

# Table des matières

Remerciements .....	3
Résumé .....	5
Table des matières .....	7
Introduction et Contexte .....	11
I. Besoin de stockage grandissant .....	11
II. Applications automobiles .....	12
III. Stockage des énergies renouvelables .....	14
IV. Evolution du prix des cellules .....	15
V. Ecosystème des batteries en Europe.....	16
VI. Conclusions .....	17
Chapitre 1 : Etat de l'art.....	19
I. Introduction .....	19
II. La technologie lithium-ion .....	19
1 Composition et comportement des cellules .....	19
2 Sécurité des cellules Li-ion .....	23
3 Limites du Li-ion.....	24
III. Modes de dégradation des cellules Li-ion .....	25
1 Formation et évolution de la couche de SEI .....	25
2 Lithium plating .....	30
3 Autres dégradations .....	32
4 Résumé des mécanismes de dégradation.....	34
IV. Essais de vieillissement et modélisation .....	35
1 Essais de vieillissement .....	35
2 Essais de caractérisation .....	36
3 Modélisation du vieillissement.....	39
V. Conclusions .....	42

Chapitre 2 : Plans d'expériences et données utilisées .....	43
I. Introduction .....	43
II. Théorie des plans d'expériences et application .....	44
1 Invention et généralités .....	44
2 Plans optimaux.....	46
3 Plan d'expérience de la campagne MOBICUS.....	46
III. Méthodes d'essais et résultats.....	48
1 Méthodologie des essais .....	48
2 Résultats de vieillissement calendaire et cyclage sur la cellule LG ...	50
3 Essais de validation .....	53
IV. Conclusions .....	58
Chapitre 3 : Modélisation du vieillissement des cellules lithium-ion.....	59
I. Introduction .....	59
II. Approche de modélisation .....	59
1 Hypothèses générales .....	60
2 Réaction d'insertion et potentiel de l'électrode négative.....	60
3 Mécanisme de formation et dissolution de la couche de SEI .....	63
4 Cinétique de réactions à l'équilibre (circuit ouvert) .....	64
5 Cinétique de réaction hors équilibre : surtension et délamination .....	66
6 Dégradation de l'électrode positive.....	69
7 Dégradation de l'électrolyte.....	70
8 Evolution de la résistance.....	70
III. Application à la campagne de MOBICUS.....	71
1 Conditions calendaires .....	71
2 Conditions en cyclage .....	79
3 Essais de validation .....	82
IV. Conclusions .....	87
Chapitre 4 : Modélisation stochastique des incertitudes .....	89
I. Introduction .....	89
II. Sources d'incertitudes.....	89
1 Propres aux essais .....	90
2 Modélisation .....	91
III. Méthode de Monte—Carlo avec échantillonnage préférentiel .....	92
1 Principe.....	92
2 Fonctions de pondération $w_1$ .....	95

3	Fonctions d'évaluation <b><i>h</i></b> .....	95
4	Schéma de fonctionnement .....	96
IV.	Application de la méthode à la base de données LG de MOBICUS .....	97
1	Moyenne et Variance.....	97
2	Remaining Useful Life .....	99
3	Evolution des distributions .....	100
V.	Influence du plan d'expérience .....	101
1	Nombre d'essais diminués.....	101
2	Réduction du temps d'essai .....	107
3	Réduction du nombre d'essais.....	109
VI.	Méthode de recalage.....	110
1	Source du besoin .....	110
2	Principe.....	111
3	Résultats.....	112
VII.	Conclusions .....	115
Chapitre 5 : Algorithme de sélection des essais .....		117
I.	Introduction .....	117
II.	Méthodologie de sélection des conditions d'essai .....	118
1	Algorithme génétique .....	118
2	Choix de la métrique .....	121
III.	Mise en application.....	122
1	Fonction objectif basée sur la somme des erreurs .....	122
2	Fonction objectif basée sur la variance .....	129
IV.	Analyse des conditions d'utilisation.....	131
1	Etat de charge pour une application stationnaire .....	131
2	Application véhicule, cycle WLTP.....	132
3	Prise en compte de la température .....	133
V.	Base de données d'essais de vieillissement existante .....	136
VI.	Conclusions .....	138
Conclusion générale .....		139
Bibliographie.....		143



# Introduction et Contexte

Dans le cadre de la lutte contre le réchauffement climatique (dû aux émissions de gaz à effet de serre d'origine anthropique [1]), il faut modifier la manière dont nous produisons et consommons l'énergie. Les propositions actuelles sont basées sur une électrification massive de nos modes de transports et sur une production dite « renouvelable » d'énergie. Cette transformation crée un besoin grandissant de technologies de stockage, pour lesquelles les batteries sont prépondérantes. La versatilité apportée par les différents matériaux d'électrode permet de les adapter à des applications très différentes.

## I. Besoin de stockage grandissant

Depuis la première commercialisation de batteries Li-ion en 1991 [2], on a pu assister à une augmentation exponentielle de leur production. Elles ont rapidement supplanté les autres technologies de stockage telles que les accumulateurs NiMH ou NiCd. Les batteries au plomb étaient encore la technologie majoritaire grâce aux applications SLI (Starting, Lighting and Ignition, les batteries de démarrages des véhicules). Cette technologie est cependant dépassée en 2022 avec une production de batteries Li-ion de 500 GWh [3].

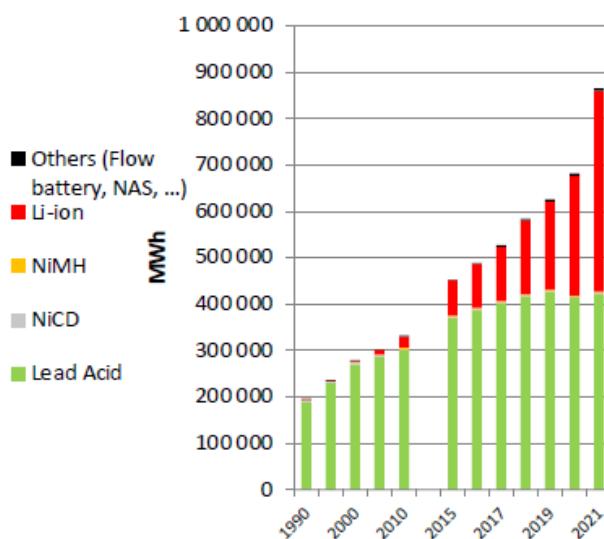


Figure 1 : Evolution de la quantité de production mondiale de stockage électrochimique par année selon les principaux types de technologies [3].

Depuis 2010, la production d'accumulateurs Li-ion a été multipliée par 20 et les prévisions récentes basées sur les annonces de création de dizaines de gigafactories (des usines produisant plus de 1GWh par an) partout dans le monde décrivent une évolution toujours aussi rapide vers une production annuelle de 2400 GWh en 2030 [4]. Cette production est nécessaire pour atteindre les objectifs européens et mondiaux de réduction des émissions de CO<sub>2</sub>. Par exemple, les transports sont responsables de 31 % des émissions de gaz à effet de serre en France en 2022 [5] et leur électrification permettrait de grandement réduire leurs émissions sur le long terme. On peut voir sur le graphe suivant les prédictions réalisées par Avicenne [3] sur la production globale de batteries entre 2020 et 2030 et la croissance écrasante des systèmes basés sur le lithium.

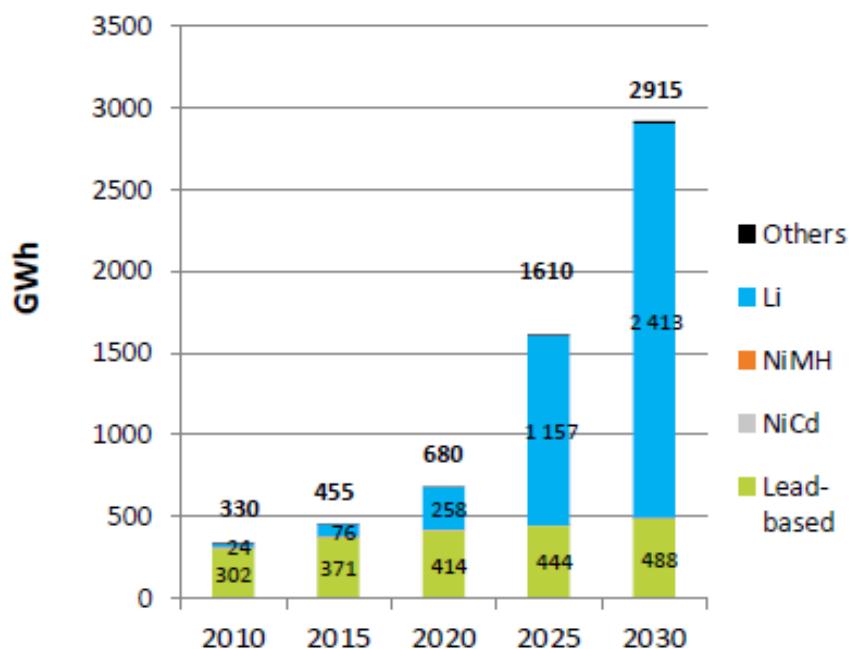


Figure 2 : Estimations et prédiction de l'évolution de la production du stockage électrochimique entre 2010 et 2030 [3].

## **II. Applications automobiles**

Le domaine des transports fait partie des plus gros producteurs de gaz à effet de serre, notamment de CO<sub>2</sub> et la solution de décarbonation actuellement apportée par les constructeurs passe par l'emploi de batteries. On a pu observer dans les dernières années une augmentation très importante du nombre de véhicules électriques produits, notamment en Chine et cette tendance est amenée à se poursuivre dans les années à venir (Figure 3).

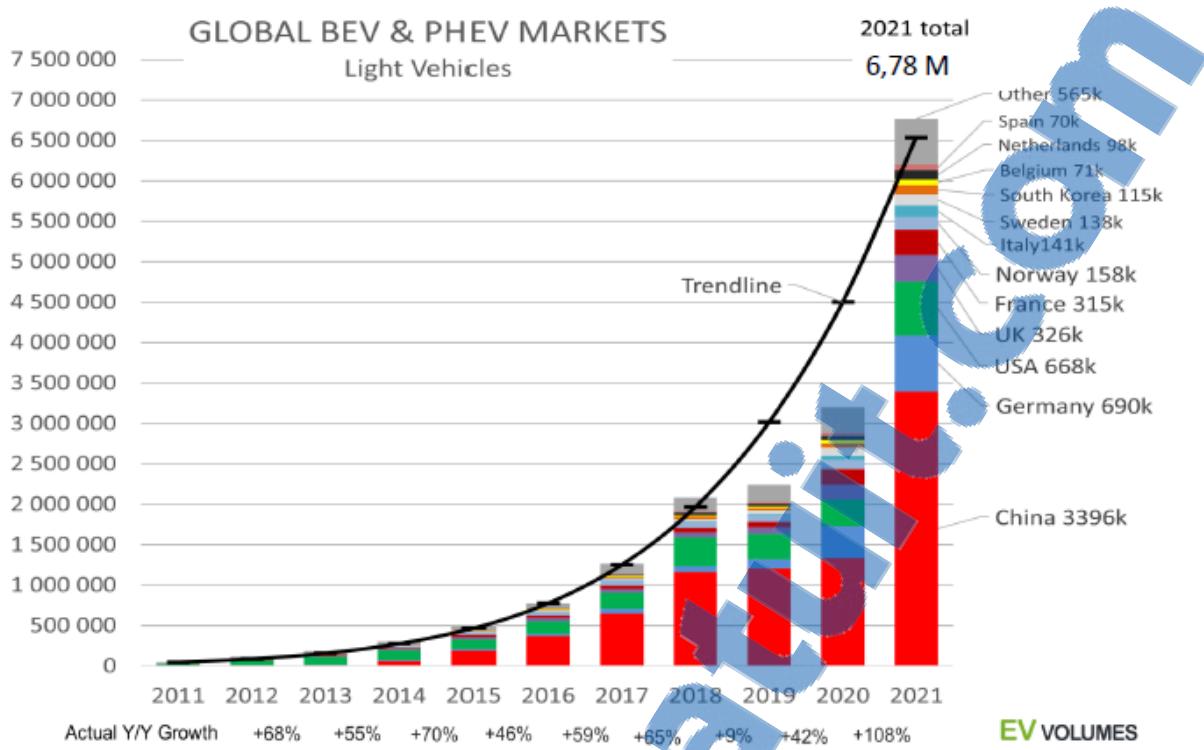


Figure 3 : Evolution temporelle de la production automobile électrique par pays depuis 2011 [6].

On peut voir sur la figure que le nombre de véhicules légers électriques vendus suit lui aussi une augmentation exponentielle. Le marché chinois est très actif et représente la moitié des véhicules légers électrifiés vendus en 2021 (pour 33 % du marché global des véhicules électriques [7]), ils sont aussi les leaders des véhicules de plus grande taille avec une grosse production de bus électriques. Le nombre de modèles de véhicules électriques disponibles à l'achat a lui aussi explosé passant à 90 en 2022 pour les véhicules électriques et 21 pour les hybrides rechargeables [6].

Les achats de véhicules électriques sont en Europe très encouragés par les gouvernements via diverses aides, de plus une législation européenne a interdit cette année l'achat de véhicule thermique après 2035 [8], mettant une limite finie à ces types de véhicule et forçant les constructeurs à diversifier leur offre.

Les véhicules électriques sont de gros consommateurs de batteries, on peut réaliser le calcul simple suivant pour l'expliquer. Si on suppose une consommation finale du véhicule équivalente, on peut revenir à la quantité de batteries nécessaire pour avoir une autonomie équivalente à celle d'un véhicule thermique. On considère un réservoir de 40 kg de carburant ayant une énergie spécifique de 40 MJ/kg dans un véhicule ayant un rendement de 35 % on obtient une quantité d'énergie finale disponible de 560 MJ.

Les moteurs électriques ont un rendement plus important que l'on fixe arbitrairement à 90 % pour le présent calcul d'ordre de grandeur. On a donc besoin d'une batterie de 622 MJ si on ignore les pertes diverses. Dans ces conditions et pour obtenir une autonomie équivalente, il faut une batterie de plus de 170 kWh. La voiture thermique gardant l'avantage d'être « rechargée » en quelques minutes contrairement à la voiture électrique.

Ces batteries pèseraient dans les conditions actuelles autour d'une tonne. La densité de ces systèmes de stockage est un enjeu de leur développement (qu'il soit massique ou volumique) pour des applications comme cette dernière où la batterie est en mouvement.

### **III. Stockage des énergies renouvelables**

Les énergies renouvelables sont une autre des pièces maîtresses de la transition énergétique. Les principaux moyens de productions sont l'hydroélectricité, le solaire et l'éolien. Le stockage de l'énergie hydroélectrique est en général réalisé via des barrages, dont on peut jouer sur les niveaux d'eau. Leur production est aussi régulée de cette manière. Les autres énergies sont par nature intermittentes, c'est-à-dire qu'il est impossible d'obtenir une production continue. Le solaire est par exemple limité à une production diurne, avec des variations dépendant de la situation météorologique et du climat. Or, la consommation ne suit pas le même schéma. L'utilisation de batteries pour réaliser le transfert des moments de productions aux moments de consommation est une des solutions à cette problématique (on parle alors d'Energy Shifting). Les batteries commencent à être utilisées pour ces applications partout dans le monde [9] mais restent encore chères comparativement aux coûts de production. D'autres méthodes, telle que la production d'hydrogène via hydrolyse avec le surplus d'énergie instantanée, sont possibles à condition de résoudre les problèmes de stockage de l'hydrogène produit et de rendement de la chaîne de conversion. Le stockage d'énergie sur les réseaux électriques futurs sera probablement constitué d'une hybridation de ces systèmes. Sur les 2400 GWh de production de batteries mondiales en 2030, environ 7 % à 10 % sont prévus d'être utilisées par les ESS (Energy Storage Systems) [3].

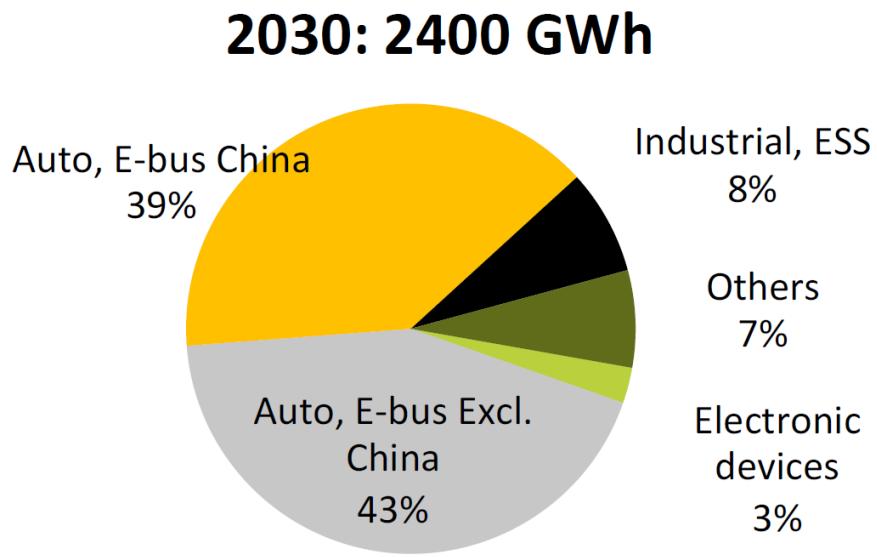


Figure 4 : Prévision de répartitions de l'utilisation des batteries en 2030 [3].

Les appareils électroniques, actuellement le premier marché d'utilisation des cellules Li-ion, ne représenteraient plus que 3 % de leur utilisation dès 2030.

De nombreuses recherches [10] [11] [12] se focalisent aujourd'hui sur les moyens d'utiliser les batteries présentes dans les voitures (qui ne roulent pas 90% du temps) afin de stocker les énergies renouvelables. On appelle ces méthodes "Vehicle to Grid", "Vehicle to Home", "Vehicle to Building" ou encore "Vehicle to Load". Cette mutualisation permettrait de mettre à profit les batteries dormant dans les voitures sur le parking ou dans les garages afin de réduire le besoin d'installations spécifiques pour le stockage des énergies renouvelables et ainsi limiter la production nécessaire de batteries et le minage de matières premières.

#### **IV. Evolution du prix des cellules**

Depuis leur invention et surtout l'industrialisation de masse des batteries, leur prix a chuté rapidement. On trouve aujourd'hui des batteries autour de 100 \$/kWh. Les usines de cellules sont hautement automatisées et la qualité de production a grandement augmenté permettant de réduire les coûts de production drastiquement et d'optimiser les processus de fabrication. Cependant, comme on peut le voir sur la figure 5 [13], le prix des batteries qui baissait continuellement d'année en année est pour la première fois en hausse en 2022. En effet, la production de masse a entraîné une augmentation du prix des matières premières. De plus, le contexte actuel de hausse globale des prix de l'énergie a contribué à cette remontée, la production de batteries étant fortement énergivore.

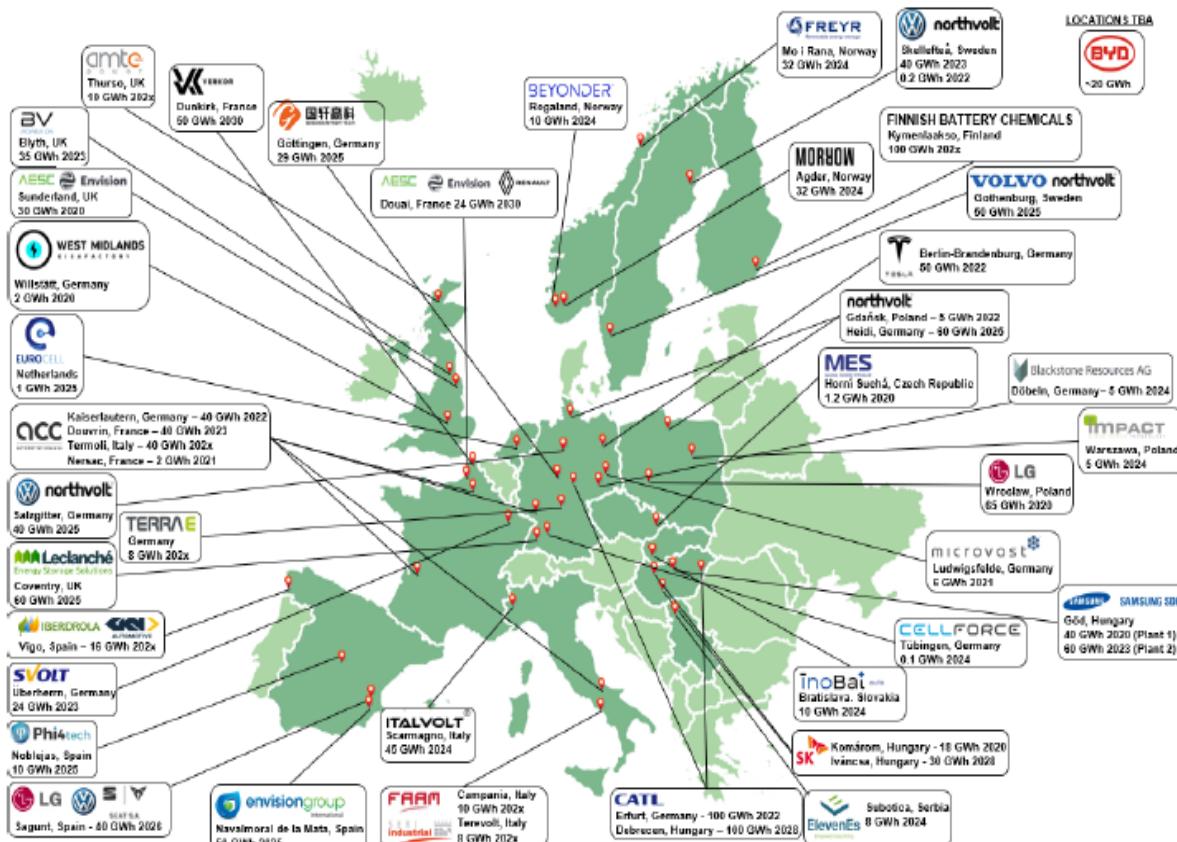


Figure 5 : Evolution du prix moyen mondial des batteries Li-ion [13].

Le prix des voitures électriques étant déjà pour plusieurs un frein à leur adoption, la tendance d'évolution du prix des batteries (elle représente une grande partie du prix du véhicule) ne va pas aider leur prolifération, sur laquelle se base l'atteinte des objectifs gouvernementaux.

## **V. Ecosystème des batteries en Europe**

Les batteries Li-ion sont en plein essor et leur production va augmenter grandement dans les prochaines années. En Europe, de nombreux acteurs du marché s'organisent pour implanter des gigafactories. La figure suivante résume les différents projets de production.



Source : Avicenne Energy 2022

*Figure 6 : Ecosystème européen des acteurs majeurs de la production de batteries en 2022 [3]*

La création d'une usine de ce type nécessite des investissements qui se chiffrent en centaines de millions d'euros et plus d'une dizaine de projets sont aujourd'hui annoncés, avec des usines ayant pour objectif une production moyenne de 40 GWh/an d'ici 2030 pour un total d'environ 600 GWh sur le sol européen.

## **VI. Conclusions**

Dans cette partie, un besoin grandissant de technologie de stockage dense est démontré pour répondre aux enjeux de la transition énergétique. Les applications les plus nombreuses seront la mobilité électrique ainsi que le stockage d'énergies renouvelables. Un tour d'horizon du marché montre que la technologie lithium ion est mature pour ces applications et que la production va exploser dans les années à venir malgré un coût des matières premières en forte hausse.

Cette thèse s'intéresse au vieillissement des cellules lithium-ion ainsi qu'à la manière dont les campagnes d'essais permettent de l'identifier et de le prédire. Le chapitre suivant présente l'état de l'art de la recherche sur ces sujets ainsi que les enjeux de la thèse.



# Chapitre 1 : Etat de l'art

## I. Introduction

La transition énergétique est un enjeu majeur de la recherche technologique actuelle. Elle s'appuie sur l'électrification de nombreuses applications, principalement les véhicules électriques, et sur la mise en place de solutions de production d'énergie bas carbone ainsi que de leur intégration au réseau. Leur développement passe par la maîtrise de technologies de stockage de l'électricité, dont les batteries Li-ion.

La plupart des dispositifs commercialisés ou envisagés pour le moment utilisent des batteries lithium-ion (Li-ion). Ces systèmes, inventés dans la deuxième moitié du XX<sup>e</sup> siècle, sont le sujet de nombreuses recherches bien que matures industriellement. On s'intéresse aujourd'hui aussi bien à l'optimisation de leur fabrication qu'à la maîtrise de leur vieillissement. Mon travail de thèse s'intéresse à la manière dont le vieillissement est prédict, et aux types d'essais de vieillissement nécessaires à des prédictions fiables.

Ce chapitre présente tout d'abord le fonctionnement et les différentes caractéristiques des accumulateurs Lithium-ion. Les différents modes de dégradations et leur dépendance aux conditions d'utilisations sont un sujet phare permettant l'utilisation des batteries et sont détaillés dans la suite du chapitre. Enfin, les différentes manières de modéliser ce vieillissement ainsi que de réaliser des essais de caractérisation ou de vieillissement sont présentées.

## II. La technologie lithium-ion

Le stockage électrochimique est en voie de devenir le pilier de nombreuses applications clefs pour la transition énergétique. Dans cette partie, on s'intéresse particulièrement au fonctionnement des batteries Li-ion, à ce qui leur a permis de s'imposer par rapport aux autres technologies ainsi qu'aux enjeux actuels de production et de sécurité qui les entourent. Quelques éléments seront apportés aussi sur les alternatives au Li-ion, présentes ou futures.

### 1      Composition et comportement des cellules

Le lithium, découvert en 1817 en Suède par Arfwedson [14], est l'élément le plus adapté au stockage électrochimique de par ses propriétés physiques [15]. Il a un potentiel électrochimique de -3,04 V vs SHE (Standard Hydrogen Electrode), le plus bas existant, mais c'est aussi un des éléments les plus légers avec une masse volumique de 534 kg/m<sup>3</sup> ce qui lui donne une capacité spécifique de 3,86 Ah/g. Ses propriétés exceptionnelles en font un excellent matériau d'électrode négative pour des stockages denses. Même si des piles lithium sont commercialisées dès les années 1960 [16], les

mécanismes de dissolution et de croissances de dendrites rendent la recharge difficile et il a fallu attendre les années 1970 pour que la recherche sur les matériaux d'insertion permette le développement des cellules rechargeables que l'on connaît aujourd'hui.

### a Les matériaux d'insertion

Les batteries Li-ion actuelles utilisent des matériaux d'insertion à chacune des électrodes. Ce sont des cristaux qui présentent des lacunes à l'intérieur desquelles les ions lithium peuvent s'insérer pour former une solution solide et fixer les électrons. Les matériaux d'électrode positive ont été les premiers à être développés, mais les problèmes de dendrites et de courts-circuits étaient encore présents. Rapidement, des matériaux d'électrode ont aussi été utilisés à l'électrode négative donnant le fonctionnement de « rocking-chair » que l'on utilise aujourd'hui : les ions lithium sont dé-insérés d'une électrode pour être insérés dans l'autre, permettant le déplacement des électrons dans le circuit électrique.

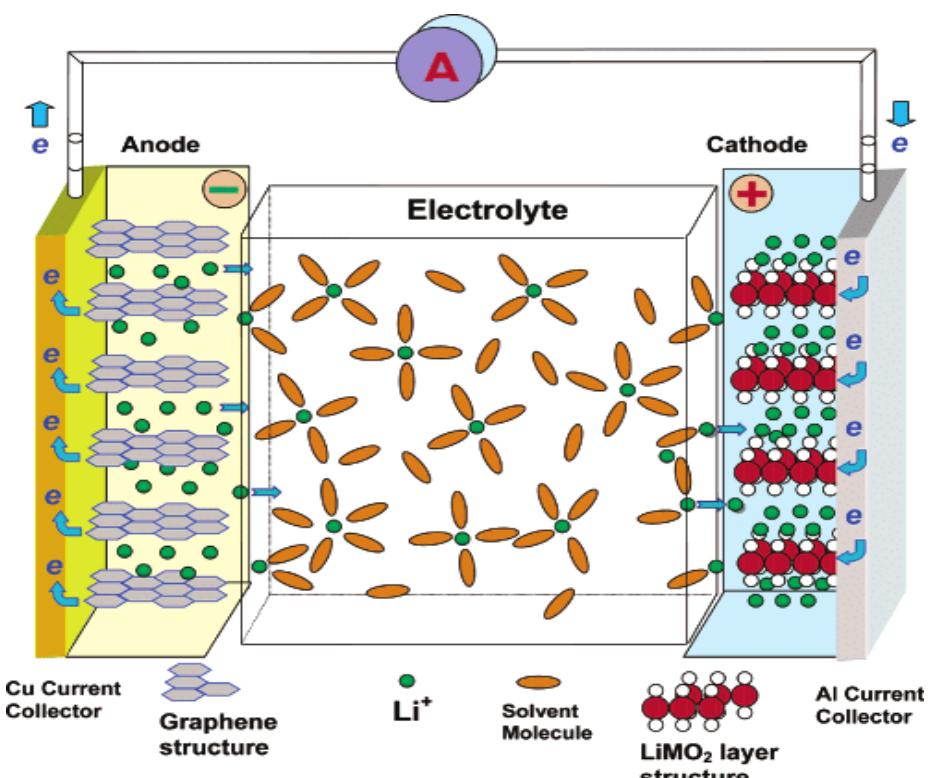


Figure 7 : Illustration du fonctionnement "rocking-chair" rendu possible grâce aux matériaux d'insertions [17]. Les ions lithium (cercles verts) sont transportés par l'électrolyte et s'insèrent dans les lacunes des électrodes pour fixer les électrons issus du circuit électrique.

#### i Les matériaux d'électrode négative

Depuis l'année 1955 et les travaux de Guérard et Hérold [18], la solution solide  $\text{LiC}_6$  était connue, bien qu'obtenue par un processus qui n'était pas électrochimique. Ce sont Besenhard et Eichinger [19] qui en 1976 réussissent à insérer électrochimiquement des ions lithium dans le graphite et à l'utiliser en tant que matériau d'intercalation. Entre 1981 et 1983, Basu [20] et Yazami et Touzain [21] démontrent une insertion réversible du lithium dans le carbone. Ils rencontrent alors un problème : les électrolytes courants ont tendance à s'intercaler eux aussi dans le graphite, rendant son utilisation impossible.

C'est Armand [22] en 1978 qui propose l'utilisation de polymères solides. Les électrolytes organiques sont réduits par l'électrode en Li-métal ou par l'électrode en graphite formant une couche de passivation appelée SEI (Solid Electrolyte Interphase), que les groupes de recherches s'efforçaient d'éliminer pour ne pas empêcher l'insertion des ions lithium dans l'électrode. En 1979, Peled [23] montre que sa présence permet le transfert des électrons et n'empêche pas le fonctionnement de la cellule tout en prévenant de futures réductions de l'électrolyte.

Grâce aux développements des électrodes positives en parallèle, Lazzari et Scrosati [24] créent en 1980 la première cellule utilisant le principe de « rocking-chair », principe toujours utilisé aujourd'hui. Finalement, c'est Yoshino [25] qui assemble pour la première fois tous les composants d'une cellule LCO/graphite et la brevette pour Asahi Kasei Corp.

Du côté de l'électrode négative, le graphite a pour inconvénient de se déformer beaucoup (autour de 10 % en volume) lors du cyclage, se dégradant au fil de l'utilisation. En 1995, un spinelle à base de titane  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  est proposé par Ohzuku [26], il ne se déforme pas du tout et permet donc des cyclages intenses avec très peu de dégradations. Sa densité d'énergie limitée (155 mAh/g), le rend surtout intéressant dans des applications où la puissance est clef.

Depuis plusieurs années, les groupes de recherches essaient de s'affranchir de l'électrode de graphite pour produire des cellules plus denses en énergie. Le silicium [27] présente des propriétés intéressantes via la formation d'une solution solide avec le lithium dont une densité d'énergie théorique bien supérieure à celle du graphite (4200 mAh/g contre 372 mAh/g pour le graphite [28]). Ces électrodes présentent pour le moment des gros problèmes de cyclabilité à cause des variations volumiques très importantes des particules de silicium lors de l'insertion du lithium [29], [30]. La prochaine étape actuellement envisagée serait de revenir à des électrodes négatives en lithium métallique dans des batteries tout solide.

## *ii      Les matériaux d'électrode positive*

En parallèle des travaux sur les électrodes négatives, la recherche sur les matériaux permettant l'insertion du lithium a été très active dans les années 70. En 1972, Armand et son groupe [31] montrent que les matériaux de type bleu de Prusse comme les alliages à base de cyanure de Fer  $\text{M}_{0.5}\text{Fe}(\text{CN})_3$  (avec M=Na,Li,...) forment de très bons matériaux d'intercalations. Cette même année, une conférence des Nations Unies a pour sujet le stockage de l'énergie et Steele [32] y présente les disulfures de métaux de transition comme matériaux d'électrodes positives. Inspirés de ses travaux, Gamble [33] et Dines [34] proposent des chalcogénures de la forme  $\text{MS}_2$  (avec M=Ta, Nb, Ti). De son côté, Whittingham [35], brevette une cellule basée sur le couple  $\text{Li}/\text{TS}_2$  en 1974 qui sera commercialisée dans les années 80.

En 1979, l'équipe de Goodenough [36] brevette la technologie  $\text{LiCoO}_2$  encore utilisée aujourd'hui. Au même moment, les travaux parallèles sur le graphite permettent l'industrialisation des cellules  $\text{G}/\text{LiCoO}_2$  qui seront commercialisées en 1991 par Sony. Le cobalt coutant cher, Thackeray [37, p. 4] propose en 1984 une alternative à base de manganèse  $\text{LiMnO}_2$ . Cependant, ces électrodes ont tendance à se dissoudre lorsqu'elles sont trop lithiées. En 1992, Delmas [38] démontre qu'une

solution solide de type  $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$  appelée NMC peut être optimisée (sur les x,y et z) pour différentes applications. C'est la technologie la plus utilisée aujourd'hui, avec plusieurs formes comme  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  (NMC333),  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$  (NMC532),  $\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$  (NMC622) et  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$  (NMC811).

Finalement, en 1997, une dernière avancée est réalisée par Goodenough [39] et son équipe : ils proposent un cristal d'olivine de formule  $\text{LiFePO}_4$  qui présente d'excellentes propriétés de stabilité thermique, en contrepartie d'un potentiel redox un peu plus faible (3,5 V vs Li/Li<sup>+</sup> contre 3,9 V pour les autres).

### *iii Autres composants de la cellule*

Comme il a été cité précédemment, le travail sur les électrodes a été accompagné de nombreuses innovations sur les solvants et électrolytes utilisés. Les premières batteries avec une électrode en lithium métal utilisaient des électrolytes polymères [22] qui avaient une faible conductivité ionique. Les batteries basées sur le principe du « rocking-chair » avec deux électrodes d'insertion fonctionnent, elles, avec un solvant liquide organique, permettant des courants plus importants grâce à une meilleure conductivité ionique. En 1991, les premières cellules commercialisées utilisent le  $\text{LiPF}_6$  dissous dans un solvant de type carbonate organique [20], combinaison encore présente de nos jours.

De nombreuses innovations au niveau des séparateurs ont aussi eu lieu dans les années 70, commençant par SAFT [40] dans leur cellule Li//CuS avec un séparateur en polypropylène dont des variations sont encore utilisées aujourd'hui.

### **b Comportement électrique**

L'utilisation de matériaux d'insertion donne un comportement particulier aux batteries Li-ion : le potentiel électrique des électrodes varie avec leur taux d'insertion. Ainsi, la tension de la batterie (la différence de potentiel entre les deux électrodes) varie avec la capacité déchargée, comme illustré ci-dessous (Figure 8).

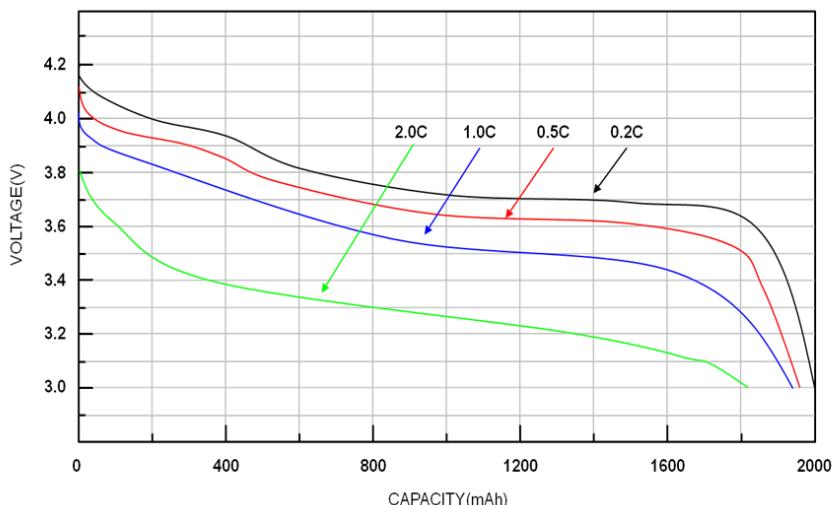


Figure 8 : Evolution de la tension d'une cellule Li-ion avec l'état de charge à différents régimes de décharge.

Ce phénomène est visible quelle que soit la technologie utilisée et complexifie l'utilisation de batteries : à puissance constante, le courant tiré sera plus élevé à un état de charge faible.

## 2 Sécurité des cellules Li-ion

La sécurité est un enjeu important de ce type d'accumulateurs électrochimiques [41]. Outre le problème des dendrites, causant des courts-circuits internes mais qui a été limité par l'utilisation de matériaux d'insertion, les batteries sont sujettes à des phénomènes d'emballage thermique dus à des réactions exothermiques lorsqu'un seuil de température est dépassé.

### a Emballage thermique

Les phénomènes d'emballage thermique sont provoqués par la montée en température d'une cellule, par exemple à cause d'un court-circuit interne ou par une agression extérieure perturbant le système. Ils peuvent avoir des conséquences catastrophiques s'ils ne sont pas maîtrisés : une cellule peut produire suffisamment de chaleur pour déclencher un emballage de ses voisines dans le pack et créer un incendie qu'il est très difficile d'éteindre. La figure suivante montre l'évolution de la température d'une cellule lorsqu'elle est soumise à une température extérieure qui augmente dans un test ARC (Accelerated Rate Calorimetry) [42].

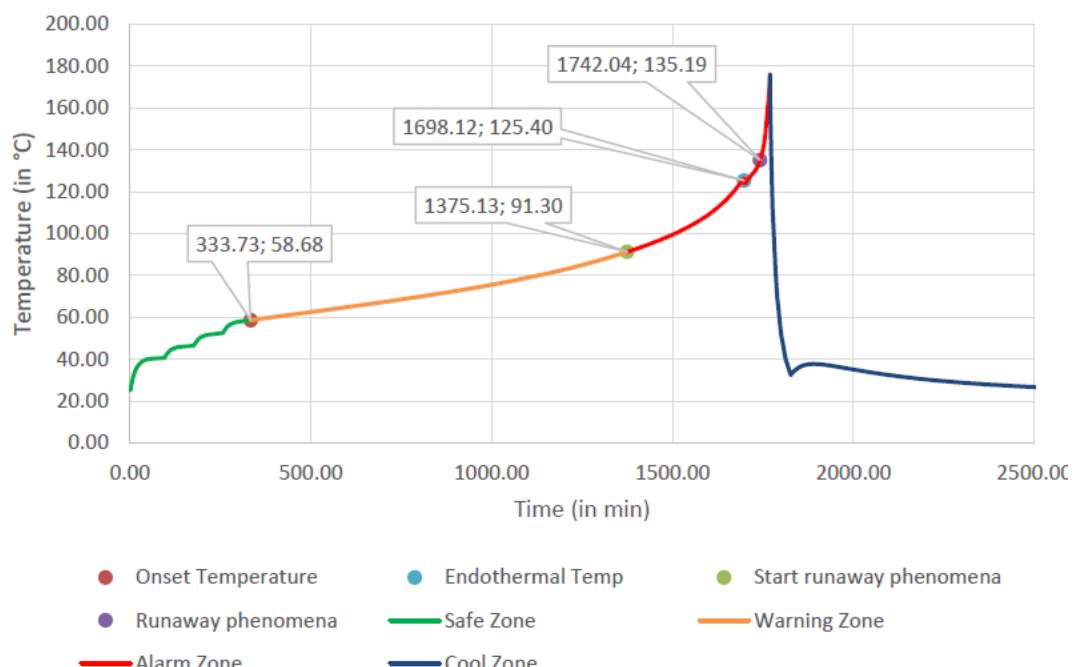


Figure 9 : Evolution de la température lors d'un test ARC : après début de l'emballage (partie orange), la température de la cellule augmente progressivement jusqu'à un emballage très rapide (en rouge). Cellule LFP/Gr 18650.

Dans la première partie de l'essai (en vert), plusieurs échelons de température sont appliqués progressivement, jusqu'à ce que la cellule atteigne son point d'emballage. Une fois que les réactions exothermiques ont lieu (phase orange), la température de l'enceinte est pilotée pour suivre la température de surface de la cellule et éviter les échanges avec l'extérieur. On peut voir que la phase d'emballage commence à une température assez faible de 60°C et continue jusqu'à arriver à des

températures très hautes de 180°C (pour cet échantillon), pouvant largement provoquer l'emballage de cellules proches. On constate sur la Figure 9 une légère baisse à 1700 minutes : à ce moment l'évent de sécurité s'ouvre et libère les gaz qui se forment à l'intérieur de la cellule provoquant un léger refroidissement par expansion des gaz.

### b Mesures de sécurité

Différentes mesures de sécurité à l'échelle de la cellule, comme à l'échelle du pack sont mises en place pour contrer ces dangers. Au niveau de la cellule, un événement permet de libérer les gaz se formant lors de la réaction d'emballage et évite ainsi l'explosion de la cellule. Aussi, un dispositif appelé CID (Current Interrupt Device) permet de bypasser la cellule du circuit électrique lorsque la pression dépasse un seuil. On peut voir ces deux dispositifs sur les figures suivantes :

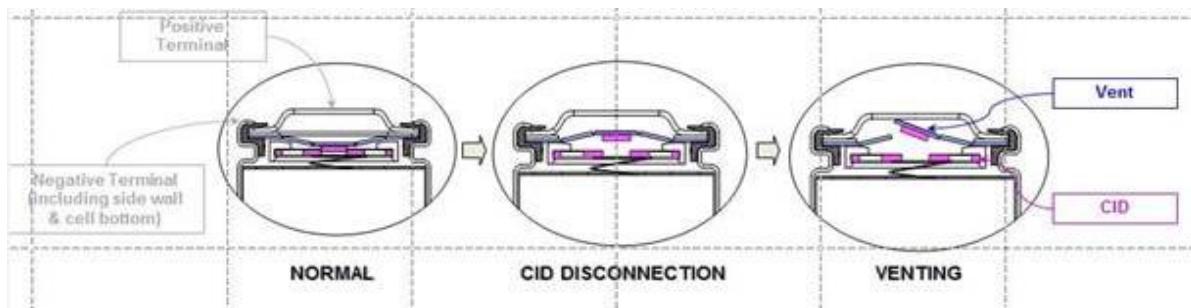


Figure 10 : Schéma de fonctionnement de l'évent (bleu) et du CID (rose). La pression interne déplace la plaque sur laquelle est attachée le CID et coupe la liaison électrique. Si elle augmente plus elle rompt l'évent.

Il existe aussi des dispositifs au niveau du pack, notamment des fusibles ainsi que des protections électroniques au niveau du BMS (Battery Management System). De nombreux groupes de recherches s'intéressent à la détection préventive de ces risques, que ce soit via des tests électriques [43], [44] ou encore acoustiques [45].

## 3 Limites du Li-ion

### a Limites physiques

En plus des risques de sécurité associés au Li-ion, il faut leur reconnaître certaines limites. Premièrement, leur densité d'énergie reste assez faible si l'on souhaite s'en servir comme remplacement exact de combustibles fossiles pour la mobilité. La popularisation des véhicules électriques passe par un changement des habitudes de consommation ou par une augmentation drastique de leur densité. Or, les densités théoriques maximales sont presque atteintes pour cette technologie et les normes se font de plus en plus dures sur la sécurité, limitant les possibilités de gain restant. Une recherche importante est effectuée sur des technologies nouvelles venant tenter de résoudre ces problèmes, comme les batteries LiS [46]–[49] ou les batteries tout solide [45], [46]. Avec des meilleures densités et des matériaux moins coûteux elles permettraient de dépasser les limites de la technologie Li-ion. Il reste cependant de nombreux problèmes à résoudre avant une commercialisation massive, notamment au niveau de la cyclabilité [52], [53], de la conductivité des électrolytes solides [50], [54] ainsi que de l'utilisation à température ambiante [55] et sans système de pression [56], [57] des cellules tout solide.

Des innovations sur ces nouvelles technologies sont attendues pour un avenir proche, dès 2030 selon le Fraunhofer [58]. De plus, le travail est réalisé afin de pouvoir réutiliser les lignes d'usines produisant aujourd'hui des cellules Li-ion.

### b Limites de durée de vie

Les cellules Li-ion se dégradent avec leur utilisation (appelé vieillissement en cyclage) mais aussi lors de périodes de stockages où elles ne sont pas utilisées (vieillissement calendaire). Les dégradations entraînent une perte de capacité (donc de quantité d'énergie stockée) mais aussi une augmentation de leur résistance électrique, ce qui limite la puissance qu'elles peuvent délivrer. Finalement, cette usure diminue les seuils d'emballement thermique et, avec la probabilité accrue de courts-circuits internes et d'échauffements dûe à l'augmentation de la résistance, augmente les risques.

Ces enjeux ont enclenché un grand nombre d'études sur les mécanismes de dégradation [59], ainsi que sur les prédictions de l'évolution de ce que l'on appelle l'état de santé de la batterie (SOH, State Of Health) ainsi que de l'état de sécurité (SOS, State Of Safety) [44].

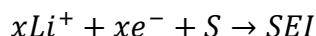
Il est nécessaire pour des problématiques de dimensionnement d'être capable de prédire comment les performances de la batterie utilisée vont diminuer au fil de sa vie, afin d'assurer une continuité de service même après plusieurs années. De nombreux indicateurs de sécurité sont aussi extrêmement importants à calculer, pour permettre une maintenance préventive des installations et une sécurité d'opération.

## **III. Modes de dégradation des cellules Li-ion**

Les performances des cellules Li-ion se dégradent au cours de leur vie, le lithium cyclable est consommé dans diverses réactions parasites diminuant leur capacité et augmentant leur résistance [60]–[65]. Cette section s'intéresse aux principaux mécanismes de dégradation, en commençant par ces réactions consommant du lithium puis en décrivant les autres mécanismes touchant les organes de la cellule tels que les électrodes.

### **1 Formation et évolution de la couche de SEI**

La SEI est une couche de passivation qui se forme sur les électrodes négatives, autour des particules de graphite. Elle est le produit de la réduction des solvants organiques par le lithium suivant l'équation :



1

Comme Peled [17], l'a théorisé, c'est elle qui a permis aux matériaux d'insertions tels que le graphite de fonctionner en tant qu'électrode négative : la passivation limite la formation future de SEI tout en permettant la traversée des ions lithium. Elle est nécessaire à la stabilité du système [66] mais doit être formée initialement de manière contrôlée afin de ne pas croître de manière démesurée, en consommant tous les ions lithium.

### a Formation de la couche

La formation de la couche de SEI est une étape cruciale du processus industriel de fabrication des cellules Li-ion. Après que la cellule ait été scellée, une charge est opérée à un courant très faible [23] pour contrôler sa croissance. La maîtrise du processus de fabrication entier est nécessaire à la formation d'une couche de SEI de bonne qualité, en effet, la contamination interne par l'humidité de l'air peut affecter grandement la première couche et par la même occasion sa stabilité et la consommation de lithium au cours de la vie de la cellule [67].

La stabilisation de la couche de SEI a été un axe de recherche majeur depuis sa découverte et de nombreux additifs ont été développés afin d'assurer la maîtrise de sa formation. En 2011, An et al. [68] proposaient par exemple un ajout de LiBOB (Lithium bis oxalato borate) pour la stabiliser. D'autres produits à base de fluor ont aussi été envisagées par Krämer [69] avec le 1-fluoropropane-2-one (ou fluoroacétone) ou encore plus récemment par Hamidah [70] avec le fluoro-o-phenylene-dimaleimide.

Finalement, la formation de la SEI est fortement dépendante de l'état de surface de l'électrode sur laquelle elle est réalisée. Des éléments comme l'impact du liant qui permet de coller les particules de graphite entre elles sont étudiés [71]. Mais des traitements de surfaces peuvent être réalisés comme le montre Li [72], avec l'utilisation d'une pré-SEI artificielle créée à partir de polymères de polyéthylène-glycol ou encore l'utilisation de fluorure de lithium pour le revêtement d'électrode de nouvelles générations en silicium [27].

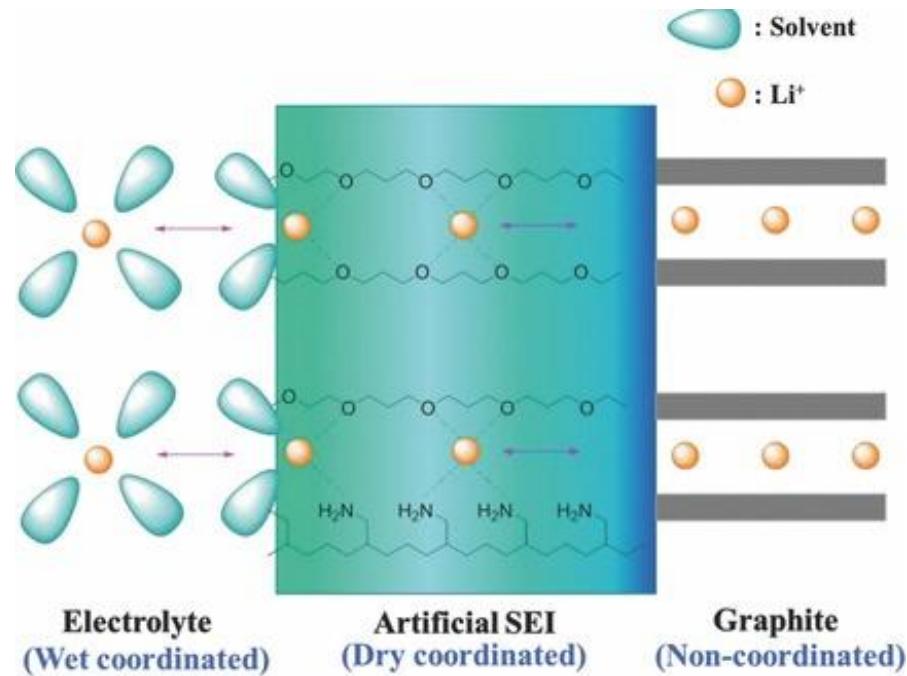


Figure 11 : Pré-SEI polymère (artificial SEI) permettant la diffusion des ions lithium proposée par Li servant à faciliter la formation d'une SEI plus stable sur l'électrode en graphite [72].

En ajustant l'électrode positive, il est facile pour les fabricants de cellules d'incorporer les ions lithium en excès pour obtenir une capacité maximale tout en prenant en compte la perte occasionnée par la formation initiale de la SEI.

b      Evolution de la couche de SEI lors de l'utilisation de la batterie

Après sa formation, la couche de SEI évolue pendant toute la vie de la batterie, c'est le mécanisme principal de perte de capacité d'une cellule via la consommation d'ions lithium lors de sa formation. La réaction parasite est fortement impactée par la température [73] mais aussi par l'état de charge de la batterie, les courants utilisés et la profondeur de décharge définie telle que suit :

$$DOD = \frac{C_i - C}{C_{nom}} \quad 2$$

Avec  $DOD$  la profondeur de décharge (Depth Of Discharge),  $C_i$  la capacité initiale avant le début de la charge ou de la décharge,  $C$  la capacité actuelle et  $C_{nom}$  la capacité nominale. La capacité nominale est définie par l'utilisateur en fonction des bornes de tensions qu'il choisit : c'est la capacité qu'il peut extraire entre ces des bornes arbitraires.

La composition de la SEI a longtemps été étudiée et a été montrée être très dépendante des différentes espèces présentes à l'intérieur de la cellule [74]. En 1995, Aurbach [75] a montré que la SEI évoluait au cours du vieillissement de la cellule mais avait déjà identifié que des espèces telles que  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ou encore  $\text{LiF}$  en faisait partie. De nombreuses méthodes ont été employées pour déterminer ses composants, l'équipe de Verma [73] a montré grâce à des techniques de FTIR (Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier) et XPS (Spectroscopie à Photoélectron X) la présence de nombreuses espèces provenant de la contamination de la cellule par l'air et l'humidité, formant des radicaux tels que  $\text{ROCO}_2\text{Li}$  ou encore  $\text{RCOOLi}$ ,  $\text{LiOH}$ , etc... Takahara [76] ou encore Waldman [77] ont développé des techniques de spectroscopie à décharge luminescente pour étudier son évolution et sa répartition.

