories.

La fonction $g_3(I)$ présente un minimum pour les états de charge moyen. La vitesse de dépôt de la couche de passivation, à la surface du graphite, serait donc maximum autour de 50% de SOC. Ceci est en accord avec les observations effectuées en vieillissement calendaire. À ce stade, nous ne sommes pas en mesure d’expliquer totalement ce comportement. Tout au plus, on peut citer des phénomènes de dissolution de la SEI et une vitesse/nature de dépôt qui dépend du potentiel de l’électrode [LER07].

Ce chapitre nous a permis de comprendre les phénomènes de vieillissement en jeu pour la batterie Panasonic 18650. Nous pouvons, désormais, établir un lien entre les mesures électriques du Chapitre 4 et les mécanismes de dégradations des électrodes. C’est une étape importante pour la généralisation du modèle à une autre batterie. Ainsi, en considérant les données de vieillissement obtenues par Wang [WAN11], il est possible d’apporter un éclairage nouveau de leurs essais effectués. Ces essais en cyclage, de batteries graphite/ LFP, évoluent suivant le CT à une puissance proche de 0,5. Cette puissance augmente légèrement avec le courant de décharge (de 0,552 à 0,56). Nous pouvons, à la vue de nos résultats, interpréter cette évolution comme une contribution temporelle importante et une contribution fatigue faible. Tout comme lors de nos essais, la contribution fatigue augmente avec le courant de décharge, et donc la puissance augmente. C’est cohérent avec le fait que le phosphate de fer (LFP) ait une structure très stable au cours de cyclage et donc, que la contribution fatigue soit faible dans ce cas. Il semble, alors, possible de généraliser notre approche fatigue et le modèle obtenu. La prochaine étape est donc la généralisation de ce modèle à une autre batterie, la BATT22.

CHAPITRE 6 : GÉNÉRALISATION DU MODÈLE DE VIEILLISSEMENT

PRÉSENTATION DE L'OBJECTIF FINAL DE CETTE THÈSE : LA GÉNÉRALISATION DU MODÈLE DE VIEILLISSEMENT À UNE AUTRE BATTERIE. BIEN QUE LIMITÉS, LES QUELQUES NOUVEAUX ESSAIS PERMETTENT D'ÉtudIER LA FLEXIBILITÉ DE NOTRE MODÈLE.

I. LA DÉMARCHE DE GÉNÉRALISATION

A. RAPPELS

1. PRINCIPE DE L'APPROCHE

À ce stade de l'étude, un modèle de vieillissement des batteries Panasonic 18650 a été mis en place. Il nous a permis d'effectuer une étude complète des influences des paramètres, et de démontrer la faisabilité de l'approche fatigue afin de prévoir le vieillissement. Cette approche a justement été sélectionnée pour ses possibilités, présumées, de généralisation à un autre élément lithium ion. Un modèle qui puisse être généralisé facilement, et rapidement, à une autre batterie, serait, en effet, un avantage indéniable. Dans le domaine automobile, les différentes technologies ne sont pas encore très matures. Les différents formats, chimies et capacités sont très nombreux sur le marché, et ce encore pour plusieurs années. Un tel modèle apporterait, alors, une grande flexibilité d'utilisation pour plusieurs types et générations de batteries. Notre objectif, ici, est de démontrer plusieurs points importants concernant la généralisation du modèle. Il s'agit également d'obtenir un modèle fonctionnel de prévision du vieillissement en fonction d'une sollicitation.

Notre travail porte sur la modélisation de la batterie ENT BATT22 (cf. Chapitre 3 § II.A.2 ENT BATT22 p. 87). C'est un élément de plus grande taille et capable de recevoir des courants (relatifs et en continu) plus importants (jusqu'à 3,6 C au lieu de 2C). Cet élément est cylindrique et de même chimie (graphite/ NCA) que les 18650.

Les différents points à étudier, afin de statuer sur les possibilités de généralisation du modèle, sont :

- La modélisation à deux composantes fatigue et temporelle. Les deux contributions, mises en évidence sur les 18650, sont-elles également présentes pour le vieillissement des BATT22 ?
- L'ordre de grandeur des contributions est-elle la même que pour les 18650 ? Plus largement, est-ce que le facteur taille impacte de façon importante sur les contributions ?
- Les fonctions de pondérations sont-elles identiques sur BATT22 et sur les 18650 ? Peut-on se baser sur les évolutions déjà observées ?
- Dans quelle mesure les fonctions de pondération doivent être modifiées ? Doit-on remanier les lois d'évolution et comment mettre en place les nouvelles pondérations ?
- Le développement final d'un modèle de prévision du vieillissement pour BATT22.

2. DISCUSSION SUR LES MODIFICATIONS À APPORTER

Avant même d'effectuer de nouveaux essais de vieillissement, nous pouvons discuter des modifications, à apporter au modèle, inhérentes à la nouvelle cellule. Nous avons constaté que les trois paramètres impactant le vieillissement sont la température, le courant et l'état de charge. Pour la température, il semble que ce paramètre impactera également le vieillissement des BATT22. La température sélectionnée correspond à la valeur interne de la batterie. Étant donné que le volume de la batterie est plus important, une inertie thermique ainsi que des gradients de température plus importants pourraient être observés.

Le courant doit également impacter le vieillissement des BATT22. En effet, comme nous l'avons démontré dans le Chapitre 5, le courant va accroître les défauts de structure du NCA et modifier la formation de la SEI sur le graphite. Nous avons déjà étudié ce paramètre courant sous sa forme relative, le C-rate. On pourrait alors penser que le facteur taille est pris en compte intégralement au sein des paramètres. Néanmoins, les gammes de C-rate admissibles par la batterie sont très différentes, à cause de grammage sans doute différents eux-aussi. Jusqu'à

3,6D et 1C pour la BATT22 au lieu de 2D et 0,25C pour la Panasonic 18650. On peut penser qu'un même courant surfacique, donc un même échange d'ions Li^+ , va impacter de la même façon le matériau d'électrode positive. Cependant, la porosité et l'épaisseur de l'électrode jouent un rôle important sur les dynamiques de déposition de la SEI. C'est pourquoi on ne peut pas comparer directement l'impact d'un même C-rate sur la contribution temporelle.

L'état de charge, auquel est placée la batterie, impacte de façon très importante les vitesses de vieillissement. Nous avons déjà discuté de la façon, relative, dont est définie le SOC en fonction du potentiel de cellule (cf. Chapitre 3 § I.A.1.3 La tension / état de charge p. 72). L'état de charge est alors utilisé parce qu'il est pratique. Mais dans le cas de la généralisation, les SOC ne correspondent pas à une même tension d'équilibre pour les deux batteries étudiées (et donc pas à un même taux de lithiation d'électrode). En effet, la tension de coupure en charge, utilisée pour calculer la capacité, est de seulement 4V au lieu de 4,2V pour la 18650.

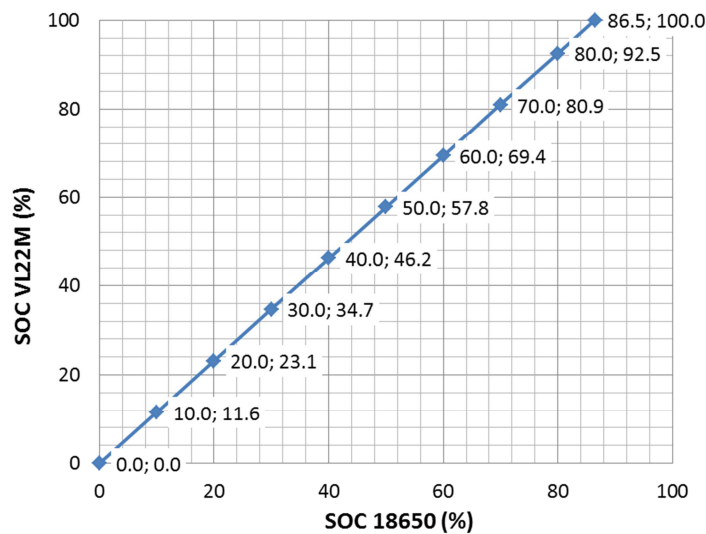


Figure 159 : Relation entre le SOC, des courbes OCV, mesuré sur une BATT22 et sur 18650.

La figure ci-dessus montre la relation entre l'état de charge sur BATT22 et sur 18650. Elle permet de constater que, tout d'abord, les bas SOC sont équivalents pour les deux cellules. En effet, la chute ohmique limite la décharge de la batterie. Ensuite, les très hauts états de charge ne sont pas exploités sur la BATT22, limitée en tension. Ces nuances correspondent à des différences de la plage d'utilisation des batteries. On peut d'ores et déjà corriger nos fonctions de pondérations : les 100% de SOC de la BATT22 correspondent aux 86,5 premiers pourcentages de SOC de la 18650.

B. ESSAIS DE VIEILLISSEMENT

1. PROTOCOLE ET MATÉRIEL

Plusieurs essais de vieillissement ont été effectués sur les BATT22. Étant donné que des bancs de forte puissance sont nécessaires pour ces batteries, les tests ont été peu nombreux et réparti en plusieurs lieux. Les essais ont ainsi été effectués au sein de PSA, du CEA Grenoble (INES) et de l'IFP Énergies nouvelles. Ces derniers ont été obtenus dans le cadre du projet HYDOLE [HYD09] et sont confidentiels. Les graphiques de ces données sont présentés ici de façon adimensionnelle.

Les connectiques, étuves, ainsi que les lots des différentes BATT22 sont différents. Seul le type de banc de cyclage, Digatron, est identique. Les résultats traités ici portent uniquement sur la capacité mesurée. En effet, nous avons vu que l'énergie évolue de la même manière que la capacité. De plus, nous n'avons pas été en mesure de mettre en place un modèle de prévision de la résistance sur 18650, nous ne pouvons donc pas comparer les résultats.

La capacité a été mesurée lors de check-up, avec quelques différences en fonction du lieu de l'essai. Au CEA et à l'IFPEN, la température du check-up est de 23°C (ambiante pour INES), alors qu'elle était de 40°C pour les essais réalisés à PSA. Conformément à ce qui a été constaté, la capacité mesurée augmente de 6% entre 23°C et 40°C. Les valeurs obtenues à INES et IFPEN sont donc corrigées d'un facteur 1,06 pour prendre en compte cette différence.

La mesure de capacité est effectuée, après une charge lente et un maintien à tension constante (4V ici), lors d'une décharge à courant constant. Là aussi, des différences apparaissent entre les différents sites de test. Pour INES et PSA les décharges sont effectuées à D/2 (soit 11A), alors qu'au sein de l'IFPEN les mesures sont effectuées à 1D (soit 22A). En l'absence de données nous ne sommes pas en mesure d'effectuer une correction pour obtenir des valeurs concordantes. On peut seulement espérer que les différences soient faibles et que le vieillissement se manifeste dans la même mesure à chacun des régimes. Afin d'éliminer un peu plus cette source de différence, nous comparerons les pertes de capacité (en %) et non les capacités elles-mêmes (en Ah).

2. TABLEAU DES ESSAIS

Le tableau ci-après présente les 10 essais de vieillissement à notre disposition :

N°	Lieu de test	Test effectué	Check-Up
PSA01	PSA	40°C ; C/2 1D ; 40-60% SOC	40°C ; D/2
PSA02		40°C ; C/2 1D ; 85-95% SOC	
PSA03		40°C ; C/2 1D ; 15-25% SOC	
PSA05		40°C ; C/2 D/2 ; 0-100% SOC	
INES03	CEA	20°C ; 1C 1D ; 0-100% SOC	20°C ; D/2
INES04		20°C ; 1C 4D ; 0-100% SOC	
IFP26	IFPEn	60°C ; 80% SOC, Calendaire	23°C, 1D
IFP27		60°C ; 80% SOC, Calendaire	
IFP28		60°C ; 80% SOC, Calendaire	
IFP30		40°C ; 1C 1D ; 0-100% SOC	

Tableau 18 : Essais de vieillissement effectués sur les BATT22.

On remarque que sur ces 10 essais, 7 concernent le vieillissement en cyclage et 3 sont des répétitions d'un même essai de vieillissement en calendaire. On peut d'ores et déjà observer que les données en calendaire sont en faible quantité.

II. RÉSULTATS ET GÉNÉRALISATION

A. DONNÉES DE VIEILLISSEMENT

1. RÉSULTATS DES ESSAIS

Parmi les résultats de vieillissement obtenus, on constate tout d'abord quelques évolutions un peu « anarchiques », c'est-à-dire sans réelle direction d'évolution générale. C'est le cas pour PSA01 :

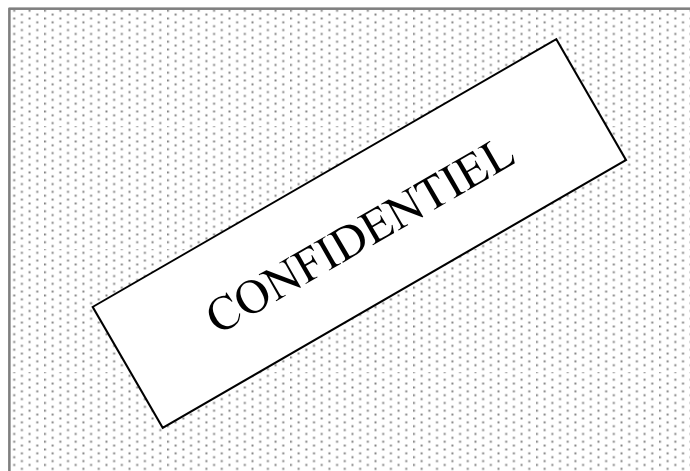


Figure 160 : Mesures de capacité en vieillissement de PSA01.

On remarque qu'il est difficile d'identifier deux contributions, et même une allure générale, pour la perte de capacité. Une autre batterie a un comportement énigmatique, INES04. On constate que la capacité diminue un peu au début du test puis se stabilise, avec une marge de variation assez élevée. Il est apparu que le cyclage ne s'est pas effectué correctement. En effet, pour des raisons encore largement inexplicées, la charge échangée lors de chaque cycle de vieillissement était de seulement 1Ah. Le vieillissement n'était donc pas vraiment impactant et significatif.

