N° d'ordre NNT : 2017LYSE1203

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

École Doctorale ED160 EEA
Électronique, Électrotechnique et Automatique

Spécialité de doctorat : Génie Électrique

Soutenue publiquement le 17 octobre 2017, par :

Eduardo REDONDO-IGLESIAS

Étude du vieillissement des batteries lithium-ion dans les applications "véhicule électrique" : Combinaison des effets de vieillissement calendaire et de cyclage.

Devant le jury composé de :

RIU Delphine, PU (HDR), Grenoble INP / G2Elab	Présidente
BRIAT Olivier, MCF (HDR), Université de Bordeaux / IMS	Rapporteur
FORGEZ Christophe, PU (HDR), Université de Technologie de Compiègne / LEC	Rapporteur
GENIÈS Sylvie, Chef de projet, CEA / LITEN	Examinatrice
VENET Pascal, PU (HDR), Université Lyon 1 / Ampère	Directeur de thèse
PÉLISSIER Serge, CR (HDR), IFSTTAR / AME / LTE	Co-directeur de thèse

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université	**M. le Professeur Frédéric FLEURY**
Président du Conseil Académique	M. le Professeur Hamda BEN HADID
Vice-président du Conseil d'Administration	M. le Professeur Didier REVEL
Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire	M. le Professeur Philippe CHEVALIER
Vice-président de la Commission Recherche	M. Fabrice VALLÉE
Directrice Générale des Services	Mme Dominique MARCHAND

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard	Directeur : M. le Professeur G.RODE
Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux	Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON
Faculté d'Odontologie	Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation	Directeur : M. X. PERROT
Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directeur : Mme la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies	Directeur : M. F. DE MARCHI
Département Biologie	Directeur : M. le Professeur F. THEVENARD
Département Chimie Biochimie	Directeur : Mme C. FELIX
Département GEP	Directeur : M. Hassan HAMMOURI
Département Informatique	Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE
Département Mathématiques	Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV
Département Mécanique	Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID
Département Physique	Directeur : M. le Professeur J-C PLENET
UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives	Directeur : M. Y.VANPOULLE
Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon	Directeur : M. B. GUIDERDONI
Polytech Lyon	Directeur : M. le Professeur E.PERRIN
Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique	Directeur : M. G. PIGNAULT
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. le Professeur C. VITON
Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education	Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE
Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : M. N. LEBOISNE

Étude du vieillissement des batteries lithium-ion dans les applications "véhicule électrique" : Combinaison des effets de vieillissement calendaire et de cyclage.

par

Eduardo REDONDO-IGLESIAS

Remerciements

Je remercie l'IFSTTAR de m'avoir permis de réaliser cette thèse. Les travaux rapportés dans ce mémoire ont été réalisés au Laboratoire Transports et Environnement de l'IFSTTAR et au Laboratoire Ampère (UMR CNRS). Je tiens à remercier ces deux structures de m'avoir accueilli dans leurs locaux respectivement à Bron et à Villeurbanne.

Je remercie Delphine Riu pour avoir présidé mon jury de thèse, Olivier Briat et Christophe Forgez pour avoir rapporté ce mémoire et Sylvie Geniès pour avoir accepté de prendre part au jury. Je les remercie tous pour leurs commentaires et remarques qui me permettront d'améliorer ce travail et d'envisager des points de vue différents pour la suite de ces travaux.

Un grand merci à Serge Pélissier, pour avoir cru depuis le début en ce projet, pour m'avoir aidé à définir ses contours et pour avoir proposé la collaboration avec Pascal Venet. Merci Pascal et Serge de m'avoir laissé la liberté du choix des routes à explorer, de m'avoir accompagné tout au long de cette aventure, de m'avoir éclairé le chemin avec votre sagesse. Merci également pour toute votre aide, toujours aux moments opportuns.

Merci à toutes les personnes du Laboratoire Ampère qui m'ont accueilli les bras ouverts, qui m'ont tant appris et avec lesquels j'ai passé de très bons moments. Un merci particulier à Aurélien, Justine, Atef, Seyma, Nagham, Albert et Romain pour votre gentillesse et votre bonne humeur.

Je remercie Arnaud Devie pour son aide précieuse à la compréhension des mécanismes de vieillissement et pour tous ses conseils.

Je remercie mes collègues de bureau Romain puis Mathias de m'avoir supporté pendant ces années et de toujours accepter de venir prendre un café.

Un grand merci à toute l'équipe VEH du LTE, où règne le respect des autres et le partage des connaissances. Plus largement merci à tout le Laboratoire Transports et Environnement de l'IFSTTAR au sein duquel je prends du plaisir à travailler.

Titre

Étude du vieillissement des batteries lithium-ion dans les applications "véhicule électrique" : Combinaison des effets de vieillissement calendaire et de cyclage.

Résumé

L'étude du vieillissement des batteries est nécessaire car la dégradation de leurs caractéristiques détermine en grande partie le coût, les performances et l'impact environnemental des véhicules électrifiés, notamment des véhicules 100 % électriques.

La méthodologie choisie pour cette thèse consiste en deux étapes bien différenciées, à savoir la caractérisation et la modélisation. Pour la première étape, on s'appuie sur des essais de vieillissement accéléré d'éléments de batterie. Malgré leur caractère accéléré, les campagnes d'essais de vieillissement sont très coûteuses en moyens humains comme matériels : une connaissance à priori des facteurs de vieillissement est nécessaire, soit par le moyen d'études bibliographiques, soit par la réalisation de pré-campagnes d'essais. Ces études préalables conduisent à la conception d'un plan d'expériences composé d'un certain nombre d'essais dont les résultats permettront de révéler comment les conditions d'utilisation influencent la dégradation des batteries.

Dans la seconde étape, grâce à la connaissance apportée par l'étape de caractérisation, on procède à la modélisation du vieillissement. Celle-ci permet de mettre en évidence des lois de vieillissement qui sont généralisées pour prédire l'évolution des performances d'une batterie soumise à des conditions d'utilisation variables dans le temps. Le modèle de vieillissement qui en résulte peut être utilisé pour concevoir et utiliser d'une manière optimale les batteries des véhicules pour minimiser à la fois la consommation d'énergie et de ressources naturelles.

En sachant que la dégradation d'une batterie se produit différemment selon si elle est au repos ou si elle est parcourue par un courant, une difficulté majeure est celle de déterminer comment se combinent les effets du vieillissement calendaire et de cyclage pour un véhicule électrique. Dans les applications "véhicules électriques", les batteries passent une part importante de leur temps au repos et les niveaux de courant pendant leur utilisation sont relativement faibles. Les résultats des essais de vieillissement accéléré réalisés dans cette thèse confirment le caractère non-linéaire de la combinaison des vieillissements calendaire et en cyclage lorsque les batteries suivent des profils d'utilisation similaires à l'application considérée.

Le modèle de vieillissement qui est proposé dans le dernier chapitre se veut simple mais efficace. Ainsi il repose sur un faible nombre d'équations (2) et de paramètres (6) et il permet de simuler l'évolution de la capacité d'une cellule soumise à un vieillissement qui combine des périodes de cyclage et de repos. Les exemples d'application de ce modèle démontrent son utilité pour l'établissement de stratégies d'utilisation de batteries dans le but de prolonger leur durée de vie.

Mots clés

Transport ; Énergie ; Stockage d'énergie ; Batterie ; Lithium-ion ; Vieillissement calendaire ; Vieillissement en cyclage ; Fiabilité

Laboratoires

IFSTTAR – AME – LTE
25 av. François Mitterrand, Case 24
69675 Bron Cedex, France

Laboratoire Ampère, UMR CNRS 5005
Université de Lyon 1
Bât. Oméga, 43 bd. du 11 Novembre 1918
69622 Villeurbanne Cedex, France

Title

Study of lithium-ion batteries ageing in electric vehicle applications: Calendar and cycling ageing combination effects.

Abstract

Studying the ageing of batteries is necessary because the degradation of their features largely determines the cost, the performances and the environmental impact of electric vehicles, particularly of full electric vehicles.

The chosen method in this thesis is divided in two distinct phases, namely characterisation and modelling. The first phase is based on accelerated ageing testing of battery cells. Despite being accelerated, ageing test campaigns are expensive in terms of workforce and equipments: an a priori knowledge of ageing factors is necessary, either by the means of bibliographic studies or by performing preliminary test campaigns. These initial studies lead to an experimental design setup including a certain number of ageing tests. The obtained results may reveal the influence of use conditions on the degradation of batteries.

In the second phase, the battery ageing is modelled applying the knowledge acquired in the first phase. Here, the ageing laws are generalised to predict the performance degradation of a battery subjected to variable use conditions. The resulting ageing model can be used to optimally design and use the battery in a vehicle by minimising both energy and natural resources consumption.

Given that battery degradation occurs in a different way if the battery is in rest condition or if a current flows through, a major challenge is to determine how calendar and cycling ageing effects combine together. In electric vehicle applications, batteries are not used (in rest condition) most of the time and current levels are relatively low when they are used. The results from accelerated ageing tests which have been carried out during this thesis confirm the non-linearity of the combination of calendar and cycling ageing when usage profiles are applied to the batteries. The usage profiles are similar to the considered application: the electric vehicle.

In the last chapter of this manuscript a simple but effective ageing model is proposed. It lies in a low number of equations (2) and parameters (6) and enables to simulate the capacity fade of a battery cell subjected to ageing conditions combining cycling and rest periods. The application examples prove the usefulness of this model for the development of battery use strategies for the purpose of extending their lifespan.

Keywords

Transport; Energy; Energy storage; Battery; Lithium-ion; Calendar Ageing; Cycling Ageing; Reliability

Laboratories

IFSTTAR – AME – LTE
25 av. François Mitterrand, Case 24
69675 Bron Cedex, France

Ampère Laboratory, UMR CNRS 5005
Université de Lyon 1
Bât. Oméga, 43 bd. du 11 Novembre 1918
69622 Villeurbanne Cedex, France

Table des matières

Liste des figures **ix**

Liste des tableaux **xi**

Introduction générale **1**

1. Présentation du contexte **3**
1.1. L'énergie en France et dans le monde 4
1.1.1 Contexte historique 4
1.1.2 L'énergie aujourd'hui dans le monde et en France 6
1.2. Le transport en France et dans le monde 8
1.2.1 Le transport de personnes et de marchandises 8
1.2.2 La mobilité des français 11
1.2.3 Moyens de transport et sources d'énergie 12
1.3. Les effets indésirables de la mobilité et de l'énergie 13
1.3.1 Dépendance énergétique 13
1.3.2 Le dérèglement climatique 14
1.3.3 L'épuisement de ressources 14
1.4. Les solutions 15
1.4.1 La transition énergétique et écologique 15
1.4.2 L'électromobilité 18

2. Le stockage d'énergie **21**
2.1. Définitions 22
2.2. Classification des technologies 23
2.2.1 Énergie thermique 23
2.2.2 Énergie mécanique 25
2.2.3 Piles à combustible 27
2.2.4 Accumulateurs électriques 29
2.2.5 Supercondensateurs 31
2.3. Comparaison des technologies 32
2.3.1 Énergie et puissance : diagramme de Ragonne 33
2.3.2 Pertes : rendement et rétention de charge 33
2.3.3 Impacts environnementaux 34
2.3.4 Durabilité et coûts 35

3. État de l'art des accumulateurs lithium-ion et de leurs mécanismes de vieillissement 37
3.1. Principe de fonctionnement . . . 37
3.2. Caractéristiques électriques . . . 40
3.2.1 Tension des électrodes . . . 40
3.2.2 Capacité des électrodes . . . 42
3.2.3 Capacité de la cellule et état de charge . . . 46
3.2.4 Tension et impédance de la cellule . . . 49
3.3. Principales chimies de batterie . . . 53
3.3.1 L'électrolyte . . . 53
3.3.2 Les électrodes négatives . . . 55
3.3.3 Les électrodes positives . . . 57
3.4. Mécanismes de vieillissement . . . 58
3.4.1 Mécanismes de vieillissement de l'électrolyte . . . 58
3.4.2 Mécanismes de vieillissement des électrodes négatives . . . 59
3.4.3 Mécanismes de vieillissement des électrodes positives . . . 63
3.4.4 Interaction entre les mécanismes . . . 64
3.5. Le vieillissement des accumulateurs lithium-ion . . . 65
3.5.1 Facteurs accélérateurs du vieillissement . . . 65
3.5.2 Types de vieillissement . . . 65
3.5.3 Impact du vieillissement sur les performances de la batterie . . . 68
3.6. Les moyens de lutter contre le vieillissement . . . 69
3.6.1 Assemblage et choix des matériaux . . . 69
3.6.2 Technologie des matériaux . . . 70
3.6.3 Optimisation de l'utilisation . . . 74

4. Caractérisation des accumulateurs lithium-ion et de leur vieillissement 77
4.1. Essais électriques sur des éléments de batterie . . . 77
4.1.1 Limites et modes de fonctionnement . . . 78
4.1.2 Essais simples . . . 79
4.1.3 Essais complexes . . . 82
4.2. Caractérisation électrique . . . 84
4.2.1 État de charge et quantité de charge disponible . . . 84
4.2.2 Capacité . . . 85
4.2.3 Tension et impédance . . . 86
4.3. Caractérisation du vieillissement . . . 87
4.3.1 Essais de vieillissement accéléré . . . 87
4.3.2 Essais de caractérisation périodiques (RPT) . . . 88
4.3.3 Diagnostic et état de santé des batteries . . . 89
4.4. Vieillissement calendaire . . . 91
4.4.1 Plan d'expériences et protocole d'essais de caractérisation (RPT) . . . 92
4.4.2 Dérive de l'état de charge lors d'essais de vieillissement calendaire . . . 93
4.4.3 Résultats expérimentaux . . . 94
4.5. Vieillissement calendaire alterné . . . 97
4.5.1 Hypothèses de départ . . . 97
4.5.2 Plans d'expériences . . . 98
4.5.3 Protocole d'essais de caractérisation (RPT) . . . 103

4.5.4 Résultats expérimentaux . . . 105
4.5.5 Analyse de l'influence de l'alternance de l'état de charge . . . 109
4.5.6 Conclusion sur les résultats obtenus . . . 114

5. Modélisation du vieillissement des batteries lithium-ion 115
5.1. Modélisation des accumulateurs lithium-ion . . . 115
5.1.1 Modélisation des performances . . . 116
5.1.2 Modélisation du comportement . . . 117
5.1.3 Modélisation du vieillissement . . . 121
5.1.4 Modélisation globale . . . 125
5.2. Modélisation du vieillissement calendaire . . . 127
5.2.1 Méthode empirique à partir de la loi d'Arrhenius (sans prise en compte de la dérive de SoC) . . . 127
5.2.2 Méthode empirique à partir de la loi d'Eyring (avec prise en compte de la dérive de SoC) . . . 130
5.2.3 Spécificité du vieillissement à SoC100 . . . 133
5.3. Modélisation du vieillissement calendaire avec alternance de SoC . . . 134
5.3.1 Hypothèses sur les mécanismes de vieillissement . . . 135
5.3.2 Modèle proposé pour la dégradation induite par l'alternance de SoC . . . 136
5.3.3 Analyse du comportement du modèle . . . 137
5.3.4 Lois d'Eyring pour les paramètres du modèle . . . 140
5.3.5 Procédure d'identification des paramètres du modèle . . . 142
5.3.6 Identification des paramètres des cellules NMC . . . 143
5.3.7 Remarques sur le modèle et perspectives d'amélioration envisageables . . . 150
5.4. Exemples d'application du modèle . . . 150
5.4.1 Gestion de la charge d'un véhicule électrique . . . 151
5.4.2 Gestion d'une flotte de véhicules électriques . . . 153
5.5. Conclusion sur les résultats obtenus . . . 156
5.5.1 Vieillissement calendaire . . . 156
5.5.2 Vieillissement calendaire alterné . . . 156

Conclusion et perspectives 159

Glossaire des acronymes 163

Nomenclature 165

Bibliographie 167

Annexes 183

A. Plan d'expériences SIMCAL 185

B. Précampagne d'essais de vieillissement 187

C. Campagne d'essais de vieillissement 189
C.1. Résultats du deuxième lot de cellules LFP en vieillissement calendaire . . . 191

Liste des figures

1.1 Population mondiale, richesse et énergie . . . 4
1.2 Mix électrique de l'OCDE et mix énergétique mondial . . . 5
1.3 Consommation d'énergie en fonction de la richesse . . . 6
1.4 Répartition de la population, richesse et énergie par grandes régions . . . 7
1.5 Répartition de la consommation d'énergie par application depuis 1970 jusqu'à 2015 au Royaume-Uni et aux États-Unis . . . 9
1.6 Évolution du transport et de la richesse entre 2002 et 2012 . . . 10
1.7 Répartition modale du transport mondial par grandes régions . . . 11
1.8 Répartition modale du transport de passagers en France en fonction de la distance . . . 12

2.1 Station de transfert d'énergie par pompage de Grand'Maison (France) . . . 25
2.2 Stockage d'énergie électrique par volant d'inertie . . . 26
2.3 Schéma d'un système de pile à combustible . . . 28
2.4 Pile à combustible . . . 28
2.5 Schéma de la cellule électrochimique . . . 30
2.6 Schéma du supercondensateur . . . 32
2.7 Comparaison des SSE . . . 34

3.1 Schéma de principe de la batterie lithium-ion . . . 39
3.2 Fonctionnement de la cellule LCO/Li . . . 40
3.3 Fonctionnement de la cellule C/Li . . . 41
3.4 Fonctionnement de la cellule LCO/C . . . 42
3.5 Capacité spécifique de la cellule en fonction de la capacité spécifique des électrodes . . . 45
3.6 Potentiel d'électrodes et tension de cellule pour diverses combinaisons de LR et OFF . . . 48
3.7 Impédance d'une cellule . . . 50
3.8 Phénomène de double couche . . . 52
3.9 Conductivité et stabilité de l'électrolyte . . . 54
3.10 Trois types de graphite : *soft carbon*, *hard carbon* et graphite . . . 55
3.11 Courbes de décharge en fonction du type de graphite . . . 56
3.12 Structures crystallines des électrodes . . . 57
3.13 Illustration de la composition de la SEI . . . 59
3.14 Mécanisme de déposition de lithium . . . 60
3.15 Empilement hexagonal et empilement rhomboédrique du graphite . . . 62
3.16 Exemples de profils d'utilisation de batteries . . . 67

4.1 Profils de décharge d'une cellule selon les modes CR, CC et CP 80
4.2 Protocole de charge d'une cellule lithium-ion, profils de courant, de tension et de quantité de charge 81
4.3 Schéma de l'essai GITT (charge) 82
4.4 Profil de RPT du projet SIMSTOCK 83
4.5 Profil de validation d'un modèle de batterie 84
4.6 Courbes de charge/décharge d'une cellule commerciale LiCoO2 87
4.7 Profil de tension d'une cellule LFP lors d'un RPT SIMCAL 93
4.8 Dérive de SoC des cellules au repos à cause de la perte de capacité 94
4.9 Perte de capacité des cellules du projet SIMCAL 95
4.10 Dérive du SoC en fonction de la perte de capacité des cellules du projet SIMCAL 96
4.11 Rendement des cellules LFP (A123) et NMC (KOKAM) 97
4.12 Schéma des profils d'alternance de SoC de la précampagne d'essais 99
4.13 Schéma des profils d'alternance de SoC de la campagne LFP 101
4.14 Schéma des profils d'alternance de SoC de la campagne NMC 102
4.15 Profil de tension d'une cellule LFP lors d'un RPT 104
4.16 Perte de capacité en fonction du SoC moyen dans la précampagne d'essais 105
4.17 Résultats des mesures de capacité des cellules LFP en vieillissement calendaire 107
4.18 Résultats des mesures de capacité des cellules LFP en vieillissement calendaire alterné 108
4.19 Résultats des mesures de capacité des cellules NMC en vieillissement calendaire et calendaire alterné 109
4.20 Influence de l'alternance de SoC dans le vieillissement, cellules LFP 112
4.21 Influence de l'alternance de SoC dans le vieillissement, cellules NMC 113

5.1 Courbes de décharge des cellules A123 ANR26650M1b (2,5 Ah) et KOKAM SLPB 393459H pour différentes températures et pour différents régimes . . 117
5.2 Exemples de modèles globaux à plusieurs niveaux d'échelle temporelle . . . 126
5.3 Exemple de modèle global à trois niveaux d'échelle spatiale 126
5.4 Identification des paramètres A et E_a en fonction des niveaux de SoC . . . 128
5.5 Résultats de la simulation du modèle sans prise en compte de la dérive de SoC 129
5.6 Fonction W de Lambert, branche 0 (W_0) 131
5.7 Résultats de la simulation de modèle avec prise en compte de la dérive de SoC 132
5.8 Comportement du modèle calendaire alterné : évolution de Q_{dam} et Q_F . . 139
5.9 Logarithme du coefficient d'accélération (C_a) versus SoC 144
5.10 Approximation de la fonction rampe 146
5.11 Pertes de capacité en vieillissement calendaire 147
5.12 Résultats des simulations en vieillissement calendaire avec alternance de SoC 148
5.13 Profils de SoC des quatre stratégies de charge d'un véhicule (exemple 1) . . 151
5.14 Simulations pour les quatre stratégies de charge d'un véhicule (exemple 1) 152
5.15 Profils de SoC des quatre stratégies de gestion de flotte (exemple 2) 154
5.16 Simulations pour les quatre stratégies de gestion de flotte de véhicules (exemple 2) 155

Liste des tableaux

1.1 Répartition de la population, richesse et énergie par grandes régions en 2013. 7
1.2 Répartition de la consommation finale d'énergie par application en 2010 . . 8
1.3 Le transport en 2012 dans quelques régions du monde 9
1.4 Répartition modale du trafic intérieur de passagers en France : nombre de passagers et consommation d'énergie 11

2.1 Systèmes de stockage d'énergie électrique considérés 22
2.2 Équations d'énergie des SSE selon leur principe de fonctionnement 24
2.3 Densités d'énergie de stockage d'hydrogène 29

3.1 Capacités théoriques et capacités réelles des électrodes utilisées dans les batteries lithium-ion 43
3.2 Potentiel et coût des électrodes utilisées dans les batteries lithium-ion. . . . 46
3.3 Capacité spécifique, tension, densité énergétique et coût des cellules selon le choix d'électrode 47
3.4 Exemples des répartitions du temps journalier des modes de fonctionnement des batteries selon l'application 66
3.5 Exemples des régimes de courant des modes de fonctionnement des batteries selon l'application 66

4.1 Modes de dégradation identifiables par ICA/DVA. 90
4.2 Campagnes de vieillissement réalisées pendant cette thèse 98

5.1 Valeurs des paramètres identifiés pour le modèle de vieillissement calendaire des cellules LFP (A123 2,3 Ah) 133
5.2 Calcul des erreurs de simulation par rapport aux mesures pour les quatre modèles de vieillissement calendaire présentés (cellules LFP, A123 2,3Ah) . 134
5.3 Résultats de différentes lois qui ont été testées pour le vieillissement calendaire des cellules NMC (Kokam 350mAh) 145
5.4 Valeurs des paramètres et constantes identifiées pour le modèle de vieillissement avec alternance de SoC des cellules NMC (Kokam 350mAh) 148
5.5 Calcul des erreurs de simulation par rapport aux mesures (cellules NMC, Kokam 350mAh) 149

Introduction générale

Le transport des personnes et des marchandises est indispensable à l'épanouissement des activités humaines. En dehors des déplacements occasionnels (par exemple pour les loisirs ou les vacances), si nous ne nous déplaçons pas, nous ne pouvons pas aller travailler, aller à l'école, aller acheter nos biens de consommation courante, etc. Les marchandises voyagent aussi depuis les producteurs jusqu'aux consommateurs, des matières premières aux produits finis, en passant par chaque produit intermédiaire de toute la chaîne de production.

Malheureusement, comme conséquence de tous ces déplacements notre économie, notre santé et notre environnement se voient affectés. En effet, le transport représente une partie importante de notre consommation d'énergie et de ressources naturelles. Dans un premier temps, cela a un impact direct sur notre économie. Ensuite, l'énergie est issue aujourd'hui fondamentalement de la combustion des matières fossiles, ce qui a des sérieuses conséquences sur la santé des personnes et sur l'environnement.

Un changement doit alors être entrepris dans toutes les activités humaines. Ce changement est souvent appelé transition énergétique et écologique. Actuellement, une minorité des pays (les plus riches) sont responsables de la plus grande partie de la consommation d'énergie et de ressources naturelles au niveau mondial. Avec le développement économique et la croissance de la population d'autres régions du monde, notamment en Asie et en Afrique, la transition énergétique et écologique devient nécessaire et urgente.

Parmi les solutions aux problèmes générés par la mobilité, l'électrification des véhicules est de plus en plus considérée par les acteurs publics et privés de la société. Les véhicules électriques et hybrides peuvent permettre de diminuer notre consommation d'énergie fossile. Dans ce type de véhicules, le composant le plus sensible est la batterie qui voit ses performances se dégrader au cours du temps : la batterie vieillit. La dégradation des batteries se reflète notamment par une diminution de l'énergie totale qui peut être stockée et une augmentation des pertes lors de la conversion d'énergie électrochimique, se traduisant sur le véhicule par une diminution de l'autonomie et du rendement énergétique.

La viabilité économique et écologique du véhicule électrique dépend en grande partie du coût et de la longévité de la batterie. Plusieurs améliorations sont possibles pour rendre les batteries moins coûteuses et plus respectueuses de l'environnement. À long terme, la recherche de nouvelles technologies pour le stockage de l'énergie permettra sans doute de stocker beaucoup plus d'énergie et de le faire plus efficacement. À moyen terme, l'optimisation des procédés de fabrication perfectionnera les batteries lithium-ion et minimisera leur prix. Mais nous pouvons aussi agir dès maintenant avec les technologies actuelles de batteries lithium-ion, pour mieux les utiliser.

Ce travail se place dans ce contexte, en considérant une perspective d'utilisateur, pour étudier comment l'application "véhicule électrique" fait vieillir ces systèmes de stockage d'énergie et comment nous pouvons optimiser leur utilisation pour exploiter au maximum les possibilités des batteries lithium-ion, notamment en prolongeant leur durée de vie.

Le corps de ce mémoire est structuré en cinq chapitres.

Le but du premier chapitre est d'expliquer le contexte du travail, à savoir les enjeux économiques et environnementaux de l'énergie et du transport. La maîtrise de l'énergie ne peut se faire sans maîtriser son stockage. Pour cela nous disposons d'une large gamme de technologies de stockage qui reposent sur des principes physiques et chimiques très variés.

Le deuxième chapitre est consacré à l'analyse du principe de fonctionnement de diverses technologies de stockage d'énergie et à la comparaison de leurs caractéristiques.

Le chapitre 3 constitue un état de l'art des batteries lithium-ion et de leur vieillissement. La batterie est un composant complexe et l'analyse des ses performances peut se faire sous divers angles, impliquant des connaissances dans des disciplines allant des sciences fondamentales (physique, chimie) aux sciences appliquées (sciences des matériaux, génie électrique, etc.). Le vieillissement des batteries repose sur de multiples mécanismes physiques et chimiques. La question du vieillissement des batteries lithium-ion est aussi très complexe à cause de la nature des mécanismes de vieillissement et parce qu'ils peuvent interagir. L'usage de la batterie détermine donc comment ces mécanismes évoluent et comment ses performances se dégradent.

Le quatrième chapitre est consacré à l'expérimentation sur des cellules lithium-ion. La méthode choisie pour l'accomplissement des objectifs de cette thèse commence par l'observation des résultats des travaux antérieurs. Nous avons ensuite théorisé et énoncé des hypothèses sur le vieillissement des batteries. Celles-ci ont été vérifiées par l'expérimentation à l'aide d'essais de vieillissement accéléré. Les résultats obtenus ont été analysés pour confirmer l'adéquation de nos hypothèses et pour quantifier l'effet des facteurs agissant sur le vieillissement.

La dernière étape, qui est rapportée dans le chapitre 5, a consisté au développement d'un modèle de vieillissement permettant de prédire la durée de vie des batteries lithium-ion dans l'application "véhicule électrique".

CHAPITRE 1

Présentation du contexte

La planète que nous habitons nous fournit à la fois un endroit pour vivre et les ressources nécessaires à notre subsistance et à notre développement (eau, nutriments, énergie, matériaux). Le bien-être (et l'existence même) de l'homme dépend à la fois de l'abondance de ressources naturelles que de la clémence du climat. Depuis la préhistoire, l'homme, à la différence de la plupart des espèces animales, s'est adapté à de nombreux habitats et climats grâce aux découvertes et aux développements technologiques : découverte du feu, habillements, construction de maisons. Il a su développer l'agriculture, ce qui lui a permis de se sédentariser. Il a inventé des outils et domestiqué des espèces animales ce qui lui a permis de mieux tirer profit de la nature et de la façonner pour se nourrir et se développer.

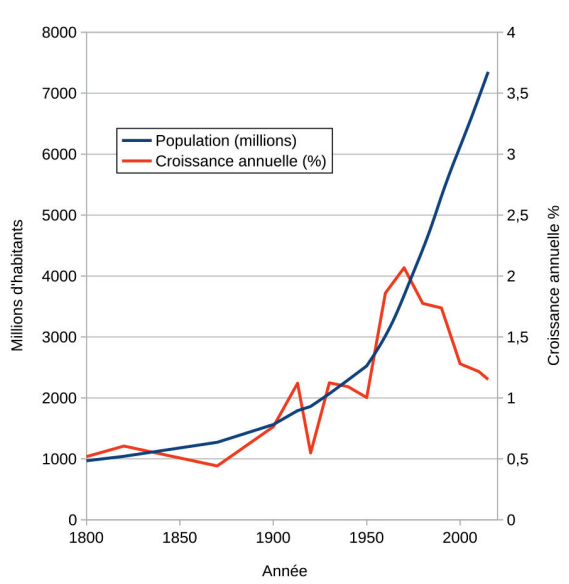
Mais l'homme moderne ne sait plus vivre en concordance avec la nature : il vit à côté, en créant un habitat de plus en plus artificiel, de plus en plus urbain. Les besoins énergétiques et de ressources de l'homme ne cessent d'augmenter, d'une part par l'accroissement de la population et d'autre part à cause de son train de vie. Ainsi la population mondiale a doublé entre 1850 et 1950 et presque triplé entre 1950 et aujourd'hui [1, 2]. Durant le dernier siècle, la croissance économique mondiale a été positive année après année, avec un taux annuel généralement compris entre 2 et 6 % [1]. Nous sommes plus nombreux et plus riches et, d'une manière générale, les sociétés les plus développées sont celles qui consomment le plus de ressources.

Comme on peut voir sur la figure 1.1(a), la croissance de la population s'est rapidement accélérée depuis le XIX^{e} siècle : le taux annuel de croissance n'a cessé d'augmenter de 0,5 % jusqu'à atteindre le maximum de 2 % dans la fin des années 60. Depuis, la tendance s'est inversée, avec une diminution progressive du taux de croissance, qui actuellement si situe près de 1 %. Sur la figure 1.1(b) on peut voir que depuis la fin des années 60 l'évolution de la population suit une tendance quasi linéaire et que la consommation d'énergie suivait la même tendance mais dans les années 2000 elle semble décoller. La richesse suit une tendance quasi exponentielle avec une rupture au début des années 2000, qui est peut-être à l'origine du décollage de la consommation d'énergie.

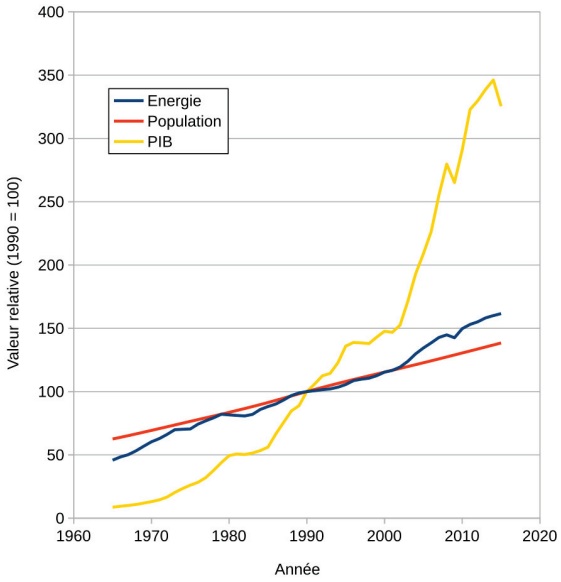
L'impact des activités humaines sur la planète s'est intensifié notamment depuis la révolution industrielle. On pourrait classifier cet impact en trois types : occupation (ou dégradation) de l'espace naturel, extraction de ressources et génération de déchets. Ces trois types d'impact ont de multiples conséquences sur l'écosystème comme sur l'homme.

Le principal sujet de préoccupation écologique au niveau global est certainement le dérèglement climatique dû à l'effet de serre par augmentation de la concentration de CO_2 et d'autres substances (gaz à effet de serre, GES) dans l'atmosphère. Mais nous pourrions citer une longue liste d'impacts humains sur la planète : la déforestation, la modification de cours d'eau, l'introduction d'espèces invasives, la pollution de l'air, de l'eau et des sols, etc. Les effets de chacun de ces impacts peuvent être locaux ou globaux, et même

si dans un premier temps une seule espèce animale ou végétale est affectée, c'est tout un écosystème qui se voit menacé lorsque son équilibre est modifié.



(a) Évolution de la population mondiale depuis la révolution industrielle [1, 2].



(b) Évolution de la population, la richesse [3] et la consommation d'énergie [4] dans le monde depuis 1965.

Figure 1.1. Population mondiale, richesse et énergie.

1.1. L'énergie en France et dans le monde

1.1.1. Contexte historique

La biomasse constitue la première source d'énergie découverte par l'homme. Depuis la préhistoire, l'homme a utilisé le feu, généralement de bois pour se chauffer ou pour transformer les aliments ou les matières (par exemple pour la métallurgie et pour la céramique). Plus tard, le charbon est découvert et commence à être utilisé presque exclusivement pour le chauffage.

La révolution industrielle a marqué le départ du monde industriel et technologique d'aujourd'hui. La principale innovation étant l'invention de la machine à vapeur de Watt : l'énergie qui provenait du muscle (humain ou animal) provient maintenant de la combustion de biomasse ou de charbon. Cela a transformé le monde, principalement agricole en industriel dans les pays où cette révolution a eu lieu : des migrations en masse de la campagne vers la ville se sont produites, et le mode de vie des personnes commence à changer très rapidement. À partir de la révolution industrielle les besoins en énergie explosent et le charbon devient rapidement la première source d'énergie devant la biomasse. Le charbon constituera la principale et presque unique source d'énergie. Ainsi en 1900, le charbon représente plus du 95 % de la production totale d'énergie [5].

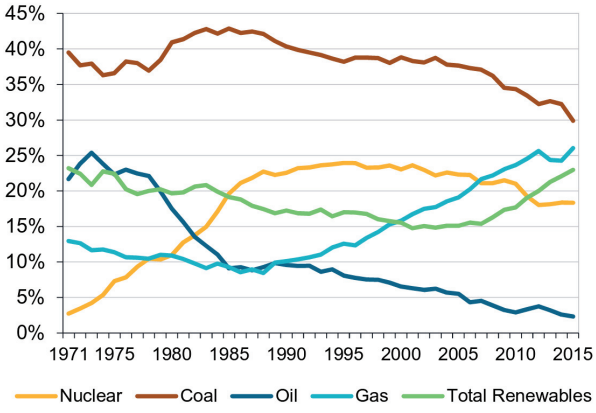
Durant le XX^{e} siècle l'industrie pétrolière commence à se développer : le pétrole est à cette époque plus cher que le charbon mais présente certains avantages liés à son transport et à son utilisation. Le pétrole est plus facile à transporter que le charbon

puisqu'il est liquide. Son utilisation est aussi plus propre : en fait, le premier moteur diesel était à l'origine conçu pour être alimenté avec de la poudre de charbon, mais le gazole n'encrassait pas les cylindres comme le faisait le charbon [6]. Notamment, après la deuxième guerre mondiale la production de pétrole connaît une forte croissance [7], de 8 % par an ce qui équivaut à un doublement de la production à chaque décennie, jusqu'à devenir la première source d'énergie dans la fin des années 60.

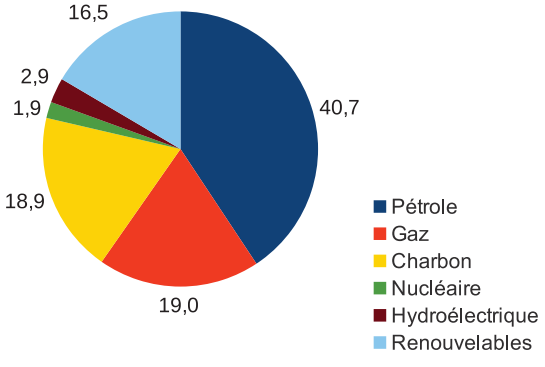
Pendant les années 70 et 80 se produit une autre transition énergétique qui a été en grande partie déclenchée par les chocs pétroliers de 1973 et 1979 : le prix du pétrole est passé de 10 à 50 $/baril au cours du premier choc pétrolier et a dépassé les 100 $/baril en 1979 [4]. Les pays consommateurs d'énergie, notamment les plus développés, ont pris conscience que la dépendance énergétique du pétrole rendait vulnérable leur économie face aux problèmes d'approvisionnement de cette source d'énergie. Ils ont donc commencé à chercher des alternatives.

Entre 1971 et 1987 se produit une augmentation très importante de la production d'énergie nucléaire. Dans l'OCDE la part du nucléaire dans le mix électrique est passée de moins de 5 % à presque 25 % au cours de cette période (figure 1.2(a)). La catastrophe de Tchernobyl (1986) ne semble pas avoir eu un impact sur la production d'énergie nucléaire dans l'OCDE. Par contre l'incident de Fukushima (2011), a eu un impact immédiat avec l'arrêt de toute la production nucléaire japonaise, et aura marqué un point d'inflexion pour cette technologie. Dans certains pays le débat sur la sortie du nucléaire est redevenu d'actualité, notamment en Allemagne qui, avant 2011, programmait un développement de l'énergie nucléaire, mais après Fukushima revenait sur cette décision et reconsidérait sa stratégie énergétique.

Dans les années 2000 se produit l'essor des énergies renouvelables. Aux énergies renouvelables classiques (hydroélectricité et biomasse) viennent s'ajouter l'énergie solaire (photovoltaïque, concentration et solaire thermique), éolienne, etc. Comme on peut le voir sur la figure 1.2(b), aujourd'hui les énergies renouvelables représentent 19 % [8, 9] de la consommation finale d'énergie mondiale et leur croissance est exponentielle. Par exemple, pendant la dernière décennie le taux annuel moyen de la puissance installée atteint 19 % pour l'éolien et 37 % pour le solaire photovoltaïque [10].



(a) Évolution du mix électrique de l'OCDE depuis 1971 [11].



(b) Mix d'énergie mondial (consommation finale) en 2013 [9].

Figure 1.2. Mix électrique de l'OCDE et mix énergétique mondial.

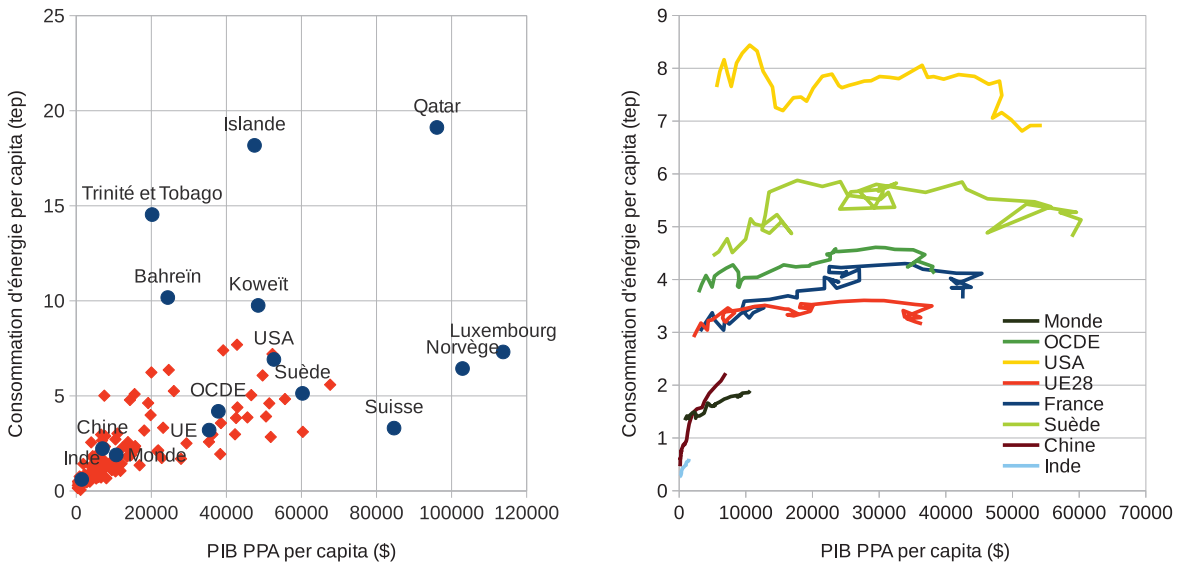
1.1.2. L'énergie aujourd'hui dans le monde et en France

La consommation d'énergie en 2013 dans le monde est de 157 481 TWh, c'est-à-dire 22 MWh par habitant [3, 12]. L'énergie consommée en moyenne par chaque personne en 2013 est équivalente à 2,6 tonnes de charbon, à 185 grammes d'uranium ou à l'énergie irradiée par le Soleil dans une surface de 20 m^2 à Paris [13 – 15].

La répartition de la consommation d'énergie est très diverse en fonction des pays (régions). Ainsi par exemple, la consommation d'énergie primaire en 2013 en France a été de 3 044 TWh [16]. Chaque habitant français a donc consommé 46 MWh, ce qui équivaut à 5,4 tonnes de charbon, à 387 grammes d'uranium ou à l'énergie irradiée par le Soleil dans une surface de 42 m^2 à Paris.

Une règle générale est que, lorsqu'on est plus riche, on consomme plus (et donc on pollue plus). La figure 1.3(a) montre la relation entre richesse et consommation d'énergie. Sur cette figure la plupart des pays du monde sont confinés dans la région délimitée par 20 000 $/hab et 5 tep/hab (tep, tonne d'équivalent de pétrole). Seulement 20 pays ont une consommation d'énergie supérieure à 5 tep/hab et parmi eux, seulement deux (Turkménistan, Fédération Russe) ont une richesse inférieure à 20 000 $/hab.

La figure 1.3(b) montre l'évolution de la richesse et de la consommation per capita entre 1971 et 2014. En général, la croissance économique se traduit par une augmentation des besoins énergétiques. Néanmoins, dans les pays les plus développés les besoins énergétiques ont cessé d'augmenter, ou ils diminuent, comme c'est le cas de la Suède par exemple.



(a) Consommation d'énergie en fonction de la richesse dans le monde à partir des données de la Banque Mondiale [3]

(b) Évolution de la consommation d'énergie en fonction de la richesse entre 1971 et 2014 à partir des données de la Banque Mondiale [3]

FIGURE 1.3. Consommation d'énergie en fonction de la richesse.

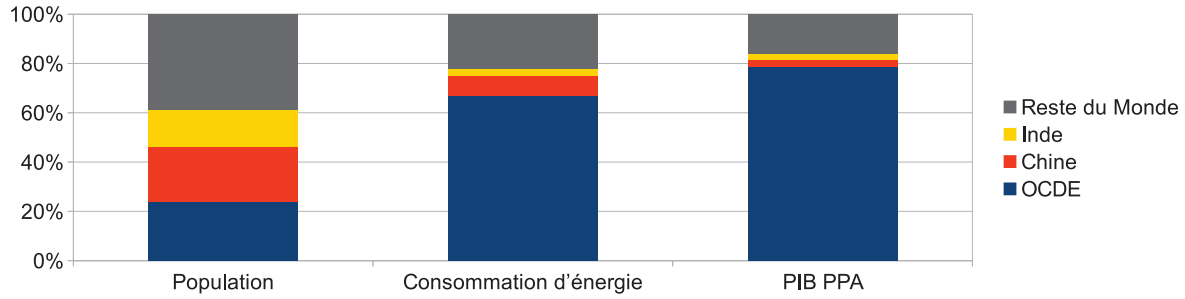
Dans le monde, nous pouvons identifier quatre grandes régions avec une taille de population similaire : l'OCDE, la Chine, l'Inde et l'Afrique. Chacune de ces quatre régions compte entre 17 et 19 % de la population mondiale (table 1.1). Or, la répartition de la richesse est très inégale entre ces quatre régions : l'OCDE réunit 45 % de la richesse

mondiale tandis que l'Inde et l'Afrique n'en ont que 6 et 5 % respectivement. Cette différence était bien plus importante quatre décennies auparavant : en 1971, l'OCDE concentrait près de 80 % de la richesse mondiale. La répartition de la consommation d'énergie semble être plutôt corrélée avec la répartition de la richesse et non pas avec la répartition de la population (figure 1.4).

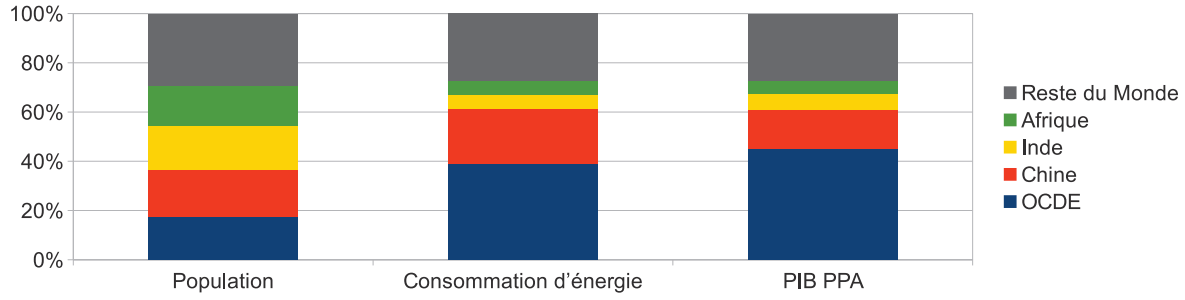
Table 1.1. Répartition de la population, richesse et énergie par grandes régions [3, 12, 17, 18] en 2013. Entre parenthèses part du total mondial (%).

	OCDE	Chine	Inde	Afrique	Monde
Population (millions de personnes)	1 257 (18)	1 357 (19)	1 279 (18)	1 185 (17)[2]	7 176
PIB PPA[1] (billions de $)	48,3 (45)	16,9 (16)	6,9 (6)	5,8 (5)[2]	107
Consommation d'énergie, (Mtoe)	5 300 (39)	3 010 (22)	776 (6)	739 (5)[3]	13 541

1. Produit Intérieur Brut à Parité de Pouvoir d'Achat
2. Données de 2015
3. Données de 2012



(a) 1971.



(b) 2013.

Figure 1.4. Répartition de la population, richesse et énergie par grandes régions à partir des données de [3, 12, 17, 18].

La consommation finale d'énergie peut être classifiée par secteur d'activité. Cela permet d'identifier les applications les plus énergivores et les opportunités d'économie d'énergie de chaque secteur. La table 1.2 montre les répartitions de consommation finale d'énergie par secteur d'activité dans le monde, en France et en diverses régions. Ce tableau révèle que dans les pays développés le secteur le plus énergivore -et peut-être celui sur lequel nous devrions agir en priorité- est le transport, qui représente près d'un tiers de la consommation finale d'énergie.

Table 1.2. Répartition de la consommation finale d'énergie par application (%) en 2010 [19, 20].

Secteur	France	UE	OCDE	Chine	Inde	Afrique	Monde
Industrie	17	23	22	47	33	17	28
Transport	29	29	32	12	12	15	27
Résidentiel	25	25	20	23	38	58	24
Autres	29	24	26	17	17	10	21

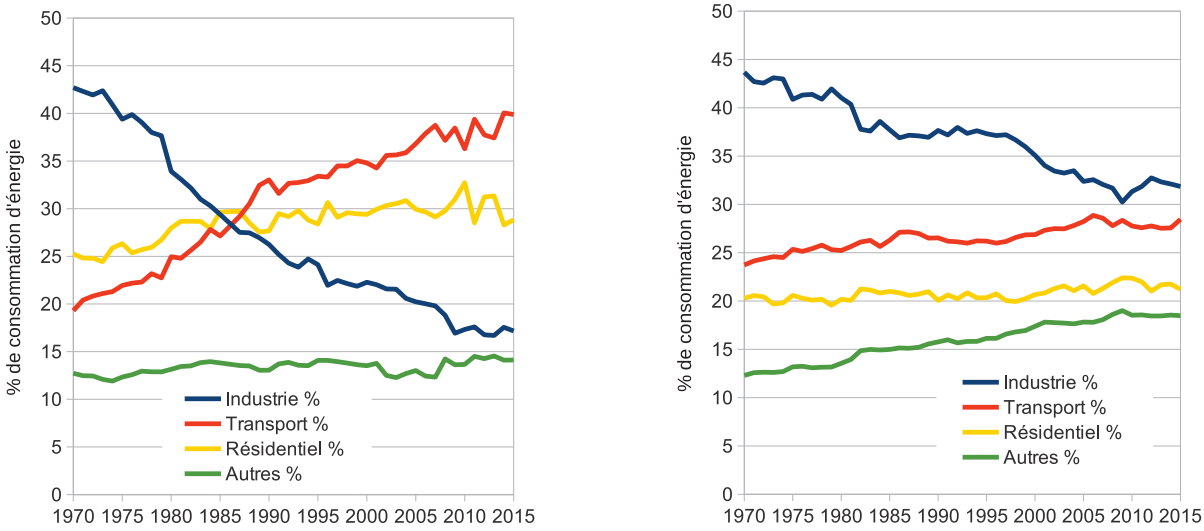
En ce qui concerne le secteur résidentiel, la consommation finale d'énergie en France représente 25 % du total. Nous pouvons ici distinguer quatre types d'utilisation : chauffage, eau chaude, cuisson et usage électrique spécifique. L'usage électrique spécifique inclut tout ce qui ne peut pas facilement utiliser un autre vecteur énergétique que l'électricité et qui n'est pas compris dans les trois autres postes comme par exemple l'électroménager, les outillages, l'audiovisuel et l'informatique. Le premier poste de consommation est le chauffage avec plus de deux tiers de la consommation (68 %). Entre 1999 et 2015 les dépenses d'énergie en chauffage, eau chaude et cuisson ont diminué en moyenne de 13 %. Or, la facture énergétique n'a diminué que de 8 % à cause de l'augmentation de la consommation d'usage électrique spécifique (+34 %) [21]. Les mêmes tendances peuvent être observées, par exemple, aux États Unis [22] et dans l'Union Européenne [23] : en général les besoins d'énergie dus au chauffage suivent une tendance à la baisse, ce qui démontre l'amélioration de la performance énergétique des bâtiments. Par contre, le développement et la généralisation de la culture numérique implique une surconsommation énergétique non négligeable.

Enfin, aujourd'hui l'industrie se situe au troisième poste de consommation d'énergie dans beaucoup de pays développés. Au contraire, dans les économies émergentes le secteur industriel occupe le premier poste, par exemple en Chine presque la moitié de l'énergie est consommée dans le secteur industriel. En effet, dans la plupart de pays développés, il y a eu un phénomène de désindustrialisation dans ces dernières décennies. La figure 1.5 reflète cette désindustrialisation : la part de la consommation d'énergie du secteur industriel qui était de plus de 40 % dans les années 1970, n'est aujourd'hui que de 15 % au Royaume-Uni et 30 % aux États-Unis. Cette désindustrialisation des pays développés est causée par la recherche de coûts de production toujours plus faibles, ce qui a abouti à faire de la Chine «l'usine du monde». Durant cette décennie, la Chine est devenue la première puissance industrielle au monde en dépassant successivement les États-Unis et l'Union Européenne, en 2011 et 2014 respectivement [3]. Depuis l'année 2000, la production industrielle chinoise s'est multipliée par 4 et la consommation d'énergie par 3.

1.2. Le transport en France et dans le monde

1.2.1. Le transport de personnes et de marchandises

Le transport de passagers dans le monde a atteint les 46 billions de pkm (*passenger-kilometer*) [26], soit environ 6 400 km par personne en moyenne en 2011. Quant au transport de marchandises, il a dépassé les 19 billions de tkm (*tonne-kilometer*) [26], soit



(a) Royaume Uni. **(b)** États-Unis.

Figure 1.5. Répartition de la consommation d'énergie par application depuis 1970 jusqu'à 2015 au Royaume-Uni et aux États-Unis à partir des données de [24] et [25].

Table 1.3. Le transport en 2012 dans quelques régions du monde [3, 12, 26].

	France	UE	États-Unis	OCDE	Chine	Inde	Monde
Passagers (pkm/capita)	14 550	10 096	16 324	10 567	2 094	6 270	6 400[1]
Marchandises (tkm/capita)	3 371	4 526	24 799[1]	9 783	8 901	1 656	2 700[1]

1. Données de 2011

environ 2 700 tkm par personne en moyenne dans la même année (2011). Or, la mobilité des personnes et des marchandises est très variable selon les pays (régions), la richesse et les modes de vie (habitat, âge, activité). La table 1.3 montre le trafic per capita de passagers et de marchandises en France, dans quelques grandes régions et dans le monde.

En général, les personnes habitant les pays développés se déplacent plus, par exemple : 10 096 pkm per capita dans l'Union Européenne contre 6 270 en Inde, comme on peut voir dans la table 1.3. Mais il est difficile d'établir une relation entre la richesse et la mobilité, parce que cette dernière dépend aussi de beaucoup d'autres facteurs. Ainsi par exemple, selon les chiffres reportés par l'OCDE [12], en comparant l'Autriche et les Pays-Bas, deux pays avec un PIB per capita similaire, nous trouvons que les autrichiens se déplacent en moyenne 1 400 km/an et les néerlandais plus de 10 000 km, soit sept fois plus.

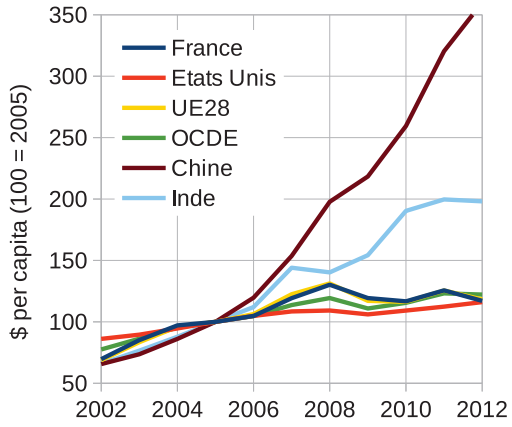
En ce qui concerne les marchandises, nous pouvons aussi constater que généralement les pays riches transportent plus de biens, mais il n'existe pas de relation directe entre la richesse et le transport de marchandises. Par exemple, les européens (UE) transportent les marchandises à hauteur de 4 500 tkm par habitant tandis que les américains (États-Unis) pour près de 25 000 tkm, soit environ cinq fois plus.

Si, comme expliqué ci-dessus, il n'existe pas d'équivalence directe entre richesse et kilomètres parcourus (passagers et marchandises), il existe dans chaque pays ou région une relation entre la croissance économique et la croissance du transport. Comme on peut voir sur la figure 1.6, entre 2002 et 2012 la Chine et l'Inde ont connu une croissance

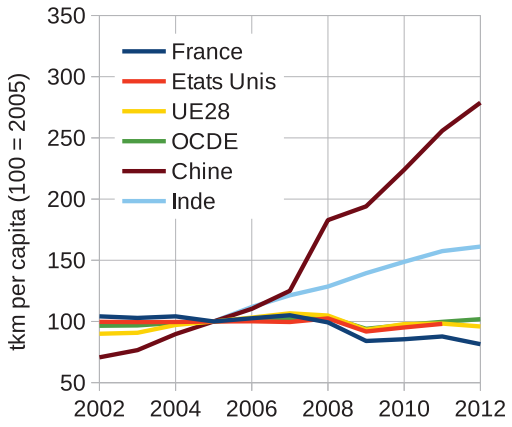
économique très importante ; c'est dans ces deux pays que le transport de personnes et de marchandises a le plus augmenté. Inversement, les pays développés ont eu des croissances économiques faibles et, en conséquence, le transport est resté stable voire a diminué.

Le transport de personnes repose principalement sur un moyen de transport : la voiture. Dans le monde les déplacements des personnes se réalisent à plus de 80 % par la route, l'avion et le train étant le deuxième et troisième mode de transport avec 11 et 6 % du trafic respectivement [27]. Pour le transport de marchandises, la navigation représente plus de 80 % de tkm transportés. La figure 1.7 montre les répartitions modales pour le transport de personnes et de marchandises dans le monde et quatre grandes régions.

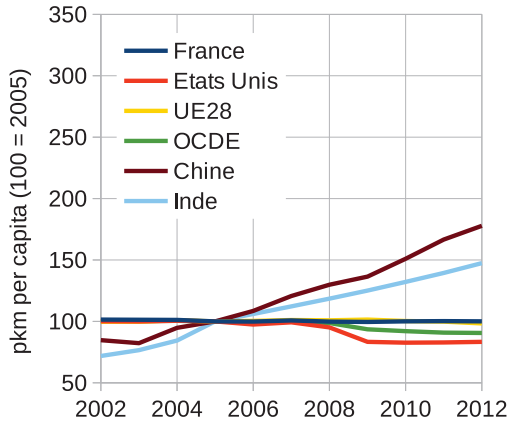
La répartition modale est propre à chaque région en fonction de la distribution géographique et des choix réalisés par les gouvernements. Ainsi on peut remarquer que la Chine présente un relativement faible taux de transport de passagers par route (moins de 60 %) et qu'aux États-Unis le trafic de passagers par train est presque inexistant tandis qu'un tiers des déplacements de marchandises se réalise par voie ferrée.



(a) PIB.

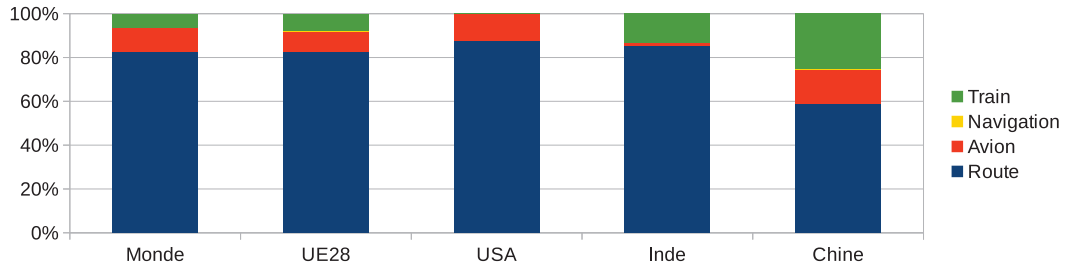


(b) Marchandises.

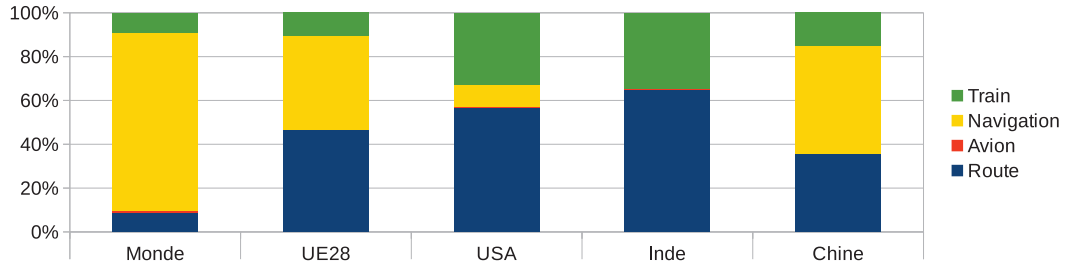


(c) Passagers.

Figure 1.6. Évolution du transport et de la richesse entre 2002 et 2012 [3, 12]. Données exprimées par rapport à 2005.



(a) Passagers.



(b) Marchandises.

Figure 1.7. Répartition modale du transport mondial par grandes régions en 2012. À partir des données de [27].

1.2.2. La mobilité des français

La mobilité des biens et des personnes en France est régulièrement mesurée et rapportée [28 – 33]. Selon les données rapportées [33], le transport intérieur de passagers en France a frôlé le billion de pkm, avec 79,5 % des voyages en véhicule particulier (table 1.4).

Table 1.4. Répartition modale du trafic intérieur de passagers en France : nombre de passagers et consommation d'énergie [33].

Mode	Nombre de passagers (10^9 pkm)	Consommation d'énergie (10^6 tep)	Consommation unitaire (tep/10^6 pkm)
Individuel	738,0	24,5	33,2
Bus+Car+Metro+Tram	81,4	1,2	14,7
Train	94,2	0,8	8,5
Avion	14,3	6,9	482,5

L'Enquête Nationale Transports et Déplacements (ENTD) [28, 29] renseigne les aspects de la mobilité des français (nombre et type de déplacements, composition et revenus des ménages, distances parcourues, modes des transports, etc.). Dans cette enquête sont définis deux types de voyages : longue et courte distance : un voyage est de «courte distance» ou local lorsque la distance parcourue est inférieure à 80 km. D'après la dernière ENTD (2008), chaque français passe en moyenne 56 minutes par jour en déplacement local pour parcourir 25 km. Entre 1982 et 2008, la distance quotidienne parcourue par les français s'est rallongée de presque 45 %, par exemple la distance domicile–travail est

passée de 7 à 11 km. Néanmoins, la durée de déplacement s'est rallongée à peine de deux minutes.

En 2008, 86 % des déplacements locaux étaient réalisés en voiture ou deux roues. Les ménages français se motorisent de plus en plus : si en 1982 30 % des ménages n'avaient pas de voiture, en 2008 ils n'étaient que 19 %. En plus, le nombre de ménages ayant au moins deux voitures est passé de 23 à 36 % pendant la même période.

En conclusion, nous nous déplaçons plus, plus vite et nous continuons à préférer la voiture. Cela se traduit indubitablement par une augmentation des dépenses d'énergie, malgré les améliorations de rendement énergétique des véhicules thermiques.

Les déplacements de longue distance (>80 km) sont beaucoup moins fréquents que les voyages de courte distance : 6 par an contre 3 par jour. Aussi, ils sont très mal répartis : 10 % de la population réalise la moitié de la distance totale et presque la moitié des français n'en réalise aucun. Malgré leur faible nombre, les déplacements de longue distance représentent environ 40 % des kilomètres parcourus [29]. Dans cette catégorie, l'avion et la voiture sont les moyens de transport préférés par les français [31]. Lorsque les déplacements sont d'une distance inférieure à 1 000 km le transport individuel (voiture, deux roues) est prédominant : 69 %. D'autre part, l'essentiel des déplacements de plus de 1 000 km est réalisé par avion : 94 %. La figure 1.8 résume les chiffres précédents de répartition modale en fonction de la distance.

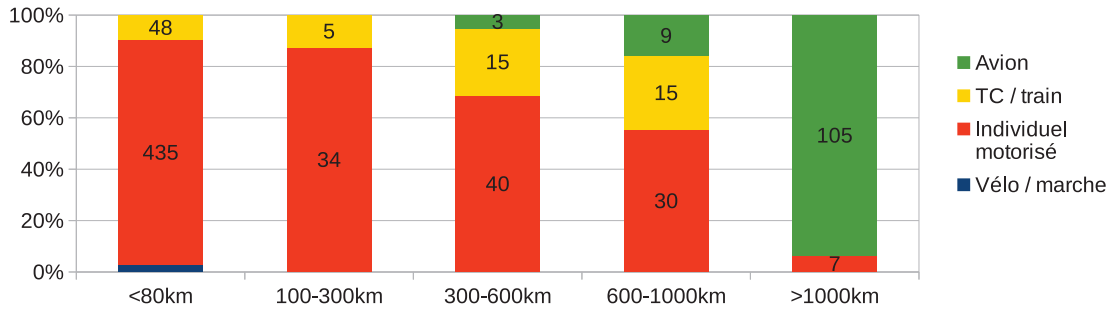


Figure 1.8. Répartition modale du transport de passagers en France en fonction de la distance à partir des données de [28, 31]. Les chiffres inscrits dans le diagramme indiquent les distances parcourues (pkm) par chaque mode.

1.2.3. Moyens de transport et sources d'énergie

Dans le monde, le transport consomme 2 370 Mtep d'énergie [20], c'est-à-dire plus du quart de la consommation finale d'énergie. La facture énergétique du transport en France représente environ 50 Mtep [19] soit 29 % du total. Dans les pays développés, la part du transport représente près d'un tiers (32 %) du total d'énergie consommée.

La principale source d'énergie des transports est le pétrole sous la forme de l'un de ses dérivés : kérosène pour les avions, fioul lourd pour les bateaux, essence et gazole pour les véhicules routiers et certains trains. En effet, presque deux tiers (63 %) de la consommation finale de pétrole mondiale est dépensée à déplacer les personnes et les marchandises. Le secteur du transport est alors très sensible à la disponibilité d'une seule source d'énergie : le pétrole.

L'efficacité énergétique du transport est très variable selon le mode de transport, la distance et le taux d'occupation du véhicule. Reichert [34] a considéré un scénario selon la

situation allemande : taux d'occupation des véhicules, composition du parc automobile et mix électrique. D'après cette étude, l'avion est le plus énergivore des modes de transport : entre 1 et 1,6 fois la consommation de la voiture. Le train serait 3 fois moins énergivore que la voiture, et les transports en commun (métro, bus, car) permettraient d'économiser entre 15 et 75 % de l'énergie par rapport à la voiture.

L'étude réalisée par l'ADEME (Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie) [35] considère plusieurs scénarios représentatifs de la situation en France. Selon cette étude, pour le trajet Paris - Nice, le TGV permet d'économiser 40 % d'énergie et 90 % des émissions de CO_2 du même trajet réalisé en avion. Pour d'autres trajets régionaux où la liaison TGV n'existe pas, les économies d'énergie seraient encore plus importantes. Par exemple pour le trajet Lyon - Nantes, l'avion consommerait jusqu'à trois fois plus d'énergie que le TGV.

1.3. Les effets indésirables de la mobilité et de l'énergie

Les effets indésirables de la mobilité sont nombreux du point de vue sanitaire et environnemental. Dans le cadre de ce travail nous allons nous restreindre aux aspects purement énergétiques (dépendance énergétique, raréfaction des ressources) ou directement liés à l'énergie (le dérèglement climatique). Nous n'aborderons pas les autres effets comme le bruit, la pollution, l'occupation des sols, etc. qui concernent cependant des enjeux majeurs de notre époque mais qui ne sont pas directement liés à l'énergie.

1.3.1. Dépendance énergétique

La dépendance énergétique d'un pays ou d'une région peut se mesurer selon deux points de vue.

Le premier consiste à faire le rapport entre l'énergie produite, l'énergie importée et l'énergie consommée dans un pays ou une région. Ainsi l'INSEE (Institut National de la Statistique et des Études Économiques) [36] définit le taux d'indépendance énergétique comme le rapport entre la production et la consommation d'énergie pendant une période donnée. Lorsque ce taux est supérieur à 100 %, cela implique un excédant de production et la région concernée est exportatrice d'énergie.

D'autre part, l'Office statistique de l'Union européenne Eurostat [37] considère le taux de dépendance énergétique comme le rapport entre les importations nettes [1] d'énergie et l'énergie consommée. Lorsque le solde est exportateur, le taux de dépendance énergétique est négatif. Cette mesure permet d'évaluer, par exemple, l'immunité d'un pays ou d'une région aux problèmes d'approvisionnement d'énergie. En France le taux de dépendance énergétique était de 46,1 % en 2013, 85 % pour l'Irlande et -570 % pour la Norvège [38]. D'après cette mesure, la Norvège n'aurait aucun problème pour satisfaire ses besoins énergétiques étant exportateur d'énergie et la France serait en mesure de mieux supporter une crise énergétique que l'Irlande.

Le deuxième point de vue est celui de mesurer la richesse et les besoins énergétiques. De cette manière l'INSEE [36] définit l'intensité énergétique d'une région ou d'un pays

1. différence entre importations et exportations

comme le rapport entre la consommation finale d'énergie et le produit intérieur brut. Par contre l'Eurostat et l'OCDE [12, 37] prennent en compte non pas la consommation finale mais la consommation primaire d'énergie pour le calcul de l'intensité énergétique : l'intensité énergétique est définie comme la quantité d'énergie (tep) pour produire 1 000 $ de PIB PPA. La Norvège, la France, et l'Irlande en 2013 avaient une intensité de 0,13, 0,12 et 0,07 tep/k$ respectivement [12]. Cette mesure, contrairement au taux de dépendance énergétique de l'alinéa précédent, laisserait entendre que la France aurait plus de difficultés que l'Irlande pour maintenir sa croissance si une hausse généralisée du prix de l'énergie se produisait, malgré que son taux de dépendance énergétique soit bien inférieur.

Presque tous les pays membres de l'OCDE ont été capables de diminuer leurs intensités énergétiques dans les dernières décennies. En moyenne en 1971 l'intensité énergétique des pays de l'OCDE était de 0,25 contre 0,13 tep/k$ en 2013. Cette progression est généralisée dans tout le monde et, à titre illustratif, la Chine est passée de 1,08 à 0,22 tep/k$ entre 1971 et 2013, soit une diminution d'un facteur proche de 5.

1.3.2. Le dérèglement climatique

La température moyenne de la Terre ne cesse d'augmenter : quinze des seize années les plus chaudes jamais enregistrées ont eu lieu à partir de 2001 [39]. Parmi les conséquences de ce réchauffement global se trouvent la fonte des calottes glaciales, la montée du niveau de la mer et la modification des courants marins qui adoucissent le climat de la façade atlantique européenne. Ce réchauffement global engendre un dérèglement climatique à l'échelle planétaire avec des conséquences très variées selon les différentes régions du monde. À titre d'exemple, pour la période de 2007 à 2009 [40], dans les Pays Scandinaves l'hiver a été le plus doux jamais enregistré mais en Amérique du Nord les chutes de neige sont plus importantes que jamais. En Patagonie les sécheresses sont les plus dures depuis un demi siècle parce que les précipitations se sont concentrées au nord du sous-continent (Équateur, Bolivie et Brésil) en produisant de graves inondations. En Europe Centrale nous voyons apparaître des tempêtes tropicales et en même temps en Afrique du Nord des pluies diluviennes, mais la Péninsule Ibérique a vécu des sécheresses historiques.

De nombreuses études (plus de 400 articles compilés dans [40]) montrent qu'il existe une corrélation entre les émissions de CO_2 et l'augmentation de la température moyenne de la Terre. En 2015 s'est tenue en France la conférence sur le climat COP21, qui a pour objectif de limiter le réchauffement global en limitant les émissions de CO_2. Les accords issus de cette conférence ont été signés par 177 pays représentant près de 95 % de la population mondiale. Ceci démontre une conscience de la plupart des gouvernements de la nécessité d'une réduction voire de l'abandon des énergies fossiles.

1.3.3. L'épuisement de ressources

Les énergies fossiles sont non renouvelables. Cela signifie que, même si les motivations environnementales présentées précédemment ne pèsent pas assez dans la conscience collective, les énergies fossiles seront abandonnées un jour : soit parce qu'elles ne seront plus économiquement viables, soit parce qu'elles seront complètement épuisées.

Le ratio R/P (réserves/production annuelle) donne une estimation de la durée d'une ressource non renouvelable. La date d'épuisement de cette ressource aura lieu à la date

prédite par le rapport R/P à condition que les réserves mondiales n'augmentent pas et que la consommation ne change pas. Ainsi, par exemple, BP dans son rapport de 2005 [41] donnait un R/P du pétrole, du gaz et du charbon de 40,5, 66,7 et 164 ans ; ce qui impliquerait un épuisement de ces ressources en 2045, 2071 et 2168 respectivement.

Or, durant la dernière décennie la situation énergétique mondiale a changé. D'une part, depuis 2005 les réserves mondiales de pétrole ont fortement augmenté avec notamment la découverte de nouveaux gisements au Venezuela, qui est devenu le premier pays en réserves mondiales de pétrole en passant de 80 à 300 milliards de barils entre 2005 et 2015. D'autre part, la Chine et l'Inde ont doublé leur consommation de charbon dans la dernière décennie et consomment aujourd'hui 60 % de la production mondiale de charbon. D'après les ratios R/P du dernier rapport de BP (2016) [4], les dates prévues d'épuisement des énergies fossiles sont 2066 (pétrole), 2068 (gaz) et 2129 (charbon).

Des modèles plus ou moins complexes existent pour prédire les évolutions d'extraction des ressources minières, dont sans doute le plus célèbre est le modèle de Hubbert. Selon ce modèle les vitesses d'extraction d'une certaine ressource augmentent très rapidement, arrivent à un pic et enfin diminuent très rapidement jusqu'à leur épuisement. D'après les résultats de différents modèles [42], le pétrole atteindra son pic au cours de cette décennie ou au plus tard en 2021. Quant au gaz et au charbon, ils atteindraient leurs pics respectifs au plus tard en 2046 et 2062. Au-delà de 2021, 2046 et 2062, le pétrole, le gaz et le charbon seront de moins en moins extraits et devront être progressivement remplacés.

Selon les données de l'OCDE [14], la date prévue d'épuisement de l'uranium, basée sur le ratio R/P, était l'année 2090 selon les données disponibles en 2003, mais les chiffres de 2013 donnent une date plus proche, celle de 2076. Cela sans compter avec une prévisible augmentation de la puissance nucléaire, en réponse à la raréfaction des ressources fossiles qui ne fera qu'avancer cette date.

Toutes ces données indiquent que les sources non renouvelables d'énergie qui, aujourd'hui, constituent plus de 80 % du total, deviendront rares au plus tard dans la deuxième moitié de ce siècle. Cela risque de bouleverser le monde, si nous ne trouvons pas de solutions : nous devons trouver des sources alternatives d'énergie le plus tôt possible et/ou consommer moins d'énergie.

1.4. Les solutions

1.4.1. La transition énergétique et écologique

Comme expliqué précédemment, le mode actuel de développement humain n'est pas durable. Il faut donc que la société entreprenne des changements profonds dans la manière de réaliser les activités nécessaires à son bien-être.

La transition énergétique et écologique repose sur deux piliers, à savoir le changement des modes de production d'énergie et la sobriété dans la consommation d'énergie et de ressources.

1.4.1.1. Le changement des modes de production d'énergie

Les principales sources d'énergie d'aujourd'hui seront de plus en plus rares dans les prochaines décennies. Le XXI^e siècle sera sans doute le siècle des transitions énergétiques. Dans un contexte de développement durable, les énergies renouvelables devront un jour assouvir la totalité de nos besoins énergétiques. Néanmoins, aujourd'hui cela n'est pas possible, soit parce que certaines technologies ne sont pas encore complètement opérationnelles, soit parce que nous ne sommes pas prêts à payer le vrai prix de l'énergie. C'est dans ce contexte que certainement, dans une première phase, l'énergie nucléaire trouvera sa place dans le mix énergétique pour un abandon progressif des énergies fossiles.

L'énergie nucléaire

Comme cela a été expliqué précédemment, au rythme actuel l'uranium sera épuisé dans 60 ans (plus tôt que le charbon). De plus le rythme de consommation d'uranium risque de s'accélérer : actuellement 60 réacteurs sont en construction dans le monde dont un tiers en Chine.

La catastrophe nucléaire de Fukushima de 2011 a relancé le débat sur la convenance de l'énergie nucléaire : cette énergie pose des problèmes de sécurité pour les personnes et l'environnement, lors de la production d'énergie, mais aussi dans les phases en amont d'extraction de minéraux et en aval, dans le traitement et le stockage des déchets.

La filière nucléaire se trouve dans une situation délicate pour les raisons évoquées. Son futur dépend de l'augmentation du rendement du combustible, de l'amélioration de la sécurité des centrales et de la réduction de la quantité et dangerosité des déchets.

Le futur du nucléaire passe par le développement d'une nouvelle génération de réacteurs (quatrième génération). Les technologies explorées cherchent à augmenter l'efficacité globale du réacteur en améliorant celle des échanges thermiques d'une part et celle en consommation de combustible d'autre part.

La plupart des centrales actuelles utilise l'eau comme fluide caloporteur, ce qui limite le rendement des échanges thermiques à environ 33 % [43].

D'autre part, la matière fissile (U^{235}) n'est naturellement présente qu'à de très faibles proportions (0,70 %). Les nouveaux réacteurs permettraient la régénération de matière fissile, ce qui permettrait d'utiliser la totalité de l'uranium : U^{235} et U^{238} qui est présent naturellement à proportion de 99 %. Ces nouveaux réacteurs pourraient aussi être alimentés par des déchets nucléaires, ce qui réduirait leur quantité mais poserait des problèmes de sécurité supplémentaires.

Les énergies renouvelables

Les énergies renouvelables connaissent une croissance sans précédent depuis le début du siècle. Tandis que l'énergie nucléaire est devenue plus chère depuis la catastrophe de Fukushima de 2011 (60 €/MWh pour l'exercice 2013 soit une augmentation de 20 % par rapport à 2010, selon la Cour de Comptes [44]), les électricités photovoltaïque et éolienne deviennent de plus en plus abordables.

L'étude menée par la Commission de Régulation de l'Énergie (CRE) en 2014 [45] montre que le coût de l'électricité solaire des installations existantes est de 386 €/MWh en moyenne, tandis que les installations actuellement en projet, reviendront à 153 €/MWh. Ces chiffres peuvent encore varier en fonction de la taille de l'installation et de la situation

géographique. Ainsi, la centrale solaire de Cestas, plus grande centrale photovoltaïque d'Europe, produira 365 GWh/an à 105 €/MWh, en considérant un amortissement sur 20 ans. En ce qui concerne l'éolien, l'étude de la CRE révèle que cette électricité coûte en France entre 49 et 110 €/MWh selon l'installation et 86 €/MWh en moyenne. En Allemagne, d'après [46], le coût de l'énergie solaire photovoltaïque se situe actuellement entre 80 et 140 €/MWh et l'éolien terrestre entre 40 et 110 €/MWh.

Si les prévisions faites par l'IRENA [47] sont justes, en 2025 le coût d'une installation photovoltaïque sera la moitié par rapport à celui de 2015, ce qui porterait le prix du solaire entre 40 et 70 €/MWh, un prix tout à fait compétitif par rapport aux énergies non renouvelables.

Le principal inconvénient de ces deux énergies (solaire et éolienne) est leur intermittence : l'énergie n'est pas toujours disponible quand nous en avons besoin. C'est pour cela que les énergies solaire et éolienne ne peuvent pas composer exclusivement notre mix énergétique, ou alors il faudrait une capacité de stockage d'énergie démesurée.

D'autres types de sources d'énergie renouvelable permettent le stockage de l'énergie, ce qui permet le découplage entre production et consommation d'énergie. C'est le cas par exemple de la biomasse et de l'hydroélectricité par barrage : l'énergie peut être stockée pendant des jours, voire des semaines. Les centrales solaires thermodynamiques sont souvent équipées d'un système de stockage de l'énergie thermique. Cela permet une consommation d'énergie différée de quelques heures après l'irradiation solaire, ce qui permet d'adoucir le pic de consommation du soir.