Zhou et al. [78] montraient l'existence d'une double couche de SEI, inorganique au plus proche de la particule de graphite et organique à l'extérieur. Des approches de modélisation ont aussi été employées afin d'expliquer la formation de chacune des espèces comme celles de Guan [59] basée sur des modèles de champs de phase expliquant les interactions à la surface des électrodes. Finalement la Figure 12 de Heiskanen et al. [74] permet de visualiser l'évolution des différentes espèces pendant le vieillissement d'une cellule commerciale :

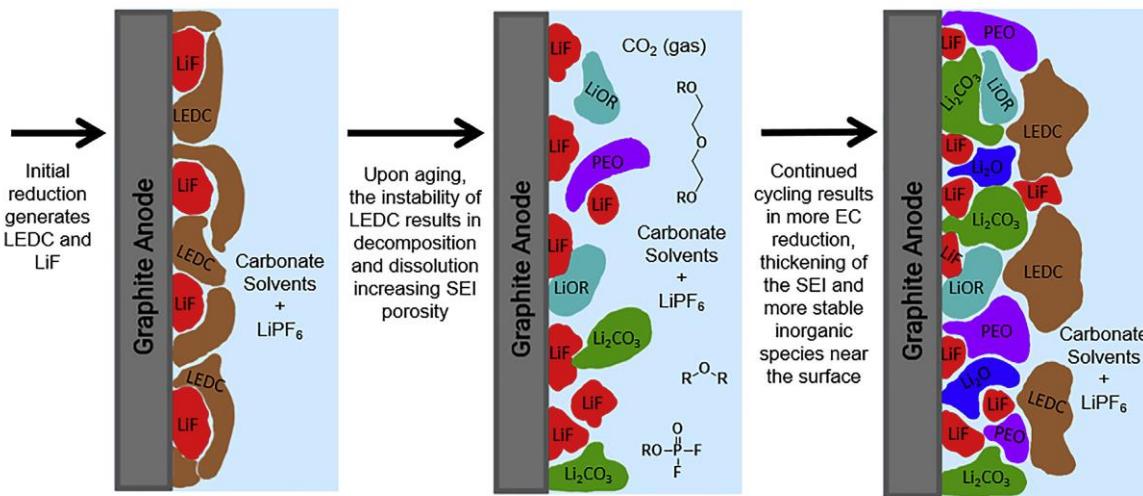


Figure 12 : Formation et évolution de la couche de SEI au cours du temps : la nature des espèces la composant se transforme au fur et à mesure du vieillissement [74].

### c Délamination

Les particules de graphites se déforment fortement durant leur lithiation [79] (jusqu'à 10 % à 15 % de déformation en volume entre SOC 0 % et SOC 100 %). La couche de SEI est collée à la surface des particules et subit donc ces déformations importantes, c'est pourquoi Heiskanen [74] recommande une bonne élasticité de la couche de SEI pour la rendre plus durable. Shin et al. [80] ont étudié les propriétés mécaniques des principaux composants de la SEI pour permettre d'analyser son comportement face aux déformations subies.

Plusieurs analyses mécaniques de la SEI montrent que les déformations subies mais aussi la croissance de dendrite sont un problème pour sa stabilité et engendrent des pertes supplémentaires de lithium, comme l'étude réalisée par Lee [81]. Ce mécanisme de dégradation est par exemple pris en compte dans le modèle de Pinson et Bazant [82] pour expliquer l'accélération de la perte de capacité de la cellule lors du cyclage.

Ces études mécaniques sont de plus en plus importantes parce que les cellules nouvelles générations sont fabriquées avec des particules de silicium, en plus du graphite à l'électrode négative. Le silicium se déforme encore plus que le carbone lors de l'insertion du graphite et rend la SEI d'autant plus instable. Les cellules comportant des électrodes entièrement en silicium présentent d'ailleurs de fortes difficultés de cyclabilité, en partie à cause de l'impact de ces déformations sur la SEI.

### d Respiration

La couche de SEI a tendance à croître au cours du vieillissement de la cellule mais son évolution n'est pas forcément toujours croissante. Plusieurs études montrent en effet un phénomène oscillatoire en fonction des conditions d'utilisation. Bryngelsson et al. [83] montrent en 2007 via une étude XPS que la composition de la SEI évolue au cours d'un cycle et que certaines espèces sont plus présentes quand l'électrode est délithiée ou lithiée. En 2018, Zhuo et al [84] démontrent aussi un

comportement de « respiration » à partir d'une étude réalisée de spectroscopie d'absorption de rayon X. Les espèces ici aussi apparaissent et disparaissent en fonction de l'état de lithiation de l'électrode comme on peut le voir sur la Figure 13:

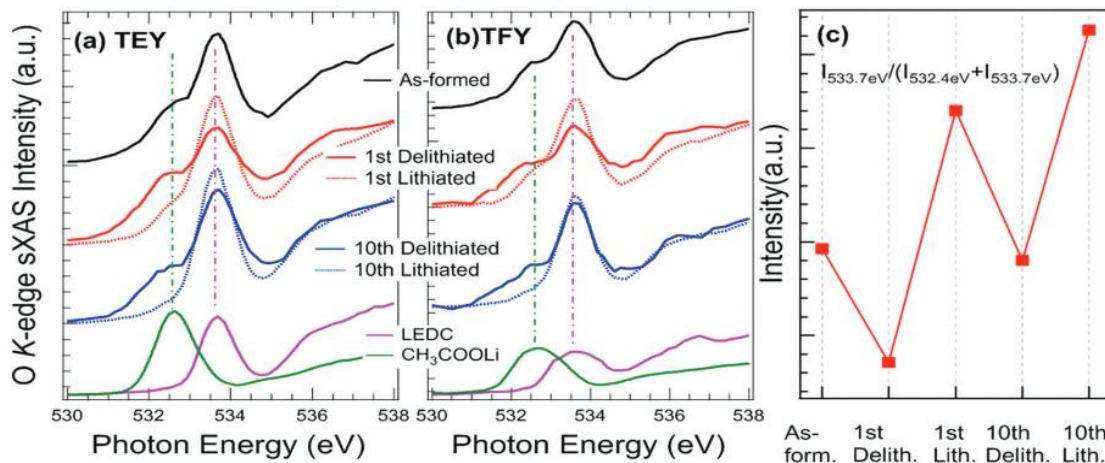


Figure 13 : Résultats d'étude réalisée par synchrotron de spectroscopie d'absorption de rayons X [84]. Les deux premières courbes montrent à quelle énergie (en abscisse) est associée chaque espèce, et leur évolution au cours des cycles. La figure c) montre l'évolution de la présence d'ion carbonate au cours des cycles, révélées par l'état d'énergie 533,7 eV.

La courbe de l'encart (c) montre par exemple que l'espèce révélée par l'état d'énergie 533,7 eV, attribuée à la transition  $O_{1s} \rightarrow \pi^*$  correspondant à la présence de carbonate  $CO_3^{2-}$  résidu de l'espèce identifiée comme partie de la SEI  $Li_2CO_3$  change en fonction de l'état de lithiation de la batterie au cours même d'un cycle. Cela prouve que la SEI évolue pendant le cyclage des cellules.

#### e      Impact sur la durée de vie

Bien que nécessaire au fonctionnement des cellules Li-ion, la couche de SEI consomme des ions lithium et réduit donc au fur et à mesure de sa croissance la capacité disponible de la cellule [23], [82]. De plus, comme Coldclasure [85] et Guan [59] le prennent en compte, l'épaisseur de la couche de SEI est un frein au transport des ions lithium pour deux raisons :

- Elle réduit la porosité de l'électrode et, en bouchant certains pores, limite le transport des ions lithium à travers l'électrode, rendant leur insertion plus difficile.
- Elle crée une barrière entre l'électrolyte et le graphite, augmentant la résistance à l'insertion des particules de graphite.

De plus, la couche de SEI est une des raisons pour laquelle la résistance de la cellule augmente, diminuant la puissance disponible. Ce n'est cependant pas un mécanisme qui précipite une décroissance exponentielle de la capacité comme peut l'être le lithium plating qui est le sujet de la partie suivante.

## 2      Lithium plating

On appelle lithium plating le dépôt de lithium métallique à la surface de l'électrode, pouvant prendre la forme d'une couche ou de dendrite. Les dendrites sont un problème de sécurité, pouvant provoquer des courts circuits internes et doivent être évitées mais même un dépôt réparti également sur la surface entraîne une fin de vie prématuée.

Le plating apparaît lorsque le lithium ne parvient pas à s'insérer dans le graphite, que ce soit lorsqu'un courant trop important est imposé ou si la résistance d'insertion est trop grande (à cause d'une couche de SEI trop épaisse ou si la température est trop basse). Ces situations provoquent la chute du potentiel local sous 0V vs Li/Li<sup>+</sup> ce qui provoque la formation de lithium métallique. Ce dépôt a en outre tendance à obstruer les pores de l'électrode rapidement et d'empêcher de plus en plus d'ions de s'insérer, créant une boucle de propagation très rapide et causant ce que l'on appelle la « mort subite » des cellules ; appelé aussi 'knee point' en anglais [86]. Les causes de son apparition et son évolution sont détaillées ci-dessous.

### a      Conditions de formation

Deux conditions sont particulièrement favorables à la formation de plating. Les deux reviennent à un problème d'insertion des ions dans l'électrode. L'électrode de graphite a un potentiel électrique vs Li/Li<sup>+</sup> très proche de 0 V notamment à l'état lithié comme on peut le voir sur la courbe suivante :

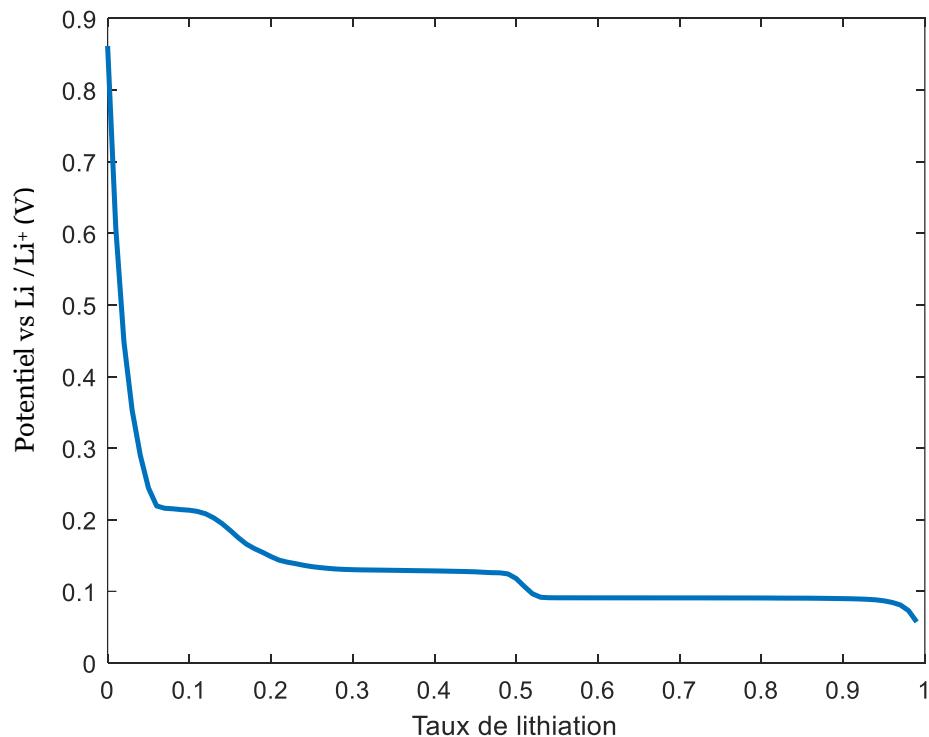


Figure 14: Evolution du potentiel de l'électrode négative en graphite lors de l'insertion des ion lithium vs Li/Li<sup>+</sup> à C/10.

On peut voir un plateau entre SOC 50 % et SOC 100 % à 0,1 V vs Li/Li<sup>+</sup>. Si le potentiel local aux alentours de l'électrode descend en dessous de 0 V vs Li/Li<sup>+</sup>, il y a un risque de dépôt de lithium métal. Lors de l'utilisation de la batterie, ce potentiel local sera proche du potentiel du graphite lithié et pourra être calculé selon l'équation suivante :

$$E = E^\circ(Gr) + Ri$$

3

Avec  $E$  la différence de potentiel locale vs Li/Li<sup>+</sup>,  $E^\circ(Gr)$  la différence entre le potentiel du graphite et celui du couple Li/Li<sup>+</sup>,  $R$  la résistance d'insertion et  $i$  le courant imposé à l'électrode. Dans le cas de la charge,  $i$  est négatif et peut, en faisant diminuer  $E$ , provoquer le phénomène de plating. On retrouve donc ici les deux conditions évoquées précédemment : soit le courant de charge  $i$  est trop grand et  $Ri$  devient trop important, soit la résistance  $R$  devient trop grande et de même, le terme  $Ri$  est trop grand.

L'impact de la limitation en courant de charge est assez clair à identifier : il impose des limitations aux charges rapides. Plusieurs études comme celles de Rodriguez [87] ou de Zang [88] étudient les limites de courants à ne pas dépasser en fonction des conditions de température et de SOC.

Une diminution de la température entraîne une augmentation de la résistance d'insertion pouvant elle aussi enclencher les phénomènes de plating. Le phénomène étant déjà important autour de 0°C. De nombreux groupes de recherches ont estimé les limites imposées par la température tels que celui de Akolkar [89] ou encore de Petzl et al. [90].

Il est aussi à noter que le plating a aussi été relié à des inhomogénéités de courant dans la cellule par Xie et al. [91] ou à des inhomogénéités de température par Sun et al. [92]. Des pincements ou des zones sous pression peuvent aussi, soit en créant des zones d'assèchement, soit en créant des inhomogénéités de courant, augmenter les risques de plating comme l'ont montré Bach et al. [93].

Le plating est un phénomène hautement local et lié à des conditions d'utilisation ou de vieillissement extrême. Il faut éviter sa formation à tout prix car elle peut avoir des impacts catastrophiques sur la cellule.

### b Impact du plating et détection

Le dépôt de lithium métal, une fois commencé, peut entraîner des conséquences catastrophiques tant au niveau de la sécurité que des performances de la batterie.

La formation et l'évolution des dendrites a été étudiées en premier, en tant que risque pour la sécurité de la cellule. Nishida et al. [94] ont développé une méthode d'observation de la croissance des dendrites afin de comprendre les mécanismes liés à leur apparition. Plusieurs méthodes de modélisation de leur évolution ont été proposées, notamment par Akolkar [89]. L'élimination des dendrites et un enjeu pour les cellules actuelles mais aussi pour les générations futures utilisant des électrodes en lithium métal qui montrent aussi une sensibilité à ces phénomènes.

Le plating sous forme de plaques est moins dangereux pour la cellule mais a tendance à provoquer une décroissance exponentielle de sa capacité et une brusque augmentation de la résistance. Schuster et al. [95] montrent cette évolution après une campagne de vieillissement avec des régimes de courants élevés.

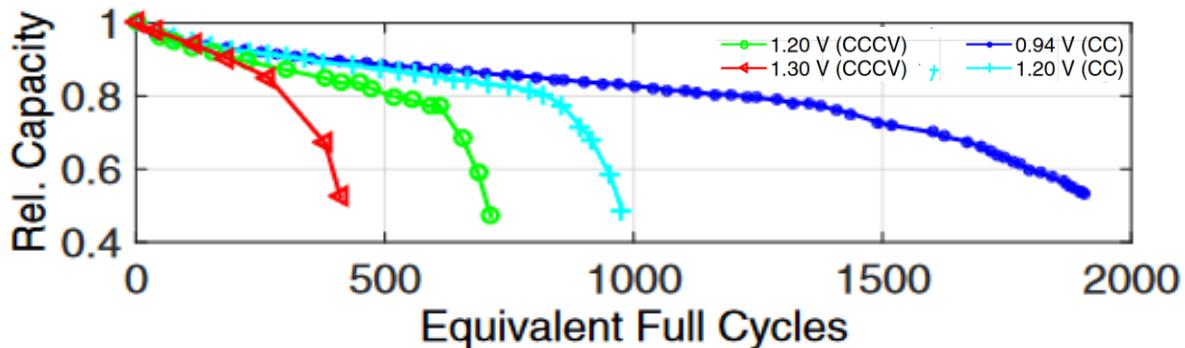


Figure 15 : illustration de l'évolution de la capacité lors de cyclages rapides : on peut voir le coude indicateur de la présence de plating sur chaque courbe [95]. Les couleurs correspondent au mode de décharge.

La Figure 15 montre clairement le coude qu'ils associent à la formation de plating et l'accélération de la vitesse de dégradation des différentes cellules dès que le phénomène a commencé.

Le lithium métal déposé sur l'électrode peut ensuite catalyser la réduction de l'électrolyte et dans certains cas entraîner une formation de gaz comme le montre le travail de Chang et al. [96]. Une méthode basée sur des mesures acoustiques permet de détecter une formation de gaz (induite par le plating formé à froid) lorsque la cellule est chauffée à 45 °C.

Il est à noter que dans certaines situations le plating peut être dissous et se retransformer en ion lithium comme le montre l'étude de Uhlmann [97] par une détection à microscope électronique. Cependant, le plating reste un phénomène qui indique généralement la fin de vie de la cellule.

### 3 Autres dégradations

L'évolution de la couche de SEI et le plating sont les deux mécanismes de vieillissement principaux car ils touchent directement à la quantité de lithium disponible. Les cellules se dégradent cependant de plusieurs autres façons qui sont relevées ici.

#### a Electrode positive

La diversité des électrodes positives rend le détail de tous les mécanismes de vieillissements qui leur sont associés difficile. On s'arrêtera sur deux mécanismes qui ont provoqué d'importantes dégradations dans les cellules commerciales.

##### i Dissolution du manganèse

Les électrodes en LMO ont un problème de stabilité au niveau de l'électrode positive à haute température, provoquant des pertes de capacités très importantes en peu de temps. Plusieurs études comme celle de Yan et al. [98] ou de Ragavendran et al.

[99] ont montré que dans des conditions de haute température et de forte lithiation, la structure cristalline de l'électrode se transformait progressivement. Yan et al. ont identifié une évolution monoclinique → tétragonal → spinelle du cristal de LMO limitant la possibilité d'insertion des ions lithium et dissolvant du manganèse dans l'électrolyte. Ragavendran et al. ont expliqué le changement de phase par l'effet Jahn-Teller, liant aussi l'augmentation de la résistance de la cellule à cette transition et à un mécanisme de navette transportant le manganèse dissout vers une déposition sur l'électrode négative.

### *ii Formation de gaz par contamination*

Les électrodes NMC ont vu leur composition se diriger vers une diminution de la quantité de cobalt au profit du nickel, passant de la première NMC (111) à des électrodes NMC (811). Ces électrodes ont des capacités plus importantes mais il est apparu via une étude de Jung [100] que les électrodes plus riches en nickel avaient tendance à être contaminées par l'air ambiant plus fortement et à créer une couche de carbonates de nickel et de lithium à leur surface. Cette insertion d'oxygène à l'intérieur de la cellule peut entraîner une formation de gaz comme cela a pu être montré par différentes méthodes isotopiques, résumées par Rowden et Alvarez [101]. La présence des gaz crée des zones d'assèchements sur les électrodes qui isolent du lithium du système tout en créant des zones de forte résistance autour desquelles du plating peut se former.

### b Electrode négative

Comme on a pu le voir avec les dégradations de la SEI, les électrodes en graphite sont sujettes à de fortes déformations comme rapporté par Schweidler [79] après diffraction de rayons X et mesures de pressions. Ces changements accélèrent le vieillissement par leur action sur la SEI mais peuvent aussi endommager les particules de l'électrode et les détacher du système électrochimique, limitant la capacité de charge de la cellule. Müller et al. [102] ont pu observer ce phénomène via une nanotomographie à rayon X et le lier au nombre de cycles réalisés par la cellule. De plus, les particules peuvent se fissurer, comme modélisé par Marin-Mortin [103], créant de nouvelles surfaces pour la formation de SEI et ainsi provoquant une perte accrue de lithium.

Ces problèmes rencontrés par les électrodes en graphite sont démultipliés dans les nouvelles générations d'électrode en silicium et doivent être adressés pour que leur utilisation se démocratise.

### c Solvant

Enfin, les solvants organiques peuvent eux aussi présenter des signes de dégradation, principalement dans des conditions de fortes températures. Certaines espèces présentes dans les cellules ont des températures d'ébullition proche de 70 °C, c'est-à-dire presque aux limites d'utilisation recommandées. Aussi, une étude de Michalak et al. [104] a montré par l'utilisation d'imagerie à neutron que l'électrolyte pouvait être réduit et oxydé au cours de l'utilisation de la cellule. La technique permet de suivre l'évolution des espèces carbonées et d'étudier la formation de gaz à travers elles.

## 4 Résumé des mécanismes de dégradation

Dans un article de revue des modèles de vieillissement, Reniers [63] a construit le diagramme présenté en Figure 16. Il présente les différents mécanismes de vieillissement et permet de visualiser les mécanismes discutés précédemment et d'y associer quelques équations couramment utilisées pour les modéliser.

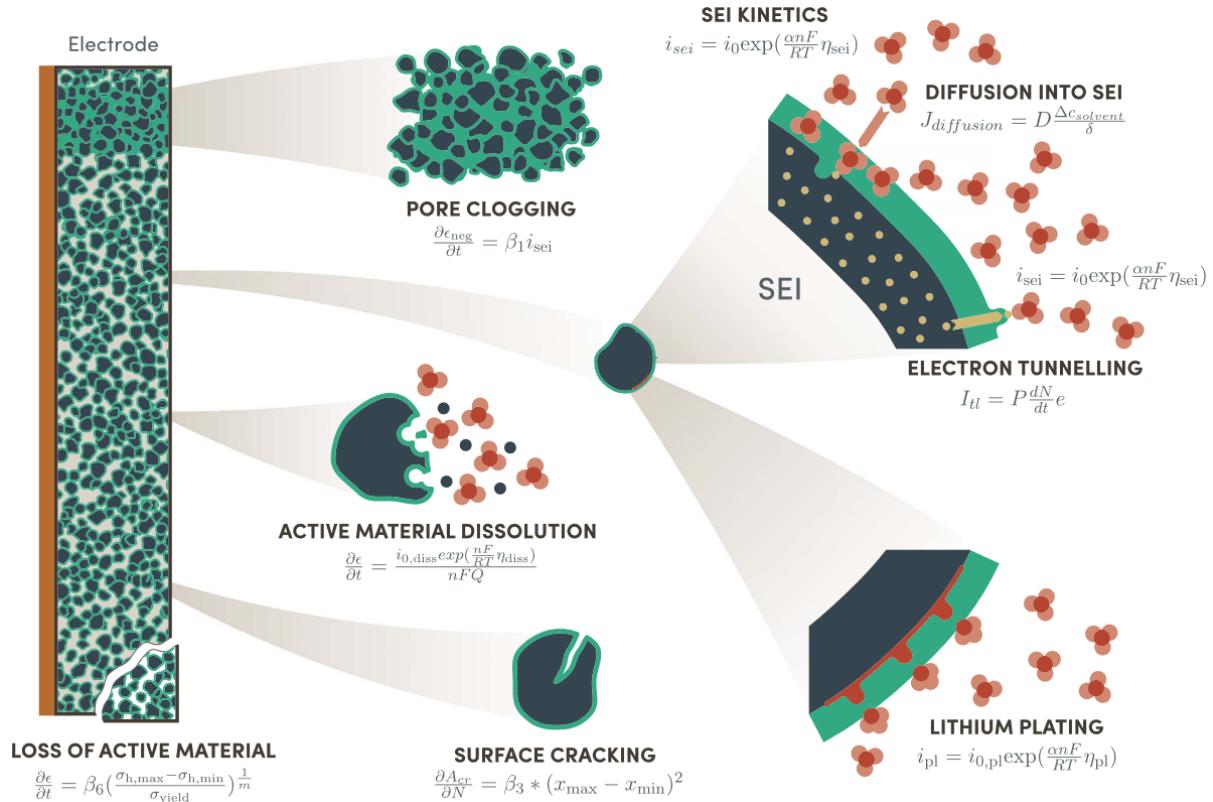


Figure 16: Schéma résumant les différents mécanismes de vieillissement intervenant entre l'électrolyte et l'électrode négative ainsi que des équations physiques couramment associées. On y retrouve les mécanismes de formation de la SEI décrit précédemment, la formation de plating ainsi que les effets mécaniques de la lithiation [63].

Pour conclure, de multiples études ont permis de connaître les mécanismes généraux de vieillissement. Ils se manifestent cependant de différentes manières dans chaque cellule à cause des particularités de chaque constructeur (électrodes, électrolytes, solvants, additifs, états de surface, etc). Il faut faire des essais sur chaque référence pour déterminer les mécanismes prédominants et permettre de les modéliser afin de prédire la durée de vie à toutes les conditions d'utilisation. Les procédures d'essais et la modélisation forment le sujet de la partie suivante.

## **IV. Essais de vieillissement et modélisation**

Pour rappel, les facteurs de vieillissements identifiés dans la partie précédente sont la température, les courants de charges et de décharge, l'état de charge (SOC) et la profondeur de décharge (DOD). De plus, les inhomogénéités, qu'elles soient à l'intérieur de la cellule ou entre les différents composants d'un pack sont des facteurs accélérant le vieillissement. Pour déterminer l'impact de ces facteurs sur chaque nouvelle cellule, des essais de vieillissement accéléré sont réalisés, cette partie décrit leur fonctionnement et les types d'essais ainsi que la manière dont ils sont exploités pour prédire le vieillissement via des modèles.

### **1      Essais de vieillissement**

Les essais de vieillissement servent à exhiber la manière dont la cellule répond aux sollicitations. Il existe peu de normes de tests (on peut citer les normes IEC62660 et WLTP pour les véhicules) aidant à la création de campagnes mais certaines tendances ressortent quant aux types d'essais réalisés par les différents acteurs du secteur. Cette partie décrit la manière dont ils sont menés ainsi que les quelques normes existantes.

#### **a      Essais en conditions statiques**

La plupart des campagnes de vieillissement s'orientent autour de la multiplication de conditions d'essais que l'on désigne comme statiques. Lors de ces essais, on observe l'évolution des performances d'une cellule lorsqu'elle subit une même condition de température, SOC, courants tout au long de l'essai de vieillissement. Ce type d'essai a pour but de calibrer des modèles de vieillissement : en utilisant plusieurs cellules utilisées ou stockées dans différentes conditions, on peut identifier les paramètres de modèles avec une bonne fiabilité sur tout le domaine d'utilisation de la cellule. On retrouve de nombreuses campagnes de ce type dans la littérature, comme celle réalisée par Ecker [105].

On retrouve dans ces essais la catégorisation « vieillissement calendaire » quand aucun courant n'est appliqué à la cellule, comme dans l'étude de Eddahetch [106]. On trouve aussi des essais en « vieillissement en cyclage » comme dans l'étude de Braco [107]. Les ressources sur le vieillissement dans chacune de ces conditions sont très nombreuses, pour permettre une approche de modélisation complète. Il est cependant nécessaire d'avoir au minimum des essais de vieillissement calendaire et en cyclage comme par exemple dans le cas de la campagne de Käbitz [108].

Etant donné le nombre de paramètres influant sur le vieillissement, il est souvent nécessaire de réaliser un grand nombre d'essais pour échantillonner l'espace des paramètres et déterminer un modèle fonctionnant dans toutes les situations.

#### **b      Essais en conditions alternées ou suivant un profil**

Afin de s'approcher des conditions réelles d'utilisation d'une cellule, certains groupes de recherche proposent d'utiliser des essais où s'alternent des périodes calendaires avec des périodes de cyclage, ou encore simplement des périodes du même type de vieillissement dans différentes conditions de SOC ou de température.

Grolleau et al. [109] par exemple ont étudié les réponses de cellules subissant des vieillissements mixtes afin de déterminer s'il y a une addition des vieillissements ou si des phénomènes complexes d'interdépendance pouvaient être mis en évidence entre les vieillissements dans différentes conditions. Dans leurs travaux, les cellules subissent une alternance fixe de conditions, à mi-chemin entre un essai statique et un profil réel. D'autres études, comme les travaux de Spagnol [110] ou encore Baure [111] utilisent des données réelles mesurées sur des véhicules électriques pour faire vieillir les cellules.

Ces essais d'alternances ou sur profil peuvent aussi être d'excellents outils de validation des modèles identifiés, vérifiant qu'ils fonctionnent dans toutes les conditions que peut rencontrer une cellule lors de son utilisation.

#### c Essais normés

Dans certains cas, des normes existent au niveau applicatif. Par exemple dans le cas des véhicules électriques, il est possible d'adapter la norme WLTP [112] qui définit des profils d'utilisation véhicule afin d'en déterminer la consommation. En transformant les profils de vitesse du véhicule en profil de puissance pour la batterie, on peut obtenir les lignes directrices d'essais, comme ont pu le réaliser Micari et al. [113] ou encore Hosseinzadeh et al. [114].

#### d Déroulement d'un essai

Un essai de vieillissement se déroule en général de la manière suivante : les cellules subissent le profil choisi qu'il soit statique ou non pendant une période allant de quelques jours à plusieurs mois. À intervalles réguliers, les performances de la cellule (capacité de décharge, résistance interne, rendement) sont mesurées lors d'un « check-up » : plusieurs cycles à courant fixe permettent de mesurer précisément la capacité puis des pulses de courant élevé permettent de mesurer la résistance via les variations de tensions.

### 2 **Essais de caractérisation**

Pour compléter les mesures de performances et identifier le lien entre les mécanismes de dégradation et leur diminution, il est souvent utile d'employer un ensemble de méthodes de caractérisation. Cette partie propose un bref tour d'horizon de ces méthodes.

#### a Information electrochimique

Le premier groupe de méthodes apporte une information supplémentaire sur le système électrochimique, l'évolution des couples redox impliqués dans les réactions ainsi que la dégradation des électrodes.

##### i. *Technique de titrage galvanostatique intermittent (GITT)*

La GITT (Galvanostatic Intermittent Titration Technic) permet d'obtenir des informations sur les relations cinétiques et thermodynamiques à l'intérieur de la cellule. Elle est souvent nécessaire à des approches de modélisation physiques.

Elle consiste en l'application d'une série de pulses de courant suivis de périodes de relaxation. L'étude de l'évolution de la tension lors de ces différentes phases permet d'évaluer par exemple le coefficient de diffusion chimique du système comme Rui et al. [115] ont pu le montrer. C'est une procédure lente et très sensible aux conditions dans laquelle elle est réalisée. Nickol et al. [116] ont étudié les défis et dangers qui lui sont associés.

Elle permet aussi d'étudier ce qui limite les performances des cellules dans des conditions extrêmes comme a pu le démontrer le groupe de Wang [117].

### *ii. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)*

Lors d'une EIS, on impose une tension alternative de fréquence variable à une cellule et on étudie sa réponse en courant afin de calculer son impédance. Les différentes fréquences utilisées permettent de rendre compte de différents phénomènes à l'intérieur de la cellule, comme les résistances de transfert de charges aux interfaces des électrodes ou les temps de transport du courant à différentes échelles (intra-particulaires, aux joints de particules, entre les électrodes).

Elle a des applications très variées, allant de la détermination du SOC ou du SOH macroscopique de la cellule [118]–[120] à l'étude cinétique des transferts de charges au niveau de la cathode [121], [122].

### *iii. Voltampérométrie cyclique*

La voltampérométrie cyclique est réalisée en augmentant progressivement la tension imposée à la cellule (à une vitesse de quelques mV/s). On observe la réponse en courant absorbé ou rendu par la cellule pour atteindre ces niveaux de tension. La courbe suivante montre un exemple de courbes caractéristiques :

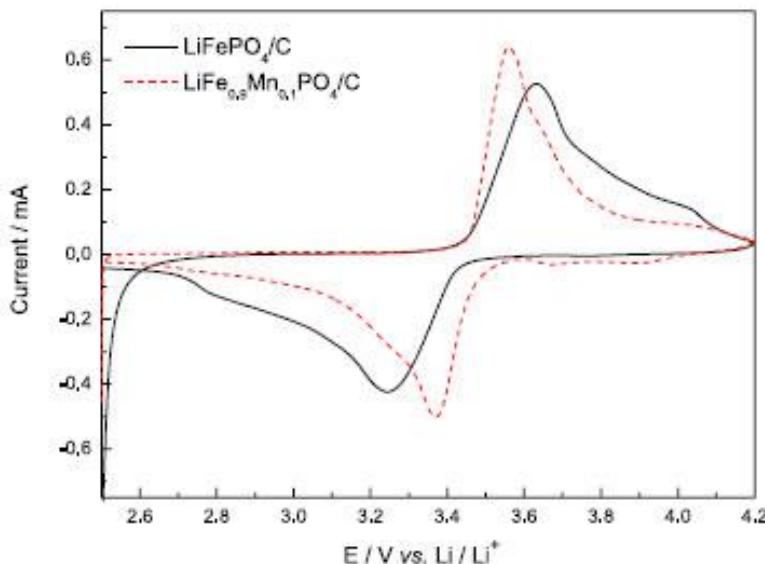


Figure 17 : Exemple de résultats de volampérométrie cyclique sur une cellule LFP et une cellule dopée au manganèse [123].

On peut voir différents pics de courants sur cette courbe : à ces tensions la cellule demande ou libère un courant important. Ils correspondent aux tensions auxquelles les différents couples redox des électrodes interviennent. C'est un outil très intéressant pour étudier le vieillissement des électrodes : il permet de déterminer quels couples

restent actifs et lesquels disparaissent, indiquant quelle partie de la cellule est impactée. De nombreux travaux ont été réalisés pour l'étude du vieillissement des électrodes via cette méthode, comme ceux de Troxler [124] qui lient l'impact de gradients de températures sur l'impédance à l'évolution d'éléments internes de la cellule. De nombreux modèles de vieillissement basés sur le machine learning s'en servent aussi comme source de données, comme dans les travaux de Garg [125].

#### iv. ICA/Tension différentielle

Les techniques d'analyses de tension différentielle et de capacités incrémentales (respectivement DVA et ICA) permettent d'identifier les mécanismes de dégradations via leur impact sur la signature en tension des cellules [126]. Les deux méthodes sont basées sur la même mesure, elles ne diffèrent que dans la représentation des données.

Les courbes d'ICA mettent en évidence des plateaux de tension lorsque différentes phases d'une électrode sont en équilibre, c'est-à-dire pendant les changements de phases liés à l'insertion et la désinsertion des ions lithium des électrodes. Chaque pic visible sur la courbe suivante correspond à un plateau de tension d'une cellule LFP, et donc à un changement de phase des électrodes.

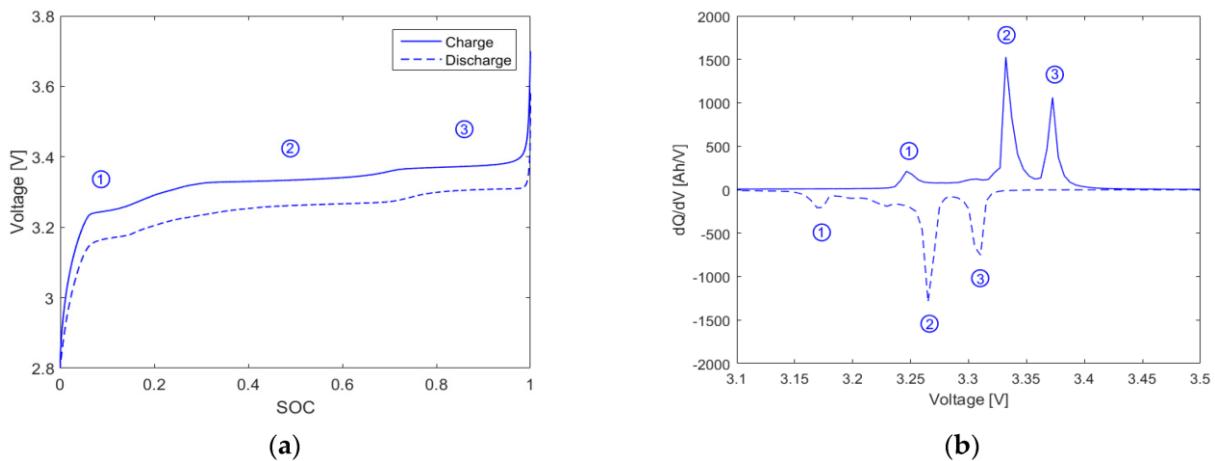


Figure 18 : Exemple d'utilisation de l'ICA pour une cellule LFP/graphite. Les différents plateaux de la courbe de tension en a) sont identifiés sur la courbe d'ICA b). Les différents pics correspondent aux différentes transitions de phases du graphite lors de sa lithiation [127].

L'évolution de la courbe d'ICA au cours du vieillissement permet d'obtenir des informations importantes sur les effets du vieillissement sur les performances des électrodes.

## b Instrumentation externe

Lors des essais, il existe de nombreuses manières d'instrumenter une cellule pour obtenir des informations sur les mécanismes internes de vieillissement. On peut par exemple suivre les flux de chaleur échangés entre la cellule et l'extérieur ou sa température. Des méthodes mécaniques commencent à émerger notamment pour étudier le gonflement des cellules dû à la formation de plating ou de gaz. On trouve aussi de plus en plus de méthodes non invasives de mesure des états de la cellule via des capteurs de déformation comme les présente Hickey [128]. Des méthodes similaires basées sur l'interrogation acoustique se développent de plus en plus, pour identifier de manière non destructive les défauts des cellules [129]–[131] mais aussi pour étudier l'état de vieillissement d'une cellule et comme le montre Robinson [132]

ou obtenir des informations supplémentaires sur l'état interne de la cellule. Ces informations obtenues de manière non destructive sont extrêmement intéressantes pour l'étude du vieillissement car elles sont mesurables sans perturber un essai en cours et à plusieurs moments de la vie de la cellule.

### c Visuel/tomographie

Finalement, il existe des méthodes permettant d'observer directement ce qui se déroule à l'intérieur d'une cellule. On en relève deux types : les études tomographiques et enfin l'ouverture des cellules.

#### i Tomographie

Il existe une grande quantité de méthodes permettant d'observer les composants des électrodes ainsi que l'intérieur des cellules. Plusieurs études discutées dans les paragraphes précédents utilisent la spectroscopie à rayon X, par exemple dans des synchrotrons [133]. Ces méthodes requièrent un matériel couteux et adapté à la taille des cellules ainsi que du personnel qualifié mais permettent d'obtenir des informations intéressantes sur les présences de différentes espèces électrochimiques et donc sur les mécanismes réactionnels.

#### ii Ouvertures post-mortem

Lorsqu'un essai de vieillissement arrive à son terme, il peut être très intéressant d'ouvrir la cellule et d'analyser sa composition, à comparer avec une cellule neuve. On peut ainsi déterminer précisément les différents mécanismes de vieillissement ayant pris place et quantifier leur impact sur les performances de la cellule.

Ces essais ne sont cependant réalisables que lorsque l'essai est terminé parce qu'ils détruisent la cellule. Ils ne permettent donc pas l'étude de l'évolution de ces mécanismes à moins de multiplier les mêmes conditions d'essais jusqu'à différents états de vieillissement. De plus, pour une opération en toute sécurité la cellule est en général déchargée complètement jusqu'à la tension minimale autorisée perturbant son état interne.

### d Intérêts

En conclusion, il existe de nombreuses techniques de caractérisation qui peuvent être associées aux mesures de performances de la cellule pour obtenir des informations supplémentaires sur le vieillissement et les modes de dégradations. Ces mesures ne sont cependant pas forcément pratiques à mettre en place sur un grand nombre de cellules. Cependant, certaines conditions de vieillissement peuvent être sélectionnées à des fins de compréhension des mécanismes.

## 3 **Modélisation du vieillissement**

L'ensemble des essais a pour but d'être utilisé pour prédire le vieillissement des batteries dans toutes les situations qu'elles peuvent rencontrer. Ces prédictions passent par des simulations numériques calculant les dégradations des performances de batteries grâce à des modèles de vieillissement. Il existe aujourd'hui trois grandes familles de modèles de vieillissement : les modèles physiques, les modèles empiriques et depuis peu les modèles de machine-learning.

### a Modèles physiques

Dans un cas idéal où toutes les données matériaux et de composition des cellules sont connues, les modèles physiques peuvent donner d'excellentes prédictions et surtout être généralisables à un maximum de situations. Newman [134] a posé les bases de ces types de modèles en développant la théorie des électrodes poreuses.

Depuis, deux approches se sont opposées dans les tentatives de modélisation de la SEI, phénomène de vieillissement principal et arrivant en premier. Certaines propositions telles que celle de Delacourt en 2012 [135] ou celle de Li en 2015 [136] font l'hypothèse d'une limitation cinétique de la croissance de la SEI. De l'autre côté, Broussely [137] ou Ploehn [138] font l'hypothèse d'une limitation diffusive : la vitesse de réaction est limitée par la vitesse de diffusion de l'électrolyte à travers la couche de SEI. En 2009, Safari et al. [139] proposaient un modèle « multimodal » dans lequel la croissance de la SEI est limitée et par la cinétique de la réaction et par la diffusion des espèces. Ce modèle est très dépendant de la porosité de l'électrode, qu'il n'est pas toujours évident d'estimer.

Le plating qui a lui aussi été identifié comme un mécanisme important du vieillissement a également été modélisé par différents groupes, notamment Yang [140] qui, grâce à un modèle multiparticulaire, lie la croissance de la SEI et la diminution de la porosité de la cellule à l'apparition du plating.

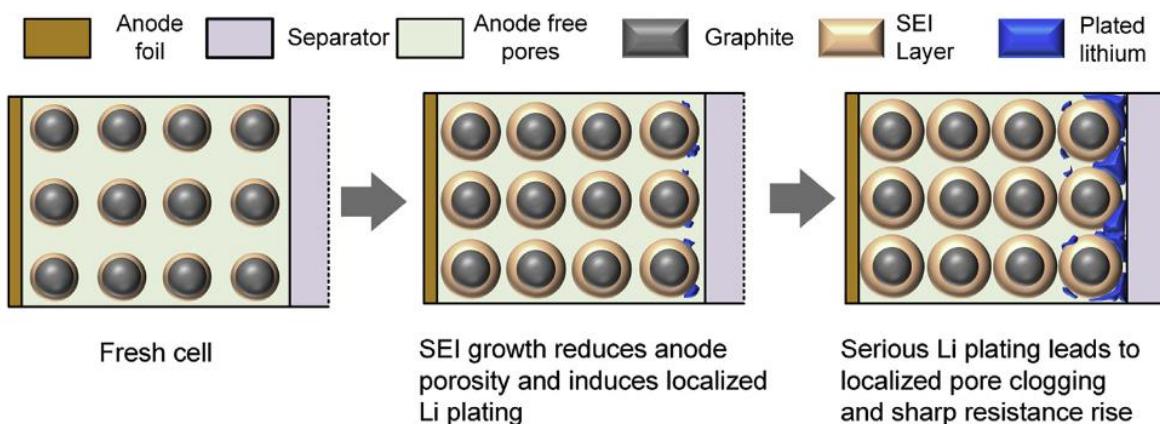


Figure 19 : Exemple de modélisation du plating proposée par Yang : la SEI bouche petit à petit les pores et cause l'apparition de plating

En 2022, O’Kane [141] annonce le premier modèle prenant en compte 4 mécanismes de vieillissement et leurs interactions : la croissance de la SEI, la formation de plating, la dégradation mécanique de l'électrode négative et les diverses dégradations de l'électrode positive. Il prétend déterminer de manière exhaustive toutes les dégradations intervenant dans la cellule, pour en prédire les performances de la manière la plus exacte.

Une approche différente qui se développe parallèlement est l'utilisation de modèles réduits. Par exemple, Jin [142], décrit les deux principaux modes de dégradations avec un modèle qui se veut d'exécution plus rapide mais qui conserve la fidélité des modèles complets. Dans la même lignée de modèles réduits, on trouve des modèles qui se basent sur la réduction des équations autour d'une unique particule de graphite, comme proposé par Li et al. [143] ou Pinson et Bazant [82].

## b Modèles empiriques

Les modèles empiriques permettent d'obtenir des résultats très rapides à partir des essais de vieillissement. Ils perdent en contrepartie la capacité de généralisation des modèles physiques. Pour en revenir aux modèles SPM (Single Particle Model), Rechkemmer et al. [144] proposent une solution semi empirique qui fait le lien entre un modèle SPM et un modèle à circuit équivalent.

Les modèles empiriques sont souvent basés sur l'impact des facteurs de contraintes (température, courant, etc) sur les dégradations via l'utilisation d'équations phénoménologiques. Par exemple, Petit [145] réussit à évaluer l'impact d'une utilisation type V2G sur le vieillissement grâce à une étude de ces facteurs de contrainte sur la cellule employée. Redondo et al. [146] proposent une utilisation de la loi d'Eyring pour généraliser la loi d'Arrhenius communément utilisée et y associer les actions de nouveaux facteurs tels que le SOC et le courant.

Finalement, on arrive à des modèles empiriques très complets vis à vis des mécanismes de dégradations : Schmalstieg [147] propose, à partir de l'inclusion des facteurs de contraintes étudiés sur plus de 60 cellules, un modèle permettant de calculer le vieillissement sur des profils réels avec une très bonne fiabilité.

Il faut retenir que la proximité des prédictions de ces modèles avec les données d'utilisation est fortement dépendante des essais réalisés en amont.

## c Machine-learning

Grâce à l'augmentation massive de la puissance de calcul disponible individuellement et à la quantité de données existantes sur les batteries, on commence à observer plusieurs propositions de modèles de machine-learning pour prédire les vieillissements des cellules Li-ion.

Les réseaux de neurones ont été employés récemment pour prédire principalement la durée de vie restante des cellules (RUL – Remaining Useful Life). Mais on commence aussi à pouvoir trouver des modèles permettant de calculer la perte de capacité des cellules suivant leurs applications. Zhou [148] a par exemple développé un réseau de neurones permettant l'évaluation de la RUL sur des cellules en cyclage en la combinant avec une analyse thermique des cellules. Wu [149] obtient le même genre de résultats en se basant sur les courbes de charge. Jorge et al. [150] réussissent à obtenir des prédictions de capacité via l'utilisation de leur réseau de neurones.

Un autre ensemble de méthodes qui semble prendre une place importante dans l'écosystème du machine learning utilise les concepts bayésiens. On retrouve plusieurs tentatives de prédictions de la RUL via ces méthodes stochastiques telles que celles de Mishra [151] ou encore de Jia [152] sur le même set de donnée provenant de la NASA [153]. Ces méthodes peuvent aussi se baser sur des méthodes de caractérisations décrites précédemment, comme le modèle décrit par Zhang [154] qui utilise des données d'EIS collectées à différents moments de la vie des cellules.

Il existe un grand nombre d'autres méthodes, qu'il est possible de combiner en fonction de l'objectif que l'on souhaite atteindre. Il faut retenir que ces méthodes nécessitent un nombre extrêmement grand de données, qu'elles soient de performances de la cellule ou d'essais de caractérisations réalisés à différents états de vieillissement.

## **V. Conclusions**

Dans cette section, les avancées technologiques des 40 dernières années autour de la technologie Li-ion ont été présentées. Elles ont mené à une technologie mature, à même de répondre aux enjeux de la prochaine décennie. Elles présentent cependant des risques de sécurité liés à des emballements thermiques qu'il convient de maîtriser. De plus, les limites physiques de densité énergétique sont presque atteintes ; une rupture technologique est nécessaire pour les dépasser.

Les modes de dégradation du Li-ion ont été étudiés dans les dernières années et les principaux mécanismes ont été identifiés. De nombreuses méthodes de détection ont été mises en place afin de déterminer comment chaque élément vieillit et impacte les performances de la batterie.

Finalement, même si les mécanismes sont connus, leur apparition dans chacune des cellules dépend de plusieurs paramètres en général inconnus (comme la présence d'additifs, de coatings). Il est donc nécessaire de réaliser des essais de vieillissement pour identifier des modèles capables de prédire le vieillissement.

Ces essais sont en général très longs et coûteux et le marché des batteries Li-ion évolue trop vite pour qu'ils soient capables de le suivre. On cherche donc dans ce travail de thèse des méthodes pour modéliser le comportement en vieillissement à partir d'essais réduits, que ce soit en nombre ou en durée. Afin d'atteindre cet objectif, premièrement un modèle de vieillissement réduit est développé. Ensuite, des méthodes stochastiques et heuristiques viennent enrichir la prédition d'indicateurs statistiques et sélectionner les essais donnant les meilleures performances via ces indicateurs.

# Chapitre 2 : Plans d'expériences et données utilisées

## I. Introduction

Bien que les familles de mécanismes de dégradations principaux des cellules Li-ion aient été identifiées en laboratoire [155], l'étude du vieillissement de cellules commerciales est réalisée à travers de nombreux essais de vieillissement accélérés [105]–[107], [156]. Plusieurs limitations viennent empêcher l'utilisation directe des résultats de laboratoire sur des cellules industrielles. La première est la méconnaissance des espèces chimiques présentes (due au secret industriel), ainsi que les traitements subis lors de la fabrication : la croissance de la SEI est par exemple impactée par la nature de l'électrolyte, mais aussi par les traitements de surfaces et les coatings des électrodes [27], [69], [157] ; l'épaisseur des électrodes ainsi que les liants des électrodes ont aussi un rôle dans le comportement en fonctionnement mais aussi en vieillissement. Deuxièmement, il est difficile d'obtenir des informations sur le fonctionnement interne d'une cellule *operando*. Même si certaines méthodes peuvent donner des indices telles que l'instrumentation de cellules ou l'utilisation de rayons X [158], [159], ce sont surtout les échanges entre la cellule et l'extérieur qui sont mesurables (courant, tension, température, flux de chaleur). On peut *a posteriori* ouvrir la cellule et observer les impacts du vieillissement (et par exemple mesurer l'épaisseur de la couche de SEI) mais il est difficile de suivre ces grandeurs au cours de la vie de la cellule. Finalement, même s'ils sont longs et coûteux, les essais sont assez simples à réaliser et restent donc une méthode robuste pour obtenir des informations sur le vieillissement.

La modélisation et la mise en équation des phénomènes de fonctionnement ou de vieillissement à des échelles moléculaire et mésoscopique ont été étudiées en détail par les chercheurs durant les dernières années. De nombreuses propositions ont été faites, notamment autour du modèle des électrodes poreuses de Newman [160].

Malgré cela, il reste difficile de modéliser efficacement le vieillissement sur des temps très longs : si des modèles de fonctionnement à des échelles très fines donnent d'excellents résultats, leur utilisation sur des périodes aussi étendues que celles du vieillissement est difficile. En effet, les temps de calculs deviennent prohibitifs. Un grand nombre d'essais spécifiques de caractérisation est nécessaire à la construction de ce type de modèles, qui sont à répéter tout au long du vieillissement. Les modèles empiriques demandent intrinsèquement plusieurs expériences ; il est possible d'obtenir une prédiction fiable au prix d'un grand nombre d'essais. La dépendance des modèles à ces données d'essais les rend peu attractifs pour les industriels : les technologies de batteries évoluent plus vite que les modèles de vieillissement sont établis.

Dans cette thèse, nous avons développé un modèle de vieillissement semi-empirique, c'est-à-dire basé sur des équations physiques réduites et extrapolées à une échelle macroscopique. Plusieurs campagnes d'essais ont été utilisées afin de construire et valider l'approche de modélisation. Dans ce chapitre, une campagne d'essais particulièrement intéressante parce que basée sur la théorie des plans d'expérience est présentée. Les autres campagnes seront explicitées en annexe.

## **II. Théorie des plans d'expériences et application**

La campagne de vieillissement étudiée a été construite à partir d'un plan d'expérience D-optimal. La partie suivante décrit brièvement la théorie qui leur est associée.

### **1 Invention et généralités**

La méthode des plans d'expériences a pour but de développer un modèle descriptif d'un phénomène physique dépendant de plusieurs variables. Aucune hypothèse de relation entre les paramètres et la réponse n'est faite : le modèle est descriptif mais pas explicatif. On choisit alors des expériences qui permettront la détermination la plus précise possible des paramètres du modèle en utilisant le moins d'expériences possible, avec une précision maximale. Elle est basée sur les travaux de R. Fisher [161] dans lequel il décrit les grands principes de son fonctionnement :

- Les individus testés doivent être sélectionnés aléatoirement pour les expériences. Cela permet d'éviter les biais de sélection.
- Certaines expériences sont répétées afin d'obtenir une estimation des erreurs de mesure et augmenter la robustesse des prédictions via une estimation de la variance.
- Les expériences similaires sont réparties en "blocs" afin de limiter les changements de matériel et les variations de réglage des bancs de tests.
- Il doit y avoir un minimum de corrélation entre les paramètres de l'étude pour assurer d'obtenir un maximum d'information de chaque expérience.
- Les paramètres d'expériences sont variés plusieurs à la fois et non un par un (méthode factorielle).

Une des grandes forces des plans d'expériences est la possibilité de séquencer les expériences : à partir d'un plan d'expérience initial, il est possible de déterminer des points d'expériences futurs qui apporteront le plus d'informations. Deux facteurs influeront sur le nombre d'expériences total : le nombre de variables physiques d'intérêts et le nombre de valeurs que ces variables peuvent prendre.

Il existe plusieurs types de plans d'expérience répondant à différents objectifs. Le plan factoriel permet d'étudier l'influence de chaque paramètre et leurs interactions de façon exhaustive. Il peut devenir très grand si le nombre de paramètres influents et de niveaux (un niveau est une valeur possible du paramètre) l'est aussi. Un plan factoriel à  $p$  paramètres et  $n$  niveaux (un niveau est une valeur possible du paramètre) sera de taille  $n^p$ , qui devient rapidement considérable pour des phénomènes dépendant de plusieurs paramètres physiques. D'autres types de plans permettent de réduire le nombre d'essais par rapport au plan factoriel complet, par exemple les plans factoriels réduits, les plans de Box-Behnken très utilisés pour la création de surfaces de réponses [162] ou encore les plans de Taguchi développés au Japon dans les années 50 pour optimiser les processus industriels. Les tableaux suivants sont des exemples de plans d'expériences pour 3 paramètres (A, B et C) et 3 niveaux (-1, 0, +1). On voit que, sur cet exemple, le plan factoriel est très peu efficace et que le plan de Box-Benhken est significativement/considérablement réduit pour le même nombre de paramètres, le point central a été triplé pour une estimation de l'erreur inhérente à l'expérience.

	A	B	C
1	-1	-1	-1
2	-1	-1	0
3	-1	-1	+1
4	-1	0	-1
5	-1	0	0
6	-1	0	+1
7	-1	+1	-1
8	-1	+1	0
9	-1	+1	+1
10	0	-1	-1
11	0	-1	0
12	0	-1	+1
13	0	0	-1
14	0	0	0
15	0	0	+1
16	0	+1	-1
17	0	+1	0
18	0	+1	+1
19	+1	-1	-1
20	+1	-1	0
21	+1	-1	+1
22	+1	0	-1
23	+1	0	0
24	+1	0	+1
25	+1	+1	-1
26	+1	+1	0
27	+1	+1	+1

	A	B	C
1	-1	-1	0
2	-1	1	0
3	+1	-1	0
4	+1	+1	0
5	-1	0	-1
6	-1	0	+1
7	+1	0	-1
8	+1	0	+1
9	0	-1	-1
10	0	-1	+1
11	0	+1	-1
12	0	+1	+1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

Figure 20 : Exemple d'applications de deux types de plans d'expériences pour une application à 3 paramètres A, B et C) et 3 niveaux (-1, 0, +1). A gauche un plan factoriel complet et à droite un plan de Box-Benhken, plus petit.