Mis à part ces deux essais, on observe deux points importants. Tout d'abord les résultats, des capacités mesurées, ne sont pas aussi « propres » que sur les 18650. On observe des variations, plus ou moins significatives, autour d'une tendance générale à la baisse de capacité. Ensuite, pour nos essais réalisés, on constate qu'**il est possible de modéliser les évolutions de perte de capacité des BATT22 à l'aide des deux contributions** fatigue et temporelle. On obtient alors une prévision très correcte de la perte de performance, si on néglige les variations décrites ci-dessus. Par exemple, pour l'essai INES03 :

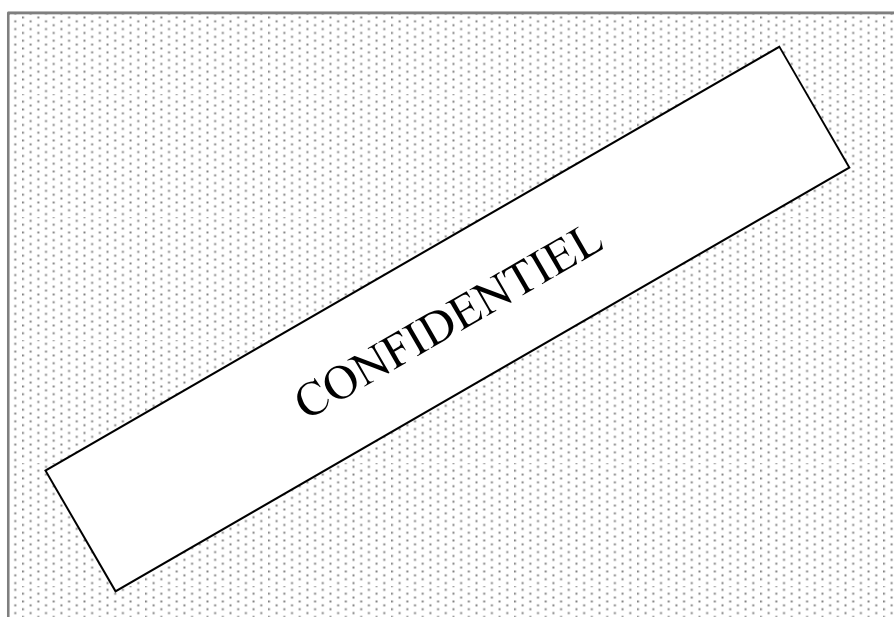


Figure 161 : Évolution de la capacité de la BATT22 en cyclage pour l'essai INES03.

La Figure 162 représente les pertes de capacité pour tous les essais réalisés sur BATT22. La figure représente non pas les points obtenus, car la grande dispersion empêche une lecture facile, mais les valeurs moyennes simulées.

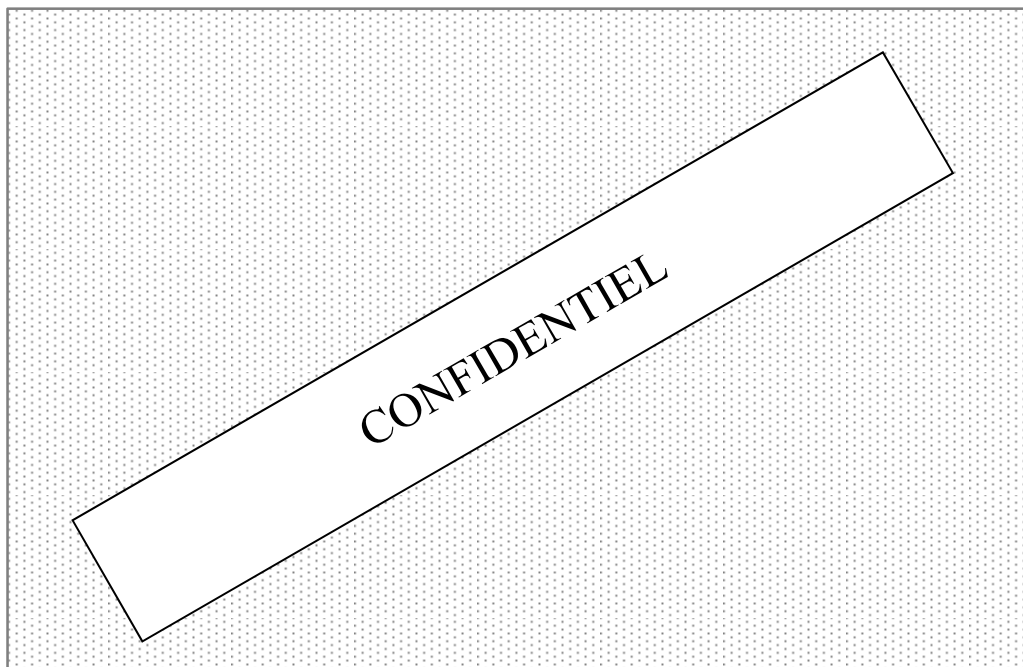


Figure 162 : Bilan des pertes moyennes de capacité des essais réalisés sur les BATT22.

Un seul type d'essai en calendrier est à notre disposition pour notre étude, effectué sur les éléments IFP26, IFP 27 et IFP28. Les check-up ont été effectués à différents instants pour chacune d'entre elles. Nous avons décidé de représenter ces différentes mesures obtenues sur une même courbe, appelée IFP26/27/28. Les données sont ainsi plus importantes et plus fréquentes lors de l'essai.

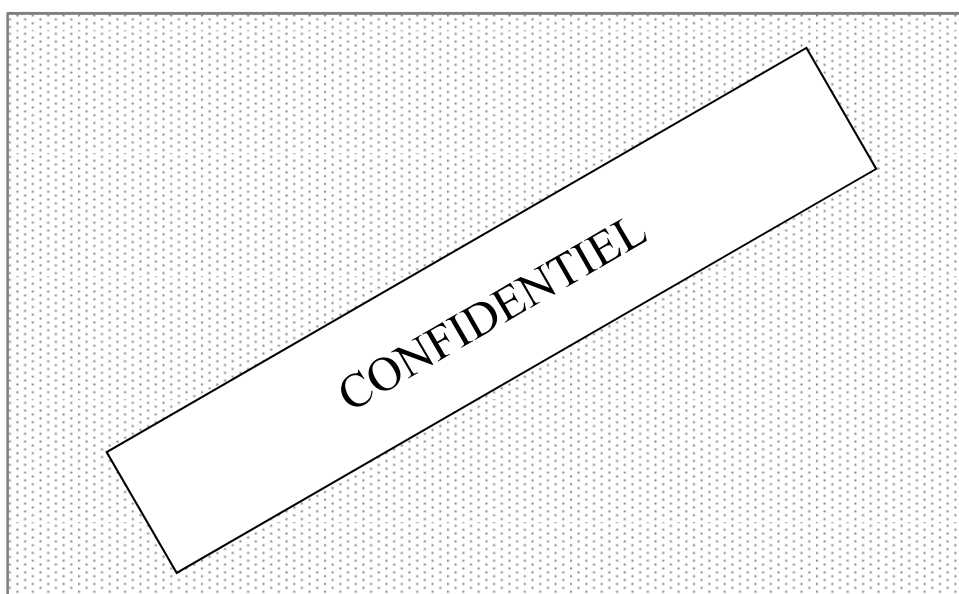


Figure 163 : Évolution de la capacité en calendrier pour les essais IFP26/27/28 effectués sur BATT22.

On remarque que, conformément aux observations faites sur les 18650, **la perte de capacité en vieillissement calendaire des BATT22 suit une courbe en racine carrée du temps**. Cette observation confirme, en partie, que les phénomènes physiques de dégradation qui s'opèrent sont semblables à ceux de la 18650. À savoir, vraisemblablement, la croissance d'une couche de passivation (SEI) à la surface de l'électrode négative.

2. ÉTUDE DES INFLUENCES

Bien que peu nombreux, les essais sur BATT22 permettent d'observer et d'étudier les influences des différents paramètres. C'est particulièrement intéressant, dans le cadre de la recherche d'une généralisation du modèle, pour vérifier que les évolutions sont bien correctes à celles observées sur les 18650.

Le tableau ci-dessous résume les valeurs des différentes contributions au vieillissement, mesurées lors des essais sur les BATT22.


	k^{FAT} (%Q/Ah)	k^{TPS} (%Q/s ^{0,5})
PSA01		
PSA02		
PSA03		
PSA05		
INES03		
IFP26/27/28		
IFP30		

Tableau 19 : Valeurs des deux contributions, fatigue et temporelles, pour chacun des essais effectués sur les BATT22.

En comparant les essais PSA01, PSA02 et PSA03 on peut déterminer l'influence de la plage de SOC sur les contributions. Il apparaît que, pour la contribution fatigue, la contribution est maximale à SOC moyen et minimale à bas SOC (vers 20% pour l'essai PSA03). Pour la contribution temporelle, le minimum est observé à SOC moyen alors que le maximum est observé aux SOC extrêmes. Ces résultats sont contradictoires avec les observations faites sur les 18650. Même en considérant les plages équivalentes de tension à vide, on remarque que les effets sont très différents. Par exemple, la contribution fatigue est minimale à très bas SOC alors qu'elle était maximale sur les 18650.

Étant donné que l'essai INES04 n'a pas été concluant, il nous est impossible de déterminer l'influence du courant de décharge sur la vie de la batterie BATT22. Néanmoins, en confrontant les essais PSA05 et IFP30, on peut observer l'influence de l'augmentation du courant de charge (de C/2 à 1C). On observe alors que les deux contributions, fatigue et temporelle, augmente avec le courant de charge. Ces observations sont conformes avec celles faites sur 18650. L'augmentation du courant de charge diminue la durée de vie de la cellule BATT22.

Pour mesurer l'influence de la température, on peut comparer les essais INES03 et IFP30 dont les températures d'essai sont, respectivement, de 20°C et 40°C. Nous ne disposons malheureusement que de deux températures différentes, mais on observe néanmoins des différences significatives. La contribution temporelle double avec l'augmentation de température alors que la contribution fatigue est divisée par 18 ! Bien que les conditions de test

ne soient pas totalement comparables, il apparaît que, comme pour les 18650, l'augmentation de température entre 20°C et 40°C induise une diminution de la contribution fatigue et l'augmentation de la contribution temporelle.

Ces observations, qualitatives, nous permettent de penser que l'on retrouve les mêmes mécanismes de dégradation, sur BATT22 que sur Panasonic 18650. En effet, **mis à part les évolutions en fonction de l'état de charge, les évolutions sont cohérentes avec celles précédemment observées.**

B. GÉNÉRALISATION DU MODÈLE

1. COMPARAISON AVEC LES 18650

Afin de généraliser le modèle obtenu sur 18650, aux BATT22, une comparaison s'impose entre les deux batteries. Tout d'abord, on constate que **l'ordre de grandeur des valeurs obtenues est le même, pour chacune des contributions.** Les unités, en pourcentage de propriété par Ah échangé ou racine carrée du temps, sont adaptées à un travail de généralisation. Il est également possible, pour la contribution fatigue, de considérer les Ah échangés par Ah de la batterie. Ce qui revient, encore plus, à prendre en compte la taille de la cellule. On n'observe pas, ici, d'écart majeur imputable à la différence de taille entre les deux éléments.

Pour généraliser notre modèle, il faut « recalcr » nos courbes de pondération aux données obtenues sur BATT22. Dans la mesure où les matériaux et mécanismes sont les mêmes (que sur 18650), l'allure des pondérations doit être équivalente. Et donc, l'évolution des contributions sur chacun de nos essais également. Le paragraphe précédent montre que les influences des paramètres ne sont pas forcément identiques, en particulier concernant l'effet du SOC. Il est tout de même intéressant, et indispensable, pour généraliser le modèle, d'effectuer une comparaison quantitative entre BATT22 et 18650.

Le plus simple à comparer est l'évolution en calendrier. L'essai sur BATT22 dont nous disposons (réunion des trois essais IFP26/27/28), indique une contribution temporelle de $-1,32 \cdot 10^{-3}$ (%Q/s^{0,5}). Cet essai a été réalisé à 60°C et 80% de SOC. Cet état de charge correspond à une tension d'abandon de 3,84V, c'est-à-dire 68% de SOC pour une 18650 (selon notre définition de la capacité et donc du SOC). L'essai de vieillissement n'a jamais été effectué sur la Panasonic. Le modèle indique une constante temporelle de $-2,235 \cdot 10^{-3}$ (%Q/s^{0,5}). **Le vieillissement calendaire s'effectue donc 1,7 fois plus lentement sur les BATT22 que sur les 18650.** En tronquant la partie haute du SOC non utilisé, et en appliquant ce facteur de généralisation il est alors possible d'obtenir un modèle de prévision du vieillissement en calendrier pour BATT22 à 60°C. En se basant sur un unique essai, une grande précaution est de mise quant à l'exploitation de ce modèle. Plusieurs essais seraient nécessaires à l'établissement d'un modèle plus rigoureux.

L'augmentation de la température en cyclage, de 20°C à 40°C, provoque le passage de la contribution temporelle de $-3,18 \cdot 10^{-3}$ à $-6,09 \cdot 10^{-3}$ (%Q/s^{0,5}). Nous ne disposons pas de mesure de température fiable, des éléments BATT22, lors de ces essais. En considérant une augmentation égale pour les deux essais de 5°C on peut calculer une énergie d'activation de la réaction parasite. On obtient :

$$E_a^{\text{BATT22}} = 25629 \text{ J/mol}$$

Cette énergie d'activation est semblable à la valeur obtenue pour la contribution temporelle de la 18650 i.e. 22074 J/mol. Avec ces données, et en recalibrant la courbe de pondération en fonction du SOC, il est alors possible d'obtenir un modèle de vieillissement calendaire pour BATT22. La différence majeure étant le facteur

de 1,7 entre les deux batteries, à la faveur de la batterie ENT. Malheureusement, nous ne disposons pas de données de vieillissement montrant l'effet du courant. Seul l'effet du courant de charge a été un peu mis en évidence. Néanmoins, il semble impossible de bâtir des courbes de pondération sur ces seuls points.

La mise en place de la contribution fatigue pour BATT22 se heurte également à ce manque de données sur l'influence du courant. C'est d'autant plus important que le courant impacte de façon très importante la contribution fatigue, pour les éléments 18650. L'observation de deux essais à 100% de DOD, PSA05 et IFP30, montre, dans les deux cas (cf. Tableau 19 p. 205), que la contribution fatigue est particulièrement faible. Cela pourrait provenir d'un effet de taille, mais ce n'est pas certain. La contribution fatigue est en effet plus élevée pour les essais à Δ SOC partiel. Il n'y a que pour l'essai INES03, à 20°C et 100% de DOD, que la contribution fatigue est réellement impactante sur l'essai en cyclage. L'influence du SOC et de la température sont également très différents de ce qui était attendu. La contribution fatigue est ainsi minimale à bas SOC alors qu'elle est très importante à SOC moyen, soit l'inverse de ce qui est observé sur les 18650. Pour la température, l'évolution de la contribution fatigue est la même que pour les 18650. Néanmoins, il y a un facteur 18 entre 25°C et 45°C, ce qui est très important.

Nous n'avons pas effectué d'analyse des évolutions de résistance sur BATT22. Cependant, il est intéressant de noter que, lors de l'essai en vieillissement calendaire, une augmentation significative de la résistance est mesurée (+50% de R30_50 à 110A et 60°C). Cela indique que les phénomènes de dégradation ne sont pas identiques à ceux de la Panasonic 18650. On peut penser que, sur la BATT22, la croissance de la SEI se fait de manière plus résistive que sur 18650.

2. LIMITES DES ESSAIS

On vient de voir qu'il existe certaines limites à la généralisation. Ces limites sont de deux ordres : théorique et pratique. En effet, en pratique, nous manquons de données pour mettre en place les fonctions de pondération. Il manque, en particulier, l'influence du courant de décharge. Cette limite peut aisément être dépassée avec des essais supplémentaires. On constate qu'écrire un modèle de batterie à partir de trop peu d'essai est impossible. Il faut, au minimum, quelques essais pour renforcer la fiabilité du modèle (en calendaire par exemple) et obtenir des mesures quantitatives. De plus, dans notre cas, nous avons effectué des essais de façon très disparate. Les lots de fabrication de batterie étaient différents, ainsi que les lieux et procédures d'essai. Ces problèmes pratiques se rajoutent donc aux autres sources d'erreur.