1.4.1.2. La sobriété dans la consommation d'énergie et de ressources

Les changements nécessaires à la transition énergétique et écologique ne reposent pas uniquement sur des solutions techniques mais aussi sur les comportements de la société. Les décisions prises par chaque acteur de la société, public comme privé, ont un impact sur la consommation d'énergie et de ressources naturelles.

Même à l'échelle individuelle, si chaque personne se comporte d'une manière énergétiquement sobre, des économies d'énergie immenses peuvent être faites. Par exemple, le taux d'occupation moyen d'une voiture en France est autour de 1,6 passagers [33]. La généralisation du covoiturage permettrait une économie de 20 % si le taux d'occupation était porté à 2 passagers par voiture, c'est-à-dire 4,9 Mtep/an. D'autre part, 6,6 % de la distance totale parcourue en voiture est réalisée pour des déplacements inférieurs à 5 km [28, 29] . Si ces déplacements étaient réalisés à pied ou à vélo, nous réaliserions une économie de 1,6 Mtep/an. Le seul respect de ces deux mesures permettrait une économie de 6,5 Mtep/an, soit 100 kilogrammes de pétrole par personne et par an.

D'une manière générale, il faudrait promouvoir l'utilisation du mode de transport le plus approprié à chaque déplacement. Par exemple, le remplacement des vols régionaux Lyon - Paris et Marseille - Paris par des déplacements en TGV (déjà existants) permet une économie d'énergie d'environ 40 % ainsi que 90 % d'émissions de CO_2 en moins [35] pour des temps de trajet équivalents.

Même si la sobriété énergétique et des ressources repose sur les comportements de chaque individu, les autorités doivent veiller, dans l'intérêt de la société, à faciliter les «bons choix». Des campagnes d'information pourraient être réalisées, en ce qui concerne les bons usages de l'énergie et l'efficacité des modes de transport. De plus, l'état pourrait

mettre en place des mesures visant à privilégier les modes de transport les plus économes en énergie, et inversement pénaliser les plus énergivores.

1.4.2. L'électromobilité

La plupart des modes de transport actuels sont alimentés par des sources d'énergie fossiles, notamment des dérivés du pétrole. Cette source d'énergie pose les problèmes environnementaux, économiques et politiques expliqués précédemment. L'utilisation de l'électricité comme vecteur énergétique des transports devient de plus en plus possible et de plus en plus nécessaire. Dans la perspective actuelle de transitions énergétiques, un scénario avec une répartition équilibrée de plusieurs sources différentes d'énergie devient le plus réaliste et raisonnable. Dans ce scénario énergétique multi-source, l'électricité est le vecteur qui peut faciliter un accès à l'énergie constant et sur tout le territoire.

Aujourd'hui, l'électrification des transports concerne principalement les transports guidés (trains, tramways et métros), parce que le principal verrou est le stockage de l'énergie : les modes de transport guidés n'ont pas besoin de stocker l'énergie électrique qu'ils consomment parce qu'ils sont branchés. En France, la part de consommation d'énergie électrique des différents modes de transport est de 88 % pour le trafic ferroviaire, de 33 % pour le transport collectif urbain et est négligeable pour tous les autres modes (transport individuel, routier collectif, fluvial, maritime et aérien) [33].

En ce qui concerne les voitures particulières, les motorisations hybrides et électriques connaissent un fort taux de croissance depuis respectivement 2005 et 2011. En France, le nombre d'immatriculations de véhicules hybrides a été multiplié par 10 dans la dernière décennie et celui de véhicules électriques par 4 dans la période 2011-2015 [33]. Malgré ces taux de croissance, le parc automobile français est encore essentiellement thermique avec 96 % des immatriculations.

Les véhicules électriques, hors production d'énergie électrique, ont un bon rendement énergétique par rapport aux véhicules thermiques : tandis que les véhicules thermiques actuels présentent des consommations entre 4 et 6 L/100km, c'est-à-dire entre 40 et 60 kWh/100km ; les véhicules électriques consomment environ 15 kWh/100km, soit 3 à 4 fois moins. Les véhicules électriques pourraient nous permettre de faire d'énormes économies d'énergie s'ils venaient à remplacer les véhicules thermiques.

Mais une électrification massive du parc automobile ne servirait à rien si la production de l'énergie électrique reste inefficace. Par exemple, [48] a évalué les émissions de CO_2 de quatre véhicules thermiques et leurs équivalents électriques selon quatre mix électriques différents : la France, les États-Unis, la Chine et l'Inde. Si en France le bilan CO_2 est excellent, dans les autres pays le bilan est très mitigé, les émissions de CO_2 des véhicules électriques étant très proches de celles de leurs équivalents thermiques, voire supérieures pour certaines configurations. Les émissions de CO_2 sont une image de la quantité d'énergie fossile utilisée.

Finalement, en plus d'une efficacité énergétique supérieure, les véhicules électriques présentent l'avantage de générer moins de nuisances locales (bruit et émissions de particules) que les véhicules thermiques. Mais actuellement, il existe deux freins à l'électrification massive du parc automobile. Le premier frein est la faible autonomie réelle des véhicules électriques, entre 100 et 200 km. Cette caractéristique est intimement liée à la batterie, aujourd'hui encore très coûteuse et lourde. Le deuxième frein est la production de l'énergie électrique. Actuellement l'électricité est principalement thermique (fossile ou

nucléaire) et donc très inefficace : la mobilité électrique aujourd'hui ne fait que reporter la facture énergétique en amont, dans la phase de production d'électricité. Pour permettre de réduire les effets indésirables (dépendance énergétique, dérèglement climatique, épuisement de ressources, etc.), l'électromobilité a besoin des énergies renouvelables.

CHAPITRE 2

Le stockage d'énergie

Dans les dernières décennies l'importance du stockage d'énergie est devenue primordiale dans trois domaines assez différenciés :

- ➞ la production et distribution de l'énergie électrique (application stationnaire)
- ➞ les outils et dispositifs portatifs (application embarquée)
- ➞ les véhicules électriques (VE) et hybrides électriques (VEH) (application de traction)

En ce qui concerne la première application, le stockage d'énergie devient de plus en plus nécessaire dans le contexte actuel. En effet, le prix des énergies non renouvelables est très volatil et l'étendue de ces énergies ne cesse de décroître, et d'autre part, les énergies renouvelables intermittentes (solaire, éolienne, etc.) prennent de plus en plus de poids : les énergies renouvelables ne pourront représenter une partie majoritaire du mix énergétique qu'à condition que leur stockage soit possible.

Aussi, depuis les années 90 nous vivons une révolution technologique, où de plus en plus de personnes se sont équipées d'ordinateurs, de téléphones, de tablettes et de smartphones. Malgré l'amélioration de la capacité de calcul et de l'efficacité énergétique de ces appareils, leur nombre est en croissance continue et la consommation d'énergie due à ce type d'appareils augmente année après année. Depuis 2009, il se vend plus d'ordinateurs portables que de fixes et aujourd'hui il existe plus de portables que de fixes. Trois quarts de la population possèdent un téléphone portable et les smartphones sont plus nombreux que la somme d'ordinateurs fixes et portables [49]. Ces dispositifs sont de plus en plus puissants et, malgré leur croissante efficacité, ils consomment de plus en plus d'énergie. Si au début des années 90 la proportion de dispositifs portables était presque négligeable, aujourd'hui ils sont devenus majoritaires.

En vue d'une mobilité plus propre, l'électrification des véhicules nécessite des systèmes de stockage d'énergie embarqués. La taille du système de stockage d'énergie augmente avec le taux d'électrification des véhicules : du véhicule «*stop and start*» en passant par les hybrides et hybrides rechargeables jusqu'au véhicule 100 % électrique.

Il existe une multitude de technologies différentes de stockage d'énergie qui peuvent être classifiés selon leur principe physico-chimique. Chaque technologie a ses avantages et inconvénients, à prendre en compte selon l'application visée (type d'application, taille, fréquence d'utilisation, etc.). Dans le contexte de cette thèse, une attention spéciale est prêtée aux systèmes de stockage d'énergie électrochimiques, plus particulièrement aux accumulateurs lithium-ion, qui représentent la technologie retenue actuellement dans la plupart des applications transport.

2.1. Définitions

Nous définirons dans ce travail un **système de stockage d'énergie** (SSE) comme un système réversible permettant le stockage de l'énergie et sa restitution.

Ainsi par exemple, une station de transfert d'énergie par pompage (PHES, *Pumped Hydro Energy Storage*) entrera dans cette définition tandis qu'une centrale hydroélectrique conventionnelle non. Aussi, un système de pile à combustible sera considéré comme un SSE seulement s'il intègre la partie de régénération de combustible.

L'énergie peut être stockée principalement sous quatre formes : énergie thermique, énergie mécanique, énergie chimique et énergie électrique. Nous définirons l'**énergie interne** d'un SSE comme l'énergie qui est stockée dans un SSE. L'**énergie externe** est l'énergie à l'extérieur du SSE. Une classification des SSE peut être faite en fonction de la nature de leur énergie interne (tableau 2.1).

Table 2.1. Systèmes de stockage d'énergie électrique considérés.

Énergie interne	SSE	Principe	Matière active	Convertisseur
thermique	SHTES[1]	chaleur sensible	sels fondus, eau, ...	pompe à chaleur
	LHTES[2]	chaleur latente	paraffine	
mécanique	PHES[3]	énergie potentielle de pesanteur	eau	pompe, turbine et alternateur
	Volant d'inertie	énergie cinétique de rotation	masse tournante	machine électrique
	CAES[4]	énergie pneumatique	air comprimé	compresseur, turbine et alternateur
chimique	Pile à combustible	électrochimie	H_2 et O_2	cellule à combustible
	Accumulateur	électrochimie	électrodes	cellule électrochimique
électrostatique	Supercondensateur	double couche électrochimique	surface électrodes / électrolyte	_[5]

1. *Sensible Heat Thermal Energy Storage*, stockage de énergie base sur la chaleur sensible
2. *Latent Heat Thermal Energy Storage*, stockage de l'énergie basé sur la chaleur latente
3. *Pumped Hydro Energy Storage*, stockage de l'énergie par pompage-turbinage d'eau
4. *Compressed Air Energy Storage*, stockage de l'énergie par compression d'air
5. L'énergie est stockée directement sous forme électrique

Nous pouvons distinguer dans la plupart des SSE trois parties :

- la **matière active**, qui est la substance où l'énergie est stockée.
- le **convertisseur**, qui est le composant que transforme l'énergie interne en externe et inversement.
- le **conteneur**, qui est le composant qui isole la matière active pour éviter son auto-décharge.

La nature des énergies interne et externe définira le type de convertisseur d'énergie du SSE. Par exemple, pour un système PHES l'énergie externe est électrique et l'énergie interne est de type mécanique (énergie potentielle gravitationnelle). Le convertisseur d'énergie nécessaire est donc un convertisseur électromécanique (turbine-alternateur).

On appelle **charge** d'un SSE le processus par lequel le SSE voit son contenu en énergie augmenter, inversement lors d'une **décharge** le contenu en énergie diminuera.

L'électricité est devenu un vecteur d'énergie disponible presque partout dans le monde. Si en 1973 11 % de l'énergie consommée était électrique, aujourd'hui elle représente 22 % [50]. Dans le contexte de transition énergétique pour réduire la pollution et la dépendance des énergies fossiles, la part d'électricité est en forte croissance et certains auteurs prévoient que 34 % de l'énergie serait d'origine électrique d'ici 2025 [51]. Par la suite dans cette partie nous prêterons une considération spéciale aux systèmes de stockage d'énergie électrique (SSEE), c'est-à-dire, ceux dont l'énergie externe est de type électrique. Le tableau 2.1 décrit les définitions précédentes selon les différents types de SSEE.

2.2. Classification des technologies

2.2.1. Énergie thermique

Lorsque nous voulons stocker l'énergie électrique sous forme thermique nous avons deux possibilités : la première consiste à utiliser la chaleur sensible d'une substance (SHTES, *Sensible Heat Thermal Energy Storage*) et la deuxième à utiliser la chaleur latente (LHTES, *Latent Heat Thermal Energy Storage*).

La chaleur sensible (c) d'une substance est l'énergie nécessaire pour augmenter sa température (cf. tableau 2.2). Cette grandeur thermodynamique est exprimée en $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$. Un SSEE thermique doit fonctionner de la manière suivante : lorsqu'on charge le système, on utilise l'énergie électrique pour chauffer une certaine substance (c'est-à-dire augmenter sa chaleur sensible). Pendant la décharge, le système doit permettre de récupérer la chaleur stockée dans la matière en la refroidissant et la restituer sous forme électrique.

À basses températures (20 à 90 °C), l'eau est considérée comme une des meilleures matières actives pour le stockage de chaleur sensible par sa disponibilité, son prix et surtout par sa haute capacité calorifique [53 – 55]. Des substances dérivées du pétrole ou de sels fondus peuvent aussi être utilisés pour le stockage de la chaleur sensible. Même si leurs capacités calorifiques sont entre 60 et 75 % inférieures à celle de l'eau, leur utilisation se fait à des températures plus élevées : jusqu'à 350 °C pour les dérivés du pétrole et 800 °C pour l'hydroxyde de sodium, un type de sel fondu [53]. Cela permet de maximiser le différentiel de température et en conséquence la quantité de chaleur sensible (cf. équation dans le tableau 2.2).

Le stockage de chaleur sensible peut aussi se faire en utilisant une matière active solide : sable, roche, brique ou métal. Les solides présentent en général l'inconvénient d'une faible capacité calorifique compensée par une grande densité massique, ce qui conduit à des SSE lourds mais peu volumineux comparés aux précédents. Le principal avantage des solides est leur facilité d'intégration. D'autre part, en n'étant pas fluides, ils ne posent pas de problème de fuite. De plus, il peuvent intégrer la structure des bâtiments, et remplir deux fonctions à la fois [53].

La deuxième famille de SSE thermique concerne le stockage d'énergie en utilisant la chaleur latente, c'est-à-dire la chaleur nécessaire au changement d'état. Les change-

ments d'état liquide-gaz et solide-gaz sont généralement peu utilisés à cause des grands changements de volume.

Pendant la charge d'un SSE thermique solide-liquide l'énergie est stockée en transformant la matière solide en liquide. Inversement, lors de sa décharge, l'énergie est restituée, ce qui implique un changement de la phase liquide à solide. La substance utilisée comme matière active est nommée PCM (*phase change material*). Les principales caractéristiques d'un PCM sont la température à laquelle le changement d'état a lieu et la chaleur latente spécifique, L (cf. tableau 2.2).

L'eau n'est généralement pas utilisée comme PCM dans les LHTES à cause de sa faible température de fusion. Une grande famille de PCM est celui des paraffines, avec des températures de fusion entre 5 et 80 °C et des chaleurs latentes entre 200 et 300 kJ/kg [54].

À titre comparatif, nous pourrions considérer la densité d'énergie de deux types de SSE en utilisant l'eau comme matière active. La chaleur sensible de l'eau est de 4,180 kJ/kg °C (1 atm, état liquide), sa chaleur latente (solide-liquide) est de 334 kJ/kg, c'est-à-dire respectivement 1,16 Wh/kg °C et 92,8 Wh/kg. On voit que l'énergie qui peut être stockée en utilisant le changement d'état solide à liquide de l'eau équivaut à l'énergie nécessaire pour chauffer l'eau de 80 °C.

Table 2.2. Équations d'énergie des SSE selon leur principe de fonctionnement.

Type d'énergie	Sous-type	Équation d'énergie
thermique	chaleur latente	mL
	chaleur sensible	$mc\Delta T$
mécanique	potentielle de pesanteur	mgh
	cinétique	$\frac{1}{2}mv^2$
	cinétique de rotation	$\frac{1}{2}J\Omega^2$
	pneumatique (isothermique)	$p_1V_1 \ln \frac{p_2}{p_1}$ [52]
	pneumatique (adiabatique)	$\frac{p_1V_1}{n-1}\left(\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{n-1} - 1\right)$ [52]

m : masse (kg)
L : chaleur latente $(J \cdot kg^{-1})$
c : chaleur sensible $(J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1})$
ΔT : différence de température (K)
g : accélération de la pesanteur $(m \cdot s^{-2})$
h : altitude (m)
v : vitesse $(m \cdot s^{-1})$
J : moment d'inertie du solide en rotation $(kg \cdot m^2)$
Ω : vitesse de rotation $(rad \cdot s^{-1})$
$p1, p2$: pression de chaque réservoir $(Pa = J \cdot m^{-3})$
$V1, V2$: volume de chaque réservoir (m^3)
n : indice adiabatique (sans unités)

2.2.2. Énergie mécanique

2.2.2.1. Énergie potentielle de pesanteur et énergie cinétique

Pour l'énergie mécanique, nous pouvons principalement distinguer deux types d'énergie : l'énergie potentielle de pesanteur et l'énergie cinétique.

Le principal mode de stockage d'énergie électrique sous forme d'énergie potentielle de pesanteur concerne les stations de transfert d'énergie par pompage (PHES). Ces SSEE comportent deux réservoirs d'eau avec une différence de hauteur (figure 2.1). Ici la décharge du système consiste à vider le réservoir supérieur dans l'inférieur pour entraîner l'ensemble turbine-alternateur ce qui transforme l'énergie mécanique en électrique. Au contraire, la charge du système se fait en utilisant la machine électrique comme pompe qui déplace l'eau du réservoir inférieur au réservoir supérieur. Ce type de stockage d'énergie représente 99 % de la capacité installée dans le monde [56].

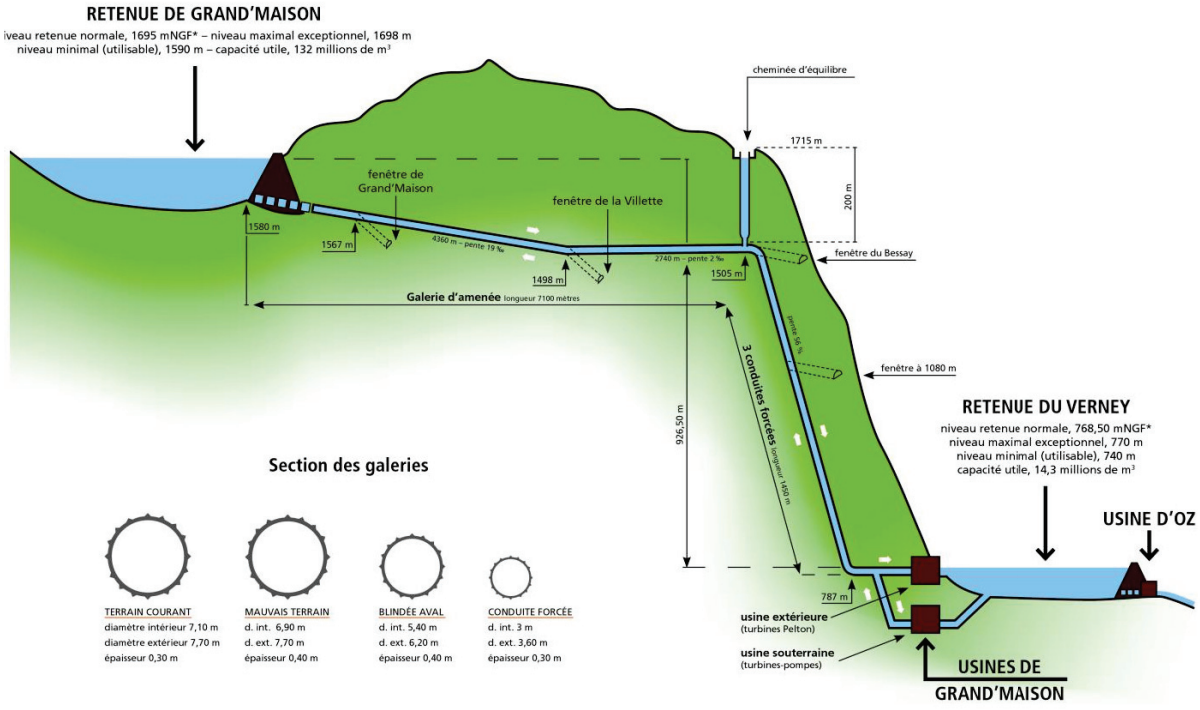


Figure 2.1. Station de transfert d'énergie par pompage de Grand'Maison (France) [60].

Le volant d'inertie constitue le principal exemple de SSEE d'énergie mécanique cinétique. Ici l'énergie électrique est stockée sous forme mécanique en faisant tourner une masse. Pour maximiser la densité d'énergie la masse doit tourner à une vitesse très élevée (10^3 à 10^5 tr/min). Afin de minimiser les pertes mécaniques, qui augmentent rapidement avec la vitesse, la masse tournante est placée dans un conteneur à faible pression (diminution des pertes aérodynamiques) et tournant avec des roulements magnétiques (diminution du frottement) [57 – 59], comme on peut voir sur la figure 2.2.

Afin de comparer les densités d'énergie atteignables par ces deux types de SSE, nous pouvons imaginer un disque de masse 1 kg et 60 cm de rayon. Si cette masse tourne à 1 000 tr/min, son énergie cinétique de rotation est de 0,27 Wh. Pour atteindre la même

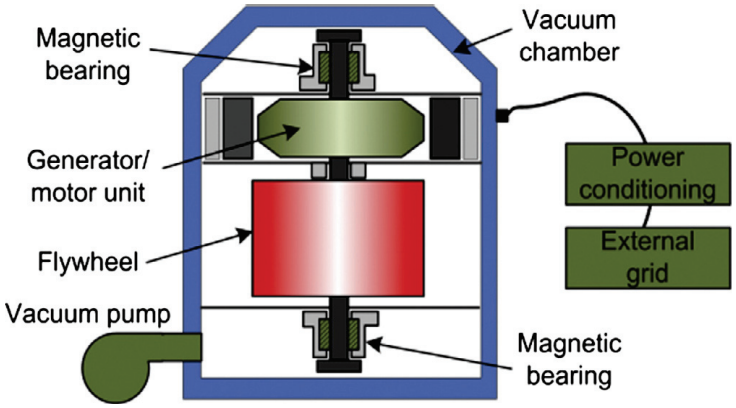


Figure 2.2. Stockage d'énergie électrique par volant d'inertie [59].

énergie sous forme d'énergie potentielle de pesanteur, il faudrait pour la même masse (1 kg) un changement de hauteur de 100 mètres (cf. équations du tableau 2.2).

Ces deux SSE ont des densités d'énergie assez faibles comparés aux SSE thermiques. Nous obtenons la même quantité d'énergie par kilogramme d'une chute d'eau de 100 mètres que d'un volant d'inertie de 60 cm de rayon tournant à 1 000 tpm (0,27 Wh/kg). L'énergie qui peut être stockée sous forme de chaleur sensible est 43 fois supérieure (11,6 Wh/kg) si elle est stockée en chauffant de l'eau avec une différence de température de 10 °C. Et en utilisant la chaleur latente de l'eau, nous pourrions stocker jusqu'à 8 fois plus d'énergie (92,8 Wh/kg).

Pour augmenter la densité d'énergie d'un SEE utilisant l'énergie potentielle mécanique de pesanteur, la seule possibilité est d'augmenter la différence de hauteur. Ainsi par exemple, la station de Grand'Maison (figure 2.1) est le plus grand PHES de France avec une hauteur de 926 mètres, un volume de retenue de 132 millions de m^3 et une puissance de 1,8 GW en turbinage et 1,2 GW en pompage [60]. D'après ces chiffres, l'énergie totale stockée est de 353 GWh, la densité d'énergie de 2,5 Wh/kg et la densité de puissance de 0,013 W/kg (en tenant compte uniquement du poids de l'eau).

Les PHES peuvent offrir des densités d'énergie raisonnables pour des applications stationnaires. Leurs principaux inconvénients sont la rareté de sites disponibles et l'impact environnemental par occupation et/ou modification de l'espace naturel. La durée de construction (environ 10 ans) et les coûts d'investissement s'élevant à des centaines de milliers d'euros limitent ce type de SSE à des applications de grande envergure [61].

L'utilisation de substances plus denses que l'eau pour stocker l'énergie potentielle de pesanteur n'améliore évidemment pas la densité massique d'énergie, mais peut améliorer la densité volumique : par exemple d'un facteur 7,5 en utilisant des masses d'acier, compte tenu de la densité relative de l'acier. Des systèmes utilisant l'énergie potentielle de pesanteur de solides sont en développement [62, 63].

Les caractéristiques recherchées des matériaux de volant d'inertie sont une densité et une tenue mécanique élevées qui permettent respectivement de réduire le volume et d'augmenter la stabilité (et donc la vitesse maximale de rotation). L'acier permet une densité volumique d'énergie relativement importante mais la vitesse de rotation est limitée. Comme l'énergie cinétique augmente linéairement avec la masse et quadratiquement avec la vitesse de rotation, des matériaux moins denses que l'acier mais plus résistants aux contraintes mécaniques de rotation sont utilisés à de très hautes vitesses permettant des densités d'énergie supérieures [57, 64].

2.2.2.2. Énergie pneumatique

Il existe un autre type d'énergie mécanique, l'énergie pneumatique, qui est l'énergie mécanique d'un gaz à pression. Il s'agit d'un type particulier d'énergie mécanique parce que les équations régissant le fonctionnement des SSE pneumatiques proviennent de la mécanique statistique, à la différence de celles correspondant aux SSE de la section précédente qui proviennent de la mécanique classique (cf. tableau 2.2). En conséquence, des questions thermodynamiques entrent en jeu.

Un SSE pneumatique nécessite deux volumes de gaz isolés communiquant par le moyen de deux machines : un compresseur et une turbine. La charge du SSE se réalise en apportant de l'énergie au compresseur pour déplacer du gaz d'un volume à l'autre, ce qui génère une différence de pression entre les deux volumes. Lors de la décharge, le gaz contenu dans le volume à haute pression se déplace dans le volume à basse pression en entraînant la turbine pour restituer l'énergie à l'extérieur.

En pratique, la plupart des systèmes pneumatiques utilisent de l'air comme gaz pour la matière active et le volume à basse pression est l'atmosphère. Ces systèmes sont connus sous le nom de CAES (*Compressed Air Energy Storage*).

Les systèmes CAES sont pratiquement restreints à des applications stationnaires, à cause de leur faible densité de puissance, leur faible densité volumique d'énergie et des faibles efficacités. Selon la technologie adoptée, les efficacités peuvent varier de 40 à 80 %, mais les efficacités les plus élevées correspondent aux systèmes à plus faible densité de puissance. C'est le cas des systèmes isothermiques, où les compressions et décompressions se réalisent à faible vitesse, en laissant le temps que la température s'égalise.

Un inconvénient majeur des CAES stationnaires est celui de trouver un conteneur pour stocker de l'air à haute pression. La solution la plus préconisée est d'utiliser une caverne existante ou de la fabriquer, mais un terrain rocheux sera difficile et coûteux à creuser. Les mines de sel sont facilement aménageables avec une technique de minage par dissolution, mais elles sont peu abondantes [65].

Le rendement du cycle de charge/décharge des CAES embarquables est très faible, aux environs de 45 %. De ce fait le bilan environnemental des véhicules à air comprimé est très défavorable par rapport aux véhicules électriques à batterie, même dans des scénarios de production électrique décarbonée [52]. Récemment le groupe PSA a mené des recherches visant à développer un véhicule hybride essence/air [66].

2.2.3. Piles à combustible

Une pile à combustible est un système capable d'inverser une réaction d'électrolyse pour produire de l'électricité. Le système de pile à combustible le plus répandu est celui alimenté par hydrogène et air. Certains systèmes utilisent de l'oxygène pur à la place de l'air, ce qui implique un réservoir supplémentaire.

Un système de pile à combustible est un système complexe composé de trois parties principales : la cellule à combustible, le stockage de combustible (et éventuellement stockage d'oxygène) et le conditionnement de combustible et d'air (figure 2.3).

La cellule à combustible (figure 2.4(a)) est formée par une anode, une cathode et une membrane (électrolyte). Dans une cellule à membrane à hydrogène, l'hydrogène est capté par l'anode, puis il doit traverser l'électrolyte. A travers l'électrolyte, seuls les ions peuvent diffuser, alors les électrons voyagent par un circuit électrique. Une fois que les

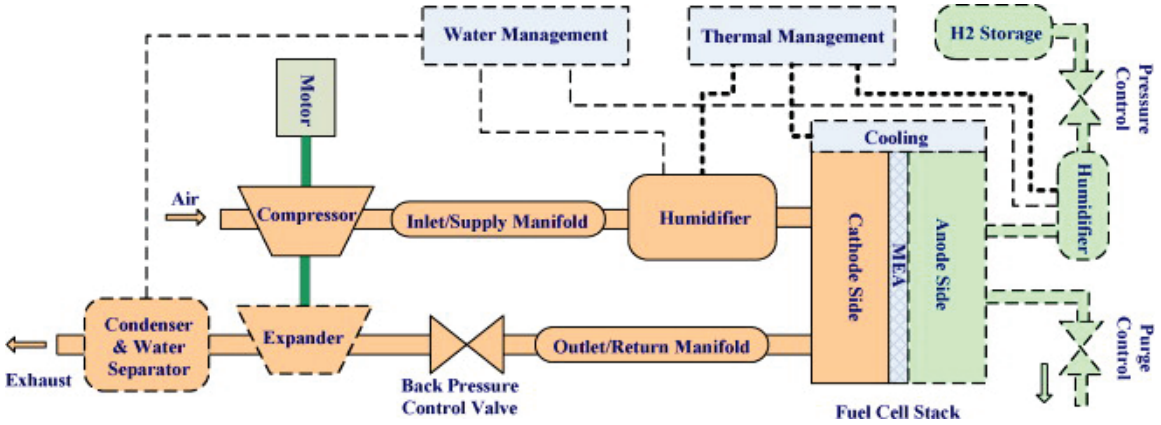
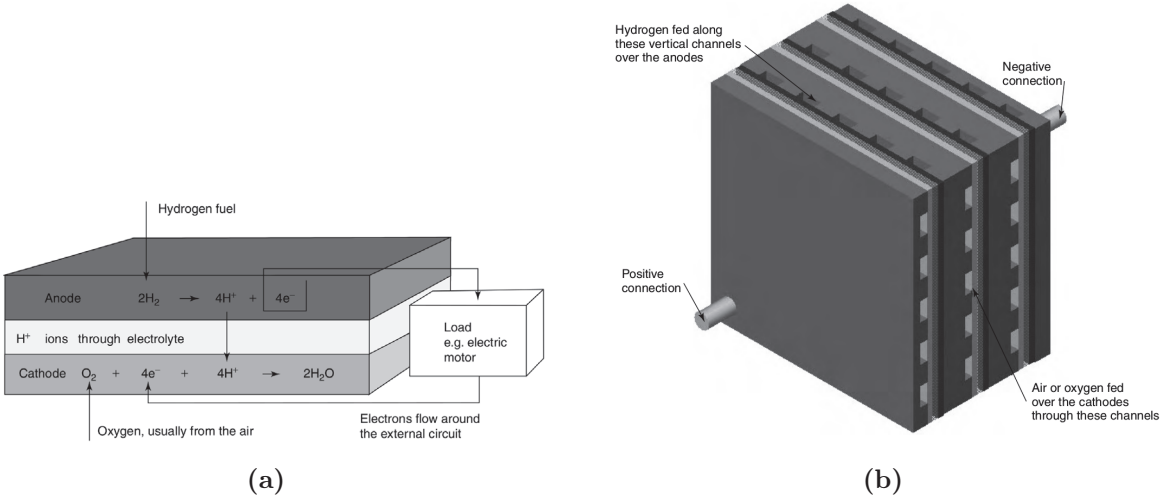


Figure 2.3. Schéma d'un système de pile à combustible [67].



(a) **(b)**

Figure 2.4. Pile à combustible [68] : (a) cellule à combustible à hydrogène : schéma de fonctionnement et réactions aux électrodes, (b) empilement de trois cellules à combustible.

protons et les électrons ont traversé respectivement la membrane et le circuit électrique, ils se réunissent avec l'oxygène en produisant de l'eau.

Les tensions de fonctionnement des cellules à hydrogène se situent aux environs de 1 V. Pour des raisons pratiques donc, les cellules sont empilées pour former une pile. Pour cela, on utilise des plaques rainurées qui permettent l'alimentation des électrodes avec l'hydrogène et l'oxygène tout en assurant une connexion électrique entre les cellules. Sur la figure 2.4(b) les rainures pour l'hydrogène sont verticales tandis que celles pour l'oxygène sont horizontales, ce qui facilite le montage des circuits d'alimentation d'hydrogène et d'oxygène.

Parfois, des combustibles autres que l'hydrogène sont utilisés : le méthane, l'ammoniac, le méthanol, l'éthanol, l'essence, etc. [68]. Par exemple, les piles à combustible de type DMFC consomment du méthane en produisant du CO_2 et de l'eau pour générer de l'électricité. Mais dans la plupart des cas les combustibles sont juste utilisés comme moyen intermédiaire pour stocker d'une manière efficace l'hydrogène : le combustible est transformé en hydrogène à l'aide d'une étape additionnelle appelée reformage.

La densité énergétique des systèmes à pile à combustible à hydrogène dépend principalement de la façon de stocker ce combustible. L'hydrogène peut être stocké à l'état

Table 2.3. Densités d'énergie de stockage d'hydrogène (adapté à partir de [68] en considérant 33,3 kWh/kg).

Méthode de stockage	Rendement massique (% de masse de H_2)	Densité (kg de H_2/L)	Densité d'énergie massique (Wh/kg)	Densité d'énergie volumique (Wh/L)
Gaz pressurisé	0,7 - 3,0	0,015	233 - 999	2,625
Hydrure métallique	0,65	0,028	216	4,55
Liquide cryogénique	14,2	0,040	4 729	142
H_2 par reformage de méthanol	6,9	–	2 300	–

gazeux, liquide ou en forme d'hydrure métallique. Le tableau 2.3 donne les principales performances en termes de densité massique et volumique d'énergie atteignables par ces modes de stockage d'hydrogène.

Malgré les hautes densités d'énergie atteignables avec le stockage d'hydrogène, le rendement de la cellule électrochimique est entre 30 et 60 %. Ce faible rendement représente un des principaux inconvénients des piles à combustible.

Aussi, pour être considéré comme un SSE, le système complet doit inclure en plus la partie de régénération d'hydrogène. Cela n'est pas possible dans des applications embarquées, mais peut être envisagé dans des applications stationnaires.

Il existe plusieurs techniques pour produire de l'hydrogène, comme par exemple : l'électrolyse, la thermolyse, le reformage de méthanol ou des processus biologiques [68]. Le développement des énergies renouvelables joue un rôle essentiel dans le développement de la filière hydrogène. Une réussite de cette filière ne peut pas être conçue sans passer par une production durable d'hydrogène, par le moyen de ressources renouvelables.

2.2.4. Accumulateurs électriques

Un accumulateur électrique (électrochimique) est un système capable de restituer de l'énergie électrique à partir d'une réaction chimique. Les accumulateurs peuvent être primaires (non-rechargeables) ou secondaires (rechargeables). Lorsqu'un accumulateur est rechargeable, son fonctionnement est réversible : de l'énergie électrique peut être absorbée pour être stockée à nouveau sous forme chimique. Les accumulateurs primaires ne seront pas traités dans ce document.

Les batteries sont des accumulateurs formés par l'association de plusieurs éléments nommés cellules électrochimiques. Une cellule électrochimique est le composant le plus simple qui peut constituer un accumulateur électrique, elle est composée principalement de deux électrodes immergées dans un électrolyte. Deux autres composants nécessaires au fonctionnement d'une cellule électrochimique sont le séparateur et les collecteurs de courant.

Les deux électrodes peuvent réagir par une réaction d'oxydoréduction, mais elles sont séparées et seulement les ions peuvent circuler à travers l'électrolyte. Pour que la réaction chimique puisse avoir lieu, les électrodes sont donc connectées par l'extérieur de la cellule à un circuit électrique (figure 2.5).

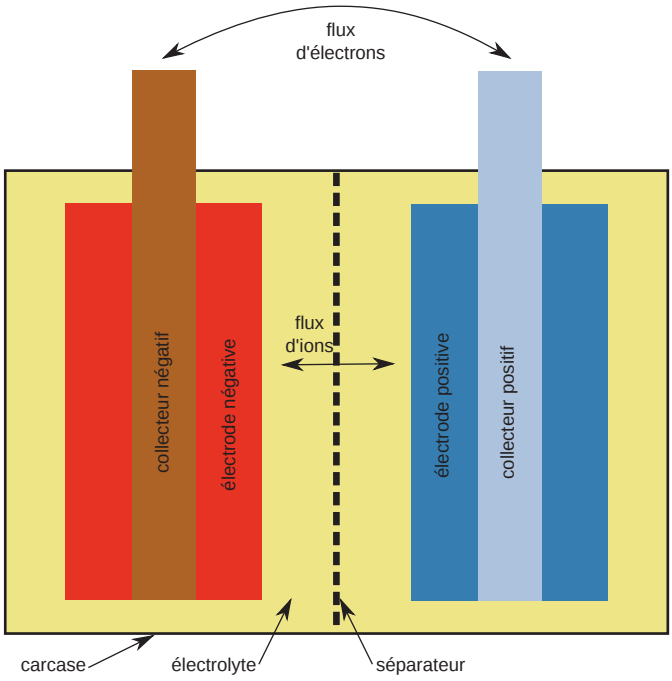


Figure 2.5. Schéma de la cellule électrochimique.

Pendant la décharge d'une cellule les électrons circulent de l'électrode négative à la positive en fournissant de l'énergie au circuit électrique. Inversement, lors de la charge le sens de la réaction s'inverse : les électrons circulent de la positive à la négative en absorbant l'énergie fournie par le circuit électrique. Les ions voyagent à l'intérieur de la cellule par l'électrolyte, selon les réactions ayant lieu à chaque électrode. D'une manière générale, les charges doivent être équilibrées, en décharge :

- ➞ les cations vont de la négative à la positive
- ➞ les anions vont de la positive à la négative

Le total des charges voyageant à l'intérieur de l'électrolyte (cations + anions) doit être égal au nombre de charges voyageant par le circuit électrique (électrons).

Les électrodes sont considérées comme les composants actifs (matière active) de la cellule. Les autres composants (séparateur, collecteurs de courant, électrolyte) sont des composants passifs.

Les accumulateurs électrochimiques sont classifiés en familles selon leur «chimie», c'est-à-dire en fonction de la réaction chimique sur laquelle se base chaque accumulateur. Ainsi nous distinguons principalement quatre familles : plomb, NiCd, NiMH et lithium-ion.

Comme nous verrons plus loin, l'énergie embarquée par une batterie dépend presque exclusivement du choix fait de matière active (quantité et nature des électrodes), tandis que les autres caractéristiques (puissance, efficacité, durabilité, fiabilité et sécurité) dépendent à la fois du choix de matière active mais aussi de tous les autres composants : électrolyte, collecteurs de courant, séparateur et additifs.

Les batteries au plomb, inventées dans la deuxième moitié du XIX^{e} [69] sont encore très utilisées. Cette technologie de batterie est très mature et offre un bon compromis entre caractéristiques d'énergie, de puissance, de coût et de durabilité pour beaucoup d'applications. Les principales applications de batteries au plomb sont aujourd'hui stationnaires

(par exemple, les alimentations sans interruption) ou pour le démarrage de moteurs des véhicules thermiques.

Inventées en 1899 [69], les batteries NiCd ont peu à peu disparu, remplacées par la technologie NiMH et lithium-ion. Cette technologie offrait une densité d'énergie et une durabilité supérieures à celles du plomb, mais la réglementation est devenue de plus en plus stricte en raison de la toxicité du cadmium. Aujourd'hui les cellules NiCd sont interdites pour une grande partie d'applications en Europe. Certaines voitures électriques, comme la Peugeot 106, étaient équipées d'une batterie NiCd.

Les premières cellules NiMH ont été inventées dans les années 1970 [69] et ont connu un grand mais éphémère succès durant les années 1990 : les premiers ordinateurs et téléphones portables étaient équipés avec cette technologie de batterie. Cette technologie était présente aussi dans de nombreux VE et VEH construits à la fin des années 1990 [70]. Mais aujourd'hui elles sont principalement utilisées dans leur forme de «pile rechargeable», c'est-à-dire, dans le format compatible avec les piles (AA, AAA, etc.), dans de petits appareils électroniques.

Les batteries lithium-ion ont connu depuis la fin des années 1990 un grand succès. Notamment, au cours de la dernière décennie (années 2000) elles ont remplacé la technologie NiMH : en commençant par les appareils nomades (téléphones, ordinateurs, etc.), puis en montant en puissance et en taille (outils portatifs, VE, VEH).

La technologie lithium-ion présente un bon nombre d'avantages par rapport à ses prédécesseurs, à savoir densités de puissance et d'énergie plus grandes, absence d'effet mémoire, moins d'auto-décharge, meilleur rendement et durée de vie plus longue. Le principal inconvénient est son prix et la nécessité d'un BMS (*Battery Management System*) pour des raisons de sécurité.

2.2.5. Supercondensateurs

Comme les condensateurs, les supercondensateurs sont des SSEE qui stockent l'énergie électrique grâce au champ électrostatique. Néanmoins leur principe de fonctionnement est légèrement différent.

Dans un condensateur classique deux surfaces conductrices (électrodes) sont séparées par un matériau diélectrique. La capacité du condensateur est proportionnelle à la permittivité électrique du diélectrique et la surface des électrodes et est inversement proportionnelle à la distance qui sépare les deux électrodes.

Le stockage d'énergie des supercondensateurs repose sur le phénomène de double couche électrique (d'où leur appellation fréquente de EDLC *Electric Double-Layer Capacitor*). Lorsqu'une électrode est immergée dans un électrolyte, les charges électriques de l'électrode attirent les ions de charge contraire vers la surface. En conséquence, deux couches de charge opposée se forment à la surface de séparation entre l'électrode et l'électrolyte.

La fabrication d'un supercondensateur ressemble à celle d'une batterie (figure 2.6). Dans un supercondensateur deux électrodes sont immergées dans un électrolyte. Les électrodes sont composées d'un matériau poreux pour augmenter la surface d'échange d'ions, généralement du charbon actif. L'électrolyte est composé d'un sel ionique, typiquement le tetraethylammonium tetrafluoroborate ($Et_4N^+BF_4^-$) dissout dans de l'acétonitrile. Comme dans les batteries, les supercondensateurs comportent aussi des collecteurs de courant et un séparateur. Les collecteurs de courant assurent la conduction des électrons

depuis les électrodes vers le circuit électrique. Le séparateur constitue une barrière qui évite le contact entre les électrodes mais permet le passage des ions de l'électrolyte [71, 72].

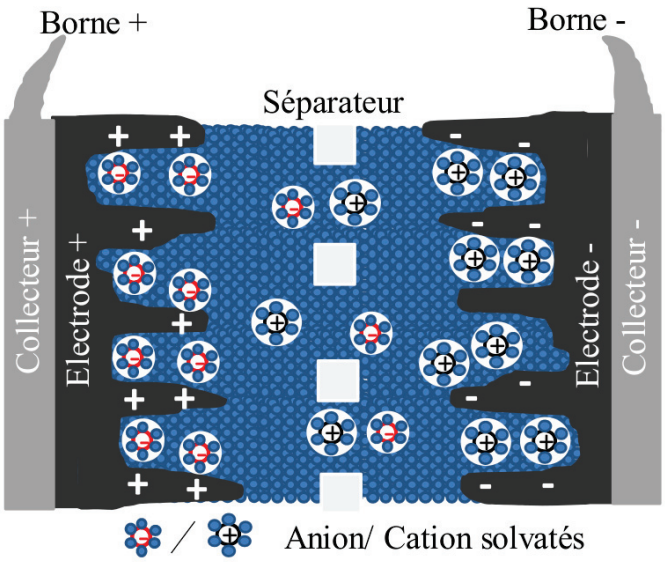


Figure 2.6. Schéma du supercondensateur [72].

Les supercondensateurs offrent des densités de puissance de plusieurs kW/kg et des densités d'énergie généralement inférieures à 10 Wh/kg. Par rapport aux batteries lithium-ion ces composants sont plus puissants mais moins énergétiques.

2.3. Comparaison des technologies

Une comparaison entre les différentes technologies de stockage d'énergie devient nécessaire pour être en mesure d'utiliser le SSE le plus approprié à chaque application.

Ainsi, les caractéristiques recherchées ne seront pas les mêmes pour des applications stationnaires que pour des applications embarquées. Par exemple, les caractéristiques recherchées pour des alimentations sans interruption sont dans cet ordre de priorité : fiabilité maximale (minimum de pannes), minimum de maintenance et prix. Le volume et le poids arrivent en dernier.

Si on considère une application de traction embarquée (VE), le prix, le poids et le volume sont les caractéristiques qui pèsent le plus et constituent aujourd'hui le principal frein pour l'introduction de VE sur le marché.

Aussi selon l'application, le SSE doit être utilisé plus ou moins fréquemment, alors les caractéristiques de rétention de charge et de rendement peuvent rendre plus ou moins adéquat un SSE. Les échelles temporelles peuvent varier énormément entre les applications, allant d'une échelle temporelle infra-journalière (heures, voire secondes) jusqu'à une échelle temporelle intersaisonnière.

2.3.1. Énergie et puissance : diagramme de Ragonne

Les caractéristiques premières définissant la performance d'un SSE sont l'énergie et la puissance : nous devons évaluer combien d'énergie peut être stockée et en combien de temps elle peut être délivrée ou absorbée (puissance).

La densité d'énergie d'un SSE est le rapport entre la quantité maximale d'énergie stockable par un SSE et sa masse ou son volume. Nous distinguons ainsi la densité d'énergie massique et volumique. La densité d'énergie d'un SSE dépend principalement de la quantité de matière active. Une première approche au calcul de la densité d'énergie consiste à évaluer la quantité d'énergie dans la matière active d'après les équations de base (avec par exemple, celles du tableau 2.2) et les rapporter à la masse de matière active ou à la masse totale du SSE (matière active + convertisseur + conteneur). Pour un calcul fin de l'énergie d'un SSE les irréversibilités des transformations doivent être prises en compte, par modélisation ou en réalisant des essais de caractérisation.

La puissance d'un SSE est limitée par plusieurs facteurs et tous les composants entrent en jeu (matière active + convertisseur + conteneur). En effet, la charge ou décharge d'un SSE ne peut pas se faire à une vitesse infinie. Les irréversibilités des transformations d'énergie risquent de neutraliser le stockage ou de détériorer un ou plusieurs composants du SSE.

Le diagramme de Ragone est une représentation de l'énergie et de la puissance d'un ou plusieurs SSE. La figure 2.7(a) montre les densités de puissance et d'énergie massiques des SSE traités précédemment. Les supercondensateurs sont les SSE qui offrent le plus de puissance et les piles à combustible sont ceux qui permettent d'embarquer le plus d'énergie (en fonction de la taille du réservoir). Les batteries, et notamment les batteries lithium-ion offrent souvent un bon compromis puissance/énergie. Nous voyons aussi que les TES (LHTES et SHTES), CAES et évidemment PHES, ont des densités de puissance et d'énergie très faibles, ce qui les rend difficilement applicables au domaine du transport.

2.3.2. Pertes : rendement et rétention de charge

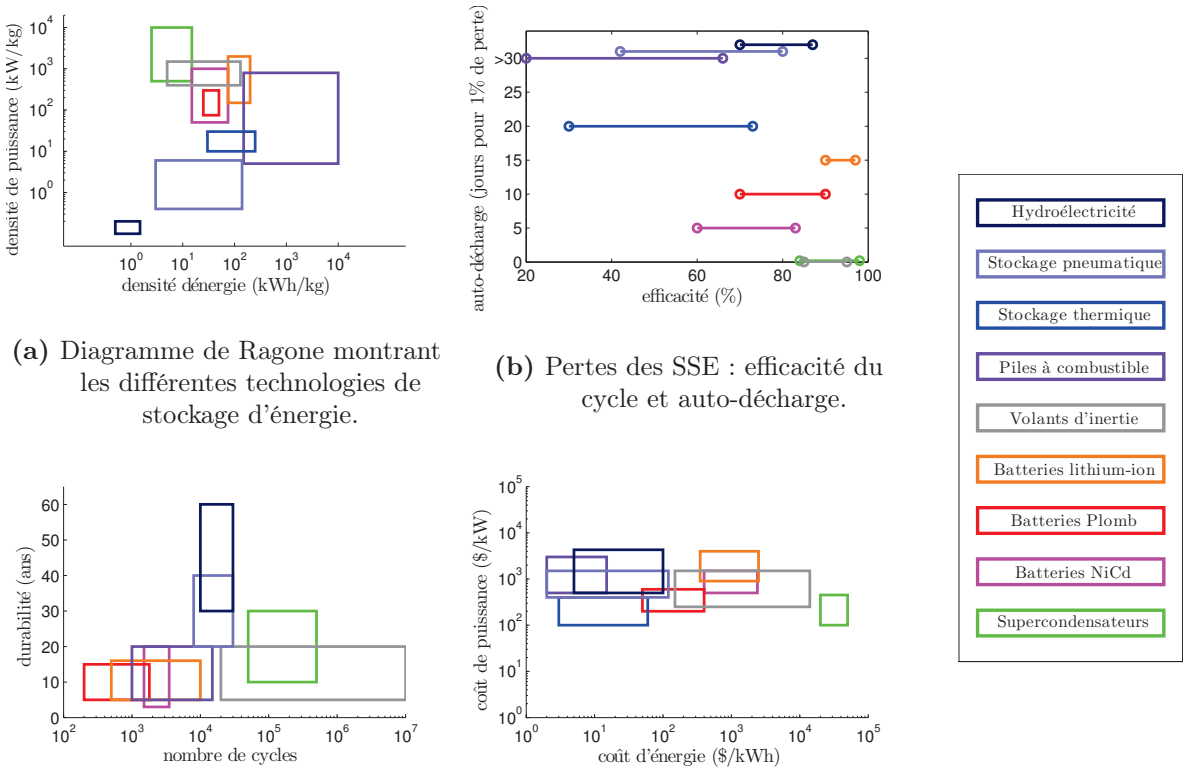
Les pertes sont un paramètre crucial à prendre en compte notamment dans des applications de type transport. En général, il en existe deux types dans les SSE : les pertes de réversibilité du cycle et les pertes d'auto-décharge.

La réversibilité du cycle peut se mesurer en réalisant le rapport entre l'énergie fournie et récupérée lors d'un cycle complet de charge/décharge. Ce rapport est appelé efficacité énergétique. L'efficacité diminue avec la vitesse (c'est-à-dire la puissance) à laquelle se réalisent la charge et la décharge, cette diminution n'est pas forcement linéaire. L'efficacité d'un SSE est normalement donnée pour un cycle à sa puissance nominale.

L'auto-décharge d'un SSE est la perte d'énergie stockée par des mécanismes parasites indépendamment de son utilisation. Un SSE qui souffre d'auto-décharge voit son état de charge diminuer même en étant au repos. Par analogie, l'évaporation de l'eau stockée dans un bassin est un phénomène d'auto-décharge. Dans certains SSE l'auto-décharge est difficile à caractériser parce que les mécanismes qui la provoquent sont très lents et peuvent être confondus avec la dégradation (vieillissement) du SSE ; c'est le cas des batteries.

La figure 2.7(b) montre l'efficacité versus l'auto-décharge des SSE traités précédemment. Sur cette figure on peut remarquer que les supercondensateurs et les volants d'inertie ont des efficacités élevées mais leurs auto-décharges sont très importantes. Les

batteries ont des auto-décharges plus faibles, mais dans le cas du NiCd et du plomb des efficacités inférieures. Les batteries lithium-ion offrent des bonnes performances de rétention de charge et d'efficacité. Évidemment, l'auto-décharge des systèmes à réservoir (pile à combustible, PHES, CAES) est négligeable. Ces systèmes permettent le stockage d'énergie intersaisonnier. Les efficacités sont très faibles pour les piles à combustible et certains CAES, tandis que les systèmes lents (PHES et CAES isothermique) ont des efficacités modérées.



(a) Diagramme de Ragone montrant les différentes technologies de stockage d'énergie.

(b) Pertes des SSE : efficacité du cycle et auto-décharge.

(c) Durabilité des SSE.

(d) Coût d'acquisition des SSE.

Figure 2.7. Comparaison des SSE (adapté à partir de [51, 59, 61, 65, 71, 73, 74]).

2.3.3. Impacts environnementaux

Les SSE de grande envergure comme les PHES et les CAES souterrains ont des impacts considérables sur l'environnement par occupation et modification d'espaces naturels. De plus, le stockage d'air comprimé peut engendrer des risques d'instabilité du sol.

Le principal inconvénient environnemental des TES réside dans les fluides caloporteurs utilisés comme matière active et dans le circuit de pompe à chaleur.

Les volants d'inertie sont peut-être parmi les SSE les plus respectueux de l'environnement. Il ne sont composés que par des parties solides, ce qui permet un démantèlement simple. Néanmoins, leur recyclage devient nécessaire, par le contenu en terres rares et en métaux, au moins pour réduire l'épuisement de ces ressources naturelles.

Les piles à combustible, batteries et supercondensateurs doivent avoir un traitement en fin de vie, parce que ces SSE contiennent une grande quantité de matériaux polluants.

Les électrolytes contiennent généralement des substances toxiques, irritantes et inflammables. L'impact sur l'environnement des électrolytes peut être grave mais il sera souvent rapide et localisé. Par contre, ce qui représente un risque de pollution est notamment la présence de métaux, qui se transmettent entre êtres vivants sans disparaître pendant très longtemps : l'aluminium est neurotoxique, le cuivre est un pesticide et le nickel est le plus allergène des métaux. D'autres métaux sont encore plus dangereux pour les êtres vivants par leur caractère toxique, cancérigène et/ou mutagène : le cadmium, le plomb et le manganèse.

2.3.4. Durabilité et coûts

Dans les paragraphes précédents, nous avons vu qu'aucun SSE ne peut couvrir toutes les applications possibles, par sa quantité d'énergie et de puissance (diagramme de Ragone) ou par ses pertes (auto-décharge et efficacité énergétique).

Un critère fondamental dans le choix d'un SSE est son prix et sa durée de fonctionnement. Le prix d'un SSE doit être analysé suivant deux points de vue : suivant l'énergie et la puissance (figure 2.7(d)). La durée de vie d'un SSE peut s'exprimer en temps ou en cycles (figure 2.7(c)).

Malgré que ces informations soient très importantes, elles ne peuvent pas être prises en compte séparément. Des analyses globales doivent être réalisées en faisant le bilan pendant toute la durée de vie d'un SSE.

Par exemple, lors de l'analyse des coûts d'un SSE, d'une manière assez naturelle quatre questions se succèdent :

1. Quel est son prix d'achat ?
2. Quelle est sa durée de vie ?
3. Quels sont les coûts associés à son utilisation ?
4. Quel est le coût de démantèlement (recyclage) en fin de vie ?

Les réponses aux deux premières questions sont respectivement le prix d'acquisition (C_{ac} [1]) et la durée de vie (L). Pour répondre à la troisième question, quatre coûts peuvent être considérés : le coût de l'énergie (C_{en}), le coût des consommables (C_{co}), le coût des maintenances (C_{ma}) et le coût des réparations (C_{pa}). Enfin, le calcul du coût de démantèlement (C_{de}) est très complexe et sa réponse demeurera souvent méconnue.

Une fois que nous aurons répondu à toutes ces questions (1 à 4), nous serons en mesure de calculer le coût total de possession (TCO, *Total Cost of Ownership*). Le TCO évalue le coût (pécuniaire) d'un SSE et plus largement d'un bien quelconque en tenant compte du coût initial d'acquisition, mais aussi de tous les coûts apparus tout au long de la vie du bien. En général, le TCO peut être estimé par l'équation 2.1 :

$$TCO_{SSE} = C_{ac} + L\left(C_{en} \cdot E_{déch} \cdot \left(\frac{1}{\eta} - 1\right) + C_{co} + C_{ma} \cdot f_{ma} + C_{pa} \cdot f_{pa}\right) + C_{de} \quad (2.1)$$

1. Lorsque le SSE est revendu pour une utilisation en deuxième vie, le prix de revente doit être déduit du prix initial d'acquisition.

Avec :

- C_{ac} coût d'acquisition (€)
- L durée de vie (cycles)
- C_{en} coût de l'énergie (€/Wh)
- $E_{déch}$ énergie utilisée (déchargée) par cycle (Wh/cycle)
- η efficacité du cycle ($\eta = E_{déch}/E_{charge}$)
- C_{co} coût de consommables (€/cycle)
- C_{ma} coût d'une maintenance (€)
- f_{ma} fréquence des maintenances (1/cycle)
- C_{pa} coût de réparation d'une panne (€)
- f_{pa} fréquence (probabilité d'existence) d'une panne (1/cycle)
- C_{de} coût de démantèlement (€)

L'analyse du cycle de vie (LCA, *Life Cycle Assessment*) propose de prendre en compte, en plus des coûts économiques, les différents impacts environnementaux conséquents à la fabrication, l'utilisation et le démantèlement d'un certain bien, dont les SSE. Ainsi ce type d'outil permet de mesurer les conséquences des SSE sur l'environnement, sur la santé des personnes et sur l'économie parce qu'il peut fournir, par exemple les niveaux d'émission de polluants, l'énergie consommée et l'épuisement des ressources.

Les analyses de coût total de possession (TCO) et du cycle de vie (LCA) sont des outils d'aide à la décision pour les différents acteurs de la société (publics et privés). Dans le premier cas (TCO), la seule variable de sortie est le coût pécuniaire, alors les décisions qui peuvent être prises à partir d'un tel outil ne peuvent être qu'économiques. Le résultat de la LCA est composé d'une combinaison de multiples variables (émissions de polluants, consommation de ressources), ce qui rend difficile son interprétation. Néanmoins, les décisions prises grâce à la LCA peuvent l'être en tenant compte des facteurs humains et environnementaux.

CHAPITRE 3

État de l'art des accumulateurs lithium-ion et de leurs mécanismes de vieillissement

Les batteries sont des systèmes de stockage d'énergie complexes, constituées d'une certaine quantité d'éléments, qui interagissent par le moyen de réactions physico-chimiques. La réponse électrique de ce système de stockage d'énergie est difficile à prédire parce qu'elle dépend à la fois d'une multitude de paramètres internes et des sollicitations externes.

Les paramètres internes d'une cellule de batterie dépendent de la composition et de la géométrie de chaque élément la constituant (électrodes, électrolyte, collecteurs, etc.) et des interactions entre les éléments (réactions chimiques, dissolutions, transferts thermiques, efforts mécaniques, ...). Les sollicitations externes, typiquement le courant et la température viennent altérer chaque paramètre interne.

Ce qui rend encore plus difficile la connaissance des batteries est la dégradation de leurs caractéristiques au cours du temps. Cette dégradation est connue sous le nom de vieillissement et constitue un des principaux inconvénients de ce type de système de stockage d'énergie. Le vieillissement des batteries repose sur des phénomènes physico-chimiques parasites, c'est-à-dire des transformations qui n'ont pas pour but la conversion d'énergie et qui sont inévitables. Le vieillissement des batteries peut être plus ou moins rapide en fonction du type d'utilisation et peut engendrer des problèmes de sécurité.

L'objectif de ce chapitre est d'expliquer comment le fonctionnement, les caractéristiques et le vieillissement des batteries lithium-ion sont conditionnés par la composition chimique de chacune de ses parties et par les conditions d'utilisation (niveaux de sollicitation, température).

3.1. Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement des cellules électrochimiques repose sur des réactions d'oxydoréduction entre deux éléments actifs nommés électrodes qui sont régies par les équations de réactions cathodique et anodique 3.1 et 3.2 [71].

$$aA + ne^- \underset{\text{charge}}{\overset{\text{décharge}}{\rightleftharpoons}} cC \tag{3.1}$$

$$bB \underset{\text{charge}}{\overset{\text{décharge}}{\rightleftharpoons}} dD + ne^- \tag{3.2}$$

Afin de pouvoir récupérer l'énergie électrique (mouvement électronique) de ces réactions une séparation des chemins possibles doit être faite :

- **circuit ionique :** les ions peuvent uniquement circuler par l'électrolyte ;
- **circuit électrique :** les électrons peuvent uniquement circuler par le circuit électrique.

Si le circuit électrique est ouvert, la réaction ne se produira pas et la batterie restera au même état de charge parce que les électrons ne peuvent pas voyager d'une électrode à une autre. En fermant le circuit, les réactions 3.1 et 3.2 deviennent possibles.

Le sens d'avancement naturel des réactions est de gauche à droite et la batterie se **décharge**. Dans ce mode de fonctionnement l'électrode négative s'oxyde et l'électrode positive se réduit. C'est pourquoi beaucoup d'auteurs désignent les électrodes négative et positive par anode et cathode respectivement en se plaçant implicitement dans le cas de la décharge.

Si le système est réversible, en apportant de l'énergie (électrique) nous pouvons inverser la tendance naturelle du système, c'est-à-dire que nous pouvons **charger** la batterie. Dans ce cas, la batterie est dite secondaire ou rechargeable par opposition à celle qui n'est pas réversible (primaire ou non-rechargeable). Pendant le processus de charge, l'électrode négative se comporte alors comme une cathode : l'espèce oxydée C se réduit en libérant des électrons via le circuit électrique pour générer l'espèce A. L'électrode positive se comporte comme une anode : l'espèce D accepte des électrons (s'oxyde) pour produire l'espèce B.

Historiquement, les matériaux choisis pour les électrodes négatives sont des métaux parce qu'ils sont des bons réducteurs, tandis que pour les électrodes positives le choix se porte généralement sur des oxydes métalliques [71].

Les batteries (secondaires) lithium-ion fonctionnent par transport des ions lithium (Li^+) dans un électrolyte liquide ou en forme de gel (cf. figure 3.1). L'électrode positive est un composé d'insertion de lithium, typiquement un oxyde de métal de transition [75]. L'électrode négative peut être constituée de lithium métal (pas d'insertion) ou d'un composé d'insertion (par exemple le graphite).

La réaction d'oxydoréduction des matériaux d'insertion de lithium est une réaction d'intercalation. Ce type de réaction requiert très peu d'énergie : des ions lithium sont insérés (ou extraits) d'une structure cristalline à une autre (électrodes positive et négative) en changeant à peine leur structure [76]. Cela peut expliquer la haute cyclabilité et les performances de cette technologie (symétrie d'impédance en charge et en décharge, absence d'effet mémoire).

Dans les années 90, Sony a commercialisé la première batterie lithium-ion qui était le couple électrode positive/ électrode négative $LiCoO_2$ / graphite avec un électrolyte $LiPF_6$ [77]. Les équations 3.1 et 3.2 adaptées à une cellule $LiCoO_2$ / graphite donnent les équations 3.3 et 3.4, qui peuvent être assemblées en une seule (éq. 3.5). Lorsque la batterie se décharge la réaction avance de gauche à droite, et inversement lorsqu'elle se charge.

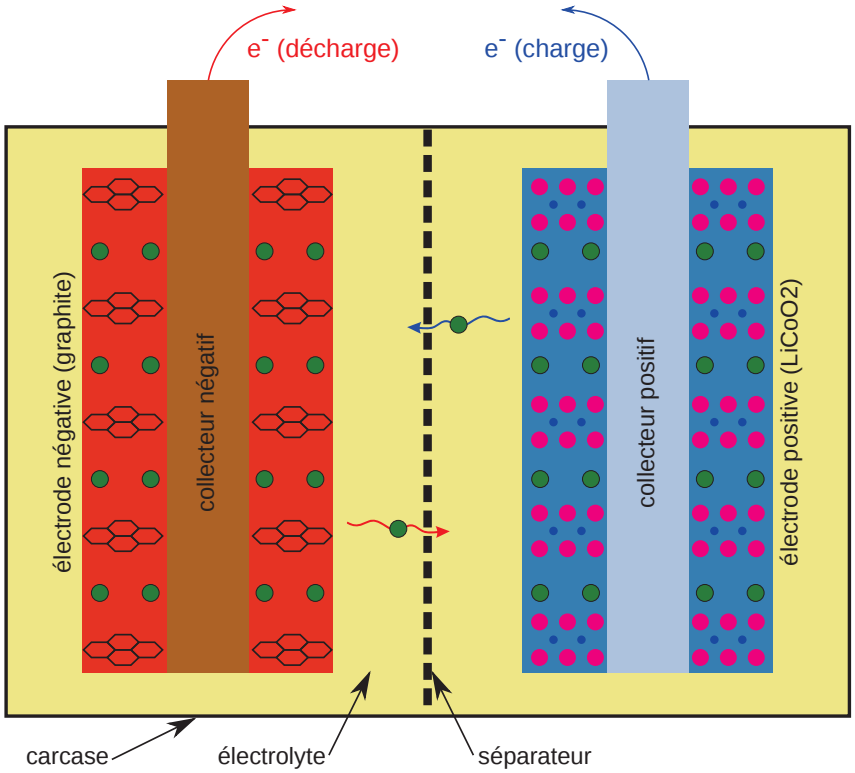


FIGURE 3.1. Schéma de principe de la batterie lithium-ion.

$$Li_{1-x}CoO_2 + xLi^+ + xe^- \underset{\text{charge}}{\overset{\text{décharge}}{\rightleftharpoons}} LiCoO_2 \tag{3.3}$$

$$Li_xC_6 \underset{\text{charge}}{\overset{\text{décharge}}{\rightleftharpoons}} C_6 + xLi^+ + xe^- \tag{3.4}$$

$$Li_{1-x}CoO_2 + Li_xC_6 \underset{\text{charge}}{\overset{\text{décharge}}{\rightleftharpoons}} LiCoO_2 + C_6 \tag{3.5}$$

Lorsque cette cellule est complètement déchargée, l'indice stœchiométrique x est égal à 0. L'électrode négative est alors composée exclusivement de graphite (C_6), et la composition de l'électrode positive est $LiCoO_2$.

Idéalement, lorsque la cellule est complètement chargée, l'indice stœchiométrique x est égal à 1. Tous les ions lithium ont traversé l'électrolyte pour aller s'insérer dans le graphite. L'électrode négative est composée de graphite complètement lithié (LiC_6), quant à la positive elle est complètement dé-lithiée CoO_2. Mais dans les faits, la charge de la cellule dans le cas du couple $LiCoO_2$/ graphite doit s'arrêter avant que x soit inférieur à 0,5 [78].

3.2. Caractéristiques électriques

3.2.1. Tension des électrodes

La tension qui apparaît aux bornes d'une batterie est la conséquence de la réactivité entre les électrodes. Lorsque deux électrodes sont immergées dans un électrolyte, une différence de potentiel apparaît. L'électrode à plus bas potentiel est l'électrode négative tandis que celle à plus haut potentiel est l'électrode positive.

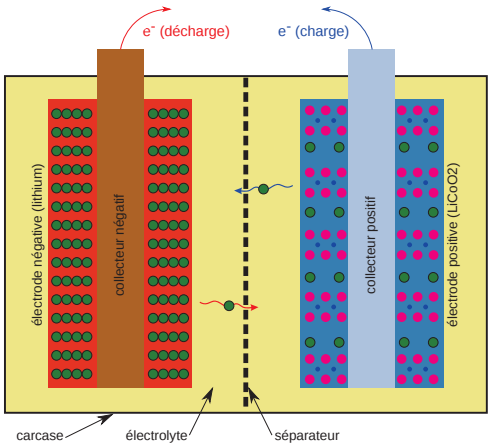
Nous allons analyser le fonctionnement de la cellule prise en exemple dans le paragraphe antérieur : la cellule LCO/C ($LiCoO_2$/ graphite). Pour cela nous allons étudier d'abord chacune des électrodes séparément. En effet, chaque électrode peut être testée face à une électrode de lithium métal qui sert de référence.

D'abord, imaginons que nous immergeons une électrode LCO et une électrode de lithium métal. Le système est un système LCO/Li (figure 3.2(a)) et les réactions cathodique, anodique et globale sont définies respectivement par les équations 3.6, 3.7 et 3.8. L'équation 3.6 du système LCO/Li est équivalente à l'équation 3.3 du système LCO/C :

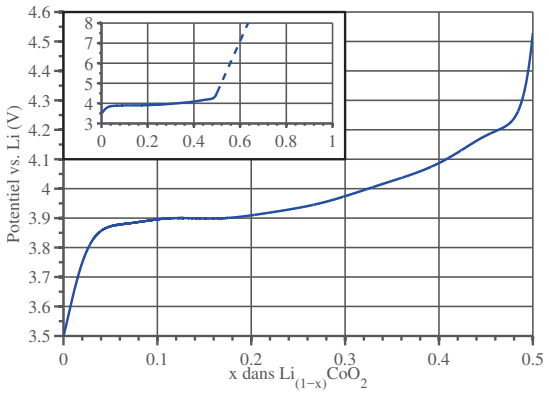
$$Li_{1-x}CoO_2 + xLi^+ + xe^- \underset{\text{charge}}{\overset{\text{décharge}}{\rightleftharpoons}} LiCoO_2 \tag{3.6}$$

$$xLi \underset{\text{charge}}{\overset{\text{décharge}}{\rightleftharpoons}} xLi^+ + xe^- \tag{3.7}$$

$$Li_{1-x}CoO_2 + xLi \underset{\text{charge}}{\overset{\text{décharge}}{\rightleftharpoons}} LiCoO_2 \tag{3.8}$$



(a) Montage de la cellule LCO/Li.



(b) Potentiel du LCO versus Li,approximation numérique à partir de mesures [79].

Figure 3.2. Fonctionnement de la cellule LCO/Li.

Au début de l'expérience, lorsque l'électrode LCO est complètement lithiée ($x = 0$), la tension entre les bornes de cette cellule est 3,5 V (figure 3.2(b)). À l'aide d'un banc d'essais, on charge la cellule et on mesure sa tension. La charge de la cellule consiste à délithier l'électrode positive en utilisant l'énergie du banc d'essais : le contenu en énergie de la cellule augmente. Au fur et à mesure du passage de courant, la stœchiométrie de

l'électrode LCO change (les réactions 3.6, 3.7 et 3.8 avancent de droite à gauche) et en conséquence la tension de l'électrode augmente. La réaction ne peut pas continuer au delà de $x = 0{,}5$ d'une manière réversible [78], avec une tension trop élevée pour la plupart des électrolytes.

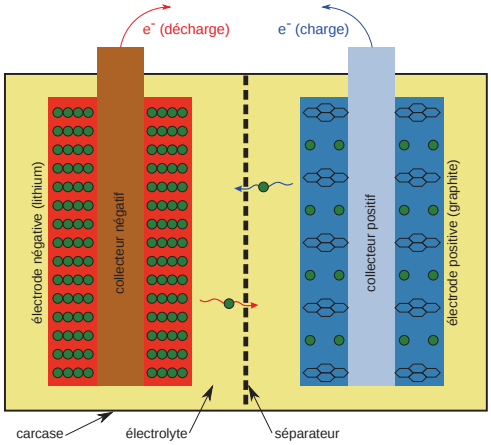
Une fois chargée, la cellule peut être déchargée par exemple sur une résistance. Dans ce processus, l'énergie est délivrée par la cellule au circuit : le contenu en énergie de la cellule diminue. Les réactions avancent cette fois de gauche à droite, le lithium passe de l'électrode négative à l'électrode positive par le circuit ionique (électrolyte) et les électrons par le circuit électrique.

Une deuxième expérience consiste à construire une cellule avec une électrode graphite et une électrode lithium. Ce système constitue un couple C/Li (figure 3.3(a)) et les réactions cathodique, anodique et globale sont définies respectivement par les équations 3.9, 3.10 et 3.11 :

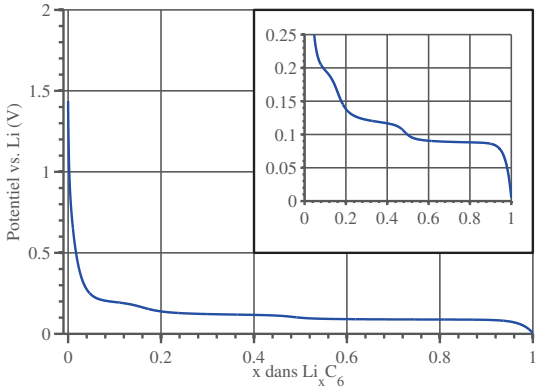
$$Li_{1-x}C_6 + xLi^+ + xe^- \underset{\text{charge}}{\overset{\text{décharge}}{\rightleftharpoons}} LiC_6 \tag{3.9}$$

$$xLi \underset{\text{charge}}{\overset{\text{décharge}}{\rightleftharpoons}} xLi^+ + xe^- \tag{3.10}$$

$$Li_{1-x}C_6 + xLi \underset{\text{charge}}{\overset{\text{décharge}}{\rightleftharpoons}} LiC_6 \tag{3.11}$$



(a) Montage de la cellule C/Li.



(b) Potentiel du graphite versus Li, approximation numérique [80] à partir des mesures de [81].

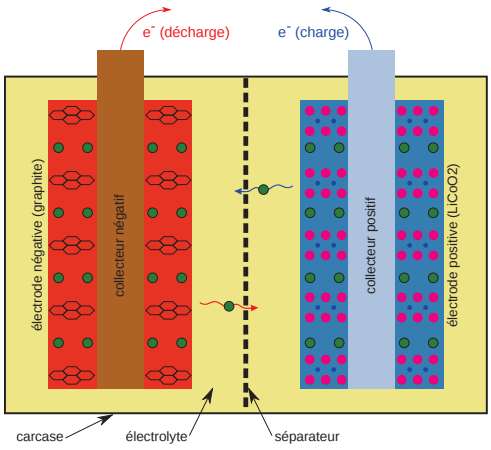
Figure 3.3. Fonctionnement de la cellule C/Li.

Au début de l'expérience la tension entre le graphite et le lithium est environ 1,5 V (figure 3.3(b)), le graphite est complètement délithié ($x = 0$). En déchargeant la cellule, on autorise les ions lithium à s'insérer dans le graphite et la tension diminue. Lorsque le graphite est complètement lithié son potentiel par rapport au lithium est presque 0 V : la cellule est déchargée.

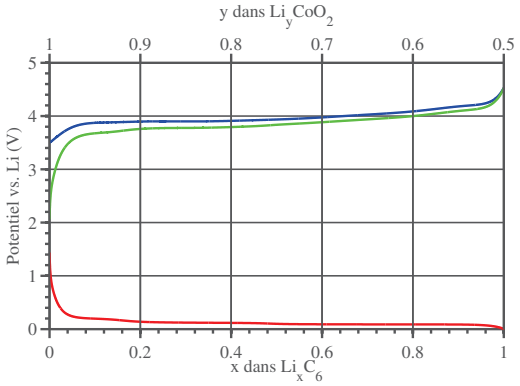
Enfin, une troisième expérience correspond à tester une cellule LCO/C comme sur la figure 3.4(a). La tension de la cellule est égale à la différence des potentiels par rapport au lithium qu'on a pu mesurer avec les deux cellules précédentes (figures 3.2(b) et 3.3(b)). À cause de la limitation pratique de l'électrode LCO à une délithiation maximale de 50 %, ces électrodes sont utilisées à la moitié de leur capacité théorique. Donc, dans l'exemple

illustré par la figure 3.4(a), nous avons utilisé une proportion 2 : 1 entre $LiCoO_2$ et graphite.

Le potentiel des électrodes dépend de l'état d'avancement de la réaction d'insertion du lithium et de la température. Les potentiels des électrodes positive (U_{PE}) et négative (U_{NE}) sont appelés potentiel d'équilibre à l'état (x) et température (T) donnés ($U_{PE}(x,T)$, $U_{NE}(x,T)$).



(a) Montage de la cellule LCO/C



(b) Tension de la cellule LCO/C et potentiel des électrodes. Vert : tension de la cellule, bleu : potentiel de l'électrode positive et rouge : potentiel de l'électrode négative.

Figure 3.4. Fonctionnement de la cellule LCO/C. La proportion entre matière active positive et négative et 2 :1, à cause de la limitation de la délithation de l'électrode LCO.

3.2.2. Capacité des électrodes

La capacité est la quantité de charge électrique qui peut circuler dans un circuit électrique à partir de cette batterie initialement chargée jusqu'à la décharger complètement. Lorsque la capacité est rapportée à la masse elle s'appelle **capacité spécifique, q** (Ah/g) et **volumique, q_V** (Ah/cm^3) lorsqu'elle est rapportée au volume.

Nous pouvons étudier la capacité d'une cellule en fonction de la quantité de matière participant aux réactions électrochimiques, dans ce cas on parle de **capacité théorique**. Dans une cellule, chaque électrode se comporte comme un réservoir d'ions lithium. Dans un cas idéal, tous les ions lithium peuvent aller d'une électrode à une autre : lorsque la cellule est complètement chargée tous les ions lithium sont dans l'électrode négative. Inversement, lorsque la cellule est complètement déchargée tous les ions lithium sont dans l'électrode positive.

Par exemple, dans une cellule $LiMO_2$/graphite, M étant typiquement un métal de transition ; la composition des électrodes lorsque la cellule est complètement chargée est LiC_6 pour la négative et $\square MO_2$ pour la positive[1] ; c'est-à-dire, l'électrode négative est complètement lithiée tandis que l'électrode positive est complètement délithiée. Au contraire, lorsque la cellule est complètement déchargée la composition est $\square C_6$ et $LiMO_2$: l'électrode négative est complètement délithiée et l'électrode positive est complètement lithiée.

1. Le symbole $\square$ représente les sites disponibles pour l'insertion de lithium.

L'agent de transport de charge dans une cellule lithium-ion est l'ion Li^+. Ce lithium, pouvant voyager d'une électrode à une autre à travers de l'électrolyte, s'appelle **lithium cyclable**. La quantité totale de lithium cyclable s'appelle **stock de lithium cyclable**. La **matière active** d'une cellule est l'endroit où les ions lithium sont stockés, c'est-à-dire, chaque électrode.

On peut calculer la capacité par trois moyens : le premier consiste à évaluer le stock de lithium cyclable (Q_{Li}), le deuxième consiste à évaluer la quantité de matière active négative (Q_{NE}) et le troisième consiste à évaluer la quantité de matière active positive (Q_{PE}). Dans une cellule idéale, ces trois quantités sont équivalentes :

$$Q_{cell} = Q_{NE} = Q_{PE} = Q_{Li} \tag{3.12}$$

Considérons maintenant une électrode avec une quantité de matière active d'une mole. Comme le lithium est monovalent ($z_{Li} = 1$), le nombre d'électrons inter-changés sera le même que d'ions Li^+. Dans un système comportant du magnésium, par exemple, à chaque ion Mg^{++} correspondraient deux électrons. Dans notre cas, une mole de matière active correspond à une mole d'électrons, c'est-à-dire 26,8 Ah (constante de Faraday). La capacité spécifique q_{el} de cette électrode est le rapport entre sa capacité (26,8 Ah) et sa masse (1 mol) :

$$q_{el} = \frac{Fz}{M} \tag{3.13}$$

Avec :

- ➞ z la valence de l'ion transporté ($z_{Li} = 1$)
- ➞ M la masse moléculaire de la matière active de l'électrode (g/mol)
- ➞ F la constante de Faraday (26,8 Ah/mol)

Ainsi le graphite et le $LiCoO_2$ ont des capacités spécifiques théoriques de 372 et 274 mAh/g respectivement. La table 3.1 montre les capacités spécifiques théoriques des électrodes usuelles. Cette table met en évidence que la **capacité théorique** peut être très différente de la **capacité réelle**.