Les résultats des expériences sont ensuite utilisés pour calibrer un modèle de surface de réponse. Ce modèle permet d'interpoler la réponse dans tout l'espace des paramètres à travers un polynôme d'ordre 2 ou 3 suivant les paramètres et faisant apparaître les interactions principales entre eux.

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^p a_i X_i + \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^p b_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^p \sum_{k=1}^p c_{ijk} X_i X_j X_k + \sum_{i=1}^p d_i X_i^2 + \sum_{i=1}^p e_i X_i^3 \quad 4$$

Avec  $Y$  la réponse du système aux conditions  $X_i$  ;  $a, b, c, d$  et  $e$  les paramètres à estimer. La méthode des moindres carrés est utilisée pour déterminer leur valeur en tant qu'estimateur minimisant la variance suivant le théorème de Gauss-Markov [163].

## 2 Plans optimaux

Les surfaces de réponses peuvent aussi être construites via des plans que l'on qualifie d'optimaux. Crées par la statisticienne Kristine Smith [164], les plans optimaux sont une catégorie de plans d'expériences où l'optimisation d'un critère statistique permet de garantir un nombre minimal d'expériences en maximisant l'information contenue dans les jeux de paramètres. L'information de Fisher est une mesure de la quantité d'information mutuelle. Plus la quantité d'information partagée entre une nouvelle expérience et la campagne est faible, plus elle est porteuse de nouveauté. Cette mesure d'information est calculée en prenant l'inverse de la variance de l'estimateur [165]. En minimisant la variance créée par les choix des valeurs de paramètres, on maximise donc l'information que l'on obtiendra grâce au plan. Quand le modèle dépend de plusieurs paramètres, la variance est une matrice et il faut choisir une norme à minimiser. Dans le cadre de modèles A-optimaux, on minimise la trace de l'inverse de la matrice d'information  $XX'$ , pour les plans E-optimaux on en maximise la valeur propre minimale. Un modèle D-optimal maximise le déterminant de la matrice d'information.

La campagne utilisée lors de la thèse a été construite grâce à un plan D-optimal, sa construction est détaillée dans la partie suivante.

## 3 Plan d'expérience de la campagne MOBICUS

Le plan d'essai de la campagne MOBICUS a été créé à partir d'un modèle empirique développé par Mathieu *et al.* [166] et basé sur l'approche de Dakin[167]:

$$k_c(T, SOC, I) = A \left[ \exp\left(\frac{-b}{T}\right) \exp(c SOC) \exp(a(T) I) \right] \quad 5$$

Ici,  $k_c$  est la vitesse de dégradation,  $A, b, c$  et  $a(T)$  sont des paramètres à identifier grâce aux essais. La méthode des surfaces de réponses nécessitant une combinaison log-linéaire des paramètres, le logarithme de la vitesse de dégradation sera la réponse étudiée :

$$\ln(k_c) = A \left[ \left( \frac{-b}{T} \right) + c SOC + a(T) I \right] \quad 6$$

On a donc bien une combinaison linéaire de ce qui sera les variables du plan :  $\frac{1}{T}$ ,  $SOC$  et  $I$ . Ce modèle empirique a seulement servi à déterminer quels paramètres devaient apparaître dans la surface de réponse. Cette sélection est réalisée en calculant l'impact des paramètres sur la réponse et en supprimant les plus faibles, permettant de réduire fortement le modèle au prix d'une faible erreur. Initialement, le modèle consistait en la combinaison linéaire de toutes les variables, leur carré et leurs interactions de premier ordre et ses prédictions sont comparées au logarithme de la vitesse de dégradation.

A partir de ces paramètres et des niveaux décidés, un plan D-optimal a été créé pour les expériences de cyclage. Les expériences calendaires n'ont pas fait partie de l'étude de plans d'expériences parce que basées sur moins de paramètres (pas de  $I_{charge}$  ou  $I_{décharge}$ ). Le plan d'expérience calendaire est exposé dans le tableau suivant.

Tableau 1 : Plan d'expérience calendaire de la campagne MOBICUS, déterminé via plan D-optimal

		Température			
		0°C	25°C	45°C	60°C
SOC	0%			x	
	30%	x		x	
	65%			x	x
	80%	x	x	x	x
	100%	x		x	x

Le plan d'expériences en cyclage est créé selon la méthodologie D-optimal. Les niveaux utilisés sont les suivants :

- T : 0 °C, 25 °C, 45 °C
- SOC : 30 %, 65 %, 80 %, 90 % avec une DOD de 10 %
- I : C/3 et 1C

La matrice d'essais (un total de 17 conditions d'essai) est la suivante :

Tableau 2 : Plan d'expérience cyclage de la campagne MOBICUS, déterminé via plan D-optimal.

		Température		
		0 °C	25 °C	45 °C
SOC	30 %	1C-C/3	1C-C/3 C/3-1C	1C-1C C/3-C/3
	65 %	C/3-1C	1C-1C C/3-C/3	1C-1C
	80 %	1C-1C C/3-1C	1C-C/3	C/3-1C
	90 %	C/3-C/3	C/3-1C	1C-1C C/3-C/3

### **III. Méthodes d'essais et résultats**

Le plan détaillé précédemment a ensuite été utilisé pour faire vieillir deux références de cellules. La méthodologie des essais et les résultats obtenus sont détaillés dans cette partie.

#### **1 Méthodologie des essais**

Deux références de cellule ont été testées suivant le plan d'expérience MOBICUS. La première est une cellule "pouch-cell" (167 mm x 11,3 mm x 291 mm – 966 g) produite par LG pour une application véhicule électrique (Renault Twizy). C'est une cellule de 43 Ah (3,7 V nominal, 3 V-4,2 V en opération) dont les électrodes sont en graphite et un mélange NMC-LMO. Elles sont assemblées en module 3P2S (3 cellules en parallèle et 2 en série). Puis les modules sont assemblés en série pour obtenir un pack de 129 Ah et 52,5 V (98 kg). Cette cellule présentée comme une cellule de type "énergie" a donc une densité massique d'énergie de 165 Wh/kg (et 70 Wh/kg à l'échelle du pack). La deuxième est une cellule prismatique (85 mmx 173 mmx 21 mm) produite par Samsung. C'est une cellule de 26 Ah (3,6 V nominal, 2,8 V-4,15 V en opération) pour une application PHEV (Plug-in Hybrid Electric Vehicle) dont les électrodes sont en graphite et en NMC-Ni-rich. Dans un souci de synthèse, nous ne nous intéresserons qu'aux résultats de la cellule LG 43 Ah pour la suite du chapitre, à part pour un essai de validation de la cellule Samsung qui présentait un comportement intéressant (voir Figure 29).

Les cellules ont été préalablement testées pour vérifier leurs performances initiales. On peut voir sur les figures ci-dessous la signature en tension des cellules LG 43 Ah lors d'un cycle charge : décharge à C/10 à 25 °C ainsi que les réponses résistives à différents états de charge (pulses de 10 s à 2C à 25 °C).

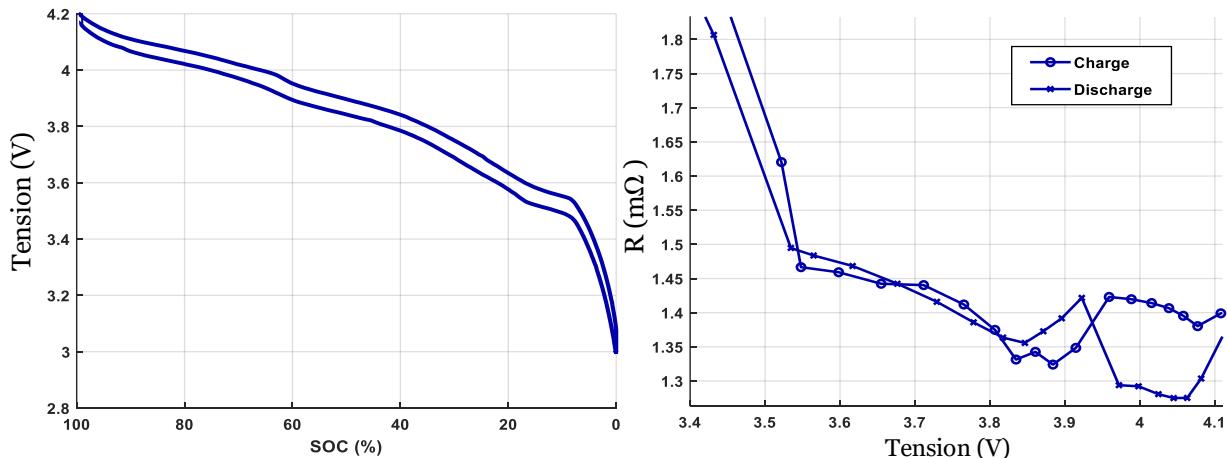


Figure 21 : Comportement en tension (gauche) et résistance de la cellule à 25 °C. A gauche : courbe de charge/décharge à C/10 (+CV jusqu'à C/20). A droite résistance mesurée par des pulses 2C de 10s à différents SOC.

Les essais sont interrompus périodiquement pour mesurer l'évolution des grandeurs d'intérêts (capacité restante, résistance) au cours du vieillissement. Les cellules sont stockées à 25 °C quelques heures avant de commencer la caractérisation afin d'obtenir des mesures comparables pour chaque condition de vieillissement (la capacité et la résistance dépendent de la température de la cellule).

Pour mesurer la capacité de la cellule on la charge à courant constant (CC) à C/10 jusqu'à la tension de coupure (4,2 V). Afin de s'assurer que la charge est complète on continue à charger à tension constante (CV) jusqu'à ce que le courant diminue sous la valeur limite (C/20). Ensuite le même processus est suivi pour la décharge : décharge CC-CV à C/10 jusqu'à 3 V et C/20. La capacité en décharge est mesurée par une méthode coulométrique. Pour caractériser l'évolution de la résistance des cellules, on les recharge en CC-CV à 4,2 V. Ensuite, on effectue des pulses à 2C pendant 10 s tous les 5 % de SOC.

La remise à SOC est effectuée à C/2 avec 60 minutes de repos après la mise à SOC et 20 minutes après. La figure suivante détaille les étapes de la procédure.

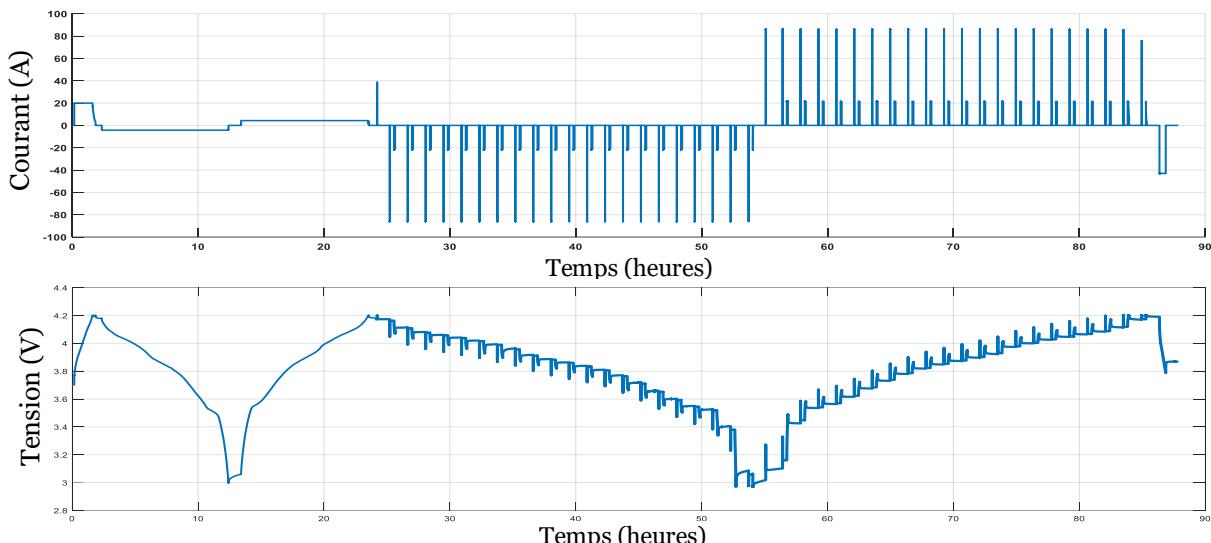


Figure 22 : Déroulement d'un check-up : en haut courbe de courant et en bas courbe de tension de la cellule testée. On a d'abord un cycle de charge/décharge CCCV (à C/10 jusqu'à C/20 pour la phase CV) et ensuite les pulses de courant à 2C pendant 10s pour les mesures de résistance

Lors des essais calendaires, à l'issue des caractérisations mentionnées préalablement, les cellules sont remises à l'état de charge (SOC) de stockage en réalisant une décharge. La capacité déchargée est ajustée pour atteindre la valeur d'état de charge souhaitée correspondante (pour un stockage à 65 % de SOC on déchargera de 35 % de la capacité initiale de la cellule). Au cours du vieillissement, la capacité diminue mais la capacité déchargée au cours de la remise à SOC reste la même (elle est définie en fonction de la capacité initiale) causant une dérive du SOC réel de la cellule. On peut voir sur la figure suivante un exemple du SOC de stockage réel.

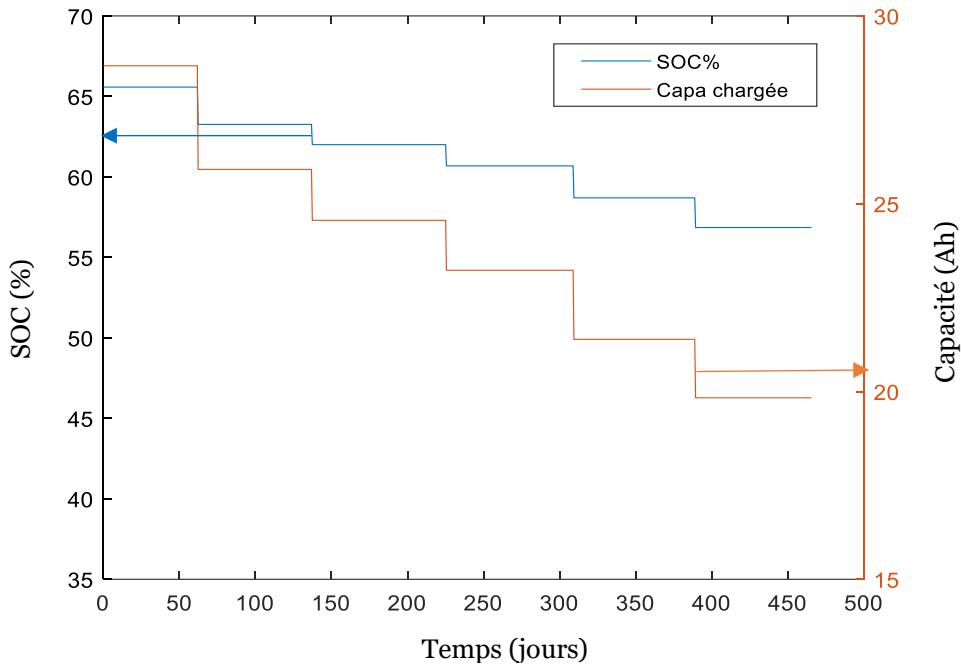


Figure 23 : Evolution du SOC de stockage lors d'un essai à SOC 65 % ainsi que de la capacité disponible dans la cellule. Mise en évidence de la dérive de SOC due au protocole de check up.

## 2 Résultats de vieillissement calendaire et cyclage sur la cellule LG

Les essais de vieillissement calendaire ont duré entre 500 et 700 jours en fonction des conditions avec des caractérisations tous les 40 jours environ. La Figure 24 présente l'évolution du SOH pour toutes les températures à SOC 80% (a-b) et l'évolution du SOH pour tous les SOC testés à 45°C (c-d).

La température accélère fortement le vieillissement, les dégradations sont très faibles à 0 °C, même au bout de deux ans. La Figure 24.b montre une évolution exponentielle de la dégradation en capacité avec la température, en accord avec la littérature [155], [168]. L'effet du SOC sur la perte de capacité est moins régulier : on peut voir en effet que la perte de capacité maximale est observée pour la condition SOC 65 %. Sur la Figure 24.d, on peut voir la perte de capacité totale à 500 jours en fonction du SOC ainsi que la vitesse de dégradation à cette date (pente de la courbe). On retrouve bien la dégradation maximale autour de 65 % de SOC mais étant donné les vitesses de dégradation, cet écart tend à continuer à croître.

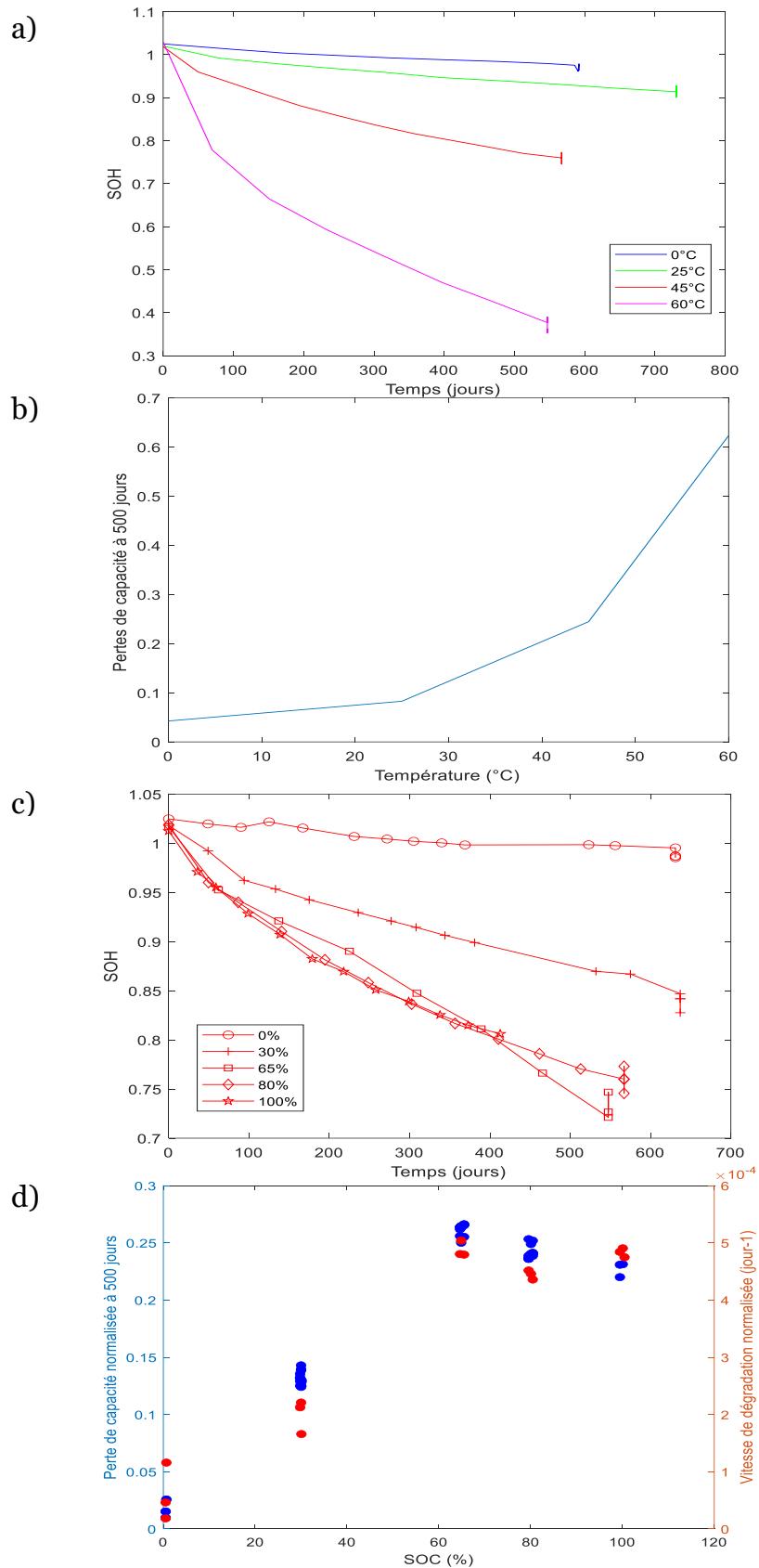


Figure 24 : Résultats des essais de vieillissement calendaire. a)-b) mise en évidence de l'impact de la température sur le vieillissement. c)-d) mise en évidence de l'impact du SOC sur le vieillissement.

Aucune des conditions de courant en cyclage n'est étudiée à tous les SOC moyens ou à toutes les températures. Afin de pouvoir les comparer, il est pertinent d'étudier l'évolution de la capacité en fonction du nombre de cycles réalisés (à même DOD pour chaque essai). On peut voir sur la Figure 25 que, pour ces cellules et à toutes les températures et à différents SOC moyen, l'évolution du SOH est indépendante du courant quand elle est observée en fonction du nombre de cycles de charge/décharge.

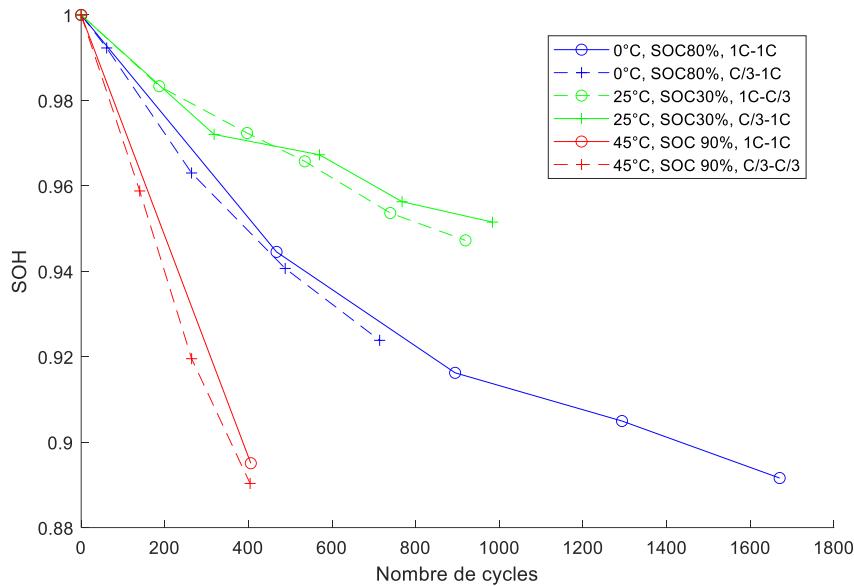


Figure 25 : Mise en évidence de l'absence d'influence du courant sur le vieillissement : à nombre de cycles charge/décharge) égal, le vieillissement est le même toutes choses étant égales par ailleurs.

Ce constat indique que la vitesse de charge et de décharge n'influe pas sur la vitesse de vieillissement pour cette technologie. Il nous permet de comparer les essais entre eux à n'importe quel courant et donc d'étudier l'impact du SOC moyen et de la température sur le vieillissement en cyclage. Sur la Figure 26.a, on peut voir que le comportement de la cellule en réponse à la température d'essai est différent de celui en calendaire. En effet, les essais à 0 °C apparaissent être aussi dégradants que ceux à 25 °C. On retrouve toujours une dégradation plus forte à 45 °C. La Figure 26.b montre après 500 cycles les pertes de capacité à chaque température en fonction du SOC. L'influence du SOC moyen est un peu plus complexe à mettre en évidence et est différente à chaque température.

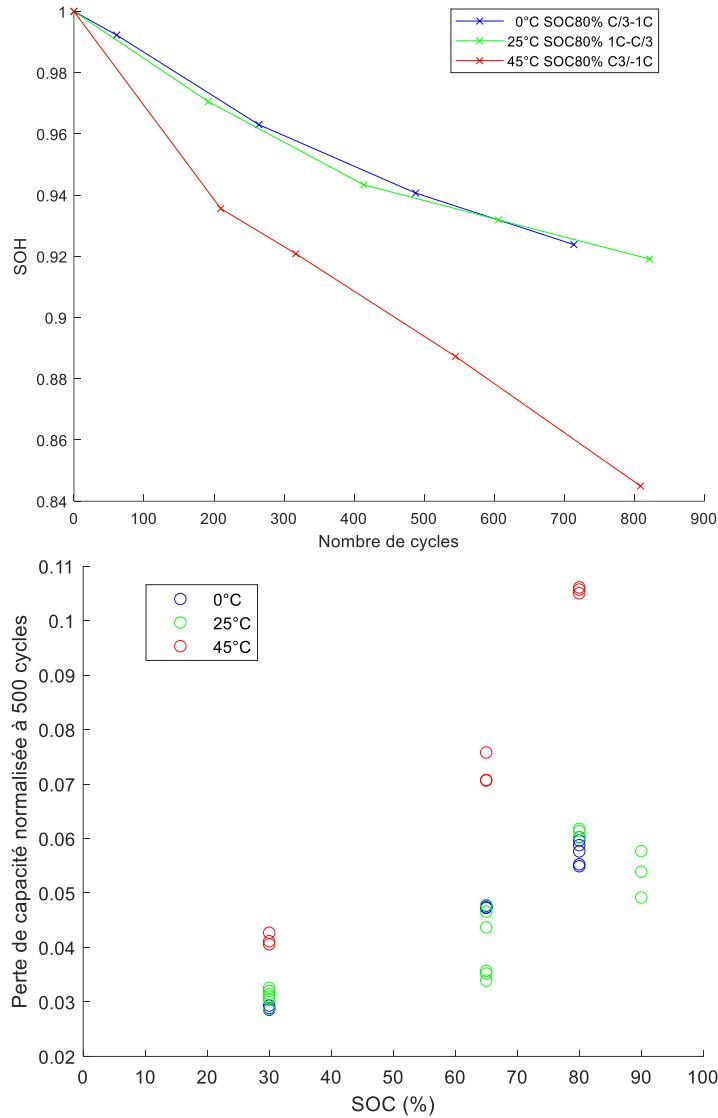


Figure 26 : en haut : impact de la température sur le vieillissement en cyclage : les essais à froid présentent des dégradations proches de celles à 25 °C. En bas : pertes de SOH après 500 jours en fonction du SOC moyen de l'essai.

### 3 Essais de validation

Aux essais statiques, c'est-à-dire en conditions fixes, plusieurs essais de validations en conditions variables ont été effectués. Ces essais avaient pour objectif d'observer le comportement des cellules dans des conditions variables, un peu plus représentatives de conditions réelles d'utilisations (bien qu'encore éloignées). Ces essais permettent aussi de vérifier que les modèles développés sont généralisables à tout type de condition. Trois types de conditions variables ont été expérimentées :

- Des alternances de température lors d'un essai calendaire à SOC fixe ;
- Des alternances de SOC lors d'un essai calendaire à température fixe ;
- Des alternances de périodes calendaires et de cyclage.

### a      Alternance de température

Pour étudier l'impact de variations de températures saisonnières et inter-journalières sur le vieillissement, des essais d'alternance de température ont été réalisés dans la campagne MOBICUS. Lors de ces essais, des cellules sont stockées à SOC fixes (100 % et 65 %) dans une enceinte climatique où la température varie entre 0 °C et 30 °C avec une fréquence journalière sur une période de 11 semaines puis de 30 °C à 60 °C suivant le même protocole. Le profil de température est détaillé dans la Figure 27.

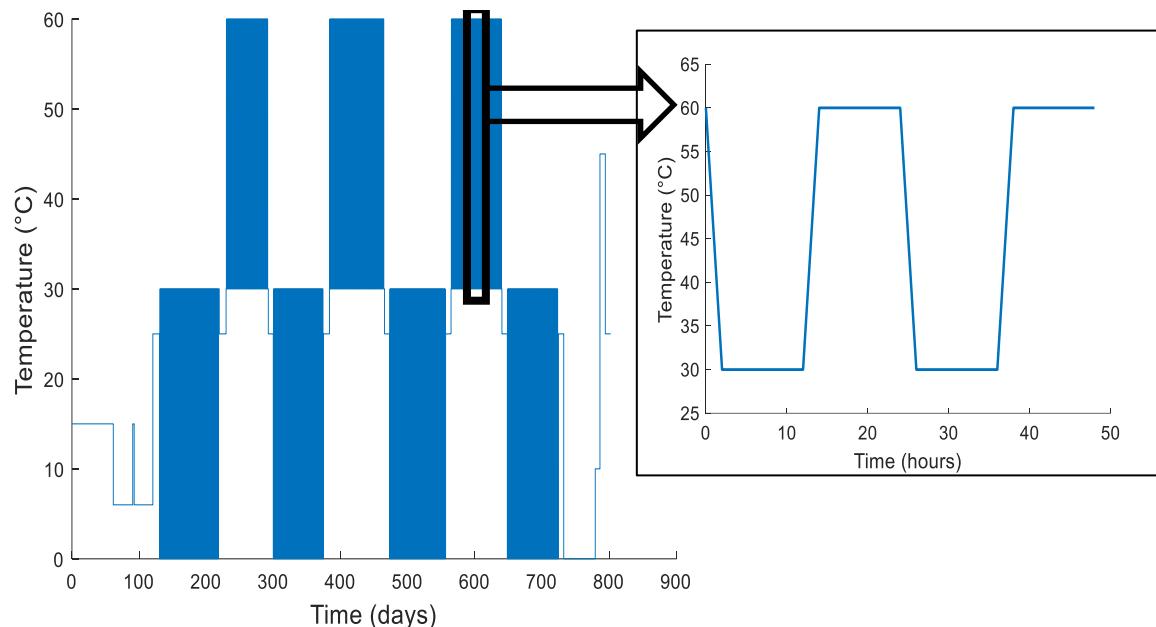


Figure 27 : Evolution de la température lors de l'essai d'alternance. Chaque phase dure 12 heures.

L'évolution du SOH, que l'on peut voir sur la Figure 28, correspond à ce que l'on attendait en ayant connaissance des essais en conditions fixes : pendant les phases d'oscillation entre 30 °C et 60 °C, la cellule se dégrade fortement (la température active les réactions parasites responsables de la perte de lithium mais aussi une formation de gaz due à la réduction de l'électrolyte) puis lors des stockages entre 0 °C et 30 °C la perte de capacité diminue très fortement. On constate même dans le cas de la cellule stockée à 65 % de SOC une légère augmentation de la capacité à la fin de la deuxième phase à basse température. Ici aussi le SOC 65 % est le plus dégradant.

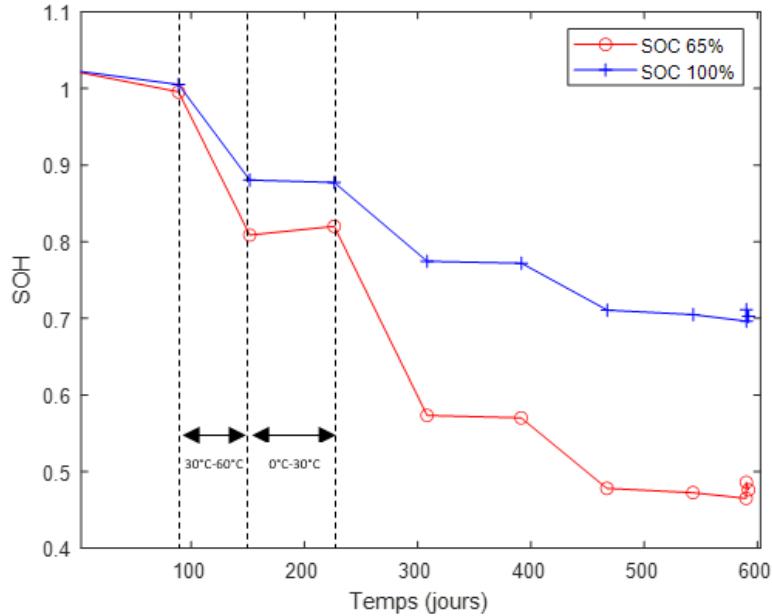


Figure 28 : Pertes de capacité lors des essais d'alternance de température pour les cellules stockées à SOC 65% et 100%.

### b Alternance de SOC

De la même manière, une alternance de SOC a été examinée : les cellules ne seront pas stockées toujours au même état de charge (notamment lors d'une utilisation V2G [12]). Il est important de vérifier que des stockages à différents SOC ne dégradent pas la batterie différemment. Des essais calendaires sur plusieurs cellules ont été réalisés en alternant avec des phases de stockage à 30 % de SOC pendant 2 mois puis à 80 % de SOC pendant 2 mois.

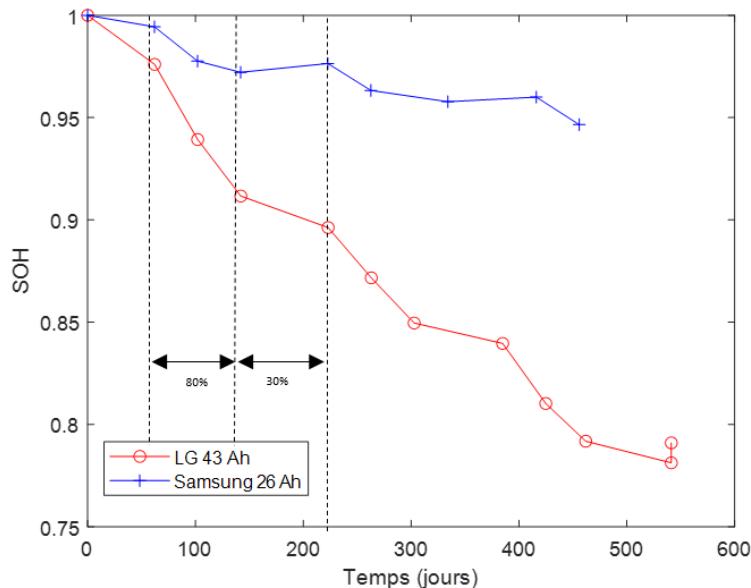


Figure 29 : Pertes de capacité pour les essais alternant entre SOC 30 % et 80 %. En bleu la cellule Samsung à 45 °C, en rouge la cellule LG à 45 °C.

Sur la Figure 29 sont représentées les évolutions des capacités des cellules LG et Samsung dans ces conditions d'essais. Entre 150 jours et 200 jours, c'est-à-dire lors de la deuxième période à SOC 30 %, la capacité de la cellule Samsung remonte présentant clairement un fonctionnement réversible du vieillissement.

### c Alternance calendaire / cyclage

Dans le but de valider le modèle complet (calendaire et cyclage), des essais d'alternance ont été réalisés. Ils sont aussi plus représentatifs d'une utilisation que l'on pourrait observer dans un véhicule avec des périodes de cyclage et calendaires durant quelques heures. Un total de 6 conditions a été ajouté à la matrice d'essais : 2h de cyclage / 10h calendaire à 80 % et 65 % de SOC (10 % DOD) à 25 °C et 45 °C et 6 h/6 h à 65 % de SOC (10 % DOD) à 25 °C et 45 °C. Pour tous les essais le courant est de 1C-1C. Sur la Figure 30 on peut voir les résultats de ces essais à 25 °C et 45 °C. La Figure 30.c présente une comparaison entre un essai de cyclage continu et un essai d'alternance en fonction de la quantité de capacité échangée et en fonction du temps pour toutes les conditions 65 % SOC, 25 °C. On peut constater que les pauses dans le cyclage ralentissent le vieillissement temporellement, mais qu'en terme de service, c'est-à-dire en nombre d'électrons transités, la cellule vieillit plus vite pendant les premiers jours dans les conditions d'alternances, puis à une vitesse comparable quelle que soit la condition.

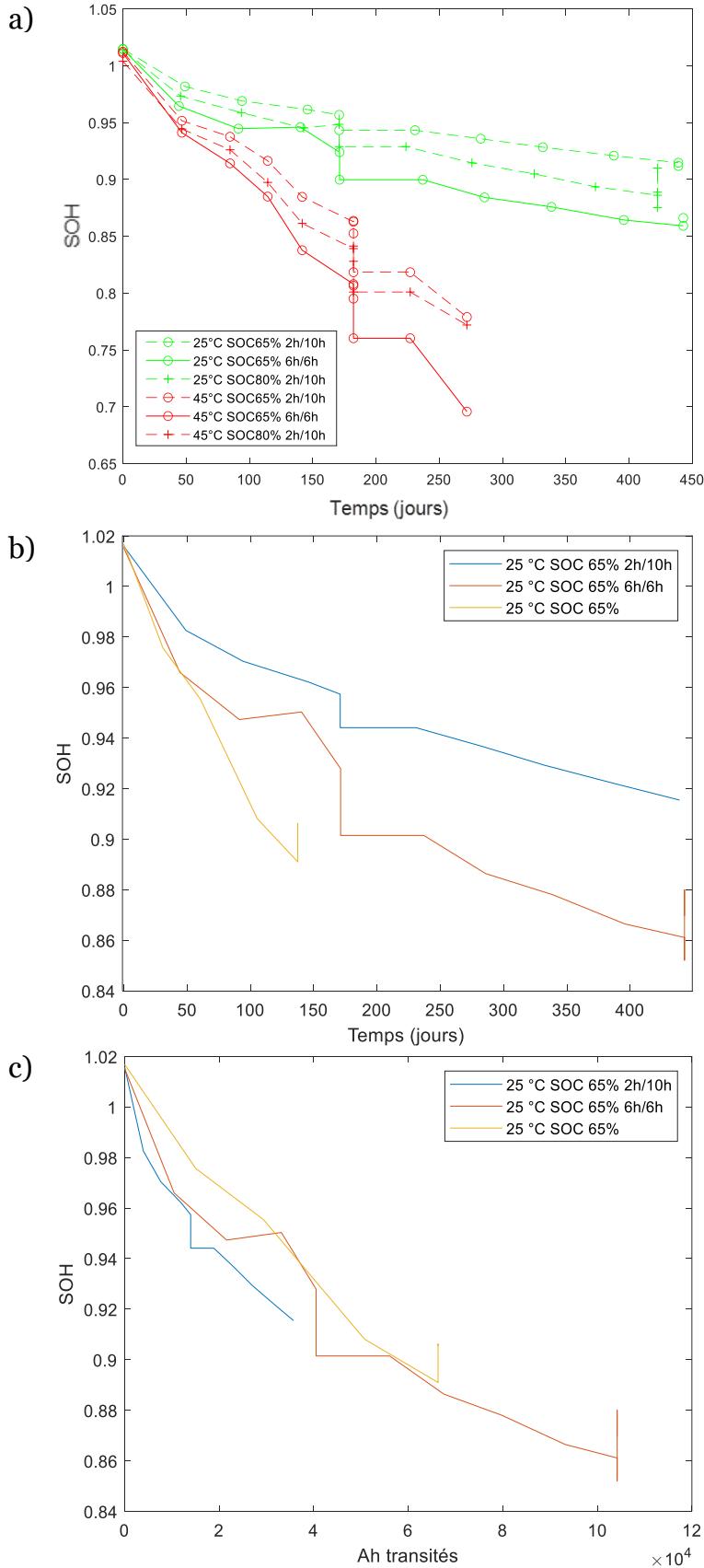


Figure 30 : Représentations de l'évolution du SOH des cellules en alternance cyclage/calendaire. a) en fonction du temps à 25 °C et 45 °C, b) en fonction du temps uniquement à 25 °C, c) en fonction du nombre d'Ah transités uniquement à 25 °C.

## **IV. Conclusions**

Le consortium du projet MOBICUS a permis la réalisation d'une campagne extensive d'essais sur deux technologies. Les essais permettent d'évaluer les tendances du vieillissement de la cellule face aux différentes conditions : la température a une action d'accélération exponentielle du vieillissement et le SOC crée un pic de perte de capacité à 65%. Les résultats d'analyses différentielles n'ont pas été utilisés pour l'analyse du vieillissement.

La matrice d'essais a été créée suivant une méthode optimisée basée sur la théorie des plans d'expériences qui permet d'obtenir un maximum d'informations en un minimum d'expériences. Cette campagne est intéressante pour la thèse pour deux raisons : elle permettra de comparer la méthode développée dans la suite sur des hypothèses physiques plutôt que par une méthode "aveugle" comme celle des plans d'expériences ; de plus de nombreux essais de validation, que ce soit dans des conditions calendaires ou de cyclage, permettront de valider le modèle et de vérifier qu'il est généralisable à tout type d'utilisations. De plus, l'application du plan D-optimal et les résultats obtenus assurent que l'information nécessaire au développement d'un modèle est présente dans la campagne. Dans toute la suite de la thèse, les simulations ont été réalisées avec Matlab.

# Chapitre 3 : Modélisation du vieillissement des cellules lithium-ion

Ce chapitre décrit le développement du modèle ainsi que les résultats obtenus sur la campagne de MOBICUS.

## I. Introduction

Lors de ce travail de thèse et dans une optique de réduction des essais, un modèle de vieillissement réduit a été développé. La démarche de modélisation employée a consisté à utiliser les équations classiques décrivant les phénomènes de dégradation, puis les simplifier afin de diminuer leurs nombres de paramètres. Le modèle a été pensé pour être le plus simple possible tout en rendant compte de l'ensemble des phénomènes observés dans les différentes campagnes d'essais étudiées au cours de la thèse. La conception du modèle a été réalisée de façon modulaire. Une première couche modélise le vieillissement de l'électrode négative à base de graphite représentatif de la plupart des cas d'utilisation et technologies de batteries Li-ion. Ensuite, lorsque nécessaire, différentes couches additionnelles sont ajoutées afin de prédire les comportements spécifiques (comme observés lors d'essais calendaires à 60 °C).

Ce chapitre présente dans une première partie le développement du modèle de vieillissement de l'électrode négative à l'équilibre (condition calendaire) et hors équilibre (condition de cyclage). En complément, le développement des différents modules à ajouter en fonction de la technologie ou de conditions spécifiques est abordé. Dans une deuxième partie, les résultats de la campagne MOBICUS seront exploités pour calibrer le modèle et le valider sur les différents essais d'alternance.

## II. Approche de modélisation

Le modèle de vieillissement est centré autour de la formation et de l'évolution de la couche de SEI à l'électrode négative. Ces phénomènes sont considérés comme les mécanismes principaux de consommation de lithium [169]–[172] des cellules commerciales équipées d'électrodes en graphite [173]. De ce fait, la modélisation de ces phénomènes est une brique essentielle d'une approche de modélisation simple et multi-technologie. La prédiction de l'apparition des ‘knee-points’ n'est pas implémentée dans l'approche développée ici.

## 1 Hypothèses générales

Pour construire le modèle, on s'intéresse à l'évolution des grandeurs d'intérêts (concentration des différentes espèces, potentiels chimiques et électriques, etc) autour d'une unique particule de graphite. C'est une approche régulièrement rencontrée dans la littérature [170], [174]–[176]. La géométrie sphérique permet de ne s'intéresser qu'à une dimension spatiale. On considère que les grandeurs (température, potentiel, etc) sont homogènes autour de la particule et que le taux de lithiation du graphite est le même dans toute la sphère.

On considère que l'évolution de la capacité de la cellule est proportionnelle à la quantité de lithium consommée par la réaction de formation de la SEI. Aussi, on ne considère pas les phénomènes de diffusion et de migration des espèces chimiques, contrairement à un grand nombre d'approches récentes [177]–[181].

## 2 Réaction d'insertion et potentiel de l'électrode négative

Le graphite est, dans les batteries Li-ion, utilisé en tant que matériau d'intercalation : la matière active se remplit d'ions lithium qui viennent fixer les électrons lors de la charge [182]. Lors de l'intercalation d'ions lithium dans le graphite (appelée "lithiation" de l'électrode), le potentiel électrique de l'électrode diminue, jusqu'à arriver au potentiel de formation de lithium métallique à 0 V vs  $Li^+/Li$  [183]. Cette courbe potentielle est proche quelle que soit le type de graphite utilisé et dans une volonté de simplifier la généralisation du modèle, on considérera la même pour les différentes technologies modélisées. Elle est obtenue à partir d'une mesure réalisée sur une pile bouton graphite versus lithium métallique (Fig. 31). Le potentiel est représenté en fonction du taux de lithiation ; ce dernier étant calculé dans cette illustration comme le ratio de la quantité de charge chargée sur la capacité restituée par la pile bouton.

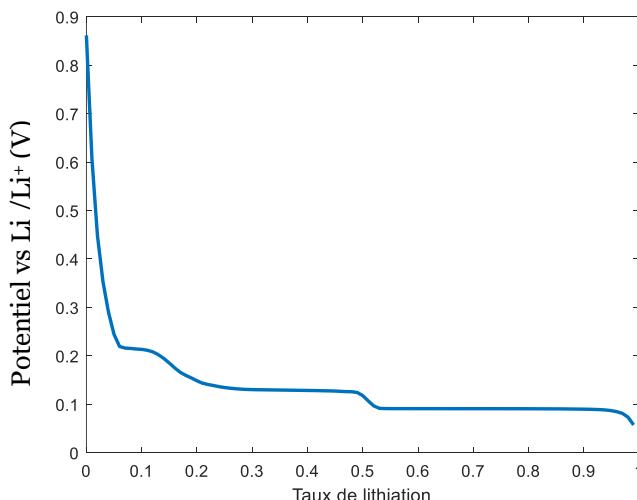


Figure 31: Courbe de potentiel du graphite en fonction du taux de lithiation. Plus il y a d'ions lithium insérés, plus le potentiel de l'électrode se rapproche de celui du couple  $Li/Li^+$ .

Les différents plateaux que l'on peut voir sur la courbe correspondent aux changements de structures de l'électrode en graphite, associés à des changements de phases. Rüdorff et Hoffman avaient proposé une explication à ces plateaux par l'ordre de remplissage des couches du graphite [184]. Le schéma suivant résume l'ordre de remplissage qui leur permettait d'expliquer l'allure du potentiel de l'électrode lors de la lithiation.

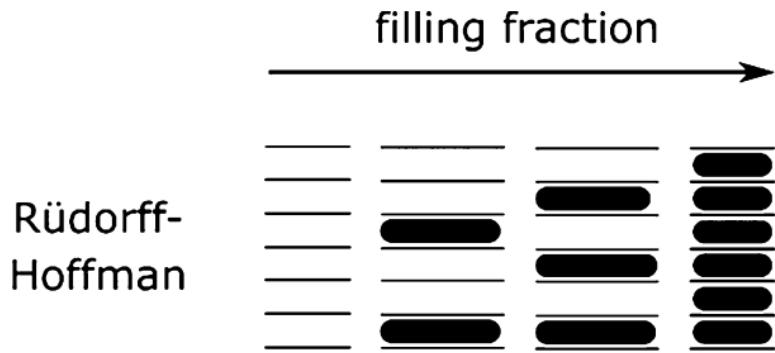


Figure 32: Ordre de remplissage des couches de graphite lors de l'insertion du lithium proposée par Rüdorff et Hoffman [184]. Entre les étapes 2 et 3, les ions lithium traversent les couches de graphite. Figure issue de [185].

Leur explication implique une traversée des ions lithium à travers les couches de graphène : notamment lors du passage du stage 3 au stage 2. Cette incohérence thermodynamique a poussé le développement de nouveaux modèles comme celui proposé par Daumas et Hérold [186].

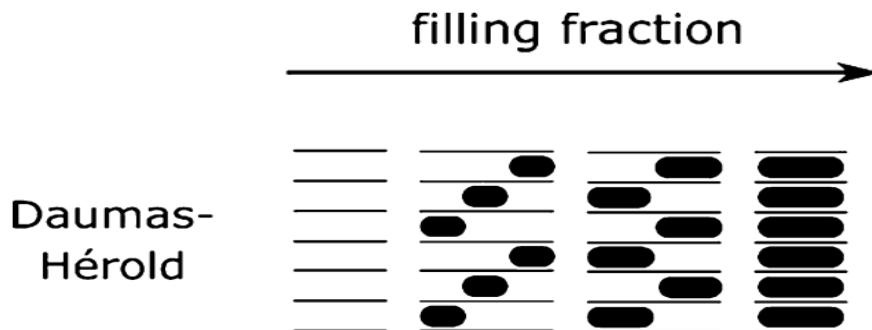
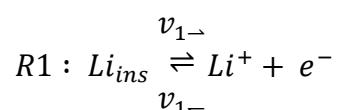


Figure 33: Schéma de Daumas Hérold de remplissage des couches du graphite lors de la lithiation; les ions lithium ne traversent plus les couches de carbone mais se rassemblent en îlots de plus en plus gros suivant un mécanisme de Cahn-Hilliard [187].

Leur explication combine la thermodynamique et la cinétique de l'intercalation avec les modèles de champ de phase de Cahn-Hilliard : dans chaque couche, des îlots plus ou moins grands et en alternance sur deux ou trois couches de graphène expliquent l'évolution en escalier du potentiel du graphite.

La réaction d'insertion suit l'équation chimique suivante :



7

Elle est dépendante de la tension d'électrode  $E$ , le courant d'échange est classiquement calculé en utilisant l'équation de Butler-Volmer d'une réaction d'oxydoréduction [188]:

$$i = i_0 * \left[ \exp\left(\frac{\alpha zF}{RT}(E - E_{eq})\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)zF}{RT}(E - E_{eq})\right) \right] \quad 8$$

$$i_0 = Fk^0[Ox]^{\alpha}[Red]^{1-\alpha} \quad 9$$

Où  $i$  est le courant traversant l'électrode,  $\alpha$  est le coefficient de transfert de charge,  $z$  le nombre d'électron intervenant dans l'étape cinétiquement déterminante,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température,  $E$  la différence de potentiel électrique locale et  $E_{eq}$  la tension d'équilibre de la réaction ;  $i_0$  est appelé le courant d'échange de l'électrode,  $k^0$  est la constante cinétique de la réaction, suivant une loi d'Arrhenius,  $[Ox]$  et  $[Red]$  sont respectivement les concentrations locales en oxydant et réducteur.

Nous avons choisi d'utiliser la forme du courant d'échange développée thermodynamiquement par Latz [189] plutôt que celle couramment utilisée (notamment dans les modèles de Newman) parce qu'elle faisait plus sens avec notre hypothèse ; i.e. une corrélation positive entre le nombre d'ions insérés et le courant d'échange. L'insertion et la dé-insertion des ions sont supposées équilibrées, i.e.  $\alpha=\beta=0,5$ . Le courant d'échange est donc dérivé de cette manière :

$$i_0 = Fk^0[Li^+]^{0.5} \quad 10$$

La dépendance à la température est prise en compte par une loi d'Arrhenius [190] :

$$k^0 = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad 11$$

Où  $A$  est une constante et  $E_a$  l'énergie d'activation de la réaction.

A l'équilibre, il y a toujours un courant d'échange autour des particules de l'électrode : un faible nombre d'ions lithium sort et rentre dans l'électrode à tout instant. Il y a aussi des courants de rééquilibrages entre les particules à différents états de lithiation qui ne sont pas considérés dans cette étude. Ce sont les ions lithium dé-insérés et les électrons disponibles à la surface de l'électrode que l'on considère participant à la réaction de formation de la SEI à l'équilibre. Comme indiqué précédemment, la cinétique de réaction d'insertion est modélisée par une équation de Butler-Volmer (Equation 2). A l'équilibre, la différence de tension entre l'électrode et son environnement est supposée nulle, i.e.  $E = E_{eq}$ . Le courant d'échange devient donc :

$$i_{eq} = i_0 \quad 12$$

Lorsque la batterie est chargée ou déchargée, l'électrode n'est plus dans un équilibre thermodynamique. Les ions lithium sont insérés (charge) ou sortent de l'électrode (décharge). Que ce soit lors de la charge ou de la décharge, il est nécessaire

de créer une différence de potentiel entre l'électrode et son environnement direct pour permettre le mouvement des ions en quantité suffisante. Cette différence de potentiel, appelée aussi surtension  $\eta$ , est définie telle que :

$$\eta = E - E_{eq} \quad 13$$

D'après l'équation de Butler-Volmer, la vitesse d'insertion/de-insertion donc le courant d'entrée/sortie dépend de cette surtension. Lorsque cette surtension est suffisamment importante, l'un des deux termes de l'équation de Butler-Volmer devient négligeable, il est alors possible d'obtenir l'équation de Tafel définie telle que :

$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad 14$$

On constate que cette surtension dépend du courant, normalisé par le courant d'échange de l'électrode qui est une caractéristique du matériau [191].

### 3 Mécanisme de formation et dissolution de la couche de SEI

La SEI est le produit de la réaction électrochimique du solvant avec les ions lithium insérés. Sa formation suit un mécanisme en trois étapes. Premièrement, les ions lithium sont libérés par l'électrode négative via la réaction d'insertion R1 (Equation 7).



Les ions  $Li^+$  réagissent avec les molécules de solvant pour former un précurseur réversible de la SEI par la réaction R2 :



Ensuite, les espèces formées se transforment de manière irréversible vers une forme de SEI plus stable (R3) :



Ces équations sont les briques de bases du modèle, les conditions d'utilisations dictent leur application et modifient certaines hypothèses. C'est le sujet des parties suivantes. Généralement, les modèles de vieillissement empiriques séparent le vieillissement calendaire du vieillissement cyclage [192], [193], notre approche se base sur un changement de forme des équations à l'équilibre et hors équilibre.

## 4 Cinétique de réactions à l'équilibre (circuit ouvert)

### a Formation de la SEI réversible

A l'équilibre (c'est-à-dire quand les électrodes sont déconnectées d'un circuit électrique et que la cellule ne fonctionne pas), nous faisons l'hypothèse que c'est la disponibilité des électrons qui limite la réaction de formation de la SEI. Les électrons réagissant à l'électrode négative sont supposés être ceux échangés dans la réaction d'insertion (Equation 7).

Sa vitesse  $v_{1-}$  est donc exprimée de la manière suivante :

$$v_{1-} = \frac{i_{eq}}{F} = k^0 [Li^+]^{0.5} \quad 17$$

La vitesse de réaction  $v_{2-}$  de réduction du solvant par les ions Li<sup>+</sup> (R2) est considérée comme très rapide devant R1 et n'a pas besoin d'être détaillée.