La seconde limite est théorique. **Il est en partie possible de réutiliser les fonctions de pondération précédemment obtenues sur 18650 pour les utiliser sur les BATT22** : l'effet de la température, ou du courant de charge, va dans le même sens. Il est d'ailleurs possible de déterminer une énergie d'activation de réaction parasite en temporelle, la formation de SEI, similaire à la Panasonic. Néanmoins, des difficultés apparaissent pour faire un lien entre les deux batteries. Plusieurs points s'opposent, en effet, à une généralisation simple et rapide. En premier lieu, les mesures de capacité effectuées ne semblent pas aussi fiables que sur les 18650. Aucune étude de reproductibilité n'a été menée mais, cependant, les modélisations sont moins précises. Les mesures sont plus dispersées au cours des essais. Il y a également une assez grande distribution des valeurs de capacités initiales. L'écart type de dispersion des capacités initiales des BATT22 est ainsi supérieur à 4%, ce qui est très important comparé aux 0,4% pour la Panasonic. Cela peut provenir d'une moins grande qualité de fabrication, ou un problème de dispersion entre lots. En effet, les essais ont été effectués sur des lots différents sur chaque site de test. Ces dispersions et erreurs de mesures induites empêchent, en partie, de généraliser avec peu d'essais.

Dans un second temps, on note que la partie temporelle semble plus importante sur les BATT22. En particulier les essais à 100% de DOD, ont une très faible composante fatigue. C'est par exemple le cas pour l'essai IFP30 :

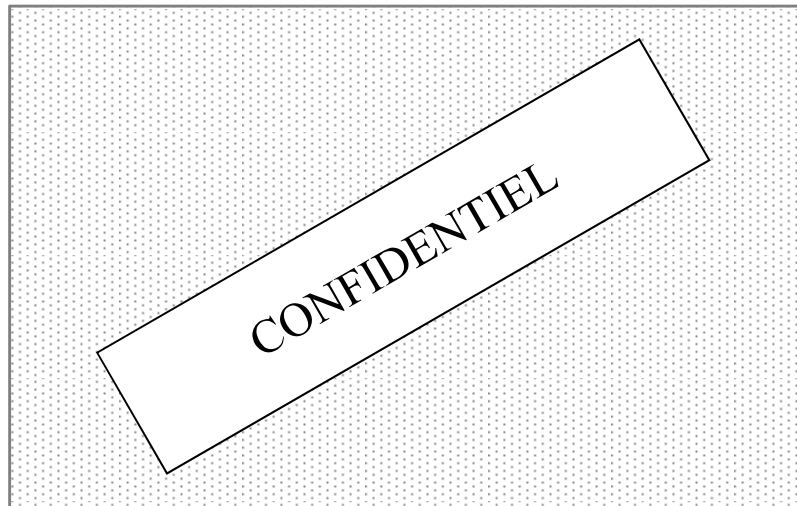


Figure 164 : Essai de vieillissement en cyclage sur BATT22 (IFP30).

Cette importance, de la contribution temporelle, n'est pas explicable à partir des 18650. Peut-être que le matériau actif positif subit moins les altérations de structure, au fil du cyclage, que celui de la Panasonic. Il est également possible que ce soit la formation de SEI qui soit beaucoup plus importante. Ainsi le grammage et la porosité vont influencer sur les vitesses de décomposition de l'électrolyte. Dans tous les cas, cela indique des changements significatifs dans les mécanismes de vieillissement. Au minimum, il y a des influences importantes sur la vitesse des mécanismes mis en évidence au préalable (cf. Chapitre 5). Il faut, alors, mettre en œuvre de nouveaux moyens expérimentaux et humains pour étudier ces nouvelles influences.

Le dernier point qui s'oppose à une généralisation facile, est le comportement de la BATT22 en fonction de l'état de charge. Nos essais montrent un comportement très différent des contributions en fonction du SOC. Ces observations rejoignent celles effectuées dans le cadre du projet SIMCAL [SIM09]. D'après ce projet, il semblerait que le vieillissement calendaire pour BATT6 soit maximum aux SOC les plus élevés. Ces observations ne coïncident pas avec nos 18650, pour lesquelles on observe un maximum de vieillissement calendaire vers 50% de SOC. Les BATT6 et BATT22, bien que très différentes en grammage et composition, proviennent du même fabricant ENT. Il est alors envisageable de penser que l'influence de la contribution temporelle de la BATT22, en fonction du SOC, est semblable à la BATT6. Ces observations rejoignent notre deuxième point : il y a des changements d'allure du vieillissement en fonction des paramètres. Il est alors impossible de généraliser notre modèle, rien que pour le vieillissement calendaire. Les allures des pondérations ne sont pas les mêmes, vraisemblablement à cause de modification des phénomènes physico-chimiques de dégradation.

En conclusion de ces observations, on peut dire qu'il semble impossible, en l'état, de généraliser le modèle obtenu sur Panasonic 18650 aux BATT22. Les modifications, des courbes de pondération, semblent plus importantes que prévu. Appliquer un simple coefficient multiplicateur de généralisation n'est pas possible.

III. PERSPECTIVES

A. MISE EN PLACE D'UN MODÈLE FATIGUE POUR BATTERIE AUTOMOBILE

1. ESSAIS NÉCESSAIRES

Comment mettre en place un modèle de prévision du vieillissement batterie, pour un usage automobile, suite au problème de généralisation rencontré précédemment ? Il semble, en effet, que mettre en place un modèle pour les BATT22 soit plus complexe que prévu. Nous avons, néanmoins, appris beaucoup de choses sur la modélisation batterie pour véhicule à partir de essais de 18650. Ainsi, l'approche de cumul des dommages fatigues n'est pas à remettre en cause. Les quelques essais sur BATT22 montrent que l'approche à deux contributions peut être préservée. Il semble que le modèle, pour BATT22, nécessite seulement plus d'essais qu'anticipé. Nous pouvons essayer de prévoir les besoins, en temps et en essais, que nécessiterait la mise au point d'un tel modèle.

Nous faisons les hypothèses suivantes : tout d'abord, la forme de l'équation générale et des interactions entre paramètres reste la même. Ensuite, que les essais ont une bonne répétabilité, de sorte que chaque essai n'a besoin d'être effectué qu'une seule fois. Ces hypothèses sont assez fortes, et on peut conseiller d'effectuer un ou deux essais supplémentaires, afin de s'assurer aucune dérive du modèle. Le tableau ci-dessous montre les 11 essais absolument indispensables à effectuer pour mettre en place un modèle de vieillissement fatigue, sur une nouvelle batterie.

N°	Type	T°C	SOC (%)	Icharge	Idécharge
1	Calendaire	T1	80		
2		T2	80		
3	Cyclage	T1	5-15	Ic1	Id1
4			45-55	Ic1	Id1
5			75-85	Ic1	Id1
6			90-100	Ic1	Id1
7			100% DOD	Ic1	Id1
8				Ic2	Id1
9		Ic1		Id2	
10		T2	Ic1	Id1	
11		T3	Ic1	Id1	

Tableau 20 : Liste des essais nécessaires à effectuer pour mettre en place un modèle fatigue sur une nouvelle batterie.

Ces essais à effectuer, sont constitués de neuf essais en cyclage et deux essais en calendaire. Pour ces derniers, les essais à T1 et T2 doivent permettre de déterminer l'action de la température sur la contribution temporelle. Pour les essais en cyclage, les essais N°3 à 6 permettent d'obtenir l'influence du SOC sur chacune des deux contributions. Cette influence est supposée identique, pour la contribution temporelle, à celle en vieillissement calendaire. Les essais N°7 à 9 doivent permettre de mettre en évidence le rôle du courant. Les deux derniers essais en cyclage doivent révéler l'importance de la température sur la contribution fatigue. Comme nous l'avons constaté précédemment, la température joue un rôle primordial sur le vieillissement des batteries. Il est donc indispensable de bien maîtriser celle-ci, et de mesurer précisément l'échauffement produit lors des cyclages.

En comparant les essais sur BATT22 à ce qui est nécessaire, on constate que nous ne disposons de pas assez d'essais. Ceux-ci ont, en effet, débuté très en amont, avant que le modèle sur 18650 ne soit complet. Le recul sur la démarche n'était donc pas optimal, et les essais lancés de manière exploratoire. Il manque en particulier l'effet complet du SOC, de la température (cyclage et calendaire) ainsi que du courant de décharge. Les variations des mesures lors des essais poussent à une vigilance et à plus d'essais, afin de confirmer la fiabilité des résultats.

D'après nos mesures sur les BATT22, il semblerait qu'une perte de 5% à 6% de capacité initiale soit suffisante pour mesurer avec précision les composantes fatigue et temporelle de chaque essai. Les valeurs des contributions

mesurées convergent, ainsi, après 3 à 6 mois d'essais (selon la sollicitation). Nous avons constaté, sur les 18650, que les extrapolations à des temps longs s'avéraient correctes. Cependant, des limites peuvent apparaître pour des forts vieillissements, il est donc conseillé d'effectuer au moins un essai sur le très long terme pour s'assurer du domaine de validité du modèle. Aucune limite de cette sorte n'a pour l'instant été observée sur BATT22.

2. SIMPLIFICATION DE L'APPROCHE

Il existe d'autres possibilités afin de mettre en place un modèle de vieillissement de batterie automobile. Nous avons privilégié, jusqu'ici, un traitement des événements fatigue particulier. Il s'agit de dissocier, en petit pas de temps, un signal automobile complexe. Cela nous force à une grande précision dans nos mesures, et en particulier à des essais à Δ SOC partiel. Tout en conservant l'approche fatigue, il est néanmoins envisageable de traiter différemment les événements qui surviennent lors de la vie de la batterie.

Il est possible de traiter des sollicitations proches des besoins véhicules. Considérons par exemple un PHEV. Le profil de sollicitation de ce genre de véhicule est particulier, comme on peut le voir sur la Figure 19 (Chapitre 1 p. 27), avec tout d'abord une phase de *Charge Depleting* (décharge progressive de la batterie), puis de *Charge Sustaining* (maintien de la batterie autour d'un SOC moyen, plutôt bas). Par simplification, il est possible d'identifier quatre types d'événement : le *charge depleting* (CD), le *charge sustaining* (CS), la phase de recharge et les phases d'arrêt (calendaire). En effectuant des essais proches de chacun des événements, avec différents paramètres, il est alors possible de quantifier l'impact de telle ou telle phase sur le vieillissement de la batterie. Par exemple, cela consisterait à effectuer plusieurs essais en CS à différents SOC moyen. En considérant alors les paramètres impactant sur la durée de vie pour chacun de ces événements (courant maximum ou température moyenne par exemple), il est alors possible d'obtenir un modèle simple. Ce modèle sera moins précis, car prenant en compte de « grands événements moyens ». Cela aurait l'avantage, par contre, d'effectuer un peu moins d'essais, et de s'assurer de la solidité du modèle car ayant des essais proches de l'utilisation.

Cette approche simplifiée, avec des événements plus importants, permet de s'affranchir de certaines des limites de l'approche fatigue utilisée sur les 18650. Par contre, on se rapproche d'un modèle empirique, avec des essais qui devront être recommencés en changeant d'utilisation. L'approche empêche également la mise en place d'une stratégie efficace de gestion du pack batterie.

B. CONCLUSIONS

Ce chapitre porte sur la généralisation d'un modèle de vieillissement que nous avons mis en place sur 18650. Porter les travaux effectués sur cette batterie, à d'autres éléments, est ainsi très intéressant. Cela permettrait un gain de temps, et de moyens, considérables. Nous avons alors essayé de généraliser les résultats obtenus à une batterie ENT BATT22. Bien que ce processus ne soit pas entièrement satisfaisant, nous pouvons tirer plusieurs conclusions :

- L'approche à deux contributions peut être conservée. D'après les essais que nous possédons, il semble correct de considérer que les pertes de capacité sont bien le fruit d'une contribution fatigue, et d'une contribution temporelle. On retrouve bien, d'ailleurs, la seule contribution temporelle pour le vieillissement calendaire. Ces observations s'expliquent par le fait que nous ayons les mêmes matériaux actifs au sein de la BATT22, qu'au sein de la Panasonic 18650.
- L'ordre de grandeur des contributions est la même pour les deux types de batterie. Cela nous confirme dans le choix des unités des contributions considérées. Des unités qui permettent de comparer

directement deux batteries entre elles facilement et qui sont caractéristiques du vieillissement. Par exemple, la contribution temporelle en calendaire des BATT22 est 40% inférieure à celle de la 18650. La batterie ENT semble vieillir moins vite en calendaire.

- Une partie des fonctions de pondération peuvent être réutilisées pour la nouvelle batterie considérée. En particulier, les effets de la température et du courant sont cohérents avec ce qui a été observé sur les 18650. Une fois de plus, ce sont les observations faites en post-mortem qui viennent confirmer ces propos. L'explication des phénomènes, plus ou moins activés par la température et le courant, nous permet une solidité des fonctions de pondération.
- Plus d'essais de vieillissement et d'études des influences, en particulier du SOC, doivent cependant être menés sur les BATT22. Les quelques essais que nous possédons montrent, en effet, des influences de l'état de charge très différentes de ce qui était attendu. Même en considérant la nouvelle plage d'état de charge, les évolutions des contributions ne sont pas comparables. Ces larges changements obligent à plus d'essais et de confirmation avant de mettre en place un modèle sur BATT22. L'idée d'une généralisation rapide n'est pas possible avec seulement quelques essais.

Ces résultats nous permettent d'avancer vers un modèle « universel », que l'on pourrait généraliser facilement. Mais force est de constater que, pour l'instant, nous n'avons pas une compréhension totale des mécanismes de vieillissement des batteries. La proximité des deux batteries étudiées nous a permis de comprendre beaucoup de phénomènes et de limiter une partie des études à faire sur BATT22. Cependant, plus d'essais seront à effectuer pour compléter le modèle. Il reste une approche fatigue, prometteuse, pour la prévision du vieillissement de batterie en milieu automobile. Le cumul des dommages reste pertinent et, avec plus de données, un modèle pour BATT22 pourra rapidement être mis en place.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Le travail effectué lors de cette thèse s'est inscrit dans un cadre industriel et scientifique exigeant. L'électrification des véhicules est en plein essor, avec ses perspectives de réduction des émissions automobiles mais également ses limites. L'intégration de batteries lithium-ion, qui déclinent au cours de la vie de l'automobile, au sein des véhicules pose, ainsi, des problèmes. Que ce soit pour effectuer un dimensionnement correct, améliorer la fabrication des cellules ou optimiser la gestion de l'énergie du pack batterie, anticiper le vieillissement des batteries lithium-ion est un enjeu important pour la commercialisation des véhicules électrifiés.

Les technologies et formats utilisés pour les batteries Li-ion dans le milieu automobile sont très nombreux. Dans une vision à long terme, notre travail ne devait alors pas se cantonner à un unique élément mais être utilisable, dans le futur, pour d'autres batteries. C'est pourquoi, notre objectif était d'établir un modèle de vieillissement batterie, potentiellement utilisable et transposable à plusieurs technologies (lithium-ion). Notre approche s'est déroulée en deux temps. Tout d'abord, une étude approfondie sur les Panasonic 18650 pour mettre en place un modèle de vieillissement et étudier les mécanismes en jeu. Ensuite, l'étude de la généralisation de notre approche à une autre batterie, la ENT BATT22.