Table 3.1. Capacités théoriques (à partir de l'équation 3.13) et capacités réelles (à partir de [71]) des électrodes usuelles. Par convention les électrodes positives incluent le poids du lithium cyclable.

Nom	Formule	Poids moléculaire (g/mol)	Capacité théorique (mAh/g)	Capacité réelle (mAh/g)	
LCO	$LiCoO_2$	97,9	274	155	
NMC	$LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O_2$	96,5	278	140-180	
NCA	$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$	96,1	279	200	positives
LFP	$LiFePO_4$	157,8	170	160	
LMO (spinel)	$LiMn_2O_4$	180,8	148	100-120	
Graphite	C_6	72,0	372	300-350	
LTO	$Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$	153,1	175	150-160	négatives
Lithium métal	Li	6,9	3 861	965	

Il existe plusieurs raisons pour lesquelles la capacité mesurée est inférieure à la capacité théorique : la première est que l'électrode peut se dégrader très rapidement au delà d'une certaine limite. À titre d'exemple, l'électrode LCO (Li_xCoO_2) aurait une

capacité spécifique de 274 mAh/g si elle était utilisée complètement ($0 < x < 1$). En pratique, on doit limiter la tension à environ 4,5 V (selon l'électrolyte), ce qui réduit son champ d'utilisation entre $x = 1$ et 0,5 environ [78, 82, 83].

Une autre cause de réduction de capacité est l'écart entre le nombre de sites théoriques et le nombre de sites accessibles : comme l'électrode est composée de particules plus ou moins fines, il existe des phénomènes de bord à la surface de chaque particule. Ce phénomène est particulièrement important dans certaines électrodes de la famille du graphite, comme nous le verrons plus loin.

Une fois que nous connaissons les capacités spécifiques (théoriques ou réelles) de nos électrodes nous pouvons calculer la capacité spécifique d'une cellule (équation 3.14), en considérant m_{cell}, m_{NE} et m_{PE} la masse de la cellule et de ses électrodes. Dans cette équation, la masse des autres composants (électrolyte, collecteurs de courant, etc.) est négligée. En inversant l'équation 3.14 et après quelques manipulations, nous arrivons à l'équation 3.16, qui donne la capacité spécifique d'une cellule en fonction des capacités spécifiques de ses électrodes. Même si dans cette équation seule la masse de matière active est prise en compte, cette équation est un outil permettant de comparer les différentes chimies d'électrode.

$$q_{cell} = \frac{Q_{cell}}{m_{cell}} = \frac{Q_{cell}}{m_{NE} + m_{PE}} \tag{3.14}$$

$$\frac{1}{q_{cell}} = \frac{m_{NE} + m_{PE}}{Q_{cell}} = \frac{m_{NE}}{Q_{NE}} + \frac{m_{PE}}{Q_{PE}} = \frac{1}{q_{NE}} + \frac{1}{q_{PE}} \tag{3.15}$$

$$q_{cell} = \frac{q_{NE} q_{PE}}{q_{NE} + q_{PE}} \tag{3.16}$$

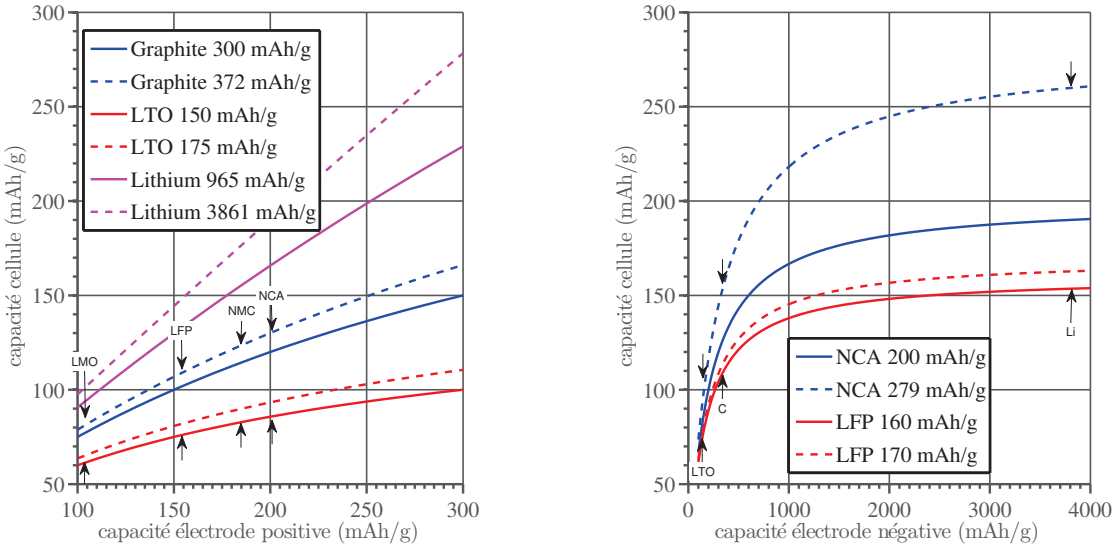
Voici un exemple d'application de l'équation 3.16 : une cellule LFP/graphite, avec une électrode LFP à 160 mAh/g et une électrode graphite à 300 mAh/g, a une capacité spécifique de 104 mAh/g. Si nous voulons augmenter la capacité de la cellule nous pouvons changer l'électrode positive ou l'électrode négative.

En choisissant de changer l'électrode LFP par une électrode NCA (200 mAh/g), nous obtenons une cellule à 120 mAh/g, soit une augmentation de 15 % (16 mAh/g). Si au contraire nous conservons l'électrode LFP et nous changeons l'électrode graphite par une autre de plus grande capacité, par exemple de 350 mAh/g, nous obtenons une cellule à 110 mAh/g, soit une augmentation de 5 %.

Dans cet exemple, il semble préférable de faire un effort sur la capacité de la positive puisqu'une augmentation de 40 mAh/g dans la positive mène à une augmentation de 15 % tandis qu'une augmentation de 50 mAh/g dans la négative n'apporte que 5 % supplémentaire.

D'une manière générale, chaque mAh gagné dans l'électrode avec le moins de capacité mène à une augmentation plus importante de la capacité de la cellule.

La figure 3.5 montre les potentiels d'augmentation de la capacité spécifique en fonction des augmentations de quelques électrodes. Sur la figure 3.5(a), nous pouvons voir que la variation de la capacité en fonction de l'électrode positive est d'autant plus important que la capacité de l'électrode négative est élevée. Par exemple, pour une électrode négative LTO (160 mAh/g), la différence entre une positive LMO et une positive NCA est de 30 % sur la capacité de la cellule alors que, pour une électrode graphite (350 mAh/g), cette différence s'élève à 42 %.



(a) Variation en fonction de la capacité spécifique de la positive pour plusieurs électrodes négatives. Traits continus : capacités réelles, traits tiretés : capacités théoriques (maximum atteignable)

(b) Variation en fonction de la capacité spécifique de la négative pour plusieurs électrodes positives. Traits continus : capacités réelles, traits tiretés : capacités théoriques (maximum atteignable)

Figure 3.5. Capacité spécifique de la cellule en fonction de la capacité spécifique des électrodes.

Sur la figure 3.5(b), on voit que la valeur de la capacité de la cellule est asymptotique avec l'électrode limitante (électrode de plus faible capacité). Ici l'électrode limitante est la positive à cause de sa faible capacité. Par exemple, l'électrode LFP (160 mAh/g) ne pourra en aucun cas produire une cellule de plus de 160 mAh/g. En effet, même avec une électrode lithium métal utilisée au maximum de sa capacité (3861 mAh/g), la capacité de la cellule résultante est de seulement 154 mAh/g. En réalité l'électrode lithium métal rechargeable a une capacité bien inférieure, d'après [84] quatre fois moins importante (965 mAh/g), ce qui conduit à une capacité de cellule, si elle est combinée au LFP de 137 mAh/g.

Enfin, lorsque nous voulons faire une étude comparative en fonction des électrodes, nous ne pouvons pas nous limiter aux capacités. Ce qui est déterminant dans le choix d'un certaine technologie est aussi la quantité d'énergie embarquée et son coût. L'**énergie spécifique** d'une cellule est le rapport entre la quantité d'énergie et la masse de cette cellule.

Dans une première approximation, l'énergie d'une cellule pourrait se calculer à partir de sa capacité (Q_{cell}) et sa tension (U_{cell}) :

$$e_{cell} = \frac{E_{cell}}{m_{cell}} = \frac{U_{cell} Q_{cell}}{m_{cell}} = U_{cell} q_{cell} \tag{3.17}$$

En utilisant l'équation 3.16 et comme la tension de la cellule est égale à la différence entre les potentiels des électrodes (équation 3.18), l'énergie spécifique de la cellule peut être calculée à partir des caractéristiques (q et U) de chaque électrode (équation 3.19). Comme précédemment, dans cette approximation seulement la masse de matière active et prise en compte.

$$U_{cell} = U_{PE} - U_{NE} \tag{3.18}$$

$$e_{cell} = (U_{PE} - U_{NE}) \frac{q_{NE} q_{PE}}{q_{NE} + q_{PE}} \tag{3.19}$$

La table 3.2 montre les potentiels médians ($SoC = 50$ %) et les coûts[2] (en \$/kg et en \$/Ah) des électrodes utilisées dans les cellules lithium-ion. En utilisant ces valeurs et l'équation 3.19, nous pouvons calculer les énergies spécifiques et les coûts de différentes combinaisons d'électrodes positives et négatives.

Par exemple, la table 3.3 résume les caractéristiques des cellules selon le couple d'électrodes choisi. Le principal résultat est que les cellules titanate sont beaucoup moins denses en énergie que les cellules graphite (avec seulement 42 à 49 % d'énergie par kg par rapport au graphite) et plus coûteuses (71 à 94 % de plus). Parmi les électrodes positives, le LMO donne les cellules les moins coûteuses suivies des cellules LFP. En termes de densité d'énergie le NCA donne à la fois les densités d'énergie les plus élevées et un coût raisonnable, inférieur à celui du NMC et surtout à celui du LCO.

Table 3.2. Potentiel [71] et coût [85] des électrodes utilisées dans les batteries lithium-ion (le coût par Ah a été calculé en prenant les valeurs de capacité de la table 3.1).

Nom	Potentiel (V vs. Li)	Coût ($/kg)	Coût ($/Ah)
LCO	3,9	35 – 60	0,226 – 0,387
NMC	3,8	30 – 39	0,167 – 0,279
NCA	3,73	33 – 37	0,165 – 0,185
LFP	3,45	20	0,125
LMO (spinel)	4,05	10	0,083 – 0,100
Graphite	0,1	19	0,054 – 0,063
LTO	1,55	12	0,075 – 0,080

3.2.3. Capacité de la cellule et état de charge

Dans le paragraphe précédent, nous avons vu comment calculer la capacité d'une cellule en fonction de la capacité de ses électrodes (équation 3.16). Cette méthode a deux limitations : d'une part, elle ne tient pas compte de la masse de tous les composants passifs, qui doit être prise en charge ultérieurement. D'autre part, ce calcul n'est valide que si toute la matière active peut être utilisée comme l'indique l'équation 3.12. Dans une vraie cellule, cela ne se produit que très rarement.

Dans la plupart des cas, la capacité des électrodes n'est pas identique. Par ailleurs, le stock de lithium cyclable initialement prévu dans la cellule peut se voir réduit pour diverses raisons. Dans ces deux cas, les électrodes sont déséquilibrées, ce qui induit une réduction de la capacité de la cellule.

2. Malgré que la source date de 2014 et que les prix sont sujets à d'énormes variations, la méthode de comparaison entre chimies d'électrodes présentée reste intéressante et le classement des différentes technologies entre elles est certainement encore valable.

Table 3.3. Capacité spécifique (q_{cell}), tension (U_{cell}), densité énergétique (e_{cell}) et coût (c_{cell}) des cellules selon le choix d'électrode.

(a) Électrode négative graphite

Électrode positive	q_{cell} (Ah/kg)	U_{cell} (V)	e_{cell} (Wh/kg)	c_{cell} ($/Wh)
LCO	102 – 107	3,8	388 – 408	0,074 – 0,119
NMC	95 – 119	3,7	353 – 440	0,060 – 0,092
NCA	120 – 127	3,63	436 – 462	0,060 – 0,068
LFP	104 – 110	3,35	350 – 368	0,054 – 0,056
LMO	89 – 75	3,95	296 – 353	0,035 – 0,041

(b) Électrode négative titanate

Électrode positive	q_{cell} (Ah/kg)	U_{cell} (V)	e_{cell} (Wh/kg)	c_{cell} ($/Wh)
LCO	76 – 79	2,35	179 – 185	0,128 – 0,199
NMC	72 – 85	2,25	163 – 191	0,107 – 0,159
NCA	86 – 89	2,18	187 – 194	0,110 – 0,122
LFP	77 – 80	1,9	147 – 152	0,105 – 0,108
LMO	60 – 69	2,5	150 – 171	0,063 – 0,072

(c) Valeurs relatives de l'électrode titanate par rapport à l'électrode graphite.

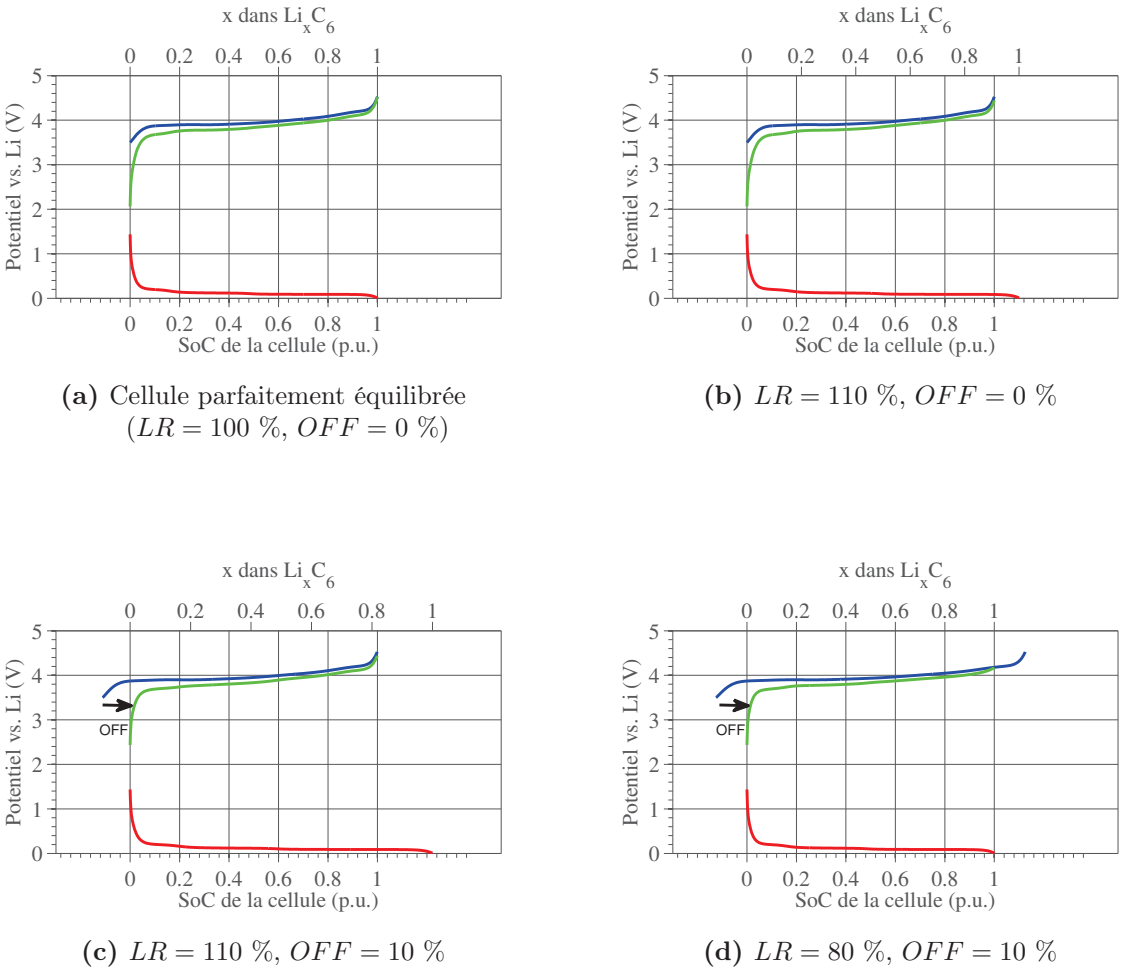
Électrode positive	q_{cell} (Ah/kg)	U_{cell} (V)	e_{cell} (Wh/kg)	c_{cell} ($/Wh)
LCO	0,74	0,62	0,46	1,71
NMC	0,74	0,61	0,45	1,76
NCA	0,71	0,60	0,43	1,80
LFP	0,74	0,57	0,42	1,94
LMO	0,78	0,63	0,49	1,78

Nous utiliserons deux définitions utiles pour la compréhension de l'effet de déséquilibre des électrodes sur la capacité de la cellule [86] :

- Le rapport de charge des électrodes, LR (*Loading Ratio*), qui est le rapport entre la capacité de l'électrode négative et celle de l'électrode positive, $LR(\%) = 100 \cdot Q_{NE}/Q_{PE}$.
- Le décalage des électrodes, OFF (*Offset*), qui est le décalage existant entre les états complètement déchargés des électrodes (électrode positive complètement lithiée et électrode négative délithiée).

La figure 3.6 montre les tensions des électrodes et des cellules avec différentes valeurs de LR et OFF. Dans la cellule idéale (figure 3.6(a)) la capacité de chaque électrode est identique ($LR = 100$ %) et les deux électrodes peuvent être utilisées complètement parce que leurs états de charge sont parfaitement alignés ($OFF = 0$ %).

Pour la cellule représentée par la figure 3.6(b), la capacité de l'électrode positive est 10 % inférieure à celle de l'électrode négative ($LR = 110$ %). En d'autres termes, l'électrode négative est surdimensionnée de 10 % par rapport à l'électrode positive. La charge de la cellule doit s'arrêter lorsqu'une des électrodes est complètement chargée : la capacité de la cellule est ici limitée par la capacité de l'électrode positive. L'électrode négative est utilisée seulement jusqu'à 91 % de sa capacité. Sur la figure 3.6(b) cela est visible parce que la courbe rouge représentant l'évolution du potentiel du graphite



(a) Cellule parfaitement équilibrée ($LR = 100$ %, $OFF = 0$ %)

(b) $LR = 110$ %, $OFF = 0$ %

(c) $LR = 110$ %, $OFF = 10$ %

(d) $LR = 80$ %, $OFF = 10$ %

Figure 3.6. Potentiel d'électrodes et tension de cellule pour diverses combinaisons de LR et OFF (rouge : électrode négative, bleu : électrode positive, vert : cellule).

continue au delà du SoC 100 %, contrairement aux deux autres courbes, correspondant au potentiel de la positive (courbe bleue) et à la tension de la cellule (courbe verte).

Sur la figure 3.6(c), nous avons en plus d'un $LR = 110$ % un décalage de l'électrode négative à droite de la positive ($OFF = 10$ %). Dans ce cas, la limite haute d'utilisation est fixée par l'électrode positive et la limite basse par l'électrode négative.

Enfin, la cellule correspondant à la figure 3.6(d) a $LR = 80$ % et $OFF = 10$ %. Dans ce cas l'électrode limitante est l'électrode négative en charge comme en décharge.

D'une manière générale, la capacité d'une cellule déséquilibrée peut être calculée à partir de trois valeurs, les capacités des électrodes (Q_{PE} et Q_{NE}) et le décalage entre électrodes (OFF), comme exprimé dans l'équation 3.20 :

$$Q_{cell} = min(Q_{PE}, Q_{NE} + OFF) - max(0, OFF) \tag{3.20}$$

L'**état de charge** de la cellule, *SoC* (*State of Charge*), est une grandeur qui indique la quantité de charge qui peut être utilisée à un moment donné par rapport à la capacité de la cellule. Lorsque la cellule est complètement chargée son *SoC* est égal à 100 % et lorsque la cellule est complètement déchargée son *SoC* est 0 %.

L'état de charge d'une électrode négative, par exemple le graphite (Li_xC_6), est le rapport entre son état de lithiation (état d'avancement de la réaction) et sa valeur maximale. Pour une électrode positive du type $Li_{1-x}MO_2$, l'état de charge SoC_{PE} correspond à $x_{PE}/x_{PE,max}$, où $x_{PE,max}$ est la délithiation maximale acceptée par l'électrode. À noter que dans le cas du LCO, $x_{PE,max} = 0{,}5$. Nous différencions ici les indices stœchiométriques x_{NE} et x_{PE} respectivement pour l'électrode négative et positive, qui peuvent être différents lorsque les électrodes sont déséquilibrées. Il existe donc les relations suivantes entre l'état d'avancement des réactions dans les électrodes et leurs état de charge :

$$SoC_{NE}(p.u.) = \frac{x_{NE}}{x_{NE,max}} \tag{3.21}$$

$$SoC_{PE}(p.u.) = \frac{x_{PE}}{x_{PE,max}} \tag{3.22}$$

Les états de charge des électrodes peuvent être exprimés en fonction de l'état de charge de la cellule :

$$SoC_{NE}(p.u.) = \frac{SoC(p.u.) \cdot Q_{cell}}{Q_{NE}} \tag{3.23}$$

$$SoC_{PE}(p.u.) = \frac{OFF + SoC(p.u.) \cdot Q_{cell}}{Q_{PE}} \tag{3.24}$$

3.2.4. Tension et impédance de la cellule

Lorsque la cellule est au repos, sa tension est nommée **tension à vide** (*OCV*, *Open Circuit Voltage*). Cette grandeur est la différence entre les potentiels d'équilibre des électrodes (équation 3.25). Comme indiqué précédemment, le potentiel d'équilibre d'une électrode dépend de la température et de la stœchiométrie de lithium (x), c'est-à-dire de son état de charge (SoC_{PE}, SoC_{NE}) :

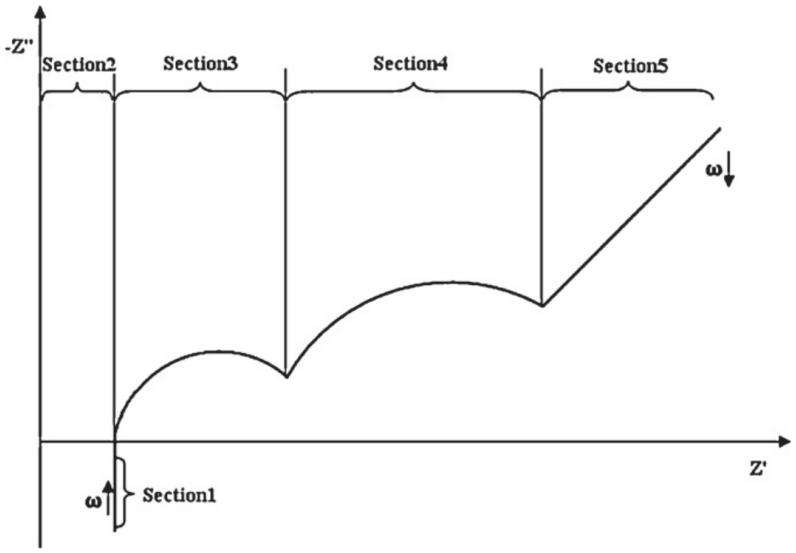
$$OCV(SoC, T) = U_{PE}(SoC_{PE}, T) - U_{NE}(SoC_{NE}, T) \tag{3.25}$$

Lorsqu'un courant traverse la cellule, la tension U_{cell} de la cellule change. La tension de la cellule a deux composantes : la tension à vide (OCV) et la chute de tension d'impédance (U_z) (équation 3.26). Par convention, la tension d'impédance est positive en charge et négative en décharge.

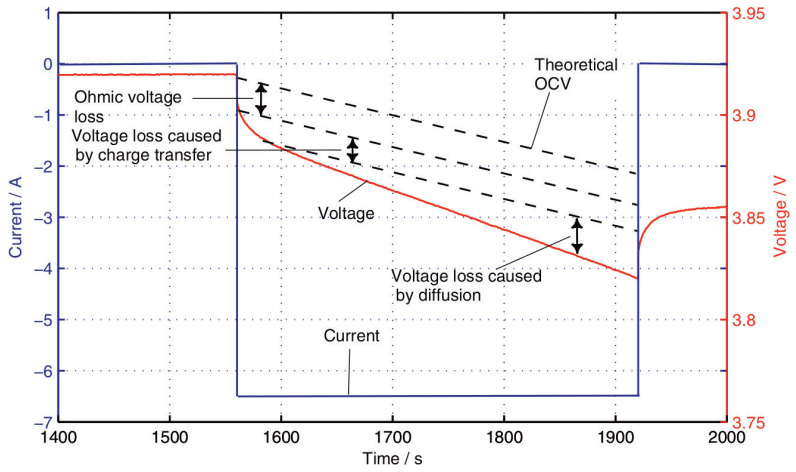
$$U_{cell} = OCV + U_z \tag{3.26}$$

La représentation de Nyquist est très utile pour identifier les différentes composantes de l'impédance d'une cellule (figure 3.7(a)). On distingue principalement trois parties : la première partie (section 2) correspond aux chutes ohmiques, dans la région des hautes fréquences. La deuxième partie (sections 3 et 4) correspond à un comportement capacitif, avec un ou deux demi-cercles ce qui correspond à un schéma électrique équivalent avec une succession de circuits RC (résistance en parallèle avec condensateur). La troisième partie (section 5) dans les basses fréquences est assimilée souvent à une impédance de type CPE

(*Constant Phase Element*) [87, 88]. Chacune de ces composantes est liée à chaque partie de la cellule, c'est-à-dire l'électrolyte, les électrodes, les additifs pour la conductivité, les collecteurs de courant, etc.



(a) Diagramme de Nyquist : représentation sur le plan complexe de l'impédance (Z' est la partie réelle, Z'' est la partie imaginaire).



(b) Décomposition de la réponse temporelle de la tension d'une cellule.

Figure 3.7. Impédance d'une cellule [87].

La figure 3.7(b) montre la réponse typique d'une cellule à un créneau de décharge à courant constant. La tension chute instantanément au début de l'impulsion à cause des chutes ohmiques. Tout au long de l'impulsion le *SoC* change et en conséquence la tension à vide aussi. Deux autres composantes apparaissent : la chute de tension due aux transferts de charge et la chute de tension due à la diffusion. Celle due au transfert de charge modélisable par un circuit RC augmente en début d'impulsion pour converger vers une valeur constante après quelques secondes. Enfin, la chute de tension due à la diffusion suit une réponse caractéristique d'un CPE.

La **résistance série** (chute ohmique) dépend du circuit électronique et du circuit ionique. Les électrons trouvent une opposition à leur mouvement depuis qu'ils sortent d'une particule de matière active, en passant par le chemin fait par les additifs jusqu'au collecteur de courant. Ils trouveront les mêmes obstacles mais dans l'ordre inverse (collecteur de courant, additifs, matière active) lorsqu'ils pénètrent dans l'autre électrode. D'une manière simultanée, les ions lithium sortent des particules de matière active d'une électrode pour aller aux particules de matière active de l'autre électrode en passant par l'électrolyte. L'impédance de l'électrolyte est aussi de type ohmique. La résistance série dépend fortement de la température, car cette dernière fait varier notamment les propriétés de l'électrolyte (viscosité, conductivité). Par contre, la variation de la résistance série avec l'état de charge est souvent imperceptible [89].

L'impédance de **transfert de charge** est la conséquence du phénomène de **double couche électrique** : lorsqu'un métal chargé électriquement est immergé dans une solution, les charges électriques à sa surface attirent les ions de charge opposée et orientent les dipôles du solvant. Une première couche (couche interne) se forme aux abords de la surface du métal avec une majorité de dipôles du solvant orientés selon les charges électroniques du métal. Une deuxième couche (couche externe) se forme ensuite avec les ions solvatés (entourés de dipôles du solvant) de charge opposée à celle du métal (figure 3.8(a)). Certains ions de même charge que l'électrode sont adsorbés à sa surface. En analysant l'énergie libre de Gibbs, il peut être démontré que le bilan d'énergie favorise cette adsorption malgré la répulsion électrostatique [71, 90].

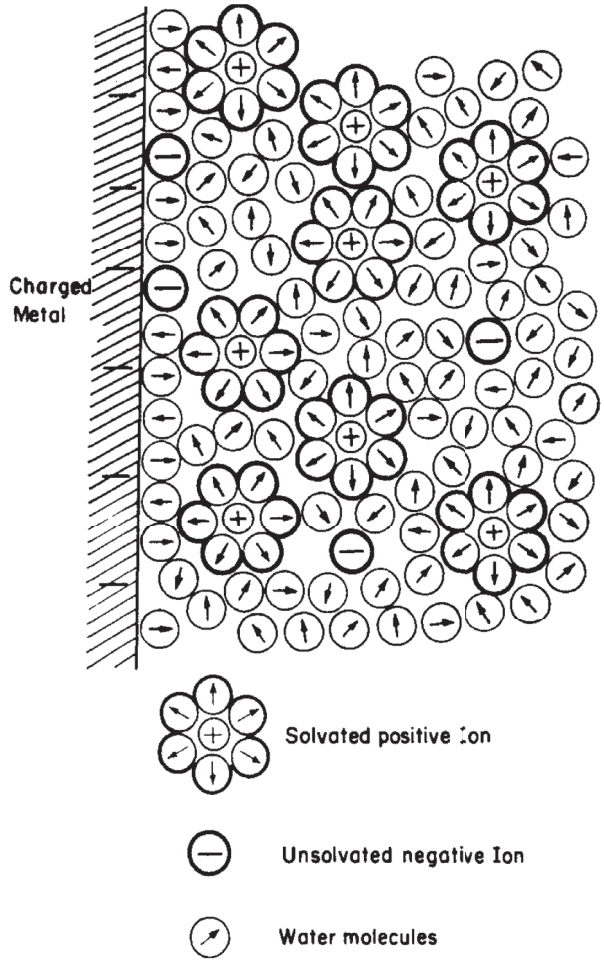
Les charges ioniques au sein de l'électrolyte sont distribuées de façon à neutraliser la charge électrique de l'électrode. Le potentiel diminue d'une façon linéaire et rapide dans la couche interne, puis plus lentement dans la couche externe (figure 3.8(b)). Le comportement électrique de la double couche peut être modélisé en première approximation par un condensateur en parallèle avec une résistance.

L'impédance de transfert de charge dépend fortement de la température et du niveau de SoC ; elle dépend aussi du niveau de courant, avec une forme très particulière (en forme de cloche), qui peut être approximée par le modèle Butler-Volmer, des modèles cinétiques ou des modèles empiriques [89, 91, 92].

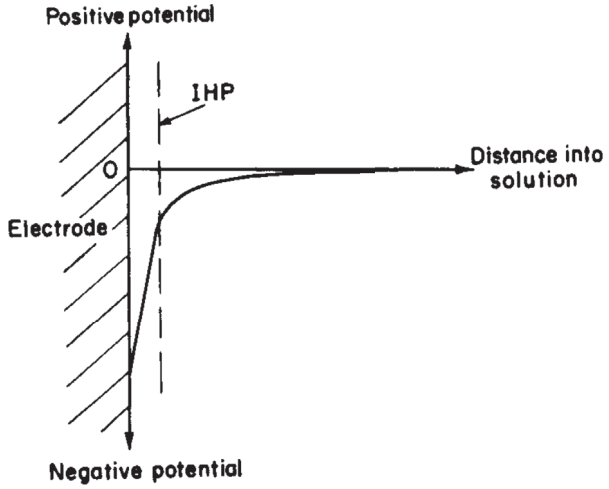
Enfin, l'impédance des cellules à basse fréquence est nommée impédance de transport (ou transfert) de masse. Le **transfert de masse** se fait au sein de l'électrolyte et à l'intérieur des particules de matière active (électrodes). Le transfert de masse peut se faire par convection, par diffusion et par migration.

À l'intérieur des batteries lithium-ion, les ions peuvent se déplacer par diffusion ou par migration. Le déplacement par **diffusion** provient de la différence de concentration des ions. De plus, lorsqu'un potentiel existe dans une solution, comme c'est le cas des cellules électrochimiques, les cations (ions positifs) seront attirés vers l'électrode négative et les anions (ions négatifs) vers l'électrode positive : c'est la **migration**. D'après [93], au sein de l'électrolyte, dans la plupart des batteries lithium-ion la diffusion peut être négligée par rapport à la migration.

Une fois à l'intérieur des particules de matière active les ions se déplacent dans une solution solide. Comme la matière active (graphite ou oxyde métallique) est bonne conductrice des électrons, le déplacement par migration peut être négligé. Le déplacement d'ions lithium à l'intérieur des électrodes est alors principalement dû à la diffusion [94].



(a) Répresentation schématique de la répartition de charges provoquant le phénomène de double couche.



(b) Évolution du potentiel en fonction de la distance à la surface.

Figure 3.8. Phénomène de double couche [90].

3.3. Principales chimies de batterie

3.3.1. L'électrolyte

L'électrolyte des batteries lithium-ion est généralement composé d'un sel de lithium (comme par exemple $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiB(C_2O_4)_2$, $LiAsF_6$, etc.) en dissolution organique (avec par exemple du carbonate d'éthylène (EC), du carbonate de propylène (PC), du carbonate de diméthyle (DMC), du carbonate de diéthyle (DEC), etc.). Le choix de l'électrolyte et de ses solvants se fait en fonction des caractéristiques électriques (conductivité) et de la stabilité.

Par exemple, la conductivité ionique de l'électrolyte peut être très différente en fonction de sa composition, de sa concentration, du solvant utilisé et de la température [71, 97]. Sur la figure 3.9(a), la conductivité ionique de l'électrolyte $LiPF_6$ dissout dans un mélange PC-DEC est représentée en fonction de la molarité pour plusieurs températures. Il apparaît une valeur optimale de conductivité pour toutes les températures aux environs d'une concentration de 1 mol/kg.

Sur la figure 3.9(b), on peut voir la conductivité ionique de plusieurs sels dissous dans un mélange PC-DEC en fonction de la température. Nous pouvons apprécier que la conductivité augmente linéairement avec la température et que les sels $LiAsF_6$ et $LiPF_6$ ont des conductivités plus grandes que le $LiClO_4$ et le $LiBF_4$.

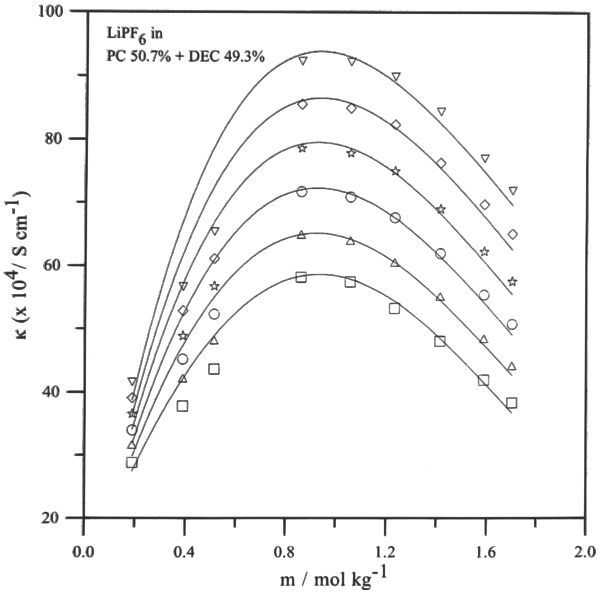
L'influence du solvant est visible sur la figure 3.9(c). Sur cette figure plusieurs proportions de PC-DEC ont été essayées. Pour $LiAsF_6$ et $LiPF_6$ le maximum de conductivité se situe à une proportion de 50 % PC-50 % DEC.

Un autre critère de choix est la stabilité chimique, qui dépendra de l'interaction entre l'électrolyte, les solvants et les électrodes. Cette stabilité chimique est cruciale pour la longévité de la batterie et pour la sécurité : par exemple, le $LiClO_4$ est explosif [98].

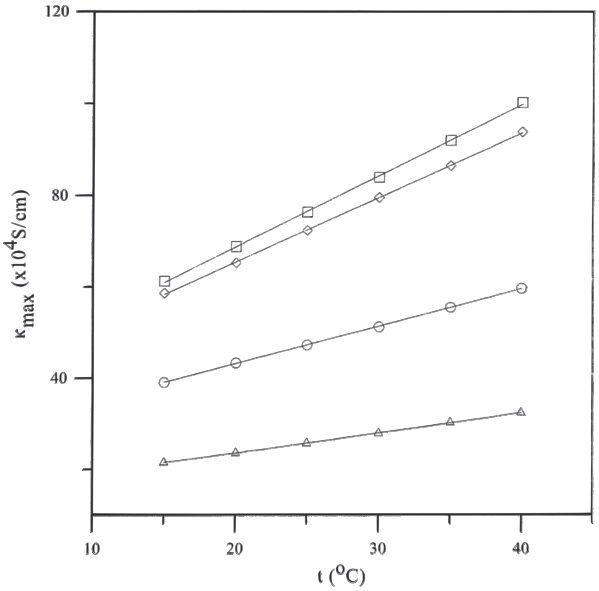
La stabilité d'un électrolyte dépend fortement de la valeur des potentiels des électrodes. Au delà d'une tension maximale l'électrolyte commence à se décomposer par oxydation (courant de charge), inversement, au dessous d'une tension minimale l'électrolyte commence à se décomposer par réduction (courant de décharge). Sur la figure 3.9(d) nous pouvons voir les courbes de courant-potentiel d'un électrolyte $LiPF_6$ et d'un LiBoB ($LiB(C_2O_4)_2$). Cette figure reflète une plus grande stabilité de l'électrolyte LiBoB, qui commence à réagir à des tensions plus importantes et dans une plus petite mesure (faibles valeurs de courant) que le $LiPF_6$.

L'électrolyte le plus utilisé jusqu'à présent est le $LiPF_6$. D'après [98, 99] cet électrolyte présente de multiples avantages : caractéristiques électriques, stabilité chimique, formation de SEI (*Solid Electrolyte Interface*), passivation du collecteur positif (aluminium). La fenêtre de stabilité en tension de cet électrolyte se situe entre 1 et 5 V environ, voire 4,5 V en fonction de la température. Les fabricants spécifient une limite de température de 50 à 60 °C pour l'utilisation de batteries contenant du $LiPF_6$ comme électrolyte. Le point faible de cet électrolyte est sa décomposition catalysée par la présence de traces d'eau qui engendre une acidification contribuant à la dégradation des batteries.

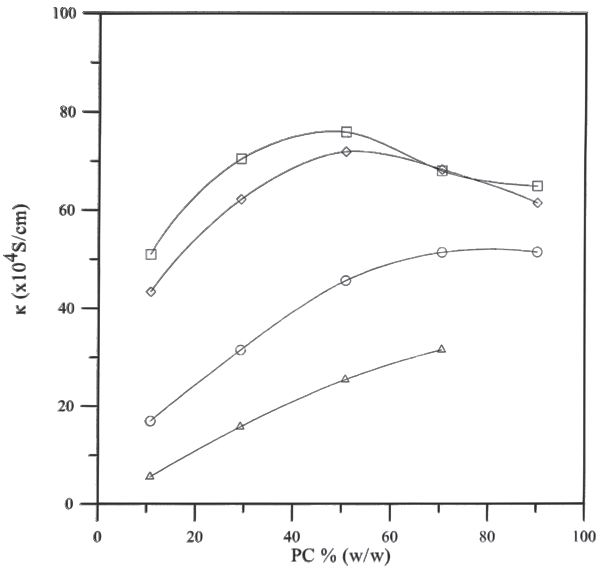
Enfin, il n'existe pas d'électrolyte parfait, il s'agit de trouver un compromis entre conductivité ionique et stabilité pour trouver un système à la fois performant et durable [97, 98]. Les critères de performance et de durabilité dépendent de l'application ciblée (puissance maximale, température, longévité) et du type d'électrodes. Par exemple, [99] a étudié l'influence de la molarité et des proportions des solvants de l'électrolyte



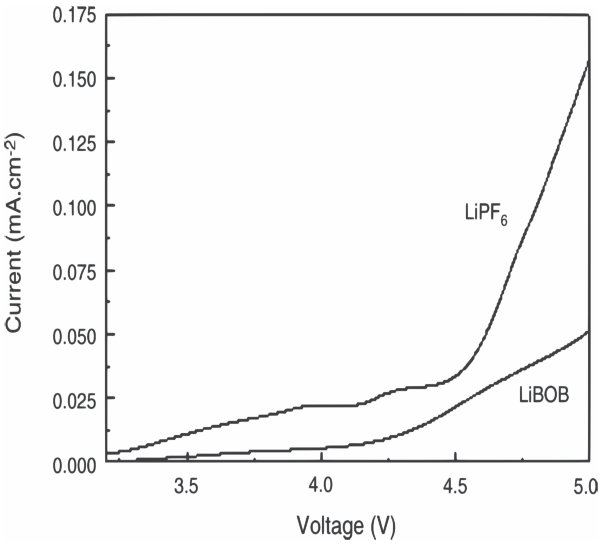
(a) Conductivité du PC 50,7 %–DEC 49,3 % en fonction de la concentration en $LiPF_6$ (carrés : 15 °C ; triangles : 20 °C ; cercles : 25 °C ; étoiles : 30 °C ; losange : 35 °C ; triangles inversés : 40 °C)



(b) Conductivité du PC 50,7 %–DEC 49,3 % en fonction de la température selon le sel de lithium (carrés : $LiAsF_6$, losanges : $LiPF_6$, cercles : $LiClO_4$, triangles : $LiBF_4$)



(c) Conductivité du PC-DEC 1M en fonction de la proportion de PC dans le mélange, (mêmes symboles que (b))



(d) Courbes de courant-potentiel pour $LiPF_6$ et LiBoB

Figure 3.9. Conductivité ((a), (b) et (c) [95]) et stabilité de l'électrolyte ((d) [96]).

$LiPF_6$-EC-EMC sur les caractéristiques électriques et la durabilité d'une batterie lithium-ion graphite/LMO. D'après les résultats obtenus, l'électrolyte 1 M $LiPF_6$ 3 :7 EC-EMC est une combinaison qui favoriserait la durabilité et les performances de cette batterie.

3.3.2. Les électrodes négatives

Les trois matériaux d'électrode négative utilisés dans les batteries secondaires au lithium sont le graphite, le lithium métal et le titanate de lithium. Parmi ces trois, le graphite est actuellement le matériau le plus utilisé. De ce fait, de nombreuses études sur les mécanismes de vieillissement du graphite ont été menées et des états de l'art très complets sur le vieillissement de ce type d'électrode ont été réalisés, comme par exemple [100, 101].

Le graphite a une grande capacité spécifique et un très faible potentiel par rapport au lithium, ce qui fait de lui un bon candidat au matériau d'insertion pour la négative (grande densité d'énergie) [102]. Par contre, ce faible potentiel est en dehors de la fenêtre de stabilité de l'électrolyte, ce qui favorise sa décomposition.

La structuration du graphite (figure 3.10) est différente selon le procédé d'obtention (graphite naturel, MCMB [3], hard carbon...), et les traitements réalisés (par exemple traitement thermique et revêtement). Des imperfections dans la superposition des couches de graphène qui forment le graphite font que certaines couches sont désalignées et ne peuvent pas contribuer à la capacité de l'électrode. De ce fait, la capacité théorique du graphite (372 mAh/g) se voit réduite linéairement avec la probabilité (P) d'existence de couches désalignées [103], comme indiqué par l'équation 3.27. Les courbes de tension se voient aussi modifiées comme on peut le voir sur la figure 3.11.

$$q_{graphite} = 372(1 - P)[mAh/g] \tag{3.27}$$

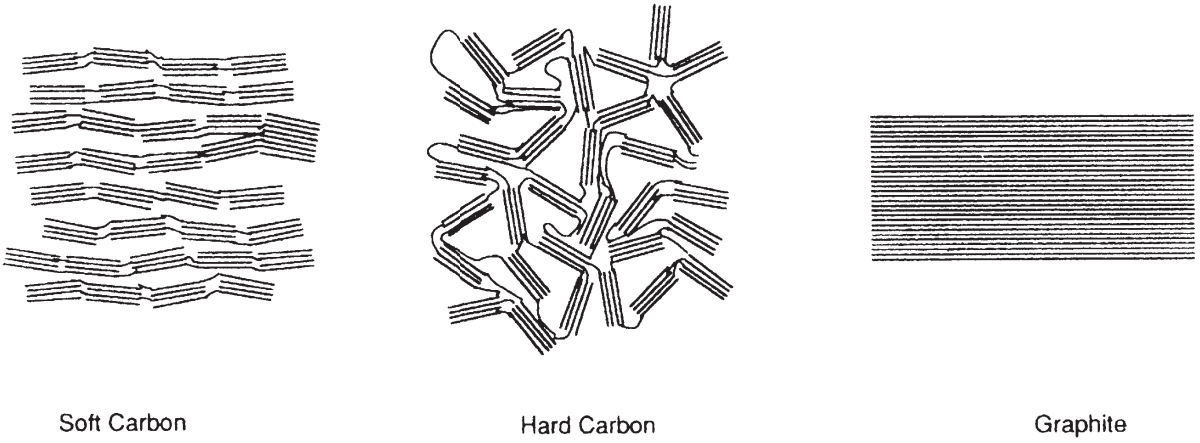


Figure 3.10. Trois types de graphite : *soft carbon*, *hard carbon* et graphite [104].

3. MCMB : *MesoCarbon MicroBeads*, un type de graphite synthétique.

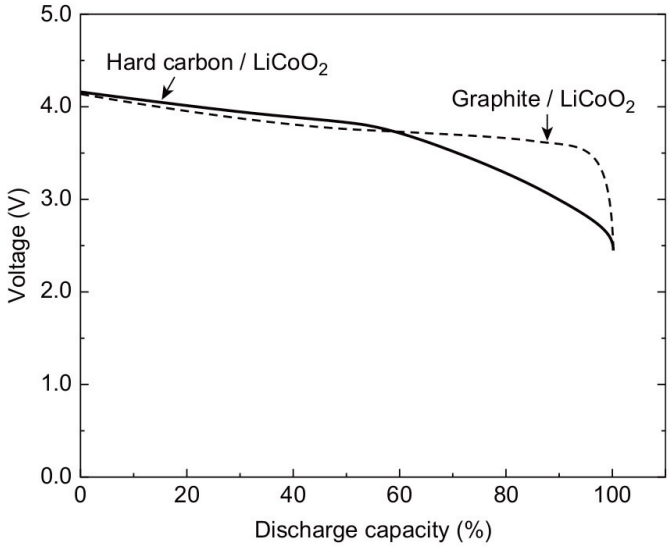


Figure 3.11. Courbes de décharge en fonction du type de graphite [85].

L'électrode négative titanate ($Li_4Ti_5O_{12}$, LTO) est une structure spinelle (cf. figure 3.12, structures cristallines). Sa résistance accrue au vieillissement calendaire (c'est-à-dire, au repos) [105] et sa capacité à accepter les charges rapides [106] font de cette technologie une option à prendre en considération. En effet, ce matériau a un potentiel par rapport au lithium de 1,55 V, ce qui le place dans la fenêtre de stabilité de l'électrolyte. Cela réduit par contre la tension de la cellule réalisée et donc aussi son énergie.

En plus, la forte réversibilité des cellules LTO génère des dilatations (contractions) lors de la charge (décharge) beaucoup moins importantes que pour les cellules avec une électrode négative graphite. Les désagrégations ou fractures des particules qui peuvent être générées par ces changements de volume sont donc moins fréquentes dans le LTO que dans le graphite [107, 108]. Certains véhicules électriques sont commercialisés avec une batterie LTO (Mitsubishi MiEV et Honda Fit [85]).

Les deux principaux freins pour la diffusion des batteries au titanate sont, d'une part, la densité énergétique et d'autre part le prix. L'électrode LTO a une capacité de 175 mAh/g (contre 372 mAh/g pour le graphite) et un potentiel d'environ 1 V de plus que le graphite (ce qui donne une tension de cellule de 1 V de moins).

D'après [109], pour la même électrode positive, une batterie LTO sera entre 1,5 et 2 fois plus chère qu'une batterie graphite. Néanmoins, certains auteurs soulignent que, comme le LTO génère des dilatations et des pressions beaucoup moins importantes que pour les cellules à électrode négative graphite une cellule avec une électrode LTO aura besoin d'un boîtier moins solide qu'une cellule avec une électrode graphite. D'après les estimations de [108], les cellules LMO/LTO auraient une densité 85,5 Wh/kg tandis que les cellules LMO/C auraient une densité de 94,8 Wh/kg lorsque le poids du boîtier est inclus ; c'est-à-dire, un écart de densité énergétique de seulement 11 % lorsqu'on tient compte du poids du boîtier.

Les batteries avec une négative lithium métal sont actuellement utilisées dans le véhicule Bluecar de Bolloré [110, 111]. Le fonctionnement de cette électrode est très différent de celui de deux autres, parce qu'il ne s'agit pas d'un matériau d'insertion. Cette technologie ne sera pas traitée dans ce document.

3.3.3. Les électrodes positives

Les matériaux d'insertion utilisés pour les électrodes positives peuvent être classifiés en trois familles en fonction de leur structure (figure 3.12) : les oxydes lamellaires, les structures spinelles et les structures olivines. Les oxydes lamellaires permettent généralement des densités d'énergie plus importantes tandis que les structures spinelles et olivines offrent de bonnes caractéristiques de puissance [71, 112 – 114].

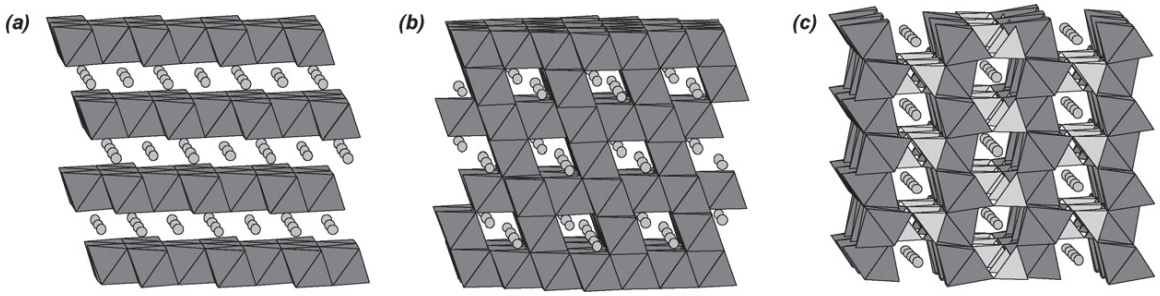


Figure 3.12. Structures crystallines des électrodes : (a) $LiCoO_2$ (lamellaire), (b) $LiMn_2O_4$ (spinelle) et (c) $LiFePO_4$ (olivine) [113].

Les premières électrodes positives de type lamellaire ont été le $LiCoO_2$ et le $LiNiO_2$. Elles constituent la première génération de batteries lithium-ion [112]. Ces électrodes n'avaient pas des performances de stabilité excellentes et leur réversibilité était limitée à une délithiation maximale respectivement de 0,5 [78] et de 0,8 [115] (x dans $Li_{1-x}MO_2$ avec $M = Co$ ou Ni). Par exemple, une délithiation importante de l'électrode $LiNiO_2$ conduit à un réarrangement des atomes, de façon à ce que certaines parties de l'électrode deviennent de l'oxyde de nickel (NiO_2). Ces régions sont inactives et n'acceptent alors plus l'insertion de lithium [115].

Aujourd'hui les positives lamellaires sont principalement des alliages contenant des métaux de transition (Ni, Co, Mn) et d'autres éléments tels que l'aluminium ou le magnésium pour augmenter la stabilité. Les deux familles les plus importantes sont le NCA ($LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$) et le NMC ($LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$). Ces électrodes constituent avec le LMO spinel les électrodes positives de la deuxième génération de cellules lithium-ion [112].

Le LMO ($LiMn_2O_4$) est une structure spinelle qui a été proposée la première fois en 1983, mais elle a commencé à être utilisée seulement à partir des années 1990, dans la deuxième génération de cellules lithium-ion [112]. La proportion de lithium (y dans $Li_yMn_2O_4$) peut varier entre 0 et 2, mais dans la pratique on l'utilise seulement avec y entre 0 et 1 parce qu'au delà de $y = 1$ un changement important dans la structure spinelle se produit qui se traduit par une chute de tension très importante. La courbe d'OCV de cette électrode décroît d'une manière uniforme lorsque $0 < y < 1$ parce que le LMO est une solution solide. Ensuite, entre $y = 1$ et 2 la structure spinelle devient une substance à deux phases et son potentiel est alors constant, d'environ 2 V. Une petite ondulation (bosse) de tension se trouve aux environs de $y = 0{,}5$ à cause des superstructures qui se forment par réorganisation des ions lithium. Cette structuration disparaît au delà de 36 °C [116].

L'électrode LFP ($LiFePO_4$) a une structure olivine avec une caractéristique OCV en fonction de l'état de charge très plate parce qu'il s'agit d'un matériau biphasique.

Ce matériau est relativement récent : il a été proposé à la fin des années 90 comme matériau d'électrode pour les batteries lithium-ion [112, 117]. Sa tension est la plus faible des électrodes positives (3,45 V vs. Li^+/Li^0) et sa capacité spécifique (160 mAh/g) se situe à mi-chemin entre celle des oxydes lamellaires et celle du LMO. En conséquence sa densité énergétique n'est pas très élevée, ce qui constitue son principal inconvénient. Les cellules LFP ont généralement aussi une efficacité énergétique inférieure par rapport à d'autres chimies, notamment le NMC. Dans les essais effectués par [118] les cellules LFP se situaient entre 85 et 95 % d'efficacité pour des densités allant de 60 à 140 Wh/kg tandis que les cellules NMC avaient des efficacités entre 92 et 97 % pour des densités de 80 à 160 Wh/kg.

Un autre inconvénient des cellules LFP est son hystérésis [118 – 120]. Cette hystérésis n'a pas d'effet notable sur la capacité de la cellule, comme c'était le cas des cellules NiMH. Mais l'hystérésis conjointement avec la caractéristique de tension très plate font que l'estimation du *SoC* en fonction de la tension n'est pas facile : des algorithmes plus complexes doivent être développés, ce qui implique une difficulté de mise en œuvre des BMS (*Battery Management System*) pour cette technologie.

3.4. Mécanismes de vieillissement

Les mécanismes de vieillissement des batteries dépendent du vieillissement de chacun de ses composants ainsi que de l'évolution de produits dérivés formés par l'interaction des substances présentes dans la batterie. Les mécanismes de vieillissement doivent être étudiés séparément pour comprendre les facteurs responsables de leur déclenchement dans un premier temps. Dans un second temps, les interactions entre les mécanismes doivent aussi être étudiées.

3.4.1. Mécanismes de vieillissement de l'électrolyte

Le vieillissement de l'électrolyte n'a pas d'impact direct sur la dégradation de la capacité de la batterie, parce qu'elle ne dépend pas directement de la concentration ou du type d'électrolyte. Néanmoins l'électrolyte et ses solvants participent au vieillissement de la batterie par l'interaction avec chaque électrode.

Un mécanisme d'importance majeure affectant l'électrolyte $LiPF_6$ est **l'acidification par hydrolyse** : le $LiPF_6$ est très stable dans une atmosphère sèche. Par contre des traces d'eau (ou d'alcool) peuvent avoir un effet catalyseur pour la décomposition du $LiPF_6$ [121]. Au sein de l'électrolyte, divers équilibres s'établissent : le $LiPF_6$ peut se dissoudre (réaction 3.28) ou peut se décomposer (réaction 3.29). Le PF_5 ainsi formé réagit très rapidement avec l'eau pour former de l'acide fluorhydrique (réaction 3.30).

$$LiPF_6 \leftrightarrows Li^+ + PF_6^- \tag{3.28}$$

$$LiPF_6 \leftrightarrows LiF + PF_5 \tag{3.29}$$

$$PF_5 + H_2O \rightarrow POF_3 + 2HF \tag{3.30}$$

L'acide fluorhydrique (HF) ainsi créé peut avoir des effets négatifs sur l'électrolyte, sur les électrodes et sur d'autres mécanismes. Le HF peut réagir avec les ions lithium en dissolution, ce qui a pour effet de retro-alimenter la génération de PF_5 et de HF, comme on peut le voir sur les équations ci-dessous :

$$Li^+ + HF \rightarrow LiF + H^+ \tag{3.31}$$

$$H^+ + PF_6^- \rightarrow HF + PF_5 \tag{3.32}$$

La réaction de décomposition de $LiPF_6$ dépend fortement de sa concentration et de celle de l'eau ainsi que de la température et des solvants utilisés. Ainsi, un solvant composé EC/DMC semble minimiser cette réaction par rapport à d'autres combinaisons (EC/DEC, PC/DMC, PC/DEC) [122]. Les effets de l'acidification de l'électrolyte sur les électrodes et d'autres mécanismes sont décrit dans les paragraphes suivants.

3.4.2. Mécanismes de vieillissement des électrodes négatives

3.4.2.1. Le graphite

Le principal mécanisme de vieillissement des batteries au graphite est la **croissance de la SEI** (*Solid Electrolyte Interface*) [100, 101]. La SEI est un produit dérivé formé par réduction avec le lithium (Li^+) de l'électrolyte (généralement $LiPF_6$) et de ses solvants (par exemple EC, DEC, DMC). Sa composition est complexe [123, 124] (dérivés organiques et inorganiques de lithium) et dépend des espèces présentes (figure 3.13).

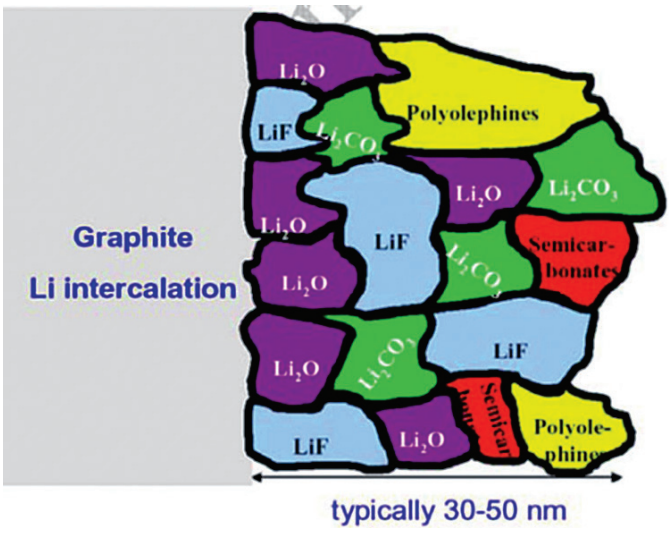


Figure 3.13. Illustration de la composition de la SEI [123].

La formation initiale de la SEI (lors des premières charges) produit une diminution rapide de la quantité de lithium cyclable. Une SEI *bien formée* est cruciale pour la vie de la batterie pour son effet protecteur de l'électrode négative, par contre une *mauvaise* SEI ne cessera de croître et de consommer du lithium [101, 125]. La qualité de la SEI dépend des conditions des premières charges (régime, température) et de la composition

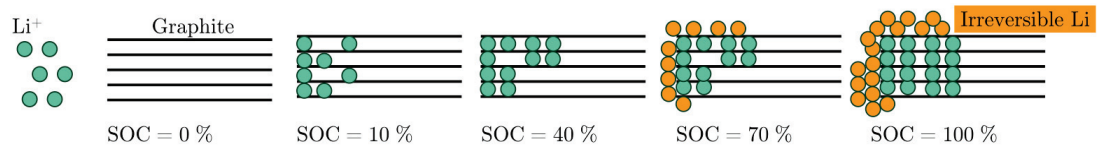
de l'électrolyte et de ses solvants. La SEI est à la fois isolant électronique, conducteur ionique du lithium et empêche les autres composants de l'électrolyte de pénétrer dans le graphite. La SEI a donc un double rôle protecteur :

- ➞ protège le graphite des invasions d'espèces autres que le lithium,
- ➞ protège l'électrolyte de la réduction.

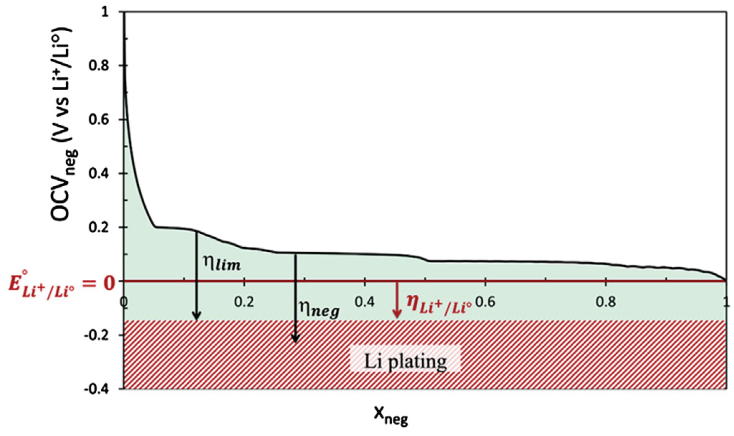
La croissance de la SEI est continue tout au long de la vie de la batterie car le rôle protecteur de la SEI n'est pas parfait : la réaction de réduction de l'électrolyte continue à se produire. La conséquence est une diminution de la capacité par consommation du lithium cyclable et une augmentation de l'impédance (diminution de la conductivité ionique).

Les conditions de stockage de la batterie (température et SoC élevés) et l'évolution des espèces dérivées (acidification de l'électrolyte, dissolution de métaux provenant de la positive, etc.) peuvent dégrader la SEI. Lorsque la SEI est dégradée elle peut se craqueler en favorisant les invasions du graphite par d'autres espèces. Ces invasions provoquent la perte de matière active (destruction du graphite) par exfoliation. D'autre part, les fissures dans la SEI permettent à nouveau la réaction de réduction de l'électrolyte ce qui implique des nouvelles pertes de lithium cyclable [100, 101, 125].

La **déposition de lithium** (*lithium plating*) est un mécanisme de vieillissement à prendre en considération. Ce mécanisme consiste à une métallisation de la surface de l'électrode par déposition du lithium pendant la recharge (figure 3.14(a)). Il est activé à haut régime de charge, ou alors quand l'impédance de la batterie est élevée (basses températures, batterie dégradée)[126].



(a)



(b)

Figure 3.14. Mécanisme de déposition de lithium : (a) lorsque l'impédance est limitante les ions lithium peuvent se déposer à la surface de l'électrode au lieu de s'insérer à son intérieur [126]. (b) Courbe d'OCV de l'électrode graphite en fonction de la proportion de lithium (ici x_{neg}) et niveau de tension d'apparition de la déposition de lithium [127].

Ce mécanisme se produit quand l'électrode négative atteint des niveaux de tension négatifs par rapport au lithium. Sur la figure 3.14(b), on peut voir les niveaux de tension de fonctionnement de l'électrode graphite (OCV) et le seuil de tension au delà duquel la déposition de lithium est possible (η_{Li^+/Li^0}). Si la tension de l'électrode (OCV + chute de tension due à l'impédance) est inférieure à ce seuil, les ions lithium qui arrivent à l'électrode graphite auront une tendance à se déposer sur la surface au lieu de s'insérer dans le graphite [127].

D'après [101], le déséquilibre entre électrodes (capacité de l'électrode négative inférieure à celle de la positive), des défauts géométriques dans la fabrication des électrodes et des surtensions locales dans l'électrode de graphite augmentent la probabilité d'apparition de ce mécanisme de vieillissement.

Cette métallisation a comme conséquence directe la diminution de la capacité. Une croissance dendritique suite à ce phénomène de déposition de lithium peut être très dangereuse si elle arrive à percer le séparateur et à faire un court-circuit. D'autre part, la couche métallique de lithium se dégrade à posteriori par réaction avec l'électrolyte donnant lieu à une formation supplémentaire de SEI non uniforme [100, 101].

Les deux mécanismes décrits ci-dessus (croissance de la SEI et déposition de lithium) produisent une diminution de capacité par perte de lithium cyclable et une augmentation de l'impédance. La vitesse d'apparition de ces deux mécanismes est différente selon l'utilisation de la cellule : la formation de SEI est une réaction parasite qui est accélérée principalement par des hautes températures et des hauts niveaux de SoC, même lorsque la batterie est au repos. La déposition de lithium est un mécanisme déclenché lors des charges rapides. Le seuil de rapidité déclenchant ce dépôt de lithium dépend de la technologie de la batterie, de la température et de l'état de vieillissement.

Un troisième type de mécanisme de vieillissement présent dans les électrodes graphite concerne les **contraintes mécaniques**. Plusieurs mécanismes peuvent générer ces contraintes mécaniques au sein des particules de graphite : d'abord, le graphite souffre des changements de volume (de l'ordre de 10 %) au fur et à mesure de sa lithiation. En plus, l'insertion de lithium dans le graphite lithié change la structure du graphite en fonction du taux d'insertion de lithium. Les couches de graphène empilées selon une séquence ABAB ou ABCA (figure 3.15) s'alignent en formant une structure ALAL, ou L représente une couche de lithium intercalé. Ce réarrangement de la structure du matériau n'est énergétiquement pas gratuit et se reflète par un changement rapide de tension. Une conséquence probable de ce type de contraintes est la détérioration de la couche protectrice de SEI.

Lorsque la couche de SEI est fissurée, cela peut engendrer une réformation rapide de SEI ou d'autres contraintes mécaniques, par exemple, si une molécule de solvant arrive à s'intercaler dans le graphite ou une réaction de réduction se produit à l'intérieur du graphite (et non à sa surface). Ces phénomènes peuvent aboutir à une exfoliation ou à la rupture de particules de graphite (perte de matière active).

Enfin, la perte de matière active du graphite peut être occasionnée par l'**isolement de particules**. La corrosion du collecteur et la décomposition du liant mécanique peuvent être à l'origine de la désagrégation (isolement) de certaines particules [129]. Cela entraîne une diminution soudaine de la quantité de matière active négative et donc une diminution soudaine de la capacité de la cellule.

Tandis que la décomposition du liant mécanique se produit au repos à haute température et haut niveau de charge, la corrosion du collecteur est favorisée par des décharges à basses températures et/ou à fort régime, lorsque le potentiel du graphite devient très

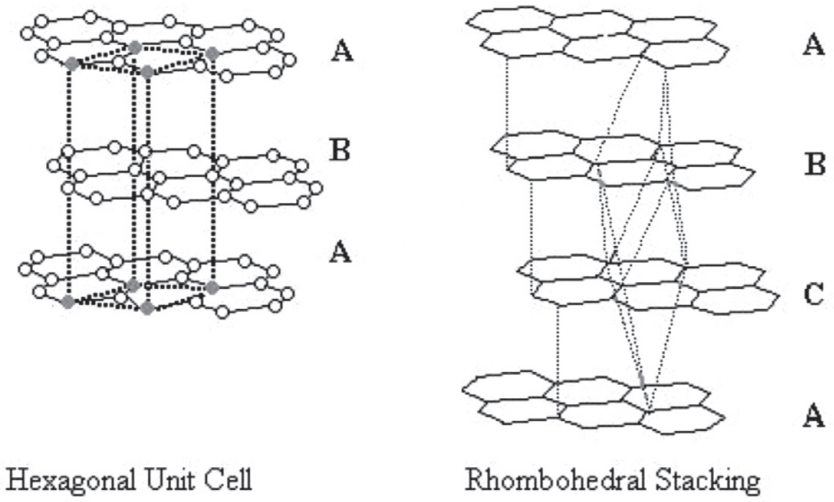


Figure 3.15. Empilement hexagonal ABABA (gauche) et empilement rhomboédrique ABCA (droite) du graphite [128].

élevé par rapport au lithium [101, 129]. Néanmoins, les décharges profondes sans dépasser les limites de fonctionnement de la batterie ne semblent pas être un problème majeur pour les batteries lithium-ion [125].

Pendant la durée de vie de la cellule plusieurs mécanismes peuvent intervenir successivement. Par exemple, les essais de vieillissement calendaire réalisés par [130] sur des cellules LCO/C LiPF6 ont révélé deux phases de vieillissement. Le rythme de perte de capacité est faible pendant la première phase et s'accélère pendant la deuxième phase. Pendant la première phase, le mécanisme de vieillissement consiste en une perte de lithium cyclable par croissance de la SEI. Le mécanisme intervenant dans la deuxième phase de vieillissement est l'isolation des particules générée par les contraintes mécaniques. Ce mécanisme produit une perte de matière active de l'électrode et aussi une perte de lithium cyclable lorsque le graphite est chargé de lithium (stockage à SoC élevé).

3.4.2.2. Le lithium titanate : LTO

Le lithium titanate ($Li_4Ti_5O_{12}$), malgré sa faible densité énergétique, est un matériau d'insertion d'avenir car il présente une durabilité majeure en comparaison avec le graphite, en vieillissement en cyclage comme en vieillissement calendaire [105, 106, 108].

Comme son potentiel relatif au lithium est relativement haut, la génération de SEI et la déposition de lithium métal sont pratiquement inexistantes, même a fort régime de charge [131]. Le principal mécanisme de vieillissement des électrodes titanate semble être la production de gaz, ce qui constitue un problème de sécurité qui freine l'introduction de cette technologie dans les applications transport. En plus, la génération de gaz peut aboutir à une rapide perte de capacité si des particules se trouvent isolées à cause du blocage du chemin ionique ou électronique [132 – 134].

Les solutions à envisager se trouvent dans l'ajout d'additifs dans l'électrolyte, le choix d'autres électrolytes que $LiPF_6$, le revêtement (coating) et le dopage des particules de titanate. Ces quatre solutions ont pour but de minimiser la décomposition du LTO [132, 135].

3.4.3. Mécanismes de vieillissement des électrodes positives

3.4.3.1. Les oxydes lamellaires : LCO, NCA, NMC

Historiquement, les premières batteries [71] lithium-ion utilisaient le LCO ($LiCoO_2$) comme matière active positive. Pour des raisons de coût et de stabilité, d'autres électrodes avec la même structure ($LiMO_2$, avec M un métal de transition) ont été testées [113], notamment l'électrode LNO ($LiNiO_2$). À cette époque, le principal mécanisme de vieillissement semble être la dissolution du cobalt. D'après [82] il existe une corrélation entre la perte de capacité de l'électrode LCO et la quantité de cobalt dissous.

La tension légèrement plus faible du LNO par rapport au LCO n'est pas un inconvénient majeur parce que l'électrode LNO permet une capacité spécifique plus importante grâce à un plus grand taux de délithiation possible. Le principal inconvénient du LNO par rapport au LCO est un mécanisme de vieillissement consistant au réarrangement des ions nickel qui occupent les sites du lithium d'une manière irréversible. De plus, les électrodes LNO souffrent de changements de volume lors des transitions de phase.

Les réactions de désordre structurel du LNO ont été minimisées en substituant une partie de nickel par du cobalt [101]. Cet ajout de cobalt a aussi amélioré les changements de volume des transitions de phase. Enfin, les électrodes $Li(Ni, Co)O_2$ ont été dopées avec de l'aluminium (ou du magnésium) pour diminuer les dilatations (contractions) dues à l'insertion (extraction) de lithium. Ce dopage produit une amélioration de la stabilité de l'électrode qui se traduit par une meilleure espérance de vie [136]. En contrepartie, il y a une baisse de la capacité et une augmentation de l'impédance. Ainsi aujourd'hui, l'électrode NCA ($LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$) est une électrode avec des performances de vieillissement bien meilleures que ses prédécesseurs [137].

De la même manière que dans les électrodes graphite, les mécanismes de vieillissement les plus importants dans les électrodes positives lamellaires ($LiMO_2, avec\ M = Ni, Co, etc.$) sont des mécanismes de surface [131, 138] :

- ➞ la formation d'une SEI par oxydation de l'électrolyte,
- ➞ la formation d'une surface pauvre en oxygène du type NaCl (rock-salt).

Ces deux mécanismes peuvent être liés : la perte d'oxygène de la matière active peut favoriser l'oxydation de l'électrolyte pour alimenter la SEI. Le résultat est une augmentation de l'impédance ce qui indirectement implique une diminution de la capacité car le seuil de tension est atteint plus rapidement. Lorsque ce mécanisme s'accentue, il peut arriver que certaines particules de matière active se voient isolées [131], ce qui cause une diminution de capacité.

3.4.3.2. Le manganèse spinel : LMO

Les principaux mécanismes de vieillissement affectant les électrodes manganèse spinelles (LMO) sont la perte de matière active par dissolution du manganèse et dans une moindre mesure les changements structuraux [101, 139]. À haut niveau de SoC, le vieillissement de l'électrode se produit par une dissolution de manganèse, notamment favorisé par l'acidification de l'électrolyte ($LiPF_6$), et par des réactions parasites comme par exemple l'oxydation de l'électrolyte [140]. À bas niveau de SoC le vieillissement se produit par des changements structuraux de la structure spinelle [101, 139].

3.4.3.3. Structure olivine : le phosphate de fer lithié, LFP

Par sa structure olivine et sa composition chimique, les électrodes LFP ($LiFePO_4$) ont une grande stabilité thermique et une faible toxicité comparées, par exemple, aux électrodes LCO [141]. Cela permet d'augmenter la sécurité des batteries lithium-ion.

Les analyses rapportées dans [142, 143] indiquent une importante dissolution de fer lorsque l'électrolyte $LiPF_6$ est utilisé (acidification de l'électrolyte). Ce phénomène ne produit pas un effet notable sur la perte de matière active des électrodes LFP mais a un impact sur les électrodes négatives graphite parce que le fer semble avoir un effet catalyseur pour la croissance de la SEI.

Le mécanisme ayant un impact sur la perte de capacité des électrodes LFP est l'isolation des particules causée par la formation de films très résistifs de LiF à leur surface [143].

3.4.4. Interaction entre les mécanismes

Il est très rare (voire impossible) qu'à l'intérieur d'une cellule un seul mécanisme de vieillissement ait lieu à la fois. Les électrodes positive et négative et leurs collecteurs de courant sont dans le même milieu (électrolyte) : toute transformation physique (par exemple, dilatation) ou chimique (réaction parasite) dans un des composants de la cellule aura une répercussion sur la composition chimique ou les conditions d'utilisation des autres composants.

Par exemple, le mécanisme d'acidification de l'électrolyte n'a pas une influence directe sur les caractéristiques électriques de la cellule. Par contre, ce mécanisme a un impact déterminant dans l'évolution de presque la totalité des mécanismes de vieillissement. La présence d'un milieu acide accélère la dégradation de la SEI, la formation de films hautement résistifs (LiF) et la dissolution métallique (du titane dans les électrode LTO, du fer dans les électrodes LFP et du cobalt ou du manganèse dans les électrodes LCO, NCA, LMO, etc.).

En même temps, la dissolution métallique n'est pas considérée comme ayant un impact direct important dans la perte de matière active. Les hauts potentiels (hauts SoC) et un milieu acide (HF) favorisent la dissolution de métaux. Les métaux provenant de l'électrode positive migrent et se précipitent vers l'électrode négative. Une fois arrivés, ils agissent comme catalyseur pour la croissance de la SEI.

Dans les électrodes positives lamellaires, la dissolution métallique peut aussi accélérer le mécanisme de passivation de la surface (rock-salt) [137].

D'autre part, une décharge profonde à froid peut provoquer la corrosion du collecteur en augmentant localement mais d'une manière drastique l'impédance de l'électrode négative. Le caractère local de cette dégradation fait qu'au niveau de la cellule la diminution des performances d'énergie et de puissance est imperceptible. Or, ce mécanisme peut engendrer des surtensions locales lors de la charge qui se traduiront par la déposition de lithium. Enfin, le lithium déposé en surface de l'électrode négative peut réagir rapidement en faisant croître la SEI.

En conclusion, les analyses de chaque électrode séparément permettent d'identifier les facteurs causant certains mécanismes de vieillissement. Celles-ci doivent être accompagnées par des essais sur des cellules complètes, parce que certains mécanismes peuvent

paraître anodins par eux mêmes mais peuvent être à l'origine du déclenchement ou de l'amplification d'autres mécanismes.

3.5. Le vieillissement des accumulateurs lithium-ion

3.5.1. Facteurs accélérateurs du vieillissement

Comme nous l'avons vu précédemment, le vieillissement des batteries est très complexe à étudier dans son ensemble parce qu'il dépend du vieillissement de chacun des composants de la batterie et des réactions parasites entre les espèces présentes : matières actives positive et négative, additifs pour améliorer la conductivité et la tenue mécanique, l'électrolyte et ses solvants, les collecteurs de courant et enfin des substances secondaires (résidus de fabrication et des espèces issues des réactions parasites).

D'ailleurs, chaque réaction parasite peut être activée dans des conditions différentes. Ces dernières sont la conséquence directe de l'utilisation que l'on fait de la batterie. L'utilisation de la batterie est déterminée par trois variables : la température (T), l'état de charge (SoC) et le courant (I).

Chaque réaction chimique au sein de la cellule (réaction principale et réactions parasites) est dépendante de la température (loi d'Arrhenius). Aussi, à chaque état de charge, la composition des électrodes est différente, ce qui modifie les équilibres chimiques. Enfin, le sens d'avancement de la réaction principale (par exemple l'équation 3.5) change selon si la batterie est chargée ($I > 0$), déchargée ($I < 0$) ou au repos ($I = 0$). Pendant que cette réaction a lieu ($I \neq 0$), des gradients de tension et de concentration des espèces chimiques dans chaque partie de la cellule apparaissent : pour un même état de charge et une même température les réactions parasites (et donc les mécanismes de vieillissement) ne sont pas les mêmes selon le sens et l'amplitude du courant.

3.5.2. Types de vieillissement

Typiquement, l'analyse du vieillissement des batteries se fait en séparant les phases d'utilisation de la batterie. Ainsi nous pouvons distinguer trois types de vieillissement : calendaire, en cyclage et combiné (cyclage + calendaire).

Le **vieillissement calendaire** de batteries est la dégradation lorsqu'aucun courant ne circule dans la batterie, c'est-à-dire, lorsque la cellule est au repos. Même lorsqu'une batterie n'est pas utilisée (chargée ou déchargée), des mécanismes de vieillissement ont lieu.

Le **vieillissement en cyclage** est celui qui a lieu lorsque la batterie est chargée ou déchargée.

Enfin, le **vieillissement combiné** est la dégradation d'une batterie qui vit une succession de phases de repos et de cyclage.

Comme les mécanismes de vieillissement sont multiples et interagissent, l'analyse du vieillissement des batteries (et par extension d'un SSE) en usage réel ne peut pas se faire simplement en superposant les effets de cyclage et calendaire. Aussi, selon l'application, l'utilisation des SSE peut être très différente. Une classification très basique en quatre

modes de fonctionnement peut être faite : charge, décharge, repos et maintien de charge (*float charge*).