### b Dissolution de la SEI réversible

La dissolution de la SEI est un phénomène qui est accéléré par les hauts potentiels électriques, elle est donc plus rapide à l'extérieur de la couche de SEI. Il est difficile d'estimer le potentiel électrique aussi loin de la surface de l'électrode en raison du phénomène de double couche électrique [194]. Les surfaces chargées en contact avec des liquides ioniques présentent en effet un comportement particulier : le potentiel électrique varie rapidement sur la longueur de Debye (d), inférieure à l'épaisseur typique de la couche de SEI.

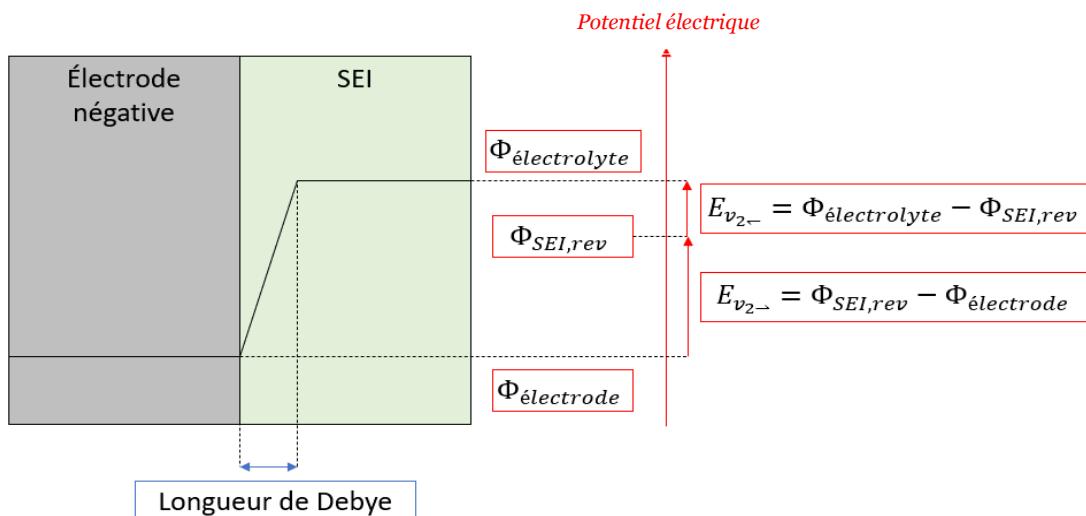


Figure 34 : Schéma de fonctionnement du modèle présentant les potentiels électrochimiques responsables des réactions.

Le phénomène est complexe, surtout dans le cas d'un matériau poreux et dont la concentration d'espèces ioniques est élevée. On propose de simplifier la modélisation par une fonction linéaire du potentiel de l'électrode négative.

$$E(d) = a * E(0) + b$$

18

Le potentiel à une distance  $d$  est vu comme une fonction linéaire du potentiel à la surface de l'électrode. On obtient la vitesse de transformation suivante :

$$v_{2-} = k_2^0 \exp\left(\frac{F}{2RT}(a * E(0) + b - E_{SEI,rev,eq})\right) \quad 19$$

### c Formation de la SEI irréversible

La réaction de formation de la couche de SEI irréversible est considérée comme une réaction chimique d'ordre 1 et proportionnelle à la quantité de SEI réversible formée  $n_{SEI,rev}$  :

$$v_{3\rightarrow} = k_3^0 n_{SEI,rev} \quad 20$$

Avec  $k_3^0$  le coefficient de vitesse dépendant de la température suivant la loi d'Arrhenius (Equation 11).

### d Bilan à l'équilibre (circuit ouvert)

Le set complet d'équations du modèle de vieillissement de l'électrode négative est donc :

$$\frac{dn_{SEI,rev}}{dt} = k_1^0 [Li^+]^{0.5} - k_2^0 \exp\left(\frac{F}{2RT}(a * E(0) - b - E_{SEI,rev,eq})\right) - k_3^0 n_{SEI,rev} \quad 21$$

$$\frac{dn_{SEI,irr}}{dt} = k_3^0 n_{SEI,rev} \quad 22$$

Les pertes de lithium cyclable  $LLI_{SEI,rev}$  et  $LLI_{SEI,irr}$  respectivement occasionnées par la formation de la SEI réversible et irréversible sont exprimées de la manière suivante :

$$LLI_i = x F n_{SEI,i} \quad 23$$

$$LLI_i = x F n_{SEI,i}$$

La capacité à l'instant  $t$  est égale à la capacité initiale à laquelle on retire le lithium consommé par la formation des deux types de SEI :

$$C_{LLI}(t) = C(0) - LLI_{SEI,rev} - LLI_{SEI,irr} \quad 24$$

Avec  $C(0)$  la capacité initiale de la batterie.

## 5 Cinétique de réaction hors équilibre : surtension et délaminaison

### a Formation de la SEI réversible

Le calcul de la surtension (suivant l'équation 14) nous permet de calculer l'écart entre le potentiel de formation de la SEI et le potentiel local et donc la vitesse de formation de la SEI. Cette vitesse est exprimée de cette manière :

$$\frac{dn_{SEI,rev}}{dt} = k_2^0 \exp\left(\frac{F}{2RT}(E + \eta - E_{SEI,rev,eq})\right) \quad 25$$

### b Dissolution et pertes de SEI réversible

Au cours de l'insertion et de la désinsertion des ions lithium, les particules de graphite se déforment de 10 à 15 % en volume sur la plage complète. Comme illustré Fig. 35, cette déformation est variable selon le taux d'insertion du lithium dans le graphite.

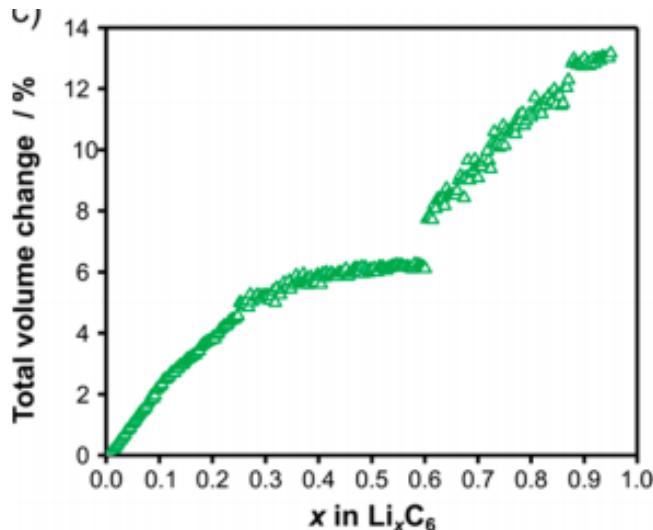


Figure 35: Evolution du volume du graphite lors de l'insertion du lithium [195].

Cela engendre deux problèmes : la SEI peut être délamинée par le changement de volume de la particule à laquelle elle est attachée ; elle peut aussi se fissurer et laisser une partie de la particule nue, qui se recouvre rapidement d'une nouvelle couche de SEI. Ces phénomènes sont liés de manière complexe à la nature de la SEI, la forme des particules, la position de la particule dans l'électrode et bien d'autres paramètres difficiles à prendre en compte dans un modèle simple. Nous avons donc choisi de les synthétiser en une expression simplifiée, qui soit capable de rendre compte de la dégradation observée à une échelle macroscopique. Cette expression fait dépendre la perte de quantité de SEI réversible au nombre de cycle  $n_{cyc}$  et à la quantité de SEI réversible  $n_{SEI,rev}$  de la manière suivante :

$$\Delta n_{SEI,rev} = M(SOC, DOD) n_{SEI,rev} n_{cyc} \quad 26$$

Avec  $n_{cyc}$  le nombre de cycles et  $M$  un coefficient dépendant des caractéristiques du cycle appliquée en termes d'état de charge  $SOC$  et profondeur d'état de charge  $DOD$ . Le terme mécanique  $M$  est un terme empirique déterminé par suite d'une étude par éléments finis d'une couche autour d'une sphère. La méthode utilisée est détaillée en annexe, ses conclusions sont les suivantes : la contrainte tangentielle maximale subie par une couche autour d'une sphère (celle qui a tendance à ouvrir les fissures) et mesurée à la surface de la sphère est proportionnelle à la variation de rayon subie. On peut faire cette observation sur les courbes suivantes.

$M$  est calculé comme un endommagement créé par les déformations de la particule de graphite :

$$M(SOC, DOD) = \frac{\sigma(SOC, DOD)}{\sigma_0} = \frac{\varepsilon(SOC, DOD)}{\varepsilon_0} \quad 27$$

Avec  $\sigma_0$  et  $\varepsilon_0$  respectivement des contraintes et déformations nominales.

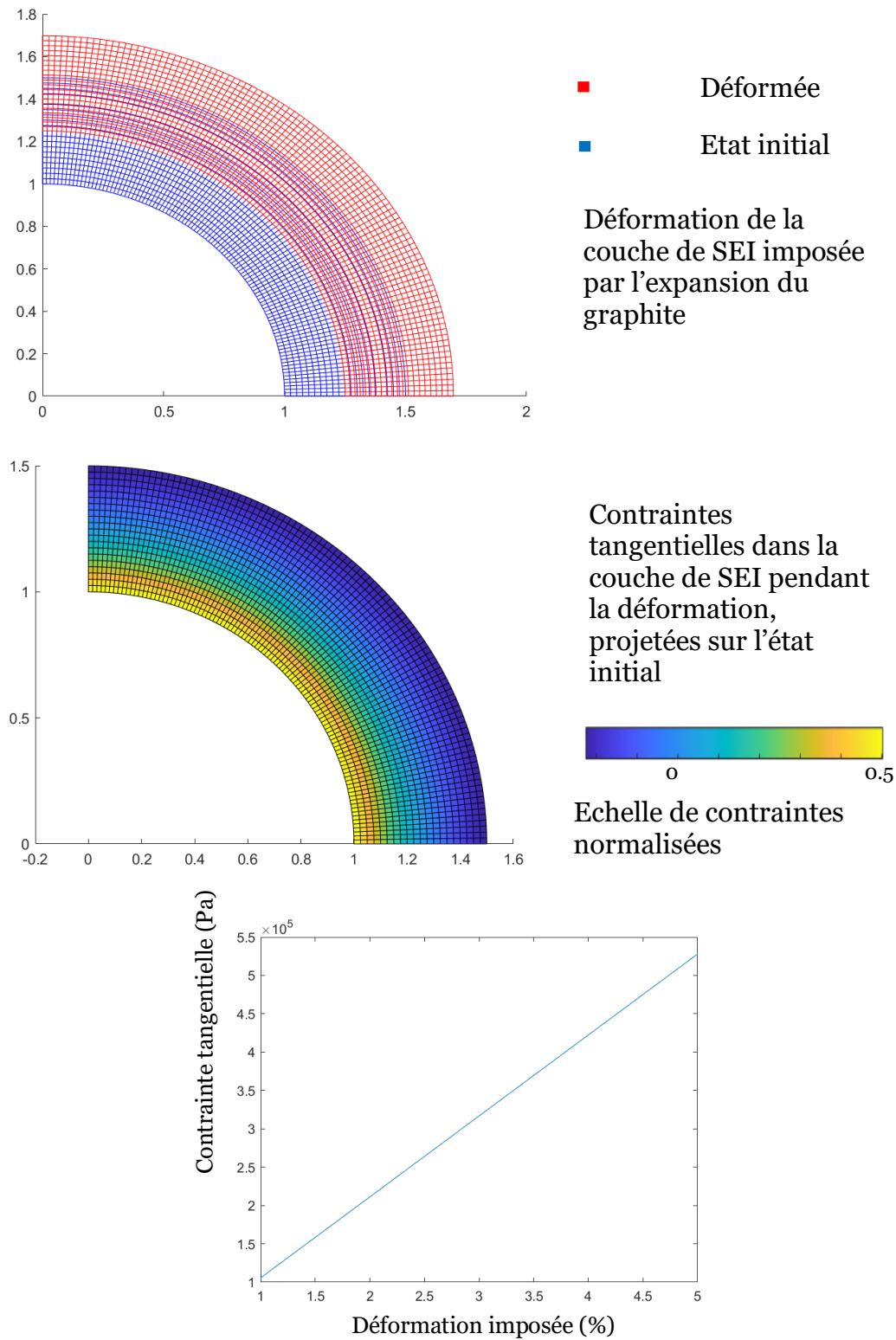


Figure 36: Analyse éléments finis de l'impact des changements de volume du graphite sur la couche de SEI. a) cas étudié : déplacement imposé de la couche interne (le graphite s'épand et impose le déplacement de la SEI qui est considérée incompressible) en bleu l'état initial de la SEI, en rouge l'état final. b) Contraintes tangentielles calculées dans la couche de SEI : la contrainte maximale tangentielle est celle qui ouvre les fissures et se situe au contact du graphite. c) évolution de la contrainte tangentielle max en fonction du déplacement imposé.

### c Bilan hors équilibre

L'ensemble de ces hypothèses nous donne le modèle global suivant pour la dégradation hors équilibre de la cellule. On considère les mêmes réactions que dans le cas à l'équilibre pour la formation de la SEI irréversible. De nombreuses études somment, lors de l'exploitation des résultats de cyclage, une perte "calendaire" à une perte de "cyclage" ce qui complexifie l'identification des paramètres. Notre approche qui différencie plutôt un état d'équilibre et un état hors équilibre rend leur intersection nulle et permet l'identification des sets de paramètres complètement indépendante.

$$\frac{dn_{SEI,rev}}{dt} = -k_2^0 \left[ \exp\left(\frac{F}{2RT}(E + \eta - E_{SEI,rev,eq})\right) - \exp\left(-\frac{F}{2RT}(E + \eta - E_{SEI,rev,eq})\right) \right] - k_3^0 n_{SEI,rev} - M(SOC, DOD) n_{SEI,rev} \frac{dn_{cyc}}{dt} \quad 28$$

$$\frac{dn_{SEI,irr}}{dt} = k_3^0 n_{SEI,rev} + M(SOC, DOD) n_{SEI,rev} \frac{dn_{cyc}}{dt} \quad 29$$

## 6 Dégradation de l'électrode positive

Comme la campagne de MOBICUS est réalisée sur un *blend* LMO-NMC, il a été nécessaire de rajouter un modèle de vieillissement de l'électrode positive comme expliqué dans la partie précédente. Les observations réalisées dans des travaux précédents [196] montrent que la dégradation est maximale autour de 65 % de SOC (en fait à 3,9 V vs Li/Li<sup>+</sup>). La dégradation augmente avec la quantité de LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> donc en fin de charge de la partie LMO de l'électrode et diminue ensuite.

Un modèle empirique de dégradation de l'électrode positive est proposé. Il est composé de deux exponentielles dépendant respectivement du temps passé à cette tension t<sub>3,9V</sub> et du nombre de cycle réalisés n<sub>cyc,3,9V</sub> autour de cette valeur.

$$C_{pos} = C_{pos,0} \exp\left(-\frac{t_{3,9V}}{\tau_{3,9V}} - k_{cyc} n_{cyc,3,9V}\right) \quad 30$$

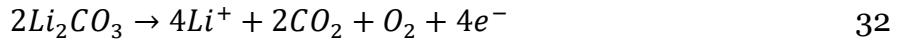
Avec C<sub>pos,0</sub> la capacité initiale de l'électrode positive, τ<sub>3,9V</sub> temps caractéristique d'apparition du phénomène, k constante de cyclage. Idéalement, il aurait fallu considérer séparément les dégradations de chacun des types d'électrode.

La dégradation de l'électrode positive ne consomme pas de lithium et n'est donc pas cumulative avec le modèle précédent. Cependant, la quantité de capacité qu'il est possible de charger dans l'électrode positive peut, elle, devenir limitante pour le fonctionnement dans la cellule dans son ensemble. La capacité totale est donc calculée en prenant le minimum des deux quantités :

$$SOH = \min(C_{LLI}, C_{pos}) / C(0) \quad 31$$

## 7 Dégradation de l'électrolyte

Les électrolytes organiques ont tendance à se transformer en gaz au contact des électrodes en nickel [197]–[199] à haute température ( $>50^{\circ}\text{C}$ ). Un mécanisme chimique classique de cette transformation est décrit ici, il dépend cependant à chaque fois de l'électrolyte utilisé :



Broussely et al. [197] nous donne une courbe classique des dégradations engendrées dans ces cas-là, nous proposons de modéliser la quantité de gaz produite suivant l'équation suivante :

$$Q_{\text{gas}} = A(1 - \exp(-Bt)) \quad 33$$

Les bulles de gaz assèchent les électrodes et empêchent les ions lithium d'entrer ou de sortir des particules concernées, la perte de lithium cyclable est donc calculée de cette manière :

$$LLI_{\text{gas}} = k_{\text{gas}} Q_{\text{gas}} \quad 34$$

Avec  $k_{\text{gas}}$  le coefficient de proportionnalité entre perte de lithium cyclable et quantité de gaz formé.

Lors des essais à  $60^{\circ}\text{C}$  et les essais d'alternance thermique, ce mécanisme est pris en compte et permet de modéliser correctement les dégradations observées.

## 8 Evolution de la résistance

Afin de rendre compte globalement du vieillissement de la cellule, nous proposons un modèle d'évolution de la résistance à partir des grandeurs internes prédites par le modèle de vieillissement. A des fins de simplification, on considère uniquement l'évolution de la résistance mesurée sur 10s en décharge à 50% de SOC. On assigne une valeur de conductivité à chaque groupe d'espèces chimiques formées (que ce soit la SEI réversible ou irréversible), l'augmentation de résistance devient proportionnelle à la quantité de chacune de ses grandeurs.

$$R = R_i + \frac{n_{SEI_{rev}}}{G_{rev}} + \frac{n_{SEI_{irr}}}{G_{irr}} \quad 35$$

Avec  $G_{\text{rev}}$  et  $G_{\text{irr}}$  les conductances massiques de chaque espèce, exprimées en  $\text{mol} \cdot \Omega^{-1}$ .

Par ailleurs, une partie de la quantité de Mn dissoute vient se déposer sur l'électrode négative et participe aussi à l'augmentation de la résistance globale. Lorsque le phénomène de la dissolution entre en jeu, il faut aussi prendre en compte ce phénomène de navette et la déposition.

$$R = R_i + \frac{n_{SEI_{rev}}}{G_{rev}} + \frac{n_{SEI_{irr}}}{G_{irr}} + \frac{n_{\text{Mn}}}{G_{\text{Mn}}} \quad 36$$

Cette modélisation a pour limite de ne donner qu'une seule valeur de résistance, alors que la résistance est différente à chaque état de charge et évolue différemment en fonction du vieillissement pour une même cellule. Cependant elle donne une estimation de ces valeurs et permet de faire des calculs approchés de puissance.

### **III. Application à la campagne de MOBICUS**

Le modèle de vieillissement établi, on peut identifier ses paramètres à partir de la campagne d'essais complète dans un premier temps. Cette partie nous permet de vérifier que l'approche de modélisation est capable de représenter les phénomènes observés en essais. On s'intéressera aussi à l'extrapolation du modèle sur les essais d'alternance, non utilisés pour l'identification.

#### **1      Conditions calendaires**

Les essais calendaires permettent de mettre en œuvre la partie modèle de vieillissement "à l'équilibre". On vérifiera l'adéquation du modèle avec les résultats mais aussi le sens physique qui a été donné aux paramètres.

##### **a      Evolution de la capacité (cas général)**

A partir des données présentées dans le chapitre 2, on identifie les paramètres du modèle afin de prédire l'évolution de la capacité dans toutes les conditions. L'identification se déroule en plusieurs étapes, à partir d'une minimisation de la somme des écarts entre la prédiction du modèle et les données expérimentales. Premièrement, les paramètres des lois d'Arrhenius ( $A$  et  $E_a$ ) et les paramètres de double couche électronique sont identifiés sur les données entre 0 °C et 45 °C (tous SOC, exceptés 45 °C – 65 %). Ensuite, les paramètres de génération de gaz sont identifiés à partir de la prédiction du modèle de dégradation de l'électrode négative sur les données des essais à 60 °C. Enfin, les données des essais à SOC 65 % et hautes températures (>45 °C), sont utilisées pour déterminer les paramètres du modèle de dégradation de l'électrode positive. Sur la Figure 37, on peut voir les résultats de prédiction du modèle lors de la première étape (0 °C-45 °C) ainsi que les écarts absolus entre les prédictions et les données expérimentales.

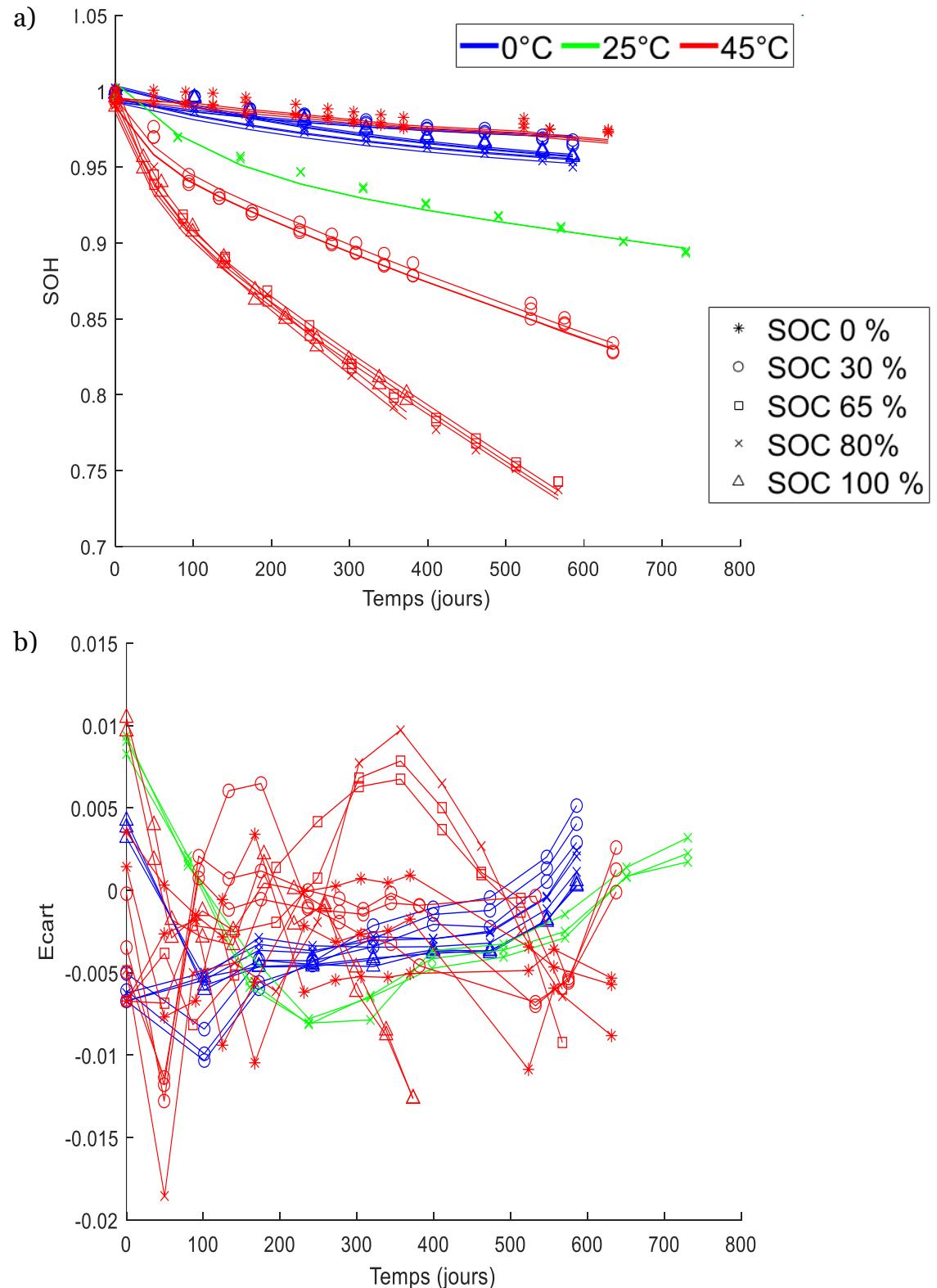


Figure 37 : a) Prédiction du modèle (courbes) et résultats d'essais (marqueurs) sur la campagne en conditions statiques entre 0°C et 45°C. b) Ecarts absolus entre la prédiction et les résultats d'essais.

On peut voir que le modèle est capable de prédire les différentes tendances observées lors des essais : une première dégradation rapide suivie d'un régime linéaire. L'écart entre la prédition et les données est stable sur toute la durée simulée, on ne constate pas de dérive des écarts. Les résultats présentés montrent une bonne prise en compte de la perte de lithium (considérée ici comme responsable de la perte de capacité). Ils n'ont cependant pas été corroborés par l'étude des courbes de tension. La méthode d'identification des paramètres choisie minimise l'écart absolu entre les prédictions et les données expérimentales, elle ne prend pas en compte les écarts relatifs. De ce fait, les prédictions de faibles dégradations ont tendance à présenter une forte erreur relative en utilisant cette méthode. On peut constater dans le Tableau 3 qu'ici, elles restent du même ordre de grandeur que les écarts absolus.

*Tableau 3: Ecarts relatifs et absolus sur la campagne d'identification.*

	Max	Moyen	Percentile 75 %
Ecart absolu	1,85 %	0,4 %	0,57 %
Ecart relatif	1,95 %	0,43 %	0,61 %

Le percentile 75 % est la valeur en dessous de laquelle sont 75 % des écarts.

### b      Evolution de la capacité (cas particuliers)

Au modèle de dégradation de l'électrode négative utilisé précédemment, nous avons ajouté des modules permettant d'expliquer certains résultats d'essais. Sur la Figure 38 on peut voir la prédition du modèle sur les essais à 60 °C.

Comme détaillé lors de la description du modèle, l'électrode positive peut devenir limitante à haute température et forte lithiation. Sur la Figure 39.a, on peut voir les prédictions réalisées par le modèle après apprentissage sur les données expérimentales à 45 °C et 60 °C. La Figure 39.b présente l'évolution de la capacité à 45 °C et 65 % de SOC, en mettant en évidence quelle électrode est limitante pour la capacité. Ce changement d'électrode limitante au milieu du vieillissement permet de prédire le changement de pente observé dans les essais. La dégradation maximum que peut apporter l'électrode positive est plafonnée à 50 % de la capacité max, elle n'est atteinte que dans l'essai à 60 °C et l'essai d'alternance thermique.

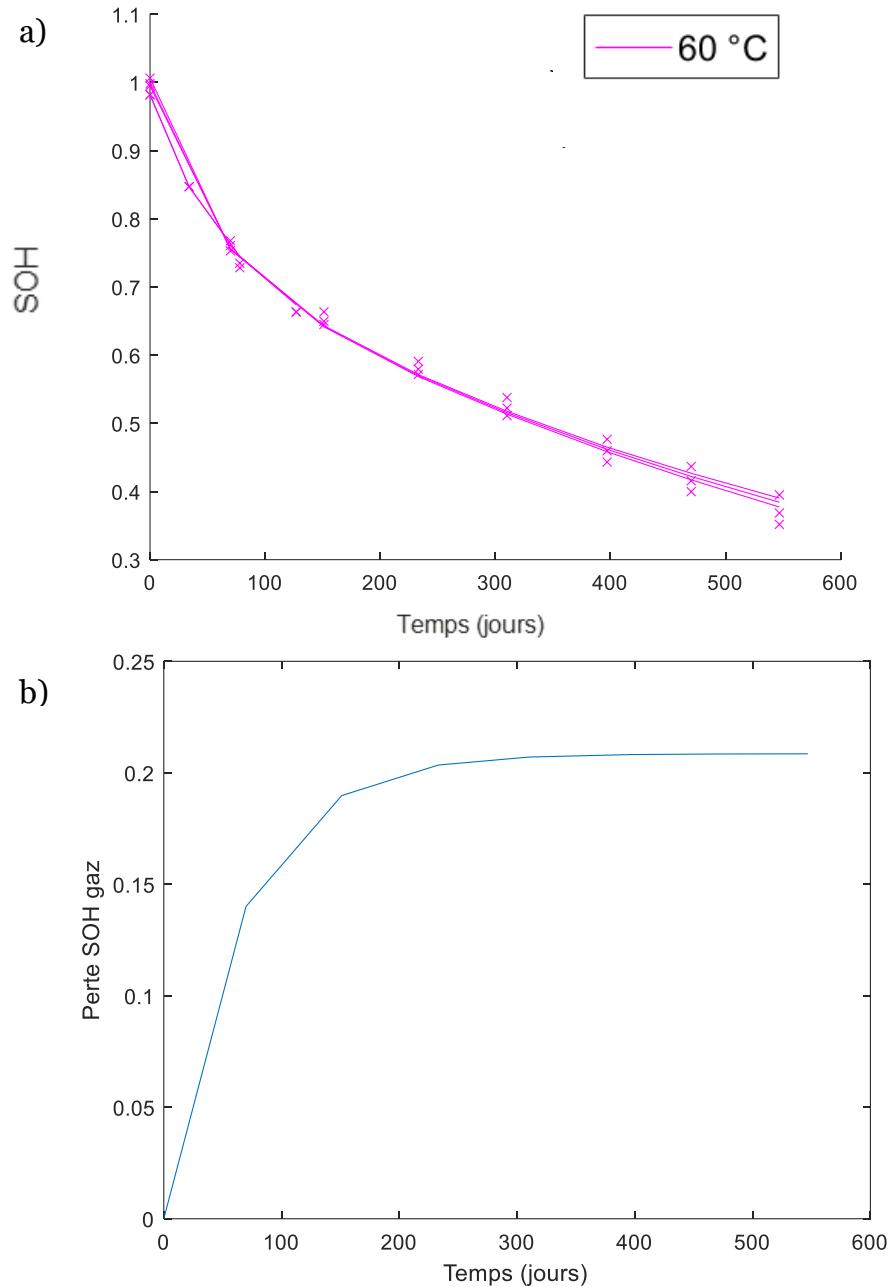


Figure 38 : a) Prédictions du modèle sur les essais à 60 °C avec prise en compte de la génération de gaz. b) capacité perdue imputable à la formation de gaz selon le modèle.

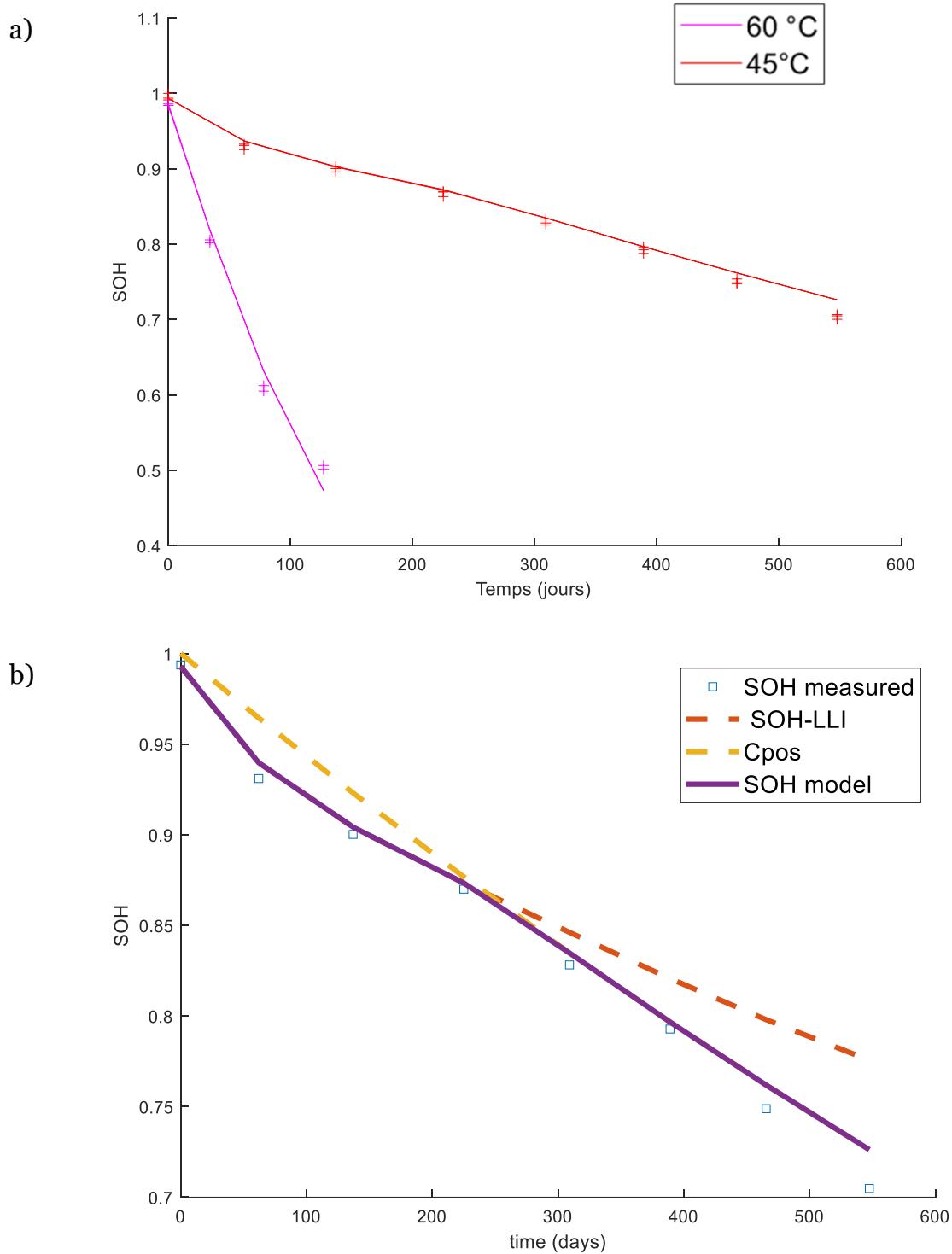


Figure 39 : a) Prédictions du modèle sur les essais à 65 % de SOC 45 °C (en rouge) et 60 °C (en rose).  
b) Evolution de la capacité de chaque électrode (Cpos et SOH-LLI en pointillés) et de la capacité de la cellule (SOH model en violet).

### c Interprétation de la valeur des paramètres

Les paramètres identifiés sont résumés dans le Tableau 4. Les constantes de réaction ont des valeurs qui correspondent à ce qui est attendu par la littérature. La valeur du paramètre  $a$  nous permet de déterminer que pour cette technologie, le phénomène de double couche électronique masque complètement le potentiel de l'électrode négative pour la réaction de dissolution : elle n'est pas du tout impactée par celui-ci.

Tableau 4: Valeurs des paramètres identifiés.

<b>Paramètre</b>	<b>Valeur</b>
$A_1$	$5,1.10^3 \text{ mol.s}^{-1}$
$E_{a1}$	$3,9.10^4 \text{ kJ.mol}^{-1}$
$A_2$	$1,5.10^3 \text{ mol.s}^{-1}$
$E_{a2} - 0,5bF$	$4,2.10^4 \text{ kJ.mol}^{-1}$
$A_3$	$9,7.10^7 \text{ mol.s}^{-1}$
$E_a$	$6,2.10^4 \text{ kJ.mol}^{-1}$
$a$	-0,24

### d Evolution des grandeurs internes

L'évolution des grandeurs internes calculées nous permet d'obtenir des informations complémentaires sur le fonctionnement du modèle et des dégradations de la cellule. Sur la Figure 40 on trouve l'évolution de chacune des grandeurs internes ( $\text{SEI}_{\text{rev}}$ ,  $\text{SEI}_{\text{irr}}$ ) pour l'essai 45 °C 100 % de SOC. On remarque notamment que la quantité de  $\text{SEI}_{\text{rev}}$  est responsable de la dégradation initiale observée puis que sa quantité se stabilise rapidement. Ensuite, l'évolution de la quantité de  $\text{SEI}_{\text{irr}}$  est le moteur de la dégradation. Cette évolution dépend, selon les équations de la quantité de  $\text{SEI}_{\text{rev}}$  instantanée. En calendaire, il apparaît donc à travers cette méthode de modélisation que les dégradations de la capacité de la cellule ne dépendent que du phénomène transitoire initial et de la première partie de la vie de la cellule (dans des conditions fixes).

Cette information est cruciale pour la suite des travaux : par cette approche de modélisation il est possible de prévoir la dégradation principalement à partir du comportement initial de la cellule lors des essais et donc de prédire l'évolution de la capacité à partir du début de l'essai seulement, comme il sera montré dans les parties suivantes. Cela souligne l'importance de la modélisation du début de vie de la cellule.

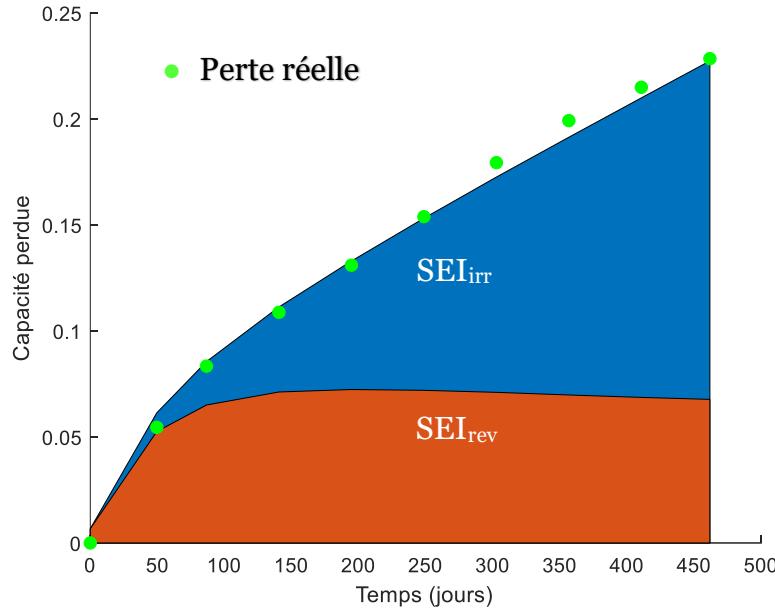


Figure 40: Répartition des différentes formes de SEI dans la perte totale calendaire : on peut voir la stabilisation rapide de la quantité réversible. En orange la  $SEI_{rev}$  et en bleu la  $SEI_{irr}$ . Les points verts sont les données d'essais.

Lors d'essais, il arrive fréquemment que l'on observe un regain de capacité au début de la vie de la cellule, du moins au début de l'essai comme on peut le voir pour la cellule stockée à 40 °C SOC 20 % de l'article suivant (figure 5.a) [200]. Nous avons interprété cela comme un regain dû à la diminution de la quantité de capacité réversible lors du passage du stockage à un essai dans une condition moins dégradante. L'approche de modélisation développée nous permet de rendre compte de ces phénomènes comme on peut le voir sur la Figure 41.

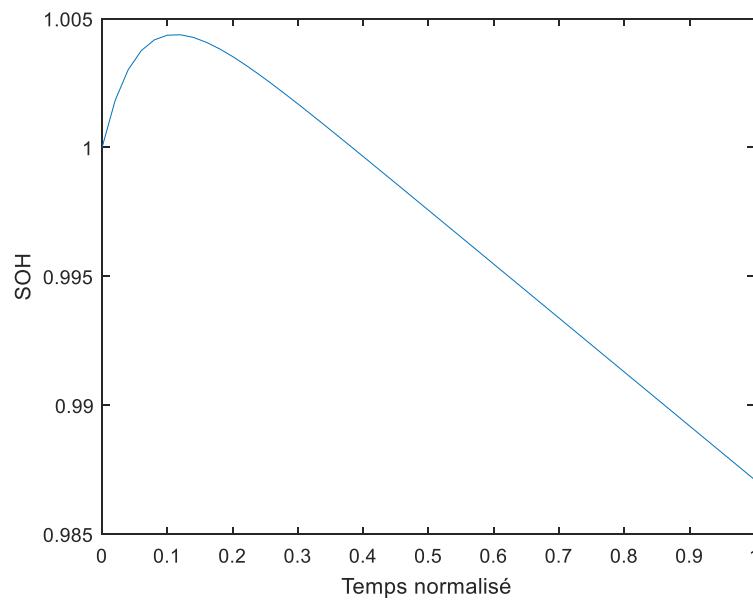


Figure 41: Regain initial de capacité dans une condition à SOCo% 45°C : la condition étant moins dégradante que lors du stockage précédent l'essai de vieillissement, le modèle peut prédire un regain via une perte réversible initiale non nulle.

Cette évolution initiale, constatée aussi dans la littérature a été aussi associée à différents mécanismes. Lewerenz et al. expliquent le phénomène par les différences de surfaces actives entre les électrodes [201], Rodriguez propose un mauvais alignement des électrodes [202].

### e Evolution de la résistance

L'approche choisie pour modéliser l'évolution de la résistance est très simple et ne repose que sur la prise en compte de la conductance de chacune des couches qui se déposent sur les électrodes ( $SEI_{rev}$ ,  $SEI_{irr}$  et dépôt de Mn). La Figure 42 montre l'évolution de la résistance dans les différentes conditions calendaires.

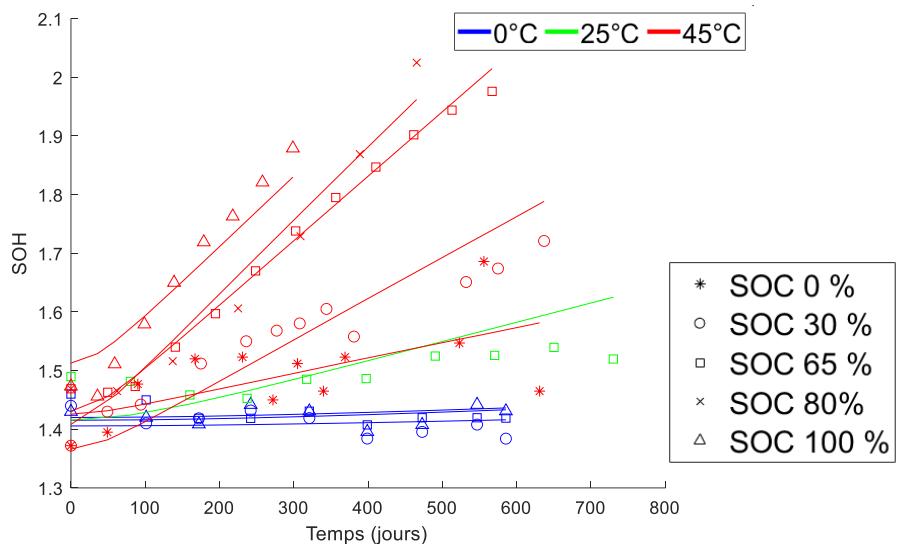


Figure 42: Prédiction du modèle de résistance pour les conditions de  $0^{\circ}\text{C}$  à  $45^{\circ}\text{C}$ . les lignes sont les prédictions, les marqueurs les résultats d'essais.

La prise en compte de valeurs de conductance différente pour chaque variable interne permet au modèle de prédire l'évolution de la résistance avec une erreur moyenne faible (inférieure à 3 % en moyenne) tout en utilisant un nombre de paramètres restreints. L'approche a aussi pour avantage d'être transposable directement au cyclage, qui étudie l'évolution des mêmes variables internes. Les conductances sont identifiées de la même façon que les paramètres du modèle de capacité, par une méthode des moindres carrés. Ils sont résumés dans le Tableau 5.

Tableau 5: Valeurs identifiées pour le modèle de résistance.

Espèce	Conductance mol . $\Omega^{-1}$
$SEI_{rev}$	$8.10^7$
$SEI_{irr}$	0,42
Dépôt Mn	1,86

On voit que pour la résistance, la quantité de  $SEI_{rev}$  ne semble pas avoir d'impact. Peut-être est-ce dû à une grande perméabilité ionique de cette couche.

## **2      Conditions en cyclage**

### **a      Evolution de la capacité**

Le modèle hors-équilibre réutilise les valeurs identifiées dans le modèle à l'équilibre, notamment pour les vitesses de formation et de dissolution de la SEI<sub>rev</sub>. Le courant d'échange est aussi utilisé pour déterminer la surtension autour de l'électrode négative. Sur la Figure 43 on peut voir les résultats de prédictions dans toutes les conditions étudiées, séparées par température.

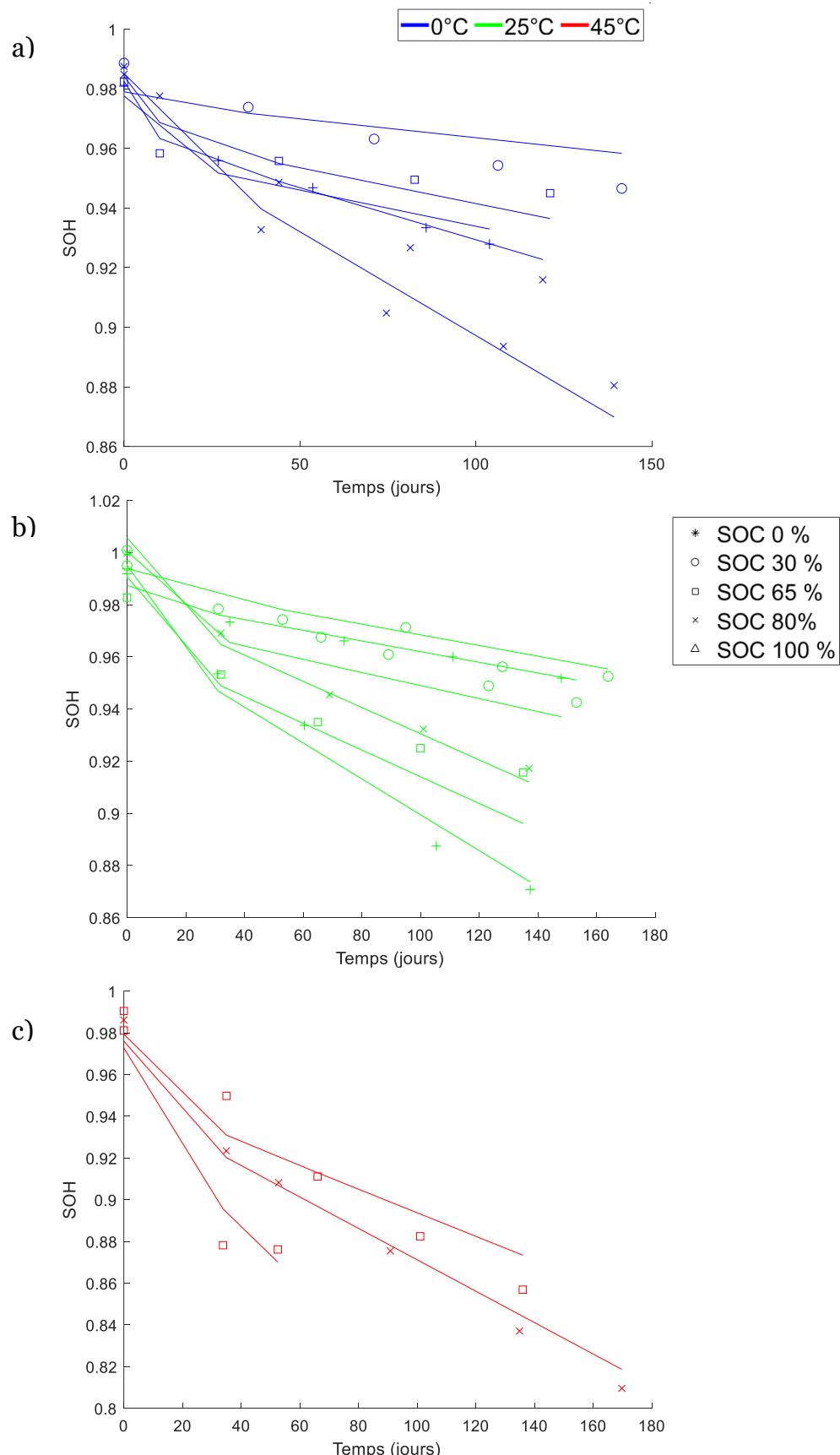


Figure 43: Prédiction du modèle sur les résultats de cyclage. a)  $0^{\circ}\text{C}$ , b)  $25^{\circ}\text{C}$ , c)  $45^{\circ}\text{C}$ .

D'elle-même la surtension déterminée par le courant d'échange permet d'accélérer la dégradation à froid (à 0 °C la surtension est plus élevée pour un même courant qu'à 25 °C). Cela permet de rendre compte de ce qui est observé durant les essais : les cellules vieillies à froid en cyclage se dégradent autant que celles à 25 °C à cause de la dépendance en température du courant d'échange. La partie dégradation "mécanique" est celle qui endommage le plus chaque cellule et permet cette dépendance quasi-linéaire au nombre de cycle. La Figure 44 montre les écarts absolus sur toutes les conditions. Ils sont inférieurs à 0,02 % pour des dégradations allant jusqu'à 20 % de perte de capacité.

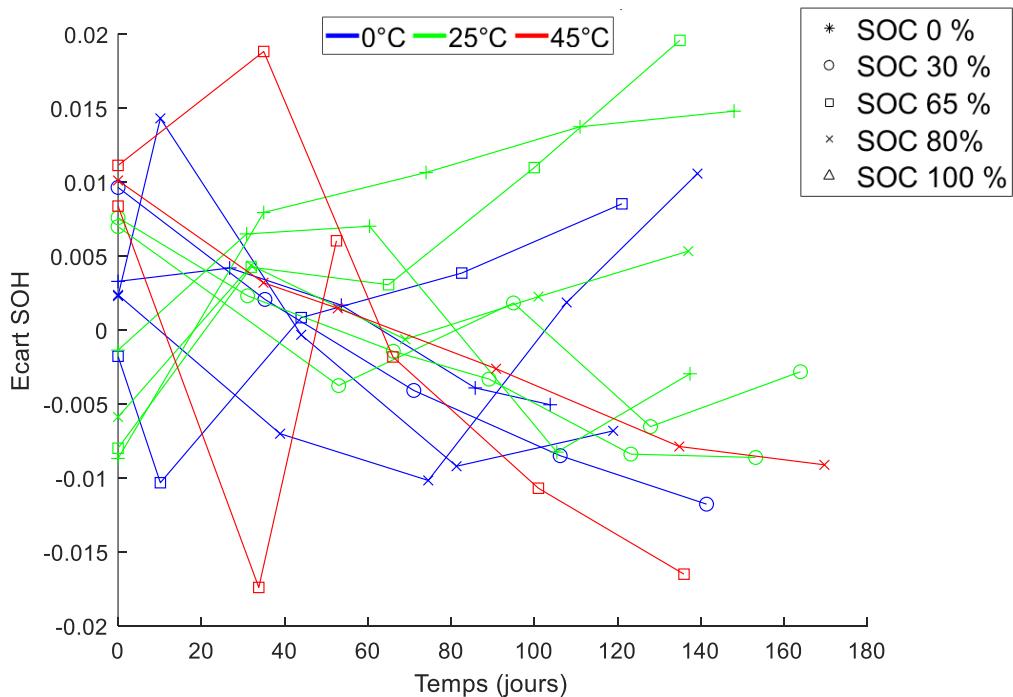


Figure 44: Ecarts absolus entre les prédictions du modèle de cyclage et les résultats d'essais.

Sur les conditions de cyclage, on constate le même comportement que pour les essais calendaires à savoir une phase transitoire suivie d'un régime quasi-linéaire. On constate que la phase transitoire est plus rapide pour les conditions de cyclage. Comme indiqué dans les hypothèses du modèle, la dégradation à l'équilibre est limitée par la disponibilité électronique et la SEI met du temps à se mettre en place. Hors-équilibre, les électrons sont facilement accessibles via le courant entrant dans la cellule et la SEI réversible peut s'équilibrer plus rapidement.

La rapidité de stabilisation après l'état transitoire questionne sur la possibilité d'identification du modèle sur des essais très courts de cyclage et de la remontée de ces résultats sur les essais calendaires afin de réduire la durée des essais. Les essais de cyclages montrent aussi des dégradations plus importantes plus rapidement mais sont plus difficiles à mettre en œuvre.

### b Résistance en condition de cyclage

La prédiction de l'évolution de la résistance ne demande pas de travail supplémentaire. C'est la force de cette approche via variables internes : les évolutions hors équilibres agissent sur les mêmes grandeurs, permettant de réutiliser les paramètres identifiés précédemment. Il n'y donc aucun paramètre nouvellement identifié pour prédire les résistances sur la Figure 45, seulement les résultats du modèle hors-équilibre et les conductances calculées précédemment.

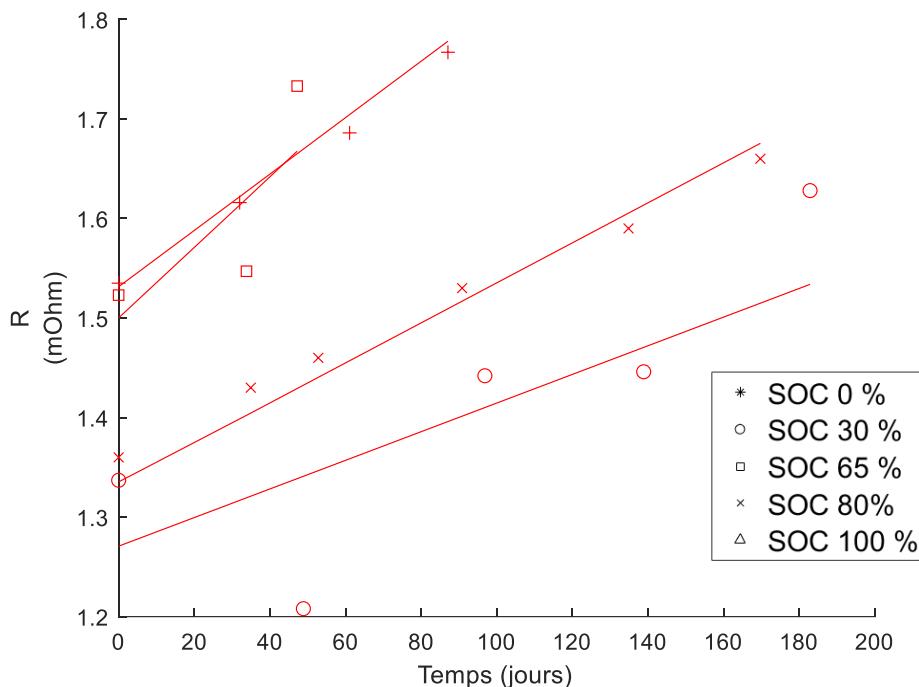


Figure 45: Prédiction du modèle de résistance identifié sur les essais de cyclage à 45 °C.