Dans cet objectif, nous avons tout d'abord identifié le contexte et la problématique. Nous avons constaté, en particulier, que les sollicitations véhicules de batteries étaient complexes et diversifiées. Cela nous impose un modèle avec une complexité et richesse d'utilisation importante. Nous avons identifié plusieurs approches, permettant de prévoir le vieillissement batterie, mais nous avons estimé que seulement deux d'entre elles (l'approche électrochimique et l'approche fatigue) étaient susceptible de répondre à notre cahier des charges. Nous avons sélectionné et développé une méthode fatigue, s'inspirant des travaux effectués dans le domaine mécanique. Nous avons jugé cette approche prometteuse, simple à mettre en place, ne nécessitant pas de longues et complexes mesures électrochimiques et ayant d'intéressantes possibilités de généralisation à d'autres batteries.

Le point de départ fut un modèle à durée de vie pondérée, où la charge échangée sert de critère d'impact du vieillissement. En fonction de la sollicitation faite à la batterie, cette charge échangée impacte, de façon plus ou moins importante, la durée de vie de la batterie. Après en avoir vérifié les hypothèses, nous avons développé cette méthode, en utilisant trois paramètres impactant : la température, le courant et l'état de charge. L'idée de l'approche est que, à chaque instant, à chaque événement, les propriétés de la batterie sont impactées par ces paramètres. Nous avons ensuite enrichi cette idée avec la mise en place de deux contributions au vieillissement. La première, la contribution fatigue, est linéaire à la charge échangée par la batterie. La seconde, la contribution temporelle, est proportionnelle à la racine carrée du temps.

Les résultats des essais effectués nous ont permis de confirmer cette approche, que ce soit lors de vieillissements en cyclage ou en calendaire. Le cumul des dommages, entre ces deux modes de sollicitations, a également permis d'asseoir l'utilisation de cette approche fatigue pour des sollicitations véhicules. Les résultats des essais de vieillissement, montrent une forte influence des paramètres sur les différentes contributions au vieillissement. Le travail effectué sur ces essais a abouti à un modèle de prévision du vieillissement des Panasonic 18650. Ce modèle a montré d'importantes capacités à modéliser le vieillissement, pour des sollicitations simples à moyennement complexes.

Des analyses post-mortem ont été effectuées sur les 18650, afin de mesurer les évolutions des différents composants lors du vieillissement. L'analyse de l'électrode positive a montré, principalement, des variations de la structure du matériau actif. L'étude a montré que c'est l'échange d'ions lithium, lors des insertions et désinsertions, qui endommage la structure du matériau actif positif. Cet endommagement est lié à la contribution fatigue. D'autre part, l'étude de l'électrode négative en graphite, a montré la croissance d'une couche de passivation à sa surface. Composée de carbonates, ce film est lié à la contribution temporelle. Ces résultats nous démontrent qu'il est correct de modéliser le vieillissement en calendrier et en cyclage, au sein de notre modèle, avec les mêmes équations et de façon indépendante.

L'explication des phénomènes électrochimiques de dégradation permet d'imposer des limites à la généralisation des résultats obtenus. Dans le cas de la BATT22, les matériaux actifs sont les mêmes et l'on retrouve bien l'approche aux deux contributions ainsi que l'influence des paramètres. Étant donné le faible nombre d'essais effectués sur les batteries ENT, et l'évolution différentes en fonction de l'état de charge, il nous a été impossible d'effectuer la généralisation de notre modèle à cette seconde batterie. Néanmoins, l'étude est prometteuse. L'utilisation de notre approche fatigue paraît exploitable pour ce type de cellule, avec plus de données de vieillissement.

Ainsi, nous avons prouvé qu'un modèle basé sur une approche fatigue est utilisable pour la prévision du vieillissement des batteries. Global, simple à mettre en œuvre et à implémenter, en particulier en comparaison avec les modèles électrochimiques classiques, il semble avoir sa place dans le milieu automobile. Cette approche a vocation à devenir généralisable plus facilement. En effet, l'étude porte sur les phénomènes globaux relatifs au comportement des matériaux et non sur les matériaux eux-mêmes. L'ajustement se fait via les coefficients de pondération.

Les problèmes rencontrés, lors de la modélisation de signaux automobiles complexes, nous amènent à proposer, pour la suite de ces travaux, certains développements :

- Quantification des phénomènes physico-chimiques de dégradation. Notre analyse qualitative a permis de cerner la source des pertes observées, puis de les associer aux facteurs de pondération utilisés dans notre modèle. Une analyse plus fine, quantitative, permettrait certainement d'enrichir la modélisation.
- Développement d'un modèle thermique. En effet, la chaleur interne de la batterie influence fortement son vieillissement. Il y a donc nécessité de connaître l'évolution de la température interne de la batterie, en fonction de l'environnement et de la sollicitation, pour prévoir avec précision son vieillissement.
- Comptage des événements. L'une des perspectives qui s'ouvre, suite à ce travail, serait également d'étudier de façon plus poussée le traitement du signal afin d'améliorer l'échantillonnage des événements notamment sur les profils très complexes.

ANNEXES

I. OUVERTURE DE CELLULE 18650

A. PROTOCOLE D'OUVERTURE DE 18650

Avant d'effectuer une ouverture de batterie Panasonic NCR 18650 il convient tout d'abord de la décharger complètement par :

- Une décharge lente à C/4 (0,725A) jusqu'à 2,5V.
- Un maintien pendant 12h à 2,5V (quel que soit le courant).

Suite à cela, l'élément est démonté en boîte à gant sous argon (pas de trace d'eau ni d'oxygène) selon les étapes suivantes :

- Découpage de la partie inférieure de l'élément à l'aide d'une mini scie circulaire (Dremel). La partie inférieure de la cellule peut alors être ôtée.
- Incision dans la longueur du cylindre. La découpe doit perforer au minimum dans les couches du bobino. Cela afin de ne pas surchauffer la batterie et de ne pas endommager trop de matière.
- Découpe de la partie supérieure. Il est alors possible de sortir le bobino enroulé :

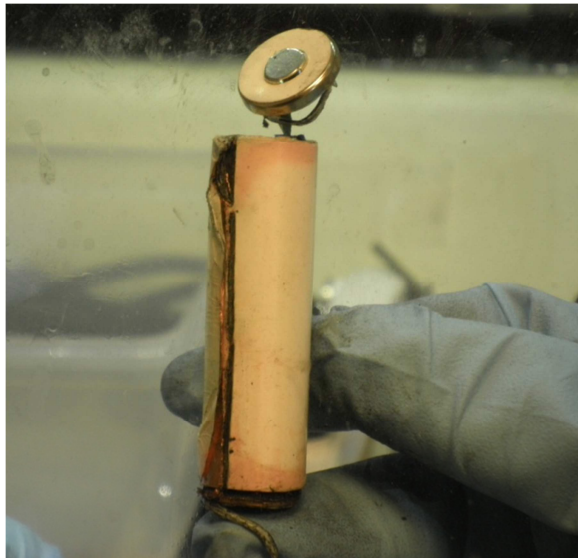


Figure 165 : Bobino encore enroulé après ouverture de la cellule.

- Les séparateurs doivent ensuite être séparés des électrodes. Ils sont conditionnés en l'état.
- Chacune des électrodes est découpée pour ne garder qu'une partie (au milieu de l'électrode). Elles sont ensuite nettoyées deux fois 10 minutes dans la DMC (pour enlever l'électrolyte).
- Les électrodes sont ensuite séchées 1h sous argon.
- Les composants peuvent alors être sortis de la boîte à gant pour utilisation.

Les matériaux ainsi obtenus peuvent être utilisés pour diverses mesures (MEB, XPS...) ou bien pour être montés en pile bouton.

B. FABRICATION DE PILES BOUTONS

Afin d'étudier les caractéristiques électrochimiques des électrodes positives, des piles boutons sont fabriquées. Le principe est d'isoler l'électrode (ici positive) afin d'étudier ses propriétés séparément de l'autre électrode. Dans notre cas nous désirons mesurer la capacité réversible de notre matériau positif. Pour cela, nous effectuons des montages en pile bouton avec une pastille de l'électrode positive (venant d'une 18650) face à du lithium métal. Avant leurs fabrications il convient d'effectuer quelques étapes sur les matériaux :

- Le grattage des électrodes. Après démontage les électrodes sont bifaces, avec le matériau de chaque côté du collecteur de courant. Afin de ne pas perturber le fonctionnement des piles bouton et s'assurer un bon contact il faut gratter l'une des deux faces. Le grattage de l'électrode positive s'effectue mécaniquement, de façon à ne pas abimer l'autre face. La finition s'effectue à la NMP. Les électrodes négatives sont plus fragiles mais se grattent plus facilement avec de l'eau.
- Le pastillage. Les électrodes (mono face) sont découpées à l'aide d'un emporte-pièce pour obtenir des pastilles de diamètre 14 mm.
- Les pastilles sont séchées sous vide pendant 48h à 80°C.

Les pastilles sont ensuite rentrées sous vide en boîte à gant sous argon (sans oxygène ni eau). Le montage de la pile consiste alors en plusieurs étapes :

- Fabrication de la contre électrode en lithium métal, que l'on pose sur un ressort.
- L'ajout du séparateur de courant Celgard C2400, puis de la pastille d'électrode face au lithium métal.
- Ajout de l'électrolyte LP10 puis fermeture de la pile en sellant le capot supérieur.

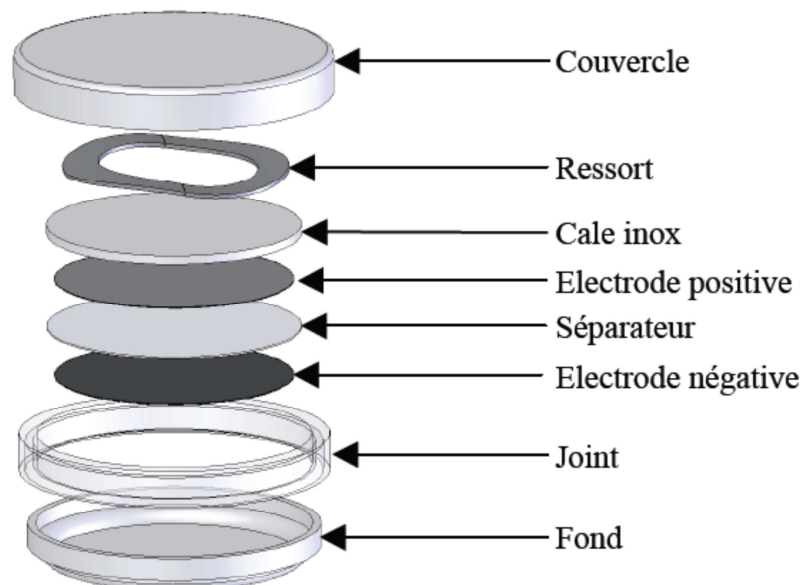


Figure 166 : Schéma de montage d'une pile bouton.

Ces montages sont réalisés au CEA Grenoble en boîte à gant, juste après l'ouverture des éléments 18650. Les piles boutons (qui sont en fait des batteries car rechargeables) peuvent alors être sorties et utilisées hors de la boîte à gant, afin d'effectuer nos tests.

II. TECHNIQUES D'ANALYSES

A. ANALYSE PAR DIFFRACTION RAYON X

1. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT

La méthode de diffraction des rayons X permet de remonter à beaucoup d'informations structurales, comme la taille des cristallites ou les structures cristallographiques.

Les rayons X sont produits lors de l'impact d'électrons, accélérés par un champ électrique, sur une cible métallique appelée anticathode dans une enceinte sous vide. L'échantillon, disposé en couche mince sur un support, est placé au centre d'un goniomètre, en position de conjugaison entre le foyer du tube de rayons X et la fente d'entrée du compteur. La poudre est finement broyée afin d'avoir un maximum d'orientations des cristallites par rapport au faisceau monochromatique de rayons X incident. Le compteur et l'échantillon sont en rotation autour de l'axe du goniomètre. Le compteur et l'échantillon sont en rotation autour de l'axe du goniomètre. Lorsque l'échantillon tourne d'un angle θ , le compteur effectue une rotation de 2θ .

Lorsque les conditions de Bragg sont respectées, c'est-à-dire lorsque l'angle θ est égal à l'angle de Bragg pour une famille de plans réticulaires distants de d , le compteur enregistre un signal proportionnel à l'intensité du faisceau diffracté. La Loi de Bragg montre que pour chaque famille de plans réticulaires, caractérisée par une distance réticulaire d il correspond un angle de diffraction θ déterminé :

$$\text{Loi de Bragg : } 2d_{h,k,l}\sin(\theta) = n\lambda \quad \text{Eq. 57}$$

Avec : d la distance inter réticulaire entre deux plans (h,k,l),

θ l'angle de diffraction,

n l'ordre de réflexion,

λ la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

Le diffractogramme représente l'intensité de la diffraction pour un angle donné, c'est-à-dire pour une distance donnée entre deux plans. Il est alors possible de comparer le résultat à une banque de données afin d'établir qu'elle structure diffracte selon ces plans.

2. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL ET MODE D'ACQUISITION

Le matériel utilisé est le diffractomètre Philips X'Pert équipé d'un monochromateur au cuivre ($\lambda_{\text{Cu}}=1,540598 \text{ \AA}$). Les diagrammes sont enregistrés entre 10 et 120° pour 2θ avec un pas de $0,0167^\circ$ pour 2θ et un temps de pose de 6 secondes environ.

L'affinement de structure est effectué à l'aide du logiciel FullProf.

B. SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE

1. DÉFINITION DE L'IMPÉDANCE

Aujourd'hui, la plupart des personnes est familier avec le concept de résistance. Il s'agit de la faculté qu'a un composant électrique de s'opposer au flux du courant qui le traverse. La résistance est définie par la loi d'Ohm :

$$R = \frac{U}{I} \quad \text{Eq. 58}$$

Cette relation est cependant limitée au seul cas du conducteur ohmique parfait. En effet, un tel composant vérifie plusieurs propriétés :

- Il suit la loi d'Ohm précédente pour n'importe quelles valeurs du courant I et de la tension E.
- La valeur de sa résistance R est indépendante de la fréquence du signal le traversant.
- Le courant alternatif et la tension correspondante sont en phase.

Beaucoup d'autres composants électriques montrent des comportements bien plus complexes. Ces derniers ont conduit à abandonner le concept basique de résistance et à développer celui d'impédance. Le concept d'impédance rend également compte de la difficulté plus ou moins importante rencontrée par le courant pour traverser un composant électrique mais il n'est pas limité par les propriétés listées ci-dessus.

L'impédance électrochimique est mesurée par l'application d'un signal alternatif (courant ou tension) à un dipôle (batterie ou autre) et la lecture de la réponse en sortie (respectivement tension ou courant). En effet, dans un système linéaire la réponse à une perturbation sinusoïdale est une sinusoïde de même fréquence mais décalée en phase. On obtient alors :

$$Z = \frac{U(t)}{I(t)} = Z' - jZ'' \quad \text{Eq. 59}$$

Avec : Z' la partie réelle de l'impédance,

$-Z''$ la partie imaginaire de l'impédance.