Pendant la **charge**, de l'énergie est apportée au SSE ; pendant la **décharge**, de l'énergie est sollicitée au SSE ; pendant le **repos** le SSE est laissé en libre évolution ; et enfin, le **maintien de charge** consiste en une charge pour maintenir l'état de charge du SSE en compensant les pertes.

En prenant ce type de classification nous pouvons analyser les modes de fonctionnement requis par chaque type d'application (tables 3.4 et 3.5).

Table 3.4. Exemples des répartitions du temps journalier (heures par jour) des modes de fonctionnement des batteries selon l'application.

Application	Décharges	Charges lentes	Maintien de charge	Repos
Téléphonie mobile	de 14 à 24	de 0 à 2	$\simeq$0	de 0 à 8
Ordinateur portable	de 2 à 8	de 0 à 2	si utilisé branché	de 14 à 22
UPS	$\simeq$0	$\simeq$0	$\simeq$ 24/24h	$\simeq$0
EV	de 1 à 4	de 1 à 6	$\simeq$0	de 14 à 22
HEV	de 1 à 4	–	–	de 20 à 23
PHEV	de 1 à 4	de 0 à 1	$\simeq$0	de 19 à 23

Table 3.5. Exemples des régimes de courant des modes de fonctionnement des batteries selon l'application.

Application	Décharges	Charges lentes	Charge rapides	Maintien de charge
Téléphonie mobile	>C/200 et <C/8	$\simeq$ C/2	–	$\simeq$ 0
Ordinateur portable	>C/10 et <C/3	$\simeq$ C/2	–	$\simeq$ 0
UPS	4C	?	–	$\simeq$ 0
EV	<3C et $\simeq$ C/5 (en moyenne)	$\simeq$ C/6	jusqu'à 3C	$\simeq$ 0
HEV	jusqu'à 30C	–	jusqu'à 30C	$\simeq$ 0
PHEV	jusqu'à 15C	$\simeq$ C/2	jusqu'à 15C	$\simeq$ 0

La batterie d'un téléphone portable est utilisée typiquement pendant la journée avec une succession de décharges de puissance variable. Ces décharges sont généralement d'une courte durée (quelques minutes). Les charges peuvent être complètes ou partielles, soit tous les jours soit plusieurs fois par semaine, selon l'utilisation. Pendant des longues périodes, le téléphone est en veille et la batterie est très peu sollicitée (décharge à faible régime).

Les sollicitations de la batterie d'un ordinateur portable sont assez différentes de celles d'un téléphone, parce que l'ordinateur est arrêté la plupart du temps au lieu d'être en

veille comme le téléphone. Lorsqu'il est utilisé, le régime est similaire à celui d'un téléphone portable (autonomies semblables), mais les périodes d'utilisation sont généralement plus longues (quelques heures) que pour l'application téléphone (quelques minutes).

Une batterie de système d'alimentation sans interruption est chargée puis en maintien de charge presque tout le temps. Lorsqu'un défaut d'alimentation apparaît (généralement quelques minutes par an), le profil d'utilisation suit une succession de décharges de puissance variable.

La batterie d'un véhicule (EV, PHEV ou HEV) est seulement utilisée pendant les phases de roulage du véhicule ou pendant la charge de la batterie (EV ou PHEV). Les périodes pendant lesquelles la batterie est au repos sont beaucoup plus importantes que dans les exemples précédents. Pendant les phases de roulage, l'utilisation est aussi différente des exemples précédents parce qu'il peut y avoir de la récupération d'énergie : le profil d'utilisation consiste alors en une succession de décharges et de charges de puissance variable.

Même si dans les exemples de la figure 3.16 les profils d'évolution d'état de charge de deux applications semblent proches (fréquence des charges, niveaux d'état de charge), les modes de fonctionnement peuvent être très différents. Notamment, entre un téléphone portable et un véhicule électrique les principales différences sont :

i) temps au repos presque inexistant dans le téléphone et majoritaire dans le véhicule,

ii) récupération d'énergie fréquente dans le véhicule (inversion du courant).

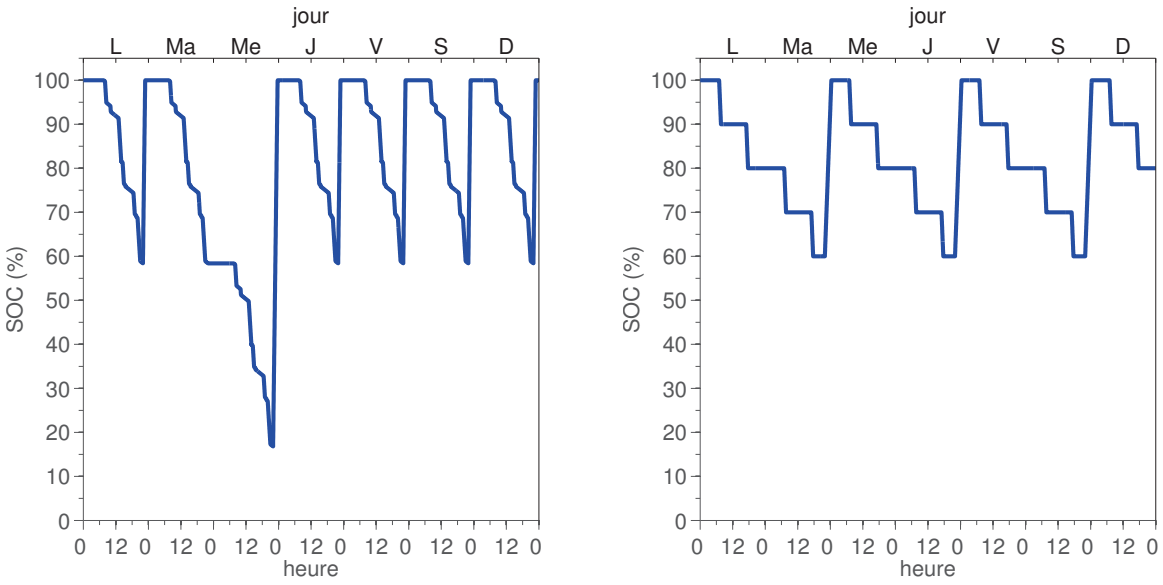


Figure 3.16. Exemples de profils d'utilisation de batteries : (a) téléphone mobile, charge de la batterie presque tous le jours ; (b) voiture électrique avec deux trajets par jour diminuant l'état de charge de 10 % et une recharge complète tous les deux jours.

3.5.3. Impact du vieillissement sur les performances de la batterie

Le vieillissement aura un impact à la fois sur la quantité d'énergie et sur la puissance que la batterie est capable de fournir ou d'accepter. Même si d'un point de vue applicatif les performances les plus intéressantes à analyser sont l'énergie et la puissance, celles qui sont le plus souvent analysées lors du vieillissement sont la capacité et l'impédance. Les caractéristiques d'énergie et de puissance sont directement liées à la capacité et à l'impédance interne et peuvent être calculées à l'aide de modèles.

Comme cela a été expliqué dans le chapitre précédent, la dégradation des éléments de batteries repose sur des phénomènes physico-chimiques (réactions parasites). Ces mécanismes de vieillissement ont comme conséquences la disparition de matière active et/ou lithium cyclable et la prolifération d'espèces parasites. Enfin, la diminution de la capacité et l'augmentation de l'impédance dépendent de l'évolution des mécanismes de vieillissement.

3.5.3.1. Pertes de capacité

Les mécanismes de vieillissement induisant une baisse de la capacité peuvent le faire de trois manières : perte de lithium cyclable (LLI), perte de matière active positive (LAM_{PE}) et perte de matière active négative (LAM_{NE}). Selon [86], les pertes LAM_{PE} et LAM_{NE} peuvent être déclinés en LAM_{liPE}, LAM_{dePE}, LAM_{liNE} et $LLAM_{deNE}$, selon si ces pertes se produisent à l'état lithié ou délithié des électrodes.

Dans une cellule, plusieurs mécanismes de vieillissement peuvent avoir lieu simultanément. Dans ce cas, plusieurs types de pertes de capacité (LLIou LAM) peuvent coexister. La capacité de la cellule est déterminée à la fois par la capacité de chacune des électrodes et par la quantité de lithium cyclable.

Par exemple, [144] et [138] ont réalisé des essais de vieillissement sur des cellules de chimie similaire. La cellule utilisée par [144] était une $LiNi_{0.7}Co_{0.3}O_2$/graphite-coke hybride avec une électrolyte EC-DC 1 :1 $LiPF_6$ 1M. La cellule utilisée par [138] était une $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$/graphite avec une électrolyte EC-DEC 1 :1 $LiPF_6$ 1M. Dans les essais réalisés par [144], la perte de capacité était due à une LLI. Ces résultats contrastent avec ceux de [138], où la perte de capacité provenait principalement d'une LAM_{PE}.

Pour les essais réalisés en vieillissement calendaire dans le projet SIMCAL sur, entre autres, des cellules LFP, le principal mécanisme de vieillissement constaté était la LLI [141, 145].

3.5.3.2. Augmentation d'impédance

L'augmentation d'impédance est liée à la détérioration du chemin électronique (par exemple à cause de la disparition d'une certaine quantité de conducteur électronique) ou à la détérioration du circuit ionique (par exemple à cause de l'apparition d'espèces opposant une certaine résistance à la circulation d'ions lithium comme la SEI).

Comme l'impédance dépend de tous les composants de la cellule (électrodes, électrolytes, additifs et substances parasites), l'évolution de l'impédance ne se fera pas de la même manière selon la composition de la cellule et les conditions de vieillissement.

Par exemple, rien que pour la SEI des électrodes graphite, la modélisation de l'impédance est aussi complexe que sa composition [123]. L'évolution de l'impédance de la SEI peut avoir autant de degrés de liberté que le nombre de paramètres de son impédance équivalente.

L'analyse des mesures effectuées par spectroscopie d'impédance peut nous aider à discriminer les différents mécanismes de vieillissement.

La résistance peut varier [89] en fonction du vieillissement ou non [146], cela parce que différents mécanismes de vieillissement peuvent affecter les propriétés de l'électrolyte ou du chemin électronique.

3.6. Les moyens de lutter contre le vieillissement

Les batteries lithium-ion ont déjà des performances très supérieures aux technologies précédentes (plomb, NiCd et NiMH), principalement en durabilité, densité énergétique et densité de puissance. Les applications des batteries dans le domaine du transport constituent néanmoins un défi pour cette technologie (et encore plus pour les technologies précédentes). En ce qui concerne les véhicules hybrides, les performances de puissance doivent être améliorées. En ce qui concerne le véhicule électrique, nous souhaitons toujours plus d'autonomie et donc, d'énergie embarquée. Dans tous les cas, nous voulons des batteries plus sûres et qui durent plus longtemps.

Cette partie est consacrée aux pistes d'amélioration des caractéristiques des batteries lithium-ion, notamment l'amélioration de leur durée de vie.

3.6.1. Assemblage et choix des matériaux

De nombreux matériaux pour les batteries lithium-ion (electrolytes, électrodes, additifs, etc.) existent actuellement. Les matériaux doivent être choisis de manière à minimiser les éventuelles réactions parasites pour minimiser les possibilités d'apparition des mécanismes de vieillissement. Les proportions sel/solvant, le rapport LR des électrodes, la taille des particules, l'épaisseur des électrodes et la géométrie de la cellule sont aussi très importants.

3.6.1.1. Le choix de l'électrolyte

De nombreuses études ont démontré une très bonne durabilité des batteries lorsque des électrolytes autres que $LiPF_6$ sont utilisés. Ces études ont été réalisées sur diverses chimies d'électrode, voici quelques exemples :

L'utilisation de LiBoB ($LiB(C_2O_4)_2$) ou LiODFB ($LiBF_2(C_2O_4)$) à la place de $LiPF_6$ peut contribuer à une plus longue durée de vie des batteries LMO parce que la dissolution de manganèse se voit fortement diminuée. En contrepartie, l'impédance de la cellule augmente parce que la conductivité du LiBoB et du LiODFB est inférieure à celle du $LiPF_6$ [96, 147, 148].

La dissolution de fer dans la chimie LFP est plus importante avec du $LiPF_6$ que dans le cas du LiBoB [142], $LiClO_4$ [143] ou LiODFB [149]. Le choix d'un électrolyte $LiClO_4$ peut aussi diminuer l'impédance du LFP et minimiser la formation de films LiF [143, 149].

3.6.1.2. Équilibre des électrodes

L'équilibre entre la quantité de matière active positive et négative est très important. Dans une cellule idéale, les deux quantités doivent être égales ($LR = 1$). Si $LR > 1$ ($Q_{NE} > Q_{PE}$), en fin de charge l'électrode positive peut être surchargée, ce qui peut conduire à la dégradation de sa structure cristalline et oxyder l'électrolyte. Si $LR < 1$ ($Q_{NE} < Q_{PE}$), selon le régime de charge, la négative peut être surchargée, ce qui implique une déposition de lithium métallique.

On doit alors trouver un compromis dans la valeur du rapport LR. Un LR élevé minimise la déposition de lithium sur l'électrode négative mais peut engendrer des mécanismes de vieillissement de l'électrode positive. Inversement, un LR bas doit être choisi s'il est prioritaire de préserver la santé de l'électrode positive. En fonction des tensions d'électrode la valeur optimale de LR change. D'après [150], pour les cellules LCO/C cette valeur est comprise entre 1,05 et 1,15, tandis que lorsque la positive est LFP ou LMO la valeur optimale se situe entre 1,05 et 1,1. Pour des cellules à charge lente, la valeur de LR peut être diminuée.

3.6.1.3. Conception et géométrie de la cellule

Les contraintes d'encombrement et de refroidissement d'un assemblage de cellules influent sur le choix de la géométrie de la cellule (cylindrique, prismatique ou plate) ainsi que sur la position des contacts. D'une manière générale, les cellules plates (au format poche) permettent une meilleure dissipation thermique en comparaison avec les cellules prismatiques et cylindriques.

À l'intérieur de la cellule, la position des contacts et la géométrie des collecteurs de courant jouent un rôle déterminant dans la répartition du courant dans l'électrode. Par exemple, les simulations faites par [151] montrent que dans une cellule cylindrique, lorsque le collecteur ne permet pas une bonne circulation des électrons, cela conduit à des non-uniformités dans l'utilisation des électrodes : des gradients de température et de tension apparaissent. En conséquence, il y aura un fort vieillissement localisé près des contacts de la cellule. En plus des performances en vieillissement, les performances de puissance sont aussi inférieures dans les cellules avec une mauvaise distribution de courant au sein des collecteurs.

3.6.2. Technologie des matériaux

D'un point de vue technologique, les batteries lithium-ion évoluent très rapidement comparées aux technologies plomb et NiCd. Si les premiers tests sur les batteries lithium-ion datent des années 1970 et si leur mise sur le marché a été faite dans les années 1990, les batteries au plomb et NiCd ont commencé à être utilisées au XIX^{e} siècle (1859 et 1899 respectivement [69]).

Il est vrai que la vitesse d'évolution des performances des batteries, même lithium-ion, ne peut pas se comparer à la loi de Moore du domaine de l'électronique et de l'in-

formatique. Mais, il y a quelques décennies il semblait impensable qu'une technologie de batterie puisse dépasser le seuil du kW/kg en puissance ou 100 Wh/kg en énergie. Aujourd'hui des batteries lithium-ion typées puissance dépassent les 3 kW/kg en décharge et certaines cellules typées énergie avoisinent les 200 Wh/kg.

En termes d'énergie, avec les technologies actuelles d'électrode, nous pourrions atteindre des densités énergétiques de 590 Wh/kg : 372 mAh/g pour le graphite, 279 mAh/g pour une chimie LMO_2 (M = métal de transition) avec une tension de cellule de 3,7 V.

Plusieurs techniques permettent de prolonger la durée de vie des batteries lithium-ion : le revêtement (*coating*), le dopage et l'hybridation. Le **revêtement** consiste à appliquer une fine couche d'un matériau protecteur aux particules de matière active. La finalité première de cette couche est d'isoler la matière active de l'électrolyte. Le **dopage** consiste à modifier la structure de la matière active en substituant une partie du lithium cyclable ou du métal de transition par un autre élément, qui ne contribue pas à la réaction d'insertion mais rendra la structure plus résistante. Enfin, l'**hybridation** des électrodes consiste à combiner des particules de matière active différentes dans un même assemblage d'électrode. L'électrode résultante aura des caractéristiques intermédiaires aux deux matériaux. Le but de l'hybridation est de tirer profit des meilleures caractéristiques de chaque matériau d'électrode (énergie, puissance, durabilité).

3.6.2.1. Le revêtement (coating)

Le traitement de surface d'électrodes consiste à déposer une fine couche d'oxyde métallique, de métal (Ag, Cu, etc.) ou de carbone (hard carbon, graphite, etc.) sur l'électrode afin de la protéger des réactions de décomposition par contact avec l'électrolyte.

Cette technique s'applique généralement aux électrodes positives. Par exemple, dans le cas des électrodes LCO, LNO et LMO (spinel et lamellaire) le revêtement se fait généralement avec les oxydes métalliques : MgO, Al_2O_3, TiO_2, etc. Ce revêtement protège non seulement du contact direct avec l'électrolyte, mais aussi améliore la stabilité structurale et supprime les transitions de phase [152, 153].

En ce qui concerne les électrodes LFP la technique de revêtement avec du carbone est peut-être la plus répandue. Ces techniques de revêtement ont permis d'augmenter la cyclabilité de cette électrode. Le revêtement de carbone permet à la fois de diminuer l'impédance de l'électrode et de la protéger des réactions parasites avec l'électrolyte. En contrepartie, ce revêtement implique une diminution de la densité d'énergie [154, 155]. La méthode de fabrication du LFP peut générer un revêtement (de carbone ou de phosphure de fer) en même temps, sans besoin de réaliser une étape de revêtement supplémentaire [143].

Appliqué aux électrodes LTO, le revêtement de carbone s'avère très efficace pour empêcher la décomposition de cette électrode et la conséquente production de gaz [132]. Le présence de carbone provoquera dans un premier temps la formation d'une fine couche de SEI protectrice. D'autres substances peuvent être utilisées pour protéger les électrodes LTO comme l'argent ou le cuivre [156]. Ces revêtements augmentent considérablement la cyclabilité de ces électrodes en diminuant leur impédance.

Un autre type de revêtement consiste en une couche d'un matériau actif. Ainsi, par exemple, le LTO peut être utilisé pour revêtir les électrodes positives LCO ou LMO spinel [156]. Les électrodes LMO (spinel) peuvent aussi être revêtues d'une fine couche d'oxyde lamellaire ($LiCoO_2$, $LiCo_{0.5}Ni_{0.5}O_2$ ou $Li_{0.75}CoO_2$) [152].

3.6.2.2. Le dopage

Dans les électrodes positives constituées d'oxyde de métal de transition (LCO, LNO, LMO, etc.), le dopage consiste à substituer partiellement le métal de transition (Co, Ni, Mn) par de l'aluminium, du magnésium ou du chrome. Le dopage se traduit par une plus faible dissolution métalique et de moins fortes dilatations de l'électrode, ce qui a généralement un effet bénéfique pour l'espérance de vie [139, 147, 157].

Pour les électrodes LTO ($Li_4Ti_5O_{12}$), les substitutions peuvent être faites dans le lithium : $Li_{4-x}M_xTi_5O_{12}$, M étant de lantane, du magnésium ou de l'aluminium ; ou dans le titane : $Li_4M_xTi_{(5-x)}O_{12}$, M étant du zirconium, du molybdène ou du vanadium. Le dopage peut aussi impliquer la substitution d'une partie du lithium et d'une partie du titane, comme par exemple $Li_{3.95}Al_{0.15}Ti_{4.9}O_{12}$ [156]. D'après les résultats de [158], l'ajout d'aluminium prolonge la durée de vie tandis que l'ajout de magnésium améliore la conductivité (mais empire la longévité). D'après les résultats de [159], le dopage avec du lantane améliore à la fois les performances en puissance et la longévité de la batterie.

Le dopage de l'électrode LFP avec du zinc, nickel, cobalt ou magnésium améliore les propriétés en puissance et en capacité à plusieurs régimes ainsi que la longévité [160, 161].

3.6.2.3. Le mélange d'électrodes

Le mélange d'électrodes positives permet d'améliorer les performances d'une électrode donnée [162] :

- ➞ Pour les électrodes NCA, une combinaison avec le LMO permet de diminuer le coût, améliorer la sécurité (stabilité thermique) et les performances en puissance. En contrepartie les performances en vieillissement calendaire seront dégradées.
- ➞ Pour les électrodes LMO (spinelles) la caractéristique à améliorer est la durabilité face au vieillissement calendaire. Ceci est achevé en le combinant avec un oxyde lamellaire, typiquement NMC.
- ➞ Les électrodes LFP seront mélangées avec une lamellaire pour augmenter leur faible niveau de tension.
- ➞ L'électrode LCO peut voir sa stabilité thermique améliorée et sa dégradation à des hauts niveaux de tension diminuée lorsqu'elle est combinée à une autre électrode lamellaire ou une spinelle.

Les électrodes négatives peuvent aussi être mélangées, par exemple du LTO avec du *hard carbon* [163].

3.6.2.4. Des nouvelles électrodes

Dans le but d'augmenter principalement la densité d'énergie des batteries lithium-ion, des nouveaux matériaux d'électrode sont en développement. Parmi les matériaux des électrodes positives on trouve des matériaux d'insertion comme des olivines ($LiMnPO_4$, $LiCoPO_4$), avec la même capacité spécifique que $LiFePO_4$ mais des tensions plus élevées. On trouve aussi des électrodes lamellaires comme Li_2MnO_3, qui peut atteindre 458 mAh/g pour la même tension que $LiCoO_2$ et des structures spinelles comme le $LiCo_2O_4$ avec même tension et capacité spécifique que $LiMn_2O_4$ mais plus compacte (plus de capacité volumique) [164].

D'autres matériaux, qui ne sont pas des matériaux d'insertion, sont à l'étude pour les électrodes positives. Avec des capacités spécifiques bien plus importantes comme

par exemple CuF_2 avec plus de 400 mAh/g ou de cathodes au souffre avec plus de 1 000 mAh/g. Les principaux obstacles à l'utilisation de ces électrodes sont leur faible réversibilité (fortes dilatations et hystérésis) et leur faible conductivité électrique [164].

Pour les électrodes négatives, le lithium métal constitue depuis longtemps une promesse d'évolution des batteries au lithium, avec une capacité théorique 10 fois plus importante que celle du graphite. Le principal problème de cette électrode est son irréversibilité avec une croissance dendritique si des électrolytes liquides conventionnels tel que le $LiPF_6$ sont utilisés. Des électrolytes polymères sont utilisés avec une température de fonctionnement assez élevée [71].

D'autres matériaux candidats pour succéder au graphite comme électrode négative existent avec des réactions d'oxydoréduction classiques. Parmi ces matériaux, le silicium ($Li_{15}Si_4$) attire l'attention de la communauté scientifique, par son faible coût, son abondance, son faible potentiel et sa forte capacité (proche de celle du lithium métal à 3 347 mAh/g) [164]. Le principal inconvénient est le changement de volume de plus de 200 % entre l'état déchargé et l'état chargé. Ces dilatations produisent des fractures de particules menant à l'isolement de matière active (LAM) et détruisent la SEI protectrice ce qui conduit à une éternelle réformation de SEI (LLI).

La nanostructuration semble être une piste pour rendre utilisables ces nouveaux matériaux à forte capacité spécifique. Des matériaux composites combinant de l'oxyde de graphène du graphite et des nanotubes de carbone ont des caractéristiques prometteuses avec une capacité spécifique de plus de 1 000 mAh/g après 325 cycles [165]. D'autre molécules carbonées permettent d'aller au délà des 372 mAh/g, avec des stœchiométries qui peuvent atteindre LiC_2 ; ainsi ces électrodes peuvent atteindre voire dépasser 1 000 mAh/g [166].

3.6.2.5. Après le lithium

Des recherches sont menées actuellement dans le but de développer les matériaux nécessaires pour des batteries qui utiliseraient d'autres ions que le lithium. Les deux principaux candidats sont le sodium et le magnésium, voisins du lithium dans la table périodique des éléments.

Les principaux avantages du magnésium par rapport au lithium sont son abondance (1 000 fois plus abondant dans la croûte terrestre) et la capacité volumique (3,8 Ah/L pour le Mg contre 2,1 Ah/L pour le Li). Par contre le lithium est plus léger (3,8 Ah/kg pour le Li contre 2,2 Ah/kg pour le Mg). Néanmoins ces chiffres concernent seulement le magnésium et le lithium à leur état métallique, or les capacités spécifiques et volumiques dépendent aussi du poids et volume des matériaux d'insertion. Les matériaux utilisés dans les recherches actuelles sont généralement différents de ceux utilisés dans les batteries lithium-ion. Les électrodes négatives sont généralement métalliques (magnésium, étain ou bismuth). En ce qui concerne les positives, on trouve des composés de molybdène ou de tungstène avec du souffre ou du sélénium, par exemple Mo_6S_8, MoS_2, WSe_2, etc. Certaines électrodes s'inspirent d'oxydes métalliques de la technologie lithium-ion (manganèse, cobalt) sous forme spinelle ou lamellaire. En plus d'être une technologie qui n'est pas encore mature, le besoin d'éléments peu abondants comme le molybdène, le tungstène ou le bismuth relativise l'avantage d'abondance du magnésium face au lithium [167 – 170].

Les batteries sodium-ion semblent être à un stade de maturité technologique bien plus avancé. Le principal avantage du sodium en tant qu'élément chimique par rapport au lithium est son abondance. Si actuellement le prix des batteries lithium-ion ne dépend

pas fortement du prix du lithium [171], l'extraction massive de lithium pourrait conduire à un épuisement de cette matière première [172, 173]. Le sodium est actuellement 30 à 40 fois moins cher que le lithium [174, 175]. Un autre avantage est que le sodium est moins réactif avec l'électrolyte et le collecteur d'aluminium [175], ce qui conduirait à une meilleure stabilité.

Actuellement les capacités spécifiques au niveau de l'électrode positive se situent entre 120 et 200 mAh/g et des niveaux de tension de 2,6 à 3,2 V (vs. Na^+/Na^0). Pour les électrodes négatives, la capacité spécifique se situe entre 300 et 600 mAh/g pour des tensions de 0,1 à 0,6 V. Selon l'expression 3.16, cela donne des capacités au niveau de la cellule d'entre 85 et 150 mAh/g et des tensions de cellule entre 2 et 3,1 V, c'est-à-dire entre 170 et 465 Wh/kg, soit des niveaux semblables aux niveaux obtenus avec le lithium.

Les matériaux utilisés dans les batteries lithium constituent la base pour les batteries au sodium, l'atome de sodium peut simplement remplacer celui de lithium dans beaucoup de formulations : ainsi nous avons le phosphate de fer sodié (Na_xFePO_4) et les oxydes de métaux de transition (Na_xMO_2, avec $M = Co$, Fe, Ni, Mn,etc.) pour les électrodes positives. Les électrodes négatives peuvent être le sodium métal ou un dérivé du graphite (Na_xC_6). Les électrolytes sont aussi de la même famille chimique que ceux du lithium ($NaClO_4$, $NaPF_6$) en dissolution organique (EC, DEC, DMC, PC, etc.) [174, 176, 177].

Un inconvénient majeur des cellules sodium par rapport au lithium est que, à cause de sa taille, le sodium est plus difficilement inséré dans les électrodes, ce qui se traduit par des pertes énergétiques plus importantes et la possible destruction des électrodes. Notamment dans le cas de l'insertion du sodium dans le graphite, où la taille nécessaire à l'insertion du sodium (0,37 nm) est supérieure à la distance entre les couches de graphène (0,34 nm) [175].

3.6.3. Optimisation de l'utilisation

Les solutions que l'on a évoqué ci-dessus consistent à prolonger la durée vie et à améliorer les performances des batteries par un changement de technologie. Dans un cadre de sobriété dans la consommation des ressources naturelles, les technologies existantes doivent être utilisées de manière rationnelle, en essayant d'exploiter au maximum leurs possibilités : nous ne pouvons pas nous limiter à faire une course à l'évolution technologique, en remplaçant chaque technologie par une autre à chaque fois. Les solutions qui vont être énoncées ici concernent donc une meilleure utilisation des technologies actuelles de batterie.

3.6.3.1. Dimensionnement optimal

L'utilisation optimale de chaque cellule commence dès la phase de conception de la batterie. Le dimensionnement de la batterie consiste à la recherche de la meilleure cellule et de la meilleure association des cellules en série et en parallèle qui permette de remplir les critères d'énergie et de puissance préétablis. Ce dimensionnement est conditionné par des facteurs limitants : la géométrie, la masse, la dissipation thermique et évidemment le prix. Le **dimensionnement optimal** de batteries consiste à tenir compte des besoins (énergie et puissance) d'une application donnée pour s'adapter au mieux à celle-ci.

Un véhicule peut être utilisé de multiples façons, caractérisées par la fréquence d'utilisation, le kilométrage par trajet et le type de trajet (urbain, route, autoroute). Chaque

utilisateur a des besoins différents : la batterie de chaque véhicule pourrait être dimensionnée de façon à couvrir les besoins de chaque utilisateur. Au lieu de concevoir un véhicule avec une batterie qui sert à tous les types d'utilisateur, les constructeurs pourraient proposer une gamme de batteries s'adaptant à plusieurs types d'utilisateur.

Cette solution a un inconvénient majeur qui est le coût de la différenciation. La taille d'une gamme de produits fait automatiquement augmenter le prix de chaque modèle, car il y a des spécificités à prendre en compte dans chaque modèle (par exemple, surcoûts de conception) et parce que le prix augmente avec les petites séries de production. Il y aurait donc un équilibre à trouver entre le surcoût et les avantages en termes de performances et de durabilité.

3.6.3.2. Gestion de l'énergie lors de l'utilisation

Dans un véhicule hybride, la répartition entre la puissance provenant du moteur électrique et celle qui provient du moteur thermique est généralement gérée de façon à minimiser la consommation de combustible. La batterie étant un composant coûteux et sensible, des lois d'énergie avec un double objectif de minimiser la consommation de combustible et de minimiser l'endommagement de la batterie, pourraient être conçues.

Dans tous les cas (pour les véhicules hybrides comme pour les véhicules électriques), à l'intérieur de la batterie chaque cellule est différente et évolue de façon différente. Les BMS (*Battery Management System*) veillent à ce que les sollicitations de chaque cellule ne soient pas excessives (tension, courant, température). Les BMS actuels ne tiennent pas compte des différences dans les caractéristiques, notamment de l'état de santé de chaque cellule. La prise en compte de chaque cellule individuellement amènerait à une utilisation optimale de toutes et chacune des cellules de la batterie ce qui conduirait dans l'ensemble à une plus longue durée de vie de la batterie. Les travaux de [178] ont mis en évidence le potentiel d'amélioration de la durée de vie des batteries de supercondensateurs lorsque la gestion de l'énergie se fait en tenant compte de l'état de santé individuel de chaque cellule. Ces travaux sont transposables aux batteries d'accumulateurs électrochimiques.

3.6.3.3. Gestion de la recharge

Le protocole de charge peut jouer un rôle important dans la vie d'une batterie. Par exemple, [179] a comparé trois protocoles : CC/CV, CP/CV et MCC/CV. Le premier protocole (CC/CV) est le protocole de charge standard des cellules lithium-ion : il consiste à charger la cellule à courant constant (CC) jusqu'à ce que la cellule atteigne sa tension maximale, puis à maintenir cette tension (CV) jusqu'à ce que le courant descende à un certain seuil (typiquement C/20). Le protocole CP/CV est une modification du protocole CC/CV où la première phase se fait à puissance constante au lieu de courant constant. La puissance de la phase CP a été calculée de manière à ce que la durée de cette phase soit équivalente à celle de la phase CC du premier protocole. Enfin, le protocole MCC/CV comprend une première phase à un faible courant pendant 30 minutes, puis une charge CC/CV. Les résultats de cette étude ont montré une plus grande longévité des cellules chargées selon le protocole de charge CP/CV.

Les travaux de [180] et de [181] sont des exemples montrant l'influence dans la durée de vie de différentes stratégies de charge de la batterie de véhicules électriques. La stratégie de charge optimale dépend de la sensibilité de la batterie à chaque facteur de

vieillissement. Un compromis peut être trouvé entre rapidité de la charge, moment de la journée pour minimiser à la fois la dégradation induite par le courant (cyclage) et la dégradation induite par le niveau de *SoC* (calendaire).

3.6.3.4. V2G, autopartage et seconde vie des batteries

En sachant que le véhicule électrique actuel est destiné aux trajets de courte distance et d'après les enquêtes sur les déplacements des français présentées dans le chapitre 1, ce véhicule serait utilisé en moyenne deux fois par jour et 28 minutes à chaque fois. D'après ces chiffres, la batterie ne rendrait un service que 4 % du temps.

La batterie d'un véhicule électrique est un élément très coûteux pour être utilisé juste quelques minutes par jour. En effet le prix d'une batterie est d'environ 7 500 à 15 000 € si nous considérons un prix de 500 €/kWh. Sachant que le vieillissement calendaire est toujours présent, nous devons maximiser le temps de service des batteries. La maximisation du temps de service de la batterie peut être vu sous trois angles : V2G, autopartage et seconde vie des batteries.

Le premier consiste à utiliser la batterie des véhicules électriques (EV et PHEV) rationnellement en tenant compte de leur interaction avec le réseau d'énergie électrique. C'est ce qu'on appelle **V2G** (*Vehicle to Grid*) où la batterie des véhicules électriques est utilisée pour rendre un service de mobilité et pour améliorer l'efficacité du réseau électrique.

En effet, en imaginant un scénario avec un parc d'un million de véhicules électriques en France, avec une moyenne de 20 kWh d'énergie embarquée, cela suppose une quantité d'énergie disponible de 20 GWh. Cette énergie peut constituer un tampon d'énergie qui peut aider à lisser la courbe de puissance du réseau demandée. Sans modifier les installations domestiques actuelles, la puissance de charge/décharge de chaque véhicule sur le réseau est limitée à environ 3 kW, ce qui ferait une puissance disponible de 3 GW au total dans le scénario ci-dessus. Cette puissance représente l'équivalent de trois réacteurs nucléaires ou plus de la moitié de la puissance utilisable grâce aux stations de transfert d'énergie par pompage (5 GW).

L'**autopartage** constitue une alternative au modèle économique actuel consistant à louer plutôt qu'acheter son véhicule. Ce modèle pourrait permettre de maximiser l'utilisation des batteries des véhicules électriques, ces derniers étant disponibles pour plus d'un utilisateur chaque jour. Le nombre de trajets et les kilomètres parcourus avec chaque batterie seraient alors plus nombreux.

Enfin, une **seconde vie de batteries** est possible pour les batteries de véhicule électrique. Les constructeurs définissent souvent la fin de vie comme le moment où la batterie ne contient que 70 ou 80 % de la capacité (ou 50 % de la puissance) d'origine. Les batteries de véhicule électrique ont des très bonnes performances d'énergie et de puissance par rapport aux performances nécessaires à d'autres applications. Nous pouvons donc réutiliser ces batteries dans des applications requérant moins d'énergie ou de puissance.

Aussi, la batterie peut être démontée et les cellules triées, car l'état de santé des cellules peut être différent. Certaines cellules seraient ainsi réutilisées avant d'être recyclées.

CHAPITRE 4

Caractérisation des accumulateurs lithium-ion et de leur vieillissement

Ce chapitre est consacré à la caractérisation des batteries lithium-ion et plus particulièrement à leur vieillissement. Cette caractérisation se fait d'un point de vue externe à la batterie, et concerne les caractéristiques électriques.

Dans la première partie du chapitre les principales techniques de caractérisation électrique d'une batterie (ou cellule) seront décrites. La principale limitation de ces techniques réside dans le fait que la cellule ne peut pas être décomposée suivant ses parties constituantes pour les évaluer séparément. Néanmoins, certaines techniques, notamment l'analyse incrémentale de la capacité permettent de retrouver les caractéristiques de chaque électrode séparément.

La deuxième partie du chapitre porte sur la caractérisation du vieillissement à l'aide d'essais de vieillissement accéléré. Dans ce travail, une attention particulière est portée sur le vieillissement calendaire et l'accélération de ce vieillissement lorsque l'état de charge change régulièrement.

Deux technologies lithium-ion sont considérées : la LFP et la NMC.

4.1. Essais électriques sur des éléments de batterie

D'un point de vue génie électrique, les éléments de batteries (cellules) sont des dipôles. Dans ce domaine, les composants de chaque cellule (électrodes, collecteurs, etc.) sont indissociables et les essais électriques se limitent à utiliser chaque cellule avec une connexion à quatre points. Il n'y a donc aucun moyen de charger une électrode sans décharger l'autre.

Comme les caractéristiques des cellules sont très sensibles à la température, les essais se réalisent souvent dans un environnement à température contrôlée (par exemple dans une enceinte climatique). Pour la même raison, des sondes de température sont placées en surface ou sur les bornes de connexion des cellules.

Une cellule ou une association de cellules est connectée à un banc d'essais qui s'occupe de charger et décharger les cellules en suivant un programme (séquence d'actions). Plusieurs cellules peuvent être associées en série ou en parallèle pour former une batterie. Lorsque les cellules sont associées en série, la surveillance de la tension de chaque cellule est nécessaire.

Dans une définition très générale, un banc d'essais d'éléments de batterie est un équipement capable de charger et de décharger des cellules, d'enregistrer la température et la tension de chaque élément et, éventuellement, de communiquer avec d'autres appareils, par exemple des enceintes climatiques pour contrôler la température.

La sécurité des essais est primordiale, pour cela la surveillance de la tension et de la température de chaque cellule doit se réaliser indépendamment de l'essai. La plupart des bancs d'essais commerciaux (Arbin, Digatron, Bitrode, Bio-logic, etc.) intègrent des systèmes de sécurité, matériels et/ou logiciels où on peut régler des seuils de tension, courant et température à ne pas dépasser.

Malgré cela un niveau de sécurité supplémentaire est souvent souhaitable, notamment pour les essais de vieillissement qui, à la fois, sont d'une durée très longue et pendant lesquels les cellules sont soumises à des conditions d'utilisation extrêmes. Ce niveau de sécurité supplémentaire est assuré par des appareils indépendants du banc d'essais, que nous appellerons alarmes.

Les alarmes doivent être des appareils robustes, capables de réagir à tout moment en cas de dépassement des seuils de fonctionnement d'un élément. En cas de dépassement d'un seuil de fonctionnement (température ou tension) l'alarme communique avec le banc d'essais, enceinte ou tout autre élément. Les actions attendues en cas d'alarme sont les suivantes :

- ➞ limitation de la consigne du banc d'essais,
- ➞ limitation de la consigne de la température de l'enceinte,
- ➞ déconnexion de l'élément du banc d'essais,
- ➞ coupure de l'alimentation du banc d'essais et/ou de l'enceinte,
- ➞ activation d'un signal sonore,
- ➞ activation d'un système d'extinction de feu.

4.1.1. Limites et modes de fonctionnement

Les limites de fonctionnement des cellules sont des niveaux seuils de certaines variables à ne pas dépasser. Typiquement les seuils de fonctionnement sont définis pour la température (T_{max}, T_{min}) et pour la tension (U_{max}, U_{min}). D'autres variables à surveiller sont le niveau de courant et l'état de charge, mais ce dernier est parfois difficile à calculer. Dans les recommandations d'utilisation fournies par le fabricant, quatre valeurs de seuil de courant sont généralement définies : en charge et en décharge, en impulsion ou en continu.

Dans tous les cas, au minimum, la tension et la température doivent être surveillées, parce qu'à partir des valeurs de ces deux variables il est possible d'avoir, au moins d'une manière approximative, une idée de l'état interne de la cellule et des réactions s'y produisant.

Lorsque les cellules sont sollicitées au délà des limites de fonctionnement, elles peuvent se déformer, s'ouvrir (avec émission de liquide ou de gaz), s'enflammer ou exploser. Cela est d'autant plus important lorsque le nombre de cellules testées est élevé, parce qu'un incident déclenché dans une cellule risque de se propager dans les cellules voisines.

Une cellule peut être chargée/déchargée à l'aide d'un banc d'essais selon quatre modes de fonctionnement : CC, CP, CR et CV. En mode CC (*Constant Current*) le banc débite un courant de valeur fixe. En mode CP (*Constant Power*) le banc débite un courant variable en fonction de l'évolution de la tension de façon à maintenir une valeur

de puissance constante : en décharge le courant est croissant (la tension diminue) et en charge décroissant (la tension augmente). Le mode CR (*Constant Resistance*) consiste à faire fonctionner le banc comme une résistance de valeur fixe pour décharger la cellule. Le critère d'arrêt d'une charge ou d'une décharge en mode CR, CC et CP est normalement un niveau de tension : respectivement U_{sup} et U_{inf} ; ou une durée déterminée t_{max}.

Enfin, le mode CV (*Constant Voltage*) consiste à maintenir la tension aux bornes de la cellule constante. La valeur du courant est alors liée à l'impédance de la cellule et à la différence entre la consigne de tension et la tension à vide (OCV). En charge comme en décharge, en mode CV, l'OCV de la cellule converge vers la consigne de tension et de ce fait la valeur absolue du courant diminue en fonction du temps. Le critère d'arrêt de ce mode de fonctionnement peut être une durée ou la valeur minimale du courant, I_{end}.

Ce mode de fonctionnement CV ne peut pas être appliqué directement à une cellule car la différence de tension éventuelle entre la cellule et la consigne pourrait engendrer des courants de valeur très élevée. Une phase CV vient toujours après une autre phase (CC par exemple) qui permet d'amener la tension de la cellule à la valeur souhaitée.

Un autre mode de fonctionnement est le repos, où le banc laisse la cellule évoluer librement, comme si elle était déconnectée (circuit ouvert). Le critère d'arrêt d'une phase de repos est normalement une durée.

Certains bancs d'essais permettent la définition d'autres critères d'arrêt, comme par exemple la variation de tension (dU/dt) ou la quantité de charge ($\int I dt$). Parfois même, le banc permet à l'expérimentateur de créer des formules pour définir de nouvelles variables en fonction des grandeurs mesurées (T, U, I et t) et des compteurs (par exemple le nombre de cycles). Ces variables peuvent ensuite être utilisées comme critère d'arrêt ou comme valeur de consigne pour un mode de fonctionnement.

4.1.2. Essais simples

Un essai simple peut être défini comme une succession d'étapes de repos, de charge ou de décharge bien identifiées. Pour être capable identifier de façon unique un essai simple, nous devons définir le mode de fonctionnement, la valeur de la consigne et le critère d'arrêt de chaque étape. Pour définir un essai simple, nous pouvons alors faire une liste d'étapes, où chaque étape est définie par trois valeurs (mode de fonctionnement, consigne, critère d'arrêt). Voici quelques exemples :

- ➞ décharge CC, 1C, 2,5 V : décharge à un courant constant égal à 1C jusqu'à ce que la tension atteigne 2,5 V.
- ➞ charge CP, 1 W, 300 s : charge à puissance constante de 1 W pendant 5 minutes (300 secondes).
- ➞ décharge CR, 1 Ω, 2,5 V - 300 s : décharge à résistance constante jusqu'à ce que la tension atteigne 2,5V et au maximum pendant 5 minutes.
- ➞ charge CCCV, C/2 - 4 V, C/20 - 1 h : charge à un courant constant égal à C/2 jusqu'à ce que la tension atteigne 4 V, puis maintien de la tension jusqu'à ce que le courant diminue à C/20 ou au maximum pendant 1 h.
- ➞ décharge CCCV, 2C - 2 V, C/10 : décharge à un courant constant égal à 2C jusqu'à ce que la tension atteigne 2 V, puis maintien de la tension (2 V) jusqu'à ce que le courant diminue à C/10.

Par contre, la plupart des essais ne se limitent pas à une succession linéaire de modes de fonctionnement : il est nécessaire de prendre des décisions à la fin de certaines étapes.

Ainsi, la plupart des bancs d'essais actuels permettent la programmation de structures basiques $if \ldots else \ldots$ et de boucles for, en utilisant des compteurs, des mesures ou des variables dérivées des mesures.

Une multitude d'essais différents peuvent être réalisés pour évaluer les performances des éléments de batterie. Tous ces essais peuvent être décomposés en une série d'étapes de charge, décharge ou repos selon les modes de fonctionnement décrits précédemment (CR, CC, CP, CV).

4.1.2.1. Décharge d'une cellule

La figure 4.1 montre les profils de courant, tension et puissance lors de décharges d'une cellule selon les modes CR, CC, et CP. On peut voir que le courant d'une décharge est décroissant pour le mode CR, constant pour le mode CC et croissant pour le mode CP. Dans ces conditions, la décharge est alors plus longue en mode CR et plus courte en mode CP par rapport à une décharge en mode CC.

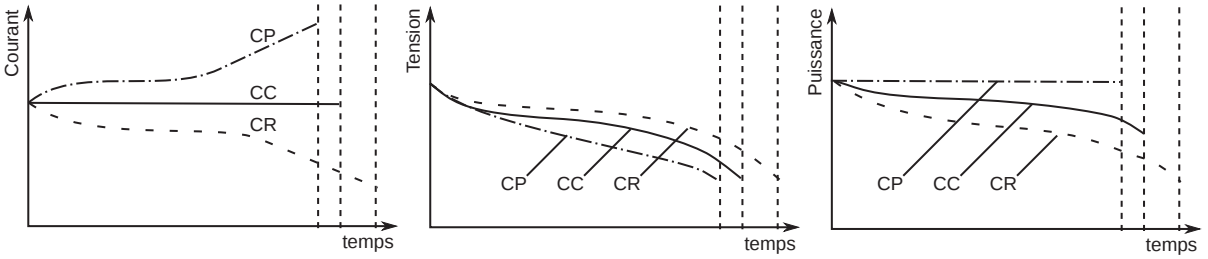


Figure 4.1. Profils de décharge d'une cellule selon les modes CR, CC et CP (à partir de [71]). Les trois décharges commencent avec les mêmes valeurs de courant et tension.

Il existe plusieurs critères d'arrêt de la décharge qui peuvent être programmés dans le banc d'essais. Les trois critères les plus courants sont la tension (U_{inf}), le temps (t_{max}) et la quantité de charge (Q_{max}).

Souvent, lorsque la décharge s'arrête par un critère de tension et que cette tension est la tension minimale de la cellule ($U_{inf} = U_{min}$), cette décharge est définie comme **décharge complète**. Néanmoins cette définition d'état complètement déchargé ne correspond pas à un unique état de charge de la cellule et dépend fortement de la chute de tension due à l'impédance interne (c'est-à-dire de la température, du régime de courant et de l'état de santé).

Le critère temporel est utilisé par exemple pour des décharges pulsées, permettant de réaliser une caractérisation de l'impédance de la cellule. Le critère de comptage des quantités de charge est utilisé typiquement pour fixer un niveau de SoC à partir d'un niveau initial SoC_0 connu.

Enfin, les décharges CCCV, CPCV et CRCV sont respectivement des décharges à courant, puissance et résistance constante jusqu'à une valeur de tension U_{min}, puis un maintien de tension à U_{min}. Ce mode de fonctionnement permet des décharges plus indépendantes des conditions d'essai (T, I) et de l'état de la batterie (SoC, SoH).

4.1.2.2. Charge d'une cellule

D'une manière analogue à la décharge, la charge de la batterie peut se faire en utilisant différents modes de fonctionnement et plusieurs critères d'arrêt de charge. Le protocole de **charge complète** d'une cellule lithium-ion se réalise typiquement avec le mode CCCV.

La figure 4.2 montre les phases du protocole de charge. Ce protocole permet une charge presque indépendante de l'état de vieillissement et de la température grâce à la phase CV. Pendant cette phase, le courant diminue progressivement lorsque le *SoC* s'approche de 100 %, ce qui fait diminuer la chute de tension due à l'impédance interne. En conséquence, l'état de charge à la fin d'une charge CCCV est presque le même pour une cellule à faible impédance (batterie neuve et/ou chaude) que pour une cellule à forte impédance (batterie vieillie et/ou froide).

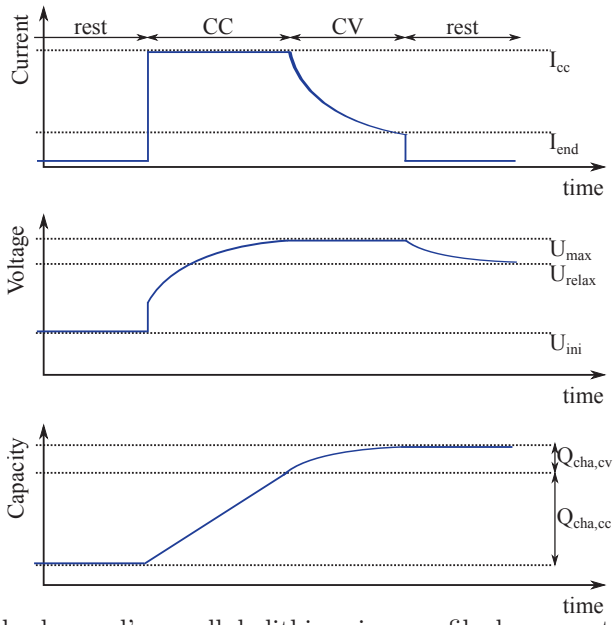


Figure 4.2. Protocole de charge d'une cellule lithium-ion, profils de courant, de tension et de quantité de charge [182].

4.1.2.3. Cyclage d'une cellule

Dans ce travail nous définirons le **cycle de décharge/charge** comme la succession d'une décharge et d'une charge entre deux niveaux de *SoC*. Généralement le cycle se fait en mode CC entre deux niveaux de tension U_{inf} et U_{sup}. Lorsque les niveaux de tension correspondent aux limites U_{min} et U_{max} de la cellule, le cycle est complet ; le cycle est partiel dans le cas contraire.

Pour minimiser la dérive de *SoC* à cause des variations de l'impédance de la cellule (vieillissement et/ou changements de température), la charge et/ou la décharge peuvent se faire en mode CCCV. Une autre solution (si le banc d'essais le permet) est le comptage de quantité de charge, mais la dérive de *SoC* peut être induite cette fois à cause d'une asymétrie dans la mesure du courant et dans les pertes faradiques dues à des réactions parasites.

Un cycle peut être défini sans ambiguïté en définissant les modes de fonctionnement, les consignes et les critères d'arrêt de chaque demi-cycle.

4.1.3. Essais complexes

4.1.3.1. GITT

L'essai GITT (*Galvanostatic Intermittent Titration Technique*), consiste à une charge ou décharge pulsée. Comme montré sur la figure 4.3, ce type d'essai est paramétré avec trois variables : la durée de l'impulsion (T_p), la durée des repos (T_r) et l'amplitude du courant (I_p). Il peut aussi être défini par l'amplitude (I_p), la période (T) et le rapport cyclique $\delta = T_p/T$. Généralement, on répète les impulsions pour balayer tout le domaine de variation de SoC, en charge et en décharge car le comportement (impédance, relaxation) peut être différent selon le sens du courant. Alors aux trois paramètres (T_p, T_r, I_p) , il faut ajouter les critères d'arrêt en charge comme en décharge, qui sont les tensions maximale (U_{max}) et minimale (U_{min}) de la cellule.

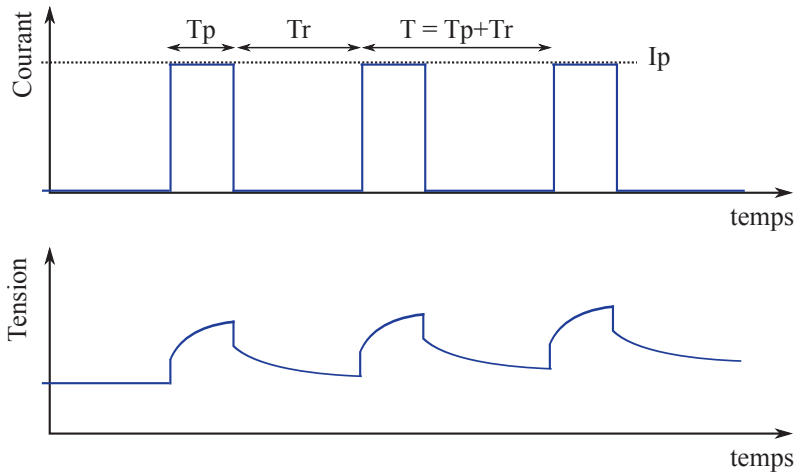


Figure 4.3. Schéma de l'essai GITT (charge).

Ce type d'essai permet de faire un balayage de l'état de charge de la cellule à un pas contant ($\Delta Q = T_p \cdot I_p = \delta \cdot T \cdot I_p$). L'exploitation des résultats de ces essais permet d'identifier l'impédance de la cellule dans tout le domaine de SoC, c'est-à-dire, de cartographier l'impédance.

Le principal avantage de cette méthode est sa simplicité : faible nombre de paramètres et facilité de mise en place (logicielle comme matérielle). L'inconvénient est que ce profil peut ne pas être représentatif de l'utilisation de la batterie, par exemple, d'une application "véhicule électrique", et donner donc une image de l'impédance déformée par rapport à l'application.

4.1.3.2. PITT

Un essai similaire au GITT, mais peut-être moins utilisé est la technique PITT (*Potentiostatic Intermittent Titration Technique*), qui consiste également à une charge ou décharge pulsée, mais en utilisant le mode CV. Dans cette technique, on fixe des paliers de tension et on mesure le courant pendant chaque palier. Cet essai a un intérêt particulier pour l'analyse incrémentale de la capacité (ICA ou DVA), parce que les données expérimentales issues de cette technique sont facilement exploitables pour réaliser de telles analyses.

4.1.3.3. Profils de courant et puissance

Lorsque le banc d'essais le permet, une cellule peut être soumise à un profil de courant ou de puissance défini au préalable. Cela consiste à faire fonctionner le banc avec une succession d'étapes en mode CC ou CP, celles-ci pouvant être de très courte durée.

Typiquement, le profil de courant peut être utilisé pour la caractérisation de l'impédance et de l'OCV des cellules à plusieurs niveaux de *SoC*. Par exemple, dans le projet SIMSTOCK [183] un profil de courant a été défini pour la caractérisation périodique des performances (RPT, *Reference Performance Test*) des cellules (figure 4.4). Ce profil commence par une charge complète pour établir une référence de SoC. Ensuite un profil de courant est appliqué consistant en une succession de cinq étapes :

i) décharge de 20 %

ii) repos 1 heure

iii) charge CC 1C pendant 5 minutes / décharge 1C pendant 5 minutes

iv) repos 1 heure

v) profil d'impulsions de charge/décharge de 10 secondes à plusieurs régimes

Ce profil est répété quatre fois, pour des SoCs de 80, 60, 40 et 20 %. L'étape iii permet l'identification de l'impédance lente pour un régime de courant (1C), tandis que l'étape v permet l'identification de l'impédance à haute fréquence (f>0,1 Hz) à plusieurs régimes (jusqu'à 7C).

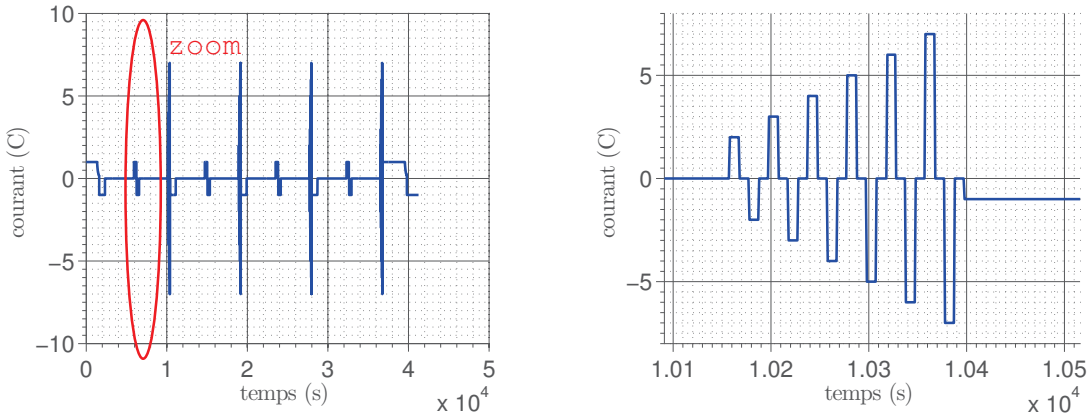


Figure 4.4. Profil de RPT du projet SIMSTOCK : (a) profil complet, (b) zoom sur la séquence d'impulsions à plusieurs régimes. Le courant est positif en charge.

Il existe des profils normalisés comme les profils HPPC (Hybrid Pulse Power Characterization) et DST (Dynamic Stress Test). Ces profils ont pour but d'établir un même profil pour tester différentes technologies de batteries dans des laboratoires différents et permettre ainsi la comparaison inter-technologies et inter-laboratoires.

D'autres profils, de courant ou de puissance, provenant d'enregistrements sur des cellules en utilisation réelle ou de simulations peuvent aussi être utilisés. Même si ces profils sont plus complexes, ils ne sont qu'une séquence de couples de valeurs (t, I) ou (t, P). Ces profils sont souvent utilisés dans l'étape de validation d'un modèle, par exemple comme celui illustré sur la figure 4.5.

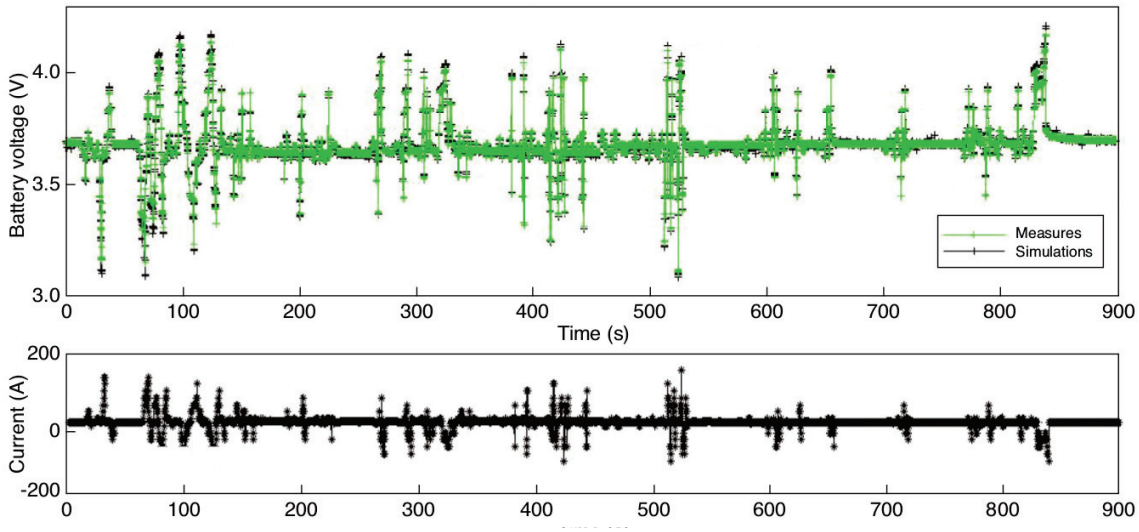


Figure 4.5. Profil de validation d'un modèle de batterie [91].

4.1.3.4. Spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance est une technique de mesure d'impédance en fonction de la fréquence. Il en existe deux types : GEIS et PEIS.

La technique GEIS (*Galvano Electrochemical Impedance Spectroscopy*) consiste à soumettre la cellule à une série de profils de courant, normalement sinusoïdaux, en balayant différentes fréquences (allant généralement de quelques kHz à quelques mHz) ; en mesurant la tension. En faisant le rapport entre tension et courant on obtient l'impédance de la cellule.

La technique PEIS (*Potentio Electrochemical Impedance Spectroscopy*) est similaire à la GEIS, mais en utilisant une consigne de tension (potentio) et en mesurant le courant résultant.

Les mesures issues des spectroscopies d'impédances ont un grand intérêt pour le diagnostic de batteries. En effet, le spectre d'impédance d'une batterie peut être décomposé en plusieurs parties, chacune correspondant à un composant de la batterie. La déformation du spectre d'une cellule dégradée met en évidence certains mécanismes de vieillissement.

4.2. Caractérisation électrique

La caractérisation électrique d'une batterie (ou cellule) consiste à déterminer les valeurs des performances d'énergie et de puissance, ainsi qu'à déterminer les états de charge (SoC) et de santé (SoH) à un instant donné.

4.2.1. État de charge et quantité de charge disponible

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer le SoC, que nous pouvons classifier en méthodes directes et indirectes. Parmi les méthodes indirectes, la plus utilisée est sans doute l'estimation à partir de la tension à vide (OCV). L'avantage de cette méthode est qu'elle est très peu intrusive. Elle comporte par contre comme inconvénient la nécessité

de bien connaître la relation $OCV(SoC)$, relation qui peut varier avec le vieillissement de la cellule et avec la température.

L'autre technique indirecte consisterait à utiliser la relation entre l'impédance et le SoC [184]. Cette méthode est intrusive (besoin de changer l'état de charge de la batterie pour mesurer son impédance). La précision de cette méthode est à priori inférieure à la méthode par l'OCV parce que l'impédance est plus sensible à la température et à l'état de santé que l'OCV.

Les méthodes les plus précises pour la détermination du SoC sont les méthodes directes. Ces méthodes consistent à charger ou décharger la batterie à un état de charge bien déterminé. Ces types des mesures ne sont pas toujours possibles pendant l'utilisation de la batterie.

Pour déterminer le SoC avec une méthode directe nous devons mesurer la quantité de charge disponible (Q_a) et la mettre en relation avec la capacité (Q) de la cellule (équation 4.1). La méthode directe la plus fréquente consiste à décharger complètement la batterie (équation 4.2).

$$SoC_0 = \frac{Q_a}{Q} \tag{4.1}$$

$$Q_a = \int_{SoC_0}^{SoC=0} I(t)dt \tag{4.2}$$

Le problème réside dans la définition d'une décharge complète. Plusieurs normes ont défini la décharge complète comme une décharge CC (ou CP) avec un taux de décharge donné jusqu'à atteindre la tension minimale de la cellule (U_{min}) [185 – 188]. Or, lorsqu'une décharge est interrompue par un critère de tension (U_{min}), la quantité de charge déchargée de la cellule dépend fortement de l'impédance. Cette mesure dépend aussi de l'état de relaxation de la batterie [182].

En utilisant le mode CCCV (charge ou décharge) la mesure de l'état de charge est plus précise parce que l'état de charge à la fin du CCCV est mieux déterminé. Le travail rapporté dans [182] a démontré qu'il est plus précis de mesurer l'état de charge en considérant la charge CCCV qui suit une décharge initiale CC. La précision se trouve améliorée d'un facteur 2 à 6 selon le SoC initial pour la technologie testée.

4.2.2. Capacité

La capacité (Q) d'une cellule se mesure normalement en décharge en utilisant un des protocoles décrits ci-dessus (CC, CP ou CCCV). Dans le chapitre précédent la **capacité théorique** d'une cellule a été définie. La **capacité mesurée** d'une cellule sera toujours inférieure à la capacité théorique à cause des limitations d'utilisation. D'autre part, le constructeur définit une **capacité nominale** (Q_{nom}) qui représente normalement la capacité mesurée dans des conditions (T, régime de courant) fixées. Cette quantité sert à définir le régime (C) de courant d'une batterie.

Toute décharge, même à très faible régime, implique une chute de tension par rapport à la tension à vide (OCV) à cause de l'impédance interne. Cela veut dire que la limite de tension basse est atteinte avant la délithiation complète de l'électrode négative (ou lithiation de l'électrode positive selon le cas).

La capacité est mesurée par intégration du courant pendant la durée de la décharge (équation 4.3). La cellule doit être chargée complètement au préalable avec une charge CCCV. Idéalement la température de la cellule doit être mesurée pendant l'essai.

$$Q = \int I(t)dt \tag{4.3}$$

La mesure la plus répandue de la capacité est celle qui se fait en mode CC (critère d'arrêt U_{min}). La quantité de charge que la cellule délivre de cette manière (Q_{CC}) dépend de la chute de tension due à l'impédance interne, comme expliqué précédemment. Par exemple, Q_{CC} est plus grande pour des cellules neuves, à faible régime ou à forte température. Inversement, Q_{CC} est plus petite pour des cellules vieillies, à fort régime ou à faible température. La loi de Peukert et d'autres lois empiriques [189] expriment la capacité comme une fonction de T et $I(C)$. D'autres auteurs ont étudié l'influence de cette dépendance sur la définition du SoC [190].

Lorsque la mesure se fait à courant contant (CC), la capacité devient le produit du régime de courant (I_r) et la durée de décharge (Δt) :

$$Q = I_r \Delta t \tag{4.4}$$

4.2.3. Tension et impédance

Comme cela a été expliqué précédemment, la tension d'une cellule dépend de l'état de charge (SoC), de l'état de santé (SoH), du courant (I) et de la température (T). Nous pouvons séparer la tension d'une cellule en deux composantes : OCV (tension à vide) et U_z (chute de tension due au passage du courant).

$$U(T, SoC, SoH, I) = OCV(T, SoC, SoH) + U_z(T, SoC, SoH, I) \tag{4.5}$$

La mesure de la tension à vide peut se réaliser par deux approches : iOCV (*incremental-OCV*) ou pOCV (*pseudo-OCV*) [120, 191, 192].

L'approche iOCV consiste à caractériser l'OCV par le moyen d'un cycle de charge décharge par paliers. Ce cycle consiste à appliquer la technique GITT (cf. paragraphe 4.1.3.1) avec un pas de quantité de charge généralement constant et des temps de repos suffisamment longs. La durée minimale de repos dépend fortement de la technologie et de la précision souhaitée. Ainsi, par exemple, la relaxation des cellules LFP est plus lente que celle des cellules NMC.

L'approche pOCV consiste à réaliser des cycles de charge/décharge à très faible régime (C/20 voire C/25). Comme on peut voir sur la figure 4.6, en diminuant le régime de courant, la capacité augmente en convergeant vers la capacité maximale et l'écart entre la tension en charge et en décharge diminue. En choisissant un régime suffisamment faible, on arrive à caractériser l'OCV comme la moyenne entre la tension en charge et en décharge.

L'impédance de la cellule peut être caractérisée fréquentiellement ou temporellement. La première méthode de caractérisation repose sur des mesures de spectroscopie d'impédance. Pour la deuxième méthode (caractérisation temporelle), nous pouvons, par exemple, appliquer des profils de courant et mesurer la réponse en tension de la cellule. Nous avons besoin de caractériser au préalable la tension à vide OCV. Ensuite, nous déduisons la partie OCV de notre mesure de tension pour obtenir U_z.

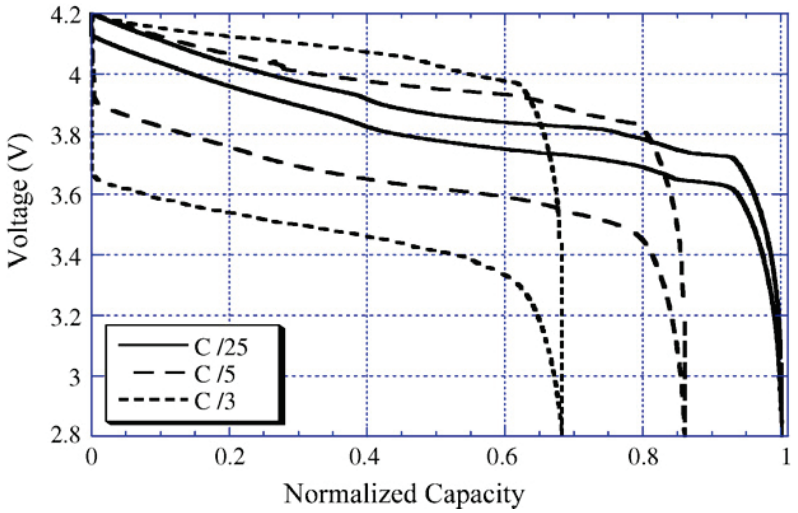


Figure 4.6. Courbes de charge/décharge d'une cellule commerciale LiCoO2 [191].

Enfin, l'impédance de la cellule peut être caractérisée, par exemple, par des valeurs comme la résistance équivalente à 10 secondes (R_{10sec}), ou par un modèle de circuit électrique équivalent, en réalisant une identification paramétrique des éléments du circuit en fonction de T, SoC et I.

4.3. Caractérisation du vieillissement

4.3.1. Essais de vieillissement accéléré

Les essais de vieillissement accéléré sont un outil essentiel pour la connaissance de la durée de vie des SSE et des mécanismes menant à la dégradation de leur performances. Comme leur nom l'indique, ce type d'essais consiste à faire vieillir un certain composant (dans notre cas la cellule de batterie) en un temps plus court que celui des conditions d'utilisation pour lesquelles le composant a été conçu. Cela doit permettre de prévoir dans quelles conditions les cellules de batterie se verront dégradées, pour être par exemple en mesure de prendre une décision à priori (pronostic).

D'une manière générale, on peut imaginer l'utilisation d'un certain composant comme un espace multidimensionnel des contraintes d'utilisation. Pour une batterie ces contraintes sont la température, le courant et l'état de charge. Les performances de la cellule se dégradent avec le temps en fonction de la valeur des contraintes de vieillissement. Au total, notre espace d'utilisation de la batterie a quatre dimensions : t, T, SoC, I.

L'accélération du vieillissement consiste à utiliser des valeurs de contraintes suffisamment élevées pour que le vieillissement se manifeste dans une durée d'essai courte. Les mécanismes de vieillissement intervenant dans un essai de vieillissement accéléré doivent être les mêmes que dans l'utilisation normale de la cellule. Nous devons donc trouver une zone de notre espace d'utilisation où les mêmes mécanismes de vieillissement se manifestent plus rapidement que dans la zone d'utilisation «normale».

Comme il a été expliqué précédemment, une cellule de batterie peut être utilisée de plusieurs manières (repos, charge, décharge, maintien). Alors les essais de vieillissement doivent prendre en compte le type d'utilisation de la cellule. Ainsi, un essai de vieillis-

sement de cellules pour un UPS sera différent d'un essai de vieillissement pour cellules d'EV.

Aussi, dans certains cas, il a été identifié (peut-être à tort) que les phases de repos contribuent peu à la dégradation des cellules. En suivant cette prémisse, une manière d'accélérer un vieillissement est de répéter un profil d'utilisation de cellules en minimisant les temps de repos. Le projet SIMSTOCK en est un exemple. Dans ce projet l'objectif était de caractériser le vieillissement des batteries pour une application véhicule hybride [183]. Deux facteurs d'accélération ont été appliqués : l'augmentation de la température et la réduction du temps de repos. Dans ce projet, les cellules suivent un cycle de type véhicule hybride pendant 22 h chaque jour, cela implique, par exemple, une utilisation 11 fois plus intensive que les cellules à bord d'un HEV qui ne roule que 2 h par jour. Lors d'une utilisation dans un HEV, pendant 92 % du temps les batteries sont au repos (en vieillissement calendaire), ce qui n'a pas été reproduit dans les essais SIMSTOCK.

Enfin, pour étudier l'influence de chaque facteur dans le vieillissement d'une batterie ainsi que les interactions entre les facteurs, une campagne d'essais sur une certaine quantité d'éléments doit être envisagée. Généralement, on assigne à chaque élément une combinaison de valeurs des facteurs de vieillissement constants pendant la durée des essais. Le résultat est la construction d'un plan d'expérience.

En fonction du nombre de facteurs et du nombre de valeurs possibles de chaque facteur, un plan d'expérience complet peut devenir très rapidement infaisable. Par exemple, pour un plan d'expérience complet avec quatre facteurs et trois valeurs différentes par facteur le nombre de combinaisons possibles est de 81 (3^4). Un exemple de plan d'expérience complet est celui du projet SIMCAL [193] (vieillissement calendaire), où deux facteurs ont été identifiés : T, SoC, avec trois valeurs par facteur (9 essais).

Il existe des techniques de réduction de plans d'expériences [194, 195] pour permettre de réaliser seulement un plan d'expériences partiel, c'est-à-dire pour réaliser seulement certaines combinaisons de valeurs en maximisant l'information que nous pouvons en obtenir. Ce type de techniques a été utilisé dans les projets SIMSTOCK [183] et MOBICUS [196].

4.3.2. Essais de caractérisation périodiques (RPT)

Les essais de caractérisation (RPT, *Reference Performance Test*) doivent permettre le suivi des caractéristiques (énergie et puissance) des cellules régulièrement pendant leur vieillissement. Les RPT constituent la partie la plus lourde du plan d'expériences d'une campagne de vieillissement, parce qu'ils requièrent beaucoup de moyens humains et matériels. La durée d'un essai de caractérisation est normalement d'un ou deux jours, selon le type de mesures. Par exemple, une mesure de capacité à C/10 occupera une voie d'essai pendant une journée (charge/décharge et repos intermédiaires).

Chaque cellule doit être caractérisée régulièrement, typiquement tous les un à deux mois. Idéalement les RPT ne doivent pas perturber le vieillissement des cellules et cela devient critique dans des essais à dominante calendaire parce que chaque RPT implique la réalisation de quelques cycles (mesures de capacité, charges et décharges partielles, remise à SoC pour la poursuite du vieillissement, etc.). Enfin, pour permettre la comparaison des résultats, les RPT se font souvent à la même température, indépendamment des conditions de vieillissement, par exemple à 25 °C.

Typiquement les RPT sont composés de trois parties. La première partie doit permettre de mesurer la quantité de charge présente dans la cellule pour être capable d'évaluer

les pertes réversibles (auto-décharge) des cellules en vieillissement calendaire et la dérive de l'état de charge (imprécision du banc, rendement faradique, auto-décharge) des cellules en cyclage.

La deuxième partie consiste à caractériser la cellule, en mesurant typiquement la capacité et l'impédance. Cette partie constitue le cœur du RPT et est la partie la plus longue du test. Enfin, dans la dernière partie l'état de charge de la cellule doit être remis à un niveau déterminé pour continuer l'essai de vieillissement.

4.3.3. Diagnostic et état de santé des batteries

4.3.3.1. Analyse Incrémentale de la Capacité

L'analyse incrémentale de la capacité (ICA), comme l'analyse différentielle de la tension (DVA) sont des analyses mettant en relation la tension et l'état de charge d'une cellule. Cette méthode consiste à évaluer la variation de la tension en fonction de l'état de charge pour détecter les réactions se produisant dans chaque électrode [86, 191, 197]. Les techniques les plus appropriées pour réaliser ce type d'analyses sont la technique PITT (cf. paragraphe 4.1.3.2) et le cyclage à très faible régime.

La principale application de l'analyse incrémentale de la capacité est le diagnostic de cellules. Ce type d'analyses permet avec des moyens simples (essais électriques) et sans démonter les cellules de détecter l'origine de la diminution de la capacité d'une cellule. Pour cela au moins une des électrodes doit subir des transitions de phase au cours de sa lithiation : dans une cellule LFP/LTO on ne va rien voir car aucune de ces deux électrodes subissent des transitions de phase.

En comparant les niveaux de tension et d'état de charge lors des transitions de phase des électrodes, il est possible d'identifier si la diminution de capacité est due à une perte de matière active ou à une perte de lithium cyclable. La perte de matière active d'une électrode implique une limitation (contraction) de la courbe $OCV(SoC)$ de cette électrode, tandis qu'une perte de lithium cyclable implique un décalage entre les électrodes.

De cette manière, en analysant les changements de position de chaque transition de phase, dans une ou les deux électrodes, on peut déterminer si une contraction et/ou un déplacement a eu lieu et ainsi localiser la perte de capacité. La table 4.1 résume chaque type de perte identifiable par cette méthode et les changements dans les courbes de capacité.

L'analyse ICA ne se limite pas à un outil de diagnostic, puisque d'une manière générale ce type d'analyse peut être utilisé comme une analyse de composition d'une cellule. Par exemple, [198] a utilisé l'analyse ICA pour déterminer la proportion de LMO dans des électrodes hybrides NMC/LMO.

La technique ICA ne permet pas de différencier la déposition de lithium de la SEI, parce qu'il s'agit dans les deux cas d'une perte LLI. La différentiation entre les deux mécanismes en utilisant des techniques non destructives semble donc difficile. Néanmoins, une analyse d'impédance peut être utile, car à priori, une différence dans les rapports entre perte de capacité et augmentation d'impédance peut révéler une différence entre des mécanismes de vieillissement.

Table 4.1. Modes de dégradation identifiables par ICA/DVA, à partir de [86].

Acronyme	Type de changement dans la courbe OCV	Changement en LR[3]	Changement en OFF[4]
LAM_{liPE}[1]	contraction de la positive	↗	=
LAM_{dePE}[1]	contraction de la positive et décalage	↗	↗
LAM_{liNE}[1]	contraction de la négative et décalage	↘	↗
LAM_{deNE}[1]	contraction de la négative	↘	=
LLI[2]	décalage	=	↗

1. LAM = *Loss of Active Material, li = lithiated, de = delithiated, PE = Positive Electrode, NE = Negative Electrode*
2. *Loss of Lithium Inventory*
3. *Loading Ratio*
4. *Offsset*

4.3.3.2. Analyse spectrale de l'impédance

À la différence de l'analyse de la capacité, l'analyse spectrale de l'impédance consiste à analyser la dégradation des performances en puissance de la cellule.

Ce type d'analyses peut donner des éléments supplémentaires par rappport à l'analyse de la capacité pour comprendre le vieillissement d'une cellule.

Selon la déformation du spectre, on peut essayer de remonter aux mécanismes de vieillissement subis par une cellule. Par exemple, le mécanisme de formation de SEI implique la modification de l'impédance de surface (double couche). Dans certains cas, cette impédance se reflète par un deuxième demi-cercle dans le diagramme de Nyquist.

4.3.3.3. État de santé

L'état de santé (SoH) d'une cellule ou batterie, est une grandeur quantifiant d'une certaine manière la dégradation des performances de la cellule (batterie).

Il existe principalement deux indicateurs de SoH, SoH_Q et SoH_R, basés respectivement sur l'évolution de la perte de capacité (Q_F) et sur l'augmentation de l'impédance (ΔR), qui sont les deux caractéristiques que l'on mesure le plus fréquemment. Il sont exprimés souvent comme un pourcentage entre les performances en début de vie (BoL, *Beginning of Life*) et en fin de vie (EoL, *End of Life*).

Les critères de fin de vie dépendent de l'application. Dans le cas des EV, il est souvent préconisé que la fin de vie arrive lorsque la perte de capacité atteint 30 % ou l'augmentation d'impédance est de 100 %. De cette manière, les expressions 4.6 et 4.7 définissent des états de santé SoH_Q et SoH_R, avec $Q_F = Q(BoL) - Q$ et $\Delta R = R - R(BoL)$.

$$SoH_Q = 100\left(1 - \frac{Q_F}{Q_F(EoL)}\right) \tag{4.6}$$

$$SoH_R = 100\left(1 - \frac{\Delta R}{\Delta R(EoL)}\right) \tag{4.7}$$

L'intérêt de l'utilisation d'indicateurs SoH réside dans leur simplicité : nous pouvons résumer l'état de santé d'un composant par une seule variable. Cela facilite, par exemple, la mise en place d'algorithmes de maintenance prédictive et d'estimation de durée de vie.