### 3 Essais de validation

Les différents essais de validation ont été présentés dans le chapitre 2. Tout d'abord seront présentés les prédictions du modèle sur les essais calendaires avec alternance de SOC. Pour ceux-là, la cellule SAMSUNG de 29 Ah sera aussi utilisée exceptionnellement. Ensuite, on étudiera les essais calendaires avec alternance de température puis les essais d'alternance calendaire - cyclage.

a      Calendaire avec alternance de SOC à 45 °C

Les essais d'alternance de SOC permettent d'observer la robustesse du modèle pour prédire des variations dans les conditions de stockage. La première figure montre les résultats sur les deux références LG et SAMSUNG. La cellule LG a un comportement assez classique à première vue mais la cellule SAMSUNG présente un regain de capacité lors de passages à une condition moins dégradante que le modèle est capable de prédire à partir d'identification en conditions fixes. La Figure 46 montre l'évolution du SOH lors de l'alternance.

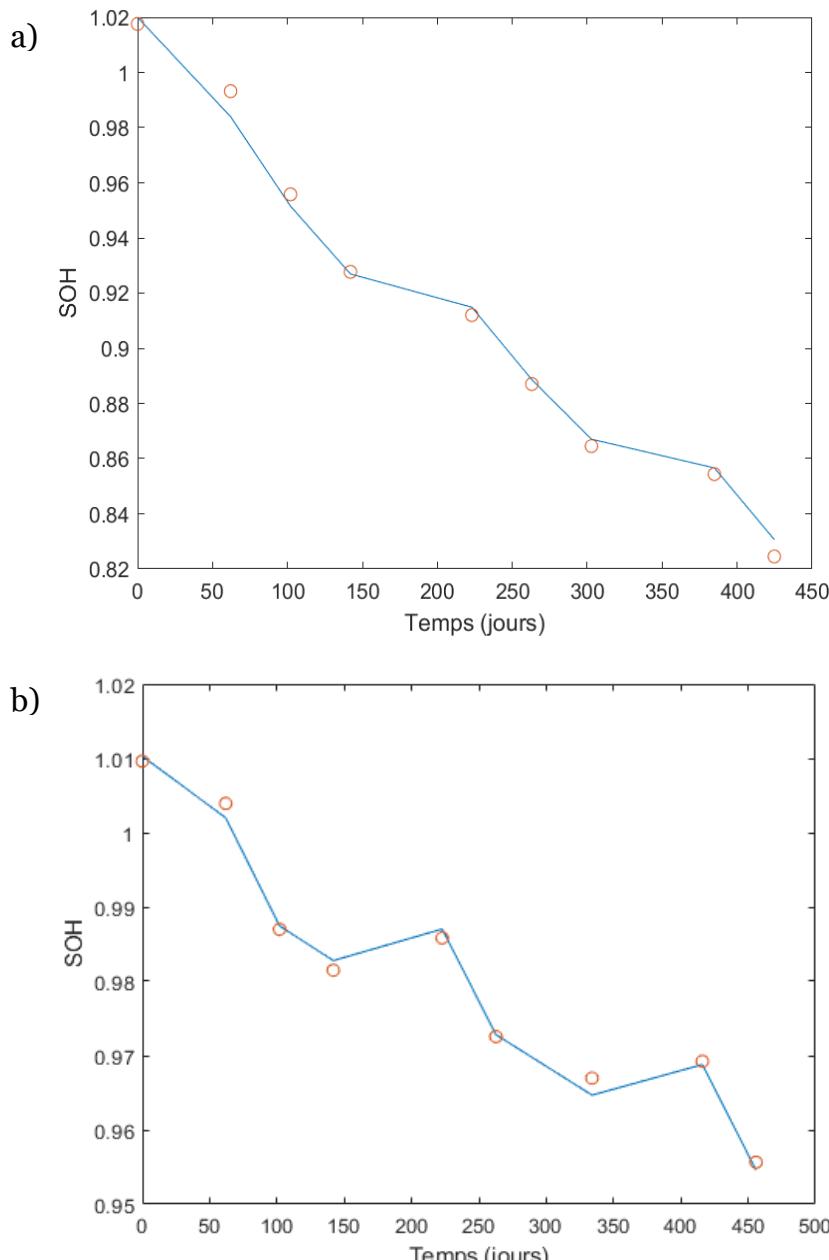


Figure 46: Prédictions sur les essais calendaires d'alternance de SOC à 45 °C : sur la cellule LG (a) et sur la cellule Samsung (b). Les points sont les données d'essais et les lignes les prédictions du modèle.

### b      Calendaire avec alternance de température à 45°C

Les essais d'alternance de température ont été réalisés à deux SOC de stockage. Les essais à 100 % de SOC suivent le vieillissement de l'électrode négative, accentué par la formation de gaz lors des passages à 60 °C. Les essais à 65 % de SOC sont, comme dans le cas calendaire classique, très limités par la dissolution du manganèse et présentent une baisse de capacité très rapide à 60 °C jusqu'à 50% de SOH. La capacité de l'électrode négative ne suit pas du tout la même dégradation. On peut voir sur la Figure 47 les prédictions du modèle dans les deux cas ainsi que la répartition de chacune des dégradations ainsi que la dégradation limitante.

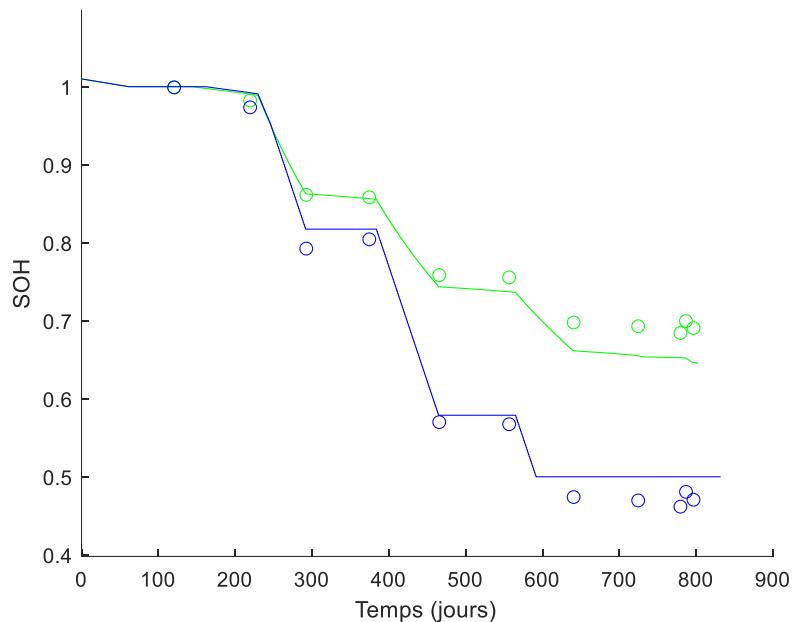


Figure 47: Prédiction sur les essais d'alternance thermique : en bleu SOC 65 % avec une limitation de la capacité par l'électrode positive et en vert SOC 100% avec une limitation de la capacité par l'électrode négative.

La prédition dans les deux cas est très proche des mesures réalisées lors des essais, on constate un écart max de 4 % pour l'essais à 65% et 5 % pour l'essai à 100 %. La tendance de la dégradation est prédictive par les différentes parties du modèle identifiées sur les essais en conditions statiques. La robustesse du module à ces changements quotidiens de température et au passage de différents modes de dégradation est prouvée par ces résultats. La Figure 48 présente la répartition des différents des pertes de capacité associées à chaque mode de dégradation.

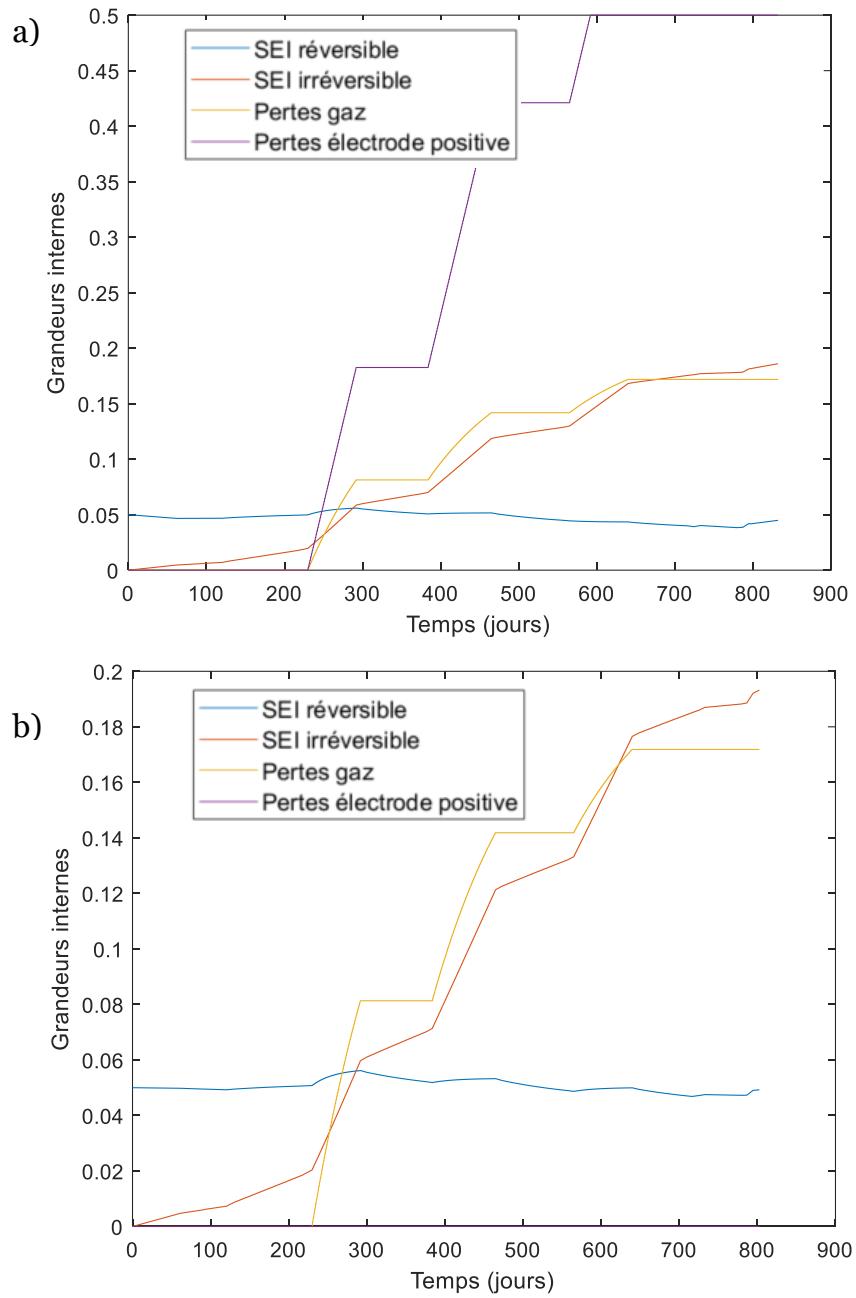


Figure 48: Evolutions des grandeurs internes pour les essais de cyclage d'alternance thermique. En bleu la SEI réversible, en orange la SEI irréversible, en jaune la perte due au gaz et en violet la perte de capacité de l'électrode positive a) SOC 65 % b) SOC 100 %.

### c      Alternance calendaire - cyclage

Les conditions d'alternance calendaire – cyclage sont les plus proches que l'on ait d'une utilisation réelle dans la campagne d'essais. Lors des essais à 25 °C, on ne constate pas de dissolution de manganèse ni de formation de gaz. Ils permettent donc de valider l'unification de la brique élémentaire du modèle, la dégradation de l'électrode négative. Ensuite les essais à 45 °C permettent, pour les premières mesures d'étendre le modèle en rajoutant la prise en compte de la dissolution du manganèse dans la suite de l'essai. Sur la Figure 49, on voit les résultats pour l'ensemble de ces essais.

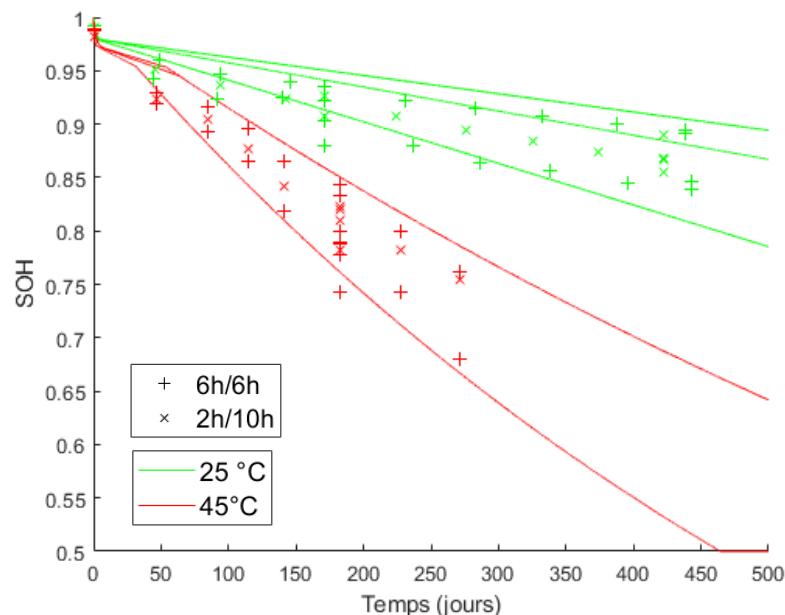


Figure 49: Essais d'alternance calendaire - cyclage à 25 °C (en vert) et 45 °C (en rouge).

On peut voir que la tendance est suivie pour les essais à 25 °C, l'erreur ne croît pas avec le temps et reste inférieure à 5 % durant tout l'essai. Pour les essais à 45 °C, le comportement est prédict dans les deux phases du vieillissement et ne diverge pas des données expérimentales. La figure suivante permet de visualiser l'évolution des différentes grandeurs internes pour l'essai 45 °C SOC 65 % 2 h/10 h. On constate que pour les premiers points mesurés la capacité de la cellule est limitée par la capacité de l'électrode négative puis qu'à partir de t>20 jours elle devient limitée par la capacité de l'électrode positive.

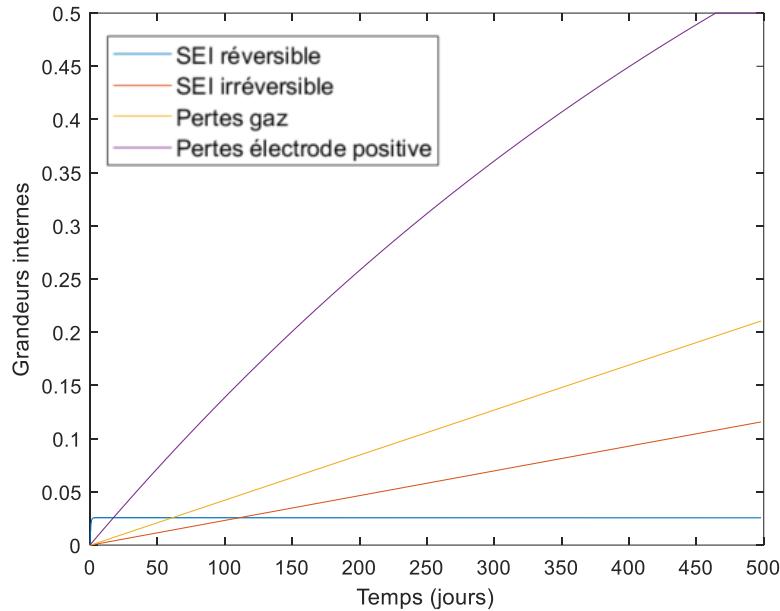


Figure 50 : Evolution des grandeurs internes pour l'essai SOC 65 % 6 h-6 h 45 °C : perte de capacité de l'électrode positive (en violet), SEI réversible (en bleu), SEI irréversible (en orange), perte de SEI spécifique au cyclage (en jaune).

## IV. Conclusions

Dans ce chapitre un modèle de vieillissement a été développé, permettant de rendre compte de l'ensemble des phénomènes observés lors des essais de vieillissement sur les cellules LG de la campagne de MOBICUS. Le modèle a été pensé pour être le plus réduit possible, c'est à dire en utilisant un minimum de paramètres, afin de réduire les temps tout en tenant compte des principaux mécanismes de vieillissement. Il est basé sur une approche semi-empirique des modes de dégradations de la cellule, couplant une forme réduite des équations de l'électrochimie et une approche empirique des potentiels locaux au niveau de l'électrode négative.

La campagne de MOBICUS a permis de tester la validité du modèle sur les données des essais calendaires et de cyclage et d'identifier les paramètres en conditions fixes. Ces paramètres ont ensuite été utilisés pour valider la robustesse du modèle sur différents essais d'alternances. En outre, l'approche de modélisation a permis de former un modèle d'évolution de la résistance des cellules à moindre coût.

Finalement, à partir de ce modèle nous allons pouvoir établir une stratégie de réduction des essais, que ce soit leur nombre ou leur durée. Des observations ont pu être faites quant au fonctionnement du modèle qui ouvrent des pistes pour certains axes de recherches ; ils seront développés dans les chapitres suivants.



# Chapitre 4 : Modélisation stochastique des incertitudes

## I. Introduction

Dans le chapitre précédent, un modèle de vieillissement a été développé et validé sur différentes technologies. Il permet de prédire l'évolution de capacité et de résistance mais ne donne aucune information sur l'incertitude de la prévision. Ce chapitre propose une méthode d'évaluation de ces incertitudes en associant au modèle de vieillissement un modèle stochastique. On obtient une distribution probabiliste de prédictions plutôt qu'une unique valeur. Cela nous donne des indicateurs statistiques supplémentaires de performance du modèle (variance, intervalles de confiances).

Dans ce chapitre, on détaille le développement du modèle stochastique, basé sur une méthode de Monte-Carlo [203] associée au principe de l'échantillonnage préférentiel [204]. Les résultats de cette méthode ainsi que les indicateurs que l'on peut en tirer pour estimer des intervalles de durée de vie restante sont présentés sur différents essais. Ensuite, les écarts entre le modèle de vieillissement empirique et la moyenne prédite par la méthode stochastique couplée, ainsi que les effets d'un manque d'information sur la variance des estimations, sont étudiés. Finalement, une méthode de recalage du modèle a pu être dérivée du modèle stochastique, dans le cas où l'on obtient de nouvelles mesures postérieurement, en contradiction ou en accord avec les prédictions initiales (par exemple, si des mesures en fonctionnement diffèrent de la prédition du modèle réalisée sur données laboratoires, ou si on passe de cellules prototypes à des cellules de production).

## II. Sources d'incertitudes

Le modèle stochastique est principalement motivé par le besoin d'estimer les incertitudes autour de la prédition du modèle physique. Lors des essais mais aussi de l'utilisation des batteries, de nombreuses mesures et hypothèses rendent la prédition incertaine et il est important de le quantifier. Dans cette partie, on étudie les différentes sources d'incertitudes mais aussi en quoi la problématique de la thèse rend leur estimation nécessaire.

## 1 Propres aux essais

Lors de la modélisation, trois principales sources de variabilité peuvent découler des essais :

- Des disparités de production ;
- Une méconnaissance de ce que la cellule a subi lors de son stockage depuis la production et son transport au lieu d'essai ;
- La pratique des essais en eux-mêmes.

### a Incertitudes pré-essai

Premièrement, les cellules d'une même référence présentent toujours des disparités entre elles. En effet, même si les lignes de production ont un résultat très reproductible, d'une ligne à l'autre, des cellules produites à quelques mois d'intervalles présentent une dispersion de performance. Cette dispersion initiale peut être accentuée par des conditions de stockage différentes pour différents lots de cellules. Cette information n'est pas forcément divulguée et est cependant nécessaire à la modélisation, forçant des hypothèses sur les dégradations initiales de la cellule. On peut voir sur la figure suivante que dans les cas des cellules Samsung de MOBICUS, la dispersion était très prononcée avec des cellules dont la capacité est initialement mesurée entre 96% et 102% de la capacité nominale.

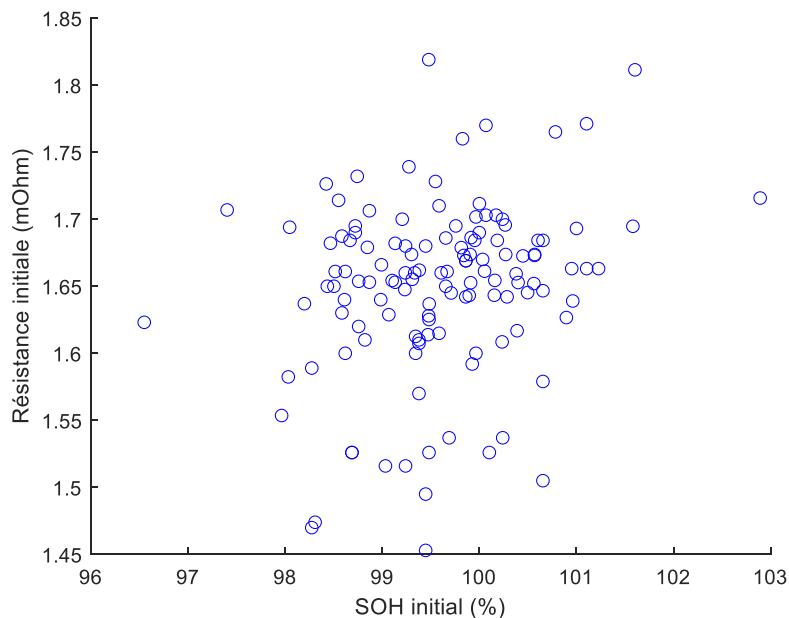


Figure 51 : Dispersion de capacité et de résistance initiale sur les cellules SAMSUNG 29 Ah.

## b Incertitude pendant l'essai

Deuxièmement, il faut considérer les incertitudes relatives à la manière dont les essais sont conduits au cours des phases de vieillissement et de caractérisation.

Les cellules sont stockées dans des enceintes climatisées où la température est régulée. Pour les essais calendaires où il n'y a pas de circulation de courant, la température de la cellule est la même que celle de l'enceinte qui doit être calibrée régulièrement. Pour les cellules en cyclage cependant, le passage du courant fait chauffer les cellules (via l'effet Joule) et elles doivent être instrumentées [132], [205] pour pouvoir mesurer la température de peau de la cellule ; la température de cœur n'étant pas directement mesurable.

Le courant entrant et sortant des cellules est mesuré avec précision par des bancs étalonnés régulièrement. Cependant, le contrôle de l'état de charge reste difficile à maîtriser dû au phénomène d'autodécharge en calendrier et de courant d'offset ou rendement faradique non unitaire en condition de cyclage à profondeur d'état de charge partiel.

Finalement, les performances des cellules sont mesurées régulièrement. Le protocole prévoit par exemple ici de mesurer la capacité à 25°C, ce qui demande de stocker les cellules vieillissant à d'autres températures dans une enceinte à 25°C pendant un certain temps. Une durée maximale de stockage est prévue pour ces mesures mais différentes cellules d'une même campagne peuvent être testées à quelques jours d'écart provoquant une erreur supplémentaire.

La campagne MOBICUS a triplé les essais dans chaque condition, ce qui permet de vérifier les écarts entre les différentes cellules subissant un vieillissement dans une même condition. Pour toutes les conditions, l'écart maximum entre deux cellules ayant subi le même profil de vieillissement est inférieur à 1 % de SOH et l'écart moyen est de 0,26 % de SOH pour des cellules vieillissant jusqu'à 80 % de SOH dans la plupart des cas.

## 2 Modélisation

La modélisation du vieillissement est elle aussi source d'erreurs. Il est impossible de calculer dans un temps acceptable toutes les interactions physiques intervenant dans la cellule. De plus, cette entreprise nécessiterait de connaître toutes les espèces présentes dans la cellule, ainsi que les paramètres physiques de chaque électrode précisément (taille des grains, joints, porosité, etc, [157], [160], [206]). Ces informations ne sont pas données par le fabricant pour des raisons de propriété intellectuelle mais seraient nécessaires à l'élaboration d'un modèle complet et précis. De ce fait, il devient nécessaire de faire des hypothèses et des réductions des équations physiques ce qui limite le domaine d'application du modèle et le rend plus incertain. Les modèles dépendent aussi de paramètres déterminés à partir d'essais et le choix des essais réalisés introduit un biais dans leur identification. La transférabilité des résultats sur des conditions non testées n'est pas certaine et il est important de pouvoir estimer si la prédiction dans un usage réel sera fiable ou non.

### **III. Méthode de Monte—Carlo avec échantillonnage préférentiel**

Le nom « Monte-Carlo » regroupe un ensemble de méthodes ayant pour but d'estimer une distribution ou une valeur numérique basées sur des principes stochastiques : une grande quantité de résultats sont générés aléatoirement, puis évalués pour créer une distribution de résultats. Dans notre cas, le but est de calculer une distribution de résultats de simulation dont la moyenne correspond aux résultats d'essais. Cette distribution nous permet ensuite de calculer des intervalles de confiances sur la capacité restante après un profil ou sur la RUL.

En pratique, des simulations sont réalisées avec des paramètres dont les valeurs sont aléatoires. Les prédictions du modèle empirique sont ensuite évaluées en fonction de leur proximité avec les données d'essais pour calculer la distribution des erreurs. Afin d'accélérer le processus, un échantillonnage préférentiel est réalisé à partir des paramètres identifiés.

#### **1      Principe**

Si  $\theta$  est une variable aléatoire représentant le comportement physique de la cellule (i.e. les paramètres du modèle de vieillissement) avec une fonction de densité de probabilité  $f(\theta)$  (chaque paramètre est représenté par une densité qui lui est propre), on cherche à estimer les moments (espérance, variance) de la fonction  $G(\theta)$  qui représente le modèle physique. La fonction  $G$  est déterministe et connue initialement. Alors, les moments peuvent être dérivés de la manière suivante :

$$\mu = E[g(\theta)] = \int_{\Omega} G(\theta)f(\theta)d\theta \quad 37$$

$$\sigma^2 = E\{[G(\theta) - \mu]^2\} = \int_{\Omega} [G(\theta) - \mu]^2 f(\theta)d\theta \quad 38$$

Où  $\Omega$  est l'univers des probabilités,  $E$  est l'espérance statistique,  $\mu$  la moyenne et  $\sigma$  la variance. Pour estimer ces grandeurs à partir d'une méthode de Monte-Carlo, on discrétise l'espace des probabilités et on tire un grand nombre  $N$  de sets de paramètres  $\theta_i$  à partir de la fonction de densité de probabilité  $f(\theta)$ . La discrétisation nous permet d'estimer la moyenne  $\tilde{\mu}_N$  et la variance  $\tilde{\sigma}_N$  de cette manière :

$$\tilde{\mu}_N = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N G(\theta_i) \quad 39$$

$$\tilde{\sigma}_N^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N G^2(\theta_i) - \tilde{\mu}_N^2 \quad 40$$

Cependant, nous ne connaissons pas initialement la fonction de densité  $f(\theta)$ , nous choisissons donc une fonction initiale  $f_a(\theta)$  qui sera progressivement optimisée. Le principe de la méthode est d'estimer la fonction  $f(\theta)$  en comparant les prédictions obtenues à partir des sets  $\theta_i$  aux mesures d'essais via une fonction d'évaluation.

a **Méthode naïve**

Une première approche peut être de choisir une densité de probabilité uniforme pour  $f_a(\theta)$  et de laisser la pondération via la fonction d'évaluation déterminer la fonction  $f(\theta)$  sans information initiale. Cette méthode naïve a pour avantage de ne faire aucune hypothèse initiale et de n'apporter aucun biais à la distribution déterminée ; cependant elle nécessite un très grand nombre de simulations, ce qui selon la durée de simulation du modèle physique peut devenir prohibitif.

b **Méthode rapide**

Afin de réduire le temps de calcul, on propose d'utiliser un échantillonnage préférentiel. On détermine une distribution vraisemblable des paramètres qui nous sert de point de départ à la méthode. On peut créer cette distribution à partir d'une identification des paramètres optimaux pour simuler les résultats d'essais comme réalisé dans la partie précédente. Il est néanmoins nécessaire de s'assurer que les estimateurs des moments ne sont pas biaisés par la distribution que l'on choisit.

On définit une fonction de densité de probabilité  $f_1(\theta)$  initiale, associée à la fonction  $g_1(\theta)$  telle que :

$$g_1(\theta) = G(\theta)w_1(\theta) \quad 41$$

$$w_1(\theta) = \frac{f(\theta)}{f_1(\theta)} \quad 42$$

Où  $w_1(\theta)$  est une fonction de pondération. La moyenne se calcule maintenant de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \mu_1 &= E[g_1(\theta)] \\ &= \int_{\Omega} g_1(\theta)f_1(\theta)d\theta \\ &= \int_{\Omega} G(\theta)\frac{f(\theta)}{f_1(\theta)}f_1(\theta)d\theta = \int_{\Omega} G(\theta)f(\theta)d\theta = \mu \end{aligned} \quad 43$$

La moyenne n'est pas changée par cette méthode. Ce n'est pas le cas de la variance [207] :

$$\sigma_1^2 = E\{[g_1(\theta) - \mu]^2\} = \int_{\Omega} [g_1(\theta) - \mu]^2 f_1(\theta) d\theta = \int_{\Omega} g_1^2(\theta) f_1(\theta) d\theta - \mu^2 \quad 44$$

$$\sigma_1^2 = \int_{\Omega} G^2(\theta) w^2(\theta) f_1(\theta) d\theta - \mu^2 \quad 45$$

Avec l'estimateur de Monte-Carlo, on peut approcher cette valeur par :

$$\tilde{\sigma}_{1,N}^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N G^2(\theta_i) w_1^2(\theta_i) - \tilde{\mu}_N \quad 46$$

On cherche cependant à calculer la variance  $\sigma^2$  initiale et non  $\sigma_1^2$ . En revenant à l'équation 38, on peut l'obtenir de cette manière :

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= E\{[G(\theta) - \mu]^2\} = \int_{\Omega} G^2(\theta) f(\theta) d\theta - \mu^2 \\ &= \int_{\Omega} \frac{f_1(\theta)}{f(\theta)} g_1^2(\theta) f_1(\theta) d\theta - \mu_1^2 \end{aligned} \quad 47$$

Ce qui nous donne l'estimateur suivant :

$$\tilde{\sigma}_N^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N G^2(\theta_i) w_1(\theta_i) - \tilde{\mu}_N \quad 48$$

On remarque que la variance n'est plus pondérée par  $w_1^2$  mais par  $w_1$ . Ces estimateurs nous permettent donc de déterminer une valeur approchée de la moyenne et de la variance, il faut toutefois déterminer la fonction de densité de probabilité des paramètres qui correspond aux résultats d'essais  $f(\theta)$ . Comme expliqué précédemment, pour cela on simule les résultats à partir d'une distribution antérieure  $f_a(\theta)$  (choisie par la méthode d'échantillonnages préférentiel) que l'on calibre par la suite à partir des données d'essais. Cette calibration fait appel à une fonction de pondération et nous permet de donner une plus grande importance aux sets de paramètres  $\theta_i$  qui donnent les meilleures prédictions.

## 2 Fonctions de pondération $w_1$

La fonction de pondération doit répondre à plusieurs critères :

- Être maximale pour les essais les plus proches ;
- Décroître rapidement quand la prédiction se dégrade ;
- Être normalisée ( $\sum P_i = 1$  avec  $P_i$  les poids associés à chaque set de paramètres  $\theta_i$ ).

A partir de ces critères, nous avons décidé d'utiliser un noyau gaussien, issu des méthodes d'estimation par noyau (Kernel density estimation) [208]. Elle est définie telle que suit :

$$P_i = \frac{\exp [-h^2(\theta_i)]}{\sum_i P_i} \quad 49$$

Où  $h$  est une fonction d'évaluation décroissant avec la qualité de la prédiction : plus la simulation est proche des résultats d'essais, plus  $h$  a une valeur faible. Cette forme de fonction répond à tous les critères précédents, à condition de définir  $h$  comme une distance.

## 3 Fonctions d'évaluation $h$

Le choix d'une fonction d'évaluation adaptée est important pour le fonctionnement de la méthode. Il faut pénaliser les sets de paramètres  $\theta_i$  donnant un résultat trop éloigné des tests. Pour cela nous avons choisi d'utiliser la somme des écarts absous ou distance de Manhattan (distance L1) :

$$h(\theta_i) = \sum_{j=1}^n |g^j(\theta_i) - Y_j| \quad 50$$

Où  $g^j(\theta_i)$  est la prédiction dans la condition  $j$  du modèle physique pour les paramètres  $\theta_i$  et  $Y_j$  est la donnée d'essai pour la condition  $j$ . Cette forme de pénalisation correspond aux critères déterminés précédemment. On aurait aussi pu prendre la somme des écarts au carrés ou distance Euclidienne (distance L2) entre les prédictions et les données d'essai comme suit :

$$h(\theta_i) = \sum_{j=1}^n (g^j(\theta_i) - Y_j)^2 \quad 51$$

La fonction répond aux mêmes critères mais pénalise bien plus les écarts importants (par sa forme parabolique).

#### 4 Schéma de fonctionnement

Afin de récapituler les explications précédentes, voici un schéma algorithmique détaillant les étapes du calcul :

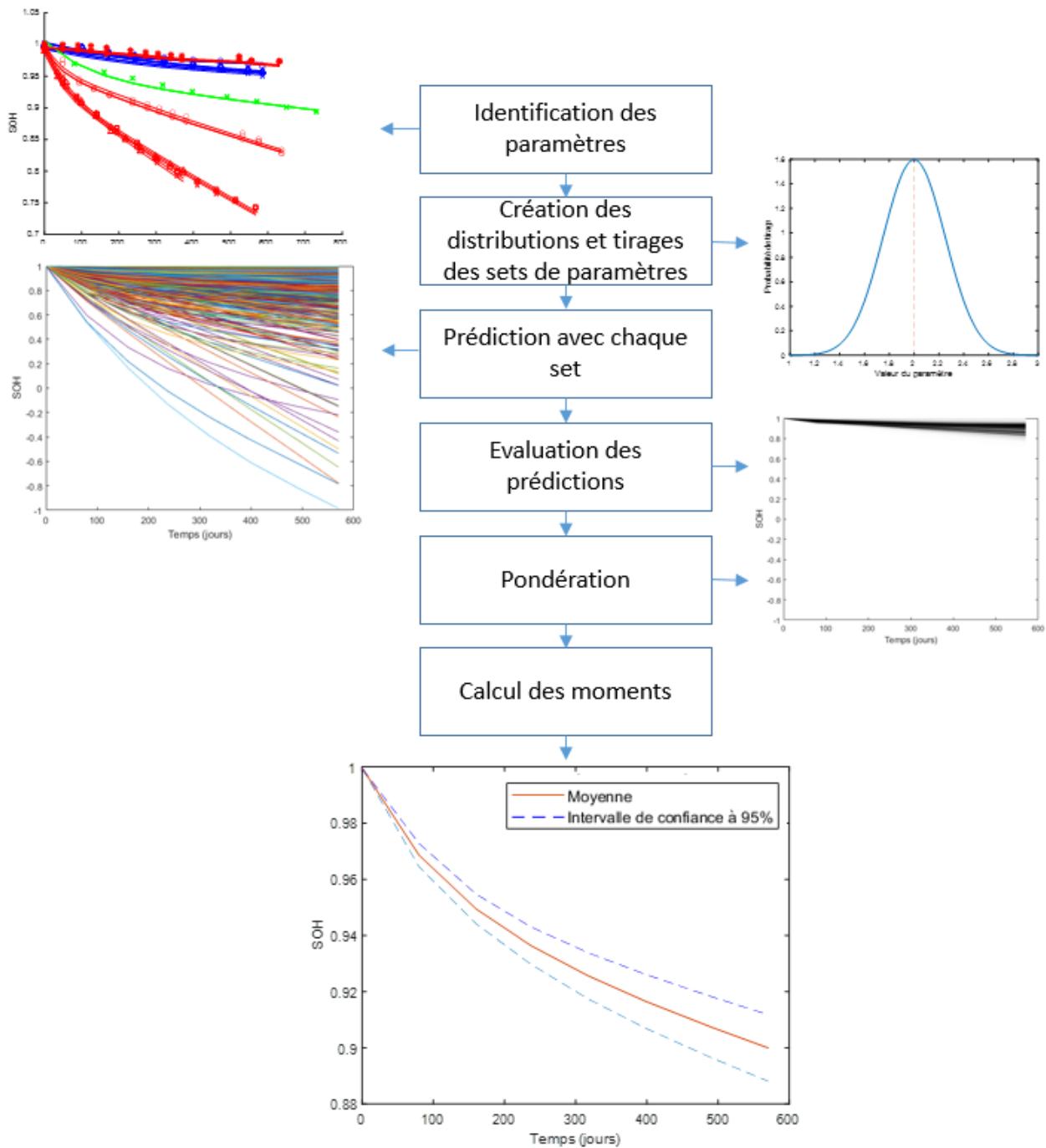


Figure 52 : Schéma de fonctionnement de la méthode.

## **IV. Application de la méthode à la base de données**

### **LG de MOBICUS**

La méthode de Monte-Carlo précédemment décrite est appliquée à l'estimation des dégradations aux cours des essais calendaires de la campagne de MOBICUS en utilisant le modèle décrit dans le chapitre 3. La section suivante décrit les résultats obtenus avec les méthodes naïves et rapides III.1. L'évolution des densités de probabilités des paramètres sera évaluée dans les deux cas.

#### **1 Moyenne et Variance**

##### **a Méthode naïve : densité de probabilité uniforme**

Dans un premier temps, nous sommes partis d'une distribution uniforme pour chaque paramètre. Cette méthode ne faisant aucune hypothèse sur la valeur des paramètres, il est nécessaire d'effectuer un grand nombre d'estimations pour obtenir une prédition moyenne proche des résultats expérimentaux. On peut voir sur les figures suivantes les résultats obtenus sur différentes conditions :

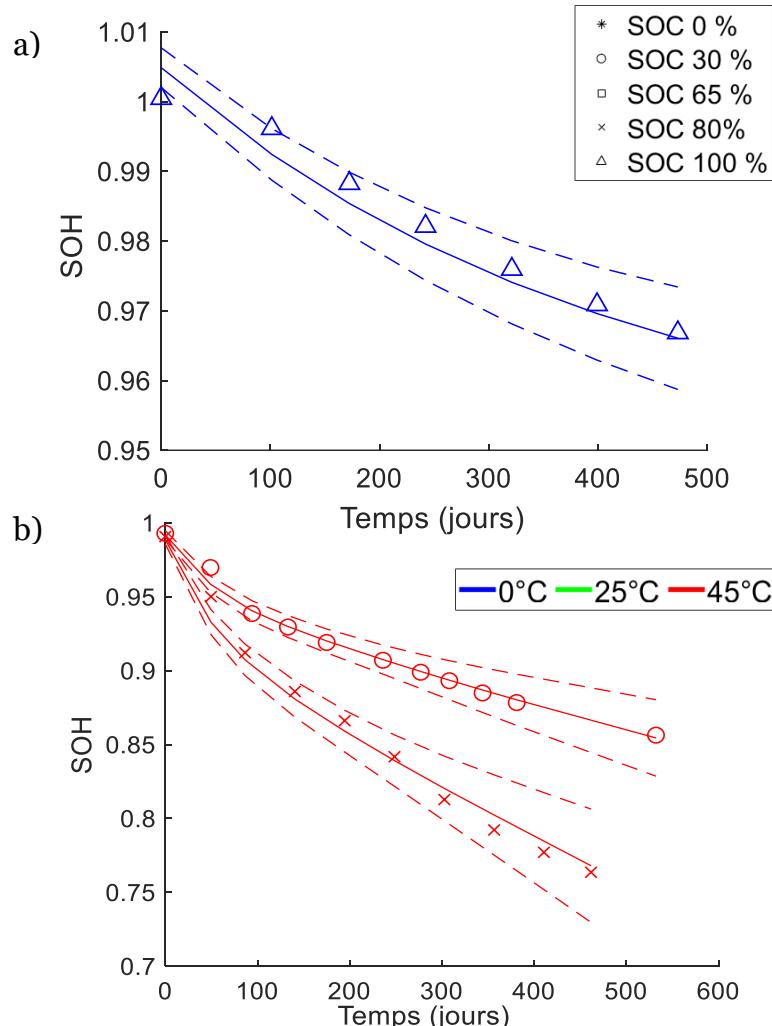


Figure 53 : Représentation des prédictions moyennes et intervalles de confiance à 95% estimée avec la méthode naïve pour les conditions calendaires 0 °C SOC 100 % (a) et 45 °C SOC 30 % et SOC 80 % (b).

Pour plus de clarté, le Tableau 6 résume les indicateurs de performances du modèle évalués pour la campagne d'essais complète calendaire.

*Tableau 6 : Moments statistiques sur la campagne complète.*

Ecart Max	Ecart Moyen	Variance Max	Variance Moyenne
1,55 %	0,55 %	2,22 %	0,49 %

Même si la précision apportée par la méthode peut satisfaire les éventuels utilisateurs, un de ses inconvénients majeurs est qu'elle requiert un nombre d'essais prohibitif. En effet, pour obtenir ceux présentés il a fallu 500 000 prédictions du modèle sur chacune des conditions. Le modèle étant très simplifié, il est possible de réaliser des prédictions dans un temps acceptable mais un si grand nombre fait perdre une partie de son intérêt à la légèreté du modèle. C'est pourquoi nous avons développé la méthode basée sur l'échantillonnage préférentiel détaillée précédemment et dont les résultats sont présentés dans la partie suivante.

### b      Méthode rapide : échantillonnage préférentiel.

A partir des paramètres identifiés dans le chapitre 3, nous avons pu créer des distributions de paramètres à partir desquelles des sets de paramètres ont été tirés. A chaque paramètre est associé une distribution gaussienne autour de sa valeur identifiée. Grâce à cette hypothèse, nous avons pu avec un nombre de prédictions bien plus restreint (1000) obtenir des résultats très similaires à ceux obtenus précédemment. Le Tableau 7 résume les valeurs importantes de la campagne d'essais complète.

*Tableau 7 : Moments statistiques sur la campagne complète avec échantillonnage préférentiel.*

	Ecart Max	Ecart Moyen	Variance Max	Variance Moyenne
Echantillonnage préférentiel	1,55 %	0,56%	2,2 %	0,49 %
Méthode naïve	1,55%	0,55%	2,22 %	0,49 %

On constate que les résultats sont les mêmes avec les mêmes méthodes pour un temps de calcul plus de 500 fois moins grand ; le temps de calcul est réduit de quelques jours à quelques minutes sur un PC de bureautique.

## 2 Remaining Useful Life

En plus des grandeurs présentées dans le tableau ci-dessus, l'exploitation des résultats offre des données intéressantes telles que des intervalles de RUL en fonction du critère de fin de vie choisi. On peut voir sur la Figure 54 un exemple :

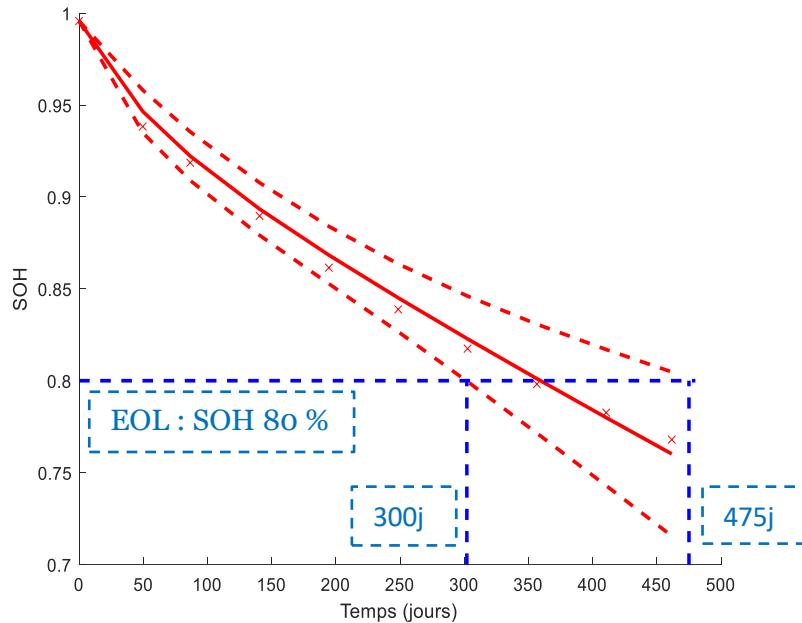
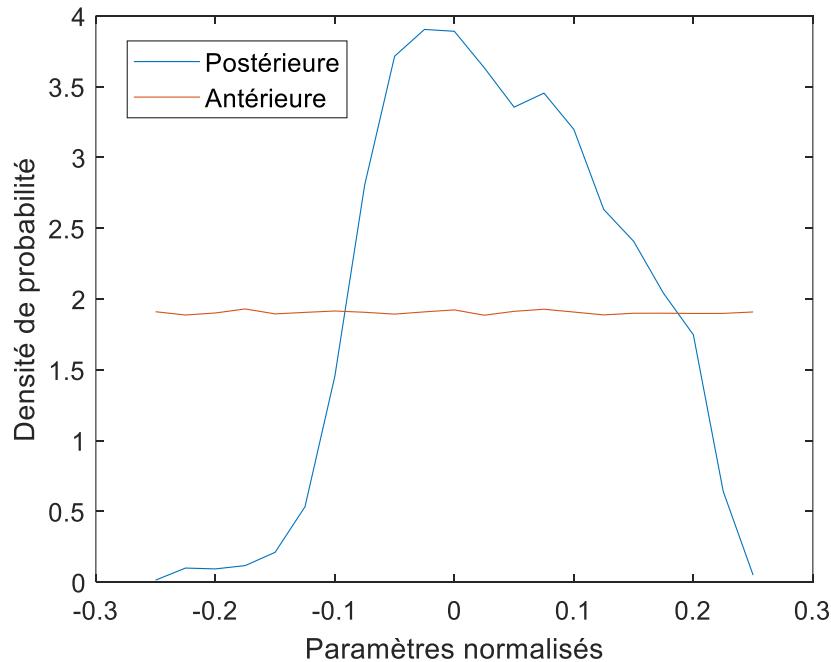


Figure 54 : Visualisation d'un intervalle de RUL pour le critère de fin de vie SOH = 80 % sur la condition 45 °C SOC 80 %.

Ici, on voit que si l'on considère une fin de vie à 80 % de SOH (comme généralement dans l'industrie automobile), on obtient un intervalle de confiance à 95 % de durée de vie de : [302 j ; 475 j] pour une valeur moyenne de 382 jours. Comme le vieillissement est très lent, même une variance très faible dans l'estimation peut donner des intervalles de RUL très larges.

### 3 Evolution des distributions

Pour les deux méthodes, la distribution de paramètres finale est calculée à partir de la pondération des prédictions appliquée à la distribution initiale. La Figure 55 permet de comparer la densité uniforme initiale à la densité optimisée permettant de faire les prédictions dans le cas de l'énergie d'activation  $E_{a2}$  de la réaction de formation de la SEI.



*Figure 55 : Evolution de la densité de probabilité antérieure vers la densité postérieure (entre -25 % et 25 % du paramètre identifié par les moindres carrés).*

On voit que la densité tendance à se resserrer en forme de gaussienne autour d'une valeur moyenne qui est différente de la valeur optimisée par les moindres carrés. Il est important de rappeler que le modèle fonctionne sur un principe d'équilibre entre des vitesses de réactions : plusieurs sets de paramètres différents peuvent donner des résultats proches.

## V. Influence du plan d'expérience

### 1 Nombre d'essais diminué

Afin de préparer la réduction des essais ainsi que des critères de performances des méthodes proposées, nous avons utilisé la méthode de Monte-Carlo avec des essais réduits. Cela nous permet de mettre en avant différentes caractéristiques du modèle comme on peut le lire dans cette partie.

#### a Influence de la non prise en compte de la température

Un premier cas intéressant consiste à considérer uniquement les essais calendaires fait à la même température. En effet, le vieillissement est fortement dépendant de la température d'utilisation, de plus, les essais à différentes températures nécessitent de mobiliser du matériel (des enceintes climatiques) pour chaque température testée. Une diminution du nombre de températures à tester permet de réduire fortement les contraintes matérielles des essais.

##### i Apprentissage à 45 °C

La température qui a première vue est la plus intéressante à conserver dans la campagne MOBICUS est 45 °C. A cette température, les cellules présentent la dégradation la plus importante, ainsi, l'identification des phénomènes de vieillissement est facilitée. Sur la Figure 56 on peut voir les prédictions du modèle après apprentissage sur les essais à 45 °C uniquement (SOC 0 %, 30 %, 65 %, 80 % et 100 %).

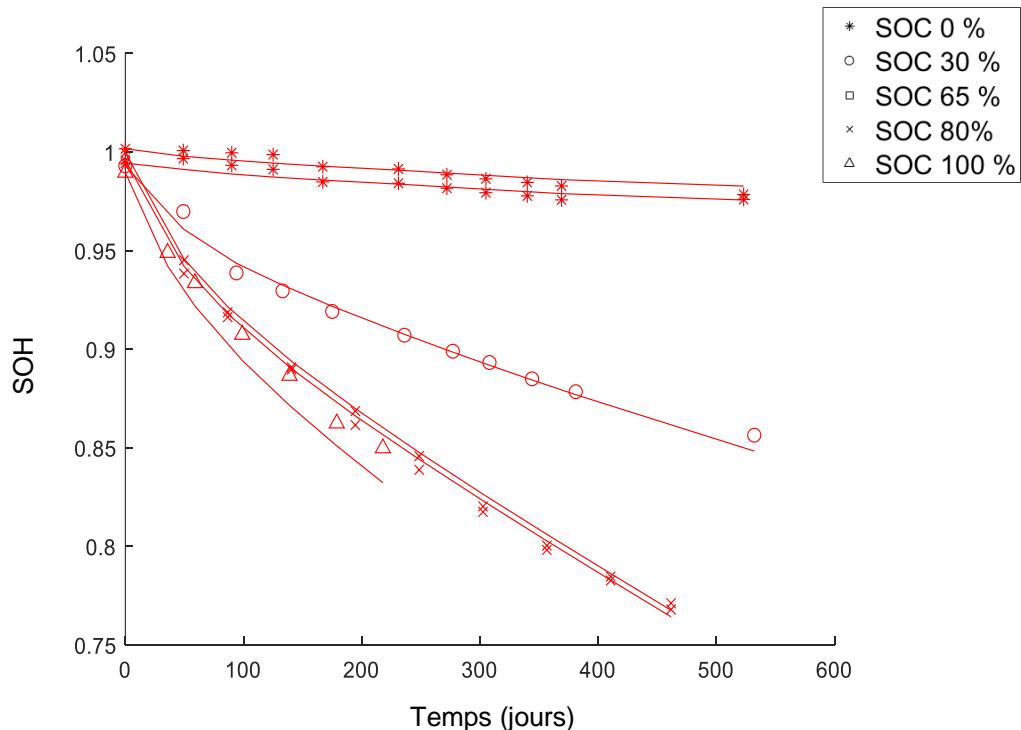


Figure 56 : Prédictions du modèle sur les essais à 45 °C à partir d'une estimation des paramètres sur les conditions à 45 °C.

La Figure 57 montre les résultats sur les autres températures :

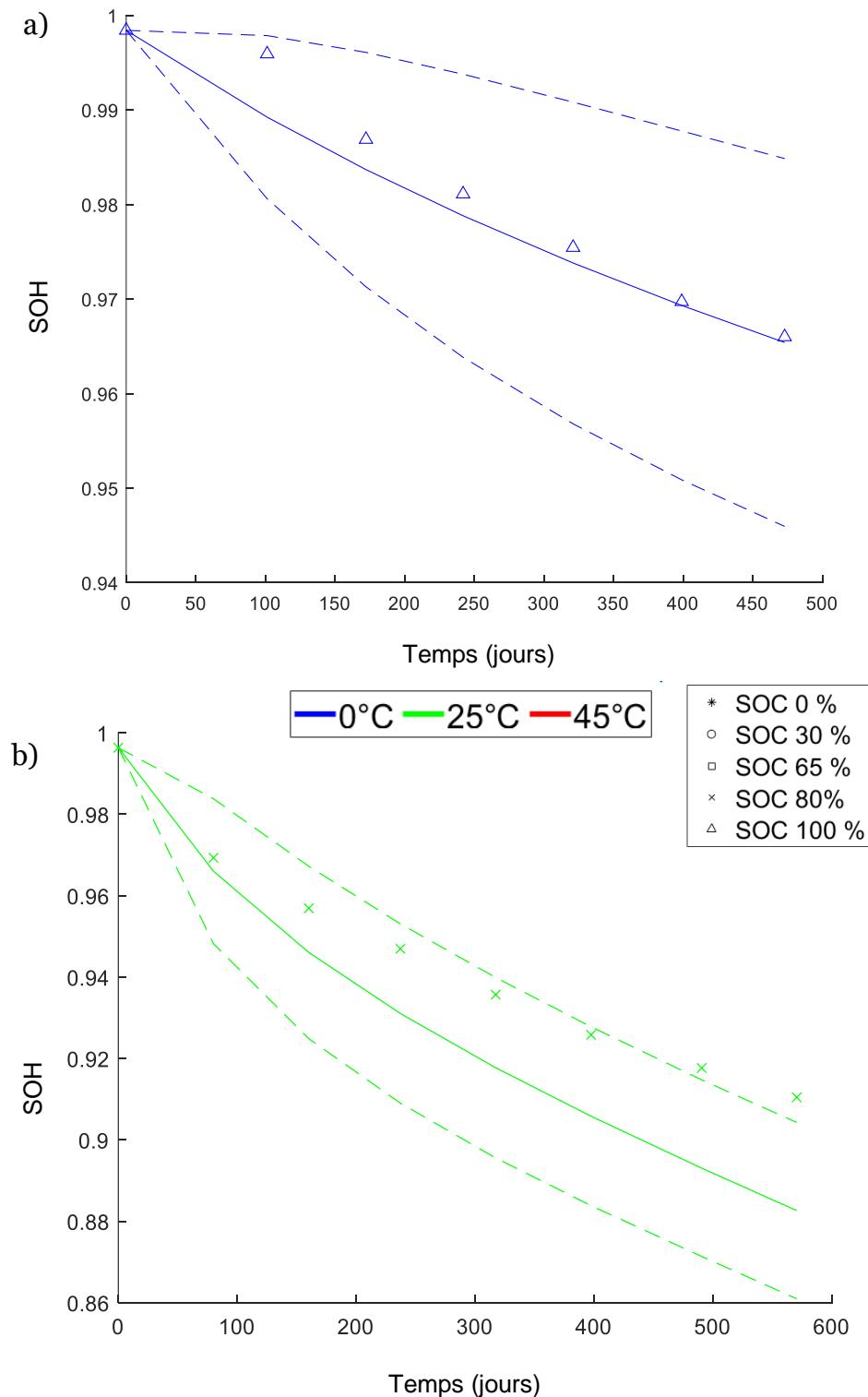


Figure 57 : Prédiction du modèle sur les conditions calendaires 0 °C SOC 100 % et 25 °C SOC 80 % avec les intervalles de confiance à 95 % en n'utilisant que les données des essais à 45 °C pour la calibration.