Si l'on reporte, dans le plan complexe, Z'' en fonction de Z' , on obtient la représentation de Nyquist :

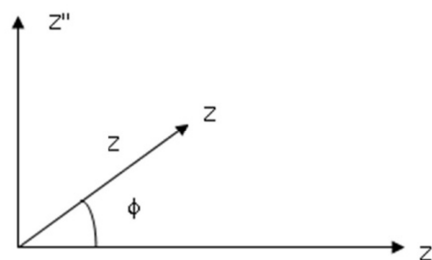


Figure 167 : Représentation de Nyquist de l'impédance Z en fonction de la phase Φ .

2. UN SYSTÈME NON LINÉAIRE

Mathématiquement, un système est linéaire s'il possède des propriétés de superposition et de proportionnalité. C'est à dire si :

- Le signal d'entrée est la somme de plusieurs perturbations, alors le signal en sortie doit faire apparaître la somme des réponses aux différentes excitations.
- Le signal d'entrée est multiplié par un facteur λ , alors la réponse doit être multipliée par le même facteur.

Traduit mathématiquement, si un système est linéaire, on peut alors écrire que la réponse à un signal d'entrée $\lambda x_1(t) + x_2(t)$ doit être $\lambda y_1(t) + y_2(t)$.

Une cellule électrochimique n'est pas un système linéaire. En effet, multiplier le potentiel par deux n'augmente pas nécessairement le courant d'un facteur deux, par exemple parce que les processus faradiques (pour ne citer qu'eux) obéissent à des lois non linéaires. Par exemple, pour le transfert électronique, la loi de Butler Volmer. D'ailleurs les courbes courant – tension relatives à la plupart des systèmes électrochimiques montrent des comportements non linéaires. Cependant, si l'on regarde sur une petite zone, la courbe peut être assimilée à une portion de droite et le système apparaît alors comme pseudo linéaire :

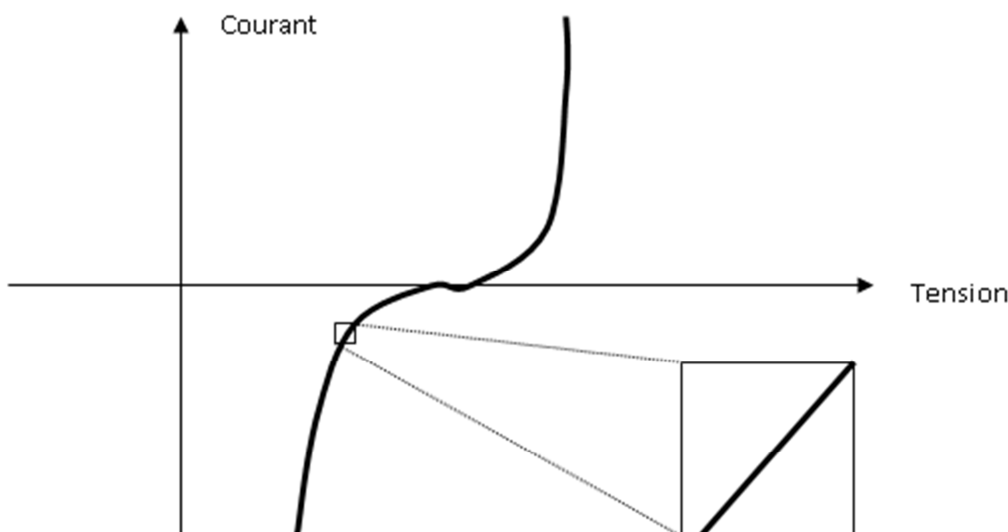


Figure 168 : Approximation pseudo linéaire d'une petite zone de la courbe courant potentiel.

Pour pouvoir faire l'approximation, et donc se confiner dans une zone pseudo linéaire du système électrochimique, il convient d'appliquer un signal perturbateur de faible amplitude. Si l'amplitude est trop élevée, le système n'est plus linéaire et la réponse collectée contient les harmoniques de la fréquence d'excitation. Le système étudié doit donc être dans un état d'équilibre pendant toute la durée de la mesure. Par exemple, il ne doit pas y avoir une dérive du potentiel trop importante.

3. TRAITEMENT DES RÉSULTATS

Les données obtenues par spectroscopie d'impédance complexe sont affinées par rapport à un modèle de circuit électrique équivalent. Chaque modèle est communément constitué d'éléments électriques tels que des résistances, des capacités, des bobines. Pour être utile, les éléments qui interviennent dans le modèle doivent avoir une base physique dans le système électrochimique.

Ainsi, la spectroscopie d'impédance permet d'identifier et de distinguer des phénomènes qui sont sinon superposés. Elle permet donc de remonter à chaque comportement électrochimique de façon individuelle.

C. ICP-AES

ICP-AES, pour *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*, désigne la spectrométrie d'émission atomique couplée à une torche à plasma. C'est une méthode d'analyse chimique qui permet de doser presque tous les éléments de façon simultanée. La méthode consiste à ioniser un échantillon en l'injectant dans un plasma (d'argon ou d'hélium) c'est-à-dire que les atomes de la matière à analyser sont transformés en ions par une sorte de flamme extrêmement chaude. Dans notre cas cette torche à plasma est couplée à un spectromètre d'émission optique. Lorsqu'un de ces ions retourne à son état fondamental, il émet un photon dont l'énergie est caractéristique de l'élément. La lumière émise par le plasma est alors analysée par un ou plusieurs monochromateurs. La lumière émise par l'élément recherché est alors détectée et mesurée, et son intensité comparée à celle émise par le même élément contenu dans un échantillon de concentration connue.

L'échantillon doit au préalable est dissout (en général dans un acide) avant d'être injecté dans l'appareil de mesure.

D. XPS

L'XPS, pour *X-ray Photoelectron Spectrometry*, désigne la spectrométrie photoélectronique X (également connu sous le nom ESCA). C'est une méthode physique d'analyse chimique de surface.

Un échantillon est irradié par des rayons X monochromatiques qui provoquent l'ionisation de ses atomes de surface. L'énergie cinétique E_c de ces photoélectrons est mesurée, ce qui donne le spectre de l'intensité des électrons en fonction de l'énergie mesurée. Lors de l'interaction avec l'atome, une partie de cette énergie sert à rompre la liaison, c'est l'énergie de liaison, E_L ; le reste est transféré à l'électron sous la forme d'énergie cinétique. Le spectre en énergie cinétique présente donc des pics, et l'on peut déterminer l'énergie de liaison correspondant à chaque pic :

$$E_L + E_c = h \cdot \nu \quad \text{Eq. 60}$$

Avec : E_L l'énergie de liaison de l'atome,

E_c l'énergie cinétique de l'atome ionisé,

h la constante de Planck,

ν la fréquence d'émission des rayons X.

L'énergie du photon X incident est de l'ordre de grandeur de l'énergie d'ionisation des électrons de cœur : leur émission donne les pics XPS essentiellement caractéristiques de la nature de l'atome. L'information chimique est tirée des petits déplacements du pic XPS correspondant à la variation d'énergie entre couches de valence. On a

finalement accès à la composition chimique de la surface du matériau analysé, sur une profondeur de 10 nanomètres environ, par comparaison avec des spectres connus.

E. FTIR - ATR

La spectroscopie FTIR - ATR (pour *Fourier Transform Infrared – Attenuated Total Reflectance*) désigne la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier - Réflexion totale atténuée. La spectroscopie infrarouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. La technique ATR va, quant à elle, concerner la propagation du rayonnement dans un cristal d'indice élevé et son absorption-réflexion à l'interface cristal-échantillon. Pour un angle d'incidence supérieur à un angle critique, la réflexion est totale à l'interface. Les conditions de continuité du champ électrique vont cependant imposer l'existence, dans le second milieu d'une onde évanescente dont l'amplitude va s'amortir exponentiellement avec l'épaisseur. Ceci donne alors naissance à un spectre d'absorption proche IR, caractéristique de l'échantillon à analyser.

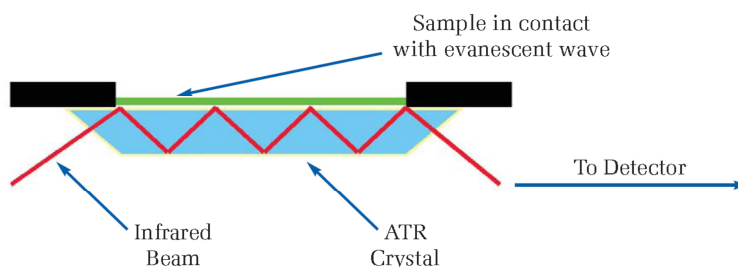


Figure 169 : Schéma de fonctionnement de la FTIR-ATR.

En pratique, les épaisseurs analysées seront d'autant plus faibles que l'indice de réfraction du cristal, l'angle d'incidence et le nombre d'onde du rayonnement seront élevés. Quoiqu'il en soit, elles ne seront en général pas supérieures à quelques μm .

Suivant la technique utilisée, on parle d'ATR monoréflexion ou multiréflexion. La spectroscopie FTIR-ATR monoréflexion est destinée aux échantillons très absorbants, aux petits échantillons, aux liquides, semi-solides, films et poudres fines, tandis que l'ATR multiréflexion est destinée aux liquides, gels, pâtes et films de polymères. C'est cette dernière que nous avons utilisée pour l'analyse des séparateurs.

TABLE DES FIGURES

Figure 1 : Émissions mondiales de CO ₂ dans les transports [AIE07].	5
Figure 2 : Évolution du taux moyen d'émissions de CO ₂ en France par véhicule [ADE11b].	6
Figure 3 : La désormais célèbre Toyota Prius, première voiture full hybrid thermique électrique.	7
Figure 4 : Récapitulatif des fonctionnalités assurées par type d'hybridation du véhicule.	9
Figure 5 : Représentation des différents types de véhicules électrifiés en fonction de leurs organes et énergies [BER05].	10
Figure 6 : Émissions de CO ₂ « du puits à la roue » des véhicules électriques et thermiques en fonction de l'origine de l'électricité [ADE09].	11
Figure 7 : Une gamme de véhicules électrifiés PSA. À gauche la micro hybride C3 e-HDI avec Stop & Start de nouvelle génération, au centre la 3008 HYbrid4 le premier full hybrid diesel et à droite la C-Zéro véhicule 100% électrique.	15
Figure 8 : Schéma de fonctionnement d'un accumulateur électrochimique en décharge [MON09].	16
Figure 9 : Schéma de fonctionnement de l'insertion / désinsertion des ions lithium au cours de la charge ou de la décharge d'une batterie lithium-ion.	17
Figure 10 : Structure type LiNiO ₂ (type R-3m). On remarque bien la structure en feuillets.	19
Figure 11 : Structure cristallographique du LiFePO ₄ .	20
Figure 12 : Structure cubique spinelle du LiMn ₂ O ₄ .	20
Figure 13 : Les quatre stades d'insertion du graphite avec un taux de lithiation croissant, chacun correspondant à un potentiel moins élevé visible sur la courbe de décharge.	21
Figure 14 : Les structures du LTO : a) délithié en cubique spinelle Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ , b) lithié en cubique NaCl Li ₇ Ti ₅ O ₁₂ .	21
Figure 15 : Diagramme radar des qualités relatives des différents matériaux d'électrodes pour batteries lithium-ion [BOS10].	22
Figure 16 : Exemple de courbe OCV en fonction de l'état de charge. Obtenue sur prototype graphite/ NCA, température ambiante.	24
Figure 17 : Exemple de courbe tension/ capacité (proche de l'OCV) pour un accumulateur titanate de lithium/ LFP [FON10].	24
Figure 18 : Profil de courant d'une sollicitation d'un véhicule full hybride.	26

Figure 19 : Schéma de fonctionnement typique de PHEV. Le SOC moyen diminue puis se stabilise au fil de l'utilisation [AXS08].	27
Figure 20 : Diagramme Ragone des batteries lithium-ion [PLU10].	28
Figure 21 : Exemples de cellules lithium-ion pour automobiles. Cylindriques à gauche, en sachet souple au centre et en boîtier métallique à droite.	28
Figure 22 : Chaîne de montage des batteries pour EV [PLU10].	29
Figure 23 : Schéma de l'Opel Ampera et de son pack batterie.	30
Figure 24 : Schéma des principales réactions physico-chimiques responsables du vieillissement des batteries lithium-ion sur chacune des deux électrodes [VET05].	40
Figure 25 : Les différentes méthodes de prévision du vieillissement.	41
Figure 26 : Schéma général de mise en place et fonctionnement d'un modèle de vieillissement.	42
Figure 27 : Schéma général de fonctionnement du modèle de vieillissement désiré.	43
Figure 28 : Grandes lignes d'un modèle électrochimique [WEN05].	43
Figure 29 : Équation du transport par diffusion dans l'électrolyte [DEE08].	44
Figure 30 : Schéma de fonctionnement d'un modèle électrochimique.	47
Figure 31 : Extrapolation des pertes de lithium au cours du temps [BRO05].	47
Figure 32 : Répartition des durées de vie estimées des simulations effectuées [THO08].	48
Figure 33 : Schéma de fonctionnement d'une méthode empirique.	49
Figure 34 : Circuit équivalent utilisé par Dubarry et Liaw [DUB07a].	50
Figure 35 : Diagramme de Nyquist de spectroscopie d'impédance [DUB07a].	50
Figure 36 : Évolution des paramètres d & e au cours du vieillissement [LIA05].	51
Figure 37 : Comparaison d'un MCE (à gauche) et d'un modèle fatigue (à droite) [KAI03].	52
Figure 38 : Schéma de fonctionnement d'un modèle MCE avec un modèle empirique de vieillissement.	53
Figure 39 : Fonctionnement (d'une partie) d'un réseau neuronal [LI07].	55
Figure 40 : Prévision de l'évolution de U & I d'un pack de batterie 800Ah à l'aide d'un RNA [MEL07].	55
Figure 41 : Schéma de fonctionnement d'un réseau neuronal.	56
Figure 42 : Courbe de Wöhler d'une éprouvette d'aluminium (nombre de cycle avant rupture en fonction de la contrainte imposée).	58
Figure 43 : Exemple de courbe de Wöhler indiquant le nombre de cycles avant la fin de vie en fonction du DOD [MPU11].	59

Figure 44 : Schéma de fonctionnement de la méthode de Wöhler.	61
Figure 45 : Exemple de facteur de pondération [SCH07].	63
Figure 46 : Schéma de fonctionnement d'une méthode à durée de vie pondérée.....	64
Figure 47 : Courbe OCV reliant la tension à l'équilibre et l'état de charge (Panasonic 18650)	72
Figure 48 : Schéma de comportement du courant et de la tension lors d'une charge CCCV (CV à 4V ici).....	74
Figure 49 : Évolution des courbes de décharge de l'énergie lors des différents check-up lors d'un vieillissement (N°003).....	75
Figure 50 : Évolution des courbes de mesure de résistance lors des impulsions à 2D et 25% de SOC lors d'un vieillissement.....	76
Figure 51 : Schéma de fonctionnement de notre modèle de vieillissement avec les paramètres d'entrée et les propriétés modélisées.	77
Figure 52 : Exemple de comptage par dépassement de niveaux [ARI04].....	78
Figure 53 : Fonctionnement de la méthode Rainflow [NDI94].....	78
Figure 54 : Comptage de « pulses » d'une sollicitation automobile et traitement en profil de courant transformé [MON09].....	79
Figure 55 : Exemple de sollicitation véhicule électrique en roulage (Peugeot iOn) et son découpage en événements de 5 secondes.	80
Figure 56 : Évolution de l'énergie au cours du vieillissement monotone sur cellule graphite/ NCA.	82
Figure 57 : Comparaison d'une courbe contrainte/ temps en fluage mécanique [DIE88] et de son équivalent pour le vieillissement calendaire.....	84
Figure 58 : Les éléments lithium-ion Panasonic NCR 18650 utilisés pour les essais.	86
Figure 59 : Cellule ENT BATT22 ainsi que les BATT41, BATT6 et BATT45 pour comparaison.....	88
Figure 60 : Représentation d'un check-up d'une cellule 18650.	90
Figure 61 : Essai en cyclage à Δ SOC partiel entre 15 et 25% de SOC.	91
Figure 62 : Protocole de mesure de la courbe OCV par décharges successives.....	92
Figure 63 : Protocole de mesure de la courbe signature.....	93
Figure 64 : Essai de reproductibilité de cellules 18650 en vieillissement (C/4, D/2, 100% DOD, 50°C).....	95
Figure 65 : Schéma de principe du test d'hypothèse du modèle.	97
Figure 66 : Résultat de la mesure de capacité lors du test des hypothèses.	98
Figure 67 : Résultat de la mesure de l'énergie lors du test des hypothèses.....	99