Cette simplicité constitue parfois aussi leur grand inconvénient car, comme nous le savons déjà, la dégradation d'un composant complexe comme la batterie peut être très différent selon l'ordre d'apparition et l'amplitude des multiples mécanismes de vieillissement. Réduire l'état de santé d'une cellule à une seule grandeur, constitue une diminution drastique de la quantité d'informations que nous pouvons obtenir d'un essai de décharge ou d'une spectroscopie d'impédance par exemple.

Par ailleurs, les caractéristiques (impédance, capacité) dépendent d'une série de facteurs autres que l'état de santé. Pour l'impédance, par exemple, ces facteurs sont la fréquence (f), la température (T), l'état de charge (SoC) et le régime de courant (I_r). Alors, pour déterminer l'état de santé à un moment précis nous avons deux possibilités : la première est de réaliser une caractérisation de l'impédance toujours dans les mêmes conditions (f, T, SoC, I_r). Cela n'est pas toujours possible, notamment si la mesure d'impédance se fait pendant l'utilisation de la batterie. La deuxième possibilité consiste à réaliser une cartographie de l'impédance en fonction d'une partie des facteurs (par exemple T et SoC) et réaliser la mesure d'impédance avec les mêmes valeurs des autres facteurs (dans cet exemple, f et I_r). De cette manière, nous n'avons pas besoin d'attendre que la batterie soit dans un état précis (T, SoC).

Une autre question est : quelle résistance (R) choisir pour le SoH_R ? L'impédance d'une cellule dépend de la fréquence et le spectre d'impédance sur le diagramme de Nyquist se déforme selon les mécanismes de vieillissement (SEI, lithium plating, etc.).

Les mêmes questions peuvent être posées pour le SoH_Q, où la capacité peut être mesurée selon différentes conditions : T, régime de courant, mode de décharge (CC, CCCV, CP, ...). En même temps, la perte de capacité peut être causée par une perte de lithium cyclable, de matière active de l'une ou de l'autre des électrodes ou même commencer par une LLI pour continuer par une LAM.

D'autres indicateurs que SoH_Q et SoH_R peuvent être imaginés selon l'application. Par exemple, [199] a développé un SoH basé sur la durée des phases CV de la charge de la batterie. Cette mesure est très facile à obtenir dans l'application EV, où la batterie est chargée fréquemment et où la batterie est rarement complètement déchargée ce qui rend difficile la mesure précise de sa capacité.

4.4. Vieillissement calendaire

Comme expliqué précédemment, le vieillissement calendaire des batteries implique une dégradation des caractéristiques d'énergie et de puissance. L'étude de l'évolution de ces caractéristiques peut se faire sous une multitude d'angles.

Nous allons nous concentrer ici sur l'impact du vieillissement calendaire sur la capacité et sur le rendement énergétique. Un aspect qui a attiré notre attention est la dérive de l'état de charge pendant les essais.

4.4.1. Plan d'expériences et protocole d'essais de caractérisation (RPT)

Les deux facteurs de vieillissement calendaire sont la température et l'état de charge. Les essais de vieillissement calendaire consistent donc à soumettre une certaine quantité de cellules à différentes combinaisons de ces facteurs (T, SoC) en réalisant un plan d'expériencess. Idéalement les conditions de stockage sont constantes dans ce plan d'expériences.

Pendant le vieillissement calendaire les cellules doivent être au repos, c'est-à-dire déconnectées. Dans ces conditions, la température est facilement maintenue constante à l'aide d'une enceinte climatique, parce que les cellules au repos ne dégagent pas de chaleur.

Lorsqu'une cellule de batterie est au repos, ses caractéristiques d'énergie (capacité) et de puissance (impédance) évoluent à cause du vieillissement. L'état de charge de la cellule évolue aussi. La dérive de l'état de charge d'une cellule au repos est causée par les pertes de capacité. Ces pertes de capacité peuvent être réversibles ou irréversibles, dues à l'auto-décharge dans le premier cas et aux mécanismes de dégradation (vieillissement) dans le deuxième.

Nous allons ici considérer, par exemple, les essais du projet SIMCAL. L'objectif de ce projet était de caractériser et modéliser le vieillissement calendaire de 6 technologies de batteries lithium-ion. Les batteries ont été stockées à 3 températures différentes : 30, 45 et 60 °C et à trois niveaux de SoC : 30, 65 et 100 %. Un suivi régulier des caractéristiques (capacité et impédance) a été réalisé par le moyen d'essais de caractérisation (RPT), dont le protocole a été défini en début du projet. La périodicité des RPT varie de 1 à 3 mois, selon la sévérité des conditions de vieillissement et l'état de vieillissement des cellules. Pour chaque cellule, les RPT sont réalisés à 25 °C, indépendamment de la température de vieillissement. Le plan d'expériences SIMCAL (technologies, conditions de vieillissement et protocole RPT) est décrit en détail en Annexe A.

La figure 4.7 montre le profil de tension d'une cellule lors d'un RPT SIMCAL. Comme on peut le voir sur cette figure, les essais de caractérisation (RPT) de SIMCAL comportaient quatre phases :

(A) mesure de la quantité de charge disponible

(B) mesure de la capacité

(C) mesure de l'impédance et de la tension à quatre niveaux d'état de charge

(D) mise à SoC pour remise en vieillissement

La dernière étape du RPT (D), est composée de deux parties : une charge complète CCCV (1C-U_{max}, C/20) et une décharge partielle. La charge complète permet de remettre la cellule à un SoC bien défini et indépendant de l'état de santé de la cellule. La décharge partielle dépend du SoC de vieillissement : 0,7 Q_{nom} pour les cellules SoC30 et 0,35 Q_{nom} pour les cellules SoC65. Il n'y a pas de décharge partielle pour les cellules SoC100.

Nous nous apercevons tout de suite que lorsque la cellule est neuve ($Q = Q^0$), la remise à SoC 30 et 65 % est assez précise parce que toutes les cellules ont une capacité similaire, proche de Q_{nom}. Mais lorsque chaque cellule vieillit sa capacité diminue et la décharge partielle de 0,7 Q_{nom} ou 0,35 Q_{nom} ne correspond plus à la décharge nécessaire pour remettre les cellules respectivement aux SoC 30 et 65 %.

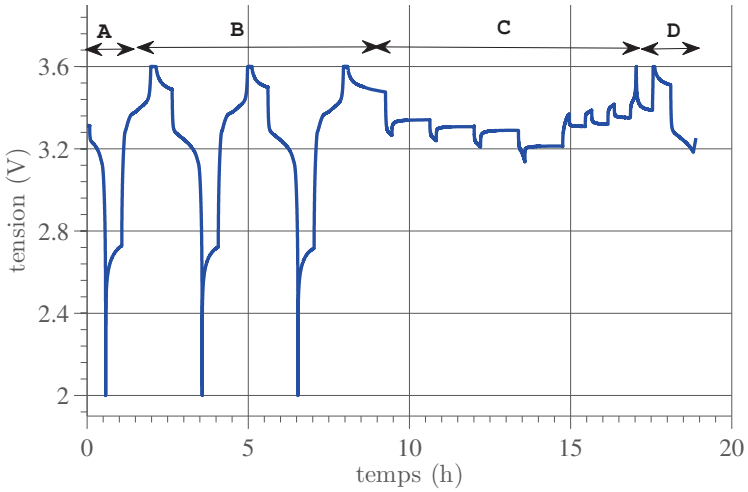


Figure 4.7. Profil de tension d'une cellule LFP lors d'un RPT SIMCAL.

4.4.2. Dérive de l'état de charge lors d'essais de vieillissement calendaire

Pour expliquer le phénomène de la dérive de SoC, nous allons essayer d'exprimer cette quantité en fonction des pertes réversibles (Q_{sd}) et irréversibles (Q_F). Le SoC (exprimé en p.u.) est défini par l'équation 4.8 comme le rapport entre la quantité de charge disponible (Q_a) et la capacité actuelle (Q) à un instant de vieillissement (t) donné. Nous pouvons exprimer Q_a en fonction de la quantité de charge qui a été utilisée (Q_d) depuis la dernière charge complète et de l'auto-décharge de la batterie (Q_{sd}) (équation 4.9). D'autre part, la capacité de la batterie évolue en fonction de son état de vieillissement (équation 4.10), Q^0 et Q_F étant respectivement la capacité initiale de la batterie et la perte de capacité irréversible :

$$SoC(t) = \frac{Q_a(t)}{Q(t)} \tag{4.8}$$

$$Q_a(t) = Q(t) - Q_d(t) - Q_{sd}(t) \tag{4.9}$$

$$Q(t) = Q^0 - Q_F(t) \tag{4.10}$$

Ces trois équations conduisent à l'expression suivante pour l'évolution du SoC :

$$SoC(t) = \left(1 - \frac{Q_d(t) + Q_{sd}(t)}{Q^0 - Q_F(t)}\right) \tag{4.11}$$

L'équation 4.11 met en évidence que l'auto-décharge (Q_{sd}) produit une dérive du SoC tout comme les pertes de capacité (Q_F) lors des essais de vieillissement. Pour le cas de cellules lithium-ion, la dérive de SoC est principalement due à Q_F, sachant que Q_{sd} est relativement faible (souvent négligeable) pour ce type de batterie.

La figure 4.10 montre la dérive du SoC, en utilisant l'expression 4.11 en fonction des pertes irréversibles de capacité (Q_F) et en absence d'auto-décharge ($Q_{sd} = 0$). Cette figure illustre le phénomène de dérive du SoC, en supposant trois cellules laissées au repos aux

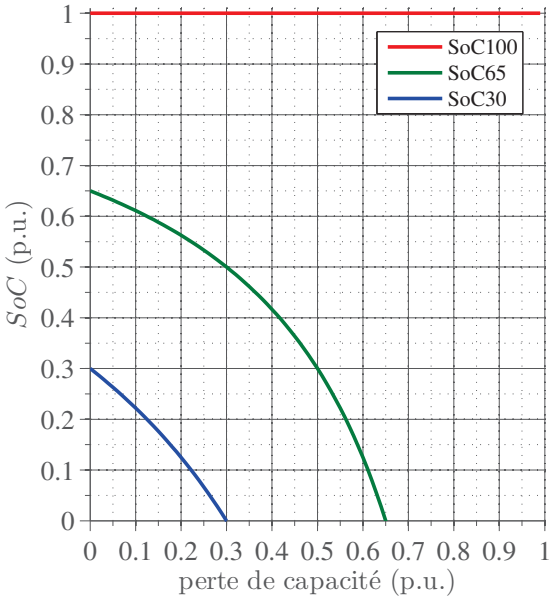


Figure 4.8. Dérive de SoC des cellules au repos à cause de la perte de capacité. Trajectoires définies par l'expression 4.11 en absence d'auto-décharge ($Q_{sd} = 0$), $Q_d = 0$, 0,35 et 0,7 pour SoC100, SoC65 et SoC30 respectivement.

niveaux de SoC prévus dans le plan d'expériences de SIMCAL (30, 65 et 100 %). Avec le vieillissement l'état de charge des cellules s'éloigne inévitablement de l'état de charge souhaité par l'expérimentateur.

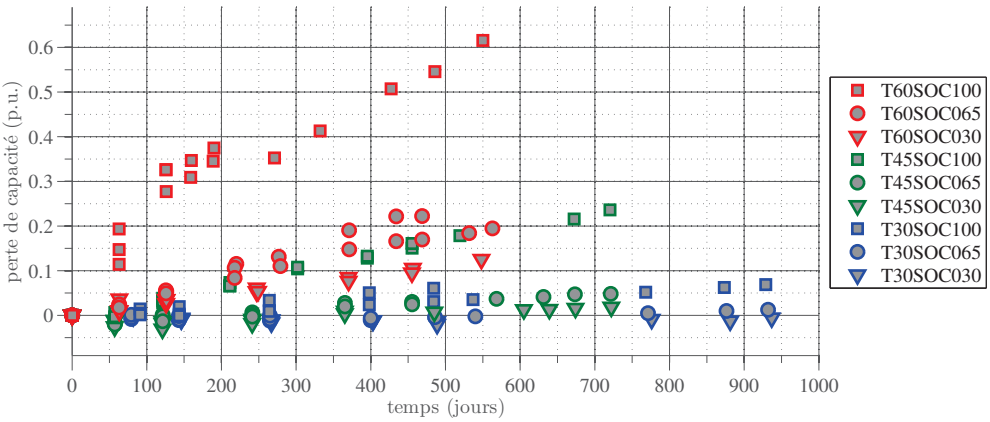
La dérive de SoC est minimale lorsque le SoC de stockage est 100 %. En effet, dans ce cas la perte de capacité a une faible influence sur la dérive de SoC avec Q_d négligeable. Pour les cellules SoC100, la dérive de SoC existe donc seulement lorsque il y a de l'auto-décharge.

4.4.3. Résultats expérimentaux

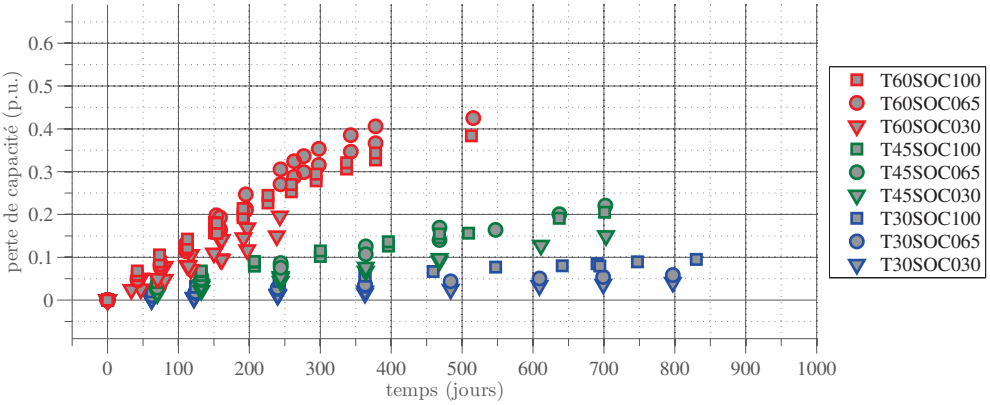
Dans ce travail nous allons nous concentrer sur deux technologies : NMC et LFP. Dans le projet SIMCAL, ces deux chimies étaient représentées par des cellules KOKAM et LFP, dont la capacité nominale était respectivement de 12 et 2,3 Ah.

La première analyse qui peut être faite est celle de l'évolution de la capacité (figure 4.9). Dans les deux cas l'influence de la température est clairement identifiée : pour tout niveau de SoC (30, 65 ou 100) le vieillissement est plus important lorsque la température est plus haute. Comme nous verrons dans le prochain chapitre, cela est modélisable selon une loi d'Arrhenius.

Néanmoins, l'influence du SoC présente quelques particularités : premièrement, pour les cellules NMC il est clair que lorsqu'on augmente le niveau de SoC de stockage le vieillissement est plus important. Par contre, en regardant l'écart entre le SoC100 et les autres niveaux de SoC, on observe que les cellules à SoC100 s'éloignent fortement des cellules aux SoC65 et SoC30 lorsque la température est élevée (45 ou 60 °C). Cela met en évidence une interaction entre les facteurs de vieillissement (T, SoC).



(a) NMC (KOKAM)



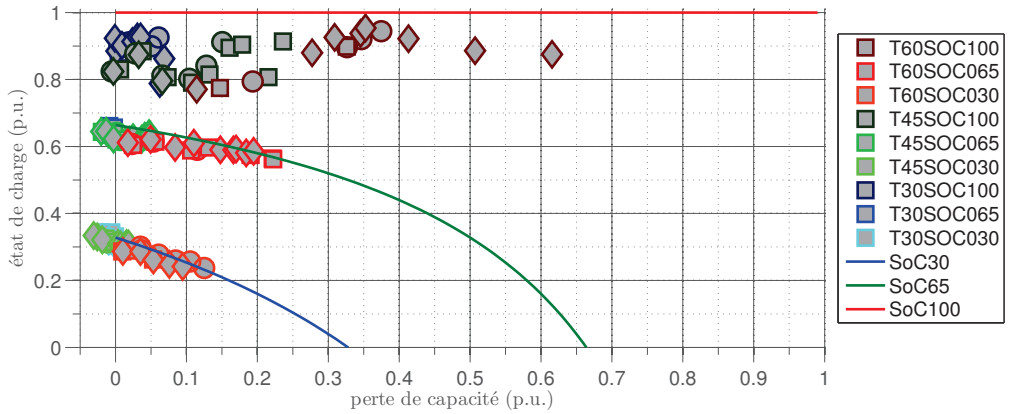
(b) LFP (A123)

Figure 4.9. Perte de capacité des cellules du projet SIMCAL.

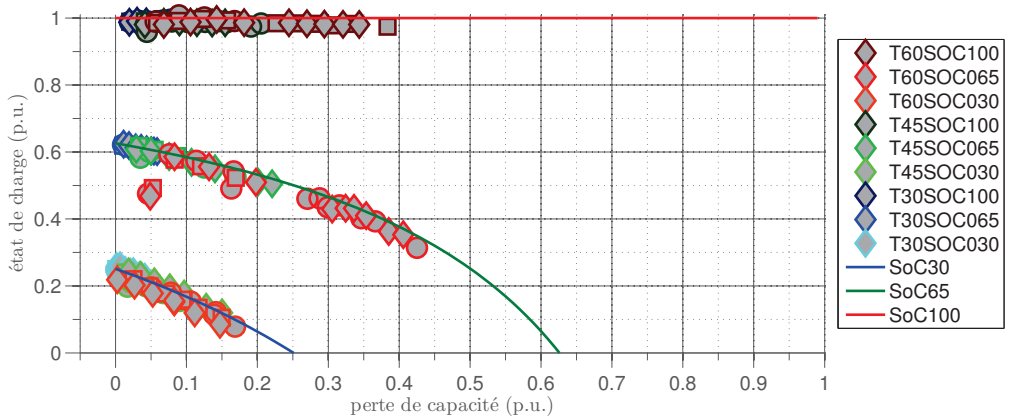
L'interaction entre les facteurs de vieillissement est encore plus manifeste pour la technologie LFP. Pour cette technologie, l'influence du SoC dans le vieillissement calendaire est clairement identifié à 30 °C ($Q_F(SoC30) < Q_F(SoC65) < Q_F(SoC100)$), mais à 45 °C le vieillissement à SoC100 semble être similaire qu'à SoC65 ($Q_F(SoC30) < Q_F(SoC65) = Q_F(SoC100)$) et à 60 °C le vieillissement à SoC65 est plus dégradant pour les cellules que celui à SoC100 ($Q_F(SoC30) < Q_F(SoC100) < Q_F(SoC65)$). L'influence du SoC dans le vieillissement des cellules LFP varie donc fortement selon la température.

La figure 4.10 montre l'évolution de l'état de charge des cellules NMC et LFP du projet SIMCAL en fonction de leur perte de capacité. L'évolution des mesures de l'état de charge suit de près l'évolution calculée par l'expression 4.11, sauf pour les cellules NMC SoC100 où l'auto-décharge est manifestement très importante. Pour les autres cellules, l'état de charge mesuré en début de RPT est en général quelques points (<5 %) en dessous de l'état de charge théorique avec $Q_{sd} = 0$, ce qui peut donc être attribué à l'auto-décharge.

Pour évaluer la dégradation des performances en puissance des cellules nous pouvons analyser leur rendement. Cette analyse peut être faite à partir des mesures sur le cycle de décharge/charge des RPT [200].



(a) NMC (KOKAM)



(b) LFP (A123)

Figure 4.10. Dérive du *SoC* en fonction de la perte de capacité des cellules du projet SIMCAL.

La figure 4.11(a) montre le rendement des cellules neuves en fonction du *SoC*. Pour les cellules NMC le rendement est une fonction croissante avec le *SoC*, mais ce n'est pas le cas des cellules LFP, où nous observons un minimum local autour de 30 % de *SoC* et une diminution très rapide du rendement à des hauts niveaux de *SoC* (>90 %). Le rendement moyen du cycle décharge/charge est plus fort pour les cellules NMC que pour les cellules LFP, lorsque les cellules sont neuves.

La figure 4.11(b) montre l'évolution du rendement moyen du cycle décharge/charge (rendement énergétique) en fonction des pertes de capacité (Q_F). Si le rendement énergétique est supérieur pour les cellules NMC en début de vie, celui-ci diminue très fortement lorsque les cellules vieillissent. En même temps, le rendement énergétique des cellules LFP est presque constant, même a des stades très avancés de vieillissement (-1 % pour une perte de capacité de 30 %). Ce résultat met en évidence l'importance d'étudier le rendement énergétique des cellules non seulement à leur état neuf, mais aussi au cours de leur vieillissement.

Les figures 4.11(c) et 4.11(d) montrent les évolutions des courbes caractéristiques de rendement en fonction du *SoC* respectivement pour les cellules NMC et LFP lors d'un vieillissement calendaire à une température de 60 °C et à un état de charge de 100 %.

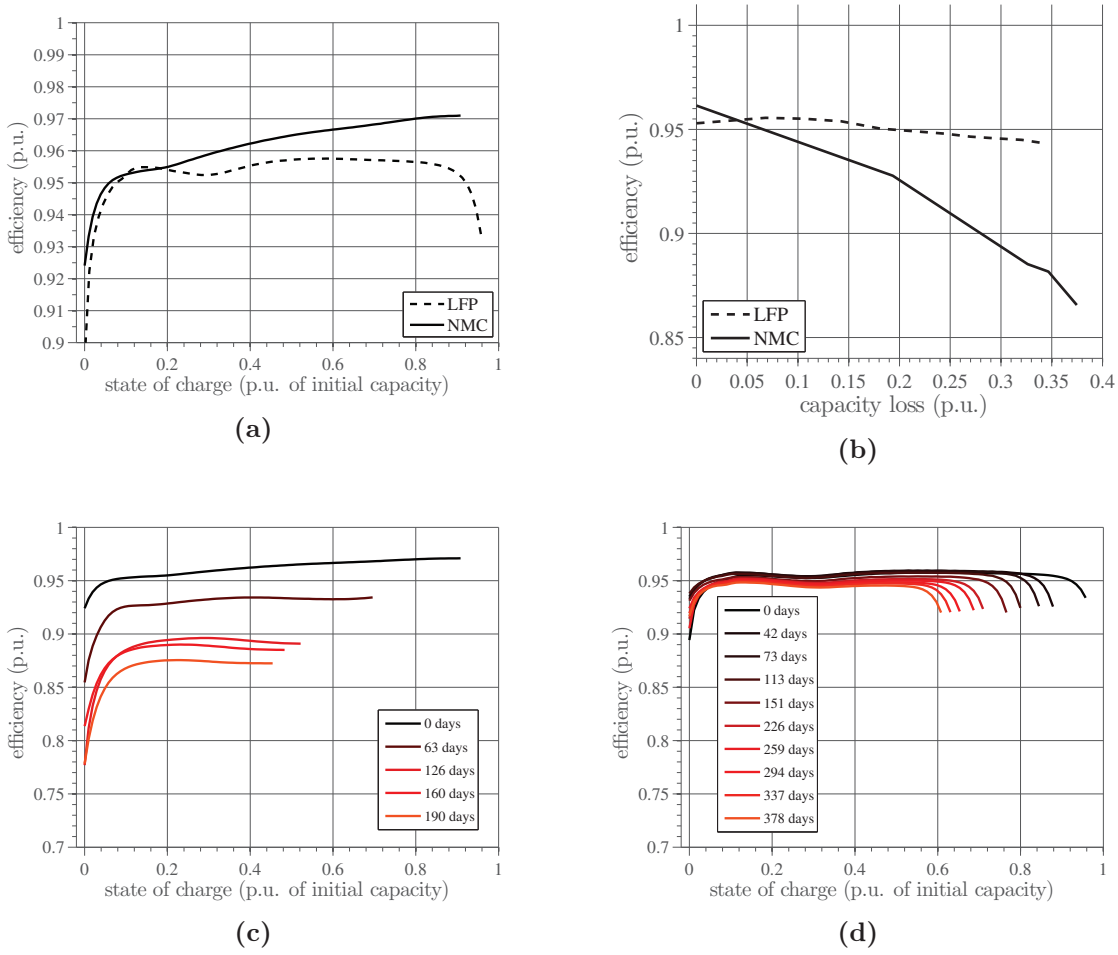


Figure 4.11. Rendement des cellules LFP (A123) et NMC (KOKAM) [200]. (a) rendement versus *SoC* (cellules neuves), (b) rendement énergétique versus perte de capacité et évolution du rendement versus *SoC* en fonction du vieillissement pour les cellules T60SOC100 NMC (c) et LFP (d)

4.5. Vieillissement calendaire alterné

4.5.1. Hypothèses de départ

Dans une application "véhicule électrique", comme nous avons vu précédemment, l'essentiel de la vie de la batterie se déroule dans des conditions de repos. De plus, les niveaux de courant sont relativement faibles par rapport à d'autres applications (par exemple, PHEV ou HEV). Comme expliqué dans le chapitre précédent, les niveaux de courant d'un EV sont au maximum aux environs de 3C en décharge (1C en charge) et ne dépassent pas en moyenne C/5.

Cette thèse se place dans la continuité des travaux précédents, notamment des résultats issus du vieillissement calendaire du projet SIMCAL. Certains résultats, comme par exemple les essais de vieillissement réalisés dans le cadre de la thèse de S. Grolleau [201], nous ont interpellés. En effet, les tests de validation du modèle calendaire de [201] ont mis en évidence la difficulté à superposer les différents modes de vieillissement. Ces tests de vieillissement, ont montré que la superposition du vieillissement calendaire avec un

vieillissement en cyclage, même faible, ne s'additionne pas d'une manière arithmétique (somme des deux).

Une étude bibliographique nous a amené à établir les hypothèses suivantes dans le cas d'une utilisation de type véhicule électrique :

i. le cyclage induit très peu de vieillissement direct
ii. le vieillissement est fondamentalement calendaire
iii. le cyclage accélère le vieillissement calendaire

4.5.2. Plans d'expériences

Pendant cette thèse, les essais de vieillissement (réalisés essentiellement au Laboratoire Ampère) ont eu pour objectif d'étudier le vieillissement calendaire des cellules lorsque leur état de charge de stockage n'est pas constant dans le temps.

Selon ces prémisses nous avons construit différents profils d'alternance d'état de charge, en privilégiant certaines caractéristiques de l'utilisation d'une batterie dans un véhicule électrique :

i. fréquence d'alternance de *SoC* journalière pour la plupart des profils
ii. régimes de courant faibles : en général C/5
iii. majorité du temps au repos (vieillissement fondamentalement calendaire)

La campagne d'essais de vieillissement a été composée de plusieurs vagues sur deux technologies de batteries : LFP et NMC. La table 4.2 résume les technologies et les dates de chaque campagne d'essais. Tous les essais de vieillissement ont été réalisés à 60 °C.

Table 4.2. Campagnes de vieillissement réalisées pendant cette thèse

Début	fin	marque	capacité nominale	chimie	nombre de cellules
Août 2014	octobre 2014	A123	2,3 Ah	LFP	9
Mars 2015	juin 2016	A123	2,5 Ah	LFP	45
Février 2016	janvier 2017	KOKAM	0,35 Ah	NMC	39

4.5.2.1. Précampagne d'essais LFP

Une première campagne d'essais a été réalisée à l'IFSTTAR entre août et octobre 2014 (2 mois). Il s'agissait d'une précampagne d'essais, c'est-à-dire que le but était uniquement de confirmer la présence d'un effet accélérateur de vieillissement calendaire dû aux changements de SoC. Les résultats issus de cette précampagne ont permis de définir par la suite un plan d'expériences plus complet.

C'est pour cela que les moyens (durée, nombre de cellules en test) mis en place pour cette précampagne ont été considérablement moins importants que dans les campagnes de vieillissement suivantes. Pour cette précampagne de vieillissement nous avons testé le vieillissement de 9 cellules LFP 2,3 Ah à 60 °C pendant 2 mois.

Trois cellules ont été mises en vieillissement calendaire à des niveaux de SoC de 100, 80 et 60 % (essais que nous avons dénommés C1, C2 et C3 respectivement), trois

autres ont subi une alternance d'état de charge chaque jour (essais dénommés J1, J2 et J3) et enfin trois cellules ont subi une alternance hebdomadaire d'état de charge (essais dénommés H1, H2 et H3). Les profils d'alternance sont décrits en détail dans l'Annexe B par la table B.1. La figure 4.12 montre le schéma d'alternance des états de charge pour les profils journaliers (J1, J2, J3), comme pour les profils hebdomadaires (H1, H2, H3). Les six profils consistaient à charger et décharger les cellules entre deux niveaux de SoC : 60 et 100 %.

Au bout de deux mois de vieillissement nous avons eu des résultats qui semblaient confirmer nos hypothèses de départ, à savoir, que les alternances de SoC ont un effet accélérateur du vieillissement calendaire et que le vieillissement total ne peut pas s'expliquer par la simple superposition d'un vieillissement en cyclage et d'un vieillissement calendaire. Les résultats de ces essais sont fournis au paragraphe 4.5.4.1.

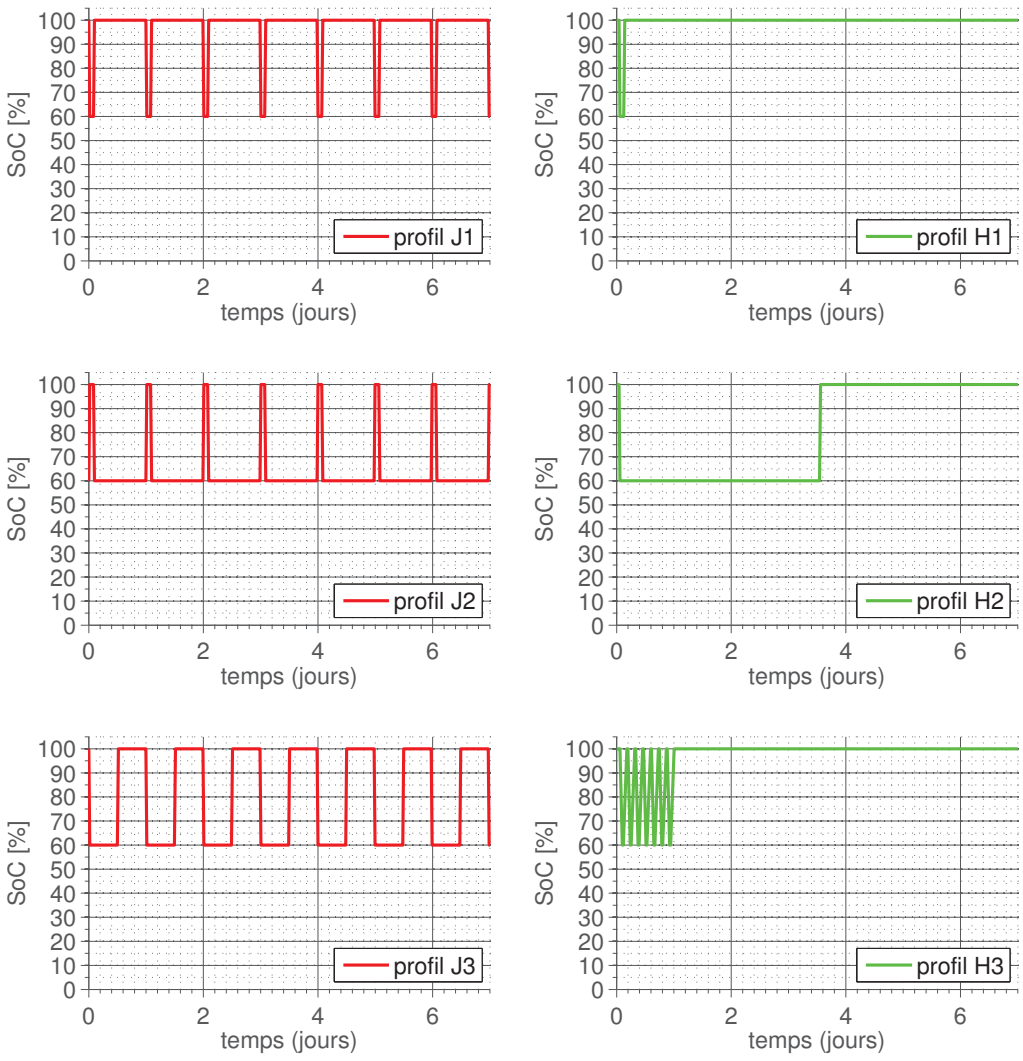


Figure 4.12. Schéma des profils d'alternance de SoC de la précampagne d'essais.

4.5.2.2. Campagne d'essais LFP

Le plan d'expériences pour cette campagne d'essais a été conçu selon les résultats de la précampagne. Pour cette campagne l'étude se réalise en utilisant 3 cellules par condition d'essai, ce qui permet de vérifier la répétabilité des résultats. Les cellules étudiées sont des A123 de 2,5 Ah, qui possède une chimie similaire à celle que nous avons testé dans le projet SIMCAL et dans la précampagne d'essais, c'est-à-dire, avec une électrode positive LFP et une négative en graphite. D'après les données constructeur, ces cellules sont plus durables que la génération précédente (2,3 Ah).

D'abord, nous avons utilisé 30 cellules que nous avons caractérisé après un rodage initial à 25 °C. Le rodage initial permet de former une couche SEI dans les mêmes conditions pour toutes les cellules, ce qui a pour résultat une uniformisation des caractéristiques des cellules.

Nous avons ensuite caractérisé les 30 cellules à 25 °C avec un RPT définit dans l'annexe C (table C.3). La valeur de capacité mesurée lors de ce RPT a servi comme critère de tri pour établir les conditions de vieillissement de chaque cellule.

Ensuite, nous avons retiré les 3 cellules dont la capacité s'éloigne le plus de la valeur médiane de capacité. Ces cellules ont été mises en réserve pour une utilisation ultérieure. Puis, sur les 27 cellules restantes, 3 cellules ont été réservées pour réaliser des essais de caractérisation plus approfondis, il s'agit des cellules avec les valeurs minimale, maximale et médiane, que nous avons appelé respectivement MI, ME et MA. Les 24 cellules restantes ont été utilisées pour la première vague d'essais de vieillissement. 15 cellules ont été mises en vieillissement calendaire (VC) à cinq niveaux de SoC (100, 90, 80, 70 et 50 %). 9 autres cellules ont été mises en vieillissement calendaire alterné (VCA) selon les profils 1, 2 et 3 définis ci-dessous et détaillés dans la table C.2 de l'annexe C. Nous avons réparti les cellules en fonction de leur valeur de capacité mesurée uniformément dans les différents essais de vieillissement. De cette manière, pour chaque condition d'essai, il y a toujours une cellule à faible capacité, une cellule à capacité médiane et une cellule à forte capacité.

La définition des profils pour cette campagne d'essais a été imaginée de façon à alterner l'état de charge des cellules avec un minimum d'Ampère-heures.

Ainsi nous avons défini trois profils (figure 4.13) : les profils 1 et 2 consistent à alterner le SoC entre 70 et 90 %, à un régime de C/2 et C/5 respectivement. Le profil 3 consiste à alterner le SoC entre 50 et 70 %, à un régime de C/5. Les niveaux de SoC ont été choisis selon trois critères :

(i) Éviter l'alternance d'état de charge loin du SoC 100 % qui est supposé être très nuisible pour la cellule.

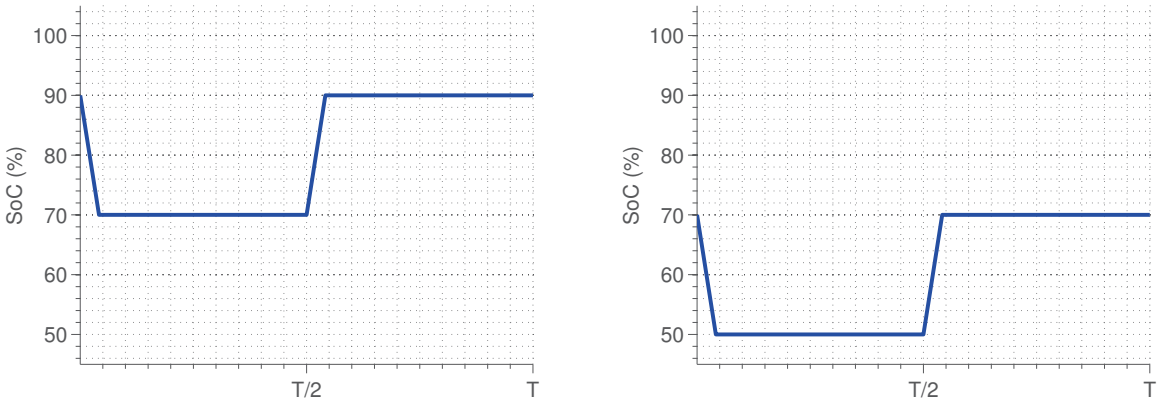
(ii) Réaliser la même amplitude de variation de SoC dans le deux profils (20 %).

(iii) Investiguer l'influence du changement de phase du graphite qui a lieu aux environs de $SoC80$. Pour cela, un profil se réalise autour de cette valeur (entre 70 et 90 %) et l'autre profil non (entre 50 et 70 %).

Pour éviter les dérives de SoC dues d'une part aux imprécisions du banc d'essais et d'autre part aux pertes (réversibles et irréversibles) de capacité, il a été décidé de réaliser les charges selon un protocole CCCV et les décharges selon un protocole CC. Cela a comme effet de fixer l'état de charge supérieur (90 % pour les profils 1 et 2 et 70 % pour le profil 3) et de laisser l'état de charge inférieur dériver à cause des pertes de capacité.

Les résultats des essais de VCA des profils 1, 2 et 3 n'ont pas été satisfaisants. Les pertes de capacité n'ont pas été assez élevées pour confirmer l'existence d'un mode de dégradation accélérant le vieillissement calendaire.

Nous avons ensuite réalisé des essais VCA sur les 6 cellules qui avaient été placées en réserve avec deux autres profils (profils 4 et 5). Ces deux profils se basent sur les profils 1 et 3, avec une fréquence d'alternances supérieure (journalière au lieu d'hebdomadaire) et en faisant les charges comme les décharges en mode CC, au lieu d'utiliser un mode CCCV en charge.



(a) Profils 1, 2 et 4. **(b)** Profils 3 et 5.

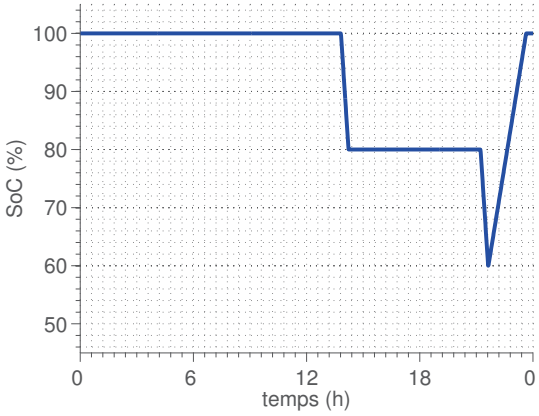
Figure 4.13. Schéma des profils d'alternance de SoC de la campagne LFP. Les profils 1, 2 et 3 se réalisent avec une charge en CCCV ; les profils 4 et 5 se réalisent à courant constant (CC) en charge comme en décharge. Le régime de courant est C/2 pour le profil 1 et C/5 pour tous les autres profils.

4.5.2.3. Campagne d'essais NMC

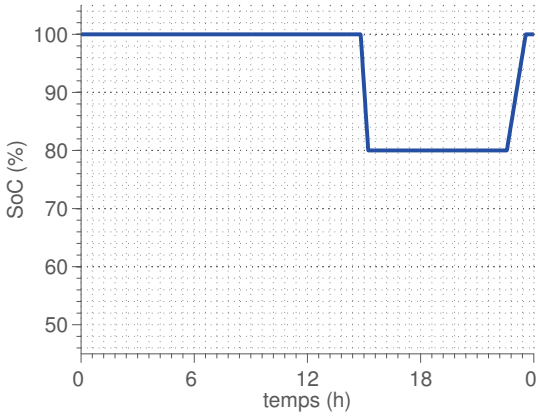
La première vague d'essais de vieillissement sur des cellules NMC comportait trois profils d'alternance journalière de SoC. Le profil de base s'inspire des essais de la thèse de S. Grolleau [201]. Nous avons défini trois profils, comme on peut voir sur la figure 4.14. Les profils 1 et 2 représentent un usage typique d'un EV avec voyage aller-retour et une recharge en fin de journée. Chaque trajet (aller et retour) suppose une décharge de 20 % de la capacité nominale à un régime de C/2, la charge de la batterie se réalise à C/5.

Comme montré sur la figure 4.14(a), la cellule se trouve à SoC100 en début de journée ; elle est déchargée de 20 % pour réaliser un trajet aller, et reste à SoC80 jusqu'à la deuxième décharge (trajet de retour). Tout de suite après le trajet de retour, la cellule est rechargée pour le lendemain. Pour le profil 1 les recharges journalières se réalisent avec un protocole de charge CCCV tandis que les recharges journalières du profil 2 se font seulement avec une charge CC (critère d'arrêt U_{max}) six jours sur sept, et hebdomadairement avec une charge CCCV pour éviter une dérive excessive de SoC.

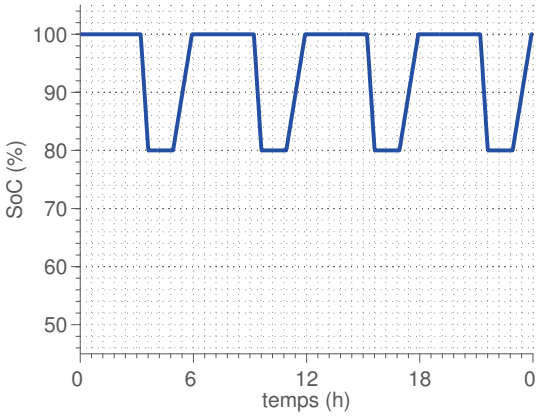
Le profil 3 (figure 4.14(b)) ne représente pas un usage typique, celui-ci est similaire au profil 1 (charge complète CCCV tous les jours), mais en éliminant la décharge correspondante au voyage de retour. Pour les trois profils les cellules passent la plupart de leur temps au repos soit à SoC100, soit à SoC80.



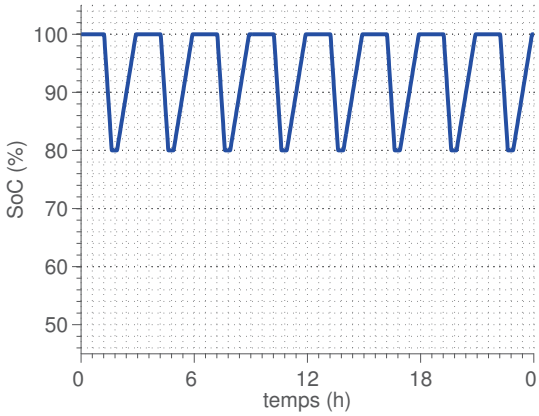
(a) Profils 1 et 2 (le profil 2 réalise les charges en CC 6 jours sur 7)



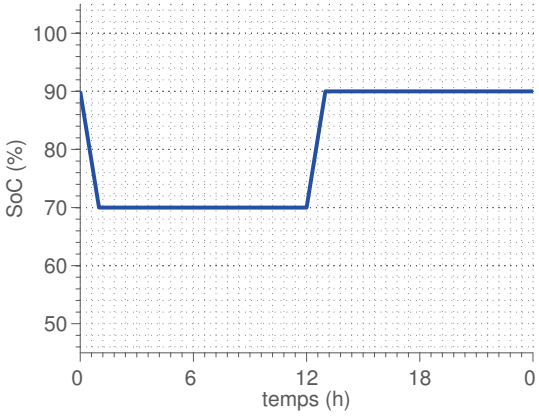
(b) Profil 3.



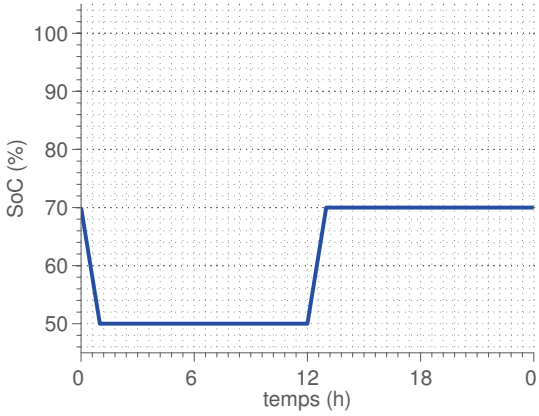
(c) Profil 4.



(d) Profil 5.



(e) Profil 6 (charges et décharges en CC).



(f) Profil 7 (charges et décharges en CC).

Figure 4.14. Schéma des profils d'alternance de SoC de la campagne NMC.

En parallèle aux essais de VCA, des essais de vieillissement calendaire (VC) ont été réalisés à cinq niveaux de SoC (100, 90, 80, 70 et 50 %), ce qui permet une cartographie considérablement plus dense que celle du projet SIMCAL. Le but de ces essais VC est d'une part, de mieux connaître l'influence du SoC dans le vieillissement et d'autre part de constituer une référence par rapport à laquelle nous pourrons comparer les résultats obtenus en VCA et être ainsi en mesure d'évaluer l'influence de l'alternance de SoC. Tous les essais (VC et VCA) ont été réalisés en enceinte climatique à une température de 60 °C.

L'exploitation des résultats nous a permis d'établir d'une manière qualitative s'il existe ou pas une influence de :

1. l'alternance de *SoC* : en comparant chaque profil aux essais de vieillissement calendaire
2. la quantité de charge échangée : en comparant le profil 1 et 3
3. la phase CV dans la charge : en comparant le profil 1 et 2

Une fois constaté qu'il y a une différence entre le VCA et le VC, comme on pourra le voir dans la partie consacrée aux résultats, nous avons voulu vérifier si cette influence est imputable à un vieillissement de type cyclage, c'est-à-dire, si elle est directement liée au nombre de cycles et/ou à la quantité de charge échangée. Pour ce faire, dans une deuxième vague d'essais, nous avons soumis six autres cellules à deux autres profils : 4 et 5 (3 cellules par profil). Les profils 4 et 5 ont été construits à partir du profil 3, en réduisant les temps de repos pour arriver à augmenter le nombre de cycles par jour. Ainsi les périodes des cycles réalisés selon les profil 4 et 5 sont respectivement 6 et 3 heures, soit 4 et 8 cycles par jour.

Enfin, dans une troisième vague d'essais VCA, nous avons soumis 6 cellules à deux profils (6 et 7). Ces profils alternent des niveaux de *SoC* 90 et 70 ou 70 et 50 et ils sont équivalents aux profils 4 et 5 de la campagne d'essais réalisée sur les cellules LFP.

La définition complète du plan d'expériences est donnée en annexe C.

4.5.3. Protocole d'essais de caractérisation (RPT)

La figure 4.15 illustre le déroulement d'un essai de caractérisation (RPT). Ce protocole d'essais est composé de quatre étapes permettant de mesurer l'état de charge initial de la cellule, sa capacité à deux régimes de courant et de rétablir l'état de charge pour la poursuite du vieillissement :

(A) mesure de la quantité de charge disponible

(B) mesure de la capacité par cycle à fort régime de courant

(C) mesure de la capacité par cycle à faible régime de courant

(D) mise à *SoC* pour remise en vieillissement

Pour la mesure de la quantité de charge disponible (étape A), nous avons choisi de réaliser une charge complète de la cellule (CCCV), plutôt qu'une décharge CC comme cela a été fait dans le protocole RPT de SIMCAL (table A.2). La mesure de la quantité de charge par une décharge à courant constant est normalement sensible à l'état de relaxation et à l'impédance de la cellule comme nous l'avons démontré dans des travaux annexes à cette thèse [182]. En utilisant une charge CCCV, nous mesurons la quantité de charge nécessaire pour recharger complètement la cellule. La quantité de charge disponible est

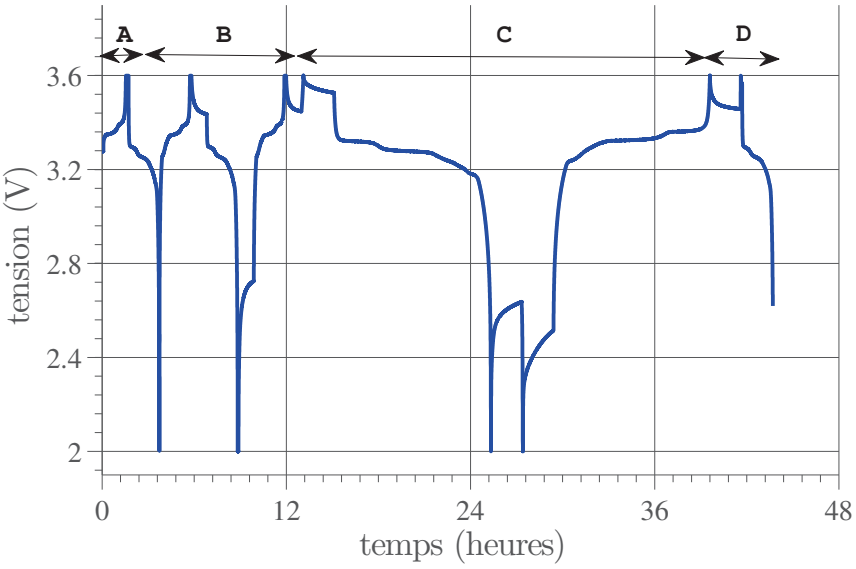


Figure 4.15. Profil de tension d'une cellule LFP lors d'un RPT.

alors calculée comme la différence entre la mesure précédente (étape A) et la mesure de capacité faite dans l'étape suivante (étape B).

Dans la partie centrale du RPT (étapes B et C) notre choix s'est orienté sur des cycles complets de charge et décharge à deux régimes de courant différents. Le cycle à «fort» régime de courant est réalisé à 1C pour les cellules NMC, et C/2 pour les cellules LFP (ce dernier à cause de la limitation du banc d'essais utilisé dont le courant maximal est de 2 A). Le cycle à «faible» régime de courant est réalisé à C/10 pour les deux technologies ce qui permet un diagnostic du type ICA/DVA tout en maintenant une durée de RPT relativement courte (inférieure à 48 heures).

Enfin, la remise à SoC de vieillissement (étape D) se fait de la même manière que dans le projet SIMCAL : avec une charge complète (CCCV) suivie d'une décharge partielle fixe tout au long du vieillissement, calculée par rapport à la capacité nominale de la cellule.

Les protocoles d'essai de caractérisation sont décrits en détail dans les annexes B et C (tables B.2 et C.3).

Les mesures de l'impédance par spectrométrie (EIS, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) ont été prévues dans des essais supplémentaires hors RPT à cause du fort nombre de cellules en vieillissement et parce que nous ne disposions que de deux voies pour ce type d'essais. Les spectrométries d'impédance ont été réalisées en cours de vieillissement (60 °C), pendant les repos des cellules, pour ne pas rallonger les périodes d'arrêt de vieillissement.

Par souci d'économie de temps d'essais et d'interventions de l'expérimentateur, dans certaines vagues d'essais le RPT a été réalisé à 25 °C seulement en début et en fin de vie. Les essais de caractérisation régulière ont été réalisés à 60 °C, et également en début et fin de vie pour être en mesure de comparer l'influence de la température dans les caractéristiques des cellules.

Lorsqu'un plan d'expériences contient plusieurs dizaines de cellules, l'utilisation de plusieurs voies de caractérisation en parallèle devient impératif.

Pour notre précampagne d'essais (neuf cellules), nous avons utilisé trois voies de caractérisation Bio-logic du LTE. Comme nous avions un protocole de RPT d'une durée inférieure à une journée, cela nous a permis de réaliser les RPT en trois jours.

La réalisation des essais dans les campagnes suivantes a été plus laborieuse et complexe à planifier à cause du nombre de cellules. Pour des raisons pratiques, toutes les cellules d'un même lot sont stockées dans la même enceinte pendant toute la durée du vieillissement. Cela évite de devoir décâbler et câbler les cellules à chaque RPT, ce qui peut être source d'erreurs (inter-changement de voies de cyclage) et requiert beaucoup de moyens humains. En contrepartie, quand nous devons réaliser le RPT, nous devons arrêter le vieillissement de toutes les cellules du même lot, changer la consigne de l'enceinte pour la température du RPT (par exemple 25 °C), et réaliser les RPT de toutes les cellules.

Pour ces essais nous disposions d'environ une quinzaine de voies du banc Arbin (BT2000 28 voies) du Laboratoire Ampère, chiffre pouvant varier selon les autres essais en cours en même temps. La durée du RPT de ces deux campagnes est d'environ 48 heures, ce qui permet la caractérisation d'un lot de 30 cellules dans une semaine ouvrée : arrêt du vieillissement, mise à 25 °C, RPT, remise du vieillissement. Nous avons ainsi une interruption du vieillissement des cellules inférieure à une semaine à chaque RPT.

4.5.4. Résultats expérimentaux

4.5.4.1. Précampagne d'essais LFP

La figure 4.16 montre la perte de capacité après deux mois de vieillissement calendaire (cellules C1, C2 et C3), ou calendaire alterné (J1, J2, J3, H1, H2 et H3).

En ce qui concerne le vieillissement purement calendaire (C1, C2, C3), on peut voir que la perte de capacité n'est pas toujours croissante avec le *SoC*, la perte de capacité étant plus élevée à SoC80 qu'à Soc100. Un résultat similaire avait été trouvé dans les essais du projet SIMCAL pour cette technologie, où des cellules en vieillissement à 60 °C et SoC65 perdaient plus de capacité que des cellules stockées à la même température et SoC100.

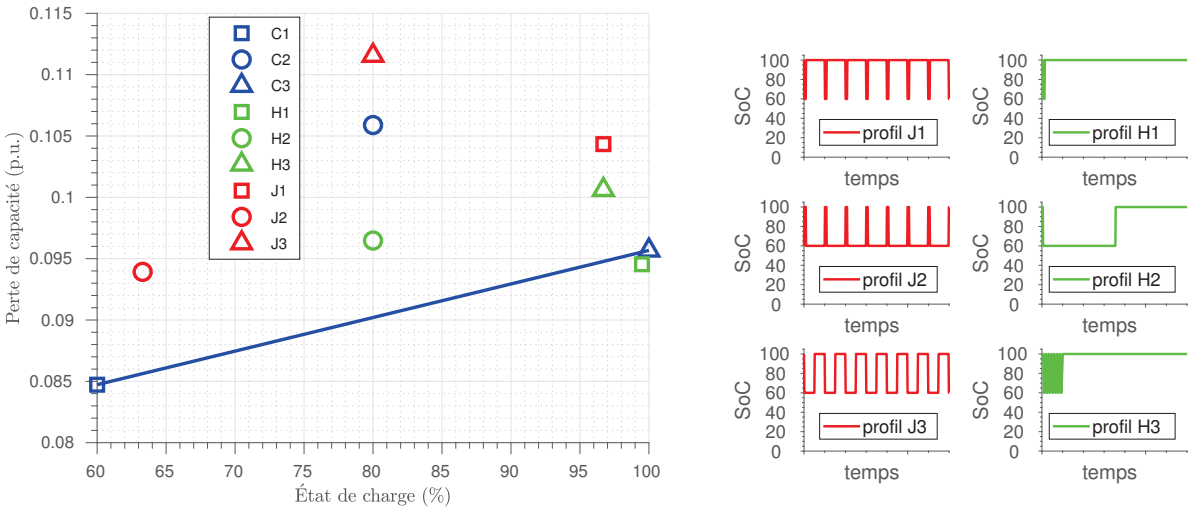


Figure 4.16. Perte de capacité en fonction du *SoC* moyen dans la précampagne d'essais.

Les cellules en VCA ont passé l'essentiel du temps au repos soit à SoC100, soit à SoC60. Pour comparer l'apport de l'alternance de SoC par rapport au vieillissement calendaire pur, nous devons calculer la perte de capacité équivalente au vieillissement calendaire ($Q_{F,cal}$). Pour des cellules ayant passé leur temps soit à SoC100 soit à SoC60 la perte $Q_{F,cal}$ en fonction du SoC moyen est représentée sur la figure comme une droite entre la cellule C1 et la cellule C3 en supposant une perte de capacité proportionnelle au temps passé à une valeur de SoC donnée.

Pour toutes les cellules en VCA la perte de capacité a été entre 9 et 11,5 %. Pour toutes ces cellules sauf H1 la perte de capacité mesurée a été significativement supérieure à $Q_{F,cal}$. Par exemple, pour les cellules J1, J2 et J3 la perte de capacité a été de 10,4, 9,4 et 11,2 %, tandis que $Q_{F,cal}$ est respectivement de 9,5, 8,6 et 9,0 % ; ce qui équivaut à une perte de capacité de 9 à 23 % plus importante en VCA qu'en VC.

Lorsqu'on compare des cellules avec les mêmes niveaux de SoC, c'est-à-dire J3 avec H2 et J1 avec H3 ou H1, on voit que la fréquence d'alternance de SoC peut avoir une influence.

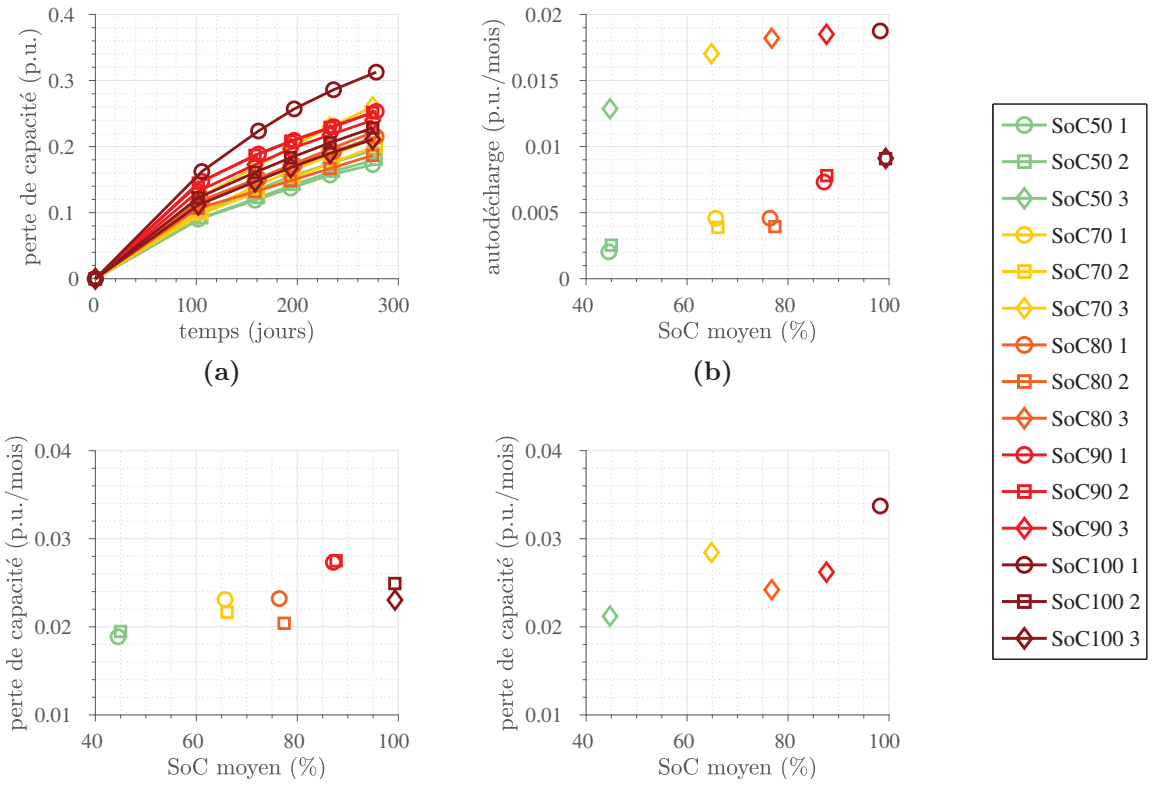
Enfin, lorsqu'on compare la quantité d'Ampère-heures réalisés par chaque cellule, il est difficile de voir une influence claire de cette grandeur dans la perte de capacité. Par exemple, la cellule H3 a réalisé le même nombre de cycles équivalents à Q_{nom} (26) que les cellules J1, J2 et J3, mais elle a moins vieilli que la cellule J1 qui a passé le même temps aux mêmes niveaux de SoC. Les cellules calendaires C1 et C3 ont réalisé 4 cycles équivalents à Q_{nom} (à cause des essais RPT) et toutes les cellules journalières (J1, J2 et J3) en ont réalisé 26. Or, la différence entre leur vieillissement et le vieillissement calendaire équivalent est différent pour chacune d'entre elles. Cela renforce nos hypothèses que le vieillissement serait fondamentalement calendaire et que le cyclage n'apporterait pas un vieillissement d'une manière directe, mais que ce serait les alternances de SoC qui, selon certaines conditions, accéléreraient le vieillissement calendaire.

4.5.4.2. Campagne d'essais LFP

Les résultats de suivi des capacités des cellules en vieillissement calendaire (15 cellules, 5 niveaux de SoC) sont illustrés sur la figure 4.17. Sur la figure 4.17(a) on peut apprécier une évolution temporelle qui décélère. Ce type d'évolution est souvent modélisé selon une évolution en racine carré du temps. Dans le chapitre suivant, nous verrons que cette décélération peut être en partie due à la dérive de SoC à cause des pertes irréversibles de capacité.

Sur la figure 4.17(b), nous avons l'auto-décharge moyenne (p.u./mois) des cellules selon leur état de charge. Sur cette figure nous voyons clairement deux groupes de cellules : le groupe 1 avec une auto-décharge inférieure à 1 % par mois et le groupe 2 avec plus de 1 % de pertes réversibles par mois. D'après [202, 203], les réactions menant à l'auto-décharge et celles menant au vieillissement peuvent être liées. En conséquence, chaque groupe de cellules devrait être considéré séparément.

Enfin, sur les figures 4.17(c) et 4.17(d) la perte de capacité moyenne (en p.u./mois) est représentée en fonction du SoC moyen (en %). La perte de capacité moyenne est calculée comme la valeur moyenne de dQ_F/dt pour chaque cellule. Le calcul du SoC moyen a été réalisé en tenant compte de l'auto-décharge (Q_{sd}) et des pertes irréversibles (Q_F), selon l'expression 4.11.



(c) Groupe 1 (faible auto-décharge). **(d)** Groupe 2 (forte auto-décharge).

Figure 4.17. Résultats des mesures de capacité des cellules LFP en vieillissement calendaire. Chaque élément est identifié par son état de charge et un numéro du 1 au 3. (a) Perte de capacité en fonction du temps, (b) auto-décharge et (c) et (d) perte de capacité en fonction du SoC.

Pour le groupe 1 (figure 4.17(c)) la perte de capacité est comprise entre 1,8 et 2,5 % par mois et est croissante en fonction du *SoC*, sauf pour les cellules SoC90 qui ont vu leur capacité se dégrader en raison de 2,75 % par mois, plus rapidement que les cellules SoC100. Pour le groupe 2 (figure 4.17(d)), la perte de capacité en fonction du *SoC* est plutôt croissante mais la cellule SoC70 ne suit pas la tendance générale.

Pour chaque niveau de *SoC* (50, 70, 80 et 100 %), la perte de capacité est plus élevée pour les cellules à forte auto-décharge (groupe 2). Néanmoins, cette affirmation ne se confirme pas pour les cellules à un *SoC* de 90 %. En dehors de cette exception, une relation semble exister entre auto-décharge et perte de capacité.

Dans une deuxième vague d'essais, 15 cellules provenant d'un autre lot ont été mises en vieillissement calendaire. Les conditions de vieillissement sont les mêmes que pour le premier lot (60 °C, $SoC = 50$, 70, 80, 90 et 100 %, 3 cellules par *SoC*). Le but de ces essais était de confirmer les résultats précédents. Les résultats pour cette vague d'essais sont donnés en annexe C.1. Malgré que les valeurs d'auto-décharge ne soient pas similaires, la même tendance se dégage : les cellules à forte auto-décharge se dégradent plus rapidement.

La figure 4.18 montre les résultats obtenus en VCA pour les profils 4 et 5 (le profil 4 alterne le *SoC* entre 70 et 90 % tandis que le profil 5 alterne entre 50 et 70 %). Sur la même figure sont montrées les pertes de capacité de vieillissement calendaire aux niveaux

de *SoC* entre lesquels les profils 4 et 5 alternent (SoC70 et SoC90 pour le profil 4, SoC50 et SoC70 pour le profil 5).

En regardant les évolutions temporelles (figures 4.18(a) et 4.18(b)), une influence du calendaire alterné semble exister : les cellules en alternance de *SoC* se sont dégradées à une vitesse similaire que les cellules en vieillissement calendaire au niveau haut supérieur de chaque profil (SoC90 pour le profil 4, SoC70 pour le profil 5), mais cette influence a été inférieure à nos attentes. Une analyse plus approfondie sera présentée plus loin.

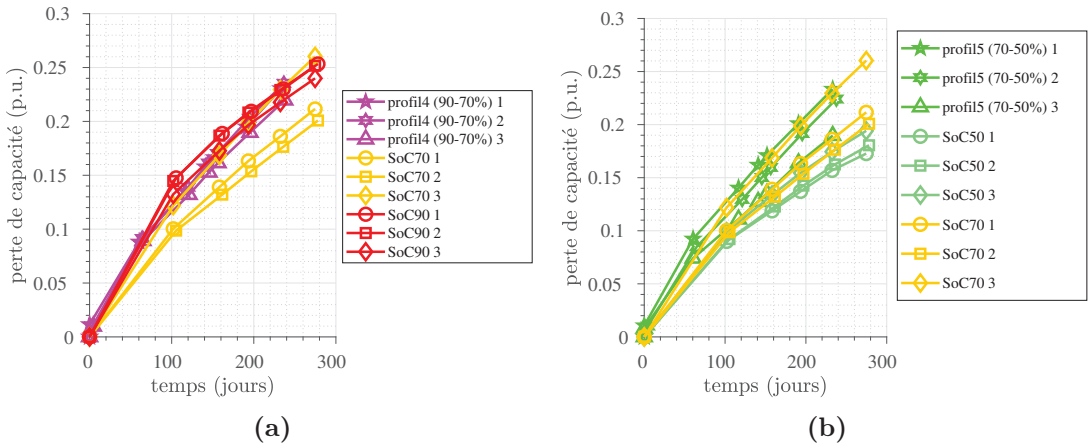


Figure 4.18. Résultats des mesures de capacité des cellules LFP en vieillissement calendaire alterné. (a) Pertes de capacité des cellules soumises au profil 4 (alternance entre 90 et 70 %) comparées à celles des cellules SoC90 et SoC70 (vieillissement calendaire). (b) Pertes de capacité des cellules soumises au profil 5 (alternance entre 70 et 50 %) comparées à celles des cellules SoC70 et SoC50 (vieillissement calendaire).

4.5.4.3. Campagne d'essais NMC

La figure 4.19 montre les pertes de capacité des cellules NMC en vieillissement calendaire. Sur les évolutions temporelles (figure 4.19(a)), nous pouvons apprécier deux groupes assez distincts : les cellules SoC90 et SoC100 forment le premier groupe, avec une évolution à prédominante linéaire et les cellules $SoC < 90$, avec une évolution en forme de racine carrée du temps, forment le deuxième groupe.

En ce qui concerne l'auto-décharge (figure 4.19(b)), nous voyons d'abord que les cellules SoC100 numérotées 1, 2 et 3, ont des valeurs assez élevées et dispersées par rapport à toutes les autres cellules. C'est pour cette raison que trois autres cellules ont été vieillies à SoC100 dans une vague ultérieure (numérotées 4, 5 et 6). À l'exception des cellules SoC100 numérotées 1, 2 et 3, l'auto-décharge est entre 0,5 et 5 % par mois, avec peu de dispersion pour chaque groupe de SoC similaire et une tendance clairement croissante avec l'état de charge.

Sur la figure représentant la perte de capacité en fonction du SoC (figure 4.19(c)), nous retrouvons encore une même forte dispersion pour les cellules SoC100 numérotées 1, 2 et 3. De la même manière, à l'exception de ces trois cellules, chaque groupe de trois cellules correspondant à un niveau de SoC (50, 70, 80, 90 et 100) montre relativement peu de dispersion et une tendance croissante des pertes de capacité avec l'état de charge.

La figure 4.19(d) montre les résultats du VCA. Ces évolutions temporelles révèlent, comme pour le vieillissement calendaire, l'existence de deux groupes bien différenciés. Le

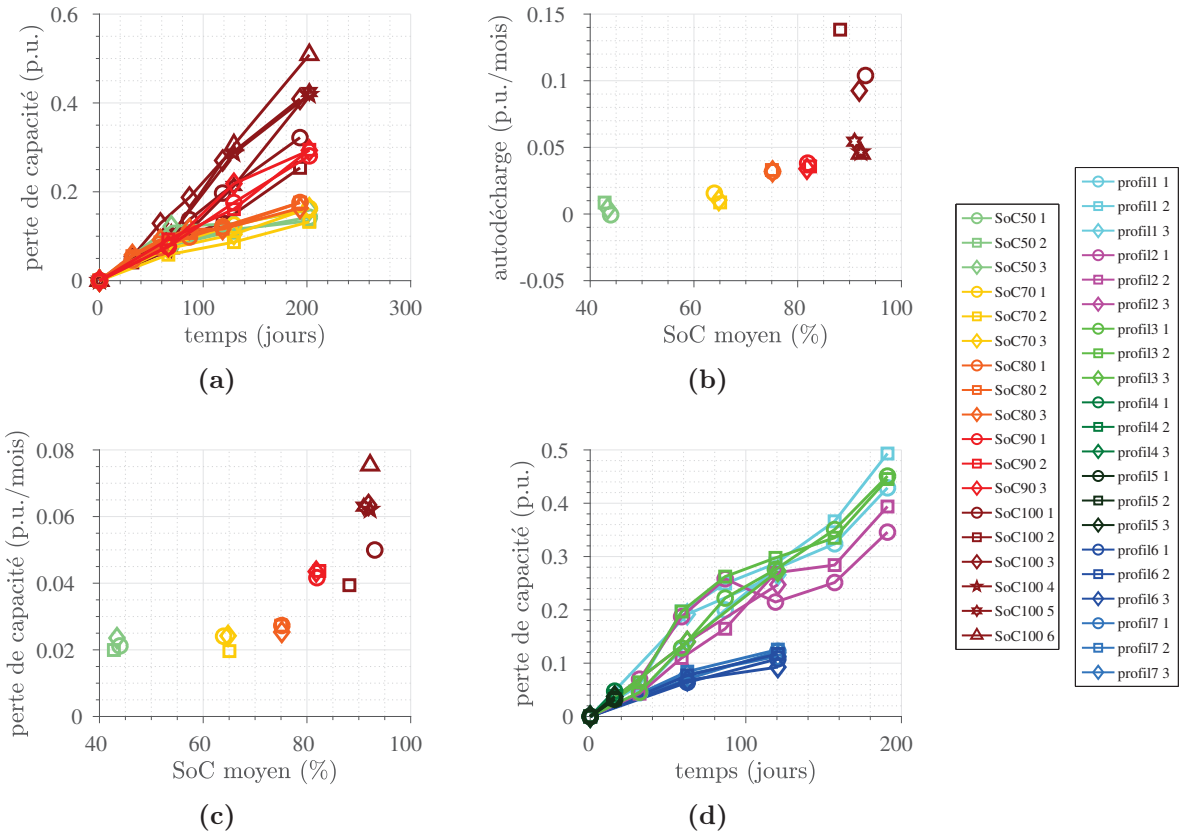


Figure 4.19. Résultats des mesures de capacité des cellules NMC en vieillissement calendaire et calendaire alterné. (a) Perte de capacité en fonction du temps, (b) auto-décharge et (c) perte de capacité en fonction du SoC des cellules en VC. (d) Perte de capacité en fonction du temps des cellules en VCA. La représentation des profils est donnée sur la figure 4.14, page 102.

premier groupe est formé par les cellules soumises aux profils 1 à 5 et montre une vitesse de dégradation bien supérieure que le groupe de cellules soumises aux profils 6 et 7. La principale différence entre ces deux groupes est le niveau de SoC : les cellules des profils 1 à 5 sont chargées régulièrement à SoC100, tandis que les autres ne dépassent pas le SoC90.

4.5.5. Analyse de l'influence de l'alternance de l'état de charge

Pour essayer de quantifier quelle est l'influence de l'alternance de l'état de charge dans le vieillissement calendaire lors des essais précédents, nous pouvons utiliser un modèle de cumul de dommages [204, 205]. Les modèles de cumul de dommages essayent de prédire la durée de vie d'un composant en comptabilisant le dommage induit par chaque événement. Cette méthode s'appuie sur deux hypothèses :

i) Le dommage induit par chaque événement est le même chaque fois indépendamment des événements antérieurs.

ii) Chaque événement est indépendant des autres.

Dans l'approche de pronostic de l'état de santé, nous devons calculer la perte de durée de vie à un instant donné (LL, *Loss of Lifetime*). Pour cela, nous devons comptabiliser le dommage induit par chaque type d'événement. Le dommage induit par les événements de type i (LL_i) sur un composant est le rapport entre le nombre de fois que l'événement i a eu lieu (Ne_i) et le nombre d'événements i maximum pour le composant en question (Ne_i^{max}) :

$$LL_i = \frac{Ne_i}{Ne_i^{max}} \tag{4.12}$$

En additionnant les dommages de tous les événements nous obtenons la perte de durée de vie actuelle (équation 4.13). La fin de vie arrive lorsque LL est égal à 1.

$$LL = \sum_i LL_i \tag{4.13}$$

Nous déclinerons cette méthode pour le calcul des pertes de capacité. Nous pouvons ainsi essayer de décomposer les pertes de capacité d'une cellule en VCA comme dans l'équation 4.14. Dans cette équation, la perte de capacité (Q_F) est décomposée en une somme de pertes de capacité dues au vieillissement calendaire ($Q_{F,cal}$) et les pertes de capacité dues aux autres types de vieillissement ($Q_{F,autres}$) : cyclage, alternances de SoC, temps passé en maintien de charge, etc.).

$$Q_F = Q_{F,cal} + Q_{F,autres} \tag{4.14}$$

D'une manière générale, lorsque les contraintes (T, SoC, I) sont variables dans le temps, Q_F peut être obtenue par intégration du courant de fuite irréversible, I_F. Autrement dit, le courant de fuite irréversible est défini à chaque instant comme la dérivée temporelle de la perte de capacité Q_F :

$$I_F = \frac{dQ_F}{dt} \tag{4.15}$$

Pour le calcul des pertes dues au vieillissement calendaire, nous utiliserons l'équation 4.16. Dans cette équation, $Q_{F,cal}$ est calculée comme la somme de vieillissements calendaires à chaque état de charge ($Q_{F,cal}(SoC_i)$). Chaque $Q_{F,cal}(SoC_i)$ est calculée comme le produit du nombre de jours passés à chaque état de charge t_{SoCi} et le courant de fuite irréversible ($I_{F,cal}(SoC_i)$). Les courants de fuite sont obtenus à partir des essais de vieillissement calendaire, avec SoC_i = 50, 70, 80, 90, 100 %.

$$Q_{F,cal} = \sum_i Q_{F,cal}(SoC_i) = \sum_i I_{F,cal}(SoC_i) \cdot t_{SoCi} \tag{4.16}$$

Pour chaque cellule en VCA nous pouvons déduire de la perte de capacité issue des essais Q_F la partie due au vieillissement calendaire ($Q_{F,cal}$) pour obtenir $Q_{F,autres}$. Notez que $Q_{F,autres}$ peut ensuite être décomposée en d'autres parties élémentaires : cyclage, alternance de SoC, maintiens de charge, etc. Cela peut se faire en comparant les résultats des profils. Par exemple, le profils 1 et 2 des cellules NMC ont les mêmes caractéristiques à l'exception de la fréquence à laquelle les maintiens de charge (charges CCCV) sont réalisés. Pour le profil 1 les charges CCCV se réalisent tous les jours, mais pour le profil 2 les charges CCCV ne se font qu'une fois par semaine. Alors, une fois que nous avons calculé $Q_{F,autres}$ correspondant au profil 1 et au profil 2 des cellules NMC, la différence

pourrait nous permettre de quantifier quelle est la dégradation induite par les charges CCCV.

Toutefois, comme on peut le voir sur les figures 4.17 et 4.19, les évolutions temporelles de la capacité ne sont pas linéaires avec le temps : dans la plupart des cas la vitesse de dégradation diminue avec le temps. Cela représente une difficulté additionnelle, parce que cela va à l'encontre des hypothèses initiales de la méthode de cumul de dommages. De plus, pour chaque condition d'essai, VC comme VCA, nous avons trois éléments avec des évolutions de capacité plus ou moins dispersées et avec des instants de caractérisation qui ne sont pas identiques.

Notre traitement de données se fait en deux étapes. La première étape consiste à re-échantillonner les données pour avoir des périodes identiques (par exemple 1 mois) et trier les cellules de chaque condition d'essai par leur dégradation : maximale, médiane et minimale. La deuxième étape consiste à appliquer la méthode de cumul de dommages de chaque cellule en VCA pour déduire de son vieillissement la partie calendaire. Chaque cellule en VCA typée maximale, médiane ou minimale sera confrontée à des cellules en vieillissement calendaire ayant la classification (maximale, médiane ou minimale).

La figure 4.20 montre les résultats sur les cellules LFP. Les données ont été re-échantillonnées par interpolation linéaire pour chaque élément entre 0 et 210 jours avec une période de 30 jours. Pour le vieillissement calendaire seulement les cellules du lot 1 ont été utilisées. Les figures 4.20(a) et 4.20(b) montrent les pertes de capacité respectivement pour les cellules en VC (SoC 50, 70, 80, 90 et 100 %) et VCA (profils 4 et 5, figure 4.13). Les figures 4.20(d) et 4.20(e) montrent la séparation des pertes de capacité des cellules en VCA par cumul de dommages comme expliqué précédemment : respectivement $Q_{F,cal}$ et $Q_{F,autres}$.

D'après cette décomposition, l'influence de l'alternance de l'état de charge est manifeste dans les cellules soumises au profil 5 (alternance entre 70 et 50 % de SoC). En comparant les valeurs médianes, $Q_{F,autres}$ représente autour de 20 % de la perte totale de capacité pour le profil 5. En ce qui concerne le profil 4 (alternance entre 90 et 70 % de SoC), le résultat est plus mitigé.

Une autre lecture possible des résultats est la suivante : en fait, les cellules en calendaire à SoC80, 70 et 50 vieillissent moins que les cellules à SoC90. D'un autre côté les cellules du profil 4 et 5 vieillissent à la même vitesse (cf. figure 4.20(b)) en faisant les mêmes Ampère-heures et le même nombre d'alternances, mais les niveaux de SoC sont bien différents entre elles (90/70 contre 70/50). Alors, l'influence des alternances de SoC devient plus importante pour les cellules soumises au profil 5, qui auraient dû vieillir moins que les celles soumises au profil 4 si le vieillissement était exclusivement calendaire.