Ici, les prédictions sont un peu plus éloignées des résultats d'expérience, on constate que l'écart maximum est de 2,7 % pour la condition 25 °C SOC 80 % après 570 jours. Cependant, la prédition à 0 °C est satisfaisante et l'écart aux données reste inférieur à 1 %. Le Tableau 8 résume les métriques en comparaison avec celles issues d'apprentissage sur toutes les conditions :

*Tableau 8 : Métriques sur les prédictions du modèle en n'utilisant que les données à 45°C pour l'estimation des paramètres, comparées à celles utilisant la campagne complète.*

	Ecart Max	Ecart Moyen	Variance Max	Variance Moyenne
Campagne complète	1,55 %	0,56 %	2,2 %	0,49 %
45 °C	2,7 %	0,61 %	2,33 %	0,70 %

Ces résultats sont fortement impactés par le point de départ donné à l'algorithme d'identification initiale des paramètres. Avec des conditions d'optimisations initiales différentes la tendance de la température est moins bien prise en compte.

### ii Apprentissage à 0°C

De la même manière, l'utilisation d'essais à 0 °C uniquement permet de déterminer si des essais où la cellule présente très peu de dégradation peuvent suffire à prédire les dégradations bien plus importantes mesurées après les essais à 45 °C. La Figure 58 montre les prédictions du modèle appris avec les données à 0°C (a) extrapolées sur les essais à 25 °C et 45 °C (b) :

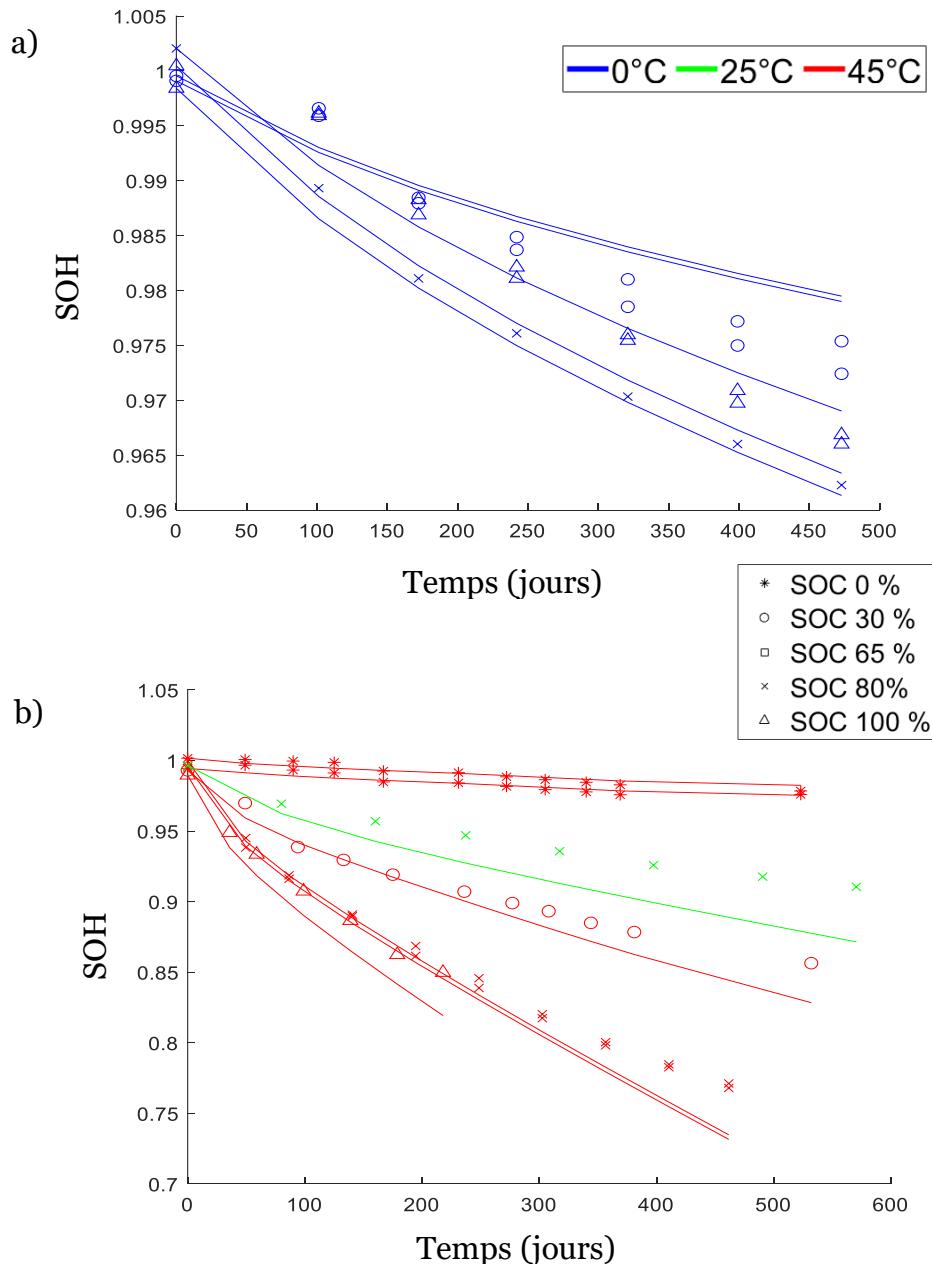


Figure 58 : Prédiction du modèle sur la campagne calendaire complète à partir d'une estimation des paramètres sur les conditions à 0 °C.

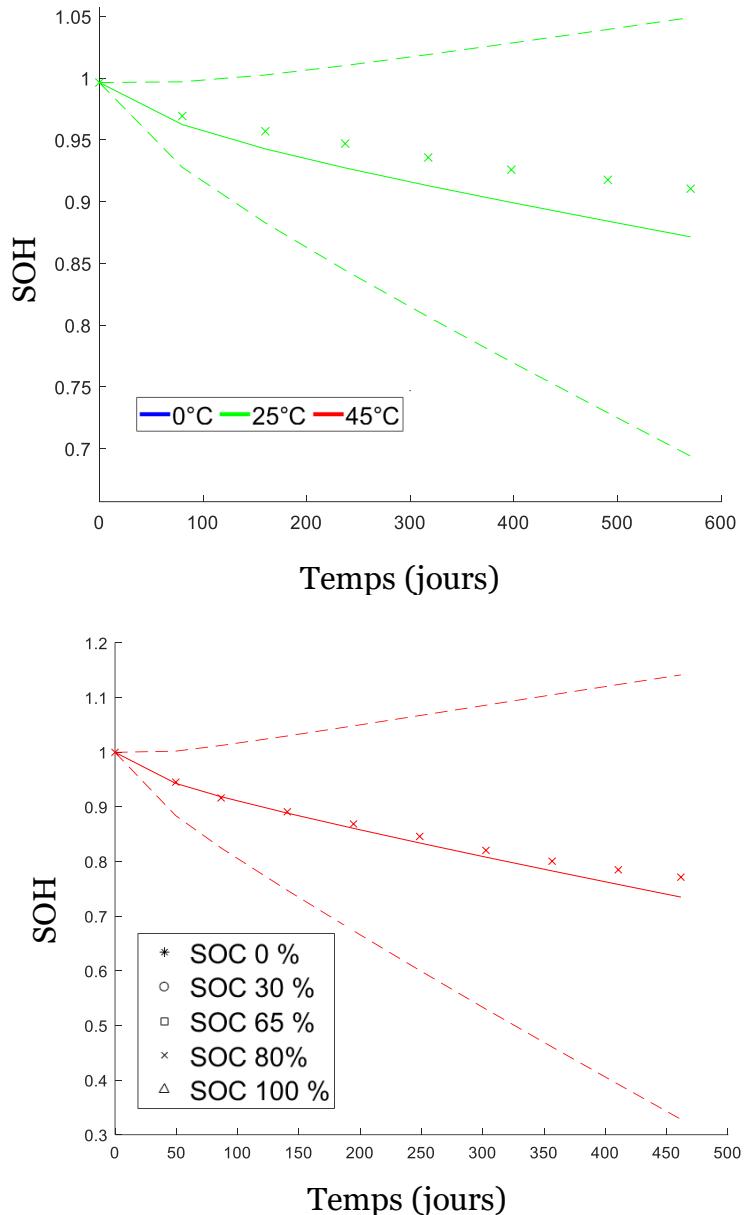


Figure 59 : Prédictions et intervalles de confiance sur les conditions 25 °C SOC 80 % (a) et 45 °C SOC 80 % (b) en n'utilisant que les données à 0 °C pour la calibration des modèles.

Comme on peut le voir, les prédictions moyennes sont proches des résultats d'essais dans tous les cas mais les intervalles de confiance deviennent très étendus à 25 °C et 45 °C avec par exemple [30 %,110 %] à 45 °C SOC 80 % et 450 jours. Le Tableau 9 résume la concordance des prédictions avec les résultats d'essais.

Tableau 9 : Métriques sur les résultats du modèle en n'utilisant que les données à 0°C pour l'estimation des paramètres, comparées à celles utilisant la campagne complète.

	Ecart Max	Ecart Moyen	Variance Max	Variance Moyenne
Campagne complète	1,55%	0,56%	2,2%	0,49%
0 °C	3,97%	0,98%	20%	4,1%

Avec cet apprentissage réduit, l'approche donne donc des intervalles de confiances élargis par rapport à l'utilisation de la campagne complète. Les prédictions moyennes restent proches des résultats d'essais (avec 3,97 % d'écart max par rapport à 1,55 % pour la campagne complète) mais l'incertitude sur les prévisions augmente fortement (variance max de 20 % contre 2,2 %).

### b Influence de la non prise en compte du SOC

Le deuxième paramètre influant sur le vieillissement calendaire est l'état de charge. Il n'est pas contraignant de faire des essais calendaires à différents SOC pour une même température, cela rajoute cependant du temps de travail et d'utilisation de bancs d'essai pour chaque check-up. La Figure 6o montre les résultats que l'approche développée permet d'obtenir en n'utilisant que les essais à 80% de SOC à toute les températures testées.

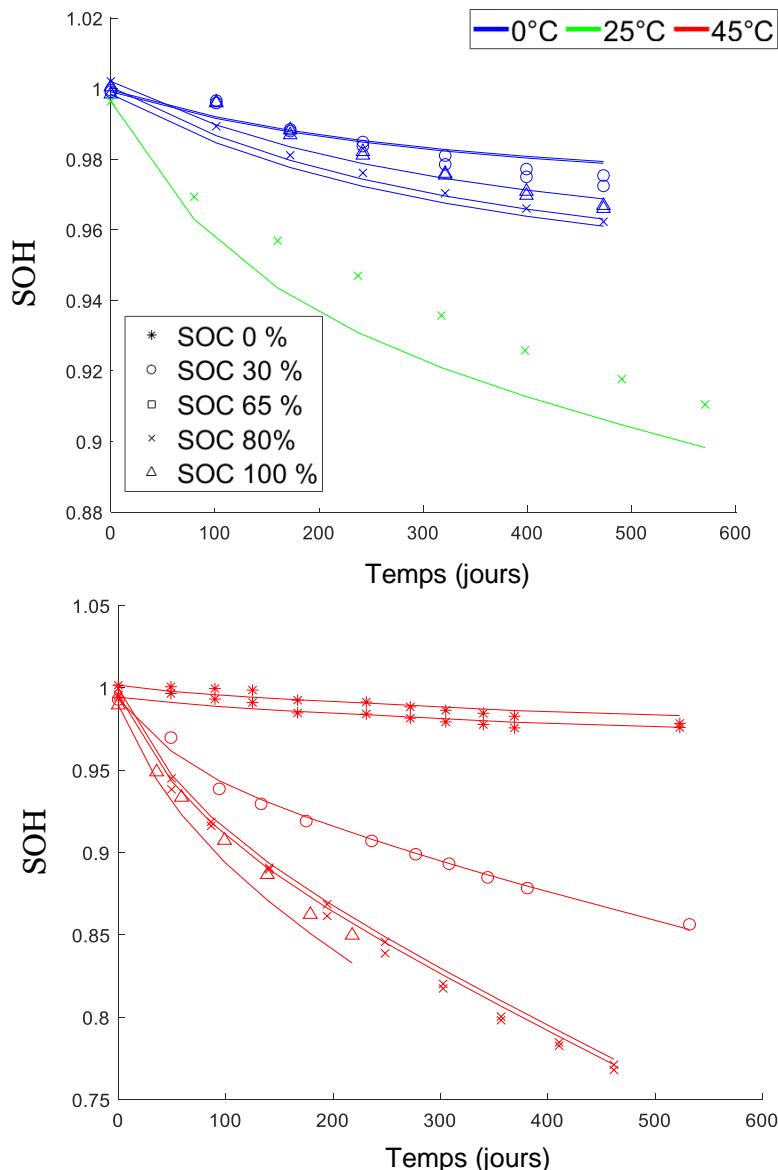


Figure 6o : Prédiction du modèle sur la campagne complète à partir d'une estimation des paramètres sur les conditions à SOC 80 %.

On peut voir que les prédictions moyennes sont très proches des résultats d'essais (1,76 % d'écart max contre 1,55 %) mais que les variances sont un peu plus grandes que dans le cas où toute la campagne est utilisée pour l'apprentissage (0,89 % de variance moyenne contre 0,49 %).

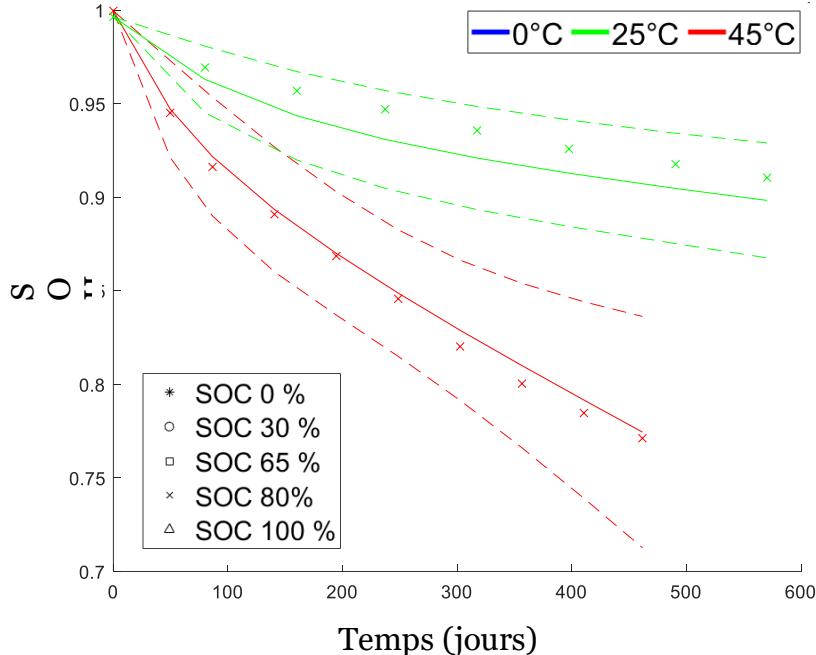


Figure 61 : Prédictions et intervalles de confiance sur les conditions 25 °C SOC 80 % et 45 °C SOC 80 % en n'utilisant que les données à SOC 80 % pour l'estimation des paramètres.

## 2 Réduction du temps d'essai

Un deuxième axe de réduction des essais est la diminution de la durée totale de la campagne : dans la campagne MOBICUS, les essais calendaires sont poursuivis pendant 600 jours, ce qui rend une industrialisation rapide difficile. Dans cette partie nous étudions la possibilité d'apprentissage sur des essais à durée réduite dans deux cas : à toutes les températures et à 45°C seulement.

### a Apprentissage sur la campagne complète

Au maximum, les check-up sont réalisés tous les 3 mois pour les essais calendaires. Il a donc été décidé de réaliser le découpage temporel tous les 100 jours afin d'ajouter au moins une mesure par condition. L'identification et le calcul des distributions de paramètres ont donc été réalisées pour des essais de 100 jours à 600 jours.

Comme détaillé dans le chapitre 3 III.1d, les résultats du modèle physique montrent une période transitoire rapide au début de la vie de la cellule et un vieillissement relativement linéaire dans la suite. Cette observation laisse à penser qu'une identification sur le début des essais seulement, c'est-à-dire pendant la période transitoire, permet d'obtenir un descripteur global du comportement de la cellule à long terme. La figure suivante décrit l'évolution des grandeurs d'intérêts (moyenne des écarts, écart max, variance max et moyenne de la variance) en fonction de la durée des essais.

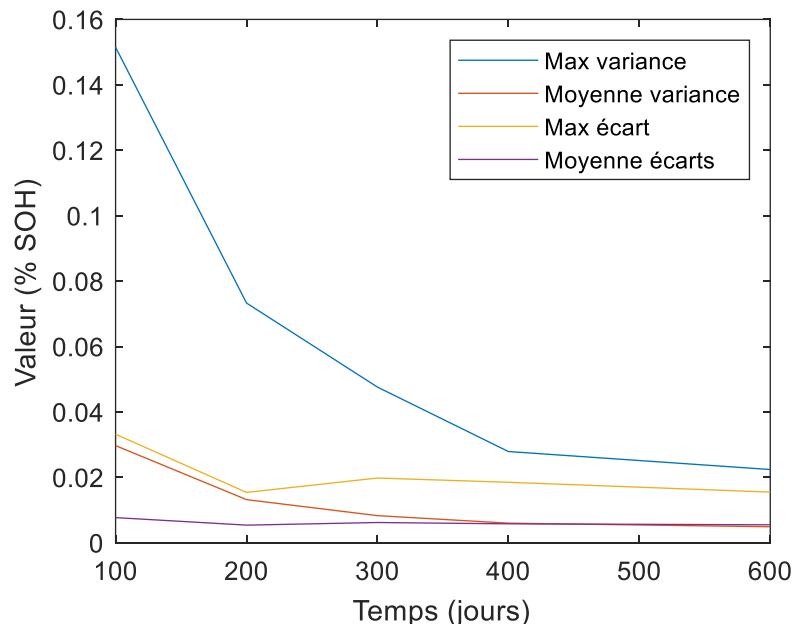
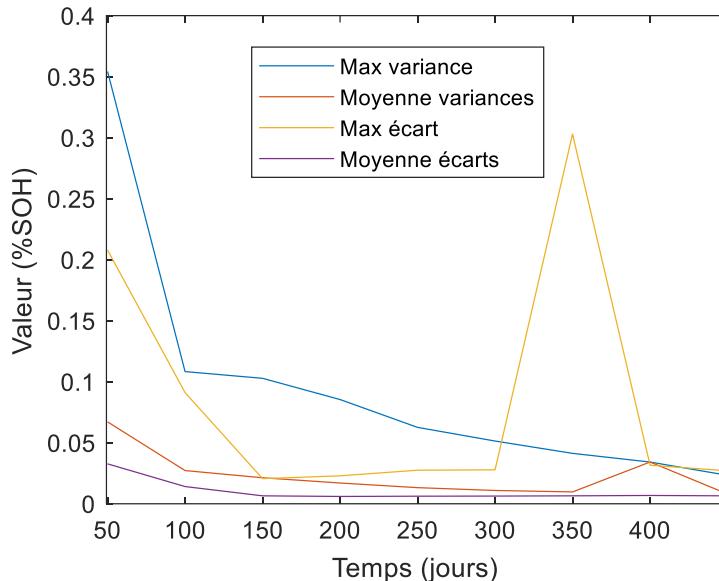


Figure 62 : Evolution des grandeurs d'intérêts (moyenne des écarts, écart max, variance max et moyenne de la variance) pour différentes durées des essais utilisés pour l'estimation des paramètres

On peut voir que dès 200 jours, ces grandeurs n'évoluent plus et que les prédictions ne gagnent pas de précision en utilisant des essais plus longs, à part un léger gain sur la variance jusqu'à 400 jours.

### b Apprentissage à 45 °C uniquement

Nous avons réduit la durée d'essais utilisée pour l'identification des paramètres sur les essais à 45 °C seulement. Pour ces essais, un check-up était réalisé tous les 40 jours nous avons donc rééchantillonné le découpage tous les 50 jours. Les résultats sont résumés de la même manière dans la Figure 63.



*Figure 63 : Evolution de la moyenne de l'erreur de prédiction et de sa variance en fonction de la durée des essais utilisés pour l'estimation des paramètres.*

On peut constater que même en utilisant une unique température, 150 à 200 jours d'essais sont suffisants pour obtenir une précision de 2,5 % sur la campagne complète en utilisant ces méthodes.

### 3 Réduction du nombre d'essais

Finalement, pour conclure cette étude de sensibilité de l'approche de modélisation à la quantité et la durée des essais utilisés, une identification est réalisée en utilisant un nombre croissant d'essais. L'ordre des essais utilisés est résumé dans le Tableau 10.

*Tableau 10 : Ordre d'utilisation des essais pour l'estimation des paramètres.*

Ordre	Conditions
1	45 °C SOC 100 %
2	45 °C SOC 80 %
3	45 °C SOC 30 %
4	45 °C SOC 0 %
5	25 °C SOC 80 %
6	0 °C SOC 100 %
7	0 °C SOC 80 %
8	0 °C SOC 30 %

L'ordre des essais choisi est basé sur les informations recueillies dans les parties précédentes mais n'est pas optimal, cette question est le sujet du dernier chapitre.

On peut voir sur la Figure 64 l'évolution des grandeurs d'intérêts sur toute la campagne en fonction du nombre d'essais utilisés pour le calcul des paramètres.

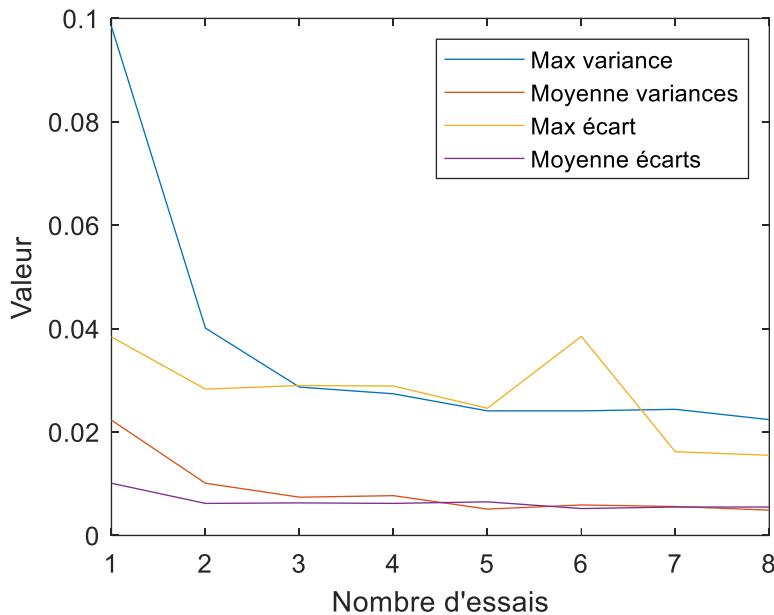


Figure 64 : Evolution de la variance et de l'erreur de prédiction en fonction du nombre d'essais utilisés pour l'estimation des paramètres.

Comme dans le cas précédent, les erreurs de prédictions se stabilisent rapidement avec le nombre d'essais. C'est l'un des avantages de la simplicité du modèle : le peu de paramètres à identifier permet leur estimation sur un nombre d'essais réduit.

## VI. Méthode de recalage

Les mesures réalisées lors de l'utilisation cible de la batterie peuvent différer de celles réalisées en laboratoire et il peut être nécessaire de corriger le modèle pour affiner les prédictions avec le retour d'expérience. Dans cette partie, on montre que la méthode développée précédemment permet d'obtenir un modèle évolutif à moindre coût de calcul.

### 1 Source du besoin

De multiples raisons peuvent induire un écart entre un modèle développé en laboratoire et les mesures réalisées lors de l'utilisation finale de la batterie. Premièrement, les mesures de SOH ne sont pas réalisées dans les mêmes conditions : lors d'essais normalisés, il est aisément de faire un cycle complet de la cellule (de 0% à 100%) et donc de mesurer la capacité réelle déchargeable de la cellule. L'estimation de SOH en fonctionnement est un sujet de recherche et développement actuel, plusieurs méthodes différentes sont proposées pour déterminer le SOH à partir de mesures à

différents états de charge ou de décharges partielles. Les différences entre ces deux types de méthodes de détermination peuvent créer un écart entre les prédictions et les mesures. Deuxièmement, en laboratoire, chaque cellule peut être instrumentée pour contrôler sa température à tout instant, le courant exact circulant ou encore sa tension. Dans un pack en fonctionnement, il est rare d'avoir toutes ces informations pour chaque cellule. De plus, le passage d'un modèle cellule à une modèle pack introduit d'autres difficultés et sources d'erreurs. Finalement, si les performances des cellules sont très proches dans un même lot de fabrication, différents lots peuvent avoir des comportements légèrement différents par suite d'ajustements de processus de fabrication. Les essais étant réalisés en amont de la fabrication, des optimisations de processus ou des corrections sont possibles ; il arrive même que les essais soient réalisés sur des prototypes, très en avance sur l'industrialisation. Il est donc intéressant d'avoir une méthode simple (et peu coûteuse en puissance de calcul) pour mettre à jour le modèle en fonction de nouvelles informations reçues au cours de l'utilisation, même si ces informations peuvent avoir un biais provenant de la manière dont elles ont été mesurées.

## 2 Principe

Le recalage de modèle proposé est basé sur la méthode de Monte-Carlo présentée précédemment. Il utilise l'ensemble des prédictions réalisées comme base pour améliorer le modèle au fur et à mesure de l'obtention de nouveaux résultats. Si on a des données d'essais  $Y_i$  avec  $i = 1..N$  et que l'on note les nouvelles données  $\tilde{Y}_j$  avec  $j = 1..M$ , on peut transformer la fonction d'évaluation  $h$  de manière à prendre en compte les nouvelles mesures. On obtient la fonction d'évaluation mise à jour  $\tilde{h}$  telle que suit :

$$\tilde{h}(\theta_i) = (N + M) \left[ \frac{1 - \lambda}{N} \sum_{j=1}^N |g^j(\theta_i) - Y_j| + \frac{\lambda}{M} \sum_{j=1}^M |g^j(\theta_i) - \tilde{Y}_j| \right] \quad 52$$

Où  $\lambda$  est un paramètre variant dans l'intervalle  $[0; 1]$  et permettant de pondérer la campagne d'essai dans la recalibration. Le choix de  $\lambda$  est à prendre en considération en fonction de la proximité des résultats d'essais avec les mesures réalisées mais aussi de la perte de prédictibilité possible dans d'autres conditions : en effet, le fait de recaler le modèle sur certaines mesures en ne prenant plus du tout en compte les résultats d'essais (cas  $\lambda = 1$ ) peut dégrader la réponse du modèle dans des conditions non rencontrée durant la vie actuelle de la cellule mais testées lors des essais. Si la cellule a subi toutes les conditions qu'elle pourra rencontrer dans son futur, on pourra choisir un  $\lambda$  proche de 1, si au contraire elle n'a subi qu'une partie des conditions auxquelles elle sera soumise, un  $\lambda$  proche de 0 permettra de ne pas perturber les conditions testées lors de la campagne mais non rencontrées par cette cellule.

### 3 Résultats

Deux cas sont étudiés : premièrement celui d'un offset fixe entre les nouvelles mesures et les résultats d'essais (simulant un changement de comportement de la cellule mais dans un environnement permettant des mesures fiables) et le cas d'un offset ajouté à une proportion aléatoire (simulant le cas d'une cellule dont les mesures ne sont pas fiables). Les données ne proviennent pas de mesures réelles mais sont créées à partir des scénarios décrits précédemment sur la base d'une mesure réalisée dans la campagne d'essais.

#### a Cas d'un offset fixe

Le premier cas étudié est celui d'une déviation constante entre les mesures et les prédictions du modèle. Pour simuler ces mesures nous avons multiplié les mesures d'essais par une valeur constante tout au long de l'essai sur la condition 25 °C SOC 80 % :

$$\tilde{Y}_i = rY_i \quad 53$$

Avec  $r$  une valeur aléatoire dans l'intervalle [0,9; 1,1]. Nous avons simulé la réponse du modèle après recalibration en utilisant un facteur  $\lambda = 0,5$  et en ajoutant l'information contenue dans chaque mesure séquentiellement. La Figure 65 résume les résultats obtenus :

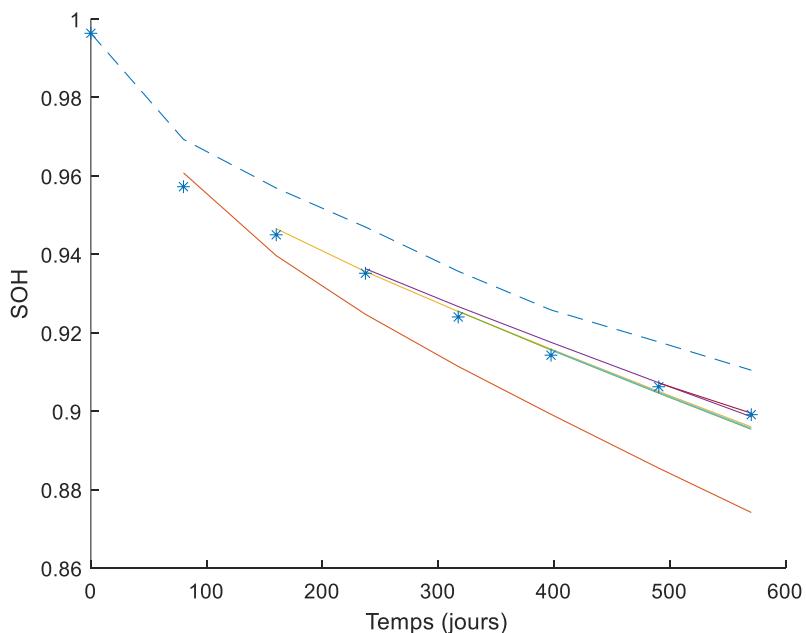


Figure 65 : Recalage du modèle, évolution des prédictions après la prise en compte de nouvelles mesures. La ligne pointillée est la prédition initiale. Les étoiles les différentes nouvelles mesures. Chaque ligne est une nouvelle prédition utilisant en plus les données antérieures à celle d'où elle part.

On peut voir sur la figure que dans ces conditions, la méthode proposée permet de corriger le modèle de manière très efficace dès le deuxième nouveau point de mesure.

La Figure 66 présente l'évolution des prédictions entre le modèle recalé et les données d'essais :

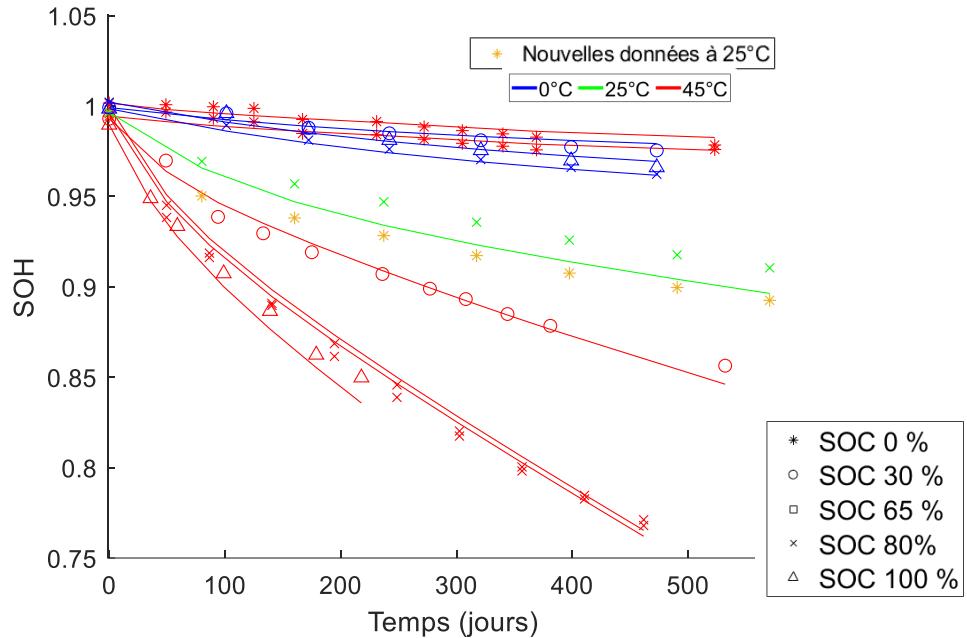


Figure 66 : Impact de la modification des paramètres sur le reste de la campagne.

Comme la figure ci-dessus le montre, la réponse à la température où les nouvelles mesures sont faites est corrigée et la correction impacte très peu le modèle globalement. La Figure 67 montre l'évolution de l'écart moyen sur tout l'essai corrigé ainsi que sur la campagne de test complète en fonction de la valeur du paramètre  $\lambda$ .

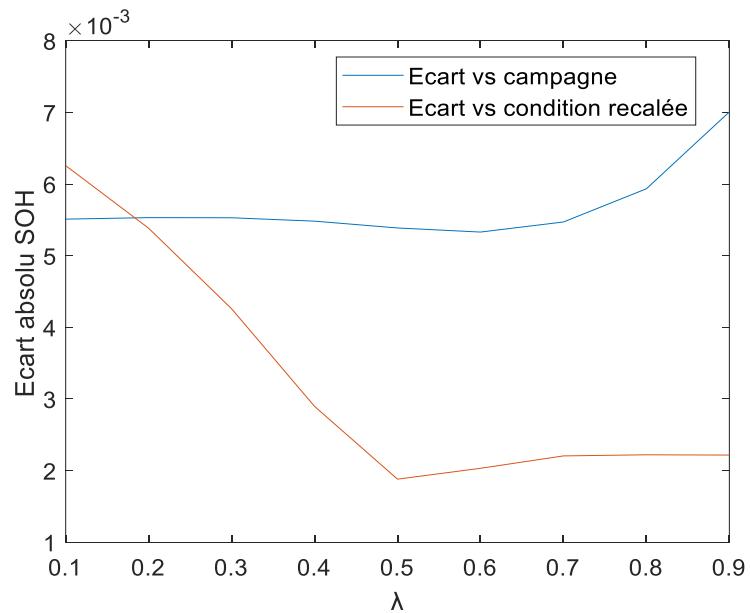


Figure 67: Evolution des écarts sur l'essai recalé ainsi que sur la campagne complète en fonction de  $\lambda$ .

Une valeur de  $\lambda$  entre 0,5 et 0,7 permet ici de recaler le modèle au mieux sans dégrader le modèle sur les essais antérieurs.

### b Cas d'un offset et d'une facteur multiplicatif aléatoire

Deuxièmement, nous avons étudié le cas d'une variation aléatoire en plus d'un offset. Toujours à partir du même essai, nous avons multiplié les mesures par un facteur constant et nous avons ajouté une valeur variable à chacun des points.

$$\tilde{Y}_i = rY_i + \nu_i \quad 54$$

Avec  $r$  une valeur aléatoire dans l'intervalle  $[0,9; 1,1]$  et les  $\nu_i$  dans l'intervalle  $[-0,025; 0,025]$  pour toutes les valeurs  $i = 1..N$ . On utilise toujours un facteur  $\lambda = 0,5$  et l'information apportée par chaque mesure est ajoutée au fur et à mesure de son obtention.

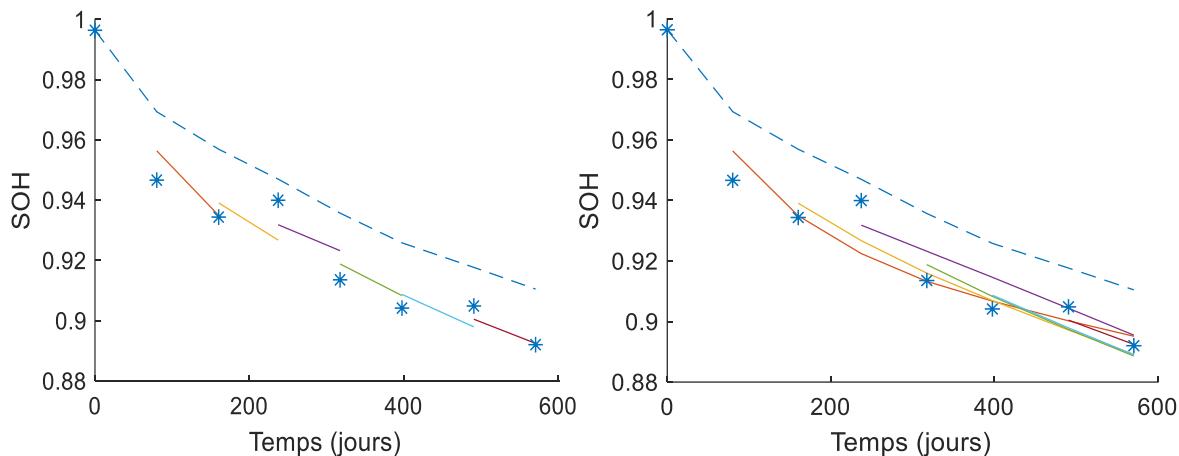


Figure 68 : Recalage du modèle, évolution des prédictions après la prise en compte de nouvelles mesures. La ligne pointillée est la prédition initiale. Les étoiles sont les différentes nouvelles mesures. Chaque ligne est une nouvelle prédition utilisant en plus les données antérieures à celle d'où elle part.

Le modèle n'est pas capable d'apprendre la composante aléatoire ajoutée. Il est possible de corriger un écart constant mais la partie variable ajoutée ( $\nu_i$ ) n'est pas prédite. Par leur nature, il est difficile de prévoir ces variations aléatoires de manière déterministe. Cependant, il est possible d'observer leur impact sur la variance qui augmente avec la valeur des  $\nu_i$ , comme on peut le voir dans le Tableau 11:

Tableau 11: Evolution de la variance en fonction des valeurs de  $\nu_i$ .

$\nu_i$ max	0,1 %	1 %	3 %	5 %
Variance max	1,1 %	1,5 %	1,8 %	2,2 %

## VII. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons développé une approche stochastique permettant d'estimer des distributions de résultats à partir du modèle semi-empirique et des données d'essais. Cette approche nous permet d'évaluer les moments statistiques des faisceaux de prédictions - moyenne pondérée, variance, intervalle de confiance - et ainsi d'enrichir la prédition en donnant une distribution attendue.

L'approche est basée sur une méthode de Monte-Carlo pondérée et accélérée par un échantillonnage préférentiel. A partir de l'identification des paramètres du modèle, on crée un modèle stochastique en les distribuant et pondérant en fonction de la qualité des prédictions qu'ils produisent.

Le fonctionnement a été testé sur la campagne d'essais calendaires des cellules LG de MOBICUS. Elle a permis d'établir la fiabilité de l'approche puis ensuite d'étudier l'impact de la diminution du nombre et de la durée des essais sur les différentes métriques associées aux prédictions (Ecart moyen, variance, etc).

Finalement, cette méthode permet aussi une recalibration *a posteriori* du modèle. A partir du faisceau de prédictions réalisées, il est simple de prendre en compte de nouvelles mesures ou données d'essais, cela sans nouvelle réévaluation du modèle semi-empirique pouvant être couteuse en puissance de calcul.



# Chapitre 5 : Algorithme de sélection des essais

## I. Introduction

Les deux chapitres précédents ont permis de présenter le développement d'un modèle de vieillissement semi-empirique ainsi que d'indicateurs de performances du modèle selon une méthode stochastique. Grâce à ces outils, il est possible d'évaluer l'information apportée par chaque essai offrant ainsi la possibilité de diminuer la taille des campagnes de vieillissement.

Les efforts de réduction du nombre de paramètres du modèle ainsi que les résultats présentés dans le chapitre 3 III.1d permettent d'espérer une réduction de la durée des essais calendaires ainsi que du nombre de conditions calendaires et cyclages nécessaires pour l'identification des paramètres du modèle ; la durée des conditions de cyclage n'a pas été considérée car ces essais sont courts. Une méthode séquentielle permettrait de déterminer au fur et à mesure les conditions les plus pertinentes à ajouter en fonction des résultats obtenus et ainsi réduire grandement leur nombre. Cependant, il est impossible de séquencer les essais : leur durée étant un des principaux enjeux, il est nécessaire de prévoir dès le début tous les essais qui seront réalisés parallèlement.

Dans ce chapitre, nous proposons une méthode de sélection optimisée des essais les plus pertinents pour une utilisation donnée. Dans un premier temps, à partir d'un *a priori* sur le comportement en vieillissement de la technologie étudiée, on peut déterminer quels sets de conditions fourniront le meilleur paramétrage de modèle via les méthodes de prédictions développées précédemment. Une autre piste est aussi explorée : l'utilisation d'essais subissant différentes conditions de vieillissement. Finalement, une analyse de l'usage prévu de la batterie permet de déterminer son profil type d'utilisation et d'adapter la campagne.

## **II. Méthodologie de sélection des conditions d'essai**

Afin de déterminer sur d'anciennes campagnes quels essais ont été les plus utiles à la calibration du modèle, deux méthodes sont nécessaires :

- Une métrique permettant de déterminer l'apport des essais ;
- Une méthode efficace de détermination de la meilleure combinaison de conditions d'essais.

Un moyen de sélection non optimal pourrait être de tester l'apprentissage du modèle sur chaque sous-ensemble du nombre maximal d'essais voulu et de choisir le set ayant les meilleures capacités prédictives. Une campagne extensive peut être composée de plusieurs dizaines de conditions d'essais différentes et cette méthode nécessiterait une quantité de calculs extrêmement importante. Un algorithme heuristique permettant une sélection rapide de la meilleure solution a été développé pour résoudre ce problème.

### **1 Algorithme génétique**

Un algorithme génétique fait partie de la famille des algorithmes évolutionnistes. C'est-à-dire qu'il s'inspire de la théorie de l'évolution pour tendre vers une solution optimale à un problème donnée. Les algorithmes génétiques sont couramment utilisés dans les problèmes d'optimisation, dans notre cas : la sélection du set de conditions d'essais qui donnera la meilleure prédictibilité au modèle de vieillissement.

L'origine et l'évolution des espèces ont été théorisées au XIX<sup>ème</sup> siècle par Darwin [209]. Dans ce livre, il introduit le concept de sélection naturelle en tant que mécanisme moteur de l'évolution : les individus ayant des caractéristiques adaptées à leur environnement ont un avantage reproductif et transmettent leurs phénotypes à un plus grand nombre d'individus de la génération suivante. Au fil des générations, les caractéristiques avantageuses se multiplient et l'espèce s'adapte à l'environnement. Cette approche a longtemps été contestée jusqu'à la redécouverte des travaux de Mendel [210] qui posent les bases de la génétique moderne. Il a établi les premières règles de l'hérédité à partir d'observations réalisées sur des plants de pois, apportant une preuve de la transmission de caractères spécifiques d'une génération à la suivante par la reproduction et solidifiant les hypothèses de Darwin.

Les algorithmes évolutionnistes ont été théorisés dans les années 50 par Turing [211] et réellement développés sur un modèle génétique par Fraser [212] en 1970. Ils sont aujourd'hui couramment utilisés dans diverses applications, on retrouve plusieurs propositions pour l'optimisation de matériaux en chimie générale [213] mais aussi plus précisément dans le domaine des batteries que ce soit pour inventer de nouveaux matériaux d'électrodes [214] ou pour optimiser le comportement de cellules dans des applications V2G [215].

Un algorithme génétique est basé sur les principes énoncés par Darwin et Mendel. On fait évoluer une population de solutions possibles vers la plus optimale en sélectionnant génération par génération les plus adaptées, c'est-à-dire ceux maximisant la fonction objectif. C'est un processus itératif : une première population est créée, dans laquelle chaque individu (une solution possible donc dans notre cas un sous ensemble de conditions d'essais) est généré aléatoirement. Ensuite, les performances de chaque individu sont testées pour déterminer le plus adapté (dans notre cas, on mesure la qualité de la prédiction réalisée avec les paramètres du modèle déterminés à partir de ce sous ensemble d'essais). Les individus les plus adaptés sont sélectionnés et on crée une nouvelle génération à partir de ces individus en utilisant une logique tirée de la génétique, on appelle cette phase la "reproduction" :

- Deux parents sont sélectionnés aléatoirement parmi les individus les plus adaptés.
- On crée un ensemble d'enfants par croisement génétique de leurs deux "parents" pour créer un nouveau sous-ensemble de même taille. Dans notre cas, le croisement de deux individus serait le tirage aléatoire d'essais parmi l'ensemble des essais utilisés par les parents.

Les enfants ainsi créés et les parents précédemment sélectionnés forment la nouvelle génération qui peut être évaluée et sélectionnée de la même manière. Afin de s'affranchir du biais que peut introduire la génération aléatoire initiale (un essai peut ne pas apparaître dans la première génération), il est possible d'introduire des mutations lors de la génération des enfants. Cette méthode permet de faire ressortir efficacement après plusieurs itérations les individus présentant de bonnes caractéristiques et en les croisant de parvenir à un ensemble contenant des solutions très efficaces. Des parties des sous-ensembles sont modifiées aléatoirement afin de réintroduire une diversité génétique et ne pas passer à côté de solutions meilleures mais inatteignables si les parents ne sont pas assez diversifiés.

L'algorithme est résumé sur le schéma suivant (Figure 69).

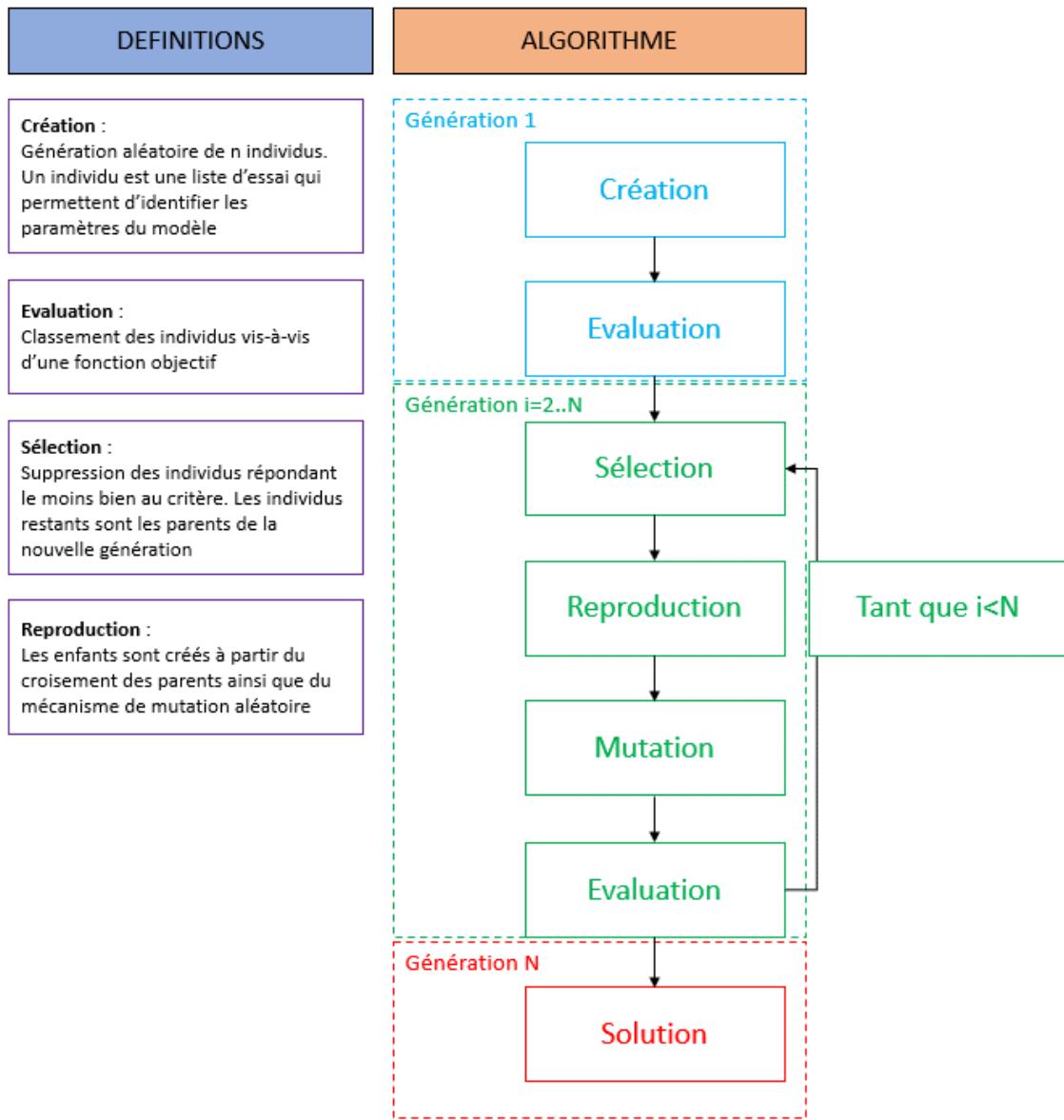


Figure 69 Schéma de fonctionnement et définitions.

## 2 Choix de la métrique

Le fonctionnement de l'algorithme génétique dépend fortement de la méthode de sélection choisie, c'est-à-dire de la fonction objectif à maximiser pour déterminer quelle solution est la meilleure pour le problème à résoudre. Dans ce travail, nous avons pu employer deux méthodes d'évaluation de la qualité de prédiction du modèle. La première est la plus simple : si la condition d'essai a été réalisée sur une cellule, on peut envisager d'étudier l'écart de prédiction du modèle sur les données expérimentales de cet essai.

Dans ce cas la fonction objectif est la somme des écarts, calculée comme suit :

$$F_{obj} = \sum |\bar{y} - y| \quad 55$$

Avec  $\bar{y}$  les prédictions du modèle et  $y$  les mesures réalisées.  $F_{obj}$  est ici une fonction objectif à minimiser. On compare ici les résultats de prédiction à toute la campagne de vieillissement pour valider une prédictibilité sur l'ensemble de l'espace considéré.

Cependant, il est possible que cette condition d'essai n'est pas été réalisée sur une technologie proche. Une deuxième possibilité, qui ne nécessite pas ces données, est d'utiliser la méthode stochastique décrite au chapitre précédent : elle permet de prédire la variance sur la prédiction dans n'importe quelle condition a priori. Le chapitre précédent a aussi montré que la variance suivait la même tendance que la moyenne des écarts : plus la quantité d'information utilisée pour l'identification des paramètres est grande plus elle diminue.

La fonction objectif devient ici :

$$F_{obj} = \frac{1}{\sum \sigma} \quad 56$$

Avec  $\sum \sigma$  la somme des variances sur différentes prédictions. On pourrait aussi envisager l'utilisation d'une somme pondérée, dans le cas où certaines conditions sont critiques.

### **III. Mise en application**

#### **1 Fonction objectif basée sur la somme des erreurs**

##### **a Résultats avec un nombre d'essais réduit**

A partir de cet objectif, nous avons utilisé l'algorithme génétique sur la campagne complète (calendaire et cyclage) pour sélectionner le meilleur set de conditions d'essais. Il a été décidé de limiter le nombre d'expérience à 35% des conditions réalisés dans la campagne MOBICUS, c'est-à-dire 8 conditions pour une campagne de 22.

Les conditions sélectionnées par l'algorithme de sélection génétique sont les suivantes :

*Tableau 12 : Conditions sélectionnées par l'algorithme génétique.*

Calendaire		Cyclage		
0 °C	30 %	25 °C	30 %	C/3-1C
25 °C	80 %	25 °C	30 %	1C-C/3
45 °C	30 %	25 °C	65 %	1C-1C
45 °C	100 %	25 °C	80 %	1C-C/3

On constate que tous les essais de cyclage sélectionnés sont réalisés à la même température : seuls les SOC moyens et les courants changent. Pour les essais calendaires, les conditions retenues balayent toutes les plages de températures et de SOC disponibles.

Les Figure 70 et Figure 71 montrent les prédictions sur la campagne complète réalisées à partir de l'identification sur ces essais.

Comme on peut le voir, les prédictions sont proches des résultats d'essais (avec une erreur max inférieure à 3 %). Les tendances, notamment long terme en calendaire, ne sont pas aussi bien prédites que dans le chapitre précédent où tous les essais étaient utilisés mais l'erreur moyenne reste faible (<1 %). Ensuite, plusieurs itérations ont été réalisés en réduisant toujours plus le nombre d'essais afin de déterminer à partir de quel moment la prédictibilité devenait mauvaise (on fixe arbitrairement l'écart maximum acceptable à 5 % sur une condition). Les résultats sont résumés dans le Tableau 13:

*Tableau 13 : Ecart maximum en fonction du nombre d'essais.*

Nombre d'essais	Ecart max
5	5,1 %
6	3,6 %
7	3,6 %
8	3,5 %

Les prédictions se dégradent progressivement avec la diminution du nombre d'essais jusqu'à dépasser notre critère d'écart maximum à 5 essais utilisés. Nous jugeons donc qu'au moins 6 essais bien choisis sont nécessaires pour obtenir des prédictions fiables.