Figure 68 : Résultat de la mesure de l'augmentation de résistance (50% SOC, 30s, 2C) lors du test des hypothèses.	99
Figure 69 : Évolution de la capacité en fonction du CT lors d'un essai en cyclage (C/4, D/2, 40-60% SOC, 40°C).	100
Figure 70 : Modélisation de la perte de capacité en fonction du temps à l'aide de deux contributions.	101
Figure 71 : Évolution des résistances au cours de vieillissement (C/4, D/2, 100% DOD, 40°C).....	102
Figure 72 : Extraction d'un essai de vieillissement des deux composantes linéaires et en racine.....	103
Figure 73 : Essai de vieillissement en cyclage avec un décrochement de la capacité.	111
Figure 74 : Calcul de l'optimum du coefficient alpha afin de calculer X^0 . Ici Q^0 sur un essai de vieillissement calendaire.....	112
Figure 75 : Pourcentage d'erreur commise sur l'évaluation des contributions (de Q) en fonction du nombre de points considérés pour le calcul.....	112
Figure 76 : Influence de la température d'essai sur la contribution fatigue pour la capacité et l'énergie (C/4, D/2, 100% DOD).....	113
Figure 77 : Influence de la température d'essai sur la contribution temporelle pour la capacité et l'énergie (C/4, D/2, 100% DOD).....	114
Figure 78 : Influence du courant de décharge sur la contribution fatigue pour la capacité et l'énergie (C/4, 100% DOD, 40°C).....	114
Figure 79 : Influence du courant de décharge sur la contribution temporelle pour la capacité et l'énergie (C/4, 100% DOD, 40°C).....	115
Figure 80 : Influence du courant de charge sur les contributions fatigue et temporelle pour la capacité et l'énergie (D/2, 100% DOD, 40°C).	115
Figure 81 : Influence de l'état de charge moyen en cyclage sur la contribution fatigue pour la capacité et l'énergie (C/4, D/2, 40°C).	116
Figure 82 : Influence de l'état de charge moyen en cyclage sur la contribution temporelle pour la capacité et l'énergie (C/4, D/2, 40°C).	117
Figure 83 : Évolution de la perte de capacité en vieillissement calendaire en fonction de la température et du SOC.	118
Figure 84 : Influence de l'état de charge en vieillissement calendaire pour la capacité (50°C).....	119
Figure 85 : Augmentation de la résistance en fonction du CT en cyclage (C/4, D/2, 100% DOD) à différentes températures.....	120
Figure 86 : Évolution de la résistance R10_25 en vieillissement en fonction du courant de décharge (C/4, 100% DOD, 40°C).....	121
Figure 87 : Influence du courant sur les contributions fatigues des résistances (C/4, 100% DOD, 40°C).....	121

Figure 88 : Influence du régime de charge sur la contribution fatigue de la résistance (D/2, 100% DOD, 40°C).	122
Figure 89 : Évolution de la résistance R10_25 en vieillissement pour diverses fenêtres de SOC (C/4, D/2, 40°C).	123
Figure 90 : Évolution de la résistance lors d'un essai de vieillissement calendaire (80% SOC, 40°C).	124
Figure 91 : Rapport entre la perte de capacité et l'augmentation de résistance pour trois vieillissements différents.	125
Figure 92 : Température de peau mesurée en fonction du courant appliqué lors des cyclages.	126
Figure 93 : Schéma des tests de cumul cyclage/ calendaire.	127
Figure 94 : Évolution de la capacité au cours du test de cumul des dommages.	128
Figure 95 : OCV des éléments 18650 après vieillissement.	129
Figure 96 : Courbe signature de l'énergie pour plusieurs éléments 18650 en fin de vie (Carré= cyclage à 100% DOD, Triangle= calendaire, Rond= cyclage partiel).	130
Figure 97 : Facteur de pondération temporel lors d'essais calendaires en fonction de la température et du SOC (données PSA).	131
Figure 98 : Fonction partielle $g_1^Q(T)$	132
Figure 99 : Fonction partiel $g_3^Q(SOC)$	133
Figure 100 : Simulation du facteur de pondération temporel en calendaire et comparaison avec les résultats d'essais obtenus.	133
Figure 101 : Valeurs retenues de y^Q en cyclage (C/4, D/2, 40°C) et résultat des contributions des cyclages partiels.	134
Figure 102 : Fonction partielle $g_2^Q(I)$	136
Figure 103 : Fonction partielle $f_3^Q(SOC)$	137
Figure 104 : Fonction partielle $f_1^Q(T)$	137
Figure 105 : Fonction partielle $f_2^Q(I)$	138
Figure 106 : Schéma général du fonctionnement du modèle informatique de prévision du vieillissement.	140
Figure 107 : Interface principale du modèle de vieillissement.	141
Figure 108 : Interface de concaténation de fichier pour élaborer un fichier sollicitation.	141
Figure 109 : Onglet « Paramètres » de l'interface.	142
Figure 110 : Graphiques résultats obtenus après la modélisation. La sollicitation (profil de courant et de SOC) et la modélisation de la capacité en fonction du temps.	143

Figure 111 : Comparaison entre la capacité mesurée au premier check-up et le Q^0 extrapolé des données et utilisé dans le modèle.	144
Figure 112 : Comparaison d'un essai de vieillissement et du résultat du modèle informatique (C/4, D/2, 100% DOD, 40°C).	145
Figure 113 : Comparaison de deux essais de vieillissement calendaire (40°C) et des résultats du modèle informatique.	145
Figure 114 : Comparaison des mesures de capacité lors des essais de confirmation et des résultats du modèle de vieillissement.	148
Figure 115 : Schéma général de l'intérieur d'une batterie au format 18650.	155
Figure 116 : Photo du séparateur de courant d'une 18650, côté blanc (à gauche) et côté jaune (à droite).	156
Figure 117 : Spectre FTIR-ATR de la face blanche du séparateur de courant de 18650.	156
Figure 118 : Spectre FTIR-ATR de la face jaune d'un séparateur de batterie neuve, avant (en bleu) et après (en noir) lavage au méthanol.	157
Figure 119 : Spectre FTIR-ATR de la face jaune du séparateur de trois batteries 18650 (en noir pour une batterie non vieillie, en bleu pour une batterie vieillie en cyclage et en rouge pour une batterie vieillie en calendaire) ...	158
Figure 120 : Électrode positive de 18650 avec, à gauche, la patte qui la reliait au capot supérieur.	159
Figure 121 : Clichés MEB de l'intérieur de l'électrode positive. On voit les grains « macro ».	159
Figure 122 : Cliché MEB de l'intérieur d'un grain de NCA. On voit les particules « nano ».	160
Figure 123 : Spectres XPS du niveau de cœur 1s du carbone des trois électrodes positives de batterie 18650.	162
Figure 124 : Maille hexagonale de la phase $LiNiO_2$ et représentation en alternance d'octaèdres [GUI02].	163
Figure 125 : Diagramme de diffraction des rayons X du matériau de l'électrode positive d'une batterie neuve (N°033).	164
Figure 126 : Diagramme de diffraction des rayons X sur matériau d'électrode positive venant d'une batterie très vieillie en cyclage (N°003).	165
Figure 127 : Zoom sur quelques différences de diagramme de diffraction des matériaux d'électrode positive entre une cellule neuve (en noir, N°033) et une vieillie en cyclage (en rouge, N°003).	166
Figure 128 : Zoom sur les diagrammes de diffraction des matériaux d'électrode positive entre une cellule neuve (en noir, N°033) et une vieillie en calendaire (en bleu, N°016).	167
Figure 129 : Comparaisons du diagramme de diffraction des rayons X pour une cellule vieillie en calendaire (N°16, en bleu) et une autre vieillie en cyclage (N°22, en vert).	168
Figure 130 : Relation entre la perte de capacité des 18650 selon la contribution fatigue et la perte de capacité surfacique des piles boutons Lim/ NCA.	169
Figure 131 : Photo de l'électrode négative de la batterie Panasonic 18650.	170

Figure 132 : Analyse EDX de la couche « blanche » à la surface de l'électrode négative.....	170
Figure 133 : Observations au MEB de l'électrode négative d'une 18650. À gauche la surface de l'électrode avec la couche d'alumine. À droite un zoom sur les grains de graphites.	171
Figure 134 : Diagramme de diffraction des rayons X du matériau de l'électrode négative d'une cellule 18650 neuve.....	172
Figure 135 : Diagramme de diffraction des rayons X des matériaux neufs (N°033, en bleu) et vieilli en cyclage (N°003, en rouge).	173
Figure 136 : Schéma de prélèvement du matériau d'électrode négative pour analyse XPS.....	174
Figure 137 : Spectres XPS du niveau de cœur 1s du carbone des électrodes négatives des batteries 18650 N°060 et N°043.....	174
Figure 138 : Spectre XPS du niveau de cœur 1s du carbone de l'électrode négative de la batterie 18650 N°013.	175
Figure 139 : Relation entre perte de capacité selon la contribution temporelle, et l'aire des pics identifiés par XPS correspondant aux carbonates de lithium.	175
Figure 140 : Porte échantillon 18650 du LPCES pour SIE.	178
Figure 141 : Représentation en diagramme de Nyquist d'une cellule 18650 vieillie.....	179
Figure 142 : Modèle circuit équivalent de la cellule 18650.	179
Figure 143 : Représentation en diagramme de Bode de l'impédance d'une cellule 18650 vieillie.....	180
Figure 144 : Représentation des diagrammes de Nyquist d'une cellule vieillie (N°032) en fonction du SOC de mesure.....	181
Figure 145 : Évolution de la capacité du CPE1 lors du vieillissement et en fonction de l'état de charge.....	182
Figure 146 : Évolution du facteur de forme du CPE1 en fonction du vieillissement et de l'état de charge.	183
Figure 147 : Évolution de la résistance R1 au fil du vieillissement et de l'état de charge.	183
Figure 148 : Évolution de la résistance R2 en fonction du vieillissement et de l'état de charge.	184
Figure 149 : Évolution de la capacité du CPE2 en fonction du vieillissement et de l'état de charge.	185
Figure 150 : Évolution du facteur de forme du CPE2 en fonction du vieillissement et de l'état de charge.	185
Figure 151 : Diagramme de Nyquist d'une cellule neuve. Mesure effectuée à 10% d'état de charge.	186
Figure 152 : Évolution de Zr en fonction de $\omega^{-1/2}$ pour le calcul de As (ici égal à 0,0017).	187
Figure 153 : Évolution de As en fonction du vieillissement et de l'état de charge.	188
Figure 154 : Évolution au fil du vieillissement des capacités et facteurs de forme des CPE.	190
Figure 155 : Évolution des résistances du circuit équivalent au fil du vieillissement.	191

Figure 156 : Évolution du coefficient A_s et de $1/A_s^2$ en fonction du vieillissement.....	191
Figure 157 : Rappel des fonctions partielles f_1 , f_2 et f_3 de pondération de la capacité pour 18650.	193
Figure 158 : Rappel des fonctions partielles g_1 , g_2 et g_3 de pondération de la capacité pour 18650.	194
Figure 159 : Relation entre le SOC, des courbes OCV, mesuré sur une BATT22 et sur 18650.	200
Figure 160 : Mesures de capacité en vieillissement de PSA01.	203
Figure 161 : Évolution de la capacité de la BATT22 en cyclage pour l'essai INES03.....	203
Figure 162 : Bilan des pertes moyennes de capacité des essais réalisés sur les BATT22.....	204
Figure 163 : Évolution de la capacité en calendrier pour les essais IFP26/27/28 effectués sur BATT22.....	204
Figure 164 : Essai de vieillissement en cyclage sur BATT22 (IFP30).....	208
Figure 165 : Bobino encore enroulé après ouverture de la cellule.	215
Figure 166 : Schéma de montage d'une pile bouton.	216
Figure 167 : Représentation de Nyquist de l'impédance Z en fonction de la phase Φ	218
Figure 168 : Approximation pseudo linéaire d'une petite zone de la courbe courant potentiel.	219
Figure 169 : Schéma de fonctionnement de la FTIR-ATR.....	221

TABLE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Comparaison des densités d'énergie de différents systèmes de stockage pour des véhicules hybrides.	13
Tableau 2 : Alliances entre constructeurs automobiles et spécialistes batterie en 2011 [BON11].....	14
Tableau 3 : Différents carbonates organiques utilisés comme solvant des électrolytes pour batteries lithium-ion.	18
Tableau 4 : Caractéristiques du pack batterie de l'Opel Ampera [HER11].....	30
Tableau 5 : Récapitulatif des méthodes de prévision du vieillissement.	65
Tableau 6 : Propriétés de la batterie 18650.	87
Tableau 7 : Mesure de la reproductibilité des éléments Panasonic.	87
Tableau 8 : Propriétés de la batterie ENT BATT22.	88
Tableau 9 : Évolution de la dispersion entre les cellules 18650 lors d'un essai de vieillissement.....	95

Tableau 10 : Liste des essais de vieillissement effectués sur les Panasonic 18650.....	110
Tableau 11 : Évolution de la fraction temporelle de charge au cours de l'essai N°004.	135
Tableau 12 : Présentation de erreurs relative et absolue des résultats du modèle de vieillissement (par rapport aux essais).	146
Tableau 13 : Description des sollicitations des cinq différents essais de confirmation du modèle.	147
Tableau 14 : Caractéristiques mesurées sur les électrodes après ouverture de l'élément Panasonic 18650.....	155
Tableau 15 : Résultats d'analyse ICP-AES de quatre électrodes positives.	161
Tableau 16 : Description des échantillons analysés par XPS.	162
Tableau 17 : Bilan des différents composants du circuit équivalent pour les trois batteries 18560 étudiées.	189
Tableau 18 : Essais de vieillissement effectués sur les BATT22.	202
Tableau 19 : Valeurs des deux contributions, fatigue et temporelles, pour chacun des essais effectués sur les BATT22.....	205
Tableau 20 : Liste des essais nécessaires à effectuer pour mettre en place un modèle fatigue sur une nouvelle batterie.	210

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ABR02	D. P. Abraham et al. (2002) <i>Electrochemistry Communications</i> , 4 , 620-625.
ABR03a	D. P. Abraham et al. (2003) <i>J. Power Sources</i> , 119 , 511-516.
ABR03b	D. P. Abraham (2003) <i>J. Electrochem. Soc.</i> , 150 , A1450-A1456.
ABR05	D. P. Abraham et al. (2005) <i>Electrochim. Acta</i> , 51 , 502-510.
ABR07	D. P. Abraham et al. (2007) <i>J. Power Sources</i> , 170 , 465-475.
ADE09	ADEME & VOUS N°21 (2009) <i>Les transports électriques en France : un développement nécessaire sous contraintes</i> , 8p.
ADE11a	ADEME (2011) Les chiffres clés. Vu le 26/09/2011 à : http://www2.ademe.fr/servlet/KbaseShow?sort=-1&cid=96&m=3&catid=12599
ADE11b	ADEME (2011) <i>Véhicules particuliers vendus en France</i> , 45p.
AIE07	Agence International de l'Énergie (2007) <i>CO2 emissions from fuel combustion 1971-2005</i> , 542p.
ALJ10	H. Al Jed, A. Mize (2010) <i>IEEE Vehicle and Propulsion Conference 2010</i> , DOI N° 10.1109/VPPC.2010.5729124.
AMI01	K. Amine et al. (2001) <i>J. Power Sources</i> , 97-98 , 684-687.
AND02	A. M. Andersson et al. (2002) <i>J. Electrochem. Soc.</i> , 149 , A1358-A1369.
AND03	A. M. Andersson et al. (2003) <i>J. Power Sources</i> , 119 , 522-527.
AND10	D. Andree (2010) Challenges for lifetime, safety and reliability of li-ion batteries from OEM point of view, AABC Europe 2010, Mainz, Allemagne.
AND11	M. Anderman (2011) PHEV and EV technology status and vehicle and battery market outlook, AABC Europe 2011, Mainz, Allemagne.