De la même manière que pour les cellules LFP, la figure 4.21 illustre les résultats pour les cellules NMC. Dans cette technologie les essais d'alternance de SoC ont été réalisés pendant une durée d'environ 4 mois pour la plupart des cellules, les données ont été alors interpolées entre 0 et 120 jours avec une période de 30 jours.

L'influence de l'alternance de SoC est ici très visible pour les cellules soumises aux profils 1, 2 et 3. La valeur médiane de $Q_{F,autres}$ représente 46, 33 et 45 % des pertes totales respectivement pour les profils 1, 2 et 3. La différence entre le profil 1 et 3 est juste de 1 % alors que le profil 1 échange le double d'Ah que le profil 3. Cela constitue une preuve que ce type de vieillissement ne peut être exclusivement imputé à la quantité de charge délivrée par une cellule.

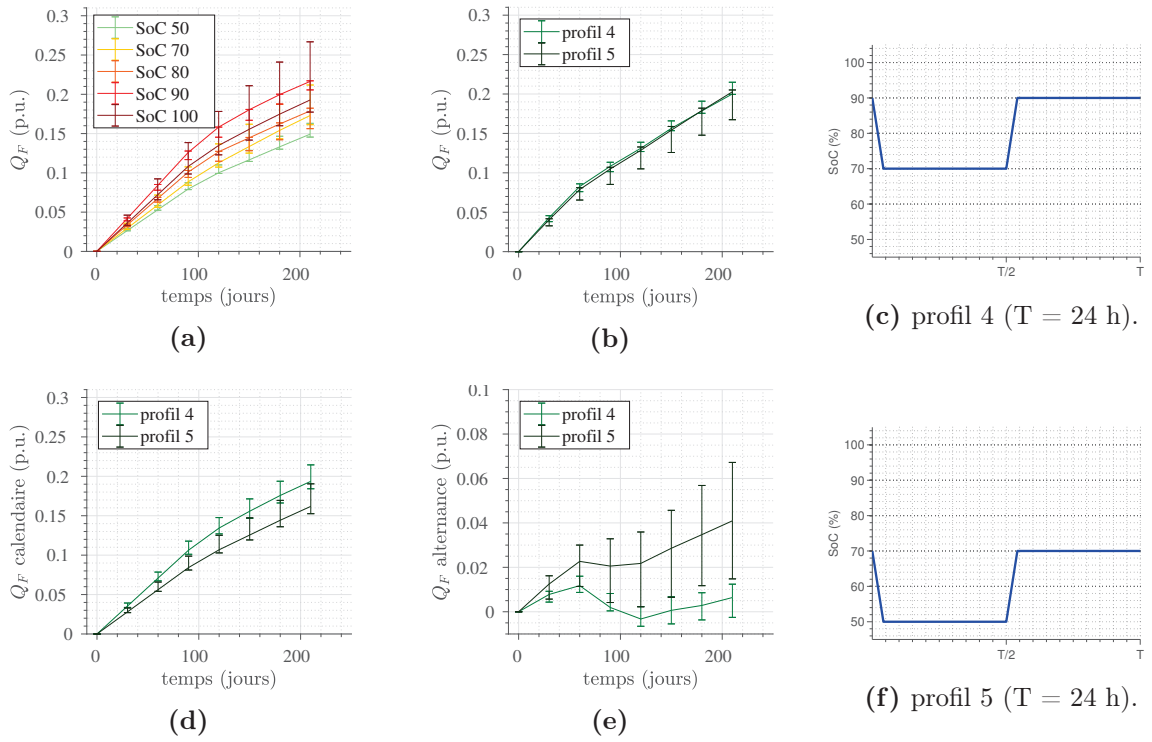


Figure 4.20. Influence de l'alternance de *SoC* dans le vieillissement, cellules LFP : (a) pertes de capacité en vieillissement calendaire, (b) pertes de capacité en vieillissement calendaire alterné (profils 4 et 5), (d) pertes de capacité en vieillissement calendaire alterné imputables au vieillissement calendaire, (e) pertes de capacité en vieillissement calendaire alterné imputables à l'alternance de l'état de charge. Le profil 4 alterne le SoC entre 90 et 70 % (figure (c)), le profil 5 alterne le SoC entre 70 et 50 % (figure (f)).

Lorsque l'on compare les pertes de capacité des cellules soumises aux profils 1 et 2 (profil 1 : charge CCCV journalière, profil 2 : charge CC 6 jours sur 7, charge CCCV 1 jours sur 7), nous trouvons une différence substantielle, qui peut être en partie justifiée par la fréquence des charges avec maintien de tension : journalière et hebdomadaire respectivement.

Les pertes $Q_{F,autres}$ sur les profils 6 et 7 (alternance entre SoC90/70 et SoC70/50 respectivement) sont très inférieures à celles des trois premiers profils. Sur le profil 6 les valeurs sont parfois négatives, c'est-à-dire que les cellules ont vieilli moins que si elles était placées en vieillissement calendaire.

Néanmoins, ces résultats doivent être relativisés, notamment en ce qui concerne les valeurs négatives obtenues pour le profil 6. En effet, une interpolation a été faite sur les résultats bruts (figure 4.19) pour avoir un point tous les 30 jours sur toutes les cellules (figure 4.21). Cette interpolation est nécessaire pour déduire le vieillissement calendaire ($Q_{F,cal}$) des cellules VCA à partir des résultats sur les cellules VC. Aussi, la dispersion de la perte de capacité due à la dispersion de leurs caractéristiques devient relativement importante lorsqu'on réalise la séparation de cumul de dommages ($Q_{F,cal} + Q_{F,autres}$).

Enfin, six cellules ont été soumises aux profils 4 et 5 qui sont des variantes accélérées du profil 3. Ces profils permettraient de séparer les pertes $Q_{F,autres}$ en deux composantes : $Q_{F,cyclage}$ et $Q_{F,alternance}$. La première composante ($Q_{F,cyclage}$) serait directement liée à la quantité de charge échangée (Ah), la deuxième ($Q_{F,alternance}$) serait liée aux alternances de *SoC*. Ces six cellules ont été mises en vieillissement pendant 16 jours. Pendant que les

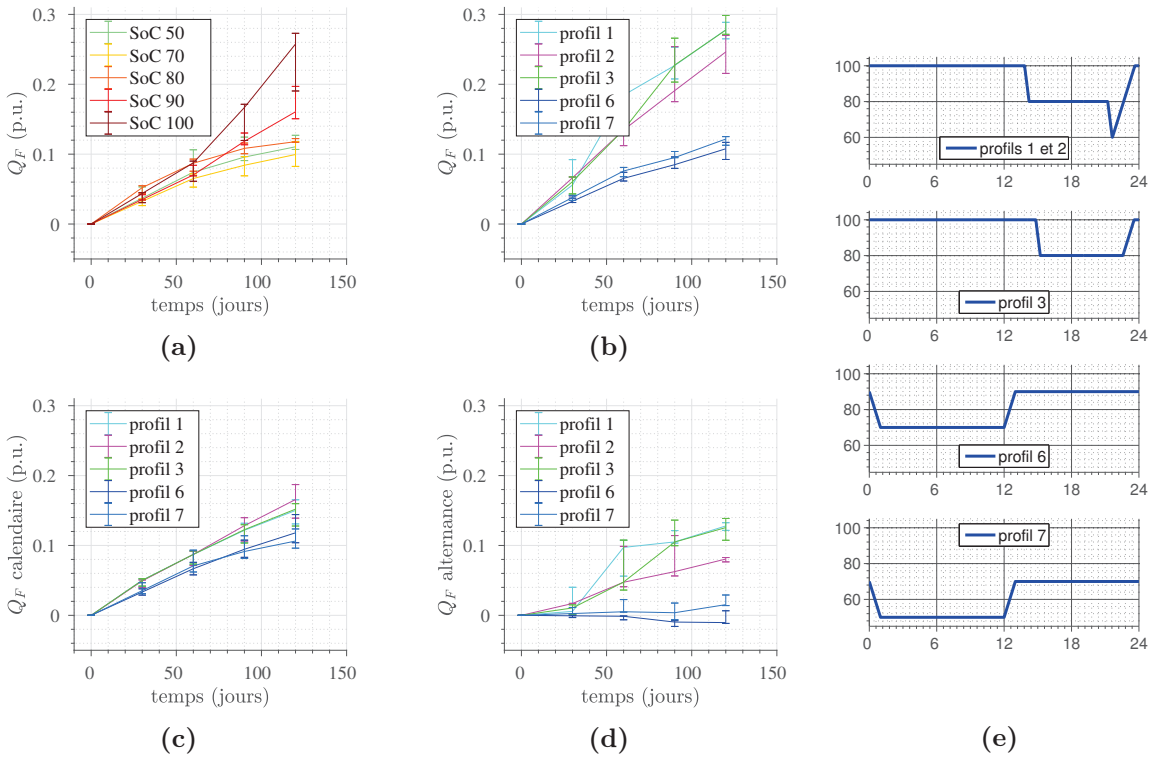


Figure 4.21. Influence de l'alternance de *SoC* dans le vieillissement, cellules NMC : (a) pertes de capacité en vieillissement calendaire, (b) pertes de capacité en vieillissement calendaire alterné (profils 1, 2, 3, 6 et 7), (c) pertes de capacité en vieillissement calendaire alterné imputables au vieillissement calendaire, (d) pertes de capacité en vieillissement calendaire alterné imputables à l'alternance de l'état de charge. (e) Rappel des profils d'alternance de SoC.

cellules soumises au profil 4 ont réalisé 50 alternances de *SoC* entre SoC80 et SoC100, les cellules soumises au profil 5 en ont réalisé 100. La perte de capacité moyenne a été entre 3,6 et 4,6 % pour le profil 4 et entre 3,1 et 3,6 pour le profil 5.

En appliquant le modèle de cumul de dommages (c'est-à-dire, en déduisant le vieillissement calendaire de 16 jours à partir des résultats des cellules en VC à SoC80 et SoC100), la partie non imputable au vieillissement calendaire serait entre 1,2 et 1,9 % pour le profil 4 et entre 0,6 et 1 % pour le profil 5.

Maintenant nous devons comparer les pertes ($Q_{F,autres}$) des profils 4 et 5 à celles du profil 3. Ainsi, comme on peut voir sur la figure 4.21(d), les pertes ($Q_{F,autres}$) du profil 3 étaient autour de 4 % après 50 cycles (50 jours) et de 12 % après 100 cycles (100 jours).

Les pertes ($Q_{F,autres}$) du profil 3 à même nombre de cycles sont très supérieures à celles des profils 4 et 5. Si après 50 cycles le profil 4 a impliqué une $Q_{F,autres}$ d'entre 1,2 et 1,9 %, celle du profil 3 est plus du double (4 %). Et encore, après 100 cycles le profil 5 a impliqué une $Q_{F,autres}$ d'entre 0,6 et 1 % tandis que pour le profil 3 ces pertes sont 10 fois supérieures.

Ces résultats confirment que l'effet de l'alternance de *SoC* n'est pas imputable à un vieillissement en cyclage classique, c'est-à-dire à un vieillissement directement lié au nombre d'Ampère-heures échangés. Les contributions des alternances de *SoC* au vieillissement sont plus importantes lorsqu'elles se réalisent peu fréquemment (par exemple 1 cycle par jour, comme pour le profil 3).

4.5.6. Conclusion sur les résultats obtenus

Les différentes campagnes d'essais de vieillissement réalisées pendant cette thèse sur deux technologies de batterie lithium-ion (LFP et NMC) nous ont permis de confirmer certaines de nos hypothèses de départ. Ces campagnes d'essais comprenaient des essais de vieillissement calendaire (VC) et des essais de vieillissement calendaire alterné (VCA).

Ainsi, le but principal de ces essais était de confirmer la présence d'un effet accélérateur du vieillissement causé par les alternances de *SoC*. Cet effet peut être très important sur les cellules NMC lorsque les alternances de *SoC* se réalisent à proximité du SoC100. Par exemple, pour les profils 1, 2 et 3, les pertes de capacité ont été nettement supérieures aux pertes que les cellules auraient eu si seulement le vieillissement calendaire avait été pris en compte. Les pertes imputables aux alternances de *SoC* représentent pour ces trois profils entre un tiers et la moitié des pertes de capacité.

Ce type de vieillissement ne peut pas être traité de la même manière qu'un vieillissement en cyclage, à savoir, par comptage de la quantité de charge échangée. En effet, lorsque l'on compare les profils 1 et 3 appliqués aux cellules NMC, on s'aperçoit que la dégradation due à ces deux profils est similaire, alors que la quantité de charge échangée est deux fois supérieure pour le profil 1 que pour le profil 3, toutes les autres contraintes étant de valeur similaire (*SoC* moyen, temps passé à chaque *SoC*, nombre d'alternances, régime de courant).

Pour confirmer le résultat précédent, nous pouvons nous appuyer sur les résultats des profils 4 et 5 (appliqués aux cellules NMC) et les comparer avec ceux du profil 3. Ces deux profils sont identiques au profil 3 (niveaux de *SoC*, *SoC* moyen, régime de courant) mais avec des temps de repos relativement courts : 4 et 8 alternances par jour respectivement pour les profils 4 et 5, contre une alternance par jour pour le profil 3. Les pertes imputables aux alternances de *SoC* diminuent lorsque celles-ci sont rapides (profils 4 et 5), même si toutes les contraintes sont similaires, notamment la quantité de charge échangée.

Lorsque les alternances de *SoC* se réalisent loin du SoC100 leur influence sur les pertes de capacité diminue. Ainsi les profils 6 et 7, ayant alterné respectivement SoC90-SoC70 et SoC70-SoC50, ont eu un faible impact sur le vieillissement, les pertes de capacité des cellules soumises à ces profils étant proches de celles directement imputables au vieillissement calendaire.

En ce qui concerne les cellules LFP, l'influence des alternances de *SoC* lors des essais réalisés existe mais est faible. Sur cette technologie les essais VCA ont été réalisés à des niveaux de *SoC* inférieurs à SoC100 : SoC90-SoC70 (profils 1, 2 et 4) et SoC70-SoC50 (profils 3 et 5).

Les essais de vieillissement calendaire ont servi de référence pour l'analyse des essais VCA mais ont aussi permis de compléter la connaissance sur la dégradation des cellules dans ce mode de vieillissement. Ainsi nous avons trouvé deux résultats remarquables. Le premier est la découverte d'une prédisposition au vieillissement des cellules LFP présentant une forte auto-décharge. Le deuxième est que l'influence du *SoC* sur le vieillissement peut être fortement non linéaire, les pertes de capacité pour les cellules LFP étant supérieures à SoC90 qu'à SoC100. Un résultat similaire a d'ailleurs été trouvé sur les cellules du projet SIMCAL où, à 60 °C, le dégradation à SoC65 a été plus importante qu'à SoC100.

CHAPITRE 5

Modélisation du vieillissement des batteries lithium-ion

La modélisation d'un composant consiste à définir un système virtuel capable d'émuler son comportement en connaissant les contraintes auxquelles ce composant est soumis. La batterie lithium-ion, comme expliqué dans le chapitre 4, est l'association de plusieurs éléments nommés cellules électrochimiques.

Dans le domaine du génie électrique, la cellule électrochimique est un élément indissociable et doit être modélisée unitairement. Dans cette optique, la cellule est un dipôle qui répond par un changement de tension aux sollicitations de courant (et inversement). La réponse de ce dipôle dépend, en plus du niveau de courant (ou de tension), de ses états de charge (SoC) et de santé (SoH) et de la température (T).

Le composant électrique au cœur de cette thèse est la cellule électrochimique lithium-ion. Dans ce chapitre nous allons nous concentrer sur la modélisation des cellules et plus particulièrement sur la modélisation de leur vieillissement, c'est-à-dire à comment leurs caractéristiques évoluent dans le temps sous l'effet des mécanismes de vieillissement.

5.1. Modélisation des accumulateurs lithium-ion

La cellule électrochimique lithium-ion est un composant complexe et de ce fait sa modélisation l'est aussi. Le comportement de la cellule dépend de multiples facteurs et de multiples phénomènes physico-chimiques. De plus, la cellule (et plus encore une batterie), est un système où différentes échelles temporelles comme spatiales doivent être prises en compte.

Certains phénomènes sont très rapides, en dessous de la seconde, comme le transport d'électrons dans le circuit électrique et d'ions à travers l'électrolyte. D'autres phénomènes sont plus lents, comme les phénomènes de surface (double couche électrique) ou la diffusion d'ions à l'intérieur de l'électrode. Enfin, les effets d'hystérésis, l'auto-décharge et le vieillissement de la cellule ont un effet significatif dans une échelle temporelle très lente allant au delà de la journée.

Aussi, les accumulateurs électrochimiques (cellules) sont très souvent associés pour créer des systèmes de stockage d'énergie de plus grande taille : plusieurs cellules peuvent être associées pour former une batterie, plusieurs batteries peuvent être associées pour former un pack de batteries.

Ainsi, le comportement et les performances d'un pack de batteries dépendent de ceux de chaque batterie le constituant, ces dernières dépendent à leur tour du comportement et des performances de chaque cellule. Dans ce pack de batteries, composé peut-être

de centaines de cellules, chaque cellule se trouve dans des conditions (T, SoC, SoH) déterminées par leur position dans le pack, par des différences de fabrication et par la vie vécue par chacune d'entre elles.

Même à l'intérieur d'une cellule, des écarts de température, de densité de courant et de tension peuvent être trouvés. Par exemple, au sein même d'une électrode, la température peut varier selon la proximité de l'extérieur (boîtier) tandis que la densité de courant peut varier en fonction de la distance avec le circuit électrique (collecteurs de courant).

Il existe différentes approches à la modélisation qui peuvent être classifiées par leur complexité ou par leur application. Nous allons ici classifier les modèles en trois types : modèles de performances, modèles de comportement et modèles de vieillissement.

5.1.1. Modélisation des performances

Les modèles de performances cherchent à décrire les performances de la cellule selon les conditions d'utilisation d'une manière très générale : c'est le cas, par exemple, de la modélisation empirique de la capacité par la loi de Peukert.

En effet, pour certaines applications, nous n'avons besoin de connaître que quelques caractéristiques de la cellule : capacité, impédance, énergie embarquée, puissance admissible... Ce type d'applications comprennent les analyses de coût (TCO, *Total Cost Analysis*), du cycle de vie (LCA, *Life Cycle Assessment*) ou de dimensionnement optimal de batteries. Des modèles simples et souvent empiriques permettent de réaliser ce type d'analyses, ou du moins de donner une première approximation qui peut être ensuite affinée par un modèle de complexité supérieur.

Les méthodes empiriques de modélisation consistent à trouver des relations entre les performances d'une cellule et les contraintes auxquelles la cellule est soumise. Ce sont les méthodes de modélisation les plus anciennes mais elles sont toujours d'une grande utilité pour évaluer le comportement général d'une cellule. Parmi les grandeurs modélisées se trouvent le plus souvent la tension aux bornes de la cellule, la capacité ou la résistance équivalente à la chute de tension induite par une impulsion de courant constant (par exemple R_{10sec}).

Dans les feuilles de caractéristiques, la plupart des fabricants donnent les courbes de décharge à différents régimes et à différentes températures (figure 5.1). Sur ce type de courbes, on représente la tension mesurée lors de différentes décharges à régime fixe en fonction de la profondeur de décharge (Ah) ou du temps (s).

Le modélisateur peut ensuite chercher une expression mathématique, par exemple avec un ajustement polynomial, où les coefficients sont une fonction de l'état de charge, du régime, de la température, etc.

On peut aussi être intéressé par la valeur de la capacité. Pour obtenir la capacité à chaque régime/température à partir des courbes précédentes, nous pouvons simplement lire la valeur de l'abscisse à la fin de la décharge. Si l'abscisse est le temps, nous multiplierons cette valeur par celle correspondante du courant au régime donné.

La loi de Peukert est sans doute le modèle de capacité le plus renommé [71, 189]. Par contre, si la variation de la capacité en fonction du régime pour des batteries au plomb semble décrite d'une manière assez fidèle par cette loi, pour certaines technologies de batteries, notamment NiMH et LFP, le modèle de capacité ne suit pas ce comportement.

Un autre exemple de modélisation empirique est celui qui a été mené par le partenariat PNGV (*Partnership for a New Generation of Vehicles*) aux États-Unis [206]. Dans ce

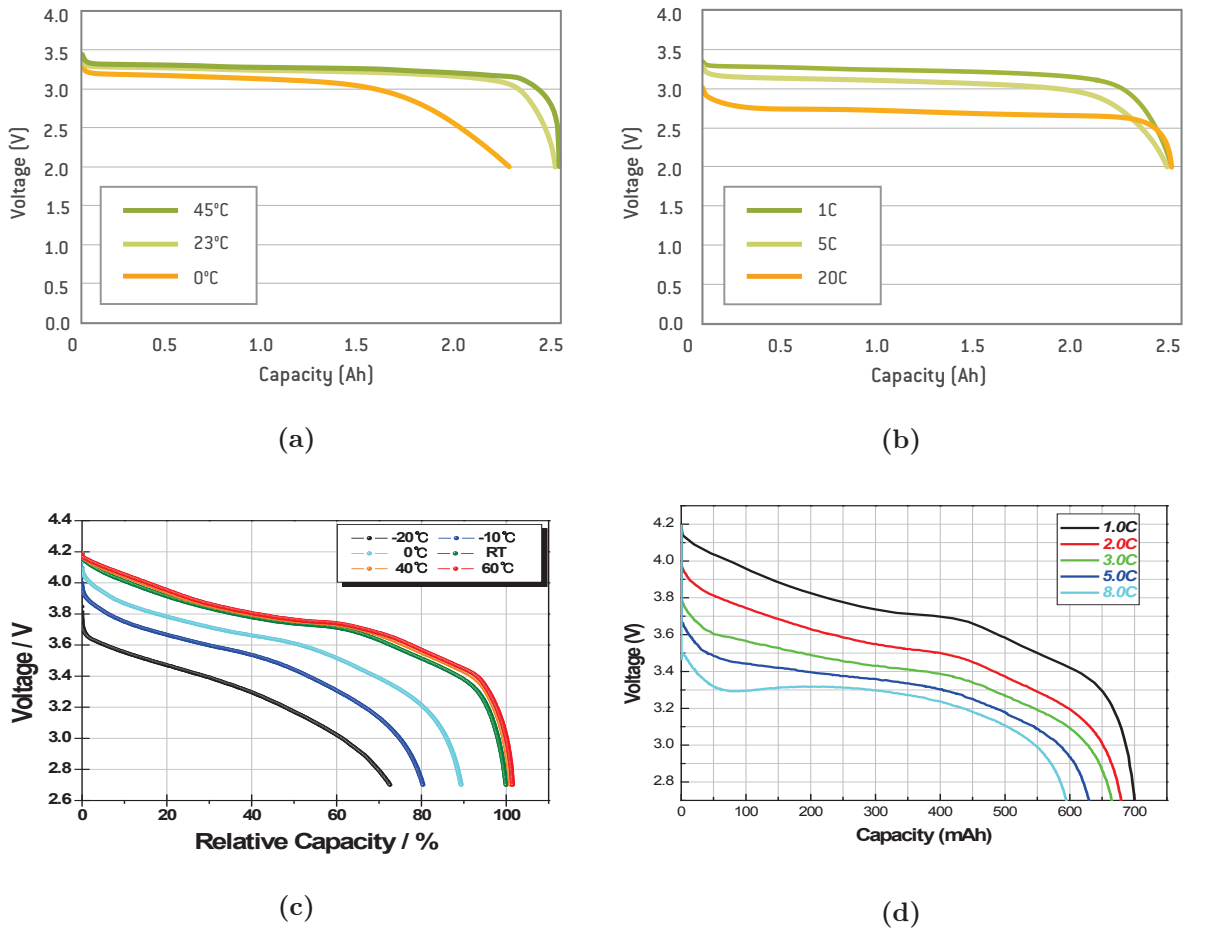


Figure 5.1. Courbes de décharge : (a) et (b) pour différentes températures et pour différents régimes de décharge des cellules A123 ANR26650M1b (2,5 Ah). (c) et (d) pour différentes températures et pour différents régimes de décharge des cellules KOKAM SLPB 393459H (0,7 Ah).

projet, les cellules étaient soumises à des protocoles normalisés qui permettaient de caractériser l'*OCV* et la résistance équivalente à 10 secondes en fonction de la profondeur de décharge. Une fois identifiés, R_{10sec} et OCV servaient, par exemple, à calculer les niveaux maximaux de courant en charge et en décharge :

$$I_{max,dis} = \frac{OCV - V_{min}}{R_{10sec}} \tag{5.1}$$

$$I_{max,cha} = \frac{V_{max} - OCV}{R_{10sec}} \tag{5.2}$$

5.1.2. Modélisation du comportement

Un modèle de comportement a pour finalité celle de décrire quelle sera la réponse de la cellule face à des sollicitations plus ou moins complexes. Deux comportements sont le plus souvent modélisés : le comportement thermique et le comportement électrique, car il sont les plus importants au niveau du fonctionnement de la cellule (et de sa sécurité). Le comportement mécanique est moins souvent modélisé, parce que la cellule est

considérée comme un corps solide (composants enfermés à l'intérieur d'une boîtier). Tous les modèles de comportement sont reliés, ainsi par exemple les réponses mécaniques (vibrations, pression) et thermiques (température) ont une influence sur les caractéristiques électriques (impédance et valeur de la tension à vide). Inversement, lors de la charge et de la décharge de la cellule des changements de volume (ou de pression) et de température se produisent.

Dans ce domaine nous pouvons différentier trois types de modèles, selon leur niveau d'abstraction : dans le premier niveau, nous pouvons placer les modèles électrochimiques, qui essayent de refléter le comportement de chaque composant de la cellule en s'appuyant sur les équations de la physique et de la chimie.

Dans un deuxième niveau d'abstraction, nous trouvons le modèle à circuit électrique équivalent. Ce type de modèle décrit le comportement électrique de la cellule. Les entrées de ce modèle sont les conditions ambiantes (température de la cellule) et le niveau de sollicitation (par exemple le courant), les sorties sont le SoC et la tension. Le circuit électrique est souvent composé par une source de tension (OCV) et une combinaison d'éléments passifs idéaux (R, L, C) ou imparfaits (CPE, *Constant Phase Element*). Dans certaines topologies, chaque élément du circuit peut être assimilé à un phénomène physique.

Dans le plus haut niveau d'abstraction, nous trouvons les modèles dits «mathématiques» ou de «boîte noire». Dans ce type de modèles ce qui est recherché est de faire correspondre les sorties de la cellule virtuelle (tension, SoC, température) à celles de la cellule réelle lors d'une évolution donnée des valeurs d'entrée (courant, température ambiante).

5.1.2.1. Modélisation électrochimique

La modélisation électrochimique utilise un modèle physico-chimique qui se base sur les équations cinétiques des réactions électrochimiques, les équations de conservation de masse et de charge et le bilan d'énergie [207 – 209].

Ce type de modèles amène une grande finesse dans l'analyse du comportement de la cellule. Cela permet de comprendre ce qui se passe dans chaque composant de la cellule (électrodes, collecteurs, électrolyte, séparateur). In fine, ce modèle à lui seul peut expliquer les phénomènes physico-chimiques au sein de la cellule et, idéalement, leurs conséquences : thermiques, électriques, vieillissement.

Malheureusement, ces modèles sont très complexes. D'une part, à cause du nombre et du type de paramètres à identifier, de nombreux essais sont nécessaires pour le renseignement du modèle. De plus ces essais requièrent des moyens techniques et humains très spécialisés (et donc très coûteux). D'autre part, la résolution de toutes les équations peut s'avérer coûteuse en moyens de calcul, selon le degré de précision souhaité. Par exemple, il peut s'avérer très compliqué de simuler l'évolution de dizaines voire de centaines de cellules présentes dans un pack de batteries d'un véhicule électrique, en tenant compte des différences de fabrication de chaque cellule et des différences de conditions d'utilisation selon leur position dans le pack.

Il existe plusieurs simplifications permettant d'obtenir des modèles plus faciles à résoudre et avec un nombre modéré de paramètres. Un modèle très utilisé est le modèle sandwich (*dualfoil*) qui est un modèle pseudo-2D. Dans ce modèle il existe deux niveaux : macro et micro [207].

Dans le modèle macro, on modélise les échanges entre les composants de la cellule : collecteur négatif, électrode négative, électrolyte, électrode positive et collecteur positif. Les variables varient selon une dimension longitudinale x allant de l'électrode négative à la positive.

Dans le modèle micro on modélise la réaction électrochimique ayant lieu dans chacune des électrodes, en considérant toutes les particules d'une électrode comme des sphères de la même taille. Dans ce modèle les variables varient selon la dimension radiale de la particule, r.

Le modèle macro se base sur la théorie de l'électrode poreuse, consistant à considérer les différentes phases (liquide et solide) dans une électrode comme un continuum avec des propriétés électriques calculées à partir des propriétés de chacune des phases. Ensuite, les densités de courant électroniques et ioniques sont calculées par des lois d'Ohm et sont reliées par la loi de conservation de charge.

Le modèle micro, se base sur l'équation de Butler-Volmer définissant la vitesse de la réaction électrochimique et sur l'équation de diffusion solide du lithium.

À des régimes relativement faibles une approximation supplémentaire peut être faite : les chutes de tension ohmiques (conduction électronique) et au sein de l'électrolyte (transport ionique) peuvent être négligées. Cela amène au modèle *single particle*, où la vitesse de réaction est considérée identique dans toutes les particules indépendamment de leur position [207].

5.1.2.2. Modélisation par circuit électrique équivalent

Les seules interactions d'une cellule électrochimique avec l'extérieur sont de type électrique et thermique [1]. La modélisation par circuit électrique équivalent consiste à modéliser le comportement électrique d'une cellule.

Les échanges thermiques avec l'extérieur se font au travers du boîtier ou des conducteurs électriques. Les échanges thermiques sont importants : ne pas les considérer peut amener à des imprécisions d'ordre thermodynamique (pertes ou gains d'énergie, selon les cas). D'autre part ces échanges ont pour conséquence directe l'échauffement ou le refroidissement de la cellule et donc le changement de ses caractéristiques. Pour cela, les modèles électriques sont souvent couplés avec des modèles thermiques pour former un modèle électrothermique [210, 211].

Il existe une multitude de topologies de circuits équivalents de la cellule. Les différentes topologies sont plus ou moins complexes par le nombre et le type de composants ou par leur structure (diverses associations série et parallèle). Toutes ces topologies contiennent deux éléments essentiels pour décrire le comportement électrique d'une cellule : une source de tension (OCV) et des éléments d'impédance (Z) [87, 91, 92, 210 – 218].

Comme nous avons vu précédemment, il existe entre les bornes d'une cellule une différence de potentiel (OCV) qui est la conséquence de la réactivité entre les électrodes. Cette dernière dépend de la nature du couple d'électrodes, de l'état de charge de chaque électrode (proportion de lithium) et de la température.

D'autre part, lorsque la cellule est sollicitée, la tension à ses bornes change par rapport à la tension à vide en fonction de la valeur du courant à chaque instant. Ce changement de tension peut être modélisé par une ou plusieurs impédances, qui représentent

1. Dans certains cas, des échanges mécaniques peuvent aussi être considérés, notamment si le boîtier est souple, ou si la cellule est soumisse à des accélérations importantes.

les pertes d'énergie comme conséquence aux divers obstacles s'opposant à ce courant. On trouve divers phénomènes physiques intervenant dans cette impédance à des échelles temporelles différentes. Ainsi à très court terme (inférieur aux microsecondes) on a des phénomènes électriques et magnétiques, à court terme (millisecondes, secondes) des phénomènes de transfert de charge et à moyen terme (minutes, heures) des phénomènes de transport de masse [212, 216].

Les phénomènes à long terme, ne sont généralement pas modélisés dans l'impédance de la cellule. Ces phénomènes sont modélisés comme des changements d'état de la cellule (SoC, SoH). Ainsi, la source de tension (OCV) et les éléments d'impédance (Z) doivent être caractérisés en fonction de la température et de l'état (SoC, SoH) de la cellule. Parmi les phénomènes à long terme on trouve les changements de SoC directement liés au passage du courant, des phénomènes d'hystérésis, d'auto-décharge et enfin, le vieillissement.

Selon l'application du modèle, la topologie du circuit et les paramètres à étudier peuvent varier. Par exemple, le modèle à utiliser pour un véhicule hybride peut être différent de celui pour un véhicule électrique. On trouvera aussi des modèles différents pour une étude de dimensionnement optimal, une analyse de coût (TCO, LCA) ou de prévision de l'état de santé d'une batterie.

Dans une application véhicule hybride la connaissance avec précision de l'impédance de diffusion n'est pas nécessaire. La connaissance de l'OCV à tout niveau de SoC non plus. Dans cette application la batterie est utilisée avec des impulsions bidirectionnelles rapides et très fortes dans une plage de SoC assez réduite autour de 50 ou 60 %. Ici, nous avons besoin de déterminer précisément la résistance série et l'impédance de transfert de charge, ainsi que l'influence du niveau de courant sur les paramètres du modèle.

À l'opposé nous trouvons la modélisation de la batterie pour un véhicule électrique. Ici les régimes de courant sont faibles, les impulsions sont de longue durée et l'excursion de SoC est importante. Il nous faut donc bien connaître l'OCV et l'impédance de diffusion dans tout le domaine de variation de SoC. Inversement, la connaissance de l'influence du niveau de courant sur l'impédance devient secondaire, parce que cela n'aura qu'un faible impact sur la précision de la tension.

Des topologies simples de circuit électrique équivalent sont privilégiées lorsque le modèle de batteries est utilisé, par exemple, dans le calcul du dimensionnement optimal des composants d'un véhicule. Souvent dans ce cas, il est nécessaire de réaliser un grand nombre de simulations pour connaître la consommation d'énergie d'un véhicule en fonction de la taille de ses composants : batterie, machine électrique, etc. Il n'est donc pas primordial de calculer l'évolution de la tension avec précision. Le plus important dans ces calculs est d'avoir une idée sur l'efficacité énergétique du véhicule.

Enfin, certaines topologies de circuit permettent de faire correspondre chaque phénomène physique à une partie du circuit. Ces topologies sont utilisées notamment dans l'étude du vieillissement et le diagnostic des batteries. Ainsi, le modèle de comportement pourra être plus facilement couplé avec un modèle de vieillissement. Un modèle de circuit équivalent à deux électrodes permet d'aller dans ce sens : ce type de modèle se caractérise par une séparation de la source de tension (OCV) en deux parties (OCV_{PE}, OCV_{NE}) correspondant chacune au potentiel de chaque électrode par rapport au lithium. L'impédance de la cellule peut se décomposer aussi, en trois parties (Z_{PE}, Z_{NE}, Z_E), pour représenter l'impédance de chaque électrode et de l'électrolyte.

5.1.3. Modélisation du vieillissement

Le modèle de vieillissement se charge de décrire le comportement de la cellule à long terme, lorsque la dégradation intervient. La modélisation du vieillissement se fait généralement à part des autres modèles (performances et comportement) parce que l'échelle temporelle des phénomènes responsables de la dégradation est très différente de celle des phénomènes de comportement ou affectant à un moment donné les performances (conductivité, diffusion, etc.). L'auto-décharge peut être aussi comprise dans le modèle de vieillissement, parce que les phénomènes sur lesquelles elle repose sont à priori de la même nature et dans la même échelle temporelle.

Comme pour le modèle de comportement, la modélisation du vieillissement peut se faire avec plusieurs niveaux d'abstraction. Ainsi nous pouvons distinguer trois approches allant du plus faible au plus fort niveau d'abstraction : l'approche physico-chimique, l'approche mécaniste et l'approche empirique.

L'**approche physico-chimique** consiste à modéliser tout ou une partie des mécanismes de vieillissement. Dans cette approche, nous devons modéliser la vitesse d'avancement de chaque réaction parasite. Ensuite, chaque réaction parasite viendra dégrader les performances (capacité, impédance), d'une certaine manière.

L'avantage de cette approche est qu'elle permet de connaître avec précision les causes et l'évolution des mécanismes de vieillissement. Les inconvénients sont les mêmes que pour le modèle de comportement électrochimique : le coût expérimental et de calcul et la difficulté pour la généralisation à des profils d'utilisation variables, où différents phénomènes (ici réactions parasites) peuvent interagir.

Ce qui est recherché avec une **approche empirique** est un modèle qui exprime l'évolution des performances (capacité, impédance) en fonction des facteurs de vieillissement, sans nécessairement avoir une idée précise de ce qui se passe à l'intérieur de la cellule. Dans cette approche souvent on ne réalise pas de distinction entre les différents mécanismes de vieillissement. Ce type de modèles est généralement simple, reposant souvent sur un ajustement de courbes sur des points expérimentaux. Toutefois, un grand nombre d'expériences doivent être menées pour étudier l'influence de chaque facteur et leurs interactions.

L'**approche mécaniste** se situe à un niveau d'abstraction intermédiaire entre les deux approches précédentes. Par exemple, un modèle de cumul de dommages (ou événementielle) peut prendre en compte différents mécanismes de vieillissement. Dans cette approche néanmoins deux simplifications sont souvent adoptées, à savoir, la non interaction entre mécanismes et l'indépendance du dommage d'un événement par rapport aux événements antérieurs.

5.1.3.1. Relation entre les mécanismes de vieillissement, les modes de dégradation et la dégradation de performances

Comme cela a été expliqué précédemment, les mécanismes de vieillissement auront un impact sur les performances de la cellule. Nous allons ici différentier :

- → un **mécanisme de vieillissement** : réaction parasite ou phénomène physique responsable de la dégradation de la cellule.
- → un **mode de dégradation** : conséquence directe d'un mécanisme de vieillissement.

→ une **dégradation de performances** : augmentation de l'impédance et diminution de la capacité.

Notre approche se veut semi-empirique, c'est-à-dire que nous cherchons à comprendre les mécanismes de vieillissement et comment ceux-ci viennent dégrader les performances de la cellule. Les hypothèses conduisant à la formulation de notre modèle reposeront sur des bases physico-chimiques, mais les mesures électriques dont nous disposons, ne nous permettent pas une analyse fine. Cela veut dire que notre formulation sera simplifiée et que nous chercherons à attribuer empiriquement les comportements vus de l'extérieur.

Dans les chapitres précédents, nous avons vu que la dégradation de la cellule peut être causée par de multiples mécanismes. Nous allons ici nous concentrer sur l'évolution de la capacité. Comme expliqué dans le paragraphe 3.5.3.1, la capacité peut être dégradée selon trois modes (LLI , LAM_{PE}, LAM_{NE}), déclinables en six modes, selon l'état chargé ou déchargé de la cellule : LLI_{cha}, LLI_{dis}, LAM_{dePE}, LAM_{liPE}, LAM_{deNE}, LAM_{liNE}.

Par exemple, le mécanisme de formation de la SEI induit un mode de dégradation LLI_{cha} (perte de lithium à l'état chargé), le mécanisme de formation d'un film LiF dans l'électrode positive correspondra au mode LLI_{dis} (perte de lithium à l'état déchargé), la perte de matière active de l'électrode positive peut se produire à son état lithié (LAM_{liPE}, cellule déchargée) ou délithié (LAM_{dePE}, cellule chargée), ainsi que pour l'électrode négative à son état lithié (LAM_{liNE}, cellule chargée) ou délithié (LAM_{deNE}, cellule déchargée).

L'équation 3.20 du chapitre 3 est réécrite ci-dessous pour plus de clarté (équation 5.3). Cette équation décrit la capacité d'une cellule en fonction de la capacité de chaque électrode (Q_P, Q_N) et du décalage entre les électrodes (OFF).

$$Q_{cell} = min(Q_{PE}, Q_{NE} + OFF) - max(0, OFF) \tag{5.3}$$

Dans certains cas, lorsque les mécanismes de vieillissement interviennent, le stock de lithium Q_{Li} est la quantité limitant la valeur de la capacité. Pour tenir compte de cela, l'équation 5.3 doit être modifiée donnant l'équation 5.4 :

$$Q_{cell} = min\left(min(Q_{PE}, Q_{NE} + OFF) - max(0, OFF), Q_{Li}\right) \tag{5.4}$$

L'évolution de la capacité (Q_{cell}) évoluera donc selon l'évolution des capacités Q_P, Q_N et Q_{Li} définies par les équations (5.5, 5.6 et 5.7), où Q_P^0, Q_N^0 et Q_{Li}^0 sont respectivement les valeurs initiales de Q_P, Q_N et Q_{Li}.

$$Q_{PE} = Q_{PE}^0 - LAM_{liPE} - LAM_{dePE} \tag{5.5}$$
$$Q_{NE} = Q_{NE}^0 - LAM_{liNE} - LAM_{deNE} \tag{5.6}$$
$$Q_{Li} = Q_{Li}^0 - LLI_{cha} - LLI_{dis} - LAM_{liPE} - LAM_{liNE} \tag{5.7}$$

En ce qui concerne le décalage (OFF, équation 5.8), il évoluera à partir de sa valeur initiale (OFF^0) selon l'évolution des pertes précédemment définies. Parmi les six modes de dégradation, deux modes ont un effet positif [86] : LLI_{cha} et LAM_{liNE}, c'est-à-dire, l'électrode négative se décalera vers la droite par rapport à l'électrode positive. Deux modes ont l'effet contraire : LLI_{dis} et LAM_{dePE}, c'est-à-dire, l'électrode négative se décalera vers la gauche par rapport à l'électrode positive. Les deux autres modes de dégradation, LAM_{liPE} et LAM_{deNE} ne modifient pas le décalage entre les électrodes.

$$OFF = OFF^0 + LLI_{cha} - LLI_{dis} + LAM_{liNE} - LAM_{dePE} \tag{5.8}$$

5.1.3.2. Vitesse de dégradation et accélération du vieillissement

Comme les mécanismes de vieillissement reposent sur des réactions chimiques, leur vitesse d'avancement peut être modélisée selon des lois provenant de la chimie, à savoir la loi d'Arrhenius et la loi d'Eyring.

La **loi d'Arrhenius** (équation 5.9) établit que la vitesse d'une réaction chimique est proportionnelle à l'exponentielle de l'inverse de la température $(1/T)$, avec T en Kelvin. Cette loi dépend de deux paramètres : A et E_a, respectivement terme pré-exponentiel et énergie d'activation. k est la constante de Boltzmann $(8,617 \cdot 10^{-5} eV/K)$ [76]. Dans certains cas, le terme pré-exponentiel se voit modifié de façon à dépendre de la température donnant lieu à la loi modifiée d'Arrhenius (équation 5.10) :

$$v_{reaction}(T) = A \cdot \exp(\frac{-E_a}{k \cdot T}) \tag{5.9}$$

$$v_{reaction}(T) = A \cdot T^n \cdot \exp(\frac{-E_a}{k \cdot T}) \tag{5.10}$$

Chaque mode de dégradation est associé à un ou plusieurs mécanismes de vieillissement. Par exemple, la réaction de formation de la SEI impacte directement le stock de lithium cyclable. La capacité diminue alors au même rythme que le lithium cesse d'être cyclable pour faire partie de la SEI. [219] a proposé la réaction 5.11, où le lithium présent dans l'électrode graphite réagi avec le solvant (S) pour former la SEI (SLi).

$$LiC_6 + S \rightarrow C_6 + SLi \tag{5.11}$$

Dans un scénario où la formation de la SEI est le principal mécanisme, lorsque l'électrode négative n'est pas limitante, la variation de la capacité sera la même que la variation du stock de lithium. Dans ces conditions, la vitesse de dégradation de la capacité (dQ_F/dt) est la même que la vitesse de la réaction de formation de la SEI (v_{SEI}) :

$$\frac{dQ_F}{dt} = \frac{dLLI}{dt} = v_{SEI} \tag{5.12}$$

Dans cet exemple une simplification importante a été faite, c'est-à-dire celle de considérer la formation de la SEI comme une seule réaction, alors que la SEI est formée par un certain nombre de substances : carbonates, oxydes et fluorures de lithium, etc. La formation de chacune des espèces présentes dans la SEI implique donc une ou plusieurs réactions chimiques.

Aussi, la vitesse d'une réaction chimique dépend non seulement de la température, mais de multiples facteurs, notamment des concentrations des espèces, de la pression, de la présence de catalyseurs et de la surface de contact.

Au fur et mesure de la formation et de la croissance de la SEI son épaisseur augmente, ce qui modifie la surface d'échange et les concentrations en surface. Par exemple [220] postule que la vitesse de formation de la SEI est inversement proportionnelle à son épaisseur. La résolution de cette équation conduit à une évolution de type quadratique. Ensuite, [219] a proposé un modèle qui tient compte, en plus de la formation de la SEI, de sa destruction partielle, qui aboutit également à un modèle d'évolution temporelle du type $a\sqrt{t} + bt$.

Avec le vieillissement de la cellule, d'autres réactions peuvent influencer sur la vitesse de formation de la SEI. Par exemple, la génération de gaz suite à une réaction de

l'électrolyte, augmentera progressivement la pression à l'intérieur de la cellule. À cause de cette multitude de facteurs intervenant sur la vitesse de la réaction, certains auteurs déterminent l'évolution temporelle d'une manière empirique, par exemple [221], qui a comparé six types d'évolutions combinant différentes fonctions temporelles : $\sqrt{t}$, t et $log(t)$.

Lorsque deux mécanismes de vieillissement agissent sur le vieillissement de la cellule, la formulation d'un modèle de vieillissement peut se compliquer. Dans le travail fait par [222], deux mécanismes de vieillissement sont considérés : la formation de la SEI et la déposition de lithium. Dans des conditions normales d'utilisation, ces deux mécanismes de vieillissement agissent à des températures bien différentes. Le premier est prédominant à hautes températures et peut être modélisé par une loi d'Arrhenius. Par contre, le mécanisme de déposition de lithium a un comportement inverse à la loi d'Arrhenius puisqu'il est plus important à des températures plus froides. De ce fait, le modèle développé dans ce travail utilise deux lois d'Arrhenius, une par mécanisme, avec la particularité d'une loi à énergie d'activation négative pour le mécanisme de déposition de lithium.

Enfin, pour tenir compte d'autres facteurs que la température, nous pouvons utiliser la **loi d'Eyring**. Selon l'approche "fiabilité" expliquée par [223], le temps d'apparition d'une défaillance est inversement proportionnel à la vitesse des réactions chimiques qui produisent cette défaillance. Les facteurs accélérant la vitesse de ces réactions sont ici nommés facteurs de stress (S_i).

La **loi d'Eyring** étend la loi d'Arrhenius à d'autres facteurs d'accélération des réactions chimiques (facteurs de stress). L'équation 5.13 présente la loi d'Eyring pour une réaction à deux facteurs de stress (S_1, S_2). Dans cette équation, B_1 et B_2 sont des termes exprimant l'influence directe de chaque facteur de stress et C_1 et C_2 sont des termes d'interaction entre chaque facteur de stress et la température.

$$v_{reaction}(T, S_1, S_2) = A \cdot T^n \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{k \cdot T} + (B_1 + \frac{C_1}{T}) \cdot S_1 + (B_2 + \frac{C_2}{T}) \cdot S_2\right) \tag{5.13}$$

L'équation précédente est souvent simplifiée en choisissant $n = 0$ (équation 5.14). Les termes d'interaction C_1 et C_2 sont aussi parfois négligeables donnant un cas particulier de la loi d'Eyring (équation 5.15).

$$v_{reaction}(T, S_1, S_2) = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{k \cdot T} + (B_1 + \frac{C_1}{T}) \cdot S_1 + (B_2 + \frac{C_2}{T}) \cdot S_2\right) \tag{5.14}$$

$$v_{reaction}(T, S_1, S_2) = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{k \cdot T} + B_1 \cdot S_1 + B_2 \cdot S_2\right) \tag{5.15}$$

Dans la démarche de modélisation du vieillissement, l'évolution d'une performance y peut être formulée par une équation différentielle en fonction des valeurs des contraintes et de la valeur de y à chaque instant (équation 5.16). La résolution de cette équation n'est pas toujours simple. Dans certains cas, l'influence des contraintes est indépendante de l'évolution de y, et l'équation différentielle peut être exprimée comme le produit de deux fonctions $G(T, S_1, S_2)$ et $H(y)$ (équation 5.17). Dans ce cas la résolution de l'équation différentielle se fait directement par intégration (équation 5.18).

$$\frac{dy}{dt} = F(T, S_1, S_2, y) \tag{5.16}$$

$$\frac{dy}{dt} = G(T, S_1, S_2) \cdot H(y) \tag{5.17}$$

$$\int \frac{dy}{H(y)} = \int G(T, S_1, S_2) dt \tag{5.18}$$

Deux cas particuliers sont d'un intérêt particulier et seront utilisés par la suite. Le premier cas est celui où $H(y)$ est une constante, le deuxième est celui où $H(y)$ est de la forme a/y. Dans ces conditions, pour une cellule soumise à des contraintes (T, S_1, S_2) qui ne changent pas dans le temps l'évolution de y est linéaire pour le premier cas et proportionnel à la racine carré du temps dans le deuxième :

$$\left.\begin{array}{r} H(y) = a \\ T, S_1, S_2 \text{ constants} \end{array}\right\} \Rightarrow y(t) = a \cdot G(T, S_1, S_2) \cdot t = C_a(T, S_1, S_2) \cdot t \tag{5.19}$$

$$\left.\begin{array}{r} H(y) = a/y \\ T, S_1, S_2 \text{ constants} \end{array}\right\} \Rightarrow y(t) = \sqrt{a \cdot G(T, S_1, S_2) \cdot t} = C_a(T, S_1, S_2) \cdot \sqrt{t} \tag{5.20}$$

D'une manière générale, une démarche empirique de modélisation très répandue consiste à formuler directement l'évolution d'une performance y comme le produit d'un coefficient d'accélération C_a et une fonction de forme $f(t)$ (équation 5.21). Et parfois, pour donner encore plus de degrés de liberté, l'expression $y(t)$ peut être la composition de plusieurs produits $C_{a,i} \cdot f_i$ (équation 5.22).

$$y(t) = C_a(T, S_1, S_2) \cdot f(t) \tag{5.21}$$

$$y(t) = C_{a1}(T, S_1, S_2) \cdot f_1(t) + C_{a2}(T, S_1, S_2) \cdot f_2(t) \tag{5.22}$$

5.1.4. Modélisation globale

Les différents types de modèles (performances, comportement et vieillissement) peuvent faire partie d'une démarche globale de modélisation appelée parfois modélisation multi-échelle. Celle-ci consiste à hiérarchiser des sous-modèles selon les échelles temporelle et spatiale pour former un modèle global.

La figure 5.2 représente une démarche de modélisation à deux ou trois échelles temporelles. Dans le premier cas (figure 5.2(a)), un modèle de comportement est directement relié à un modèle de vieillissement. Nous pouvons imaginer que dans cette configuration, le modèle de comportement fourni au modèle de vieillissement d'une manière assez précise l'évolution de l'état de la cellule pendant une période courte d'utilisation : tension, SoC. Dans l'autre sens le modèle de vieillissement fourni au modèle de comportement des informations concernant l'état de dégradation actuel de la cellule : capacité et impédance.

Dans une configuration à trois niveaux (figure 5.2(b)), un modèle de performances s'interpose entre le modèle de comportement et le modèle de vieillissement. Le modèle de performances fournit au modèle de comportement une certaine quantité de paramètres, comme par exemple la valeur de la capacité en fonction de la température et du régime de courant ou la valeur de l'impédance en fonction du SoC.

Ensuite, le modèle de comportement peut être utilisé pour calculer la réponse de la batterie à un certain cycle d'utilisation. Les résultats (Ah réalisés, niveaux de tension et de SoC atteints) sont récupérés par le modèle de performances qui les transmettra au modèle de vieillissement. Enfin, le modèle de vieillissement s'occupera d'estimer la dégradation de la batterie pour que le modèle de performances puisse mettre à jour les caractéristiques de la cellule après cette dégradation.

La hiérarchisation spatiale du modèle globale est illustrée sur la figure 5.3. Dans cet exemple il existe trois niveaux : le modèle électrochimique, le modèle de circuit équivalent de la cellule et le modèle de la batterie. Le modèle de batterie peut ainsi être composé de cellules non identiques, chacune étant soumise à des contraintes différentes (régime de courant, température, SoC, SoH). Chaque niveau dans ce modèle peut à la fois être sous divisé en plusieurs niveaux. Ainsi, par exemple, le circuit équivalent de la cellule peut être divisé selon les parties constituantes de la cellule (électrodes, électrolyte). Enfin, le modèle électrochimique peut être décomposé en plusieurs sous-modèles : électrique, thermique et de vieillissement [209].

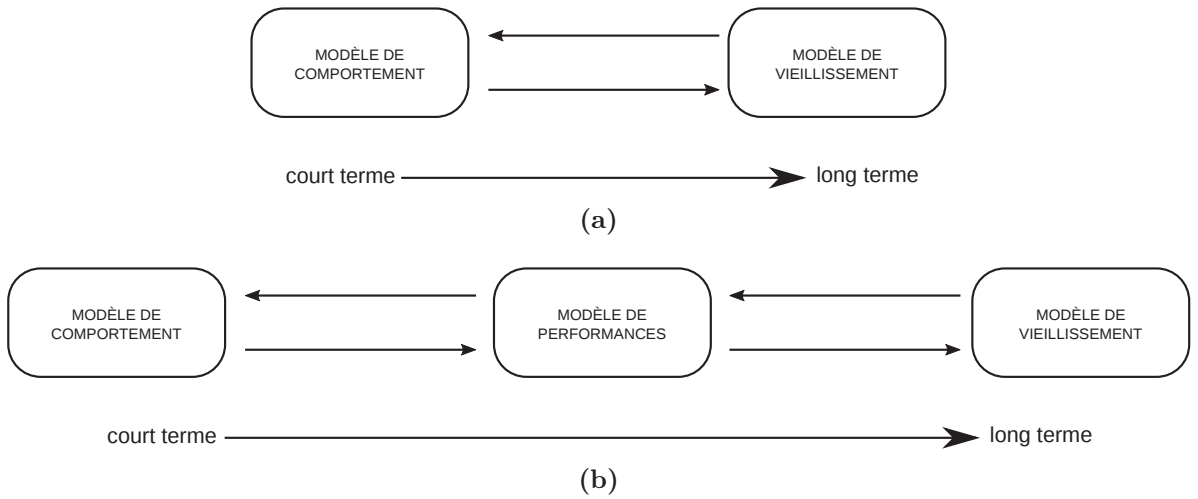


Figure 5.2. Exemples de modèles globaux à plusieurs niveaux d'échelle temporelle :(a) à deux niveaux, (b) à trois niveaux.



Figure 5.3. Exemple de modèle global à trois niveaux d'échelle spatiale.

En conclusion, la hiérarchisation des modèles est indispensable pour être capable de considérer toutes les échelles temporelles et spatiales dans un seul modèle. Il n'est pas envisageable de réaliser la simulation de toute la vie d'une batterie (années) avec un pas de calcul de l'ordre de la microseconde, de la même manière il n'est pas envisageable de simuler le comportement de chaque grain d'électrode de chaque cellule d'une batterie.

Avec la hiérarchisation des modèles, on peut par exemple, sélectionner certaines cellules représentatives et certains épisodes déterminants d'une batterie. Puis, on peut analyser les réponses (comportements, vieillissements) de cet ensemble de cellules sur certains épisodes. Finalement, on peut extrapoler la réponse pour toute cellule et tout épisode d'utilisation de la batterie.

5.2. Modélisation du vieillissement calendaire

Nos travaux ont été concentrés dans un premier temps sur le vieillissement calendaire. Pour cela, nous nous sommes servis de la base de données expérimentales du projet SIMCAL. Dans cette partie nous allons considérer les résultats expérimentaux des cellules A123 2,3 Ah, avec une électrode positive LFP et une négative de graphite. Les résultats des analyses électriques et physico-chimiques réalisées pendant ce projet, ont montré que le principal mécanisme de vieillissement est la formation et la croissance de la SEI.

En suivant l'approche expliquée précédemment, l'équation 5.23 définit la perte de capacité d'une cellule comme le produit d'un coefficient d'accélération et d'une fonction de forme. Nous avons considéré une loi d'Arrhenius pour expliquer la variation du coefficient d'accélération en fonction de la température et une puissance du temps (t^z) comme fonction de forme, avec z fixe, typiquement entre 0,5 et 1.

$$Q_F(t,T) = C_a(T) \cdot f(t) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k \cdot T}\right) \cdot t^z \tag{5.23}$$

5.2.1. Méthode empirique à partir de la loi d'Arrhenius (sans prise en compte de la dérive de SoC)

Dans le vieillissement calendaire, un deuxième facteur de stress doit être considéré, à savoir le SoC. Une approche empirique de modélisation consiste à exprimer d'abord Q_F selon une loi d'Arrhenius [220, 224] multiplié par une fonction temporelle ($f(t)$), comme par exemple t^z dans l'équation 5.23. Ensuite, pour tenir compte des autres facteurs de vieillissement, le terme pré-exponentiel (A) et l'énergie d'activation (E_a) de la loi d'Arrhenius sont considérés variables en fonction des facteurs de stress. Pour le cas du vieillissement calendaire, ces deux paramètres sont donc exprimés en fonction du SoC : $A = A(SoC)$, $E_a = E_a(SoC)$.

Dans ce travail la fonction de forme $f(t)$ choisie est t^z avec z fixe. Nous avons étudié le modèle avec deux valeurs de z : 0,5 et 1. L'équation 5.24 est l'équation générale du modèle de vieillissement considéré, k étant la constante de Boltzmann.

$$Q_F(t,T,SoC) = A(SoC) \cdot \exp\left(-\frac{E_a(SoC)}{k \cdot T}\right) \cdot t^z \tag{5.24}$$

Une fois établie l'équation générale du modèle, l'étape suivante consiste à identifier les paramètres A et E_a pour chaque niveau de SoC. Ceci est possible uniquement si on considère que le SoC est constant pour chaque cellule (100, 65 ou 30 dans notre cas). Cette

étape équivaut à modéliser séparément les cellules correspondant à chaque SoC, c'est-à-dire, à trouver un modèle de vieillissement par niveau de SoC. À l'issue de la première étape, nous avons donc trois modèles de vieillissement dépendants de la température ; un modèle par niveau de SoC (30, 65, 100), caractérisé par les valeurs des paramètres : (A_{30}, E_{a30}), (A_{65}, E_{a65}) et (A_{100}, E_{a100}). La figure 5.4 montre les trois couples de valeurs (A, E_a) issus des identifications pour les deux valeurs de z.

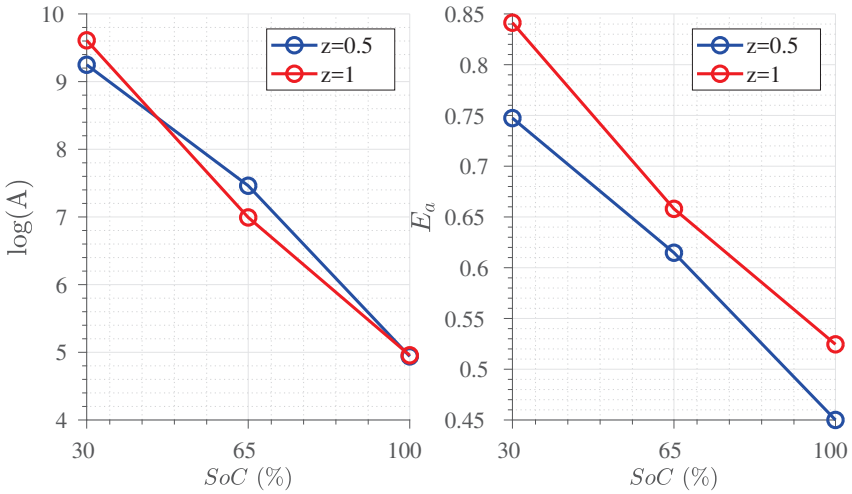


Figure 5.4. Identification des paramètres A et E_a en fonction des niveaux de SoC [225].

La deuxième étape consiste à rassembler ces trois modèles en un seul et à l'extrapoler dans le domaine de variation du SoC (de 0 à 100 %). La figure 5.4 montre que $log(A)$ et E_a suivent des évolutions pratiquement linéaires avec le SoC. Une régression linéaire nous donne les paramètres A_0, B_s, E_{a0} et C_s :

$$log(A(SoC)) = log(A_0) + B_s \cdot SoC \tag{5.25}$$

$$A(SoC) = A_0 \cdot \exp(B_s \cdot SoC) \tag{5.26}$$

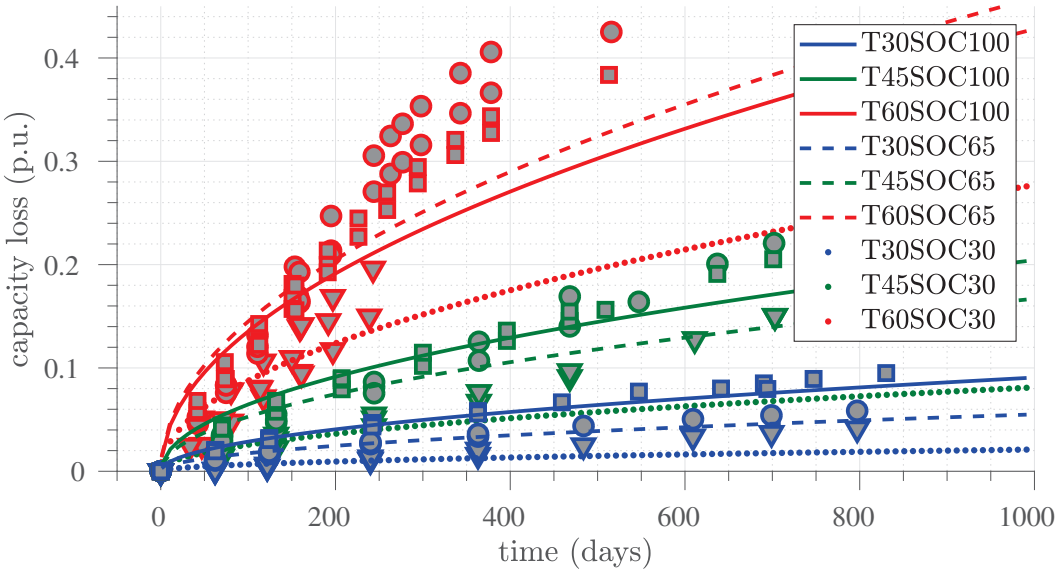
$$E_a(SoC) = E_{a0} + C_s \cdot SoC \tag{5.27}$$

En substituant 5.26 et 5.27 dans 5.24, nous obtenons l'équation 5.28. Dans cet exemple (régression linéaire des paramètres en fonction du SoC), l'expression du modèle basé sur la loi d'Arrhenius devient une loi d'Eyring :

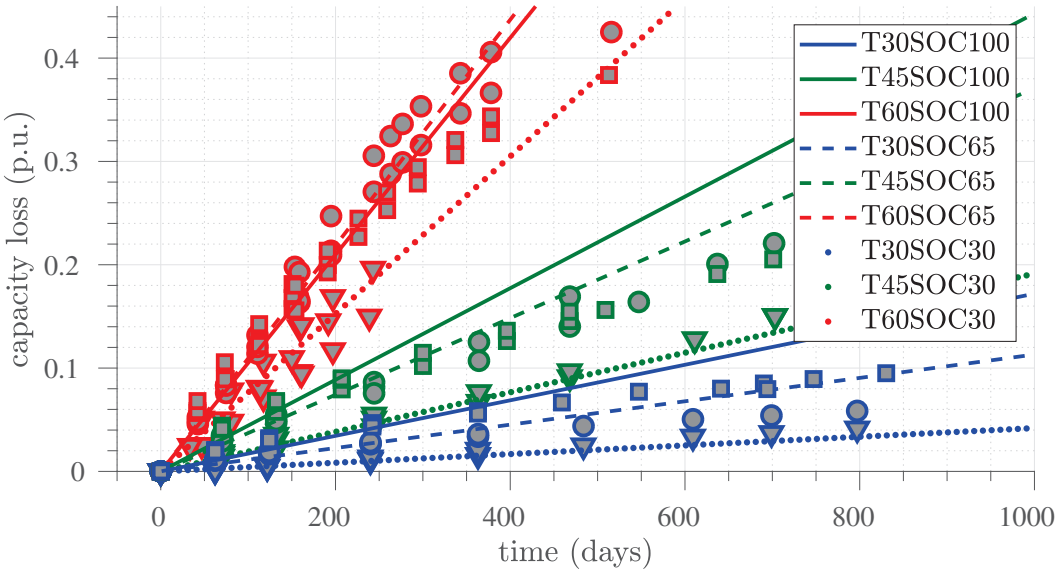
$$Q_F(t, T, SoC) = A_0 \cdot \exp(B_s \cdot SoC) \cdot \exp\left(-\frac{E_{a0} + C_s \cdot SoC}{k \cdot T}\right) \cdot t^z \tag{5.28}$$

Les résultats des identifications sont compilés dans le tableau (5.1(a)), (modèle 1 : $z = 0{,}5$ et modèle 1' : $z = 1$). Tous les coefficients de détermination (r^2) des régressions linéaires ont été supérieurs à 0,99, pour les deux valeurs de z.

La figure 5.5 montre l'évolution temporelle de la perte de capacité pour chaque couple (T, SoC) de conditions de viellissement. Lorsque une évolution de type $\sqrt{t}$ est choisie ($z = 0{,}5$, figure 5.5(a)), le modèle tend à sous-estimer le vieillissement ; au contraire, les simulations sont plutôt divergentes lorsque $z = 1$ (évolution linéaire de la capacité avec le temps, figure 5.5(b)).



(a) Modèle 1 ($z = 0{,}5$).



(b) Modèle 1' ($z = 1$).

FIGURE 5.5. Résultats de la simulation du modèle sans prise en compte de la dérive de SoC (facteurs : T, SoC) [225]. Les points expérimentaux sont représentés avec des marqueurs de couleur rouge, vert et bleu selon la température (60, 45 et 30 °C) ; les niveaux de SoC sont exprimés selon les formes (carré = SoC100, cercle = SoC65 et triangle = SoC30).

5.2.2. Méthode empirique à partir de la loi d'Eyring (avec prise en compte de la dérive de SoC)

La dérive de l'état de charge est une source d'imprécision si elle n'est pas prise en compte dans l'identification des paramètres du modèle. Lorsqu'on prend en compte la dérive du SoC, l'identification des paramètres du modèle ne peut pas se réaliser en plusieurs étapes comme précédemment. Pour être en mesure de réaliser une identification des paramètres en une seule étape, l'équation générale du modèle doit être exprimée en fonction de tous les paramètres avant l'identification. Pour cela, nous avons décidé d'utiliser un modèle basé sur la loi d'Eyring.

La formulation d'Eyring, déjà utilisée pour la modélisation de la durée de vie des matériaux et des composants mécaniques [226], est peu utilisée pour les systèmes électrochimiques de stockage d'énergie. Les travaux utilisant le modèle d'Eyring pour la formulation de lois de vieillissement de supercondensateurs [227, 228] et de batteries [225, 229 – 231] sont relativement récents.

Pour les supercondensateurs et d'autres composants électriques le choix des facteurs de vieillissement se porte majoritairement sur la température et la tension (T, U) tandis que la modélisation du vieillissement de batteries se fait typiquement en prenant l'état de charge (SoC) au lieu de la tension.

Dans ce travail nous proposons de choisir plutôt la capacité disponible (Q_a) au lieu du SoC comme facteur de vieillissement car sa relation avec la perte de capacité Q_F est linéaire (équations 4.9 et 4.10 du chapitre 4). En utilisant la loi d'Eyring (équation 5.13) pour modéliser Q_F avec Q_a comme facteur d'accélération du vieillissement, nous obtenons l'équation 5.29 qui est l'équation générale de ce modèle de vieillissement. Nous avons fixé la même fonction de forme $f(t)$ que dans le paragraphe précédent : t^z. Par souci de simplification, nous allons néanmoins utiliser un cas particulier de la loi d'Eyring avec n et C nuls (équation 5.30).

$$Q_F(t, T, Q_a) = A \cdot T^n \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k \cdot T} + \left(B + \frac{C}{k \cdot T}\right) \cdot Q_a\right) \cdot t^z \tag{5.29}$$

$$Q_F(t, T, Q_a) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k \cdot T} + B \cdot Q_a\right) \cdot t^z \tag{5.30}$$

L'identification globale des paramètres du modèle consiste à réaliser une régression linéaire (moindres carrés) en appliquant la fonction logarithme à l'équation 5.30 :

$$log(Q_F) = log(A) - \frac{E_a}{k \cdot T} + B \cdot Q_a + z \cdot log(t) \tag{5.31}$$

Cette équation représente l'équation d'un hyperplan $w = m + nx + py + qv$ avec $w = log(Q_F)$, $x = \frac{1}{T}$, $y = Q_a$ et $v = log(t)$. Les paramètres peuvent ensuite être identifiés par régression linéaire multiple des résultats expérimentaux. Les résultats de l'identification pour $z = 1$ se trouvent dans le tableau 5.1(b) (modèle 2).

Une fois identifiées les valeurs des paramètres de l'équation 5.31, il ne reste qu'à vérifier les résultats en comparant la simulation avec les mesures. Cependant, du fait de la dérive de SoC, il existe un couplage entre Q_F et Q_a qui empêche d'utiliser l'équation 5.30 pour la simulation des résultats. Il est donc nécessaire de découpler ces deux variables.

En utilisant les relations 4.9 et 4.10, nous obtenons l'équation 5.32 pour exprimer Q_a en fonction de Q_F (cf. le glossaire pour le rappel des définitions des grandeurs). En substituant 5.32 dans 5.30 l'évolution de Q_F n'est plus dépendante de Q_a (équation 5.33). Enfin, en négligeant l'auto-décharge ($Q_{sd} = 0$) et en rassemblant les termes qui dépendent de Q_F, nous arrivons à l'expression 5.34, avec $A' = A \cdot B \cdot \exp(BQ^0)$.

$$Q_a = Q^0 - Q_F - Q_d - Q_{sd} \tag{5.32}$$

$$Q_F = A \cdot T^n \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k \cdot T} + B \cdot (Q^0 - Q_F - Q_d - Q_{sd})\right) \cdot t^z \tag{5.33}$$

$$B \cdot Q_F(t) \cdot \exp(B \cdot Q_F(t)) = A' \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k \cdot T} - B \cdot Q_d\right) \cdot t^z \tag{5.34}$$

La résolution de l'équation 5.34 nécessite l'utilisation de la fonction W de Lambert qui, par définition [232], est la solution de l'équation $x \cdot e^x = y$ avec $x, y \in \mathbb{C}$. Lorsque y est un nombre réel supérieur à $-1/e$, on doit utiliser la branche W_0 de la fonction W de Lambert (dont l'allure est rappelée sur la figure 5.6). L'équation 5.35 nous permet d'effectuer la simulation du vieillissement des cellules laissées au repos en suivant les trajectoires de SoC montrées sur la figure 4.8 (chapitre 4) :

$$Q_F(t) = \frac{W_0\left(A' \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{k \cdot T}\right) \cdot \exp(-B \cdot Q_d) \cdot t^z\right)}{B} \tag{5.35}$$

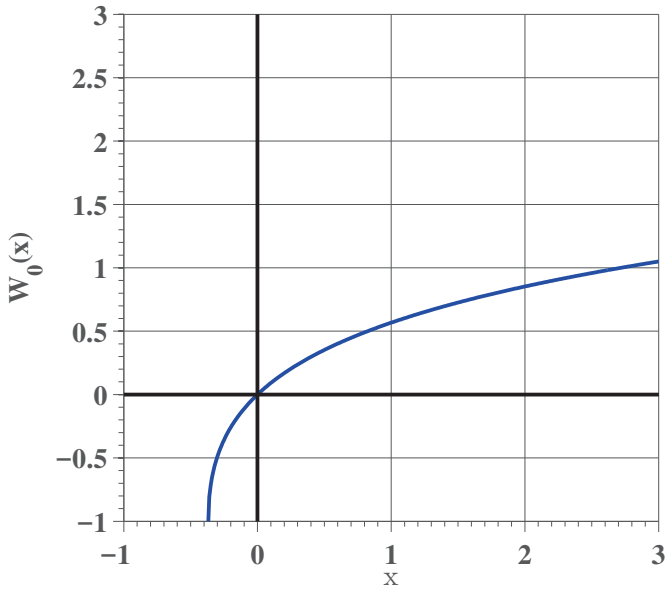
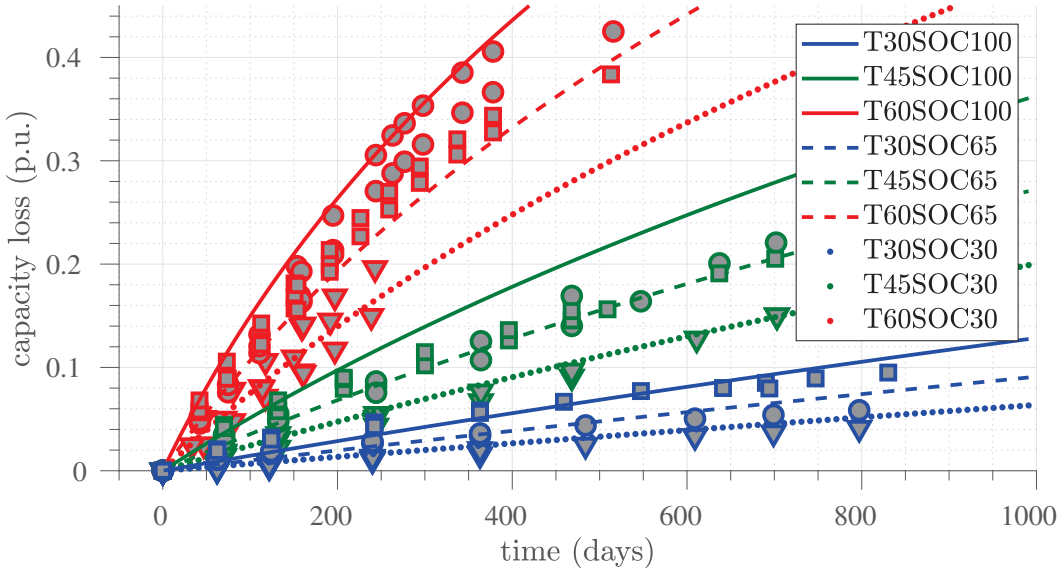


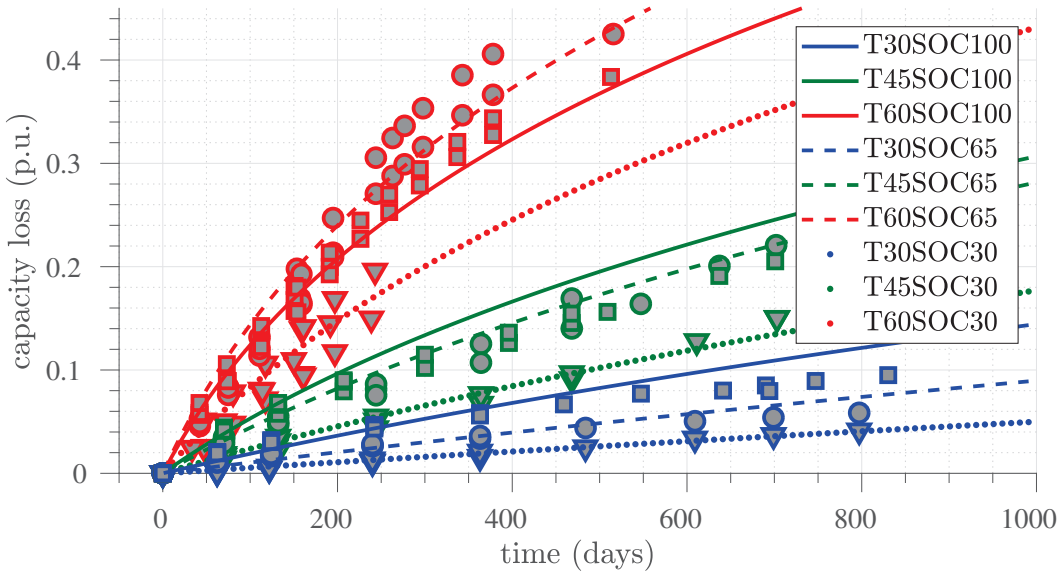
Figure 5.6. Fonction W de Lambert, branche 0 (W_0).

La figure 5.7(a) montre les résultats de ces simulations. La forme de la fonction W de Lambert se situe entre celle d'une fonction $\sqrt{t}$ et celle de l'évolution linéaire (t).

Ce que ce modèle montre est une décélération de la vitesse de dégradation en fonction du temps, cette décélération est plus faible que pour une fonction de type $\sqrt{t}$ et serait causée par la dérive de l'état de charge.



(a) Modèle 2 : Loi d'Eyring sans interaction entre T et Q_a



(b) Prise en compte de la spécificité du SoC100 : modèle 3 pour SoC30 et SoC65 ; modèle 3' pour SoC100

FIGURE 5.7. Résultats de la simulation de modèle avec prise en compte de la dérive de SoC (facteurs : T, Q_a) [225]. Les points expérimentaux sont représentés avec des marqueurs de couleur rouge, vert et bleu selon la température (60, 45 et 30 °C) ; les niveaux de SoC sont exprimés selon les formes (carré = SoC100, cercle = SoC65 et triangle = SoC30).

5.2.3. Spécificité du vieillissement à SoC100

La prise en compte de la dérive de SoC en utilisant la loi d'Eyring a donné une amélioration des résultats de modélisation par rapport au premier modèle. Par contre, l'interaction entre les facteurs n'a pas été prise en compte. Dans le modèle précédent, le terme d'interaction C a été choisi nul.

Théoriquement, l'ajout du terme d'interaction C/T de la loi d'Eyring donne un degré de liberté supplémentaire qui améliore le résultat. Dans les faits, les résultats de simulation n'ont pas été satisfaisants : l'amélioration n'a pas été jugée suffisante.

En fait, dans les cellules LFP/graphite, la tension en fonction de l'état de charge (SoC) présente un comportement fortement non linéaire. Par exemple, il existe une discontinuité importante aux environs du SoC70 [120]. Cette discontinuité est le reflet d'un changement de phase dans l'électrode négative. Par ailleurs, dans les niveaux de SoC extrêmes la tension change très rapidement par rapport à la région intermédiaire (entre 20 et 90 % de SoC). Cela peut expliquer pourquoi une seule loi d'Eyring ne peut arriver à décrire fidèlement l'influence de l'état de charge (SoC ou Q_a) dans le vieillissement, même en ajoutant un terme d'interaction entre l'état de charge et la température. Nous proposons donc de modéliser séparément les cellules à SoC100 d'une part et les cellules aux SoC65 et SoC30 ensemble.