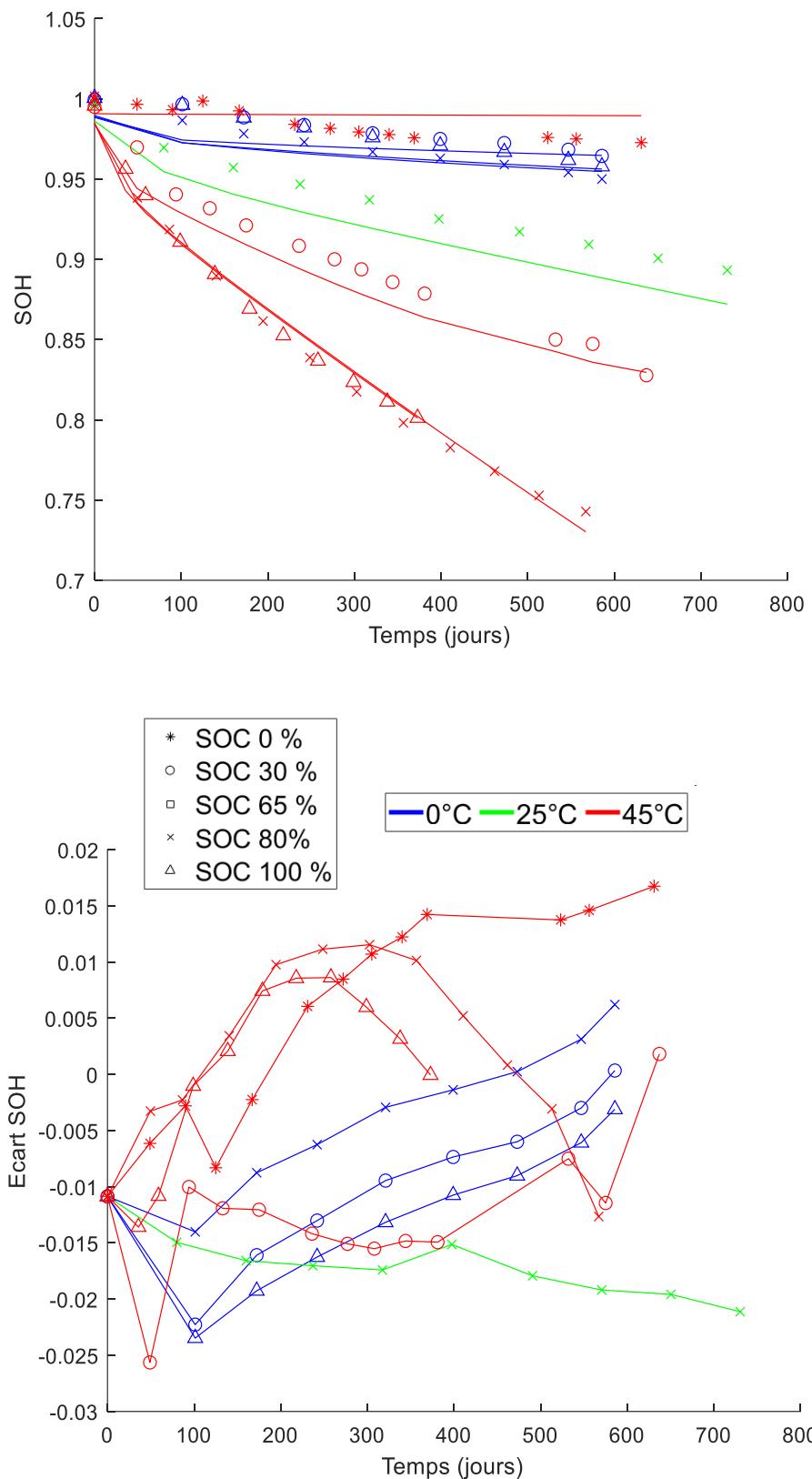


Figure 70 : Prédictions sur les essais calendaires à partir des essais sélectionnés.

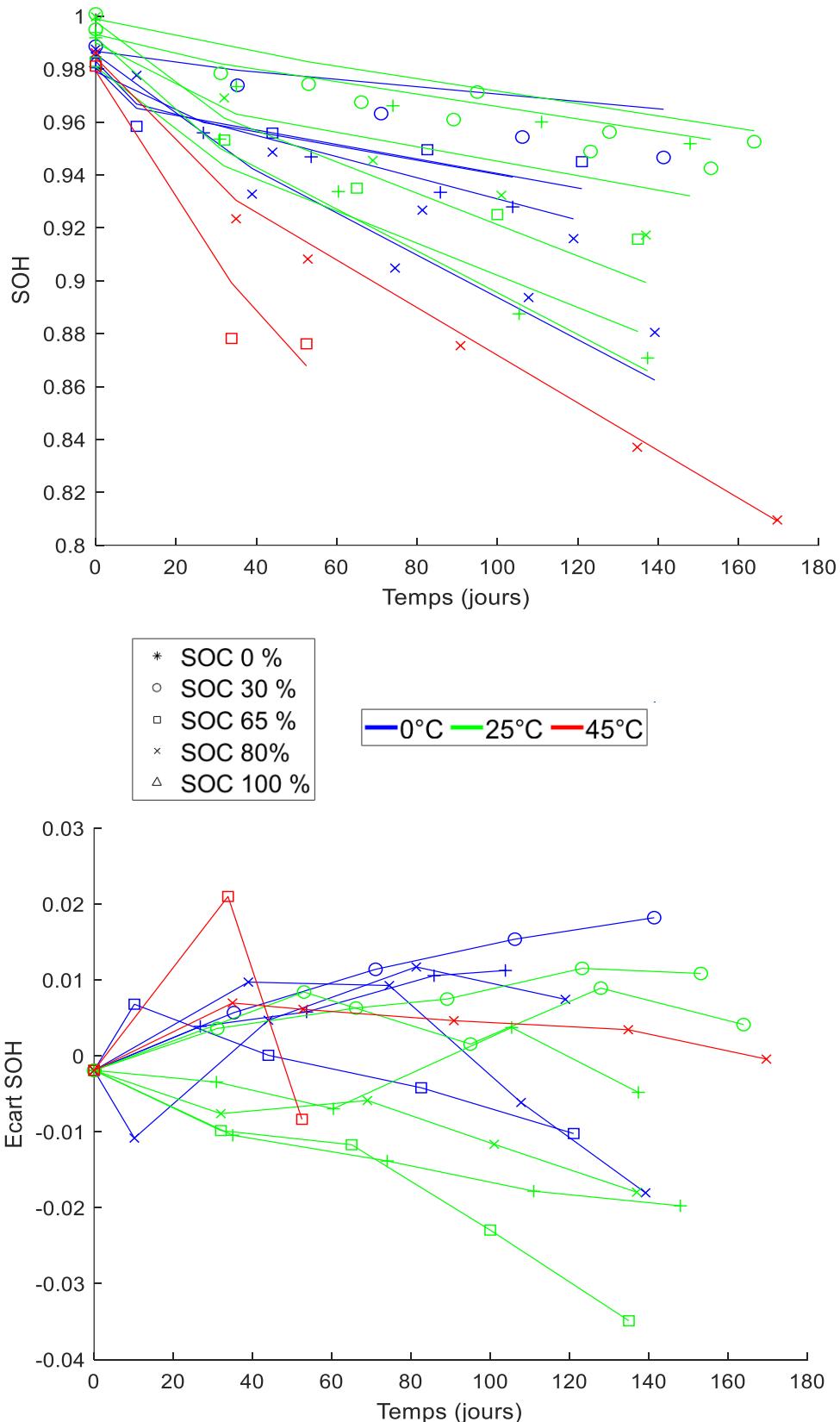


Figure 71 : Prédictions sur les essais de cyclage à partir des essais sélectionnés.

## b      Résultats avec un nombre d'essais et une durée réduite

En plus de réduire le nombre d'essais, leur durée a été limitée. L'objectif est de trouver une campagne permettant d'identifier un modèle long-terme à partir d'essais durant 6 mois au maximum. La partie précédente a montré que 6 à 8 essais donnaient des résultats très semblables, 8 sont ici utilisés ici avec une limite de 180 jours. Sur les Figure 72 et Figure 73 on peut voir les résultats de prédictions.

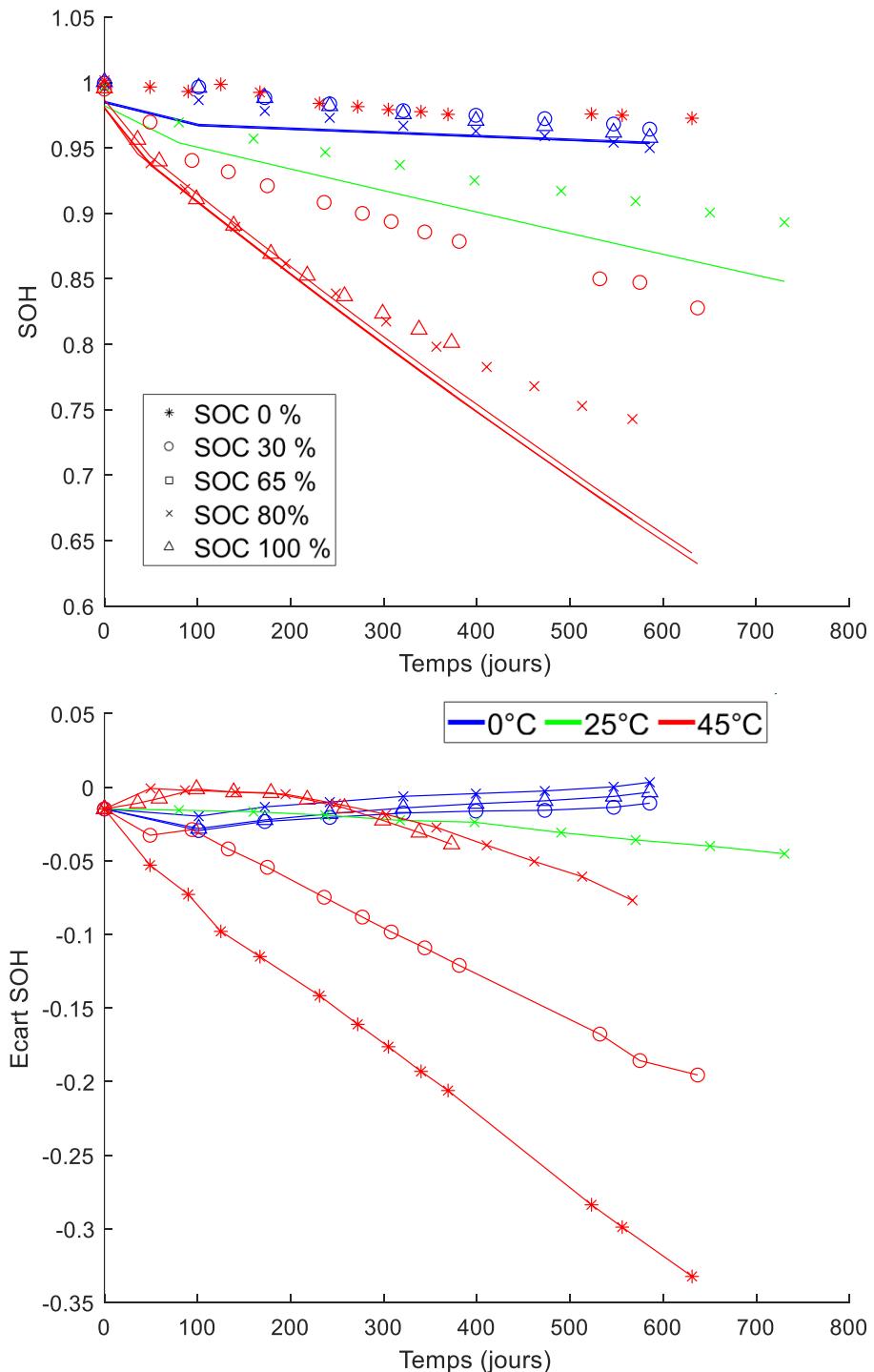


Figure 72 : Prédictions sur les essais calendaires à partir d'essais limités à 180 jours.

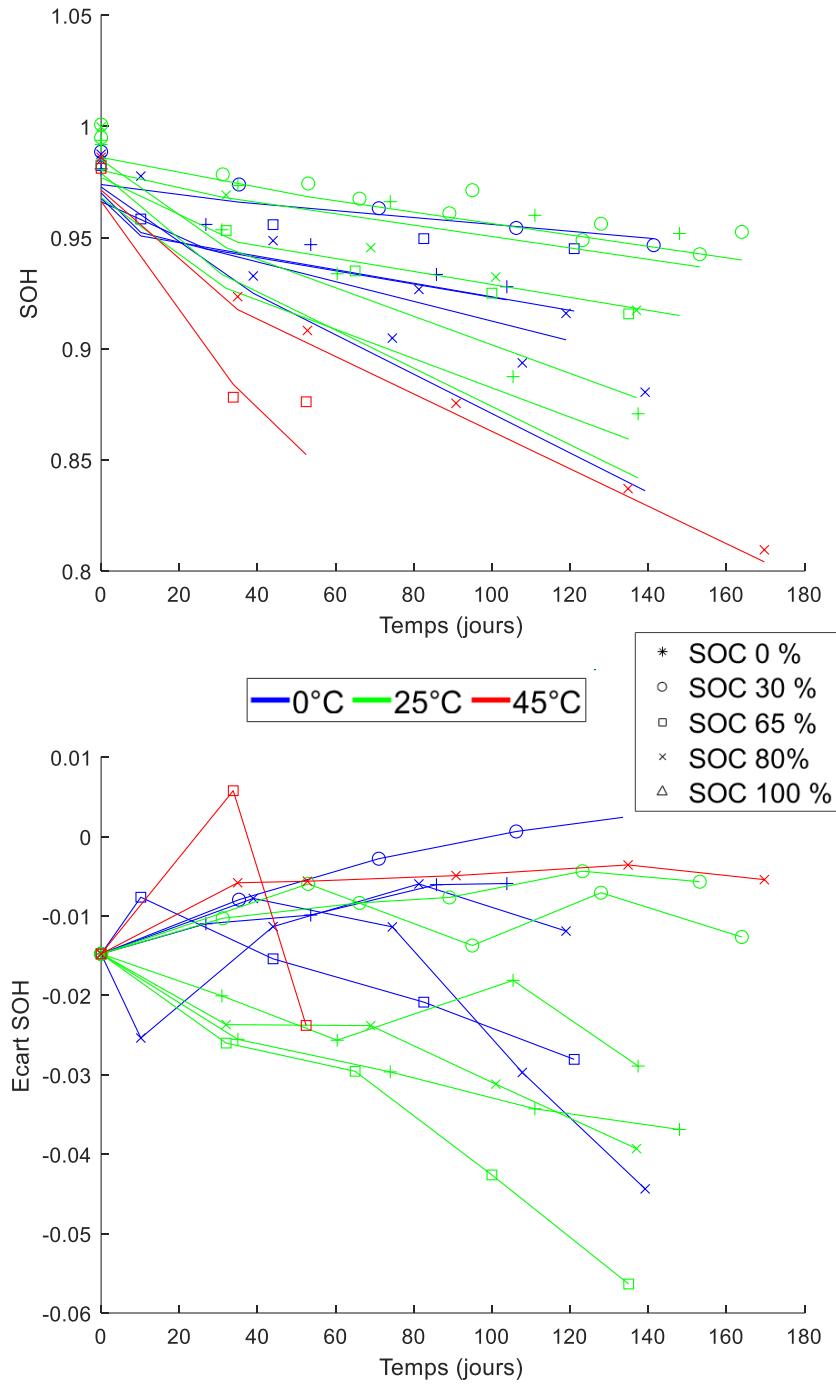


Figure 73 : Prédictions sur les essais de cyclage à partir d'essais limités à 180 jours.

On peut voir qu'avec des essais de cette durée, la tendance à long terme du vieillissement calendaire n'est pas capturée correctement : toutes les prédictions à 45°C ont le même résultat : il n'y a pas de différence entre les prédictions à différents SOC, contrairement à ce que l'on peut voir dans les mesures d'essais. Les estimations de SOH de cyclage sont eux fidèlement calculés : il faut remarquer que la durée des essais de cyclage est inférieure à 180 jours, ce qui est l'objectif en termes de réduction temporelle, ils sont donc utilisés en entier.

Une autre identification a été réalisée en utilisant 11 essais, c'est-à-dire la moitié de la campagne afin de vérifier si la dépendance calendaire au SOC pouvait être appréhendée sur ces durées. Les résultats sont présentés sur les Figure 74 et Figure 75.

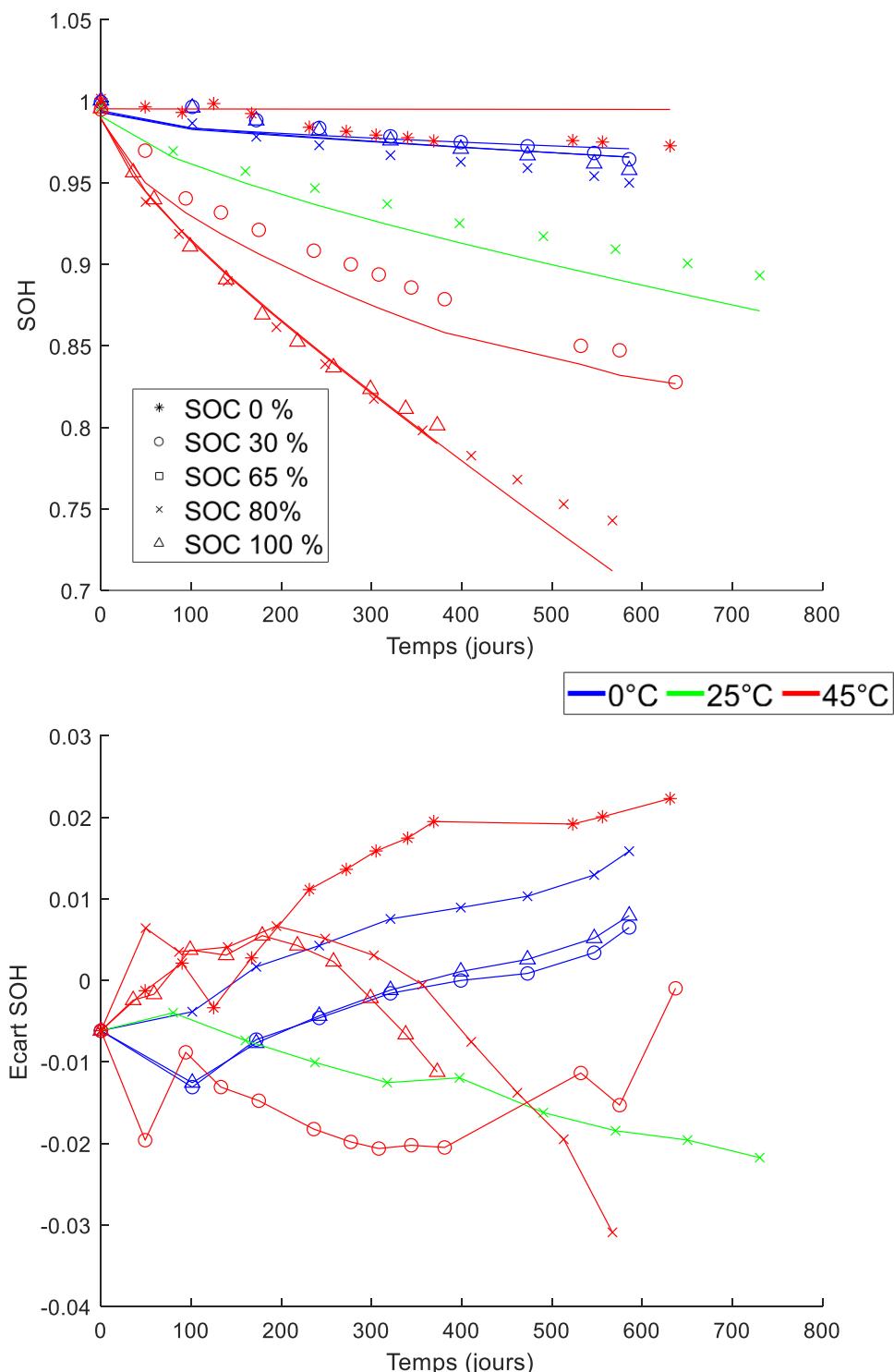


Figure 74 : Prédiction sur les essais calendaires avec 11 essais et 180 jours.

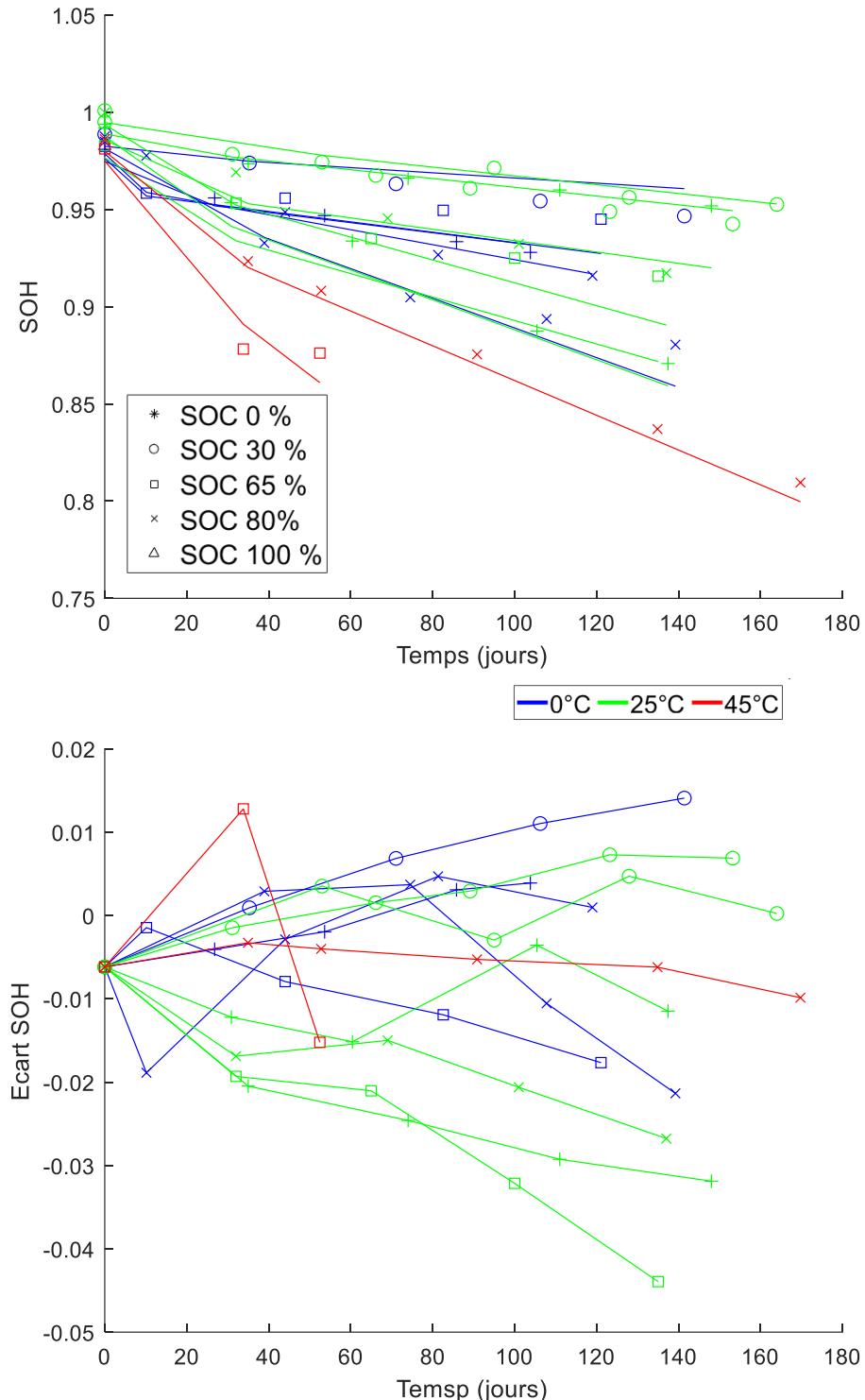


Figure 75 : Prédictions sur les essais de cyclage avec 11 essais et 180 jours.

Ici, tendances générales de vieillissement sont mieux respectées : on n'a plus de non prise en compte du SOC en calendaire comme c'était le cas dans l'application précédente. Une réduction de la durée d'essai à 180 jours est très restrictive pour les essais calendaires qui duraient jusque-là 700 à 800 jours et l'apport de nouveaux essais à la campagne permet de compenser la perte d'information due à la réduction temporelle.

### c Tendance sur les essais importants

#### i Température

Quels que soient les sets d'essais identifiés comme les meilleures combinaisons, il ressort une tendance dans les températures : tous les sets sont composés d'essais à chacune des températures disponibles (0 °C-25 °C-45 °C). Les vitesses des réactions dépendent fortement de la température et l'utilisation de différentes températures permet de rendre le modèle plus performant sur l'ensemble des conditions possibles. Cependant, comme on a pu le voir dans la partie précédente, dans certains cas comme pour le set de 8 essais identifiés dans le paragraphe III.1a, les essais de cyclages utilisés sont tous réalisés à la même température : seuls les essais calendaires sont à des températures différentes.

#### ii SOC

De la même manière, l'inclusion d'une variété suffisante de SOC dans les données d'apprentissage permet une bonne extrapolation quel que soit le SOC. Cependant, il apparaît dans les résultats que les SOC les plus hauts sont plus souvent sélectionnés que les autres. Cela peut venir du fait que les essais à plus haut SOC présentent plus de dégradations : la sensibilité au SOC est plus grande quand le SOC est haut, ce qui permet de mieux identifier les paramètres. Aussi, il faut remarquer qu'un essai à bas SOC est toujours présent, permettant de calibrer les résultats sur toute la plage.

## 2 Fonction objectif basée sur la variance

### a Résultats sur le calendaire

En utilisant la variance sur la prédiction en tant que base de la fonction objectif, on s'affranchit de la nécessité de résultats sur le profil d'utilisation envisagée. Cette méthode a été utilisée sur les essais calendaires pour déterminer le meilleur set de 3 essais. Les essais sélectionnés sont les suivants :

*Tableau 14 : Essais calendaires identifiés les meilleurs par l'algorithme*

Température	SOC
25°C	80%
45°C	65%
45°C	100%

Dans cette situation, aucun essai à 0°C et seuls des essais à haut SOC (supérieur à 50%) sont sélectionnés, contrairement aux résultats précédents. On peut voir sur les figures suivantes les résultats des prédictions engendrées par les modèles issus de cette sélection.

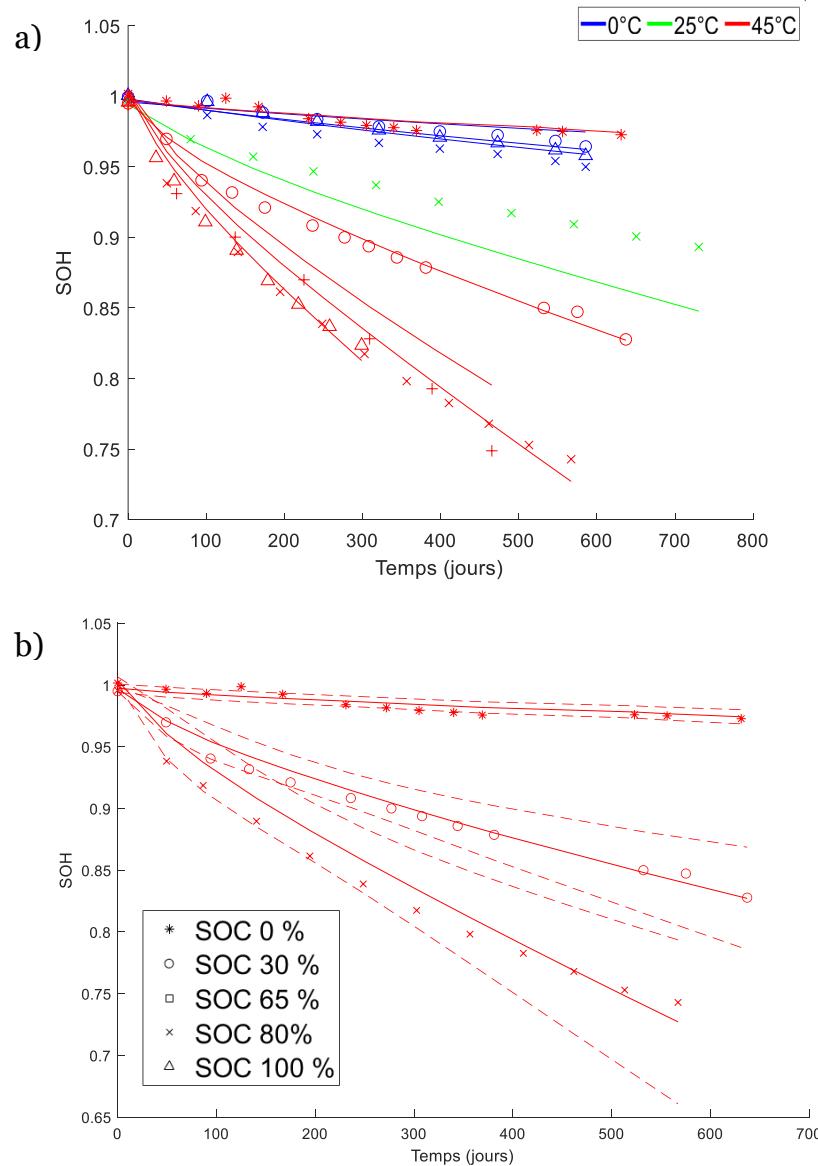


Figure 76 : Résultats calendaires sur la campagne complète, en n'utilisant que les 3 essais cités dans le Tableau 14 pour calibrer le modèle stochastique.

Comme on peut le voir sur la Figure 76, les prédictions suivent la tendance des résultats d'essais malgré le nombre d'essais réduit : on a 1 % d'écart moyen entre les prédictions et les résultats d'essais et 3 % d'écart maximum (contre 0,55 % et 1,55 % pour la campagne complète). La variance moyenne est de 1 %, et sa valeur maximale est 5,6 % de SOH (contre 0,49 % et 2,2 % pour la campagne complète).

### b Essais d'alternance de SOC

Les essais calendaires ont été complétés d'essais d'alternance de SOC (30 % → 80 % à 45 °C). On peut supposer que cette alternance apporte un supplément d'information à l'essai et permet de combiner l'information de deux essais en un seul, un gros avantage dans une optique de réduction de campagne d'essais. Afin de valider l'hypothèse, ces essais ont été ajoutés à la liste d'essais sélectionnables par l'algorithme génétique. Dans le cas où ils apporteraient des informations supplémentaires, ils seront sélectionnés par l'algorithme.

Après sélection de 3 essais avec les deux fonctions objectifs (que ce soit sur la variance ou la moyenne des résultats), les essais d'alternance ne donnent pas de meilleurs résultats que les autres. Ils sont parmi les meilleurs et apparaissent dans plusieurs solutions proches de la plus optimale mais n'apportent pas un supplément d'information tel qu'ils améliorent les prédictions finales.

Ces conclusions méritent d'être étayées par des tests sur de nouvelles conditions, l'hypothèse semble pertinente et il est possible que comme Baghadi et al. [216] ont pu le montrer, les essais d'alternance soient une piste d'amélioration des campagnes telles qu'elles sont imaginées aujourd'hui.

## **IV. Analyse des conditions d'utilisation**

L'algorithme génétique se base sur des données existantes précédant la nouvelle campagne. La partie suivante montre à quel point l'analyse que ce soit des données existantes ou des conditions d'utilisation peut orienter la campagne future.

Selon l'application, les batteries peuvent avoir des profils d'utilisation et de stockage très différents. Il est important de se demander avant de commencer les essais dans quelles conditions seront utilisées les cellules, et ainsi pouvoir choisir les essais qui permettront de déterminer au mieux le comportement en vieillissement de la technologie étudiée. Dans cette partie sont étudiées différentes utilisations des batteries et les enseignements que l'on peut tirer des différents profils, qu'ils soient thermiques, de SOC ou de courant.

### **1 Etat de charge pour une application stationnaire**

Dans le cas d'une application unique où le gestionnaire contrôle l'utilisation de l'entièreté des batteries (par exemple pour du stockage stationnaire), il est possible de connaître à l'avance le profil d'utilisation de la batterie. Que ce soit lors d'un changement de technologie ou pour une installation nouvelle des études statistiques peuvent être réalisées sur l'utilisation des nouvelles cellules. Ces études permettent de déterminer les conditions que subiront les cellules (en termes de SOC, courant, DOD) et donc de prévoir (en fonction de nos connaissances des dégradations imputées à chacun) quels essais seront intéressants pour obtenir un modèle de vieillissement fiable. Sur la figure suivante on peut voir par exemple des études statistiques réalisées sur des installations de FCR (Frequency Containment Reserves) qui servent à stocker de l'énergie pour être capable de garantir la fréquence du réseau.

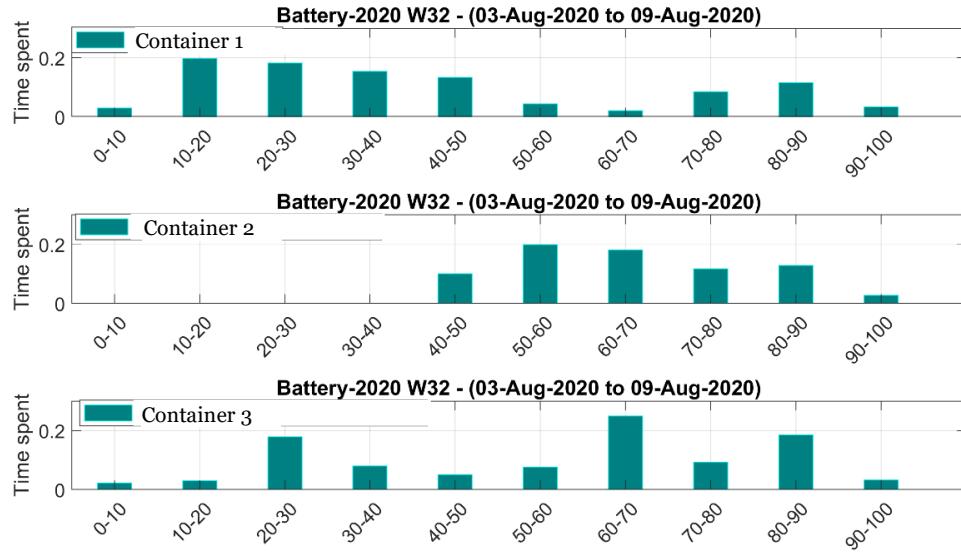


Figure 77 : Distribution des états de charge (en %, sur l'axe des abscisses) monitorés sur 3 containers soumis à un usage FCR.

On peut voir sur les encarts de la Figure 77 que même pour une utilisation similaire, les conditions d'utilisation de la batterie peuvent être très différentes en fonction des contraintes imposées. Le container 1 passe la majorité de son temps à des SOC inférieurs à 50% alors que la container 2 ne descend jamais en dessous de SOC 40%. Il est important de composer la campagne d'essai pour obtenir la meilleure précision sur les conditions qui seront rencontrées le plus fréquemment, mais aussi qui seront les plus dégradantes pour la technologie étudiée. Un échantillonnage plus large autour de ces conditions donne au modèle une meilleure robustesse à l'extrapolation.

## 2 Application véhicule, cycle WLTP

Si on peut analyser l'usage exact en fonction de l'application dans certains cas comme on a pu le voir précédemment, ce n'est pas toujours le cas notamment dans le secteur automobile où les utilisateurs peuvent avoir des comportements très différents. Il est possible de travailler sur des profils d'utilisations réelles comme dans les travaux de Baure [217] ou de Spagnol et al. [218]. Cependant les données d'utilisations réelles sont rares et ne sont pas forcément représentatives de l'ensemble des cas. Dans l'industrie automobile, les essais de performances sont normés via la procédure WLTP (Worldwide harmonized Light vehicle Test Procedure ) [219]. Ces essais définissent un cycle type supposé représentatif des habitudes de conduites modernes. On peut voir sur la figure suivante la vitesse normative. Cette vitesse doit ensuite être traduite en puissance demandée à la batterie, dépendant du véhicule.

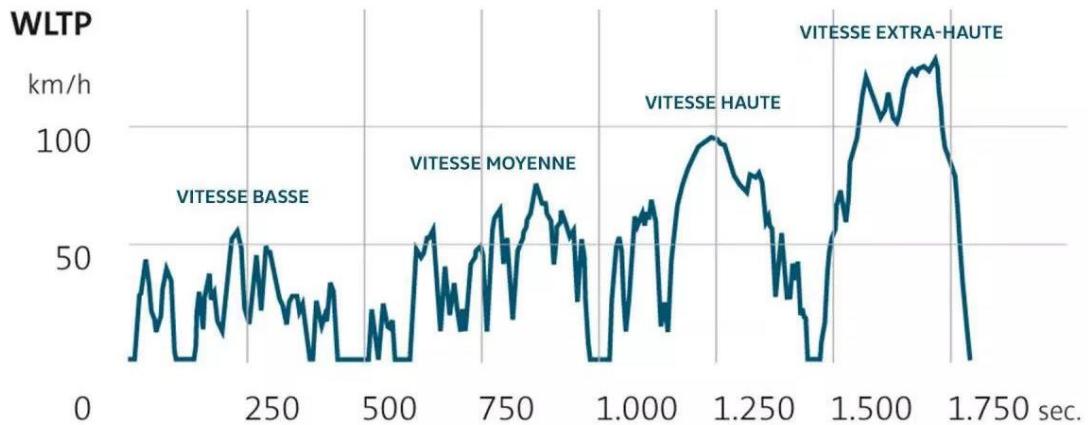


Figure 78 : Evolution des vitesses du véhicule lors d'un cycle WLTP [219]. Il est découpé en plusieurs phases correspondant à des profils de vitesses (allant de basse à extra-haute). Il est possible de le moduler en n'utilisant que certaines phases.

Le test comprend plusieurs phases représentant différents types de conduites pouvant être rencontrés dans différentes situations (circulation en ville, sur autoroute, etc). Ils sont enchaînés lors de tests de vieillissement. Il existe plusieurs niveaux numérotés de 1 à 3 avec des phases seulement lentes et moyennes pour le niveau 1 et allant jusqu'à des vitesses très hautes (135km/h) pour le niveau 3.

Plusieurs études sont basées sur des tests réalisés en utilisant ce type de profil comme les travaux de Micari et al. [220] ou encore de Hosseinzadeh [221]. Pour une utilisation véhicule, on peut considérer qu'il s'agit du profil autour duquel doivent être centrée la campagne d'essais : on doit chercher à obtenir une précision maximale dans ces conditions grâce aux autres essais.

### 3 Prise en compte de la température

On a pu voir dans les chapitres précédents que la température était un des paramètres les plus influents sur le vieillissement des batteries Li-ion. Une analyse des conditions thermiques d'utilisation de la batterie (que ce soit de la température extérieure ou des capacités de refroidissement de l'installation) permet aussi de donner des critères de sélection des essais. Dans le cadre de l'application stationnaire, on peut distinguer deux conditions d'installations : une première soumise aux températures extérieures et une seconde où les batteries sont dans un environnement climatisé.

### a      Usage externe non régulé

Dans le cas où les cellules sont soumises aux températures extérieures, elles peuvent rencontrer des températures allant de -20 °C à 45 °C en fonctionnement. Des relevés de températures sont en général disponibles dans les régions prévues pour l'utilisation de la cellule et il est envisageable de tester les cellules dans toutes ces conditions. Un module a effectué un cyclage de type WLTP instrumenté en température et positionné à l'extérieur (à l'ombre) dans une boîte scellée à Chambéry (Savoie, France). Le cyclage est effectué de mars à novembre, donc à travers différentes saisons. Les données relevées par le capteur sont présentées sur la Figure 79:

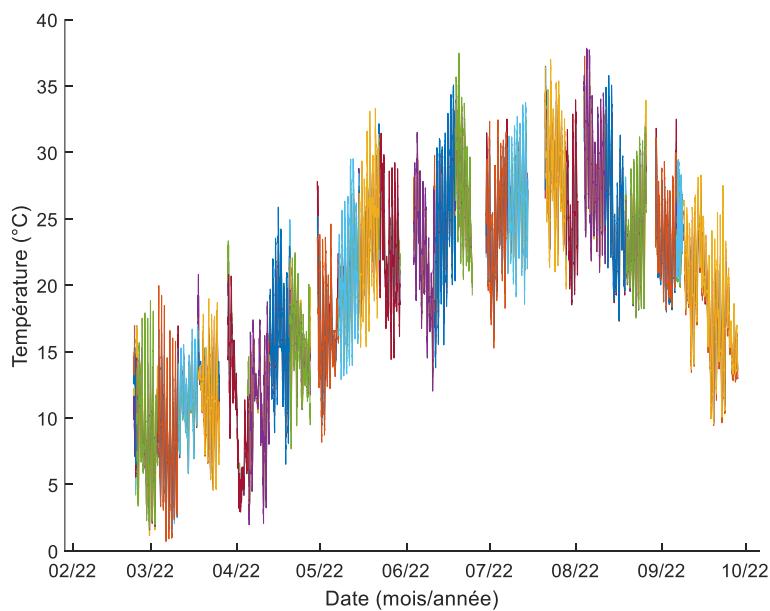
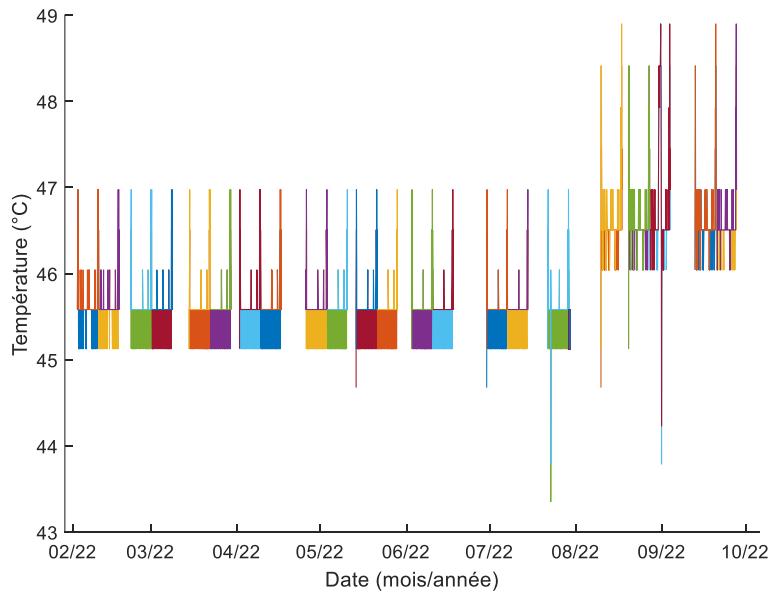


Figure 79 : Données de températures d'un module cyclant à l'extérieur. Chaque nouvelle couleur correspond à une phase de vieillissement entre deux check-up.

On peut constater (comme on le prévoyait) que la cellule subit des variations de température entre 1 °C et 39 °C au cours de l'année. Cependant, une donnée importante est rarement utilisée dans les campagnes de vieillissement : la température peut varier de 15 °C à 20 °C entre le jour et la nuit et donc créer des cycles thermiques importants pour la cellule.

### b      Usage interne climatisé

De plus en plus d'applications cherchent à contrôler la température des cellules, comme dans le cas de refroidissement actif par exemple pour des packs de voiture [222]. C'est un paramètre plus simple à contrôler dans le cas d'un container d'ESS (Energy Storage System). Les mêmes cycles WLTP ont été réalisés dans une enceinte climatisée sur les modules précédents, la Figure 80 montre les relevés de températures sur ces batteries.



*Figure 80 : Données de températures d'un module cyclant dans une enceinte climatisée suivant le même profil que les données de la Figure 79. Chaque nouvelle couleur correspond à une phase de vieillissement entre deux check-up*

On peut voir que dans le cas d'une enceinte avec un système actif de régulation de température, on obtient pour les mêmes conditions d'utilisation un profil thermique très différent.

### c      Impact sur la campagne d'essais

Ces deux exemples permettent de montrer encore une fois que pour différentes applications, le profil thermique du pack de batteries sera fortement impacté par la température de son environnement direct (et de la présence de système de régulation). Il est donc important pour pouvoir réduire efficacement une campagne d'essais de se poser la question des conditions d'utilisations thermiques du pack.

## **V. Base de données d'essais de vieillissement existante**

La sélection d'essais se base forcément sur les connaissances et données antérieures. Deux cas se présentent donc : dans le cas d'un remplacement par une technologie proche sur une application déjà en fonctionnement, il est possible d'utiliser les données d'exploitation comme base initiale ; dans le cas d'une application nouvelle ou d'une technologie différente il faut se baser sur des données provenant d'autres sources. Les datasheets des fournisseurs donnent généralement des informations très succinctes sur les performances en vieillissement de leur produit et ne sont donc pas une source suffisamment complète pour prédire le vieillissement dans des conditions variées.

Une bonne pratique est de se baser sur des données existantes provenant de technologies proches. On peut ainsi trouver les cellules les plus proches en terme de chimie, format ou fournisseur et utiliser les campagnes de vieillissement réalisées sur celles-ci pour déterminer des essais les plus pertinents à réaliser sur une nouvelle technologie. La Figure 81 résume les données dont dispose le laboratoire L2SA, qui peuvent servir à anticiper le comportement de nouvelles technologies.

On peut voir le nombre de références ayant réalisées des campagnes de vieillissement (calendaire, cyclage et les deux) en fonction de leur format, de la chimie de l'électrode positive ou de leur capacité nominale. La gestion et la croissance de cette base de données est cruciale pour toute tentative de prédiction naïve de la durée de vie d'une nouvelle référence (sans rupture technologique).

Les cellules n'ont pas toutes réalisées les mêmes campagnes d'essais et dans un souci de représentation, elles ne sont pas indiquées. Cependant il est aussi important de se baser sur des données ressortant d'une campagne proche de l'utilisation envisagée.

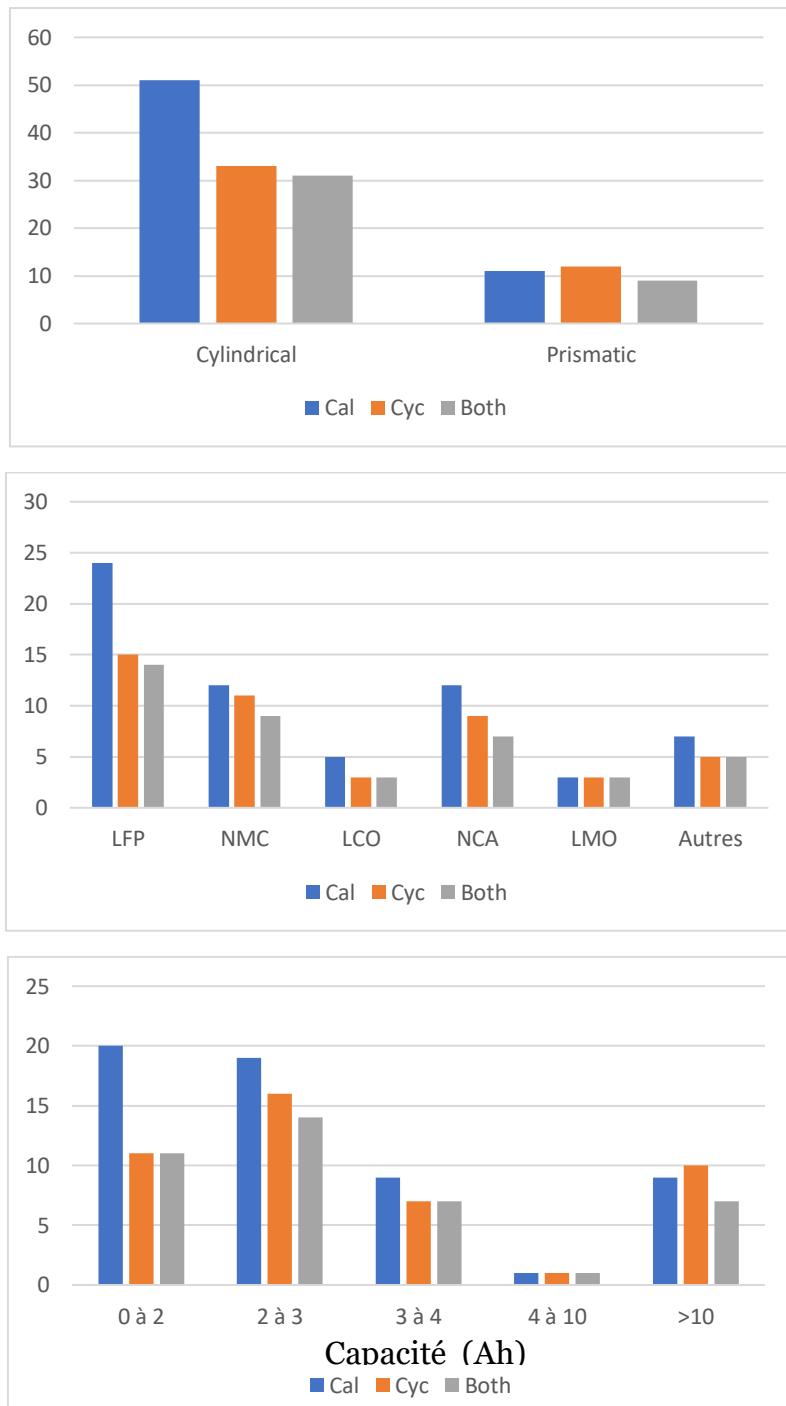


Figure 81 : Base de données d'essais de vieillissement.

## **VI. Conclusions**

Dans cette partie un algorithme de sélection d'essais a été proposé. A partir d'un algorithme génétique, couplé au modèle stochastique développé dans la partie précédente et au modèle de vieillissement semi-empirique décrit au chapitre 3, différents sets d'essais ont pu être désignés comme optimaux.

Ensuite, nous avons étudié l'impact de l'usage de la batterie sur le conditionnement des essais qu'il faut réaliser pour une prédition fiable. Une analyse de l'usage a permis de mettre en évidence qu'une prédition fiable passe avant tout par une connaissance des conditions d'utilisation de la batterie.

Plusieurs enseignements ont pu être tirés des essais sélectionnés, notamment que l'utilisation d'essais à plusieurs températures est cruciale si l'on souhaite des prédictions fiables sur une large gamme thermique. Mais aussi, contrairement à l'hypothèse qui avait été formulée, que des essais d'alternance ne permettent pas forcément d'obtenir plus d'informations sur les vitesses de vieillissement que des essais en conditions statiques.

Finalement, la méthode se base sur des données existantes. Il convient donc de disposer d'une connaissance poussée du comportement des technologies précédentes au sens de leur comportement à des sollicitations variées. Comme cela a été réalisé dans la démarche de modélisation, il est important de souligner que la validation des modèles identifiés selon la méthode décrite nécessitera une confrontation à des essais en laboratoire spécifiques non utilisés pour l'apprentissage ou par un retour terrain possible par la mise en place du suivi de l'état de dégradation de la batterie et de ses conditions d'utilisation en usage réel.

# Conclusion générale

Ce travail de doctorat s'est déroulé dans un contexte d'industrialisation massive des batteries Li-ion. Les nouvelles technologies et nouveaux modèles émergent très rapidement et, aujourd'hui, les essais et la modélisation du vieillissement peinent à tenir la cadence imposée par l'innovation. L'objectif a été de développer une méthode de construction des campagnes de vieillissements accélérés de ces cellules afin de répondre au besoin industriel de réduire le temps nécessaire à la calibration de ces modèles. Une méthodologie en 3 étapes a été mise en place pour atteindre ce but. Premièrement, un modèle de vieillissement réduit a été développé, prenant en compte les principaux mécanismes de vieillissement identifiés dans la littérature, mais dans un cadre suffisamment simple pour qu'il soit robuste à un manque d'information. Ensuite, une approche stochastique a été mise en place dans le but d'obtenir des informations statistiques complémentaires aux prédictions des performances. Une heuristique a enfin été utilisée pour sélectionner les essais les plus pertinents à réaliser en vue d'une application.

Le modèle de vieillissement est centré autour du vieillissement de l'électrode négative en graphite. La formation de la couche de SEI et son évolution sont les principales causes de dégradations des performances et de perte de lithium cyclable. Des cas limites sont aussi étudiés, comme l'impact du stockage à haute température sur la stabilité de l'électrode positive ou de l'électrolyte. Le mécanisme de formation de la SEI est décrit en deux étapes : la formation d'un précurseur réversible puis sa transformation en une forme irréversible, responsable des pertes de capacités. Ce mécanisme correspond aux études récentes à propos de l'évolution de la SEI [74] ainsi qu'à sa réversibilité partielle [84], [223]. La SEI est étudiée autour d'une unique particule de graphite (Single Particle Model) afin de s'affranchir des questions de géométrie et de porosité qui complexifient fortement les modèles. La formation de la SEI est contrôlée par la cinétique des réactions, dépendant des potentiels locaux qui sont déterminés empiriquement. Le modèle cherche à unifier les contributions calendaires et de cyclage dans un seul set d'équations utilisées dans des conditions limites différentes plutôt que de les sommer. Dans le cas calendaire, la particule est supposée à l'équilibre électrique avec son environnement direct et c'est la disponibilité électronique qui détermine la vitesse de réaction de formation de la SEI. Lorsqu'un courant est appliqué, les électrons sont présents en abondance et la cinétique dépend du potentiel nécessaire à l'insertion ou la désinsertion du lithium dans l'électrode. Par leur application sur les mêmes variables internes, i.e. les quantités des formes réversibles et irréversibles de SEI, les équations du modèle permettent un couplage naturel des effets calendaires et de cyclage. Enfin, une étude mécanique est ajoutée, liant les déformations de la particule de graphite au cours du cyclage à une dégradation de la couche de SEI et une accélération du vieillissement. L'information sur l'évolution

des épaisseurs de chacune des formes de SEI est aussi utilisée pour calibrer un modèle d'évolution de résistance de la cellule.