ARI04	S. Ariduru (2004) <i>Fatigue life calculation by Rainflow cycle counting method</i> , The graduate school of natural and applied sciences of middle east technical university, 136p.
ARO98	P. Arora, R. E. White and M. Doyle (1998) <i>J. Electrochem. Soc.</i> , 145 , 3647-3667.
AUR00	D. Aurbach (2000) <i>J. Power Sources</i> , 89 , 206-218.
AUR07	D. Aurbach et al. (2007) <i>J. Power Sources</i> , 165 , 491-499.
AUR99a	D. Aurbach (1999) <i>Nonaqueous Electrochemistry</i> New York : Marcel Dekker, 69.
AUR99b	D. Aurbach et al. (1999) <i>Electrochim. Acta</i> , 45 , 67-86.
AXS08	J. Axsen, A. Burke and K. Kurani (2008) Batteries for Plug-In Hybrid Electric Vehicles (PHEVs) Goals and the state of the Technology circa 2008. Vu le 10/09/2009 à : http://pubs.its.ucdavis.edu/publication_detail.php?id=1169
BAN01	A. Banvillet (2001) <i>Prévision de durée de vie en fatigue multiaxiale sous chargements réels : vers des essais accélérés</i> , ENSAM Bordeaux, 267p.
BAR99a	E. Barsoukov, J. H. Kim, C. O. Yoon and H. Lee (1999) <i>J. Power Sources</i> , 83 , 61-70.
BAR99b	D. Bar-Tow, E. Peled, L. Burstein (1999) <i>J. Electrochem. Soc.</i> , 146 , 824-832.
BEH98	W. K. Behl and E. J. Plichta (1998) <i>J. Power Sources</i> , 72 , 132-135.
BEL11	J. Belt, V. Utgikar, I. Bloom (2011) <i>J. Power Sources</i> , 196 , 10213-10221.
BER05	J. Beretta (2005) <i>Le génie électrique automobile – la traction électrique</i> , ed. Lavoisier, Paris, France.
BER06	Gene Berdichevsky (2006) The Tesla Roadster Battery System. Vu le 15/09/2011 à : http://webarchive.teslamotors.com/display_data/TeslaRoadsterBatterySystem.pdf
BIN05	H. Bindner et al. (2005) Benchmarking – Lifetime Modelling. Vu le 10/01/11 à : http://www.benchmarking.eu.org/Publications/Deliverables/Benchmarking_D4-1_Lifetime_modelling.pdf

BLO01	I. Bloom et al. (2001) <i>J. Power Sources</i> , 101 , 238-247.
BON11	R. Bonnaterre (2011) Samsung et Bosh veulent développer leur filiale de batteries SB Limotive. Vu le 12/09/2011 à : http://www.leblogenergie.com/2011/06/samsung-et-bosch-veulent-d%C3%A9velopper-leur-filiale-de-batteries-limotive.html
BOS10	The Boston Consulting Group (2010) Batteries for electric cars. Challenges, opportunities, and the outlook to 2020. Vu le 10/08/2011 à : http://www.bcg.com/documents/file36615.pdf
BRA99	J.W. Braithwaite et al. (1999) <i>J. Electrochem. Soc.</i> , 146 , 448-456.
BRO01	M. Broussely et al. (2001) <i>J. Power Sources</i> , 97-8 , 13-21.
BRO05	M. Broussely et al. (2005) <i>J. Power Sources</i> , 146 , 90-96.
BRO07	M. Broussely et G. Pistoia (2007) Industrial applications of batteries, ed. Elsevier, Amsterdam, Pays-Bas.
CAB94	C. Gabrielli (1994) <i>Méthodes électrochimiques – Mesures d'impédances</i> . Vu le 04/09/2009 à : http://www.techniques-ingenieur.fr/book/p2210/methodes-electrochimiques.html
CAI09	L. Cai and R. E. White (2009) <i>J. Electrochem. Soc.</i> , 156 , A154-A161.
CHA00	C. C. Chan, E. W. C. Lo and W. X. Shen (2000) <i>J. Power Sources</i> , 87 , 201-204.
CHE01	C. H. Chen, J. Liu, K. Amine (2001) <i>J. Power Sources</i> , 96 , 321-328.
COL81	Collins, J. A. (1981) <i>Failure of Materials in Mechanical Design</i> , New York : J. Wiley & Sons, 178-373.
DAH08	L. Dahéron et al. (2008) <i>Chem. Mater.</i> , 20 , 583-590.
DAR98	R. Darling and J. Newman (1998) <i>J. Electrochem. Soc.</i> , 145 , 990-998.
DED05	R. Dedryvère a et al. (2005) <i>J. Electrochem. Soc.</i> , 152 , A689-A696.

DED07	R. Dedryvère et al. (2007) <i>J. Power Sources</i> , 174 , 462-468.
DEE05	D. Dees et al. (2005) <i>J. Electrochem. Soc.</i> , 152 , A1409-A1417.
DEE08	D. Dees et al. (2008) <i>J. Electrochem. Soc.</i> , 155 , A603-A613
DEE09	D. Dees (2009) Electrochemistry Cell Model. Vu le 01/09/09 à : http://www1.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/pdfs/merit_review_2009/energy_storage/esp_01_dees.pdf
DIE88	G. E. Dieter (1988) <i>Mechanical Metallurgy</i> , McGraw-Hill Book Company.
DIF10	A. Di Filippi et al. (2010) Model-based life estimation of Li-ion batteries in PHEVs using large scale vehicle simulations: An introductory study, Vehicle Power and Propulsion Conference, Lille, France.
DIN11	Normes DIN SPEC 91252 (01/01/2011) et 042 ISO PDPAS 16898.2 (en cours de validation).
DOE01	DOE (2001) PNGV Battery Test Manual. Vu le 05/09/2010 à : http://avt.inl.gov/battery/pdf/pngv_manual_rev3b.pdf
DRO97	S. Drouilhet, B. Johnson (1997) A Battery Life Prediction Method for Hybrid Power Applications. Vu le 12/07/10 à : http://www.nrel.gov/docs/legosti/fy97/21978.pdf
DUB07a	M. Dubarry and B. Y. Liaw (2007) <i>J. Power Sources</i> , 174 , 856-860.
DUB07b	M. Dubarry et al. (2007) <i>J. Power Sources</i> , 165 , 566-572.
DUB09	M. Dubarry, N. Vuillaume and B. Y. Liaw (2009) <i>J. Power Sources</i> , 186 , 500-507.
DUB11	M. Dubarry et al. (2011) <i>J. Power Sources</i> , 196 , 3420-3425.
DUD09	C. Dudézert (2009) <i>Fatigue des batteries Li-ion dans le cadre d'une utilisation véhicule électrique</i> , Université Paris Sud, 263p.
ECL11	Logiciel Eclipse IDE for Java Developers. Vu le 5/12/2011 à : www.eclipse.org/downloads

EDS06	K. Edström, M. Herstedt, D.P. Abraham (2006) <i>J. Power Sources</i> , 153 , 380-384.
EHR05	H. Ehrenberg et al. (2005) <i>Adv. Eng. Mater.</i> , 7 , 932-935.
FAC83	Facinelli, W. A. (1983) <i>Modeling and Simulation of Lead-Acid Batteries for Photovoltaic Systems</i> , Proc. 18 th IECEC, Orlando, Sheraton Twin Towers.
FON10	C. Fongy (2010) <i>Optimisation d'électrodes composites, pour accumulateurs Li-ion de puissance, élaborées en milieu aqueux</i> , Université de Nantes, 164p.
FRE02	FreedomCAR Power Assist HEV Battery Goals (2002). Vu le 03/08/09 à : http://www.uscar.org/guest/publications.php?title_filter=EV
FUL94	T. F. Fuller, M. Doyle and J. Newman (1994) <i>J. Electrochem. Soc.</i> , 141 , 1-10.
GIE07	Rapport du GIEC (2007) Bilan 2007 des changements climatiques : Rapport de synthèse. Vu le 25/09/2011 à : http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/syr/ar4_syr_fr.pdf
GIR08	N. Giroud (2008) <i>Electrolytes liquides ioniques pour accumulateurs lithium-ion</i> , Institut Polytechnique de Grenoble, 272p.
GRO05	T. Gross et al. (2005) <i>Solid State Ion.</i> , 176 , 1193-1199.
GUI02	M. Guilmard (2002) <i>Étude de matériaux d'électrode positive dérivés de LiNiO2 pour batteries Lithium-ion</i> , Université Bordeaux 1, 146p.
GUI10	S. Guignard (2010) Histoire du développement en France du véhicule électrique. Vu le 10/07/2011 à : http://www2.ademe.fr/servlet/getBin?name=01739626966F22A104E4583318C78F3D1286264494454.pdf
HAG03	P. Hagan and D. Fellowes (2003) <i>J. Power Sources</i> , 122 , 77-84.
HER11	M. Hermann (2011) The battery system of the Opel Ampera, AABC Europe 2011, Mainz, Allemagne.
HOR10	Masao Hori, Plug-in hybrid electric vehicles for Japan – Opportunities, effects, efficiencies and batteries. Vu le 13/12/2010 à : http://www.ueri.co.jp/staff/Hori/HoriPHEV0705.pdf
HYA07	T. C. Hyams, J. Go, T. M. Devine (2007) <i>J. Electrochem. Soc.</i> , 154 , C390-C396.

HYB11	Présentation du 3008 HYbrid4. Vu le 10/12/2011 à : http://www.peugeot.com/fr/innovation/motorisations/hybride-hdi/technologie-hybrid4-.aspx
HYD09	Projet HYDOLE (2009) HYbride à DOminante éLEctrique. Vu le 27/09/2011 à : www.latribuneauto.com/conseils-67-2107-retour-sur-le-projet-hydole-de-psa-peugeot-citroen.html
ITO05	Y. Itou, Y. Ukyo (2005) <i>J. Power Sources</i> , 146 , 39-44.
JAB06	M. Jabbado (2006) <i>Fatigue polycyclique des structures métalliques : durée de vie sous chargements variables</i> , École Polytechnique, 148p.
JAN11	H. Jannesary et al. (2011) <i>J. Power Sources</i> , 196 , 9654-9664.
JAV11	Java Runtime Environnement 6.x. Vu le 5/12/2011 à : www.java.com/fr/download/
JCO11	Jcommon 1.0.16. Vu le 5/12/2011 à : www.jfree.org/jcommon
JFR11	JfreeChart 1.0.13. Vu le 5/12/2011 à : www.jfree.org/jfreechart/download.html
JON09	J. Jones et al. (2009) <i>Fluid Phase Equilibria</i> , 285 , 62-68.
JON11	J. Jones et al. (2011) <i>Fluid Phase Equilibria</i> , 305 , 121-126.
JUN03	R. Jungst et al. (2003) <i>J. Power Sources</i> , 119 , 870-873.
KAI03	R. Kaiser (2003) Development of battery lifetime models for energy storage systems in renewable energy systems (RES), STORE Conference, Aix en Provence. Vu le 03/08/09 à : http://www.benchmarking.eu.org/Publications/Papers/Development%20of%20battery%20lifetime%20models%202003%20STORE.pdf
KAI97	R. Kaiser et al. (1997) <i>New Concepts for System Design and Operation Control of Photovoltaic Systems</i> , Proc. Of the 14 th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, S.1577–S.1584.

KAL05	P. Kalyani, N. Kalaiselvi (2005) <i>Science and Technology of Advanced Materials</i> , 6 , 689-703.
KAR06	H. Karami et al. (2006) <i>J. Power Sources</i> , 154 , 298-307.
KOB07	H. Kobayashi et al. (2007) <i>J. Power Sources</i> , 174 , 380-386.
KOS02	R. Kostecky, F. McLaron (2002) <i>Electrochem. Solid-State Lett.</i> , 5 , A164-A166.
KRA97	L. J. Krause et al. (1997) <i>J. Power Sources</i> , 68 , 320-325.
LER05	S. Leroy et al. (2005) <i>Surf. Interface Anal.</i> , 37 , 773-781.
LER07	S. Leroy et al. (2007) <i>Applied Surface Science</i> , 253 , 4895-4905.
LEV99	E. Levi et al. (1999) <i>Solid State Ion.</i> , 126 , 97-108.
LI01	J. Li et al. (2001) <i>J. Power Sources</i> , 102 , 294-301.
LI07	I. H. Li et al. (2007) <i>IEEE Trans. Energy Convers.</i> , 22 , 697-708.
LI08	J. Li et al. (2008) <i>J. Phys. Chem.</i> , 112, 12550–12556. Vu le 13/12/2010 à : http://meng.mse.ufl.edu/MY%20JOURNAL%20PUBLICATIONS/jp800336n.pdf
LIA03	B. Y. Liaw et al. (2003) <i>J. Power Sources</i> , 119 , 874-886.
LIA04	B. Y. Liaw et al. (2004) <i>Solid State Ion.</i> , 175 , 835-839.
LIA05	B. Y. Liaw et al. (2005) <i>J. Power Sources</i> , 140 , 157-161.
LIU11	W. Liu , C. Delacourt (2011) <i>IEEE Vehicle and Propulsion Conference 2011</i> , DOI N° 10.1109/VPPC.2011.6043110.
MAN98	J. F. Manwell et al. (1998) Hybrid2 : a hybrid system simulation model, theory manual, National Renewable Energy Laboratory, Subcontract No. XL-1-11126-1-1, 142-151. Vu le 15/08/2009 à : http://www.ceere.org/rerl/projects/software/hybrid2/Hy2_theory_manual.pdf
MAR09	V. Marano et al. (2009) Lithium-ion Batteries Life Estimation for Plug-in Hybrid Electric Vehicles, Vehicle Power and Propulsion Conference, Columbus, Ohio State Univ.