Les valeurs des paramètres des modèles se trouvent dans le tableau 5.1(b). Le modèle 3 correspond au modèle pour les cellules SoC65 et SoC30, le modèle 3' correspond aux cellules SoC100. La figure 5.7 montre les résultats de la simulation des modèles 2, 3 et 3'. En comparant les résultats du modèle 2 (figure 5.7(a)) avec ceux du modèle 3/3' (figure 5.7(b)), on voit une amélioration globale des résultats, notamment à SoC100 aux températures de 45 et 60 °C.

Table 5.1. Valeurs des paramètres identifiés pour le modèle de vieillissement calendaire des cellules LFP (A123 2,3 Ah). (a) Sans prise en compte de l'évolution du SoC : modèles 1 et 1'. (b) Avec prise en compte de la dérive de SoC : modèle 2 (Eyring sans interactions), modèle 3 (Eyring SoC30 et SoC65) et modèle 3' (Eyring SoC100).

(a)

modèle	z (sans unité)	A_0 (p.u./jour^z)	B_s (sans unité)	E_{a0} (eV)	C_s (eV)
1	$0,5$	$1,65{\cdot}10^{11}$	-6,16·10^{-2}	$0,880$	$-4,24{\cdot}10^{-3}$
$1'$	1	$3,22{\cdot}10^{11}$	-6,64·10^{-2}	$0,969$	$-4,52{\cdot}10^{-3}$

(b)

modèle	z (sans unité)	A (p.u./jour)	B (sans unité)	E_a (eV)
2	1	$4,35{\cdot}10^{7}$	$1,104$	$0,719$
3	1	$2,31{\cdot}10^{9}$	$1,887$	$0,834$
$3'$	1	$3,35{\cdot}10^{5}$	$2,154$	$0,611$

Les tableaux 5.2(a) et 5.2(b) illustrent la précision des modèles précédents (1, 1', 2 et 3/3'). Les erreurs absolues moyennes (tableau 5.2(a)) montrent que le modèle 3/3' apporte une amélioration de la précision (40 % par rapport au modèle 1 et 20 % par rapport au

modèle 1'). Quant au modèle 2, il apporte une amélioration de 20 % par rapport au modèle 1, mais il ne semble pas apporter d'amélioration par rapport au modèle 1'.

Cependant, en analysant les maximums des écarts de chaque condition d'essai (tableau 5.2(b)), on observe une réelle amélioration. Par exemple, à 30 °C aucun écart de la simulation du modèle 2 ne dépasse 2 % tandis que l'imprécision du modèle 1' peut atteindre 4,8 %. De plus, pour tous les essais sauf T30SOC30 l'erreur maximale du modèle 2 est inférieure à celle du modèle 1'. Enfin, le modèle 2 requiert un paramètre de moins que les modèles 1 et 1'.

Table 5.2. Calcul des erreurs de simulation par rapport aux mesures pour les quatre modèles de vieillissement calendaire présentés (cellules LFP, A123 2,3Ah). Modèles 1 et 1'(Arrhenius), modèle 2 (Eyring), modèles 3 (Eyring SoC30 et SoC65) et 3' (Eyring SoC100). Les valeurs minimales de chaque ligne sont soulignées et les valeurs maximales sont en gras.

(a) Erreurs absolues moyennes (en p.u. de la capacité nominale).

(T, SoC)	1 (z=0,5)	1' (z=1)	2 (z=1)	3 et 3' (z=1)
(30,30)	**0,007**	0,003	0,005	0,002
(30,65)	0,003	0,008	0,005	0,005
(30,100)	0,004	**0,017**	0,010	0,012
(45,30)	**0,026**	0,006	0,006	0,006
(45,65)	**0,024**	0,015	0,008	0,011
(45,100)	0,011	**0,033**	0,030	0,021
(60,30)	**0,021**	0,015	0,015	0,016
(60,65)	**0,052**	0,017	0,034	0,024
(60,100)	0,032	0,023	**0,049**	0,012
moyenne	**0,020**	0,015	0,018	0,012

(b) Erreurs absolues maximales (en p.u. de la capacité nominale).

(T, SoC)	1 (z=0,5)	1' (z=1)	2 (z=1)	3 et 3' (z=1)
(30,30)	**0,022**	0,008	0,010	0,004
(30,65)	0,009	0,032	0,015	0,015
(30,100)	0,012	**0,048**	0,014	0,030
(45,30)	**0,082**	0,016	0,016	0,015
(45,65)	**0,081**	0,040	0,023	0,028
(45,100)	0,034	**0,106**	0,074	0,041
(60,30)	**0,059**	0,033	0,031	0,030
(60,65)	0,124	**0,138**	0,089	0,045
(60,100)	0,080	**0,155**	0,130	0,031
maximum	0,124	**0,155**	0,130	0,045

5.3. Modélisation du vieillissement calendaire avec alternance de SoC

Les résultats des essais réalisés dans le cadre de cette thèse (chapitre 4) ont montré que des alternances de *SoC* (avec un régime de courant inférieur à 1C) peuvent avoir un effet accélérateur dans le vieillissement d'une cellule.

Néanmoins, ce comportement n'est pas facile à expliquer. Une approche consistant à analyser le vieillissement produit par chaque profil individuellement aboutit à ce que le nombre de cycles (et donc la quantité totale de charge échangée) a un effet direct sur le vieillissement.

Par contre, lorsque l'on compare le dommage induit par différents profils, comme cela a été fait dans le chapitre précédent, le dommage induit par cycle (ou par Ah) est différent selon chaque profil en fonction de la fréquence du cyclage et du niveau de *SoC*.

5.3.1. Hypothèses sur les mécanismes de vieillissement

Notre modèle de vieillissement se base sur deux hypothèses. La première est celle de considérer que le vieillissement est fondamentalement calendaire. Pour cela nous allons considérer que le mode de dégradation principal est une perte de lithium cyclable par formation de la SEI (LLI_{cha}).

La deuxième hypothèse consiste à considérer que le cyclage[2] (alternances de SoC) accélère le vieillissement calendaire. Ainsi on estime que le cyclage participe en quelque sorte à une prédisposition au vieillissement en accélérant les réactions de formation de la SEI. Les mécanismes physico-chimiques derrière cette activation resteront inconnus par manque des moyens expérimentaux, mais ils pourraient consister par exemple en l'affaiblissement de la SEI par micro-fissuration à cause des changements de volume lors des charges et des décharges.

Ici, nous allons considérer une réaction chimique en deux étapes (équation 5.36). Cette équation s'inspire du mécanisme de formation de la SEI décrit par [202]. Selon cet article, la SEI se forme en deux étapes, la première est réversible et consiste en la formation d'un complexe entre l'ion lithium et le solvant. La deuxième étape est la formation irréversible de la SEI à partir du complexe lithium-ion-solvant.

Considérons la réaction multi-étape 5.36 où la substance A se transforme irréversiblement en B par l'intermédiaire d'une substance A' :

$$A \underset{k_{A'A}}{\overset{k_{AA'}}{\rightleftharpoons}} A' \overset{k_B}{\rightarrow} B \tag{5.36}$$

Les équations 5.37, 5.38 et 5.39 définissent les vitesses d'avancement des réactions si les réactions sont d'ordre 1 par rapport à $[A']$ et d'ordre zéro par rapport à $[A]$.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{AA'} - k_{A'A} \cdot [A'] \tag{5.37}$$

$$\frac{d[A']}{dt} = k_{AA'} - k_{A'A} \cdot [A'] - k_B \cdot [A'] \tag{5.38}$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_B \cdot [A'] \tag{5.39}$$

L'expression 5.42 est la solution à l'équation 5.38, avec $[A']^0$ la valeur initiale de $[A']$, $[A']^{eq}$ et λ sont définies en fonction des coefficients de réaction $k_{AA'}$, $k_{A'A}$ et k_B selon 5.40 et 5.41. Lorsque t tend vers l'infini, la concentration $[A']$ tend vers une valeur constante $[A']^{eq}$ (valeur à l'équilibre).

2. Dans l'application "véhicule électrique" le cyclage est réalisé à faible régime de courant (généralement inférieur à 1C) et pendant relativement peu de temps (véhicule à l'arrêt l'a plupart du temps).

$$[A']^{eq} = \frac{k_{AA'}}{k_{A'A} + k_B} \tag{5.40}$$

$$\lambda = k_{A'A} + k_B \tag{5.41}$$

$$[A'](t) = ([A']^0 - [A']^{eq}) \cdot e^{-\lambda t} + [A']^{eq} \tag{5.42}$$

$$[A](t) = [A]^0 + \frac{k_{A'A}}{\lambda} \cdot ([A']^0 - [A']^{eq}) \cdot \left(1 - e^{-\lambda t}\right) - k_B \cdot [A']^{eq} \cdot t \tag{5.43}$$

$$[B](t) = [B]^0 + \frac{k_B}{\lambda} \cdot ([A']^0 - [A']^{eq}) \cdot \left(1 - e^{-\lambda t}\right) + k_B \cdot [A']^{eq} \cdot t \tag{5.44}$$

Enfin, par substitution dans les équations 5.37 et 5.39, on obtient les expressions pour les évolutions de $[A]$ et $[B]$ (équations 5.43 et 5.44). Les évolutions de $[A]$ et $[B]$ sont similaires est comportent l'addition de trois termes : une constante (valeurs initiales $[A]^0$ et $[B]^0$), une fonction à décadence exponentielle et une fonction linéaire avec le temps. Les équations 5.42, 5.43 et 5.44 respectent la loi de la conservation de la masse qui maintient la somme $[A] + [B] + [A']$ constante à tout moment.

Pour des raisons de clarté dans la formulation de notre modèle nous allons utiliser deux relations (5.45 et 5.46) définissant respectivement k_{rev} et k_{irr}, coefficients exprimant la répartition de la décomposition de A' pour former A et B :

$$k_{rev} = \frac{k_{A'A}}{k_{A'A} + k_B} = \frac{k_{A'A}}{\lambda} \tag{5.45}$$

$$k_{irr} = \frac{k_B}{k_{A'A} + k_B} = \frac{k_B}{\lambda} \tag{5.46}$$

Les équations de notre modèle avec la nouvelle formulation sont :

$$-\frac{d[A]}{dt} = \lambda \cdot ([A']^{eq} - k_{rev} \cdot [A']) \tag{5.47}$$

$$\frac{d[A']}{dt} = \lambda \cdot ([A']^{eq} - [A']) \tag{5.48}$$

$$\frac{d[B]}{dt} = \lambda \cdot k_{irr} \cdot [A'] \tag{5.49}$$

5.3.2. Modèle proposé pour la dégradation induite par l'alternance de SoC

Notre approche de la modélisation se base sur les équations précédentes en faisant l'analogie $Q_{hea} \equiv [A]$, $Q_{dam} \equiv [A']$ et $Q_F \equiv [B]$. Dans ce modèle, Q_{hea} est la partie saine (*healthy*) de la capacité de la cellule, Q_{dam} représente une certaine quantité de capacité susceptible de faire partie des pertes irréversibles (*damaged*) et Q_F sont les pertes irréversibles de capacité.

La transcription des équations 5.47, 5.48 et 5.49 avec cette analogie nous donne les équation différentielles de notre modèle en vieillissement calendaire (équations 5.50, 5.51 et 5.52). Comme précédemment, quatre constantes (λ, k_{rev}, k_{irr} et Q_{dam}^{eq}) caractérisent l'évolution de nos variables temporelles (Q_{hea}, Q_{dam} et Q_F).

$$\frac{dQ_{hea}}{dt} = -\lambda \cdot (Q_{dam}^{eq} - k_{rev} \cdot Q_{dam}) \tag{5.50}$$
$$\frac{dQ_{dam}}{dt} = \lambda \cdot (Q_{dam}^{eq} - Q_{dam}) \tag{5.51}$$
$$\frac{dQ_F}{dt} = \lambda \cdot k_{irr} \cdot Q_{dam} \tag{5.52}$$

La capacité totale d'une cellule est à chaque instant la somme de la capacité saine (Q_{hea}) et de la capacité endommagée (Q_{dam}) (équation 5.53). Enfin, la capacité peut toujours être calculée à partir de la capacité initiale (Q^0) et la perte de capacité (Q_F) :

$$Q = Q_{hea} + Q_{dam} \tag{5.53}$$
$$Q = Q^0 - Q_F \tag{5.54}$$

Les quantités de charge participant aux équations différentielles ci-dessus doivent respecter deux contraintes (équations 5.55 et 5.56) :

- ➞ La première contrainte établit que toutes les quantités de charge sont non négatives.
- ➞ La deuxième contrainte est une loi de conservation établissant que la somme des capacités saine, endommagée et perdue doit être constante (et égale à la capacité initiale de la cellule, Q^0).

$$Q_{dam}, Q_{hea}, Q_F \geq 0 \tag{5.55}$$
$$Q_{dam} + Q_{hea} + Q_F = Q^0 \tag{5.56}$$

Le comportement indirect du cyclage dans le vieillissement est interprété ici de la manière suivante : le courant modifierait la vitesse d'endommagement $\frac{dQ_{dam}}{dt}$ d'une quantité $k_s I$, k_s étant une constante adimensionnelle et I le courant. Notre modèle de vieillissement est alors entièrement défini par un système de deux équations différentielles (équations 5.57 et 5.58), deux contraintes (équations 5.55 et 5.56) et une relation supplémentaire pour le calcul de la capacité (équation 5.54).

$$\frac{dQ_{dam}}{dt} = \lambda \cdot (Q_{dam}^{eq} - Q_{dam}) + k_s \cdot I \tag{5.57}$$
$$\frac{dQ_F}{dt} = \lambda \cdot k_{irr} \cdot Q_{dam} \tag{5.58}$$

5.3.3. Analyse du comportement du modèle

Nous allons ici essayer d'interpréter le comportement du modèle proposé ci-dessus. Pour cela nous allons estimer que les paramètres du modèle (Q_{dam}^{eq}, λ, k_{irr}, ks) ne dépendent pas des niveaux des contraintes (T, SoC, I). Nous allons d'abord considérer le vieillissement calendaire ($I = 0$). Dans ces conditions, nous pouvons facilement intégrer les équations 5.57 et 5.58, avec des conditions initiales Q_{dam}^0 et Q_F^0 :

$$Q_{dam}(t) = (Q_{dam}^0 - Q_{dam}^{eq}) \cdot e^{-\lambda t} + Q_{dam}^{eq} \tag{5.59}$$
$$Q_F(t) = k_{irr} \cdot (Q_{dam}^0 - Q_{dam}^{eq}) \cdot (1 - e^{-\lambda t}) + \lambda \cdot k_{irr} \cdot Q_{dam}^{eq} \cdot t + Q_F^0 \tag{5.60}$$

L'évolution de Q_{dam} et Q_F est montrée sur la figure 5.8(a) (ligne bleue). Comme on peut le voir dans l'équation 5.59, après une période transitoire, Q_{dam} devient constante et égale à Q_{dam}^{eq}, valeur à l'équilibre. En ce qui concerne Q_F, l'évolution est linéaire après cette période transitoire, parce que Q_F est proportionnelle à l'intégrale de Q_{dam} (équation 5.58).

Ensuite, considérerons que la cellule subit une impulsion de charge. Selon l'équation 5.57, le courant modifie dQ_{dam}/dt d'un quantité $k_s \cdot I$, ce qui modifie la quantité Q_{dam} (figure 5.8(a), ligne rouge). Une fois que la cellule est à nouveau au repos, Q_{dam} diminue pour converger vers Q_{dam}^{eq} en suivant une trajectoire exponentielle caractéristique d'un système de première ordre. Le dommage irréversible se traduit alors par un décalage de Q_F par rapport au vieillissement calendaire. Q_F suit, après une période transitoire, une trajectoire parallèle à celle du vieillissement calendaire du premier exemple.

Enfin, considérons une cellule qui subit une impulsion de charge suivi d'une impulsion de décharge (figure 5.8(a), ligne verte). Nous pouvons voir que selon ce modèle, les décharges ont un effet contraire aux charges. Dans ces conditions, le décalage de Q_F induit par la charge est compensé par la décharge, ce qui fait que Q_F (ligne verte) converge vers la perte de capacité en conditions purement calendaires (ligne bleue).

Sous certaines conditions, néanmoins, le bilan d'un cycle charge - décharge conduit à une saturation de Q_{dam}, puisqu'elle doit être toujours positive ou nulle. Par exemple, sur la figure 5.8(b) la valeur considérée de Q_{dam}^{eq} est la moitié par rapport à celle de l'exemple précédent. Lorsque la décharge se produit la valeur de Q_{dam} touche donc sa limite basse. Le bilan pour Q_F est visible par un décalage de la courbe verte par rapport à la courbe bleue.

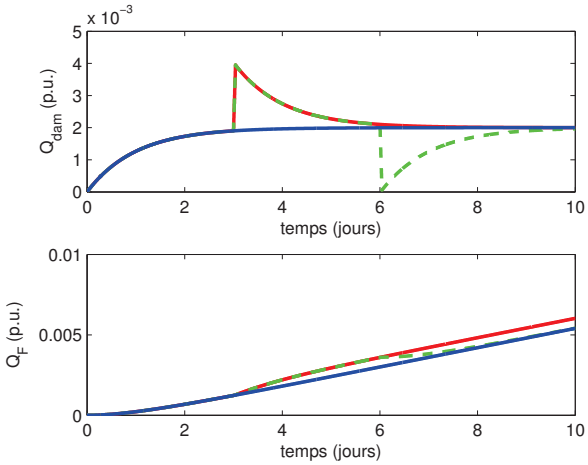
Enfin, la saturation de la variable Q_{dam} dépend aussi du temps entre la charge et la décharge. Par exemple, sur la figure 5.8(c), avec les mêmes valeurs de paramètres du modèle que dans l'exemple précédent, si la décharge se réalise à 3,5 jours, Q_{dam} est suffisamment élevée pour qu'il n'y ait pas de saturation. Dans ces conditions, la perte irréversible avec charge-décharge converge, comme dans le premier exemple, vers la perte irréversible du vieillissement calendaire pur.

En conclusion, selon ce modèle, les alternances de SoC provoquent des accélérations et décélérations dans l'évolution de Q_F. Lorsque le système ne sature pas Q_{dam} les décharges provoquent des décélérations équivalentes aux accélérations induites par les charges, ce qui implique que globalement la perte de capacité sera équivalente au vieillissement calendaire pur.

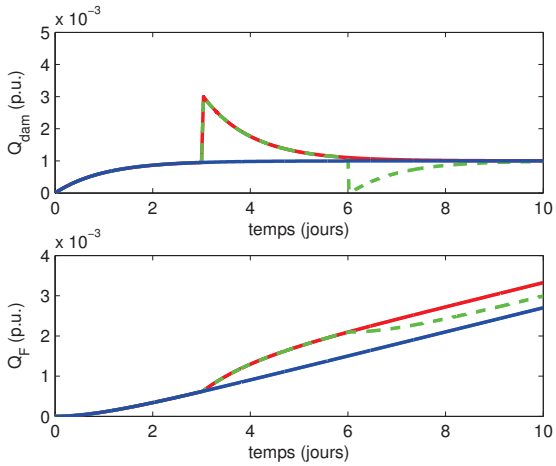
Par contre, lorsque les alternances de SoC impliquent une saturation de Q_{dam}, le bilan accélérations/décélérations est non nul. C'est-à-dire, que dans ce cas chaque alternance de SoC implique une dégradation supplémentaire par rapport au vieillissement calendaire. Cette dégradation dépend :

- ➞ de l'amplitude du courant
- ➞ de la durée de repos (autrement dit de la fréquence)
- ➞ des conditions au repos (Q_{dam}^{eq})

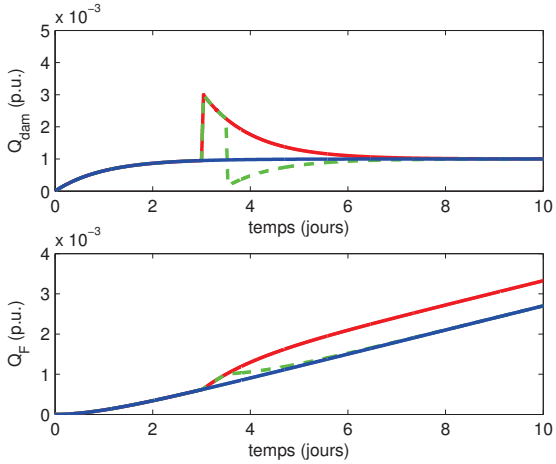
Une propriété très intéressante, qui sera exploité dans la phase d'identification des paramètres du modèle, est la linéarité du comportement du modèle en ce qui concerne les impulsions de courant. En effet, comme on peut voir sur les figures 5.8(a), 5.8(b) et 5.8(c), la réponse du modèle avec des impulsions (par exemple, courbe verte) peut être décomposée dans la partie correspondante au repos (courbe bleue) et la partie provoquée par les impulsions (différence entre la courbe verte et la courbe bleue).



(a) Valeurs des paramètres : $\lambda = 1\ jour^{-1}$, $k_{irr} = 0{,}3$, $Q^{eq}_{dam} = 0{,}002$, $k_s = 0{,}1$. Valeurs initiales : $Q^0_{rev} = 0$, $Q^0_F = 0$.



(b) Mêmes conditions que **(a)** mais $Q^{eq}_{dam} = 0{,}001$, ce qui entraîne une saturation de Q_{dam} après l'impulsion de décharge.



(c) Mêmes conditions que **(b)** mais la décharge a lieu suffisamment tôt, ce qui évite la saturation de Q_{dam} après l'impulsion de décharge.

Figure 5.8. Comportement du modèle calendaire alterné : évolution de Q_{dam} et Q_F en vieillissement calendaire pur (en bleu), avec une charge (en rouge) et avec une charge et une décharge (en vert).

5.3.4. Lois d'Eyring pour les paramètres du modèle

Dans une démarche de modélisation complète, nous pourrions envisager de modéliser chaque paramètre du modèle (k_{irr}, λ, Q_{dam}^{eq}, k_s) en fonction des facteurs de stress (T, SoC, I [3]). Pour cela, en cohérence avec la section précédente, nous pouvons utiliser des lois d'Arrhenius et/ou d'Eyring. La question ici est de vérifier la cohérence de cette démarche avec nos hypothèses de départ.

Notre modèle de vieillissement calendaire avec alternance de SoC repose sur l'hypothèse d'un mécanisme de vieillissement en deux étapes (équation 5.36). La vitesse de chaque réaction dépend de la valeur des coefficients de réaction k_B, $k_{AA'}$ et $k_{A'A}$. Le comportement de ces coefficients en fonction de la température et de l'état de charge de cellule peut être modélisé par des lois d'Eyring :

$$k_B = A_B \cdot T^{n_B} \cdot \exp\left(\frac{-E_B}{k \cdot T} + B_B \cdot SoC + \frac{C_B \cdot SoC}{T}\right) \tag{5.61}$$

$$k_{AA'} = A_{AA'} \cdot T^{n_{AA'}} \cdot \exp\left(\frac{-E_{AA'}}{k \cdot T} + B_{AA'} \cdot SoC + \frac{C_{AA'} \cdot SoC}{T}\right) \tag{5.62}$$

$$k_{A'A} = A_{A'A} \cdot T^{n_{A'A}} \cdot \exp\left(\frac{-E_{A'A}}{k \cdot T} + B_{A'A} \cdot SoC + \frac{C_{A'A} \cdot SoC}{T}\right) \tag{5.63}$$

Pour que les paramètres k_{irr}, λ, Q_{dam}^{eq} suivent aussi des lois d'Eyring une condition est nécessaire : les coefficients de réaction k_B et $k_{AA'}$ doivent être suffisamment petits par rapport au coefficient $k_{A'A}$ (relation 5.64). Cette condition implique que les phénomènes irréversibles sont beaucoup plus lents que les phénomènes réversibles.

$$k_B, k_{AA'} << k_{A'A} \tag{5.64}$$

Dans ces conditions, les relations entre k_{irr}, λ, Q_{dam}^{eq} et les coefficients de réaction se simplifient :

$$\lambda = k_{A'A} + k_B \simeq k_{A'A} \tag{5.65}$$

$$k_{irr} = \frac{k_B}{k_{A'A} + k_B} \simeq \frac{k_B}{k_{A'A}} \tag{5.66}$$

$$Q_{dam}^{eq} = \frac{k_{AA'}}{k_{A'A} + k_B} \simeq \frac{k_{AA'}}{k_{A'A}} \tag{5.67}$$

Enfin, les paramètres du modèle peuvent être modélisés par des lois d'Eyring :

3. Dans l'application "véhicule électrique" visée par cette étude les valeurs de courant sont faibles. Nous nous concentrons donc dans les deux premiers facteurs de stress : la température et l'état de charge.

$$\lambda = A_\lambda \cdot T^{n_\lambda} \cdot \exp(\frac{-E_\lambda}{k \cdot T} + B_\lambda \cdot SoC + \frac{C_\lambda \cdot SoC}{T}) \tag{5.68}$$

$$k_{irr} = A_{irr} \cdot T^{n_{irr}} \cdot \exp(\frac{-E_{irr}}{k \cdot T} + B_{irr} \cdot SoC + \frac{C_{irr} \cdot SoC}{T}) \tag{5.69}$$

$$Q_{dam}^{eq} = A_{eq} \cdot T^{n_{eq}} \cdot \exp(\frac{-E_{eq}}{k \cdot T} + B_{eq} \cdot SoC + \frac{C_{eq} \cdot SoC}{T}) \tag{5.70}$$

Les constantes A, B, C, n et E_a de chaque loi d'Eyring ci-dessus (équations 5.68 à 5.70), peuvent être exprimées en fonction de celles correspondant à k_B, $A_{AA'}$ et $k_{A'A}$ (équations 5.61, 5.62 et 5.63). Les relations entre ces constantes sont les suivantes :

$$A_\lambda = A_{A'A} \quad (5.71) \qquad A_{irr} = {}^{A_B}/_{A_{A'A}} \quad (5.76) \qquad A_{eq} = {}^{A_{AA'}}/_{A_{A'A}} \quad (5.81)$$

$$n_\lambda = n_{A'A} \quad (5.72) \qquad n_{irr} = n_B - n_{A'A} \quad (5.77) \qquad n_{eq} = n_{AA'} - n_{A'A} \quad (5.82)$$

$$E_\lambda = E_{A'A} \quad (5.73) \qquad E_{irr} = E_B - E_{A'A} \quad (5.78) \qquad E_{eq} = E_{AA'} - E_{A'A} \quad (5.83)$$

$$B_\lambda = B_{A'A} \quad (5.74) \qquad B_{irr} = B_B - B_{A'A} \quad (5.79) \qquad B_{eq} = B_{AA'} - B_{A'A} \quad (5.84)$$

$$C_\lambda = C_{A'A} \quad (5.75) \qquad C_{irr} = C_B - C_{A'A} \quad (5.80) \qquad C_{eq} = C_{AA'} - C_{A'A} \quad (5.85)$$

L'interprétation de la condition 5.64 conduit dans notre modèle aux comportements suivants, en cohérence avec nos attentes :

- ➞ La quantité d'espèce intermédiaire Q_{dam} doit être suffisamment basse pour permettre la saturation lors des décharges, aboutissant au dommage supplémentaire dû aux alternances de SoC :

$$\left.\begin{aligned}(5.67) &\Rightarrow Q_{dam}^{eq} = k_{AA'}/k_{A'A} \\ (5.64) &\Rightarrow k_{AA'} << k_{A'A}\end{aligned}\right\} \Rightarrow Q_{dam}^{eq} << 1$$

- ➞ La vitesse de dégradation en vieillissement calendaire (produit $k_{irr} \cdot \lambda \cdot Q_{dam}^{eq}$) est basse : à partir de nos essais de vieillissement calendaire accéléré (60 °C), les cellules ont vu leur capacité se dégrader entre 0,001 et 0,002 p.u. par jour (soit entre 0,1 et 0,2 % par jour) :

$$\left.\begin{aligned}(5.65, 5.66, 5.67) &\Rightarrow k_{irr} \cdot \lambda \cdot Q_{dam}^{eq} = k_B \cdot k_{AA'}/k_{A'A} \\ (5.64) &\Rightarrow k_B, k_{AA'} <<< k_{A'A}\end{aligned}\right\} \Rightarrow k_{irr} \cdot \lambda \cdot Q_{dam}^{eq} << 1$$

- ➞ La période transitoire est suffisamment courte ($\tau = 1/\lambda$), ce qui conduit à une évolution en conditions de vieillissement calendaire pur principalement linéaire :

$$\left.\begin{aligned}\tau &= 1/\lambda \\ (5.65) &\Rightarrow \lambda = k_{A'A} \\ (5.64) &\Rightarrow k_{A'A} \text{ grand}\end{aligned}\right\} \Rightarrow \begin{cases}\tau \text{ petit} \\ \lambda \text{ grand}\end{cases}$$

En conclusion, les paramètres de notre modèle de vieillissement k_{irr}, λ et Q_{dam}^{eq} suivent des lois d'Eyring d'une manière cohérente avec les hypothèses de départ (réaction chimique en deux étapes) lorsque la condition 5.64 est vraie. Dans le cas contraire, l'expression sera plus complexe car les termes additifs des relations 5.65, 5.66 et 5.67 ne peuvent pas être simplifiés.

En ce qui concerne le quatrième paramètre k_s, responsable de l'influence des alternances de SoC, il n'existe pas de relation entre lui et les coefficients de réaction ($k_{AA'}$, $k_{A'A}$ et k_B). La vérification de la cohérence d'une loi d'Eyring qui exprime la variation de k_s en fonction des contraintes ne peut se faire que d'une manière empirique.

5.3.5. Procédure d'identification des paramètres du modèle

L'identification des paramètres du modèle peut se faire en deux étapes :
- ➞ en utilisant le vieillissement calendaire
- ➞ en utilisant le vieillissement avec alternance de SoC

5.3.5.1. Vieillissement calendaire

Comme nous pouvons le voir dans la solution particulière correspondant au vieillissement calendaire (équation 5.60), l'évolution de Q_F a trois composantes :
- ➞ l'évolution transitoire initiale : $(k_{irr} \cdot (Q_{dam}^0 - Q_{dam}^{eq}) \cdot (1 - e^{-\lambda t}))$
- ➞ l'évolution linéaire : $(\lambda \cdot k_{irr} \cdot Q_{dam}^{eq} \cdot t)$
- ➞ la valeur initiale de la perte de capacité : (Q_F^0)

Après une période transitoire, la réponse du modèle est principalement linéaire et peut être approximée à la réponse du modèle de vieillissement calendaire de l'approche empirique (section précédente) décrit par l'équation 5.86, à condition que λ soit suffisamment grand (simplification 5.64), comme expliqué précédemment. Nous pouvons facilement identifier que le coefficient d'accélération (C_a) de l'équation 5.86 correspond au produit $k_{irr} \cdot \lambda \cdot Q_{dam}^{eq}$ de l'équation 5.60, avec $f(t) = t$.

$$Q_F(t, T, SoC) = C_a(T, SoC) \cdot f(t) \tag{5.86}$$
$$C_a(T, SoC) = k_{irr} \cdot \lambda \cdot Q_{dam}^{eq} \tag{5.87}$$
$$f(t) = t \tag{5.88}$$

Si les paramètres C_a, k_{irr}, λ et Q_{dam}^{eq} sont modélisés par des lois d'Eyring, nous obtenons les relations suivantes :

$$C_a = A_{cal} \cdot T^{n_{cal}} \cdot \exp\left[\frac{-E_{cal}}{k \cdot T} + \left(B_{cal} + \frac{C_{cal}}{T}\right) \cdot SoC\right] \tag{5.89}$$
$$A_{cal} = A_{irr} \cdot A_\lambda \cdot A_{eq} \tag{5.90}$$
$$n_{cal} = n_{irr} + n_\lambda + n_{eq} \tag{5.91}$$
$$E_{cal} = E_{irr} + E_\lambda + E_{eq} \tag{5.92}$$
$$B_{cal} = B_{irr} + B_\lambda + B_{eq} \tag{5.93}$$
$$C_{cal} = C_{irr} + C_\lambda + C_{eq} \tag{5.94}$$

Si pour un modèle de vieillissement calendaire avec C_a nous avons besoin d'identifier jusqu'à 5 constantes (A_{cal}, n_{cal}, E_{cal}, B_{cal} et C_{cal}), le modèle avec prise en compte des alternances de SoC porte ce chiffre à 15, sans compter les constantes nécessaires à l'expression de k_s.

L'identification des 15 constantes avec seulement des essais de vieillissement calendaire n'est pas possible. Les essais de vieillissement permettent, si le plan d'expérience est bien conçu, d'identifier les constantes de la loi d'Eyring du paramètre C_a. Ensuite les relations 5.90 à 5.94 ne suffisent pas à déterminer les 15 constantes correspondant aux trois lois d'Eyring de λ, k_{irr} et Q_{dam}^{eq}. Pour l'identification de ces paramètres nous avons besoin d'essais avec alternance de SoC, en plus des relations précédentes.

En conclusion, dans cette étape nous pouvons identifier un modèle de vieillissement calendaire ($Q_F = C_a f(t)$), où $f(t) = t$ et C_a est régi par une loi d'Eyring, cette procédure est la même que celle de la section précédente. Par contre, il nous est impossible de déterminer l'influence de chaque paramètre λ, k_{irr} et Q_{dam}^{eq} avec le seul vieillissement calendaire sans utiliser des essais avec alternance de SoC.

5.3.5.2. Vieillissement avec alternance de SoC

Dans cette étape, nous devons identifier quatre paramètres (λ, k_{irr}, Q_{dam}^{eq} et k_s), trois d'entre eux étant reliés aux vieillissement calendaire par l'équation 5.87. Nous allons utiliser uniquement les essais avec alternance de SoC, les essais de vieillissement calendaire pur étant utilisés dans l'étape précédente.

Le plan d'expérience doit être suffisamment riche pour permettre de discerner les effets de la température, du niveau de SoC, de l'amplitude de la plage de SoC balayée et des caractéristiques temporelles du profil d'alternance (fréquence, rapport cyclique).

5.3.6. Identification des paramètres des cellules NMC

Dans cette partie, nous allons mettre en pratique la procédure d'identification expliquée ci-dessus pour développer un modèle de vieillissement sur les résultats de nos expérimentations. Nous allons nous concentrer sur les résultats des cellules Kokam car ce sont les cellules dont nous disposons de plus d'éléments pour réaliser cette identification. Nous allons procéder, comme indiqué ci-dessus en deux étapes : vieillissement calendaire pur et vieillissement avec alternance de SoC.

5.3.6.1. Vieillissement calendaire

Pendant cette thèse, tous les essais ont été réalisés à la même température (60 °C). En effet, compte tenu du temps nécessaire et des ressources limitées, nous avons préféré nous concentrer sur l'étude de l'influence des alternances de SoC sur le vieillissement. Notre modèle de vieillissement est alors relativement simple du fait de l'absence de la température et peut être exprimé par l'équation :

$$Q_F(SoC, t) = C_a(SoC) \cdot f(t) \tag{5.95}$$

Comme on peut le voir avec les résultats présentés dans le chapitre précédent, les cellules Kokam en vieillissement calendaire ont suivi deux trajectoires assez différenciées selon leur niveau de SoC. Les cellules aux SoC100 et SoC90 ont eu une perte de capacité à dominante linéaire, tandis que les cellules aux SoC inférieurs ont eu une perte de capacité qui décélérait dans le temps.

La décélération de la dégradation des cellules aux niveaux de SoC les plus faibles peut être expliquée par la dérive du SoC à cause de la perte de capacité. En effet, la dérive de SoC en fonction de Q_F est plus importante aux niveaux de SoC les plus faibles, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent.

Malgré cette dérive, nous avons essayé dans un premier temps une loi d'Eyring pour C_a et une évolution linéaire de Q_F :

$$C_a(SoC) = A \cdot \exp(B \cdot SoC) \tag{5.96}$$

$$f(t) = t \tag{5.97}$$

Pour simplifier l'identification des paramètres A et B à partir des données expérimentales nous avons négligé la dérive de SoC dans cette étape. Plus exactement, nous avons considéré pour chaque essai un SoC constant égal au SoC moyen pendant l'essai [4].

Nous avons ensuite approximé l'évolution temporelle de la capacité de chaque cellule par des régressions linéaires dont la pente correspond au paramètre C_a. La valeur de $ln(C_a)$ peut être représentée en fonction du SoC comme sur la figure 5.9. On constate que pour toutes les valeurs de SoC à l'exception du SoC50 une régression linéaire de $ln(C_a)$ est appropriée, ce qui implique qu'une loi d'Eyring en fonction du SoC est valable pour cette technologie entre les SoC70 et SoC100.

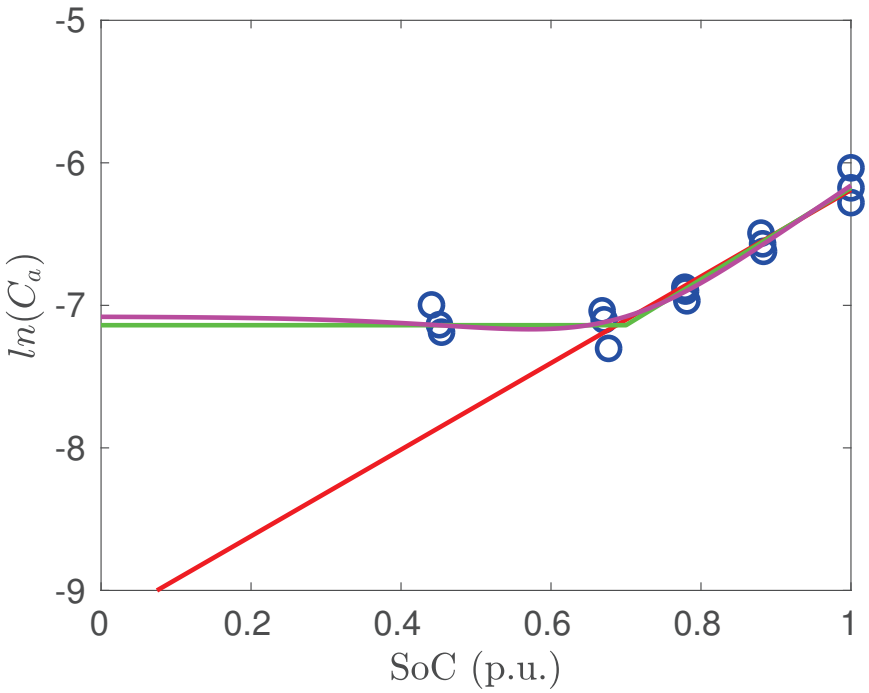


Figure 5.9. Logarithme du coefficient d'accélération (C_a) versus SoC. Cercles bleus : données expérimentales, courbe rouge : régression linéaire pour les cellules SoC70 à SoC100, courbe verte : identification avec saturation de SoC (SoC_r), courbe magenta : identification avec saturation de SoC (SoC_{re}).

4. Par exemple, la cellule SoC80 commence à 80 % de SoC, mais fini les essais à environ 70 % de SoC à cause des pertes de capacité ; alors nous fixons son SoC à sa valeur moyenne (par exemple 75 %) pour la phase d'identification. Dans la phase de validation, nous considérons la dérive de l'état de charge.

D'autres lois empiriques peuvent être considérées, en généralisant la formulation d'Eyring, comme exprimé par l'équation 5.98.

$$C_a = A \cdot \exp\left(B_1 \cdot f_1(SoC) + B_2 \cdot f_2(SoC) + \ldots\right) \tag{5.98}$$

La table 5.3 montre les résultats obtenus lors de l'identification des paramètres de plusieurs lois empiriques. L'erreur moyenne semble avoir un plancher à 3,5 % et l'erreur maximale à 11 %, ce qui relativise les résultats de la première loi linéaire, qui est aussi la plus simple. Évidemment des bons résultats d'identification sont obtenus en utilisant des lois avec 2 paramètres ou plus. C'est le cas par exemple, des fonctions polynomiales de deuxième ordre et d'ordre supérieur. Mais ces lois ont deux inconvénients : premièrement, en requérant plus de paramètres, elles rendent le modèle plus complexe. Le deuxième inconvénient des fonctions d'ordre élevé est qu'elles contiennent souvent de nombreux points d'inflexion ce qui peut conduire à des problèmes de stabilité du modèle.

Table 5.3. Résultats de différentes lois qui ont été testées pour le vieillissement calendaire des cellules NMC (Kokam 350mAh).

Loi	Erreur moyenne (%)	Erreur maximale (%)	Nombre de paramètres à identifier	Commentaires
$A \cdot e^{(B_1 SoC^z)}$	7,1	22,5	2	z=1
	6,2	22,1		z=2
	5,0	17,1		z=3
	4,1	13,1		z=4
	4,0	11,4		z=5
	4,4	13,2		z=6
	4,9	14,4		z=7
	5,4	15,0		z=8
	5,8	15,2		z=9
	6,1	15,6		z=10
$A \cdot e^{(B_1\sqrt{SoC}+B_2 SoC)}$	3,7	11,4	3	
$A \cdot e^{(B_1 SoC+B_2 SoC^2)}$	3,8	12,2	3	
$A \cdot e^{(B_1 SoC+B_2 SoC^2+B_3 SoC^3)}$	3,5	11,9	4	
$A \cdot e^{(B_1 SoC_r)}$	3,5	13,1	2	
$A \cdot e^{(B_1 SoC_{re})}$	3,5	11,7	2	a = 0,7, b = 10

Enfin, inspirée de la figure 5.9, une autre loi a été testée. Cette loi consiste à saturer la valeur du SoC à 0,7 p.u. lorsque le SoC est inférieur à 0,7 p.u. (équation 5.99).

$$SoC_r = \begin{cases} 0{,}7, SoC < 0{,}7 \\ SoC, SoC \geq 0{,}7 \end{cases} \tag{5.99}$$

Comme on peut le voir dans la table 5.3, le résultat de l'identification est très bon (3,5 % d'erreur moyenne et 13,1 % d'erreur maximale). L'inconvénient de cette loi est son comportement non linéaire qui peut conduire à des problèmes de simulation (stabilité et temps de calcul). Pour cela, une approximation a été aussi testée avec l'équation 5.100.

$$SoC_{re} = a + \frac{(SoC - a)}{(1 + e^{-b(SoC-a)})} \tag{5.100}$$

La figure 5.10 montre la forme de la fonction SoC_{re} (équation 5.100) selon différentes valeurs du paramètre b, pour $a = 0{,}7$. Avec cette transformation du SoC, on obtient les meilleurs résultats (3,5 % d'erreur moyenne et 11,7 % d'erreur maximale, table 5.3) tout en minimisant le nombre de paramètres à identifier (deux).

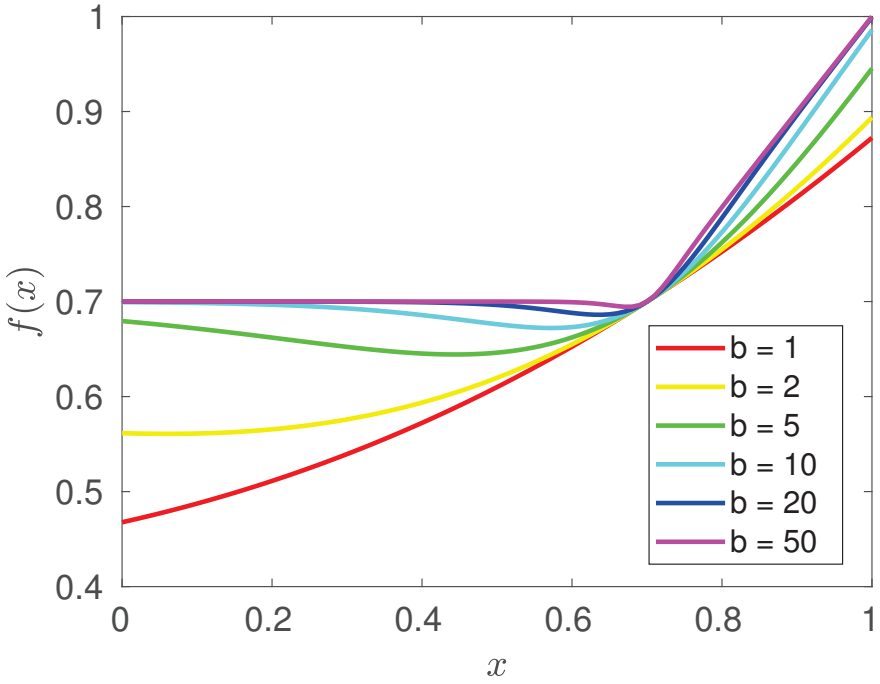


Figure 5.10. Approximation de la fonction rampe à l'aide de la fonction par l'équation 5.100, a = 0,7.

Notre choix se porte donc sur une loi simple (équation 5.101), SoC_{re} étant une valeur équivalente au SoC, mais saturée à SoC70 à l'aide de l'équation 5.100. Dans ce modèle, le vieillissement calendaire est supposé être minimal aux niveaux de SoC inférieurs à 70 %. Expérimentalement, un seul essai, à un SoC de 50 %, a été réalisé à un niveau de SoC inférieur à 70 %. Dans l'application "véhicule électrique" ciblée par notre étude, comme les niveaux de SoC très bas sont peu fréquents, cette loi a un sens.

$$Q_F = A \cdot \exp(B \cdot SoC_{re}) \cdot t \tag{5.101}$$

Une fois les paramètres du modèle de vieillissement calendaire identifiés, on peut obtenir les résultats du modèle et les comparer aux mesures effectuées. Dans cette partie, la dérive de l'état de charge est prise en compte à la différence de la partie sur l'identification. La figure 5.11 montre les évolutions temporelles des capacités simulées par ce modèle et des mesures réalisées lors des essais de vieillissement. Les erreurs maximales et moyennes de la simulation du modèle par rapport aux mesures (table 5.5(a)) sont en général assez faibles compte tenu de la dispersion des résultats expérimentaux.

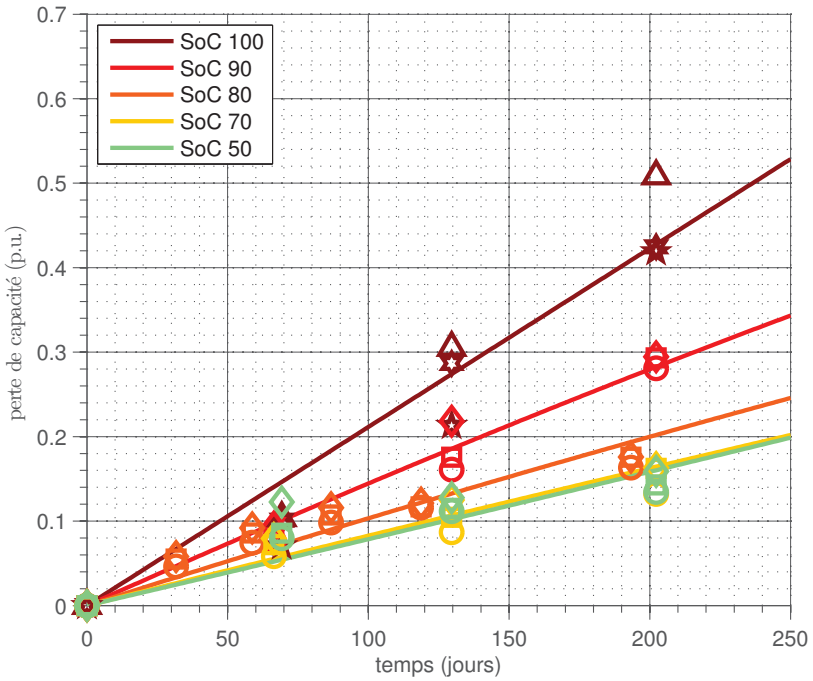


Figure 5.11. Pertes de capacité en vieillissement calendaire. Les simulations sont représentées par des traits continus et les mesures obtenues par les essais de vieillissement par des marqueurs.

5.3.6.2. Vieillissement avec alternance de SoC

Pour cette étape, nous avons considéré les profils 3, 4 et 5. Ces trois profils alternent les SoC80 et SoC100 à trois périodes différentes : 24, 6 et 3 heures (figure 4.14). Le niveau moyen de SoC est similaire pour les trois profils (93 %), ainsi que la valeur du courant (C/2 en décharge, C/5 en charge). Comme nous avons vu précédemment (paragraphe 5.3.3), la réponse du modèle peut être séparée en deux parties : le vieillissement purement calendaire et celui provoqué par les changements de SoC.

Nous avons quatre paramètres : Q_{dam}^{eq}, k_{irr}, λ et k_s. Trois de ces paramètres sont liés par la relation 5.87 à la valeur de C_a identifiée dans l'étape précédente, ce qui supprime un degré de liberté au système.

L'algorithme d'identification consiste à trouver le minimum d'une fonction d'erreur définie comme la somme des écarts entre la simulation ($Q_{Fi,sim}$) et les mesures ($Q_{Fi,mes}$) pour chaque profil considéré (ici les profils 3, 4 et 5) :

$$\epsilon = \sum |Q_{Fi,mes} - Q_{Fi,sim}| \tag{5.102}$$

La recherche du minimum donnant un jeu de paramètres a été effectuée avec la fonction *fmincon* de la bibliothèque *Optimization Toolbox* de MATLAB. Le jeu de paramètres identifié, qui sera utilisé par la suite, est fourni dans la table 5.4.

La figure 5.12 montre les résultats de simulation en vieillissement purement calendaire et avec alternance de SoC en comparaison avec les mesures obtenues. Les résultats en vieillissement calendaire sont essentiellement similaires à ceux obtenus précédemment (modèle $Q_F = C_a t$), la période transitoire étant de courte durée ($\tau = 1/\lambda = 0{,}1 jour$). En ce qui concerne les profils avec alternance de SoC, le profil 3 est bien identifié avec une

Table 5.4. Valeurs des paramètres et constantes identifiées pour le modèle de vieillissement avec alternance de SoC des cellules NMC (Kokam 350mAh).

Paramètre	Valeur	Unités	Commentaires
k_s	0,065398	–	
λ	9,0628	jour^{-1}	2ème étape d'identification
k_{irr}	0,081333	–	(profils d'alternance de SoC)
Q_{dam}^{eq}	$\frac{C_a}{k_{irr}\lambda}$	p.u.	
C_a	$Ae^{BSoC_{re}}$	p.u./jour	1ère étape d'identification
A	$8{,}8756{\cdot}10^{-5}$	p.u./jour	(vieillissement calendaire)
B	3,2162	–	
SoC_{re}	$a + \frac{(SoC-a)}{(1+e^{-b(SoC-a)})}$	p.u.	définition préalable de SoC_{re}
a	0,7	p.u.	
b	10	–	

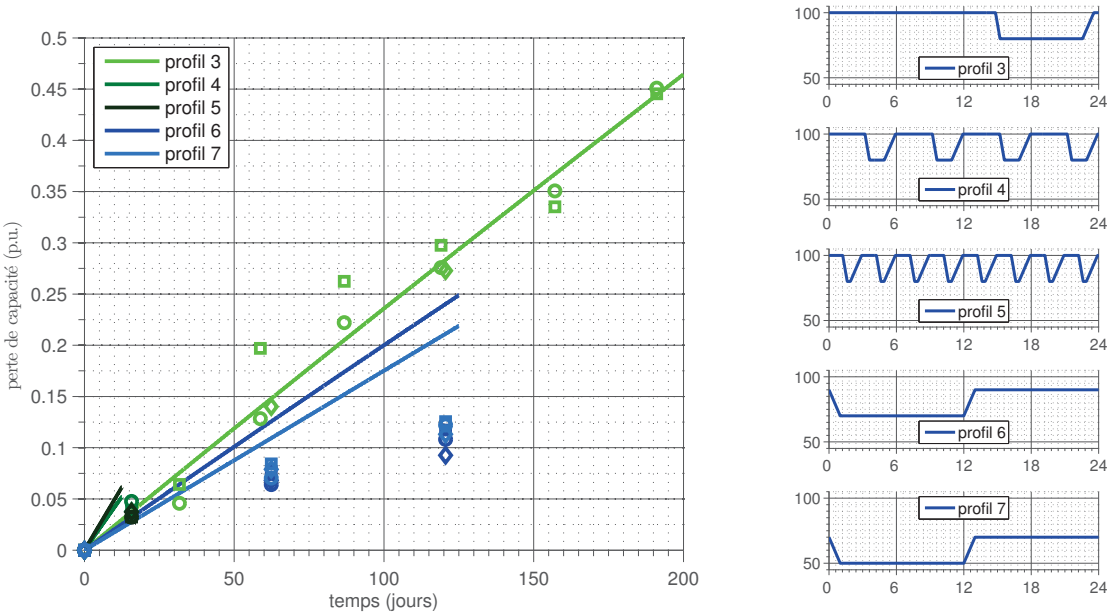


Figure 5.12. Résultats des simulations en vieillissement calendaire avec alternance de SoC (profils 3 à 7). Les simulations sont représentées par des traits continus et les mesures obtenues par les essais de vieillissement par des marqueurs.

erreur moyenne inférieur à 3% et la dégradation causée par les profils 4 et 5 est légèrement surestimée. Les profils 6 et 7, illustrés par la figure 4.14, donnent des résultats de simulation moins bons que les profils 3, 4 et 5 parce qu'ils n'ont pas été pris en compte dans la phase d'identification. Les écarts entre les simulations et les résultats expérimentaux pour chaque profil sont compilés dans la table 5.5(b).

Table 5.5. Calcul des erreurs de simulation par rapport aux mesures (cellules NMC, Kokam 350mAh). (a) Cellules en vieillissement calendaire pur. (b) Cellules soumises aux profils d'alternance de SoC. Pour l'identification de C_a, seulement les éléments 3, 4 et 6 de SoC100 ont été utilisés (moins de dispersion).

(a)

SoC	n ° élément	Erreur max (%)	Erreur moyenne (%)
50	1	2,6	1,3
50	2	3,1	1,8
50	3	6,8	2,4
70	1	2,4	1,1
70	2	3,2	1,4
70	3	1,7	0,5
80	1	1,8	0,9
80	2	2,5	1,4
80	3	3,0	1,9
90	1	2,1	0,8
90	2	2,5	1,0
90	3	3,3	1,6
100	1	8,7	4,3
100	2	15,5	7,2
100	3	1,9	0,7
100	4	4,2	1,6
100	5	7,6	3,5
100	6	8,1	3,9

(b)

Profil	n ° élément	Erreur max (%)	Erreur moyenne (%)
3	1	3,0	1,2
3	2	5,7	2,5
3	3	1,1	0,6
4	1	0,5	0,2
4	2	1,3	0,7
4	3	1,4	0,7
5	1	2,9	1,5
5	2	2,9	1,5
5	3	2,4	1,2
6	1	13,2	6,4
6	2	12,3	5,7
6	3	14,8	6,8
7	1	8,9	4,3
7	2	8,6	3,7
7	3	9,8	4,3

5.3.7. Remarques sur le modèle et perspectives d'amélioration envisageables

L'identification du modèle a été réalisé en utilisant les profils 3, 4 et 5 dont la seule différence est la période d'alternance. Les profils 1, 2, 6 et 7 (figure 4.14) n'ont pas été pris en compte dans la phase d'identification des paramètres du modèle.

Les profils 6 et 7 ont la même période que le profil 3 (24 heures), et la principale différence est le niveau de SoC auxquels les alternances ont lieu. Si le SoC alterne entre les SoC100 et SoC80 pour le profil 3, celui-ci alterne entre les SoC90 et SoC70 pour le profil 6 et entre les SoC70 et SoC50 pour le profil 7. Les résultats présentés dans le chapitre précédent montrent que l'effet de l'alternance du SoC est beaucoup plus faible pour les profils 6 et 7 que pour le profil 3. Une prise en compte de ces profils lors de l'identification des paramètres du modèle aboutirait à un paramètre k_s dépendant du niveau de SoC.

Le profil 1 a donné lieu à une dégradation similaire à celle engendrée par le profil 3. La différence entre ces deux profils est une décharge entre les SoC80 et SoC60 précédant la charge complète. La prise en compte de ce profil passerait certainement par la même action que pour la prise en compte des profils 6 et 7, à savoir, exprimer k_s en fonction du SoC.

En ce qui concerne la prise en compte du profil 2, la solution est un peu plus complexe. Ce profil est similaire au profil 1 mais en faisant les charges à courant constant (CC) six jours sur sept et seulement un jour par semaine la charge est complètement réalisée (CCCV). Il y a donc une dérive de SoC perceptible dans le profil 2 puisqu'une charge CCCV n'est réalisée qu'une fois par semaine. Les autres six jours de la semaine, comme les charges sont réalisées selon un protocole CC, la batterie n'est pas complètement chargée. La différence de dégradation entre le profil 2 et les profils 1 et 3 peut donc se trouver en grande partie justifiée par une différence dans l'état de charge.

Malheureusement, le calcul de niveau de SoC avec précision est difficilement réalisable dans ces conditions. D'une part, la valeur de l'impédance varie beaucoup en fonction du SoC lorsque le SoC est proche de 100 %. De plus, la valeur de l'impédance varie en fonction de l'état de dégradation de la batterie. On peut aussi noter qu'à SoC élevé le rendement faradique peut avoir une influence non négligeable.

Notre modèle serait à valider à des températures plus faibles et avec des profils de courant complexes, plus proches de ceux correspondant à l'usage réel d'un véhicule électrique. En ce qui concerne la température, les essais réalisés par Grolleau, à 45 °C, sur la même technologie de batterie (NMC) [201], confirment que l'effet d'alternance de SoC est aussi présent à des températures plus proches de l'utilisation réelle.

5.4. Exemples d'application du modèle

Ce modèle peut être utilisé pour la prise en compte du vieillissement dans la gestion de la charge de véhicules électriques. Dans ce cadre, notre modèle fourni l'information relative à la dégradation induite par un profil d'utilisation. Il peut être inséré dans un algorithme d'optimisation avec un seul objectif (prolonger la durée de vie de la batterie) ou multi-objectif (disponibilité du véhicule, consommation énergétique, influence de la charge sur le réseau électrique, etc.).

5.4.1. Gestion de la charge d'un véhicule électrique

Le premier exemple d'application consiste à trouver une stratégie de charge pour un véhicule électrique pour prolonger la durée de vie de sa batterie. L'exemple qui sera présenté ici se veut simple, pour comprendre le comportement du modèle dans ces conditions d'usage.

Nous pouvons imaginer le scénario suivant : un véhicule électrique utilisé du lundi au vendredi avec un trajet aller-retour qui consomme 20 % de la capacité nominale de la batterie. Le trajet aller se réalise à 8h et le trajet de retour à 17h. La charge de la batterie peut se faire :

stratégie (1) : chaque soir après le trajet de retour

stratégie (2) : le mardi, le jeudi et le vendredi soir

stratégie (3) : le vendredi soir

stratégie (4) : le dimanche matin

Les profils de SoC pour ces quatre stratégies sont montrés sur la figure 5.13. Dans les quatre stratégies, la quantité de charge chargée et déchargée est identique mais distribuée différemment. Les stratégies 1 et 2 impliquent une utilisation de la batterie à des hauts niveaux de SoC : entre les SoC100 et SoC90 pour la première, et entre les SoC100 et SoC80 pour la deuxième. La batterie est utilisée entre les SoC100 et SoC50 pour les deux dernières stratégies. Le SoC auquel la batterie se trouve pendant le week-end est différent pour ces deux derniers cas : SoC100 pour la stratégie 3 et SoC50 pour la 4.

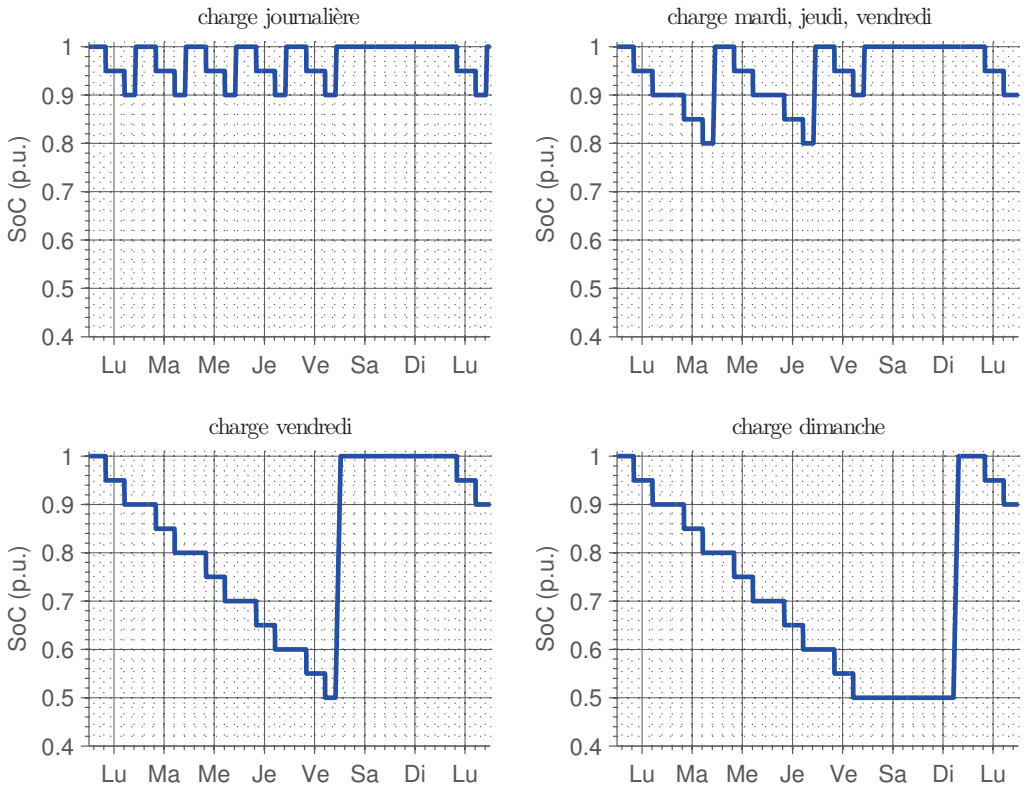


Figure 5.13. Profils de SoC des quatre stratégies de charge d'un véhicule (exemple 1).

En sachant que la dégradation due au vieillissement calendaire est plus importante aux niveaux de SoC les plus élevés, il est possible de déduire que les quatre stratégies sont dans l'ordre décroissant de vieillissement calendaire : 1 à 4. Ce résultat est confirmé par notre modèle comme illustré sur la figure 5.14 (traits tiretés).

Sur la même figure (5.14), nous pouvons voir que, lorsque nous prenons en compte les alternances de SoC (traits continus) l'ordre ne change pas ($Q_F(1)>Q_F(2)>Q_F(3)>Q_F(4)$). Néanmoins, les écarts se réduisent, c'est-à-dire, l'amélioration trouvée par chaque stratégie de charge est inférieure à celle que l'on trouve avec un modèle exclusivement calendaire.

Dans les simulations réalisées pour illustrer ces exemples d'application, nous avons utilisé les valeurs des paramètres identifiées dans le paragraphe précédent. Comme nos essais ont été réalisés à 60 °C, ces valeurs impliquent des dégradations très rapides : par exemple, sur la figure (5.14), plus de 10 % de perte de capacité a lieu après 100 jours.

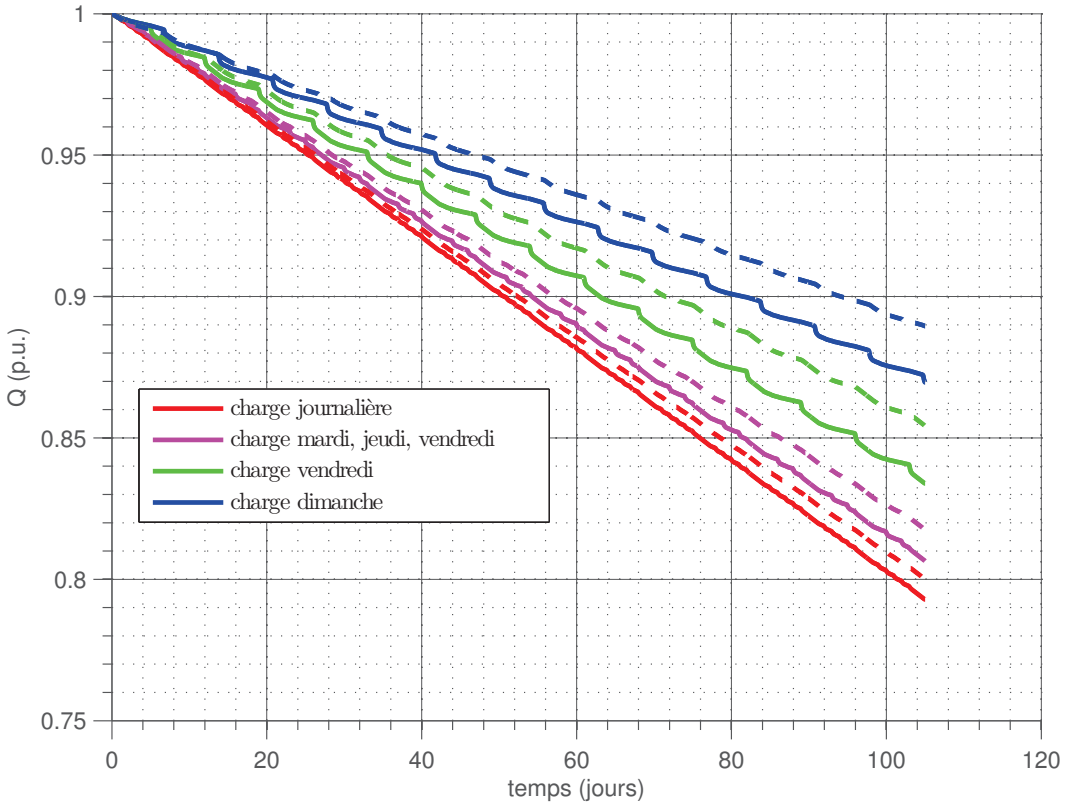


Figure 5.14. Simulations pour les quatre stratégies de charge d'un véhicule (exemple 1). Sur la figure les courbes en traits tiretés représentent les évolutions sans prise en compte des alternance de SoC, c'est-à-dire avec le modèle de vieillissement uniquement calendaire ; les courbes en traits continus représentent les évolutions du modèle avec prise en compte des alternances de SoC.

5.4.2. Gestion d'une flotte de véhicules électriques

Considérons maintenant le scénario suivant : nous avons une flotte de véhicules électriques qui est utilisée à 50 % du lundi au samedi et à 100 % le dimanche. La taille de la flotte de véhicules est déterminée par la demande maximale (dimanche), mais les autres jours, il y a de la marge d'utilisation (ici 50 %). Imaginons que nous souhaitons optimiser la répartition de l'utilisation des véhicules pour maximiser la longévité des batteries.

Une utilisation journalière complète consiste en six trajets, chaque trajet consommant 10 % de la capacité nominale. Ainsi, le dimanche 100 % des véhicules ont une utilisation complète, c'est-à-dire, seront utilisés pour réaliser six trajets.

Les autres jours de la semaine le taux d'utilisation moyen est de 50 %. Nous pouvons donc imaginer plusieurs stratégies de répartition des trajets. Pour cela nous allons diviser notre flotte en deux groupes, A et B, et nous allons considérer les stratégies d'utilisation suivantes les jours du lundi au samedi :

stratégie (1) :
- ➞ utiliser tous les véhicules tous les jours
- ➞ tous les véhicules réaliseront 3 trajets par jour du lundi au samedi
- ➞ charge de la batterie avant chaque trajet

stratégie (2) :
- ➞ utiliser le groupe A le lundi, le mercredi et le vendredi
- ➞ utiliser le groupe B le mardi, le jeudi et le samedi
- ➞ les véhicules réaliseront 6 trajets un jour sur deux
- ➞ charge de la batterie avant chaque trajet

stratégie (3) :
- ➞ utiliser le groupe A le lundi, mercredi et vendredi
- ➞ utiliser le groupe B le mardi, jeudi et samedi
- ➞ les véhicules réaliseront 6 trajets un jour sur deux
- ➞ charge de la batterie en début de journée

stratégie (4) :
- ➞ utiliser le groupe A une semaine sur deux (semaines paires)
- ➞ utiliser le groupe B une semaine sur deux (semaines impaires)
- ➞ les véhicules réaliseront 6 trajets par jour une semaine sur deux
- ➞ charge de la batterie en début de journée

Dans le but de minimiser les périodes auxquelles les batteries se trouvent au repos à SoC100, dans ces scenarii les charges sont prévues en début de journée (stratégies 3 et 4) ou avant chaque trajet (stratégies 1 et 2). Notons que ces stratégies sont difficiles à mettre en place en pratique parce qu'elles peuvent compromettre la disponibilité des véhicules à un moment donné.

Les profils de SoC pour les quatre stratégies sont montrés sur la figure 5.15. Comme dans l'exemple précédent, les quatre stratégies impliquent la même consommation de quantité de charge. Les différences dans la distribution des charges et des décharges pour chaque stratégie impliquent des différences dans le niveau de SoC moyen :

$$SoC(1) > SoC(2) > SoC(3) = SoC(4) \tag{5.103}$$

Si nous ne tenons compte que du vieillissement calendaire nous pourrions facilement déduire la dégradation pour chaque stratégie à partir des niveaux de SoC moyens :

$$Q_F(1) > Q_F(2) > Q_F(3) = Q_F(4) \tag{5.104}$$

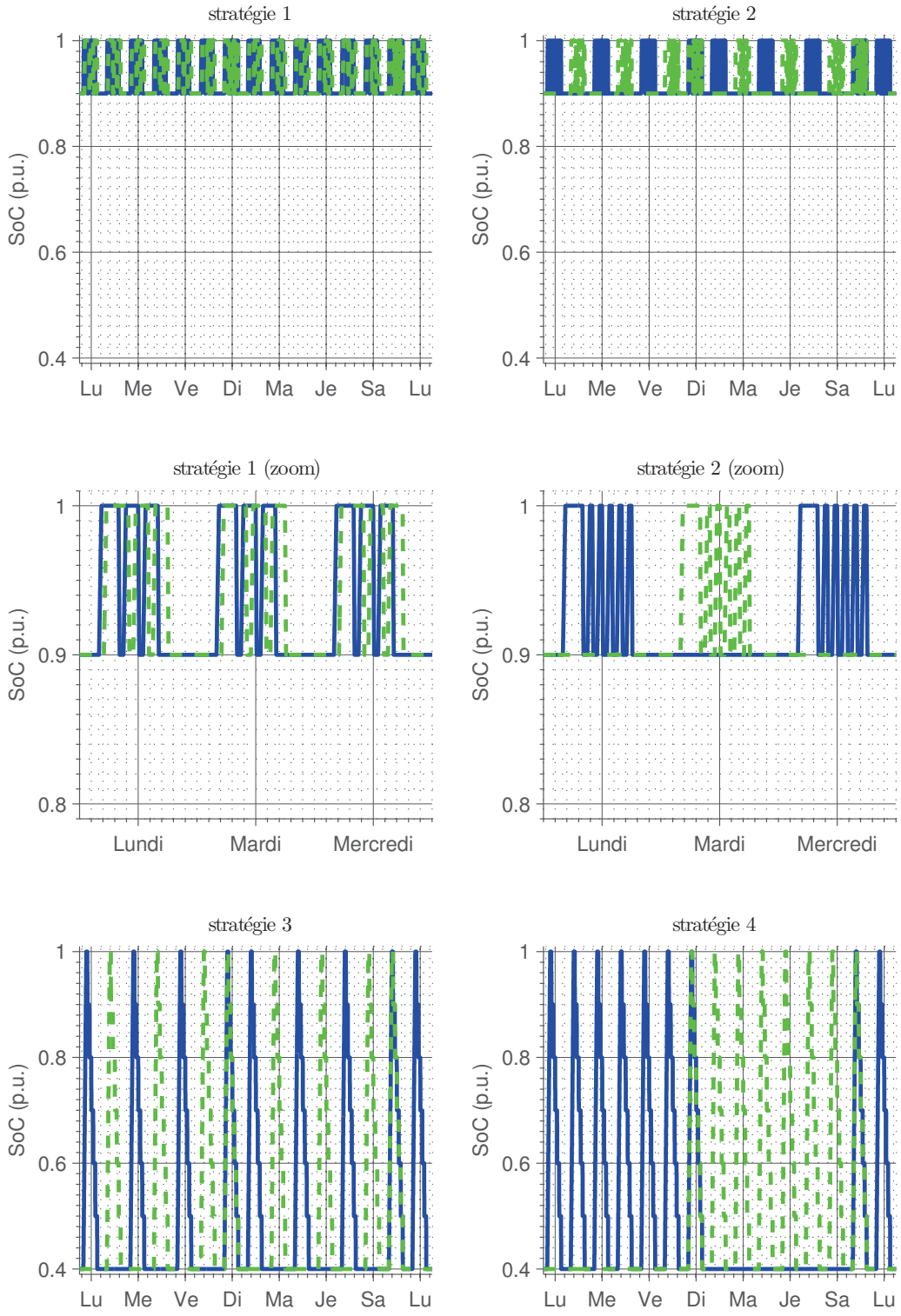


Figure 5.15. Profils de SoC des quatre stratégies de gestion de flotte (exemple 2).

Ce résultat est visible sur la figure 5.16 (traits tiretés). D'après ce résultats, les stratégies 3 et 4 arrivent ex-æquo les premières (courbes superposées), suivies des stratégies 2 et 1.

Or, si nous tenons compte des alternances de SoC (figure 5.16, traits continus), le résultat n'est pas le même. Les stratégies 3 et 4 donnent encore des meilleurs résultats que la stratégie 1. Par contre, la stratégie 2 se révèle être la meilleure d'un point de vue de maximisation de la durée de vie de batteries.

Ce résultat montre que les stratégies de gestion de la charge de la batterie dans le but de prolonger sa durée de vie doivent prendre en compte non seulement le vieillissement calendaire, mais aussi l'effet accélérateur provoqué par les alternances de SoC. Lorsque l'on tient compte des alternances de SoC, les stratégies qui seraient à priori privilégiées si le choix se porte sur le vieillissement calendaire pur (dans notre exemple les stratégies 3 et 4) peuvent s'avérer ne pas être les plus favorables.

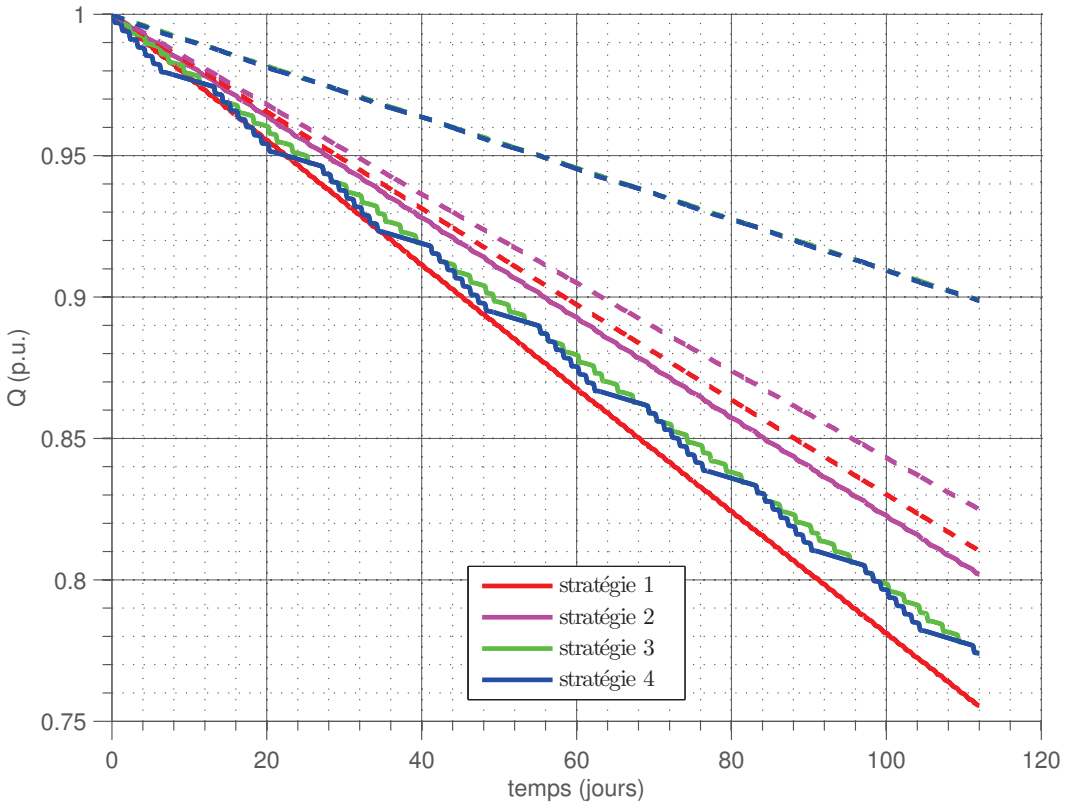


Figure 5.16. Simulations pour les quatre stratégies de gestion de flotte de véhicules (exemple 2). Sur la figure les courbes à traits tiretés représentent les évolutions sans prise en compte des alternance de SoC, c'est-à-dire avec le modèle de vieillissement uniquement calendaire ; les courbes à traits continus représentent les évolutions du modèle avec prise en compte des alternances de SoC.

5.5. Conclusion sur les résultats obtenus

Ce chapitre a été consacré à la modélisation du vieillissement d'accumulateurs lithium-ion. Nous nous sommes concentrés sur la dégradation de la capacité des cellules soumises à deux types de vieillissement. Le premier est un vieillissement calendaire pur (VC), celui qui se produit lors des phases de repos, en laissant les cellules en circuit ouvert. Le deuxième type de vieillissement considéré est ici appelé vieillissement calendaire alterné (VCA). Ce type de vieillissement est un vieillissement combinant des phases de repos avec des charges et des décharges à faible régime de courant (inférieur à 1C).

5.5.1. Vieillissement calendaire

En ce qui concerne le vieillissement calendaire, nous avons prêté une attention spéciale à la dérive de SoC produite par les pertes réversibles et irréversibles de capacité. Nous avons choisi comme cas d'étude les résultats des essais sur les cellules LFP (A123 2,3 Ah) du projet SIMCAL, que nous avons modélisé selon deux approches :

- ➞ sans prise en compte de la dérive du SoC,
- ➞ avec prise en compte de la dérive du SoC.

Dans la première approche, le modèle est formulé à partir de la loi d'Arrhenius en considérant comme contraintes la température (T) et l'état de charge (SoC). Lorsque la dérive de SoC n'est pas prise en compte, l'identification des paramètres du modèle peut se faire en deux étapes :

- ➞ identification des paramètres des lois d'Arrhenius pour chaque SoC (30, 65 et 100 %),
- ➞ extrapolation des paramètres précédents en fonction du SoC.

Dans le cas des cellules étudiées, comme les paramètres peuvent être ajustés par des régressions linéaires, la loi générale du modèle est équivalente à une loi d'Eyring.

La deuxième approche de modélisation du vieillissement calendaire, utilise une formulation d'Eyring en considérant comme contraintes la température (T) et la quantité de charge disponible (Q_a). L'identification des paramètres du modèle se fait en une seule étape, par une régression multilinéaire, après une transformation logarithmique de l'équation générale du modèle.

La résolution de l'équation générale du modèle pour le cas où les cellules suivent des trajectoires avec dérive de SoC aboutit à des pertes de capacité suivant la fonction $W(t)$ de Lambert.

Le modèle obtenu dans la deuxième approche conduit à une amélioration considérable de la précision par rapport à la première.

5.5.2. Vieillissement calendaire alterné

Pour la modélisation du vieillissement des cellules soumises à des profils d'alternance de SoC, nous avons utilisé les résultats de la campagne d'essais qui a été réalisée pendant cette thèse sur des cellules NMC.

Dans notre démarche de modélisation, nous avons d'abord proposé un mécanisme de vieillissement (formation et croissance de la SEI). Pour la formulation du modèle, nous nous sommes appuyés sur une réaction chimique en deux étapes. Cela a permis le

développement d'un modèle relativement simple, avec deux équations différentielles et six paramètres. La nature des mécanismes de vieillissement reste néanmoins inconnue et dépasse l'objectif de ce travail.

Une propriété importante de ce modèle est la linéarité de son comportement vis-à-vis du courant : chaque phase de charge, de décharge ou de repos peut être traitée séparément. Grâce à cette propriété, nous pouvons séparer le comportement du modèle en deux parties : le vieillissement purement calendaire et celui engendré par les alternances d'état de charge. De cette manière, nous avons pu identifier les paramètres du modèle en deux étapes :

- ➞ identification des paramètres du modèle de vieillissement calendaire,
- ➞ identification des paramètres du modèle de vieillissement combiné.

Pour la première étape, nous avons utilisé une démarche sans prise en compte de la dérive de SoC, ce qui a été suffisamment précis pour le cas d'étude choisi. Les cellules NMC en vieillissement calendaire suivent une loi d'Eyring à l'exception de celles à un état de charge de 50 %, qui ont un vieillissement similaire à celui des cellules à un état de charge 70 %. Nous avons donc supposé que le vieillissement à tout SoC inférieur à 70 % est égal et nous avons proposé une fonction de transformation de la variable SoC.

Pour la deuxième étape d'identification, nous avons utilisé trois des profils que nous avons testés et présentés dans le chapitre précédent. La précision du modèle a été jugée satisfaisante avec des erreurs de l'ordre de grandeur de la dispersion à cause des différences de fabrication des cellules.

Enfin, ce modèle a été mis en application avec deux exemples pour montrer l'intérêt de ce modèle dans la définition de stratégies de gestion de charge de véhicules électriques dans le but de prolonger leur durée de vie.

Conclusion et perspectives

Les travaux de cette thèse portent sur le vieillissement des accumulateurs électriques dans l'application "véhicule électrique". L'électro-mobilité est considérée comme l'une des solutions qui permettra à la société de réussir la transition énergétique et écologique.

Actuellement le stockage de l'énergie pour les véhicules électriques se base sur la technologie d'accumulateurs lithium-ion. Cette technologie permet aux véhicules électriques actuels d'avoir des caractéristiques acceptables en termes de puissance et d'autonomie pour des déplacements relativement courts (urbains, périurbains). Néanmoins, le prix et la durée de vie des batteries lithium-ion sont aujourd'hui les deux principaux inconvénients qui font de la batterie du véhicule électrique le composant le plus coûteux et le plus sensible, ce qui limite le taux de pénétration dans le marché de ce type de véhicules.

Cette thèse a été réalisée conjointement au Laboratoire Transports et Environnement (LTE) de l'IFSTTAR et au Laboratoire Ampère (UMR CNRS, École Centrale de Lyon, INSA de Lyon et Université Claude Bernard Lyon 1) et a ainsi permis de renforcer l'ERC GEST (Équipe de Recherche Commune "Gestion d'Énergie et Stockage pour le Transport") entre les deux laboratoires.

Principales contributions

Après l'introduction au contexte d'étude et au domaine du stockage de l'énergie (respectivement chapitres 1 et 2), le chapitre 3 est un état de l'art du fonctionnement des batteries lithium-ion et de leur vieillissement. Cette étude bibliographique a permis, entre autres, d'établir des hypothèses sur le vieillissement des batteries lithium-ion dans le véhicule électrique. Celles-ci consistent à considérer :

1. qu'un seul mécanisme de vieillissement, à savoir la croissance de la SEI, contribue d'une manière significative aux pertes de capacité,
2. que le vieillissement de la cellule est fondamentalement calendaire et
3. que le passage du courant (à faible régime de courant) ne contribue que d'une manière indirecte sur le vieillissement, en accélérant le vieillissement calendaire.

Le chapitre 4 est consacré au traitement des résultats d'essais de vieillissement. Dans ce travail, nous nous sommes concentrés sur deux technologies d'accumulateurs lithium-ion à électrode positive LFP (phosphate de fer lithié) et NMC (nickel manganèse cobalt).

Dans un premier temps nous nous sommes appuyés sur une partie des résultats des expérimentations du projet SIMCAL auquel le LTE a participé entre 2009 et 2013. Nous nous sommes ici intéressés à la dégradation de deux caractéristiques à cause du vieillissement calendaire : la capacité et le rendement énergétique. Une attention spéciale a été prêtée à la dérive de l'état de charge lors de l'analyse des pertes de capacité.

Pour vérifier les hypothèses énoncées plus haut et quantifier la dégradation des cellules soumises à un vieillissement assimilable à l'application véhicule électrique, un

ambitieux dispositif expérimental a été mis en jeu pendant cette thèse : des essais de vieillissement accéléré ont été réalisés sur 93 cellules se déroulant pendant une durée totale de plus de deux ans.

Chaque campagne de vieillissement comportait des essais de vieillissement calendaire (VC) et de vieillissement calendaire alterné (VCA). Ce dernier type d'essais est défini dans cette thèse comme un essai de vieillissement où la cellule passe l'essentiel de son temps au repos (vieillissement calendaire) et où son état de charge alterne entre deux niveaux à une fréquence fixe avec des charges et des décharges à faible régime de courant (inférieur à 1C).

Ces campagnes de vieillissement ont porté leur fruits et les résultats obtenus contribuent à une meilleure connaissance du vieillissement des cellules lithium-ion des deux technologies considérées (LFP et NMC). Le principal résultat obtenu est la confirmation d'un effet accélérateur du vieillissement lorsque les cellules subissent des alternances de leur état de charge. Ce phénomène est particulièrement important lors des essais avec une alternance journalière du SoC des cellules NMC à des hauts niveaux de SoC.

À partir des résultats expérimentaux, il a été trouvé que le vieillissement dû aux alternances de SoC ne peut pas être considéré comme un vieillissement en cyclage "classique", parce qu'il ne dépend pas directement de la quantité de charge échangée, mais il dépend principalement du niveau de SoC et de la périodicité des alternances de SoC sont réalisées.

D'autres résultats donnent ou confirment des informations supplémentaires. C'est le cas, par exemple, du rapport existant entre l'auto-décharge et la prédisposition au vieillissement des cellules LFP ou au comportement fortement non linéaire du vieillissement calendaire de cette technologie en fonction du SoC.

Le chapitre 5 est consacré à la modélisation du vieillissement ou plus particulièrement, à celle de l'évolution de la capacité comme conséquence du vieillissement.

Pour la modélisation du vieillissement calendaire, nous avons utilisé une approche précédemment utilisée au Laboratoire Ampère pour la modélisation du vieillissement d'autre type de composant de stockage d'énergie tel que le supercondensateur. Cette approche consiste à utiliser les lois d'Arrhenius et d'Eyring qui expriment les vitesses des réactions chimiques en fonction de la température et d'autres variables.

En ce qui concerne le modèle de vieillissement calendaire, les résultats les plus satisfaisants se trouvent en utilisant la loi d'Eyring et en tenant compte de la dérive de SoC pour les cellules LFP du projet SIMCAL. La démarche complète est présentée dans ce mémoire et peut être appliquée à toute autre technologie de batterie lithium-ion.

La modélisation du vieillissement calendaire alterné est basée sur la formulation des équations différentielles d'une réaction chimique en deux étapes. Même si la nature de ces réactions reste inconnue, les résultats des simulations réalisées avec le modèle obtenu pour les cellules NMC sont proches des ceux obtenus par l'expérimentation.

Le modèle obtenu est un modèle de vieillissement qui combine les effets de vieillissement calendaire et de cyclage lorsque le régime de courant est faible (inférieur à 1C), ce qui correspond à l'application visée, à savoir le véhicule électrique.

Perspectives

Les perspectives ouvertes par cette thèse peuvent être classifiées en quatre volets :

Le premier volet concerne l'utilisation du modèle de vieillissement obtenu. Les études où ce modèle peut être d'utilité sont très diverses. D'abord, comme il a été donné en exemple à la fin du chapitre 5, une utilisation possible de ce modèle consiste à comparer le vieillissement des batteries selon la stratégie de charge choisie. D'autres études pouvant nécessiter ce modèle sont les analyses de coûts (LCA, TCO) et celle de dimensionnement optimal de packs de batteries. Une application d'un intérêt particulier consisterait à évaluer la convenance de l'application V2G, où la batterie du véhicule interagit avec le réseau électrique.

Le deuxième volet est celui de compléter le modèle de vieillissement combiné, tout en restant dans la même application (le véhicule électrique). Ainsi, les paramètres du modèle pourraient être calculés pour d'autres conditions d'utilisation, notamment à des températures plus faibles, proches de celles auxquelles les batteries des véhicules électriques sont utilisées. Une généralisation à d'autres états de charge et d'autres technologies serait aussi souhaitable.

Le troisième volet consiste à étendre le domaine d'application du modèle de vieillissement à d'autres applications proches de l'application véhicule électrique. Ainsi, nous pouvons considérer l'application PHEV, où la batterie est utilisée dans une large plage de SoC comme pour l'application EV, mais avec des régimes de courant élevés par rapport à cette dernière.

Enfin, le quatrième volet est la prise en compte d'autres mécanismes de vieillissement, notamment le déposition de lithium qui peut avoir lieu lors de la charge de la batterie à "froid" et lors des charges "rapides", les termes "froid" et "rapide" étant très dépendants du type de batterie (chimie d'électrode, conception du boîtier, etc.) et de leur état de santé. Une difficulté majeure sera alors l'étude de la superposition des mécanismes de vieillissement de nature différente (par exemple croissance de la SEI et déposition de lithium).

Glossaire des acronymes

CAES *Compressed Air Energy Storage*, stockage d'énergie par compression d'air
CC *Constant Current*, mode de fonctionnement à courant constant
CP *Constant Power*, mode de fonctionnement à puissance constante
CR *Constant Resistance*, mode de fonctionnement à résistance constante (décharge)
CV *Constant Voltage*, mode de fonctionnement à tension constante
DEC *Diethyl Carbonate*, carbonate de diéthyle
DMC *Dimethyl Carbonate*, carbonate de diméthyle
EC *Ethylene Carbonate*, carbonate d'éthylène
EMC *Ethyl Methyl Carbonate*, carbonate d'éthyle-méthyle
EV *Electric Vehicle*, véhicule électrique
HEV *Hybrid Electric Vehicle*, véhicule électrique hybride
LCO *Lithium Cobalt Oxyde*, chimie d'électrode positive ($LiCoO_2$)
LFP *Lithium Iron Phosphate*, chimie d'électrode positive ($LiFePO_4$)
LHTES *Latent Heat Thermal Energy Storage*, stockage d'énergie par chaleur latente
LMO *Lithium Manganese Oxyde*, chimie d'électrode positive ($LiMn_2O_4$)
LNO *Lithium Nickel Oxyde*, chimie d'électrode positive ($LiNiO_2$)
LTO *Lithium Titanate Oxyde*, chimie d'électrode négative ($Li_4Ti_5O_{12}$)
NiCd Nickel Cadmium (technologie de batteries)
NiMH Nickel Métal-Hydrure (technologie de batteries)
NMC *Lithium Nickel Manganese Cobalt*, chimie d'électrode positive ($LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O_2$)
OCDE Organisation de Coopération et de Développement Économiques
PC Propylene Carbonate, carbonate de propylène
PHES Pumped Hydro Energy Storage, stockage d'énergie par pompage turbinage d'eau
PHEV *Plug-in Hybrid Electric Vehicle*, véhicule électrique hybride rechargeable
PIB Produit Intérieur Brut
PIB PPA Produit Intérieur Brut à Parité de Pouvoir d'Achat
RPT *Reference Performance Test*, essai de caractérisation des performances.
SEI *Solid Electrolyte Interface*
SHTES *Sensible Heat Thermal Energy Storage*, stockage d'énergie par chaleur sensible
SSE Système de Stockage d'Énergie
SSEE Système de Stockage d'Énergie Électrique
TES Thermal Energy Storage, stockage d'énergie thermique
UE Union Européenne
VCA Vieillissement Calendaire Alterné
VC Vieillissement Calendaire

Nomenclature

DoD : *Depth of Discharge*, profondeur de décharge
I_{end} : critère d'arrêt de charge ou décharge (courant) en mode CV
I_f : courant de fuite irréversible (dQ_F/dt)
I_l : courant de fuite (dQ_l/dt)
I_{sd} : courant d'auto-décharge (dQ_{sd}/dt)
LAM_{NE} : *LAM, Negative Electrode*, perte de matière active de l'électrode négative
LAM_{PE} : *LAM, Pegative Electrode*, perte de matière active de l'électrode positive
LAM : *Loss of Active Material*, perte de matière active
LLI : *Loss of Lithium Inventory*, perte de lithium cyclable
LR : *Loading Ratio*, rapport de charge des électrodes
OCV_{NE} : Tension à vide de l'électrode négative
OCV_{PE} : Tension à vide de l'électrode positive
OCV : *Open Circuit Voltage*, tension de la cellule en circuit ouvert et au repos
OFF : *Offset*, décalage de l'état de charge des électrodes
Q^0 : capacité initiale
Q_a : quantité de charge disponible
Q_{cell} : capacité de la cellule
Q_d : quantité de charge utilisée
Q_F : perte de capacité irréversible
Q_f : perte de capacité irréversible entre deux RPT
Q_L : perte de capacité (réversible + irréversible)
Q_{NE} : capacité de l'électrode négative
Q_{PE} : capacité de l'électrode positive
$q, q_{PE}, q_{NE}, q^0, q_a, q_d, \ldots$: capacités spécifiques
Q_{sd} : auto-décharge
SoC_{NE} : *SoC, Negative Electrode*, État de charge de l'électrode négative
SoC_{PE} : *SoC, Pegative Electrode*,État de charge de l'électrode positive
SoC : *State of Charge*, état de charge de la cellule
SoH : *State of Health*, état de santé de la cellule (ou batterie)
T : température
U_{cell} : tension de la cellule
U_{inf} : critère d'arrêt de décharge (tension) en mode CC, CP ou CR
U_{max} : tension maximale de la cellule ou batterie
U_{min} : tension minimale de la cellule ou batterie
U_{sup} : critère d'arrêt de charge (tension) en mode CC, CP ou CR

Bibliographie

[1] "*The Maddison-Project* ", 2013. URL.

[2] UN, "*World Population Prospects* ", 2015. URL.

[3] The World Bank Group, "*World Bank Open Data* ", 2016. URL.

[4] BP, "*Statistical Review of World Energy June 2016* ", 2016. URL.

[5] V. Smil, "*Energy in the twentieth century : resources, conversions, costs, uses, and consequences* ", Annual Review of Energy and the Environment, vol. 25, no. 1, pp. 21–51, 2000. DOI.

[6] R. Rhodes, "*Energy transitions : a curious history* ", Center for International Security and Cooperation, 2007. URL.

[7] CDIAC, "*Global, Regional, and National Fossil-Fuel CO2 Emissions* ", 2016. URL.

[8] REN21, "*Renewables 2015 global status report.* ", 2015. URL.

[9] IEA, "*Key World Statistics* ", 2015. URL.

[10] REN21, "*The First Decade : 2004-2014* ", 2014. URL.

[11] IEA, "*Key World Energy Trends* ", 2016. URL.

[12] OECD, "*OECD factbook. economic, environmental and social statistics* ", Paris, 2016. DOI.

[13] IEA, "*Unit converter*". URL.

[14] OECD - NEA, "*Uranium 2014 : Resources, Production and Demand* ", 2014. DOI.

[15] IRENA, "*Global Atlas*". URL.

[16] ADEME, "*Climat , air et énergie* ", 2015. URL.

[17] AfDB, OECD, and UN, "*African Economic Outlook* ", 2015. URL.

[18] IEA, "*Africa Energy Outlook* ", 2014.

[19] EUROSTAT, "*Energy balance sheets — 2014 data* ", 2016. DOI.

[20] IEA, "*Energy balances of non-OECD countries* ", 2012.

[21] CGDD, "*Observation et statistiques : Ménages et environnement.* ", 2015. URL.

[22] EIA, "*Residential Energy Consumption Survey (RECS)* ", 2009. URL.

[23] Enerdata, "*Energy Efficiency Trends in Residential in the EU* ", 2015. URL.

[24] BEIS, "*Digest of UK Energy Statistics (DUKES)* ", 2016. URL.

[25] EIA, "*U.S. Energy Information Administration*". URL.

[26] IEA, "*Energy analysis and modelling transport* ", 2014.

[27] IEA / UIC, "*Railway Handbook 2015* ", 2015. URL.

[28] CGDD, "*enquête nationale transports et déplacements* ", 2008. URL.

[29] CGDD, "*La mobilité des Français. Panorama issu de l'enquête nationale transports et déplacements 2008* ", 2010. URL.

[30] CGDD, "*Immatriculations de véhicules neufs et d'occasion en 2014* ", 2015. URL.

[31] CGDD, "*La mobilité à longue distance des Français en 2014* ", 2015. URL.

[32] CGDD, "*Chiffres clés du transport.* ", 2016. URL.

[33] CGDD, "*Les comptes des transports en 2015* ", 2016. URL.

[34] A. Reichert, C. Holz-Rau, and J. Scheiner, "*GHG emissions in daily travel and long-distance travel in Germany – Social and spatial correlates* ", Transportation Research Part D : Transport and Environment, vol. 49, pp. 25 – 43, 2016. DOI.

[35] ADEME, "*Efficacités énergétique et environnementale des modes de transport* ", 2008. URL.

[36] INSEE, "*Institut national de la statistique et des études économiques (site web)* ", 2016. URL.

[37] EUROSTAT, "*Office statistique de l'Union européenne, Eurostat (site web)* ", 2016. URL.

[38] EUROSTAT, "*Energy, transport and environment indicators - 2015 edition* ", 2016. DOI.

[39] NCEI, "*Global Analysis - Annual 2015* ", 2016. URL.

[40] UNEP, "*Climate Change Science Compendium* ", 2009. URL.

[41] BP, "*Statistical Review of World Energy June 2005* ", 2005.

[42] G. Maggio and G. Cacciola, "*When will oil, natural gas, and coal peak ?* ", Fuel, vol. 98, pp. 111 – 123, 2012. DOI.

[43] P. Bacher, "*Production d'énergie électrique par centrales nucléaires* ", *Énergies - Réseaux électriques et applications*, Techniques de l'Ingénieur, 2004. URL.

[44] Cour de comptes, "*Le coût de production de l'électricité nucléaire. Actualisation 2014* ", 2014. URL.

[45] Commission de régulation de l'énergie, "*Coûts et rentabilité des énergies renouvelables en France métropolitaine.* ", 2014. URL.

[46] FRAUNHOFER INSTITUT FOR SOLAR ENERGY SYSTEMS ISE, "*Levelized cost of electricity renewable energy technologies* ", 2013. URL.

[47] IRENA, "*Letting in the light* ", 2016. URL.

[48] R. T. Doucette and M. D. McCulloch, "*Modeling the {CO2} emissions from battery electric vehicles given the power generation mixes of different countries* ", Energy Policy, vol. 39, no. 2, pp. 803 – 811, 2011. DOI.

[49] M. Meeker, "*Internet trends 2014–code conference* ", may 2014. URL.

[50] IEA, "*World energy balances* ", 2014. URL.

[51] H. Ibrahim, A. Ilinca, and J. Perron, "*Energy storage systems—Characteristics and comparisons* ", Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 12, no. 5, pp. 1221 – 1250, 2008. DOI.

[52] F. Creutzig, A. Papson, L. Schipper, and D. M. Kammen, "*Economic and environmental evaluation of compressed-air cars* ", Environmental Research Letters, vol. 4, no. 4, p. 044011, 2009. URL.

[53] S. Hasnain, "*Review on sustainable thermal energy storage technologies, Part I : heat storage materials and techniques* ", Energy Conversion and Management, vol. 39, no. 11, pp. 1127 – 1138, 1998. DOI.

[54] A. Sharma, V. Tyagi, C. Chen, and D. Buddhi, "*Review on thermal energy storage with phase change materials and applications* ", Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 13, no. 2, pp. 318 – 345, 2009. DOI.

[55] P. Tatsidjodoung, N. L. Pierrès, and L. Luo, "*A review of potential materials for thermal energy storage in building applications* ", Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 18, pp. 327 – 349, 2013. DOI.

[56] D. Rastler, *Electricity energy storage technology options : a white paper primer on applications, costs and benefits*. Electric Power Research Institute, 2010.

[57] B. Bolund, H. Bernhoff, and M. Leijon, "*Flywheel energy and power storage systems* ", Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 11, no. 2, pp. 235 – 258, 2007. DOI.

[58] R. Peña-Alzola, R. Sebastián, J. Quesada, and A. Colmenar, "*Review of flywheel based energy storage systems* ", *2011 International Conference on Power Engineering, Energy and Electrical Drives*, (Malaga, Spain), pp. 1–6, Mai 2011. DOI.

[59] X. Luo, J. Wang, M. Dooner, and J. Clarke, "*Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation* ", Applied Energy, vol. 137, pp. 511 – 536, 2015. DOI.

[60] EDF, "*Aménagement de Grand'Maison*". URL.

[61] H. Chen, T. N. Cong, W. Yang, C. Tan, Y. Li, and Y. Ding, "*Progress in electrical energy storage system : A critical review* ", Progress in Natural Science, vol. 19, no. 3, pp. 291 – 312, 2009. DOI.

[62] E. Rodrigues, R. Godina, S. Santos, A. Bizuayehu, J. Contreras, and J. Catalão, "*Energy storage systems supporting increased penetration of renewables in islanded systems* ", Energy, vol. 75, pp. 265 – 280, 2014. DOI.

[63] Sandia National Laboratories, "*Characterization and assessment of novel bulk storage technologies* ", 2011.

[64] R. Sebastián and R. P. Alzola, "*Flywheel energy storage systems : Review and simulation for an isolated wind power system* ", Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 16, no. 9, pp. 6803 – 6813, 2012. DOI.

[65] I. Hadjipaschalis, A. Poullikkas, and V. Efthimiou, "*Overview of current and future energy storage technologies for electric power applications* ", Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 13, no. 6–7, pp. 1513 – 1522, 2009. DOI.

[66] Groupe PSA, "*Hybrid Air : Une solution innovante full hybride essence pour la voiture de demain* ", Août 2016. URL.

[67] H. Zhao and A. F. Burke, "*Optimization of fuel cell system operating conditions for fuel cell vehicles* ", Journal of Power Sources, vol. 186, no. 2, pp. 408 – 416, 2009. DOI.

[68] J. Larminie, A. Dicks, and M. S. McDonald, *Fuel cell systems explained*, vol. 2. J. Wiley Chichester, UK, 2003.

[69] T. Sakai, I. Uehara, and H. Ishikawa, "*R&D on metal hydride materials and Ni–MH batteries in Japan* ", Journal of Alloys and Compounds, vol. 293–295, pp. 762 – 769, 1999. DOI.

[70] K. Chau, Y. Wong, and C. Chan, "*An overview of energy sources for electric vehicles* ", Energy Conversion and Management, vol. 40, no. 10, pp. 1021 – 1039, 1999. DOI.

[71] T. Reddy, *Linden's handbook of batteries.* New York, McGraw-Hill, 2011.

[72] R. German, *Étude du vieillissement calendaire des supercondensateurs et impact des ondulations de courant haute frequence.* Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, 2013. URL.

[73] M. Pedram, N. Chang, Y. Kim, and Y. Wang, "*Hybrid electrical energy storage systems* ", *Proceedings of the 16th ACM/IEEE international symposium on Low power electronics and design*, pp. 363–368, ACM, 2010.

[74] R. Amirante, E. Cassone, E. Distaso, and P. Tamburrano, "*Overview on recent developments in energy storage : Mechanical, electrochemical and hydrogen technologies* ", Energy Conversion and Management, vol. 132, pp. 372 – 387, 2017. DOI.

[75] T. Ohzuku and A. Ueda, "*Why transition metal (di) oxides are the most attractive materials for batteries* ", Solid State Ionics, vol. 69, no. 3–4, pp. 201 – 211, 1994. DOI.

[76] IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology. Gold book.* IUPAC, Févr. 2014. URL.

[77] D. Aurbach, B. Markovsky, I. Weissman, E. Levi, and Y. Ein-Eli, "*On the correlation between surface chemistry and performance of graphite negative electrodes for Li ion batteries* ", Electrochimica Acta, vol. 45, no. 1–2, pp. 67 – 86, 1999. DOI.

[78] K. Mizushima, P. Jones, P. Wiseman, and J. Goodenough, "*LixCoO2 (0<x<-1) : A new cathode material for batteries of high energy density* ", Materials Research Bulletin, vol. 15, no. 6, pp. 783 – 789, 1980. DOI.

[79] G. Ning, R. E. White, and B. N. Popov, "*A generalized cycle life model of rechargeable Li-ion batteries* ", Electrochimica Acta, vol. 51, no. 10, pp. 2012 – 2022, 2006. DOI.

[80] Y. Ji, Y. Zhang, and C.-Y. Wang, "*Li-Ion Cell Operation at Low Temperatures* ", Journal of The Electrochemical Society, vol. 160, no. 4, pp. A636–A649, 2013. DOI.

[81] M. W. Verbrugge and B. J. Koch, "*Electrochemical Analysis of Lithiated Graphite Anodes* ", Journal of The Electrochemical Society, vol. 150, no. 3, pp. A374–A384, 2003. DOI.

[82] G. Amatucci, J. Tarascon, and L. Klein, "*Cobalt dissolution in LiCoO2-based non-aqueous rechargeable batteries* ", Solid State Ionics, vol. 83, no. 1–2, pp. 167 – 173, 1996. DOI.

[83] R. Huggins, *Advanced batteries materials science aspects.* New York – London, Springer, 2009.

[84] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, and P. Novak, "*Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries* ", Advanced materials, vol. 10, no. 10, pp. 725–763, 1998. DOI.

[85] G. Pistoia, *Lithium-ion batteries : advances and applications.* Amsterdam, Elsevier, 2014.

[86] M. Dubarry, C. Truchot, and B. Y. Liaw, "*Synthesize battery degradation modes via a diagnostic and prognostic model* ", Journal of Power Sources, vol. 219, pp. 204 – 216, 2012. DOI.

[87] D. Andre, M. Meiler, K. Steiner, C. Wimmer, T. Soczka-Guth, and D. Sauer, "*Characterization of high-power lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy. I. Experimental investigation* ", Journal of Power Sources, vol. 196, no. 12, pp. 5334 – 5341, 2011. DOI.

[88] J. Lario-García and R. Pallàs-Areny, "*Constant-phase element identification in conductivity sensors using a single square wave* ", Sensors and Actuators A : Physical, vol. 132, no. 1, pp. 122 – 128, 2006. DOI.

[89] W. Waag, S. Käbitz, and D. U. Sauer, "*Experimental investigation of the lithium-ion battery impedance characteristic at various conditions and aging states and its influence on the application* ", Applied Energy, vol. 102, pp. 885 – 897, 2013. DOI.

[90] J. O. Bockris and A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, vol. 2. New York, Plenum/Rosetta, 1970. DOI.

[91] M. Montaru and S. Pelissier, "*Frequency and Temporal Identification of a Li-ion Polymer Battery Model Using Fractional Impedance* ", Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP, vol. 65, no. 1, pp. 67–78, 2010. DOI.

[92] D. Andre, M. Meiler, K. Steiner, H. Walz, T. Soczka-Guth, and D. Sauer, "*Characterization of high-power lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy. II : Modelling* ", Journal of Power Sources, vol. 196, no. 12, pp. 5349 – 5356, 2011. DOI.

[93] H. Zarrin, S. Farhad, F. Hamdullahpur, V. Chabot, A. Yu, M. Fowler, and Z. Chen, "*Effects of Diffusive Charge Transfer and Salt Concentration Gradient in Electrolyte on Li-ion Battery Energy and Power Densities* ", Electrochimica Acta, vol. 125, pp. 117 – 123, 2014. DOI.

[94] D. K. Karthikeyan, G. Sikha, and R. E. White, "*Thermodynamic model development for lithium intercalation electrodes* ", Journal of Power Sources, vol. 185, no. 2, pp. 1398 – 1407, 2008. DOI.

[95] G. Moumouzias, G. Ritzoulis, D. Siapkas, and D. Terzidis, "*Comparative study of LiBF4, LiAsF6, LiPF6, and LiClO4 as electrolytes in propylene carbonate–diethyl carbonate solutions for Li/LiMn2O4 cells* ", Journal of Power Sources, vol. 122, no. 1, pp. 57 – 66, 2003. DOI.

[96] B.-T. Yu, W.-H. Qiu, F.-S. Li, and L. Cheng, "*Comparison of the electrochemical properties of LiBOB and LiPF6 in electrolytes for LiMn2O4/Li cells* ", Journal of Power Sources, vol. 166, no. 2, pp. 499 – 502, 2007. DOI.

[97] K. Hayashi, Y. Nemoto, S. ichi Tobishima, and J. ichi Yamaki, "*Mixed solvent electrolyte for high voltage lithium metal secondary cells* ", Electrochimica Acta, vol. 44, no. 14, pp. 2337 – 2344, 1999. DOI.

[98] D. Aurbach, Y. Talyosef, B. Markovsky, E. Markevich, E. Zinigrad, L. Asraf, J. S. Gnanaraj, and H.-J. Kim, "*Design of electrolyte solutions for Li and Li-ion batteries : a review* ", Electrochimica Acta, vol. 50, no. 2–3, pp. 247 – 254, 2004. DOI.

[99] S. Zhang, T. Jow, K. Amine, and G. Henriksen, "*LiPF6–EC–EMC electrolyte for Li-ion battery* ", Journal of Power Sources, vol. 107, no. 1, pp. 18 – 23, 2002. DOI.

[100] V. Agubra and J. Fergus, "*Lithium Ion Battery Anode Aging Mechanisms* ", Materials, vol. 6, no. 4, pp. 1310–1325, 2013. DOI.

[101] J. Vetter, P. Novák, M. Wagner, C. Veit, K.-C. Möller, J. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, and A. Hammouche, "*Ageing mechanisms in lithium-ion batteries* ", Journal of Power Sources, vol. 147, no. 1 - 2, pp. 269 – 281, 2005. DOI.

[102] T. Ohzuku, Y. Iwakoshi, and K. Sawa, "*Formation of Lithium-Graphite Intercalation Compounds in Nonaqueous Electrolytes and Their Application as a Negative Electrode for a Lithium Ion (Shuttlecock) Cell* ", Journal of The Electrochemical Society, vol. 140, pp. 2490–2498, September 1993. DOI.

[103] T. Zheng, J. N. Reimers, and J. R. Dahn, "*Effect of turbostratic disorder in graphitic carbon hosts on the intercalation of lithium* ", Phys. Rev. B, vol. 51, pp. 734–741, Jan 1995. DOI.

[104] M. Wakihara, "*Recent developments in lithium ion batteries* ", Materials Science and Engineering : R : Reports, vol. 33, no. 4, pp. 109 – 134, 2001. DOI.

[105] I. Belharouak, G. M. K. Jr., and K. Amine, "*Electrochemistry and safety of Li4Ti5O12 and graphite anodes paired with LiMn2O4 for hybrid electric vehicle Li-ion battery applications* ", Journal of Power Sources, vol. 196, no. 23, pp. 10344 – 10350, 2011. DOI.

[106] N. Takami, H. Inagaki, Y. Tatebayashi, H. Saruwatari, K. Honda, and S. Egusa, "*High-power and long-life lithium-ion batteries using lithium titanium oxide anode for automotive and stationary power applications* ", Journal of Power Sources, vol. 244, pp. 469 – 475, 2013. DOI.

[107] T. Ohzuku, A. Ueda, and N. Yamamoto, "*Zero-Strain Insertion Material of Li [Li1/3Ti5/3] O 4 for Rechargeable Lithium Cells* ", Journal of the Electrochemical Society, vol. 142, no. 5, pp. 1431–1435, 1995. DOI.

[108] M. Majima, S. Ujiie, E. Yagasaki, K. Koyama, and S. Inazawa, "*Development of long life lithium ion battery for power storage* ", Journal of Power Sources, vol. 101, no. 1, pp. 53 – 59, 2001. DOI.

[109] D. Choi, W. Wang, V. V. Viswanathan, and G. Z. Yang, "*Low Cost, Long Cycle Life, Li-ion Batteries for Stationary Applications* ", *U.S. DOE Energy Storage Systems Program Update Conference*, (Washington DC, USA), nov 2010. URL.

[110] Automobile Propre, "*Chiffres de vente & immatriculations de voitures électriques en France* ", 2013. URL.

[111] Groupe Bolloré, "*Les batteries LMP (lithium métal polymère) une batterie électrique haute performance.* ", 2013. URL.

[112] M. S. Whittingham, "*Lithium Batteries and Cathode Materials* ", Chemical Reviews, vol. 104, no. 10, pp. 4271–4302, 2004. DOI.

[113] T. Ohzuku and R. J. Brodd, "*An overview of positive-electrode materials for advanced lithium-ion batteries* ", Journal of Power Sources, vol. 174, no. 2, pp. 449 – 456, 2007. DOI.

[114] J. W. Fergus, "*Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries* ", Journal of Power Sources, vol. 195, no. 4, pp. 939 – 954, 2010. DOI.

[115] H. Arai, S. Okada, Y. Sakurai, and J. ichi Yamaki, "*Reversibility of LiNiO2 cathode* ", Solid State Ionics, vol. 95, no. 3–4, pp. 275 – 282, 1997. DOI.

[116] A. Van der Ven, C. Marianetti, D. Morgan, and G. G Ceder, "*Phase transformations and volume changes in spinel LixMn2O4* ", Solid State Ionics, vol. 135, no. 1–4, pp. 21 – 32, 2000. DOI.

[117] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and J. B. Goodenough, "*Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries* ", Journal of The Electrochemical Society, vol. 144, no. 4, pp. 1188–1194, 1997. DOI.

[118] N. Omar, M. Daowd, P. v. d. Bossche, O. Hegazy, J. Smekens, T. Coosemans, and J. v. Mierlo, "*Rechargeable Energy Storage Systems for Plug-in Hybrid Electric Vehicles - Assessment of Electrical Characteristics* ", Energies, vol. 5, no. 8, pp. 2952–2988, 2012. DOI.

[119] M. A. Roscher, J. Vetter, and D. U. Sauer, "*Characterisation of charge and discharge behaviour of lithium ion batteries with olivine based cathode active material*", Journal of Power Sources, vol. 191, no. 2, pp. 582 – 590, 2009. DOI.

[120] M. A. Roscher, O. Bohlen, and J. Vetter, "*OCV Hysteresis in Li-Ion Batteries including Two-Phase Transition Materials* ", International Journal of Electrochemistry, vol. 2011, 2011. DOI.

[121] S. Lux, I. Lucas, E. Pollak, S. Passerini, M. Winter, and R. Kostecki, "*The mechanism of {HF} formation in LiPF6 based organic carbonate electrolytes* ", Electrochemistry Communications, vol. 14, no. 1, pp. 47 – 50, 2012. DOI.

[122] T. Kawamura, S. Okada, and J. ichi Yamaki, "*Decomposition reaction of LiPF6-based electrolytes for lithium ion cells* ", Journal of Power Sources, vol. 156, no. 2, pp. 547 – 554, 2006. DOI.

[123] E. Peled, D. Golodnitsky, and G. Ardel, "*Advanced model for solid electrolyte interphase electrodes in liquid and polymer electrolytes* ", Journal of The Electrochemical Society, vol. 144, no. 8, pp. L208–L210, 1997. DOI.

[124] P. Verma, P. Maire, and P. Novák, "*A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries* ", Electrochimica Acta, vol. 55, no. 22, pp. 6332 – 6341, 2010. DOI.

[125] M. Broussely, P. Biensan, F. Bonhomme, P. Blanchard, S. Herreyre, K. Nechev, and R. Staniewicz, "*Main aging mechanisms in Li ion batteries* ", Journal of Power Sources, vol. 146, no. 1–2, pp. 90 – 96, 2005. DOI.

[126] S. Tippmann, D. Walper, L. Balboa, B. Spier, and W. G. Bessler, "*Low-temperature charging of lithium-ion cells part I : Electrochemical modeling and experimental investigation of degradation behavior* ", Journal of Power Sources, vol. 252, no. 0, pp. 305 – 316, 2014. DOI.

[127] N. Legrand, B. Knosp, P. Desprez, F. Lapicque, and S. Rael, "*Physical characterization of the charging process of a Li-ion battery and prediction of Li plating by electrochemical modelling* ", Journal of Power Sources, vol. 245, pp. 208 – 216, 2014. DOI.

[128] D. Sfyris, "*Twinning mechanism and habit lines in monolayer-thick free-standing graphene : Theoretical predictions* ", International Journal of Engineering Science, vol. 113, pp. 1 – 19, 2017. DOI.

[129] R. Spotnitz and J. Franklin, "*Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells* ", Journal of Power Sources, vol. 113, no. 1, pp. 81 – 100, 2003. DOI.

[130] Q. Zhang and R. E. White, "*Calendar life study of Li-ion pouch cells* ", Journal of Power Sources, vol. 173, no. 2, pp. 990 – 997, 2007. DOI.

[131] D. Abraham, E. Reynolds, E. Sammann, A. Jansen, and D. Dees, "*Aging characteristics of high-power lithium-ion cells with LiNi0.8Co0.15Al0.05O2 and Li4/3Ti5/3O4 electrodes* ", Electrochimica Acta, vol. 51, no. 3, pp. 502 – 510, 2005. DOI.

[132] Y.-B. He, B. Li, M. Liu, C. Zhang, W. Lv, C. Yang, J. Li, H. Du, B. Zhang, Q.-H. Yang, J.-K. Kim, and F. Kang, "*Gassing in Li4Ti5O12-based batteries and its remedy* ", Scientific Reports, vol. 2, pp. –, 2012. URL.

[133] K. Wu, J. Yang, Y. Zhang, C. Wang, and D. Wang, "*Investigation on Li4Ti5O12 batteries developed for hybrid electric vehicle* ", Journal of Applied Electrochemistry, vol. 42, no. 12, pp. 989–995, 2012. DOI.

[134] K. Wu, J. Yang, Y. Liu, Y. Zhang, C. Wang, J. Xu, F. Ning, and D. Wang, "*Investigation on gas generation of Li4Ti5O12/LiNi1/3Co1/3Mn1/3O2 cells at elevated temperature* ", Journal of Power Sources, vol. 237, pp. 285 – 290, 2013. DOI.

[135] K. Wu, J. Yang, X.-Y. Qiu, J.-M. Xu, Q.-Q. Zhang, J. Jin, and Q.-C. Zhuang, "*Study of spinel Li4Ti5O12 electrode reaction mechanism by electrochemical impedance spectroscopy* ", Electrochimica Acta, vol. 108, pp. 841 – 851, 2013. DOI.

[136] I. Bloom, S. A. Jones, V. S. Battaglia, G. L. Henriksen, J. P. Christophersen, R. B. Wright, C. D. Ho, J. R. Belt, and C. G. Motloch, "*Effect of cathode composition on capacity fade, impedance rise and power fade in high-power, lithium-ion cells* ", Journal of Power Sources, vol. 124, no. 2, pp. 538 – 550, 2003. DOI.

[137] S. Watanabe, M. Kinoshita, and K. Nakura, "*Capacity fade of LiNi(1-x-y)CoxAlyO2 cathode for lithium-ion batteries during accelerated calendar and cycle life test. I. Comparison analysis between LiNi(1-x-y)CoxAlyO2 and LiCoO2 cathodes in cylindrical lithium-ion cells during long term storage test* ", Journal of Power Sources, vol. 247, pp. 412 – 422, 2014. DOI.

[138] D. Abraham, R. Twesten, M. Balasubramanian, I. Petrov, J. McBreen, and K. Amine, "*Surface changes on LiNi0.8Co0.2O2 particles during testing of high-power lithium-ion cells* ", Electrochemistry Communications, vol. 4, no. 8, pp. 620 – 625, 2002. DOI.

[139] M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, and J. Garche, "*Aging mechanisms of lithium cathode materials* ", Journal of Power Sources, vol. 127, no. 1-2, pp. 58 – 64, 2004. DOI.

[140] Y. Gao and J. Dahn, "*Correlation between the growth of the 3.3 V discharge plateau and capacity fading in Li1+xMn2-xO4 materials*", Solid State Ionics, vol. 84, no. 1–2, pp. 33 – 40, 1996. DOI.

[141] M. Kassem, J. Bernard, R. Revel, S. Pelissier, F. Duclaud, and C. Delacourt, "*Calendar aging of a graphite/LiFePO4 cell* ", Journal of Power Sources, vol. 208, pp. 296 – 305, 2012. DOI.

[142] K. Amine, J. Liu, and I. Belharouak, "*High-temperature storage and cycling of C-LiFePO4/graphite Li-ion cells* ", Electrochemistry Communications, vol. 7, no. 7, pp. 669 – 673, 2005. DOI.

[143] M. Koltypin, D. Aurbach, L. Nazar, and B. Ellis, "*More on the performance of LiFePO4 electrodes—The effect of synthesis route, solution composition, aging, and temperature* ", Journal of Power Sources, vol. 174, no. 2, pp. 1241 – 1250, 2007. DOI.

[144] Y. Kida, A. Kinoshita, K. Yanagida, A. Funahashi, T. Nohma, and I. Yonezu, "*Study on capacity fade factors of lithium secondary batteries using LiNi0.7Co0.3O2 and graphite-coke hybrid carbon* ", Electrochimica Acta, vol. 47, no. 26, pp. 4157 – 4162, 2002. DOI.

[145] M. Kassem and C. Delacourt, "*Postmortem analysis of calendar-aged graphite/LiFePO4 cells* ", Journal of Power Sources, vol. 235, pp. 159 – 171, 2013. DOI.

[146] W. Liu, C. Delacourt, C. Forgez, and S. Pelissier, "*Study of graphite/NCA Li-ion cell degradation during accelerated aging tests — Data analysis of the SIMSTOCK project* ", *2011 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)*, (Chicago, IL, USA), pp. 1–6, Sept. 2011. DOI.

[147] K. Amine, J. Liu, S. Kang, I. Belharouak, Y. Hyung, D. Vissers, and G. Henriksen, "*Improved lithium manganese oxide spinel/graphite Li-ion cells for high-power applications* ", Journal of Power Sources, vol. 129, no. 1, pp. 14 – 19, 2004. DOI.

[148] M. Fu, K. Huang, S. Liu, J. Liu, and Y. Li, "*Lithium difluoro(oxalato)borate/ethylene carbonate + propylene carbonate + ethyl(methyl) carbonate electrolyte for LiMn2O4 cathode* ", Journal of Power Sources, vol. 195, no. 3, pp. 862 – 866, 2010. DOI.

[149] H. Zhou, Z. Fang, and J. Li, "*LiPF6 and lithium difluoro(oxalato)borate/ethylene carbonate + dimethyl carbonate + ethyl(methyl)carbonate electrolyte for Li4Ti5O12 anode* ", Journal of Power Sources, vol. 230, pp. 148 – 154, 2013. DOI.

[150] S. Zhang, K. Xu, and T. Jow, "*Study of the charging process of a LiCoO2-based Li-ion battery* ", Journal of Power Sources, vol. 160, no. 2, pp. 1349 – 1354, 2006. DOI.

[151] K.-J. Lee, K. Smith, A. Pesaran, and G.-H. Kim, "*Three dimensional thermal-, electrical-, and electrochemical-coupled model for cylindrical wound large format lithium-ion batteries* ", Journal of Power Sources, vol. 241, pp. 20 – 32, 2013. DOI.

[152] L. Fu, H. Liu, C. Li, Y. Wu, E. Rahm, R. Holze, and H. Wu, "*Surface modifications of electrode materials for lithium ion batteries* ", Solid State Sciences, vol. 8, no. 2, pp. 113 – 128, 2006. DOI.

[153] C. Li, H. Zhang, L. Fu, H. Liu, Y. Wu, E. Rahm, R. Holze, and H. Wu, "*Cathode materials modified by surface coating for lithium ion batteries* ", Electrochimica Acta, vol. 51, no. 19, pp. 3872 – 3883, 2006. DOI.

[154] Y.-D. Cho, G. T.-K. Fey, and H.-M. Kao, "*The effect of carbon coating thickness on the capacity of LiFePO4/C composite cathodes* ", Journal of Power Sources, vol. 189, no. 1, pp. 256 – 262, 2009. DOI.

[155] N. Dupré, J.-F. Martin, J. Degryse, V. Fernandez, P. Soudan, and D. Guyomard, "*Aging of the LiFePO4 positive electrode interface in electrolyte* ", Journal of Power Sources, vol. 195, no. 21, pp. 7415 – 7425, 2010. DOI.

[156] T.-F. Yi, L.-J. Jiang, J. Shu, C.-B. Yue, R.-S. Zhu, and H.-B. Qiao, "*Recent development and application of Li4Ti5O12 as anode material of lithium ion battery* ", Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. 71, no. 9, pp. 1236 – 1242, 2010. DOI.

[157] M. Wakihara, H. Ikuta, and Y. Uchimoto, "*Structural stability in partially substituted lithium manganese spinel oxide cathode* ", Ionics, vol. 8, no. 5-6, pp. 329–338, 2002. DOI.

[158] S. Huang, Z. Wen, X. Zhu, and Z. Lin, "*Effects of dopant on the electrochemical performance of Li4Ti5O12 as electrode material for lithium ion batteries* ", Journal of Power Sources, vol. 165, no. 1, pp. 408 – 412, 2007. DOI.

[159] D. Wang, C. Zhang, Y. Zhang, J. Wang, and D. He, "*Synthesis and electrochemical properties of La-doped Li4Ti5O12 as anode material for Li-ion battery* ", Ceramics International, vol. 39, no. 5, pp. 5145 – 5149, 2013. DOI.

[160] H. Liu, Q. Cao, L. Fu, C. Li, Y. Wu, and H. Wu, "*Doping effects of zinc on LiFePO4 cathode material for lithium ion batteries* ", Electrochemistry Communications, vol. 8, no. 10, pp. 1553 – 1557, 2006. DOI.

[161] D. Wang, H. Li, S. Shi, X. Huang, and L. Chen, "*Improving the rate performance of LiFePO4 by Fe-site doping* ", Electrochimica Acta, vol. 50, no. 14, pp. 2955 – 2958, 2005. DOI.

[162] S. B. Chikkannanavar, D. M. Bernardi, and L. Liu, "*A review of blended cathode materials for use in Li-ion batteries* ", Journal of Power Sources, vol. 248, pp. 91 – 100, 2014. DOI.

[163] G. Zhu, Y. Du, Y. Wang, A. Yu, and Y. Xia, "*Electrochemical profile of lithium titanate/hard carbon composite as anode material for Li-ion batteries* ", Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 688, pp. 86 – 92, 2013. DOI.

[164] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, and G. Yushin, "*Li-ion battery materials : present and future* ", Materials Today, vol. 18, no. 5, pp. 252 – 264, 2015. DOI.

[165] J. Zhang, Z. Xie, W. Li, S. Dong, and M. Qu, "*High-capacity graphene oxide/graphite/carbon nanotube composites for use in Li-ion battery anodes* ", Carbon, vol. 74, p. 153–162, 2014. DOI.

[166] S. Goriparti, E. Miele, F. D. Angelis, E. D. Fabrizio, R. P. Zaccaria, and C. Capiglia, "*Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries* ", Journal of Power Sources, vol. 257, pp. 421 – 443, 2014. DOI.

[167] P. Saha, M. K. Datta, O. I. Velikokhatnyi, A. Manivannan, D. Alman, and P. N. Kumta, "*Rechargeable magnesium battery : Current status and key challenges for the future* ", Progress in Materials Science, vol. 66, pp. 1 – 86, 2014. DOI.

[168] M. M. Huie, D. C. Bock, E. S. Takeuchi, A. C. Marschilok, and K. J. Takeuchi, "*Cathode materials for magnesium and magnesium-ion based batteries* ", Coordination Chemistry Reviews, vol. 287, pp. 15 – 27, 2015. DOI.

[169] A. J. Crowe and B. M. Bartlett, "*Solid state cathode materials for secondary magnesium-ion batteries that are compatible with magnesium metal anodes in water-free electrolyte* ", Journal of Solid State Chemistry, vol. 242, Part 2, pp. 102 – 106, 2016. DOI.

[170] W. Jin, Z. Li, Z. Wang, and Y. Fu, "*Mg ion dynamics in anode materials of Sn and Bi for Mg-ion batteries* ", Materials Chemistry and Physics, vol. 182, pp. 167 – 172, 2016. DOI.

[171] R. E. Ciez and J. Whitacre, "*The cost of lithium is unlikely to upend the price of Li-ion storage systems* ", Journal of Power Sources, vol. 320, pp. 310 – 313, 2016. DOI.

[172] S. H. Mohr, G. M. Mudd, and D. Giurco, "*Lithium Resources and Production : Critical Assessment and Global Projections* ", Minerals, vol. 2, no. 1, pp. 65–84, 2012. DOI.

[173] H. U. Sverdrup, "*Modelling global extraction, supply, price and depletion of the extractable geological resources with the {LITHIUM} model*", Resources, Conservation and Recycling, vol. 114, pp. 112 – 129, 2016. DOI.

[174] X. Xiang, K. Zhang, and J. Chen, "*Recent Advances and Prospects of Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries* ", Advanced Materials, vol. 27, no. 36, pp. 5343–5364, 2015. DOI.

[175] R. C. Massé, E. Uchaker, and G. Cao, "*Beyond Li-ion : electrode materials for sodium- and magnesium-ion batteries* ", Science China Materials, vol. 58, no. 9, pp. 715–766, 2015. DOI.

[176] S.-M. Oh, S.-T. Myung, J. Hassoun, B. Scrosati, and Y.-K. Sun, "*Reversible NaFePO4 electrode for sodium secondary batteries* ", Electrochemistry Communications, vol. 22, pp. 149 – 152, 2012. DOI.

[177] B. L. Ellis and L. F. Nazar, "*Sodium and sodium-ion energy storage batteries* ", Current Opinion in Solid State and Materials Science, vol. 16, no. 4, pp. 168 – 177, 2012. DOI.

[178] S. Shili, *Balancing circuit control of energy storage system (supercapacitors) for state of health estimation and lifetime maximization.* Thèse de Doctorat, Université de Lyon, Juil. 2016. URL.

[179] S. S. Zhang, "*The effect of the charging protocol on the cycle life of a Li-ion battery* ", Journal of Power Sources, vol. 161, no. 2, pp. 1385 – 1391, 2006. DOI.

[180] A. Hoke, A. Brissette, D. Maksimovic, A. Pratt, and K. Smith, "*Electric Vehicle Charge Optimization Including Effects of Lithium-Ion Battery Degradation* ", *2011 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)*, (Chicago, IL, USA), IEEE, Sept. 2011. DOI.

[181] E. Prada, D. Di Domenico, Y. Creff, J. Bernard, V. Sauvant-Moynot, and F. Huet, "*Physics-based modelling of LiFePO 4-graphite Li-ion batteries for power and capacity fade predictions : Application to calendar aging of PHEV and EV* ", *2012 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)*, (Seoul, South Korea), pp. 301–308, IEEE, Oct. 2012. DOI.

[182] E. Redondo-Iglesias, P. Venet, and S. Pelissier, "*Measuring Reversible and Irreversible Capacity Losses on Lithium-Ion Batteries* ", *2016 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)*, (Hangzhou, China), pp. 1–5, Oct. 2016. DOI.

[183] S. Pelissier, "*The french SIMSTOCK research network for modeling of energy storage system ageing in HEVs* ", *2009 Advanced Automotive Battery Conference (AABC)*, (Long Beach, California, USA), pp. 1–4, Juin 2009.

[184] J.-H. Lee and W.-J. Choi, "*Novel state-of-charge estimation method for lithium polymer batteries using electrochemical impedance spectroscopy* ", Journal of Power Electronics, vol. 11, no. 2, pp. 237–243, 2011. DOI.

[185] J. R. Belt, *Battery Test Manual For Plug-In Hybrid Electric Vehicles.* Idaho National Laboratory, Sept. 2010.

[186] J. P. Christophersen, *Battery Test Manual For Electric Vehicles.* Idaho National Laboratory, 2015.

[187] ISO, 12405-1, "*Electrically propelled road vehicles – Test specification for lithium-ion traction battery packs and systems – Part 1 : High-power applications*", 2011. URL.

[188] ISO, 12405-2, "*Electrically propelled road vehicles – Test specification for lithium-ion traction battery packs and systems – Part 2 : High-energy applications*", 2012. URL.

[189] N. Omar, P. V. d. Bossche, T. Coosemans, and J. V. Mierlo, "*Peukert Revisited – Critical Appraisal and Need for Modification for Lithium-Ion Batteries*", Energies, vol. 6, no. 11, pp. 5625–5641, 2013. DOI.

[190] M. Dubarry, V. Svoboda, R. Hwu, and B. Y. Liaw, "*Capacity and power fading mechanism identification from a commercial cell evaluation*", Journal of Power Sources, vol. 165, no. 2, pp. 566 – 572, 2007. DOI.

[191] M. Dubarry, V. Svoboda, R. Hwu, and B. Y. Liaw, "*Capacity loss in rechargeable lithium cells during cycle life testing : The importance of determining state-of-charge*", Journal of Power Sources, vol. 174, no. 2, pp. 1121 – 1125, 2007. DOI.

[192] M. Petzl and M. Danzer, "*Advancements in OCV Measurement and Analysis for Lithium-Ion Batteries*", Energy Conversion, IEEE Transactions on, vol. 28, pp. 675–681, Sept 2013. DOI.

[193] A. Delaille, S. Grolleau, F. Duclaud, J. Bernard, R. Revel, S. Pelissier, E. Redondo-Iglesias, J.-M. Vinassa, A. Eddahech, C. Forgez, M. Kassem, S. Joly, D. Porcellato, P. Gyan, S. Bourlot, and M. Ouattara-Brigaudet, "*Simcal Project : Calendar Aging Results Obtained On a Panel of 6 Commercial Li-Ion Cells*", *ECS Meeting Abstracts*, no. 14, (San Francisco), p. 1191, The Electrochemical Society, Oct. 2013. URL.

[194] J.-P. Gauchi, "*Plans d'expériences optimaux : un exposé didactique*", Modulad, no. 33, pp. 139–162, 2005.

[195] J. Goupy, "*Les plans d'expériences*", Modulad, no. 34, pp. 74–116, 2006.

[196] M. Ben Marzouk, A. Chaumond, E. Redondo-Iglesias, M. Montaru, and S. Pelissier, "*Experimental protocols and first results of calendar and/or cycling aging study of lithium-ion batteries - the MOBICUS project*", *EVS29 - 2016 Electric Vehicle Symposium and Exhibition*, (Montréal, Canada), p. 10 p, Juin 2016. URL.

[197] M. Dubarry, B. Y. Liaw, M.-S. Chen, S.-S. Chyan, K.-C. Han, W.-T. Sie, and S.-H. Wu, "*Identifying battery aging mechanisms in large format Li ion cells*", Journal of Power Sources, vol. 196, no. 7, pp. 3420 – 3425, 2011. DOI.

[198] T. Kobayashi, N. Kawasaki, Y. Kobayashi, K. Shono, Y. Mita, and H. Miyashiro, "*A method of separating the capacities of layer and spinel compounds in blended cathode*", Journal of Power Sources, vol. 245, pp. 1 – 6, 2014. DOI.

[199] A. Eddahech, O. Briat, and J.-M. Vinassa, "*Determination of lithium-ion battery state-of-health based on constant-voltage charge phase*", Journal of Power Sources, vol. 258, pp. 218 – 227, 2014. DOI.

[200] E. Redondo-Iglesias, P. Venet, and S. Pelissier, "*Impact of battery ageing on e-mobility energy efficiency*", *2017 Twelfth International Conference on Ecological Vehicles and Renewable Energies (EVER)*, (Monaco), p. 6p, Avr. 2017. DOI.

[201] S. Grolleau, *Vieillissement calendaire des accumulateurs Lithium - Ion. Modélisation et analyses.* Thèse de Doctorat, Université de Caen Basse - Normandie, 2013.

[202] R. Yazami and Y. F. Reynier, "*Mechanism of self-discharge in graphite–lithium anode* ", Electrochimica Acta, vol. 47, no. 8, pp. 1217 – 1223, 2002. DOI.

[203] Y. Reynier, R. Yazami, and B. Fultz, "*Thermodynamics and kinetics of self-discharge in graphite-lithium electrodes* ", *Seventeenth Annual Battery Conference on Applications and Advances. Proceedings of Conference (Cat. No.02TH8576)*, (Long Beach, CA, USA), pp. 145–150, 2002. DOI.

[204] D. U. Sauer and H. Wenzl, "*Comparison of different approaches for lifetime prediction of electrochemical systems - Using lead-acid batteries as example* ", Journal of Power Sources, vol. 176, no. 2, pp. 534 – 546, 2008. DOI.

[205] Q. Badey, *Étude des mécanismes et modélisation du vieillissement des batteries lithium-ion dans le cadre d'un usage automobile.* Thèse de Doctorat, Université Paris Sud, 2012. URL.

[206] PNGV, *Battery Test Manual.* U.S. Department of Energy, Févr. 2001. DOE/ID-10597 rev3, URL.

[207] C. Delacourt, C. Ades, and Q. Badey, "*Vieillissement des accumulateurs lithium-ion dans l'automobile* ", *Mécanique. Machines hydrauliques, aérodynamiques et thermiques.*, Techniques de l'Ingénieur, 2014. URL.

[208] E. Prada, *Aging modeling and lifetime optimization of Li-ion LiFePO4-graphite batteries according to the vehicle use.* Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Nov. 2012. URL.

[209] C. Edouard, M. Petit, J. Bernard, C. Forgez, and R. Revel, "*Sensitivity Analysis of an Electrochemical Model of Li-ion Batteries and Consequences on the Modeled Aging Mechanisms* ", ECS Transactions, vol. 66, no. 9, pp. 37–46, 2015. DOI.

[210] N. Damay, C. Forgez, M.-P. Bichat, and G. Friedrich, "*Thermal modeling of large prismatic LiFePO4/graphite battery. Coupled thermal and heat generation models for characterization and simulation* ", Journal of Power Sources, vol. 283, no. 0, pp. 37 – 45, 2015. DOI.

[211] I. Baghdadi, O. Briat, A. Eddahech, J. Vinassa, and P. Gyan, "*Electro-thermal model of lithium-ion batteries for electrified vehicles applications* ", *Industrial Electronics (ISIE), 2015 IEEE 24th International Symposium on*, (Buzios, Brazil), pp. 1248–1252, June 2015. DOI.

[212] A. Jossen, "*Fundamentals of battery dynamics* ", Journal of Power Sources, vol. 154, no. 2, pp. 530 – 538, 2006. DOI.

[213] S. Lukic, "*Charging ahead* ", Industrial Electronics Magazine, IEEE, vol. 2, pp. 22–31, Déc. 2008. DOI.

[214] M. Montaru, *Contribution à l'évaluation du vieillissement des batteries de puissance utilisées dans les véhicules hybrides selon leurs usages.* Thèse de Doctorat, Institut Polytechnique de Grenoble, 2009. URL.

[215] H. He, R. Xiong, and J. Fan, "*Evaluation of lithium-ion battery equivalent circuit models for state of charge estimation by an experimental approach* ", Energies, vol. 4, no. 4, pp. 582–598, 2011. URL.

[216] J. P. Schmidt, T. Chrobak, M. Ender, J. Illig, D. Klotz, and E. Ivers-Tiffée, "*Studies on LiFePO4 as cathode material using impedance spectroscopy* ", Journal of Power Sources, vol. 196, no. 12, pp. 5342 – 5348, 2011. DOI.

[217] L. Gagneur, A. Driemeyer-Franco, C. Forgez, and G. Friedrich, "*Modeling of the diffusion phenomenon in a lithium-ion cell using frequency or time domain identification* ", Microelectronics Reliability, vol. 53, no. 6, pp. 784 – 796, 2013. DOI.

[218] J. Brand, Z. Zhang, and R. K. Agarwal, "*Extraction of battery parameters of the equivalent circuit model using a multi-objective genetic algorithm* ", Journal of Power Sources, vol. 247, no. 0, pp. 729 – 737, 2014. DOI.

[219] R. Spotnitz, "*Simulation of capacity fade in lithium-ion batteries* ", Journal of Power Sources, vol. 113, no. 1, pp. 72 – 80, 2003. DOI.

[220] M. Broussely, S. Herreyre, P. Biensan, P. Kasztejna, K. Nechev, and R. Staniewicz, "*Aging mechanism in Li ion cells and calendar life predictions* ", Journal of Power Sources, vol. 97–98, pp. 13 – 21, 2001. DOI.

[221] M. Ecker, J. B. Gerschler, J. Vogel, S. Käbitz, F. Hust, P. Dechent, and D. U. Sauer, "*Development of a lifetime prediction model for lithium-ion batteries based on extended accelerated aging test data* ", Journal of Power Sources, vol. 215, pp. 248 – 257, 2012. DOI.

[222] T. Waldmann, M. Wilka, M. Kasper, M. Fleischhammer, and M. Wohlfahrt-Mehrens, "*Temperature dependent ageing mechanisms in Lithium-ion batteries – A Post-Mortem study* ", Journal of Power Sources, vol. 262, pp. 129 – 135, 2014. DOI.

[223] M. Natrella and al., *NIST/SEMATECH e-handbook of statistical methods*. NIST/SEMATECH, 2010. URL.

[224] I. Bloom, B. Cole, J. Sohn, S. Jones, E. Polzin, V. Battaglia, G. Henriksen, C. Motloch, R. Richardson, T. Unkelhaeuser, D. Ingersoll, and H. Case, "*An accelerated calendar and cycle life study of Li-ion cells* ", Journal of Power Sources, vol. 101, no. 2, pp. 238 – 247, 2001. DOI.

[225] E. Redondo-Iglesias, P. Venet, and S. Pelissier, "*Eyring acceleration model for predicting calendar ageing of lithium-ion batteries* ", Journal of Energy Storage, vol. 13, pp. 176 – 183, 2017. DOI.

[226] O. Tebbi, *Estimation des lois de fiabilité en mécanique par les essais accélérés*. Thèse de Doctorat, Université d'Angers, 2005. URL.

[227] P. Kreczanik, P. Venet, A. Hijazi, and G. Clerc, "*Study of Supercapacitor Aging and Lifetime Estimation According to Voltage, Temperature, and RMS Current* ", Industrial Electronics, IEEE Transactions on, vol. 61, pp. 4895–4902, Sept. 2014. DOI.

[228] R. German, P. Venet, A. Sari, O. Briat, and J.-M. Vinassa, "*Improved Supercapacitor Floating Ageing Interpretation Through Multipore Impedance Model Parameters Evolution* ", Power Electronics, IEEE Transactions on, vol. 29, pp. 3669–3678, July 2014. DOI.

[229] H. Dai, X. Zhang, W. Gu, X. Wei, and Z. Sun, "*A Semi-Empirical Capacity Degradation Model of EV Li-Ion Batteries Based on Eyring Equation* ", *Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC), 2013 IEEE*, (Beijing, China), pp. 1–5, Oct. 2013. DOI.

[230] E. Redondo-Iglesias, P. Venet, and S. Pelissier, "*Influence of the non-conservation of SoC value during calendar ageing tests on modelling the capacity loss of batteries* ", *Ecological Vehicles and Renewable Energies (EVER), 2015 Tenth International Conference on*, (Monaco), p. 5p, Mars 2015. DOI.

[231] I. Baghdadi, O. Briat, J.-Y. Delétage, P. Gyan, and J.-M. Vinassa, "*Lithium battery aging model based on Dakin's degradation approach* ", Journal of Power Sources, vol. 325, pp. 273 – 285, 2016. DOI.

[232] R. Corless, G. Gonnet, D. Hare, D. Jeffrey, and D. Knuth, "*On the Lambert W function* ", Advances in Computational Mathematics, vol. 5, no. 1, pp. 329–359, 1996. DOI.

Annexes

ANNEXE A

Plan d'expériences SIMCAL

Table A.1. Répartition des conditions d'essais de SIMCAL, 3 cellules par condition d'essai. Dans cette thèse nous avons utilisé les résulatts des technologies Kokam 12 Ah (NMC/graphite) et A123 2,3 Ah (LFP/graphite).

T \ SoC	30 %	65 %	100 %
30 °C	T30SoC30	T30SoC65	T30SoC100
45 °C	T45SoC30	T45SoC65	T45SoC100
60 °C	T60SoC30	T60SoC65	T60SoC100

Table A.2. Protocole de RPT de SIMCAL. Tous les RPT se réalisent à 25 °C.

étape	mode	consigne	critère d'arrêt	commentaires
0	repos		$t_{max} = 6\ h$	thermalisation
1	décharge CC	1C	$U_{inf} = U_{min}$	décharge complète
2	repos		$t_{max} = 0,5\ h$	
3	charge CCCV	1C, U_{max}	$I_{end} = C/20$	charge complète
4	repos		$t_{max} = 0,5\ h$	répéter 1-4 trois fois
5	décharge CC	1C	$t_{max} = 0,2\ h$	décharge partielle 20 %
6	repos		$t_{max} = 0,5\ h$	
7	GEIS	C/10 10 kHz à 10 mHz		répéter 5-7 quatre fois
8	charge CC	1C	$t_{max} = 0,2\ h$	charge partielle 20 %
9	repos		$t_{max} = 0,5\ h$	répéter 8-9 quatre fois
10	charge CCCV	1C, U_{max}	$I_{end} = C/20$	charge finale
11	repos		$t_{max} = 0,5\ h$	
12	décharge CC	1C	t_{max}	décharge partielle (0, 35 ou 70 % de Q_{nom})

ANNEXE B

Précampagne d'essais de vieillissement

Table B.1. Plan d'expérience de la précampagne d'essais. Tous les essais se réalisent à 60 °C.

(a) Répartition d'essais de la précampagne.

cellule	SoC_{min}	$t_b(h)$[1]	SoC_{max}	$t_h(h)$[2]	périodicité	SoC moyen
J1	60	2	100	22	jour	96,7
J2	60	22	100	2	jour	63,3
J3	60	12	100	12	jour	80,0
H1	60	2	100	166	semaine	99,5
H2	60	84	100	84	semaine	80,0
H3	60	14	100	154	semaine	96,7
C1	vieillissement calendaire					60,0
C2	vieillissement calendaire					80,0
C3	vieillissement calendaire					100,0

(b) Profils J1, J2, J3, H1 et H2.

étape	mode	consigne	critère d'arrêt	commentaires
1	décharge CC	1C	ΔQ	décharge 40 %
2	repos		t_b	calendaire à SoC60
3	charge CCCV	1C, U_{max}	$I_{end} = C/20$	charge à 100 %
4	repos		t_h	calendaire à SoC100

(c) Profil H3.

étape	mode	consigne	critère d'arrêt	commentaires
1	décharge CC	1C	ΔQ	décharge 40 %
2	repos		$t_{b1} = t_b/7$	repos à SoC60
3	charge CCCV	1C, U_{max}	$I_{end} = C/20$	charge à 100 %
4	repos		t_{h1}	repos à SoC100 répéter 1-4 sept fois
5	repos		t_h	calendaire à SoC100

1. t_b : temps passé à SoC_{min} pendant une période (jour ou semaine, selon les cas)
2. t_h : temps passé à SoC_{max} pendant une période (jour ou semaine, selon les cas)

Table B.2. Protocole de RPT de la précampagne d'essais. Tous les RPT se réalisent à 25 °C.

étape	mode	consigne	critère d'arrêt	commentaires
0	repos		$t_{max} = 6h$	thermalisation
1	charge CCCV	1C, U_{max}	$I_{end} = C/20$	charge complète
2	repos		$t_{max} = 1h$	
3	décharge CC	1C	$t_{max} = 0,2h$	décharge complète CC
4	repos		$t_{max} = 1h$	
5	décharge CCCV	1C	$t_{max} = 0,2h$	décharge résiduelle (CCCV)
6	repos		$t_{max} = 1h$	
7	charge CCCV	1C, U_{max}	$I_{end} = C/20$	charge finale
8	repos		$t_{max} = 1h$	répéter 3-8 deux fois
9	décharge CC	1C	$t_{max} = 0.2h$	décharge partielle 20 %

Table B.3. Résultats de la précampagne de vieillissement calendaire alterné. Capacités en Ah.

Cellule	Capacité initiale	Capacité finale	Perte de capacité
C1	2,272	2,055	0,192
C2	2,272	2,055	0,241
C3	2,272	2,055	0,217
H1	2,272	2,055	0,215
H2	2,272	2,055	0,218
H3	2,272	2,055	0,224
J1	2,272	2,055	0,239
J2	2,272	2,055	0,218
J3	2,272	2,055	0,253

Table B.4. Quantités de charge échangées et temps passés au repos (à SoC100, SoC80 ou SoC60) et en cyclage pour chaque cellule.

Cellule	Quantité de charge échangée (Q_{nom})	temps passés				
		à SoC100 (jours)	à SoC80 (jours)	à SoC60 (jours)	en mode CC (jours)	en mode CV (jours)
C1	4,4	0,5	3,1	57,0	0,4	0,1
C2	4,2	0,5	60,2	0,0	0,3	0,0
C3	4,2	57,5	3,2	0,0	0,3	0,0
H1	7,4	56,8	0,4	0,4	0,6	0,1
H2	7,4	28,4	3,2	27,1	1,1	0,4
H3	26,5	53,7	0,4	2,4	2,5	0,1
J1	26,3	47,6	4,4	2,5	6,8	0,1
J2	26,2	4,1	4,3	45,5	7,1	0,4
J3	26,1	25,2	4,3	24,7	6,9	0,1

ANNEXE C

Campagne d'essais de vieillissement

Table C.1. Profils d'alternance de SoC pour les cellules NMC.

(a) Profil 1 : périodicité journalière.

étape	mode	consigne	critère d'arrêt	commentaires
1	repos		t_h	calendaire à SoC100
2	décharge CC	C/2	$\Delta Q = 0,2\ Q_{nom}$	décharge 20%
3	repos		t_b	calendaire à SoC80
4	décharge CC	C/2	$\Delta Q = 0,2\ Q_{nom}$	décharge 20%
5	charge CCCV	C/5,U_{max}	I_{end}	charge à 100%

(b) Profil 2 : périodicité journalière.

étape	mode	consigne	critère d'arrêt	commentaires
1	repos		t_h	calendaire à SoC100
2	décharge CC	C/2	$\Delta Q = 0,2\ Q_{nom}$	décharge 20%
3	repos		t_b	calendaire à SoC80
4	décharge CC	C/2	$\Delta Q = 0,2\ Q_{nom}$	décharge 20%
5	charge CC	C/5,	U_{max}	charge à 100% (sans phase CV) répéter 1-5 six fois
6	charge CV	U_{max}	$I_{end} = C/20$	charge à 100% (phase CV) une fois par semaine

(c) Profil 3, 4 et 5 : périodicité 24, 6 et 3 heures, respectivement.

étape	mode	consigne	critère d'arrêt	commentaires
1	repos		t_h	calendaire à SoC100
2	décharge CC	C/2	$\Delta Q = 0,2\ Q_{nom}$	décharge 20%
3	repos		t_b	calendaire à SoC80
4	charge CCCV	C/5,U_{max}	I_{end}	charge à 100%

(d) Profil 6 et 7 : périodicité journalière.

étape	mode	consigne	critère d'arrêt	commentaires
1	repos		11 heures	calendaire à SoC haut
2	décharge CC	C/5	$\Delta Q = 0,2\ Q_{nom}$	décharge 20%
3	repos		11 heures	calendaire à SoC60
4	charge CC	C/5	$\Delta Q = 0,2\ Q_{nom}$	charge 20%

Table C.2. Profils d'alternance de SoC pour les cellules LFP. Le régime de courant I est C/2 pour le profil 1 et C/5 pour tous les autres profils.

(a) Profils 1, 2 et 3 : la décharge se réalisent à courant constant et les charges se réalisent en CCCV. La périodicité d'alternance de SoC est hebdomadaire.

étape	mode	consigne	critère d'arrêt	commentaires
1	décharge CC	I	ΔQ	décharge 20%
2	repos		3.5 jours	calendaire à SoC bas
3	charge CCCV	I, U_{SoCh}	I_{end}	charge 20%
4	repos		3.5 jours	calendaire à SoC haut

(b) Profils 4 et 5 : les charges et les décharges se réalisent à courant constant. La périodicité d'alternance de SoC est journalière.

étape	mode	consigne	critère d'arrêt	commentaires
1	décharge CC	I	ΔQ	décharge 20%
2	repos		11 heures	calendaire à SoC bas
3	charge CC	I	ΔQ	charge 20%
4	repos		11 heures	calendaire à SoC haut

Table C.3. Protocole de RPT (cellules NMC et LFP).

étape	mode	consigne	critère d'arrêt	commentaires
0	repos		$t_{max} = 6h$	thermalisation
1	charge CCCV	I[1]/U_{max}	$I_{end} = C/20$	charge complète
2	décharge CC	I	$U_{inf} = U_{min}$	décharge complète
3	charge CCCV	I/U_{max}	$I_{end} = C/20$	charge complète
4	repos		$t_{max} = 1h$	
5	décharge CCCV	I/U_{min}	$I_{end} = C/20$	décharge complète
6	repos		$t_{max} = 1h$	
7	charge CCCV	I/U_{max}	$I_{end} = C/20$	charge complète
8	repos		$t_{max} = 1h$	
9	charge CC	C/20	$U_{sup} = U_{max}$	charge résiduelle
10	repos		$t_{max} = 2h$	
11	décharge CC	C/10	$U_{inf} = U_{min}$	décharge complète
12	repos		$t_{max} = 2h$	
13	décharge CC	C/20	$U_{inf} = U_{min}$	décharge résiduelle
14	repos		$t_{max} = 2h$	
15	charge CC	C/10	$U_{sup} = U_{max}$	charge complète
16	repos		$t_{max} = 2h$	
17	charge CCCV	I/U_{max}	$I_{end} = C/20$	charge complète
18	repos		$t_{max} = 300s$	repos 5 minutes
19	décharge CC	I	$t_{max} = xh$	décharge partielle

1. cellules NMC : $I = 1$C ; cellules LFP : $I = $ C/2

C.1. Résultats du deuxième lot de cellules LFP en vieillissement calendaire

Les résultats de cette vague d'essais sont les suivants : comme dans le premier lot, la perte de capacité suit une forme assimilable à une racine carrée du temps. La vitesse de cette dégradation est du même ordre, entre 10 et 25 % de pertes après 150 jours de vieillissement (figure C.1(a)).

En ce qui concerne l'auto-décharge, nous trouvons aussi deux groupes : faible et forte auto-décharge, comme on peut le voir sur la figure C.1(b). Le groupe 1 (faible auto-décharge), subi une auto-décharge d'entre 0.5 et 2.5% par mois (figure C.1(d)). Dans ce groupe, l'auto-décharge est similaire pour les cellules SoC50, SoC70 et SoC80 (environ 0.5 %/mois), et elle augmente très rapidement avec le SoC pour les cellules SoC90 (1 %/mois) et SoC100 (>2 %/mois).

Pour le groupe 2 (forte auto-décharge), les pertes réversibles (Q_{sd}), sont très importantes et très dispersées, allant de 4 à 35% par mois.

Le résultat illustré par la figure C.1(c) confirme que des cellules ayant un taux d'auto-décharge (groupe 2) plus important ont une propension à vieillir plus rapidement, en tenant compte qu'elles ont vieilli à un SoC moyen très inférieur à leur SoC initial.

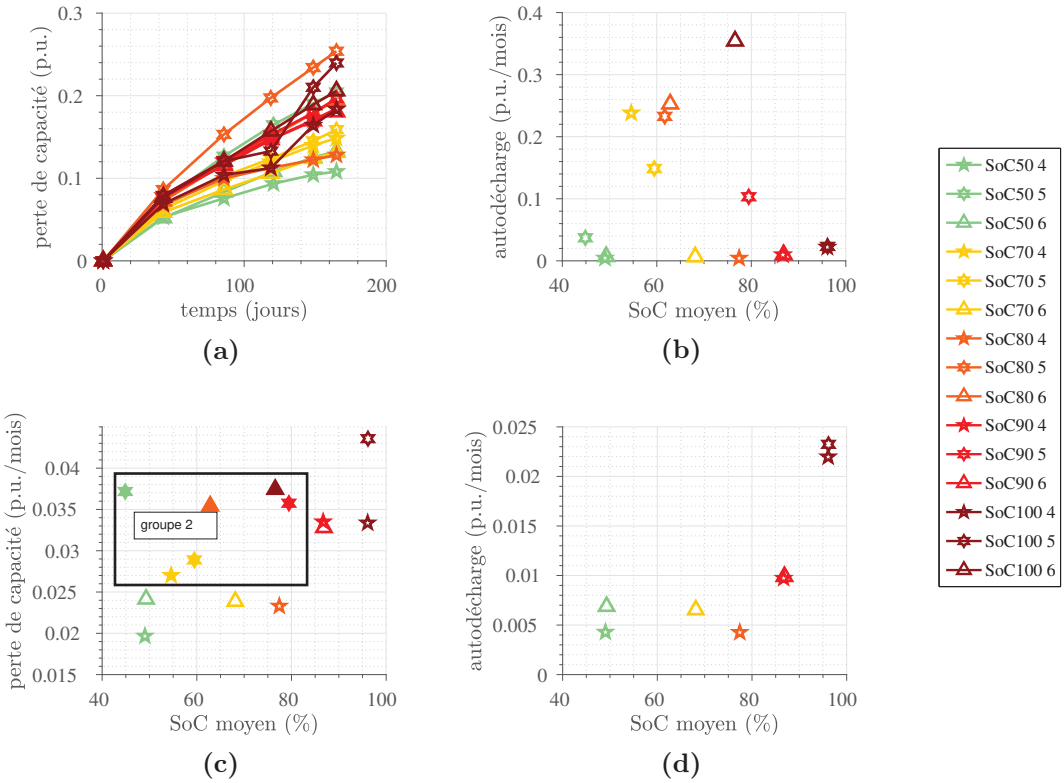


Figure C.1. Résultats des mesures de capacité des cellules LFP (lot 2) en vieillissement calendaire : C.1(a) perte de capacité en fonction du temps, C.1(b) auto-décharge en fonction du SoC moyen, C.1(c)perte de capacité en fonction du SoC moyen (groupe 1 marqueurs vides, groupe 2 marqueurs remplis) et C.1(d)auto-décharge, zoom sur les cellules à faible auto-décharge (groupe 1). Chaque élément est identifié par son état de charge et un numéro du 4 au 6.