MAS01	C. Massimo and G. Pede (2001) <i>IEEE Trans. On Vehicular Technology</i> , 50 , 109-115.
MEL07	A. Mellit, M. Benghanem and S. A. Kalogirou (2007) <i>Renew. Energy</i> , 32 , 285-313.
MEL08	N. Mellgren et al. (2008) <i>J. Electrochem. Soc.</i> , 155 , A304-A319.
MER09	A. Mermoud, PVSyst 3.3, PC software package for the study, sizing, simulation and data analysis of complete PV systems. Vu le 13/08/09 à : http://www.pvsyst.com/
MIL10	A. Millner (2010) <i>IEEE Conference On Innovative Technologies For An Efficient And Reliable Electricity Supply 2010</i> , DOI N° 10.1109/CITRES.2010.5619782.
MIN45	M. A. Miner (1945) <i>J. Appl. Mech.</i> , 12 , 159-164.
MON09	M. Montaru (2009) <i>Contribution à l'évaluation du vieillissement des batteries de puissance utilisées dans les véhicules hybrides selon leurs usages</i> , Institut Polytechnique de Grenoble, 285p.
MPU11	Battery life. Vu le 13/01/2012 à : http://www.mpoweruk.com/life.htm
MUT09	S. Muto et al. (2009) <i>J. Electrochem. Soc.</i> , 156 , A371-A377.
NAI96	I. Nainville, A. Lemarchand and J. P. Badiali (1996) <i>Electrochim. Acta</i> , 41 , 2855-2863.
NAZ03	M. Nazri, D. Aurbach, A. Schechter, (2003) <i>Lithium Batteries : Science and Technology</i> , ed. Kluwer Academic Publishers, Norwell, MA.
NEW03	J. Newman et al. (2003) <i>J. Power Sources</i> , 119 , 838-843.
NIK06	K. Nikolowski et al. (2006) <i>ECS Transactions</i> , 1 ,17-26.
OHZ93	T. Ohzuku, A. Ueda, M. Nagayama (1993) <i>J. Electrochem. Soc.</i> , 140 , 1862-1870.
OHZ95	T. Ohzuku, A. Ueda, M. Kouguchi (1995) <i>J. Electrochem. Soc.</i> , 142 , 4033-4039.
OHZ97	T. Ohzuku et al. (1997) <i>J. Power Sources</i> , 68 , 131-134.
PAL24	A. Palmgren (1924) <i>Z. Ver. Dtsch. Ing.</i> , 68 , 339.

PAR07	T. Parthiban, R. Ravi, N. Kalaiselvi (2007) <i>Electrochim. Acta</i> , 53 , 1877-1882.
PEL01	E. Peled et al. (2001) <i>J. Power Sources</i> , 97 , 52-57.
PEN99	O. Pensado-Rodriguez et al. (1999) <i>J. Electrochem. Soc.</i> , 146 , 1326-1335.
PIL01	S. Piller, M. Perrin and A. Jossen (2001) <i>J. Power Sources</i> , 96 , 113-120.
PLO04	H. J. Ploehn, P. Ramadass and R. E. White (2004) <i>J. Electrochem. Soc.</i> , 151 , A456-A462.
PLU10	J. Pluchet (2010) Etat de la R&D dans le domaine des batteries pour véhicules électriques au Japon, 90p.
POP07	V. Pop et al. (2007) <i>J. Electrochem. Soc.</i> , 154 , A744-A750.
POU00	C. Pouillier et al. (2000) <i>J. Electrochem. Soc.</i> , 147 , 2061-2069.
PRA11	E. Prada et al. (2011) <i>IEEE Vehicle and Propulsion Conference 2011</i> , DOI N° 10.1109/VPPC.2011.6043002.
PSA11	Communiqué de presse PSA. Vu le 10/09/2011 à : http://www.psa-peugeot-citroen.com/fr/psa_espace/communiques_presse_details_d1.php?id=1212
PUL01	H. Puls, D. Sauer, G. Bopp (2001) <i>Least cost planning for autonomous energy supply systems</i> , 17 th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Munich.
PUL96	H. G. Puls, D. U. Sauer (1996) <i>Optimisation of Stand Alone PV System Design and Control Strategy</i> , EuroSun '96, Freiburg.
RAM02a	P. Ramadass et al. (2002) <i>J. Power Sources</i> , 112 , 606-613.
RAM02b	P. Ramadass et al. (2002) <i>J. Power Sources</i> , 112 , 614-620.
RAM04	P. Ramadass et al. (2004) <i>J. Electrochem. Soc.</i> , 151 , A196-A203.
RAM07	R. P. Ramasamy, J. W. Lee and B. N. Popov (2007) <i>J. Power Sources</i> , 166 , 266-272.
SAF09	M. Safari et al. (2009) <i>J. Electrochem. Soc.</i> , 156 , A145-A153.

SAF10a	M. Safari et al. (2010) <i>J. Electrochem. Soc.</i> , 157 , A713-A720.
SAF10b	M. Safari et al. (2010) <i>J. Electrochem. Soc.</i> , 157 , A892-A898.
SAF11	M. Safari, C. Delacourt (2011) <i>J. Electrochem. Soc.</i> , 158 , A1436-A1447.
SAL99	A. J. Salkind et al. (1999) <i>J. Power Sources</i> , 80 , 293-300.
SAN08	S. Santhanagopalan et al. (2008) <i>J. Electrochem. Soc.</i> , 155 , A345-A353.
SAR04	G. Sarre, P. Blanchard and M. Broussely (2004) <i>J. Power Sources</i> , 127 , 65-71.
SAS09	T. Sasaki et al. (2009) <i>J. Electrochem. Soc.</i> , 156 , A289-A293.
SAU08	D. U. Sauer and H. Wenzl (2008) <i>J. Power Sources</i> , 176 , 534-546.
SCH07	J. Schiffer et al. (2007) <i>J. Power Sources</i> , 168 , 66-78.
SHE65a	C. M. Shepherd (1965) <i>J. Electrochem. Soc.</i> , 112 , 252-257.
SHE65b	C. M. Shepherd (1965) <i>J. Electrochem. Soc.</i> , 112 , 657-664.
SHI02	J. Shim et al. (2002) <i>J. Power Sources</i> , 112 , 222-230.
SIK04	G. Sikha, B. N. Popov, R. E. White (2004) <i>J. Electrochem. Soc.</i> , 151 , A1104-A1114.
SIM07	Projet SIMSTOCK (2007) Modélisation du comportement de systèmes de stockage d'énergie embarqués pour véhicules routiers. Vu le 09/09/2011 à : http://moourl.com/if33k
SIM09	Projet SIMCAL (2009) Étude et modélisation du vieillissement calendaire des batteries NiMH et Li-Ion embarqués dans des véhicules routiers. Vu le 10/12/2011 à : www.pole-moveo.org/pdf-projets-das/Simcal-F.pdf
SIN04	P. Singh, C. Fennie and D. Reisner (2004) <i>J. Power Sources</i> , 136 , 322-333.
SIN06	P. Singh, R. Vinjamuri, X. Q. Wang and D. Reisner (2006) <i>Electrochim. Acta</i> , 51 , 1673-1679.
SMI08	Smith et al. (2008) Model-based electrochemical estimation of lithium-ion batteries. Vu le 01/09/09 à : http://www.nrel.gov/vehiclesandfuels/energystorage/publications.html

SON97	S. K. Song, <i>State-of-charge measuring method using multilevel Peukert's equation</i> . US patent 5,614,829. 1997 Mar. 25.
SPO03a	R. Spotnitz (2003) <i>J. Power Sources</i> , 113 , 72-80.
SPO03b	R. Spotnitz, J. Franklin (2003) <i>J. Power Sources</i> , 113 , 81-100.
SVO04	Svoboda (2004) Define performance requirements for energy storage systems in each category. Vu le 03/08/09 à : http://www.benchmarking.eu.org/Publications/Deliverables/Benchmarking_D3-1_Performance_requirements.pdf
TAK01	K. Takei et al. (2001) <i>J. Power Sources</i> , 97-8 , 697-701.
TAN09	M. Tang, P. Albertus and J. Newman (2009) <i>J. Electrochem. Soc.</i> , 156 , A390-A399.
TAR93	J. M. Tarascon and D. Guyomard (1993) <i>J. Power Sources</i> , 44, 689-700.
TEY10	A. Teyssot, HELIOS European project and EUCAR / VDA Research Roadmaps, vu le 13/12/2010 à : http://www.cars21.com/files/papers/Teyssot-paper.pdf
THO03	E. V. Thomas, H. L. Case, D. H. Doughty, R. G. Jungst, G. Nagasubramanian and E. P. Roth (2003) <i>J. Power Sources</i> , 124 , 254-260.
THO08	E. V. Thomas, I. Bloom, J. P. Christophersen and V. S. Battaglia (2008) <i>J. Power Sources</i> , 184 , 312-317.
THR92	R. W. Thresher, S. M. Hock and R. M. Osgood (1992) <i>Data Records Length Effects on Rainflow Analysis</i> , 11 th ASME Wind Energy Symposium, Houston.
TRO06	U. Troltsch, O. Kanoun and H. R. Trankler (2006) <i>Electrochim. Acta</i> , 51 , 1664-1672.
URB02	A. Urbina et al. (2002) <i>J. Power Sources</i> , 110 , 430-436.
USC02	USCAR, Energy Storage System Goals : Power Assist HEV Battery Goals, 11/2002. Vu le 11/08/2011 à : http://www.uscar.org/commands/files_download.php?files_id=83
USC06	USCAR, Energy Storage System Goals : USABC Goals for Advanced Batteries for Evs,

	14/08/2006. Vu le 11/08/2011 à : http://www.uscar.org/commands/files_download.php?files_id=27
USC95	USCAR (1995) USABC Battery Test Procedures Manual. Vu le 05/09/2011 à : http://www.uscar.org/guest/article_view.php?articles_id=74
VET05	J. Vetter et al. (2005) <i>J. Power Sources</i> , 147 , 269-281.
WAN11	J. Wang et al. (2011) <i>J. Power Sources</i> , 196 , 3942-3948.
WAN98	C. Y. Wang, W. B. Gu and B. Y. Liaw (1998) <i>J. Electrochem. Soc.</i> , 145 , 3407-3417.
WEN05	H. Wenzl et al. (2005) <i>J. Power Sources</i> , 144 , 373-384.
WOH04	M. Wohlfahrt-Mehrens et al. (2004) <i>J. Power Sources</i> , 127 , 58-64.
WRI02	R. B. Wright et al. (2002) <i>J. Power Sources</i> , 110 , 445-470.
YAN10	H. Yang, G. V. Zhuang, P. N. Ross, Thermal stability of LiPF ₆ salt and li-ion battery electrolytes containing LiPF ₆ . Vu le 20/12/2010 à : http://www.osti.gov/bridge/purl.cover.jsp;jsessionid=5AFACE561E531452FFCB95E0E655D076?puhl=/898281-udouRR/
YAZ02	R. Yazami, and Y. F. Reynier (2002) <i>Electrochim. Acta</i> , 47 , 1217-1223.
YOO06	W. S. Yoon et al. (2006) <i>Electrochemistry Communications</i> , 8 , 1257-1262.
YOS06	T. Yoshida et al. (2006) <i>J. Electrochem. Soc.</i> , 153 , A576-A582.
ZEN10	A. Zenati et al. (2010) <i>IEEE Vehicle and Propulsion Conference 2010</i> , DOI N° 10.1109/VPPC.2010.5729069.
ZHA08	Q. Zhang, R. E. White (2008) <i>J. Power Sources</i> , 179 , 785-792.
ZVII11	Logiciel Zview (v3.3a) par Scribner Associates. Vu le 05/12/2011 à : www.scribner.com/zplot-and-zview-for-windows-software-downloads.html

ACRONYMES UTILISÉS

CCCV	<i>Constant Current Constant Voltage</i> . Phase de charge ou de décharge électrique effectuée sur une batterie. Elle consiste en une première étape à courant constant jusqu'à une tension définie puis d'une deuxième étape de maintien à cette tension.
C-rate	<i>Charge rate</i> , débit de charge. Mesure du courant (appliqué à une batterie, en A/Ah) ramenée à la capacité nominale de la batterie. On parle également de D-rate quand la batterie est en décharge.
DOD	<i>Depth Of Discharge</i> , profondeur de décharge. Ratio de l'énergie déchargée depuis la charge totale. Un DOD de 30% correspond à un cyclage entre 70 et 100% de SOC.
DRX	Diffraction des Rayons X. Technique de mesure de diffraction effectuée permettant de remonter à l'information structurale d'un matériau.
EV	<i>Electric Vehicle</i> , Véhicule Electrique. Véhicule utilisant uniquement l'électricité comme source d'énergie primaire pour se déplacer.
FDV	Fin De Vie. Critère, fixé arbitrairement par l'opérateur, séparant un état où l'on juge l'utilisation de la batterie possible et un autre état où cette batterie est jugée inutilisable. Correspond très souvent à une perte de 20% de capacité initiale ou une augmentation de 100% de la résistance.
HEV	<i>Hybrid Electric Vehicle</i> , véhicule hybride électrique. Véhicule utilisant deux sources d'énergie pour se mouvoir. En général il s'agit d'un mix électrique/ thermique.
JV	<i>Joint-Venture</i> , coentreprise. Entreprise créée par deux entreprises, ou plus, et détenue à parts variables par ces dernières.
NCA	Désigne une chimie d'électrode positive utilisée au sein des batteries lithium-ion. L'acronyme utilise les initiales des métaux utilisés au sein de ce composé $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$.
OCV	<i>Open Circuit Voltage</i> , tension en circuit ouvert. Courbe de la tension à l'équilibre d'une batterie en fonction de la capacité ou de l'état de charge.
PHEV	<i>Plug-in Hybrid Electric Vehicle</i> , véhicule hybride électrique rechargeable. HEV dont les batteries peuvent être chargées par branchement à une prise de courant.

PVDF	<i>PolyVinylidene Fluoride</i> , polyfluorure de vinylidène. Polymère utilisé au sein des électrodes composites de batteries lithium-ion comme liant mécanique de la structure
RNA	Le Réseau Neuronal Artificiel est un modèle de calcul dont la conception est très schématiquement inspirée du fonctionnement des neurones biologiques
SEI	<i>Solid Electrolyte Interphase</i> . Couche de passivation à la surface de l'électrode de graphite (ou de lithium métal) fruit de la décomposition de l'électrolyte. Source importante de vieillissement des batteries.
SOC	<i>State Of Charge</i> , état de charge. Mesure de la capacité restante au sein de la batterie.
SUV	<i>Sport Utility Vehicle</i> . Le <i>crossover</i> est un véhicule de loisirs bicorps, pouvant posséder certaines capacités de roulage hors route ou de remorquage
VGCF	<i>Vapor Grown Carbon Fiber</i> . Type de fibre de carbone utilisée dans la composition des électrodes composites des batteries lithium-ion comme conducteur électrique
ZEV	<i>Zero Emission Vehicle</i> , Véhicule Zéro Émission. Véhicule n'émettant aucun polluant ou CO ₂ pendant son utilisation (c'est-à-dire le plus souvent un EV). Par analogie on parle également de « mode ZEV » quand un véhicule dispose d'un mode de traction tout électrique.