Le modèle a été développé sur la campagne de vieillissement MOBICUS incluant de multiples essais à différentes températures et états de charges, que ce soit lors d'essais calendaires ou en cyclage. Il a été trouvé en très bonne adéquation avec les données d'essais avec un écart moyen de 0,56 % de SOH. Des essais d'alternance de condition de vieillissement, qu'elle soit thermique, de SOC ou calendaire/cyclage, ont aussi été utilisés pour valider la robustesse du modèle et sa capacité d'extrapolation à des conditions variables.

Une fois le modèle de vieillissement établi, une méthode stochastique a été développée pour apporter des informations supplémentaires sur la qualité de la prédiction. Elle est basée sur une méthode de Monte-Carlo couplée à un échantillonnage préférentiel. La méthode de Monte-Carlo consiste à réaliser des tirages aléatoires des paramètres du modèle et de les faire évoluer successivement vers des distributions vraisemblables. Elle permet ensuite à partir des distributions de paramètres de déduire les distributions de résultats ou et ainsi d'apporter une information sur leur fiabilité. On peut par exemple donner un intervalle de vie utile restante (RUL), ou en dériver des estimateurs statistiques comme la variance ou des intervalles de confiances de SOH. Cette méthode a été couplée avec une méthode d'échantillonnage préférentielle permettant de l'accélérer. Les méthodes de Monte-Carlo ont en effet l'inconvénient de nécessiter un grand nombre d'itérations que nous avons réduit en posant des hypothèses sur les distributions de paramètres initiales à partir de l'identification déterministe des paramètres. Finalement, cette approche a aussi abouti à une méthodologie pour recalier un modèle, après une première détermination des paramètres, dans le cas où de nouvelles mesures deviennent disponibles.

Des applications ont permis de mettre en évidence les performances de l'approche stochastique : en limitant les données d'apprentissage, on montre que l'information est dégradée et on obtient des indicateurs supplémentaires de fiabilité du modèle ; notamment la variance autour de la prédiction. La méthode de recalage proposée a, quant à elle montré son efficacité dans le cas où les nouvelles données ont un décalage fixe avec la prédiction. Il a en plus l'avantage de modifier localement les paramètres, et donc, de peu dégrader les possibles extrapolations du modèle à des conditions différentes.

Dans l'optique de sélectionner les essais à réaliser sur une nouvelle référence, un algorithme génétique a été proposé. C'est une heuristique basée sur les lois de l'évolution permettant de converger rapidement vers une solution optimale à un problème donné. Des essais ont été sélectionnés via cette méthode pour répondre à deux objectifs : minimiser l'erreur de prédiction sur la campagne complète ou minimiser la variance sur ces prédictions. Elle a pu mettre en évidence qu'en n'utilisant que 8 essais au lieu des 22 disponibles, on pouvait obtenir des résultats très similaires. De plus, dans le cas où on s'intéresse à une campagne plus courte, une sélection de 11 essais réalisées sur 6 mois (au lieu de 18) a donné des résultats intéressants (une erreur max à 3 % de SOH). Cette méthode se base cependant sur des données préexistantes venant de campagnes réalisées préalablement sur une autre référence que celle

nouvellement étudiée. Pour que la méthodologie soit pertinente, il est nécessaire que le comportement en vieillissement de la nouvelle référence soit similaire à la précédente. Enfin, une analyse des modes d'utilisation possibles selon les cas d'application et les modes d'usage (mobilité électrique et stationnaire) a permis d'orienter la méthodologie vers la sélection des essais via un profil d'utilisation.

Dernièrement, nous avons montré dans ce manuscrit que des hypothèses fortes sur les phénomènes physiques peuvent aider à réduire les campagnes d'essais accélérés, mais qu'elles gagnent à être accompagnées d'outils stochastiques et heuristiques apportant des informations sur la fiabilité des prédictions.

En perspective, la fin de vie des cellules due au plating mérite d'être explorée plus en détail. Les hypothèses du modèle de vieillissement rendent sa prédiction complexe. Son apparition étant un phénomène local, il est difficile de le modéliser correctement avec des hypothèses isotropes. Les inhomogénéités menant à son apparition ne peuvent pas être représentées avec les équations utilisées. Cependant une approche basée sur l'évolution des mécanismes internes comme celle développée et les bons résultats de prédiction de l'évolution de la résistance de la cellule laissent envisager une possibilité pour des futurs travaux.

La prise en compte de la DOD sur le vieillissement pourrait aussi être améliorée. La méthode mécanique développée est une piste intéressante mais son extrapolation à toute la situation n'est pas assurée. La campagne utilisée ici ne dispose pas des données permettant ce développement et il est donc nécessaire de s'appuyer sur une autre campagne de mesures pour une telle étude d'un grand intérêt pour la généralisation du modèle.

Par ailleurs, la méthode de sélection des essais pourra être appliquée en incluant les profils réels de batteries (par exemple des batteries de véhicules électriques) afin d'apporter un aperçu supplémentaire sur les conditions sélectionnées en fonction de l'utilisation finale envisagée. On peut aussi envisager par la suite l'utilisation d'essais d'alternances permettant d'observer l'impact de plusieurs conditions d'essais sur une même cellule dans l'algorithme de sélection.



# Bibliographie

- [1] “Data update: We’ve just updated all of our global CO<sub>2</sub> emissions data,” *Our World in Data*. <https://ourworldindata.org/co2-data-update-2022> (accessed Nov. 16, 2022).
- [2] M. Yoshio, R. J. Brodd, and A. Kozawa, Eds., *Lithium-Ion Batteries*. New York, NY: Springer New York, 2009. doi: 10.1007/978-0-387-34445-4.
- [3] C. Pillot and Avicenne Energy, “The rechargeable battery market and main trends 2020-2030,” presented at the Batteries Event, Lyon, France, Oct. 2022.
- [4] “Gigafactories: Europe’s major commitment to economic recovery through the development of battery factories.” <https://cicenergigune.com/en/blog/gigafactories-europe-commitment-economic-recovery-battery-factories> (accessed Nov. 16, 2022).
- [5] “chiffres-cles-transport-2021.pdf.”
- [6] V. Erle and EV Volumes, “EV Forecasts: 2022 Summary of Global EV Market,” presented at the Batteries Event, Lyon, France, Oct. 2022.
- [7] “Passenger car registrations around the world (share per region),” ACEA - European Automobile Manufacturers’ Association, Jul. 18, 2022. <https://www.acea.auto/figure/passenger-car-registrations-around-world-share-per-region/> (accessed Nov. 16, 2022).
- [8] “Snapshot.” Accessed: Nov. 01, 2022. [Online]. Available: [https://www.lemonde.fr/en/international/article/2022/10/28/eu-reaches-deal-to-end-sale-of-combustion-engine-vehicles-by-2035\\_6002037\\_4.html](https://www.lemonde.fr/en/international/article/2022/10/28/eu-reaches-deal-to-end-sale-of-combustion-engine-vehicles-by-2035_6002037_4.html)
- [9] M. Killer, M. Farrokhsenesh, and N. G. Paterakis, “Implementation of large-scale Li-ion battery energy storage systems within the EMEA region,” *Applied Energy*, vol. 260, p. 114166, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.apenergy.2019.114166.
- [10] Y. Ota, H. Taniguchi, T. Nakajima, K. M. Liyanage, J. Baba, and A. Yokoyama, “Autonomous distributed V2G (vehicle-to-grid) considering charging request and battery condition,” in *2010 IEEE PES Innovative Smart Grid Technologies Conference Europe (ISGT Europe)*, Oct. 2010, pp. 1–6. doi: 10.1109/ISGTEUROPE.2010.5638913.
- [11] A. W. Thompson, “Economic implications of lithium ion battery degradation for Vehicle-to-Grid (V2X) services,” *Journal of Power Sources*, vol. 396, pp. 691–709, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.06.053.
- [12] M. Yilmaz and P. T. Krein, “Review of benefits and challenges of vehicle-to-grid technology,” in *2012 IEEE Energy Conversion Congress and Exposition (ECCE)*, Sep. 2012, pp. 3082–3089. doi: 10.1109/ECCE.2012.6342356.
- [13] “Benchmark: lithium-ion battery prices rise for first time in gigafactory era; lithium carbonate major driver,” *Green Car Congress*. <https://www.greencarcongress.com/2021/10/20211030-benchmark.html> (accessed Nov. 07, 2022).

- [14] A. Arfwedson, "Untersuchung einiger bei der Eisen-Grube von Utö vorkommenden Fossilien und von einem darin gefundenen neuen feuerfesten Alkali," *J. Chem. Phys.*, vol. 22, pp. 93–117, 1818.
- [15] G. N. Lewis and F. G. Keyes, "THE POTENTIAL OF THE LITHIUM ELECTRODE.,," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 35, no. 4, pp. 340–344, 1913.
- [16] W. F. Meyers and J. W. Simmons, "Electric current-producing cell with anhydrous organic liquid electrolyte," US3423242A, Jan. 21, 1969 Accessed: Nov. 07, 2022. [Online]. Available: <https://patents.google.com/patent/US3423242A/en>
- [17] K. Xu, "Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries," *Chemical reviews*, vol. 104, pp. 4303–417, Oct. 2004, doi: 10.1002/chin.200450271.
- [18] D. Guerard and A. Herold, "Intercalation of lithium into graphite and other carbons," *Carbon*, vol. 13, no. 4, pp. 337–345, Aug. 1975, doi: 10.1016/0008-6223(75)90040-8.
- [19] J. O. Besenhard and G. Eichinger, "High energy density lithium cells: Part I. Electrolytes and anodes," *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 68, no. 1, Art. no. 1, Feb. 1976, doi: 10.1016/S0022-0728(76)80298-7.
- [20] S. Basu, "Ambient temperature rechargeable battery," US4423125A, Dec. 27, 1983 Accessed: Nov. 07, 2022. [Online]. Available: <https://patents.google.com/patent/US4423125A/en>
- [21] R. Yazami and Ph. Touzain, "A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators," *Journal of Power Sources*, vol. 9, no. 3, pp. 365–371, Jan. 1983, doi: 10.1016/0378-7753(83)87040-2.
- [22] M. B. Armand, M. J. Duclot, and Ph. Rigaud, "Polymer solid electrolytes: Stability domain," *Solid State Ionics*, vol. 3–4, pp. 429–430, Aug. 1981, doi: 10.1016/0167-2738(81)90126-0.
- [23] E. Peled, D. Golodntsky, G. Ardel, C. Menachem, D. B. Tow, and V. Eshkenazy, "The Role of Sei in Lithium and Lithium Ion Batteries," *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, vol. 393, p. 209, ed 1995, doi: 10.1557/PROC-393-209.
- [24] M. Lazzari and B. Scrosati, "A Cyclable Lithium Organic Electrolyte Cell Based on Two Intercalation Electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 127, no. 3, p. 773, Mar. 1980, doi: 10.1149/1.2129753.
- [25] A. Yoshino, K. Sanechika, and T. Nakajima, "Secondary battery," US4668595A, May 26, 1987 Accessed: Nov. 16, 2022. [Online]. Available: <https://patents.google.com/patent/US4668595A/en>
- [26] T. Ohzuku, A. Ueda, and N. Yamamoto, "Zero-Strain Insertion Material of Li [ Li<sub>1</sub> / 3Ti<sub>5</sub> / 3 ] O<sub>4</sub> for Rechargeable Lithium Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, no. 5, p. 1431, May 1995, doi: 10.1149/1.2048592.
- [27] J. Lin *et al.*, "Lithium Fluoride Coated Silicon Nanocolumns as Anodes for Lithium Ion Batteries," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 16, pp. 18465–18472, Apr. 2020, doi: 10.1021/acsami.9b23106.
- [28] "Si-Based Anode Materials for Li-Ion Batteries: A Mini Review | SpringerLink," Nov. 01, 2022. <https://link.springer.com/article/10.1007/s40820-014-0008-2> (accessed Nov. 01, 2022).
- [29] "Challenges in Accommodating Volume Change of Si Anodes for Li-Ion Batteries - Ko - 2015 - ChemElectroChem - Wiley Online Library," Nov. 01, 2022. <https://chemistry-wiley.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/celec.201500015>

- europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/celc.201500254 (accessed Nov. 01, 2022).
- [30] N. Ding, J. Xu, Y. Yao, G. Wegner, I. Lieberwirth, and C. Chen, "Improvement of cyclability of Si as anode for Li-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 192, no. 2, Art. no. 2, Jul. 2009, doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.03.017.
  - [31] M. B. Armand, M. S. Whittingham, and R. A. Huggins, "The iron cyanide bronzes," *Materials Research Bulletin*, vol. 7, no. 2, pp. 101–107, Feb. 1972, doi: 10.1016/0025-5408(72)90266-8.
  - [32] W. van Gool and D. D. Yue, "Fast Ion Transport in Solids, Solid State Batteries and Devices," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 121, no. 4, p. 154Ca, Apr. 1974, doi: 10.1149/1.2402375.
  - [33] F. R. Gamble, J. H. Osiecki, M. Cais, R. Pisharody, F. J. DiSalvo, and T. H. Geballe, "Intercalation Complexes of Lewis Bases and Layered Sulfides: A Large Class of New Superconductors," *Science*, vol. 174, no. 4008, pp. 493–497, Oct. 1971, doi: 10.1126/science.174.4008.493.
  - [34] M. B. Dines, "Intercalation of metallocenes in the layered transition-metal dichalcogenides," *Science*, vol. 188, no. 4194, pp. 1210–1211, Jun. 1975, doi: 10.1126/science.188.4194.1210.
  - [35] M. S. Whittingham, "Chalcogenide battery," US4009052A, Feb. 22, 1977 Accessed: Nov. 01, 2022. [Online]. Available: <https://patents.google.com/patent/US4009052A/en>
  - [36] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, and J. B. Goodenough, "LixCoO<sub>2</sub> (0," *Materials Research Bulletin*, vol. 15, no. 6, pp. 783–789, Jun. 1980, doi: 10.1016/0025-5408(80)90012-4.
  - [37] M. M. Thackeray, P. J. Johnson, L. A. de Picciotto, P. G. Bruce, and J. B. Goodenough, "Electrochemical extraction of lithium from LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>," *Materials Research Bulletin*, vol. 19, no. 2, pp. 179–187, Feb. 1984, doi: 10.1016/0025-5408(84)90088-6.
  - [38] C. Delmas and I. Saadoune, "Electrochemical and physical properties of the LixNi<sub>1-y</sub>CoyO<sub>2</sub> phases," *Solid State Ionics*, vol. 53–56, pp. 370–375, Jul. 1992, doi: 10.1016/0167-2738(92)90402-B.
  - [39] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and J. B. Goodenough, "Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 4, Art. no. 4, Apr. 1997, doi: 10.1149/1.1837571.
  - [40] J.-P. Gabano, "Electrochemical generator with non-aqueous electrolyte," US3542601A, Nov. 24, 1970 Accessed: Nov. 07, 2022. [Online]. Available: <https://patents.google.com/patent/US3542601/en>
  - [41] D. H. Doughty and E. P. Roth, "A General Discussion of Li Ion Battery Safety," *Electrochem. Soc. Interface*, vol. 21, no. 2, Art. no. 2, Jan. 2012, doi: 10.1149/2.F03122if.
  - [42] J. S. Gnanaraj *et al.*, "The use of accelerating rate calorimetry (ARC) for the study of the thermal reactions of Li-ion battery electrolyte solutions," *Journal of Power Sources*, vol. 119–121, pp. 794–798, Jun. 2003, doi: 10.1016/S0378-7753(03)00255-6.
  - [43] P. Azaïs and P. Kuntz, "16 Normes et sécurité," in *16 Normes et sécurité*, EDP Sciences, 2020, pp. 371–410. doi: 10.1051/978-2-7598-2410-6.c017.
  - [44] Z. Liao, S. Zhang, K. Li, G. Zhang, and T. G. Habetler, "A survey of methods for monitoring and detecting thermal runaway of lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 436, p. 226879, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.226879.

- [45] N. E. Kircheva, “Contribution de l'émission acoustique pour la gestion et la sécurité des batteries Li-ion,” phdthesis, Université de Grenoble, 2013. Accessed: Nov. 01, 2022. [Online]. Available: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00960011>
- [46] M. Wild *et al.*, “Lithium sulfur batteries, a mechanistic review,” *Energy & Environmental Science*, vol. 8, no. 12, Art. no. 12, 2015, doi: 10.1039/C5EE01388G.
- [47] “Lithium–Sulfur Batteries: Progress and Prospects - Manthiram - 2015 - Advanced Materials - Wiley Online Library,” Nov. 01, 2022. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/adma.201405115> (accessed Nov. 01, 2022).
- [48] “Review on Li-Sulfur Battery Systems: an Integral Perspective - Rosenman - 2015 - Advanced Energy Materials - Wiley Online Library,” Nov. 01, 2022. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/aenm.201500212> (accessed Nov. 01, 2022).
- [49] Z. Wei Seh, Y. Sun, Q. Zhang, and Y. Cui, “Designing high-energy lithium–sulfur batteries,” *Chemical Society Reviews*, vol. 45, no. 20, Art. no. 20, 2016, doi: 10.1039/C5CS00410A.
- [50] J. A. S. Oh, L. He, B. Chua, K. Zeng, and L. Lu, “Inorganic sodium solid-state electrolyte and interface with sodium metal for room-temperature metal solid-state batteries,” *Energy Storage Materials*, vol. 34, pp. 28–44, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.ensm.2020.08.037.
- [51] N. J. Dudney, W. C. West, and J. Nanda, *Handbook Of Solid State Batteries (Second Edition)*. World Scientific, 2015.
- [52] “Challenges and Prospects of Lithium–Sulfur Batteries | Accounts of Chemical Research,” Nov. 01, 2022. <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ar300179v> (accessed Nov. 01, 2022).
- [53] “A Perspective toward Practical Lithium–Sulfur Batteries | ACS Central Science,” Nov. 01, 2022. <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acscentsci.oc00449> (accessed Nov. 01, 2022).
- [54] Y. Xiao, Y. Wang, S.-H. Bo, J. C. Kim, L. J. Miara, and G. Ceder, “Understanding interface stability in solid-state batteries,” *Nat Rev Mater*, vol. 5, no. 2, Art. no. 2, Feb. 2020, doi: 10.1038/s41578-019-0157-5.
- [55] B. B. Owens and P. M. Skarstad, “Ambient temperature solid state batteries,” *Solid State Ionics*, vol. 53–56, pp. 665–672, Jul. 1992, doi: 10.1016/0167-2738(92)90444-T.
- [56] J. A. Lewis, J. Tippens, F. J. Q. Cortes, and M. T. McDowell, “Chemo-Mechanical Challenges in Solid-State Batteries,” *Trends in Chemistry*, vol. 1, no. 9, Art. no. 9, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.trechm.2019.06.013.
- [57] “Stack Pressure Considerations for Room-Temperature All-Solid-State Lithium Metal Batteries - Doux - 2020 - Advanced Energy Materials - Wiley Online Library,” Nov. 01, 2022. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/aenm.201903253> (accessed Nov. 01, 2022).
- [58] D. T. Schmaltz, “Solid-State Battery Roadmap 2035+,” p. 112.
- [59] P. Guan, L. Liu, and X. Lin, “Simulation and Experiment on Solid Electrolyte Interphase (SEI) Morphology Evolution and Lithium-Ion Diffusion,” *Journal of The Electrochemical Society*, p. 12, 2015.
- [60] “Intl J of Energy Research - 2017 - Kabir - Degradation mechanisms in Li-ion batteries a state-of-the-art review.pdf.”

- [61] M. Broussely *et al.*, “Main aging mechanisms in Li ion batteries,” *Journal of Power Sources*, vol. 146, no. 1–2, Art. no. 1–2, Aug. 2005, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.03.172.
- [62] S. Wiemers-Meyer, M. Winter, and S. Nowak, “Mechanistic insights into lithium ion battery electrolyte degradation – a quantitative NMR study,” p. 7, 2016.
- [63] J. M. Reniers, G. Mulder, and D. A. Howey, “Review and Performance Comparison of Mechanical-Chemical Degradation Models for Lithium-Ion Batteries,” *Journal of The Electrochemical Society*, p. 13, 2019.
- [64] V. Agubra and J. Fergus, “Lithium Ion Battery Anode Aging Mechanisms,” *Materials*, vol. 6, no. 4, Art. no. 4, Mar. 2013, doi: 10.3390/ma6041310.
- [65] R. Hausbrand *et al.*, “Fundamental degradation mechanisms of layered oxide Lithium battery cathode materials: Methodology, insights and novel approaches,” *Materials Science and Engineering: B*, vol. 192, pp. 3–25, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.mseb.2014.11.014.
- [66] E. Peled and S. Menkin, “Review—SEI: Past, Present and Future,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 7, Art. no. 7, 2017, doi: 10.1149/2.1441707jes.
- [67] U. S. Meda, L. Lal, S. M, and P. Garg, “Solid Electrolyte Interphase (SEI), a boon or a bane for lithium batteries: A review on the recent advances,” *Journal of Energy Storage*, vol. 47, p. 103564, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.est.2021.103564.
- [68] Y. An, P. Zuo, X. Cheng, L. Liao, and G. Yin, “The effects of LiBOB additive for stable SEI formation of PP13TFSI-organic mixed electrolyte in lithium ion batteries,” *Electrochimica Acta*, vol. 56, no. 13, Art. no. 13, May 2011, doi: 10.1016/j.electacta.2011.01.125.
- [69] E. Krämer, R. Schmitz, S. Passerini, M. Winter, and C. Schreiner, “1-Fluoropropane-2-one as SEI-forming additive for lithium-ion batteries,” *Electrochemistry Communications*, vol. 16, no. 1, Art. no. 1, Mar. 2012, doi: 10.1016/j.elecom.2011.12.021.
- [70] N. L. Hamidah, F. M. Wang, and G. Nugroho, “The understanding of solid electrolyte interface (SEI) formation and mechanism as the effect of flouro-o-phenylenedimaleimaide (F-MI) additive on lithium-ion battery,” *Surface and Interface Analysis*, vol. 51, no. 3, Art. no. 3, 2019, doi: 10.1002/sia.6586.
- [71] M. Nie *et al.*, “Effect of Vinylene Carbonate and Fluoroethylene Carbonate on SEI Formation on Graphitic Anodes in Li-Ion Batteries,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 13, p. A7008, Jul. 2015, doi: 10.1149/2.0021513jes.
- [72] F.-S. Li, Y.-S. Wu, J. Chou, M. Winter, and N.-L. Wu, “A Mechanically Robust and Highly Ion-Conductive Polymer-Blend Coating for High-Power and Long-Life Lithium-Ion Battery Anodes,” *Advanced Materials*, vol. 27, no. 1, pp. 130–137, 2015, doi: 10.1002/adma.201403880.
- [73] 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, Art. no. 22, Sep. 2010, doi: 10.1016/j.electacta.2010.05.072.
- [74] S. K. Heiskanen, J. Kim, and B. L. Lucht, “Generation and Evolution of the Solid Electrolyte Interphase of Lithium-Ion Batteries,” *Joule*, vol. 3, no. 10, Art. no. 10, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.joule.2019.08.018.
- [75] D. Aurbach *et al.*, “Recent studies of the lithium-liquid electrolyte interface Electrochemical, morphological and spectral studies of a few important systems,” *Journal of Power Sources*, vol. 54, no. 1, Art. no. 1, Mar. 1995, doi: 10.1016/0378-7753(94)02044-4.
- [76] H. Takahara, H. Miyauchi, M. Tabuchi, and T. Nakamura, “Elemental Distribution Analysis of LiFePO<sub>4</sub>/Graphite Cells Studied with Glow Discharge

- Optical Emission Spectroscopy (GD-OES)," *Journal of The Electrochemical Society*, p. 8, 2013.
- [77] N. Ghanbari, T. Waldmann, M. Kasper, P. Axmann, and M. Wohlfahrt-Mehrens, "Inhomogeneous Degradation of Graphite Anodes in Li-Ion Cells: A Postmortem Study Using Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy (GD-OES)," *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 39, pp. 22225–22234, Oct. 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b07117.
- [78] Y. Zhou *et al.*, "Real-time mass spectrometric characterization of the solid–electrolyte interphase of a lithium-ion battery," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 15, no. 3, Art. no. 3, Mar. 2020, doi: 10.1038/s41565-019-0618-4.
- [79] S. Schweißler, L. de Biasi, A. Schiele, P. Hartmann, T. Brezesinski, and J. Janek, "Volume Changes of Graphite Anodes Revisited: A Combined *Operando* X-ray Diffraction and *In Situ* Pressure Analysis Study," *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 16, Art. no. 16, Apr. 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b01873.
- [80] H. Shin, "Component-/structure-dependent elasticity of solid electrolyte interphase layer in Li-ion batteries: Experimental and computational studies," *Journal of Power Sources*, p. 11, 2015.
- [81] K.-J. Lee, H.-J. Yang, and K.-C. Chen, "Mechanical analysis of the delamination of artificial solid electrolyte interface in lithium-ion batteries," *Applications in Engineering Science*, vol. 9, p. 100088, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.apples.2022.100088.
- [82] M. B. Pinson and M. Z. Bazant, "Theory of SEI Formation in Rechargeable Batteries: Capacity Fade, Accelerated Aging and Lifetime Prediction," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 2, Art. no. 2, 2013, doi: 10.1149/2.044302jes.
- [83] H. Bryngelsson, M. Stjerndahl, T. Gustafsson, and K. Edström, "How dynamic is the SEI?," *Journal of Power Sources*, vol. 174, no. 2, Art. no. 2, Dec. 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.06.050.
- [84] Z. Zhuo *et al.*, "Breathing and oscillating growth of solid-electrolyte-interphase upon electrochemical cycling," *Chem. Commun.*, vol. 54, no. 7, Art. no. 7, 2018, doi: 10.1039/C7CC07082A.
- [85] A. M. Colclasure, K. A. Smith, and R. J. Kee, "Modeling detailed chemistry and transport for solid-electrolyte-interface (SEI) films in Li-ion batteries," *Electrochimica Acta*, p. 11, 2011.
- [86] P. M. Attia *et al.*, "Review—‘Knees’ in Lithium-Ion Battery Aging Trajectories," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 169, no. 6, p. 060517, Jun. 2022, doi: 10.1149/1945-7111/ac6d13.
- [87] M.-T. F. Rodrigues, I. A. Shkrob, A. M. Colclasure, and D. P. Abraham, "Fast Charging of Li-Ion Cells: Part IV. Temperature Effects and ‘Safe Lines’ to Avoid Lithium Plating," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 167, no. 13, Art. no. 13, Jan. 2020, doi: 10.1149/1945-7111/abb70d.
- [88] "InfoMat - 2019 - Zhang - Identifying rate limitation and a guide to design of fast-charging Li-ion battery.pdf."
- [89] R. Akolkar, "Modeling dendrite growth during lithium electrodeposition at sub-ambient temperature," *Journal of Power Sources*, vol. 246, pp. 84–89, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.07.056.
- [90] M. Petzl, M. Kasper, and M. A. Danzer, "Lithium plating in a commercial lithium-ion battery – A low-temperature aging study," *Journal of Power Sources*, vol. 275, pp. 799–807, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.11.065.
- [91] Y. Xie *et al.*, "Inhomogeneous degradation induced by lithium plating in a large-format lithium-ion battery," *Journal of Power Sources*, vol. 542, p. 231753, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.jpowsour.2022.231753.

- [92] T. Sun *et al.*, “Modeling the inhomogeneous lithium plating in lithium-ion batteries induced by non-uniform temperature distribution,” *Electrochimica Acta*, vol. 425, p. 140701, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.electacta.2022.140701.
- [93] T. C. Bach *et al.*, “Nonlinear aging of cylindrical lithium-ion cells linked to heterogeneous compression,” *Journal of Energy Storage*, vol. 5, pp. 212–223, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.est.2016.01.003.
- [94] T. Nishida, K. Nishikawa, M. Rosso, and Y. Fukunaka, “Optical observation of Li dendrite growth in ionic liquid,” *Electrochimica Acta*, vol. 100, pp. 333–341, Jun. 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2012.12.131.
- [95] S. F. Schuster *et al.*, “Nonlinear aging characteristics of lithium-ion cells under different operational conditions,” *Journal of Energy Storage*, vol. 1, pp. 44–53, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.est.2015.05.003.
- [96] B. Ng *et al.*, “Low-Temperature Lithium Plating/Corrosion Hazard in Lithium-Ion Batteries: Electrode Rippling, Variable States of Charge, and Thermal and Nonthermal Runaway,” p. 12, 2020.
- [97] C. Uhlmann, J. Illig, M. Ender, R. Schuster, and E. Ivers-Tiffée, “In situ detection of lithium metal plating on graphite in experimental cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 279, pp. 428–438, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.01.046.
- [98] P. Yan *et al.*, “Probing the Degradation Mechanism of Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> Cathode for Li-Ion Batteries,” *Chem. Mater.*, p. 8, 2015.
- [99] K. Ragavendran, H. Xia, P. Mandal, and A. K. Arof, “Jahn–Teller effect in LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: influence on charge ordering, magnetoresistance and battery performance,” p. 5, 2017.
- [100] “Effect of Ambient Storage on the Degradation of Ni-Rich Positive Electrode Materials (NMC811) for Li-Ion Batteries - IOPscience,” Nov. 01, 2022. <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/2.0401802jes/meta> (accessed Nov. 01, 2022).
- [101] B. Rowden and N. Garcia-Araez, “A review of gas evolution in lithium ion batteries,” *Energy Reports*, vol. 6, pp. 10–18, May 2020, doi: 10.1016/j.egyr.2020.02.022.
- [102] S. Müller *et al.*, “Quantification and modeling of mechanical degradation in lithium-ion batteries based on nanoscale imaging,” *Nat Commun*, vol. 9, no. 1, Art. no. 1, Dec. 2018, doi: 10.1038/s41467-018-04477-1.
- [103] “A Numerical Study of Mechanical Degradation of Carbon-Coated Graphite Active Particles in Li-ion Battery Anodes - IOPscience,” Nov. 01, 2022. <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1945-7111/ac81f2/meta> (accessed Nov. 01, 2022).
- [104] B. Michalak, H. Sommer, D. Mannes, A. Kaestner, T. Brezesinski, and J. Janek, “Gas Evolution in Operating Lithium-Ion Batteries Studied In Situ by Neutron Imaging,” *Sci Rep*, vol. 5, no. 1, Art. no. 1, Oct. 2015, doi: 10.1038/srep15627.
- [105] M. Ecker *et al.*, “Calendar and cycle life study of Li(NiMnCo)O<sub>2</sub>-based 18650 lithium-ion batteries,” *Journal of Power Sources*, vol. 248, pp. 839–851, Feb. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.09.143.
- [106] A. Eddahech, O. Briat, and J.-M. Vinassa, “Performance comparison of four lithium–ion battery technologies under calendar aging,” *Energy*, vol. 84, pp. 542–550, May 2015, doi: 10.1016/j.energy.2015.03.019.
- [107] E. Braco, I. San Martín, A. Berrueta, P. Sanchis, and A. Ursúa, “Experimental assessment of cycling ageing of lithium-ion second-life batteries from electric vehicles,” *Journal of Energy Storage*, vol. 32, p. 101695, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.est.2020.101695.

- [108] S. Käbitz *et al.*, “Cycle and calendar life study of a graphite $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  Li-ion high energy system. Part A: Full cell characterization,” *Journal of Power Sources*, p. 12, 2013.
- [109] S. Grolleau *et al.*, “Calendar aging of commercial graphite/LiFePO<sub>4</sub> cell – Predicting capacity fade under time dependent storage conditions,” *Journal of Power Sources*, vol. 255, pp. 450–458, Jun. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.11.098.
- [110] P. Spagnol, S. Onori, N. Madella, Y. Guezennec, and J. Neal, “Aging and Characterization of Li-Ion Batteries in a HEV Application for Lifetime Estimation,” *IFAC Proceedings Volumes*, vol. 43, no. 7, Art. no. 7, Jul. 2010, doi: 10.3182/20100712-3-DE-2013.00186.
- [111] G. Baure and M. Dubarry, “Synthetic vs. Real Driving Cycles: A Comparison of Electric Vehicle Battery Degradation,” *Batteries*, vol. 5, no. 2, Art. no. 2, May 2019, doi: 10.3390/batteries5020042.
- [112] “ECE-TRANS-WP29-2014-027e.pdf.”
- [113] S. Micari *et al.*, “Effect of WLTP CLASS 3B Driving Cycle on Lithium-Ion Battery for Electric Vehicles,” *Energies*, vol. 15, no. 18, Art. no. 18, Sep. 2022, doi: 10.3390/en15186703.
- [114] E. Hosseinzadeh, R. Genieser, D. Worwood, A. Barai, J. Marco, and P. Jennings, “A systematic approach for electrochemical-thermal modelling of a large format lithium-ion battery for electric vehicle application,” *Journal of Power Sources*, vol. 382, pp. 77–94, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.02.027.
- [115] X. H. Rui, N. Ding, J. Liu, C. Li, and C. H. Chen, “Analysis of the chemical diffusion coefficient of lithium ions in  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  cathode material,” *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 7, Art. no. 7, Feb. 2010, doi: 10.1016/j.electacta.2009.11.096.
- [116] A. Nickol *et al.*, “GITT Analysis of Lithium Insertion Cathodes for Determining the Lithium Diffusion Coefficient at Low Temperature: Challenges and Pitfalls,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 167, no. 9, Art. no. 9, Jun. 2020, doi: 10.1149/1945-7111/ab9404.
- [117] C. Wang, A. J. Appleby, and F. E. Little, “Low-Temperature Characterization of Lithium-Ion Carbon Anodes via Microperturbation Measurement,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, no. 6, Art. no. 6, Apr. 2002, doi: 10.1149/1.1474427.
- [118] R. Mingant *et al.*, “EIS Measurements for Determining the SoC and SoH of Li-Ion Batteries,” *ECS Trans.*, vol. 33, no. 39, Art. no. 39, Apr. 2011, doi: 10.1149/1.3589920.
- [119] I. Babaeiyazdi, A. Rezaei-Zare, and S. Shokrzadeh, “State of charge prediction of EV Li-ion batteries using EIS: A machine learning approach,” *Energy*, vol. 223, p. 120116, May 2021, doi: 10.1016/j.energy.2021.120116.
- [120] N. Meddings *et al.*, “Application of electrochemical impedance spectroscopy to commercial Li-ion cells: A review,” *Journal of Power Sources*, vol. 480, p. 228742, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.228742.
- [121] K. M. Shaju, G. V. S. Rao, and B. V. R. Chowdari, “Li ion kinetic studies on spinel cathodes,  $\text{Li}(\text{M } 1/6 \text{ Mn } 11/6)\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Mn, Co, CoAl}$ ) by GITT and EIS,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 13, no. 1, Art. no. 1, 2003, doi: 10.1039/B207407A.
- [122] L. Wang *et al.*, “Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Study of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  for Li-ion Batteries,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 7, p. 9, 2012.
- [123] Y. Xu *et al.*, “Preparation and electrochemical properties of homogeneous carbon-coated  $\text{LiFeO}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$  as cathode material for lithium-ion batteries,”

- J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 23, pp. 1298–1304, Jul. 2012, doi: 10.1590/S0103-50532012000700014.
- [124] Y. Troxler *et al.*, “The effect of thermal gradients on the performance of lithium-ion batteries,” *Journal of Power Sources*, vol. 247, pp. 1018–1025, Feb. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.06.084.
- [125] A. Garg, S. Shaosen, L. Gao, X. Peng, and P. Baredar, “Aging model development based on multidisciplinary parameters for lithium-ion batteries,” *International Journal of Energy Research*, vol. 44, no. 4, pp. 2801–2818, 2020, doi: 10.1002/er.5096.
- [126] “Dubarry et al. - 2014 - Cell degradation in commercial LiFePO<sub>4</sub> cells with .pdf.”
- [127] A. Krupp, E. Ferg, F. Schuldt, K. Derendorf, and C. Agert, “Incremental Capacity Analysis as a State of Health Estimation Method for Lithium-Ion Battery Modules with Series-Connected Cells,” *Batteries*, vol. 7, no. 1, Art. no. 1, Mar. 2021, doi: 10.3390/batteries7010002.
- [128] “Measuring Individual Battery Dimensional Changes for State-of-Charge Estimation using Strain Gauge Sensors | IEEE Conference Publication | IEEE Xplore,” Nov. 01, 2022. <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/8912578> (accessed Nov. 01, 2022).
- [129] J. B. Robinson *et al.*, “Identifying Defects in Li-Ion Cells Using Ultrasound Acoustic Measurements,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 167, no. 12, Art. no. 12, Aug. 2020, doi: 10.1149/1945-7111/abb174.
- [130] A. Kirchev, N. Guillet, D. Brun-Buission, and V. Gau, “Li-Ion Cell Safety Monitoring Using Mechanical Parameters: Part I. Normal Battery Operation,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 169, no. 1, Art. no. 1, Jan. 2022, doi: 10.1149/1945-7111/ac48c8.
- [131] L. Oca, N. Guillet, R. Tessard, and U. Iraola, “Lithium-ion capacitor safety assessment under electrical abuse tests based on ultrasound characterization and cell opening,” *Journal of Energy Storage*, vol. 23, pp. 29–36, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.est.2019.02.033.
- [132] J. B. Robinson, M. Maier, G. Alster, T. Compton, D. J. L. Brett, and P. R. Shearing, “Spatially resolved ultrasound diagnostics of Li-ion battery electrodes,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 21, no. 12, Art. no. 12, 2019, doi: 10.1039/C8CP07098A.
- [133] “Synchrotron X-Ray and Neutron Diffraction, Total Scattering, and Small-Angle Scattering Techniques for Rechargeable Battery Research - Ren - 2018 - Small Methods - Wiley Online Library,” Nov. 01, 2022. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/smtd.201800064> (accessed Nov. 01, 2022).
- [134] J. Newman and W. Tiedemann, “Porous-electrode theory with battery applications,” *AIChE J.*, vol. 21, no. 1, Art. no. 1, Jan. 1975, doi: 10.1002/aic.690210103.
- [135] C. Delacourt and M. Safari, “Life Simulation of a Graphite/LiFePO<sub>4</sub> Cell under Cycling and Storage,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, no. 8, Art. no. 8, 2012, doi: 10.1149/2.049208jes.
- [136] D. Li, D. Danilov, Z. Zhang, H. Chen, Y. Yang, and P. H. L. Notten, “Modeling the SEI-Formation on Graphite Electrodes in LiFePO<sub>4</sub> Batteries,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 6, Art. no. 6, 2015, doi: 10.1149/2.0161506jes.
- [137] M. Broussely, S. Herreyre, P. Biensan, P. Kasztejna, K. Nechev, and R. J. Staniewicz, “Aging mechanism in Li ion cells and calendar life predictions,” *Journal of Power Sources*, p. 9, 2001.

- [138] H. J. Ploehn, P. Ramadass, and R. E. White, "Solvent Diffusion Model for Aging of Lithium-Ion Battery Cells," *Journal of The Electrochemical Society*, p. 8.
- [139] M. Safari, M. Morcrette, A. Teyssot, and C. Delacourt, "Multimodal Physics-Based Aging Model for Life Prediction of Li-Ion Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, no. 3, Art. no. 3, 2009, doi: 10.1149/1.3043429.
- [140] X.-G. Yang, Y. Leng, G. Zhang, S. Ge, and C.-Y. Wang, "Modeling of lithium plating induced aging of lithium-ion batteries: Transition from linear to nonlinear aging," *Journal of Power Sources*, vol. 360, pp. 28–40, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.05.110.
- [141] S. E. J. O’Kane *et al.*, "Lithium-ion battery degradation: how to model it," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 24, no. 13, Art. no. 13, Mar. 2022, doi: 10.1039/D2CP00417H.
- [142] X. Jin *et al.*, "Physically-based reduced-order capacity loss model for graphite anodes in Li-ion battery cells," *Journal of Power Sources*, vol. 342, pp. 750–761, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.12.099.
- [143] J. Li, N. Lotfi, R. G. Landers, and J. Park, "A Single Particle Model for Lithium-Ion Batteries with Electrolyte and Stress-Enhanced Diffusion Physics," *Journal of The Electrochemical Society*, p. 11, 2017.
- [144] S. K. Rechkemmer, X. Zang, W. Zhang, and O. Sawodny, "Empirical Li-ion aging model derived from single particle model," *Journal of Energy Storage*, vol. 21, pp. 773–786, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.est.2019.01.005.
- [145] M. Petit, "Development of an empirical aging model for Li-ion batteries and application to assess the impact of Vehicle-to-Grid strategies on battery lifetime," *Applied Energy*, p. 10, 2016.
- [146] 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, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.est.2017.06.009.
- [147] J. Schmalstieg, S. Käbitz, M. Ecker, and D. U. Sauer, "A holistic aging model for Li(NiMnCo)O<sub>2</sub> based 18650 lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 257, pp. 325–334, Jul. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.02.012.
- [148] X. Zhou, "Cycle life estimation of lithium-ion polymer batteries using artificial neural network and support vector machine with time-resolved thermography," *Microelectronics Reliability*, p. 11, 2017.
- [149] J. Wu, C. Zhang, and Z. Chen, "An online method for lithium-ion battery remaining useful life estimation using importance sampling and neural networks," *Applied Energy*, p. 7, 2016.
- [150] I. Jorge, A. Samet, T. Mesbahi, and R. Bone, "New ANN results on a major benchmark for the prediction of RUL of Lithium Ion batteries in electric vehicles," in *2020 19th IEEE International Conference on Machine Learning and Applications (ICMLA)*, Miami, FL, USA, Dec. 2020, pp. 1246–1253. doi: 10.1109/ICMLA51294.2020.00196.
- [151] M. Mishra, J. Martinsson, M. Rantatalo, and K. Goebel, "Bayesian hierarchical model-based prognostics for lithium-ion batteries," *Reliability Engineering & System Safety*, vol. 172, pp. 25–35, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.ress.2017.11.020.
- [152] J. Jia, J. Liang, Y. Shi, J. Wen, X. Pang, and J. Zeng, "SOH and RUL Prediction of Lithium-Ion Batteries Based on Gaussian Process Regression with Indirect Health Indicators," *Energies*, vol. 13, no. 2, Art. no. 2, Jan. 2020, doi: 10.3390/en13020375.
- [153] B. Saha and K. Goebel, "Battery Data Set." [Online]. Available: <https://ti.arc.nasa.gov/tech/dash/groups/pcoe/>

- [154] Y. Zhang, Q. Tang, Y. Zhang, J. Wang, U. Stimming, and A. A. Lee, "Identifying degradation patterns of lithium ion batteries from impedance spectroscopy using machine learning," *Nat Commun*, vol. 11, no. 1, Art. no. 1, Apr. 2020, doi: 10.1038/s41467-020-15235-7.
- [155] M. Alipour, C. Ziebert, F. V. Conte, and R. Kizilel, "A Review on Temperature-Dependent Electrochemical Properties, Aging, and Performance of Lithium-Ion Cells," *Batteries*, vol. 6, no. 3, Art. no. 3, Sep. 2020, doi: 10.3390/batteries6030035.
- [156] S. Käbitz *et al.*, "Cycle and calendar life study of a graphite|LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> Li-ion high energy system. Part A: Full cell characterization," *Journal of Power Sources*, vol. 239, pp. 572–583, Oct. 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.03.045.
- [157] H.-H. Chang, C.-C. Chang, C.-Y. Su, H.-C. Wu, M.-H. Yang, and N.-L. Wu, "Effects of TiO<sub>2</sub> coating on high-temperature cycle performance of LiFePO<sub>4</sub>-based lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 185, no. 1, pp. 466–472, Oct. 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.07.021.
- [158] J. N. Reimers and J. R. Dahn, "Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction Studies of Lithium Intercalation in Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 139, no. 8, Art. no. 8, Aug. 1992, doi: 10.1149/1.2221184.
- [159] S. Kalnaus, Y. Wang, and J. A. Turner, "Mechanical behavior and failure mechanisms of Li-ion battery separators," *Journal of Power Sources*, vol. 348, pp. 255–263, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.03.003.
- [160] J. Newman and W. Tiedemann, "Porous-electrode theory with battery applications," *AIChE J.*, vol. 21, no. 1, Art. no. 1, Jan. 1975, doi: 10.1002/aic.690210103.
- [161] J. F. Box, "R. A. Fisher and the Design of Experiments, 1922–1926," *The American Statistician*, vol. 34, no. 1, pp. 1–7, 1980, doi: 10.2307/2682986.
- [162] G. E. P. Box and D. W. Behnken, "Some New Three Level Designs for the Study of Quantitative Variables," *Technometrics*, vol. 2, no. 4, pp. 455–475, 1960, doi: 10.2307/1266454.
- [163] R. L. Plackett, "A Historical Note on the Method of Least Squares," *Biometrika*, vol. 36, no. 3/4, pp. 458–460, 1949, doi: 10.2307/2332682.
- [164] K. Smith, "On the Standard Deviations of Adjusted and Interpolated Values of an Observed Polynomial Function and its Constants and the Guidance they give Towards a Proper Choice of the Distribution of Observations," Nov. 1918, doi: 10.2307/2331929.
- [165] A. Ly, M. Marsman, J. Verhagen, R. P. P. P. Grasman, and E.-J. Wagenmakers, "A Tutorial on Fisher information," *Journal of Mathematical Psychology*, vol. 80, pp. 40–55, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.jmp.2017.05.006.
- [166] R. Mathieu, I. Baghdadi, O. Briat, P. Gyan, and J.-M. Vinassa, "D-optimal design of experiments applied to lithium battery for ageing model calibration," *Energy*, vol. 141, pp. 2108–2119, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.energy.2017.11.130.
- [167] 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, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.06.036.
- [168] T. Gewald, A. Candussio, L. Wildfeuer, D. Lehmkuhl, A. Hahn, and M. Lienkamp, "Accelerated Aging Characterization of Lithium-ion Cells: Using Sensitivity Analysis to Identify the Stress Factors Relevant to Cyclic Aging," *Batteries*, vol. 6, no. 1, Art. no. 1, Mar. 2020, doi: 10.3390/batteries6010006.
- [169] E. Peled, D. Golodntsky, G. Ardel, C. Menachem, D. Bar Tow, and V. Eshkenazy, "The Role of SEI in Lithium and Lithium Ion Batteries," *MRS Online*

- Proceedings Library*, vol. 393, no. 1, pp. 209–221, Dec. 1995, doi: 10.1557/PROC-393-209.
- [170] M. B. Pinson and M. Z. Bazant, “Theory of SEI Formation in Rechargeable Batteries: Capacity Fade, Accelerated Aging and Lifetime Prediction,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 2, pp. A243–A250, 2013, doi: 10.1149/2.044302jes.
- [171] E. Peled and S. Menkin, “Review—SEI: Past, Present and Future,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 7, pp. A1703–A1719, 2017, doi: 10.1149/2.1441707jes.
- [172] V. Agubra and J. Fergus, “Lithium Ion Battery Anode Aging Mechanisms,” *Materials*, vol. 6, no. 4, pp. 1310–1325, Mar. 2013, doi: 10.3390/ma6041310.
- [173] 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, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.mattod.2014.10.040.
- [174] H. J. Ploehn, P. Ramadass, and R. E. White, “Solvent Diffusion Model for Aging of Lithium-Ion Battery Cells,” *Journal of The Electrochemical Society*, p. 8.
- [175] S. Santhanagopalan, Q. Guo, P. Ramadass, and R. E. White, “Review of models for predicting the cycling performance of lithium ion batteries,” *Journal of Power Sources*, vol. 156, no. 2, pp. 620–628, Jun. 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.05.070.
- [176] “Li et al. - 2017 - A Single Particle Model for Lithium-Ion Batteries .pdf.”
- [177] M. Broussely, S. Herreyre, P. Biensan, P. Kasztejna, K. Nechev, and R. J. Staniewicz, “Aging mechanism in Li ion cells and calendar life predictions,” *Journal of Power Sources*, p. 9, 2001.
- [178] H. J. Ploehn, P. Ramadass, and R. E. White, “Solvent Diffusion Model for Aging of Lithium-Ion Battery Cells,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, no. 3, p. A456, 2004, doi: 10.1149/1.1644601.
- [179] M. Safari, M. Morcrette, A. Teyssot, and C. Delacourt, “Multimodal Physics-Based Aging Model for Life Prediction of Li-Ion Batteries,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, no. 3, p. A145, 2009, doi: 10.1149/1.3043429.
- [180] X. Jin *et al.*, “Physically-based reduced-order capacity loss model for graphite anodes in Li-ion battery cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 342, pp. 750–761, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.12.099.
- [181] R. D. Deshpande and K. Uddin, “Physics inspired model for estimating ‘cycles to failure’ as a function of depth of discharge for lithium ion batteries,” *Journal of Energy Storage*, vol. 33, p. 101932, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.est.2020.101932.
- [182] “Advanced Materials - May 1994 - Guyomard - Rocking-chair or lithium-ion rechargeable lithium batteries.pdf.”
- [183] P. NovaÅk *et al.*, “The complex electrochemistry of graphite electrodes in lithium-ion batteries,” *Journal of Power Sources*, p. 8, 2001.
- [184] “Über Graphitsalze,” p. 50.
- [185] M. Chandresris, D. Caliste, D. Jamet, and P. Pochet, “Thermodynamics and Related Kinetics of Staging in Intercalation Compounds,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 123, no. 38, pp. 23711–23720, Sep. 2019, doi: 10.1021/acs.jpcc.9b05298.
- [186] N. Daumas and A. Hérolé, “Notes des Membres et Correspondants et Notes Présentées ou Transmises par Leurs Soins,” *CR Acad. Sci. Ser. C*, vol. 268, pp. 373–375, 1969.
- [187] J. W. Cahn and J. E. Hilliard, “Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy,” *The Journal of chemical physics*, vol. 28, no. 2, pp. 258–267, 1958.
- [188] E. J. F. Dickinson and A. J. Wain, “The Butler-Volmer equation in electrochemical theory: Origins, value, and practical application,” *Journal of*

- Electroanalytical Chemistry*, vol. 872, p. 114145, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.jelechem.2020.114145.
- [189] A. Latz and J. Zausch, “Thermodynamic derivation of a Butler–Volmer model for intercalation in Li-ion batteries,” *Electrochimica Acta*, vol. 110, pp. 358–362, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2013.06.043.
- [190] S. Arrhenius, “Über die Dissociationswärme und den Einfluss der Temperatur auf den Dissociationsgrad der Elektrolyte.,” p. 21.
- [191] A. J. Bard, L. R. Faulkner, and H. S. White, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, 2022.
- [192] M. Petit, “Development of an empirical aging model for Li-ion batteries and application to assess the impact of Vehicle-to-Grid strategies on battery lifetime,” *Applied Energy*, p. 10, 2016.
- [193] E. Redondo-Iglesias, P. Venet, and S. Pelissier, “Modelling Lithium-Ion Battery Ageing in Electric Vehicle Applications—Calendar and Cycling Ageing Combination Effects,” p. 18, 2020.
- [194] H. Helmholtz, “Ueber einige Gesetze der Vertheilung elektrischer Ströme in körperlichen Leitern mit Anwendung auf die thierisch-elektrischen Versuche,” *Ann. Phys. Chem.*, vol. 165, no. 6, pp. 211–233, 1853, doi: 10.1002/andp.18531650603.
- [195] S. Schweißler, L. de Biasi, A. Schiele, P. Hartmann, T. Brezesinski, and J. Janek, “Volume Changes of Graphite Anodes Revisited: A Combined *Operando* X-ray Diffraction and *In Situ* Pressure Analysis Study,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 16, pp. 8829–8835, Apr. 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b01873.
- [196] M. Montaru, S. Fiette, J.-L. Koné, and Y. Bultel, “Calendar ageing model of Li-ion battery combining physics-based and empirical approaches,” *Journal of Energy Storage*, vol. 51, p. 104544, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.est.2022.104544.
- [197] M. Broussely *et al.*, “Main aging mechanisms in Li ion batteries,” *Journal of Power Sources*, p. 7, 2005.
- [198] T. Li, “Degradation Mechanisms and Mitigation Strategies of Nickel-Rich NMC-Based Lithium-Ion Batteries,” p. 38, 2020.
- [199] “Angew Chem Int Ed - 2020 - Seong - Controlling Residual Lithium in High-Nickel 90 Lithium Layered Oxides for Cathodes.pdf.”
- [200] S. Käbitz *et al.*, “Cycle and calendar life study of a graphite $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  Li-ion high energy system. Part A: Full cell characterization,” *Journal of Power Sources*, p. 12, 2013.
- [201] M. Lewerenz, G. Fuchs, L. Becker, and D. U. Sauer, “Irreversible calendar aging and quantification of the reversible capacity loss caused by anode overhang,” *Journal of Energy Storage*, vol. 18, pp. 149–159, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.est.2018.04.029.
- [202] M.-T. F. Rodrigues, “Coulombic Efficiency and Capacity Retention are Not Universal Descriptors of Cell Aging,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 169, no. 11, p. 110514, Nov. 2022, doi: 10.1149/1945-7111/ac9f7e.
- [203] W. Krauth, “Introduction to Monte Carlo algorithms.,” Sep. 2006, Accessed: Nov. 15, 2022. [Online]. Available: <https://cel.hal.science/cel-00092936>
- [204] T. Kloek and H. K. van Dijk, “Bayesian Estimates of Equation System Parameters: An Application of Integration by Monte Carlo,” *Econometrica*, vol. 46, no. 1, pp. 1–19, 1978, doi: 10.2307/1913641.
- [205] “The Impact of Elastic Deformation on Deposition Kinetics at Lithium/Polymer Interfaces - IOPscience,” Nov. 01, 2022. <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.1850854/meta> (accessed Nov. 01, 2022).

- [206] “Porous Electrode Modeling and its Applications to Li-Ion Batteries - Chen - 2022 - Advanced Energy Materials - Wiley Online Library,” Nov. 01, 2022. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/aenm.202201506> (accessed Nov. 01, 2022).
- [207] L. Wasserman, *All of Statistics: A Concise Course in Statistical Inference (Springer Texts in Statistics)*. 2003.
- [208] E. Parzen, “On Estimation of a Probability Density Function and Mode,” *The Annals of Mathematical Statistics*, vol. 33, no. 3, pp. 1065–1076, 1962.
- [209] C. Darwin 1809-1882, *On the origin of species by means of natural selection, or preservation of favoured races in the struggle for life*. London : John Murray, 1859, 1859. [Online]. Available: <https://search.library.wisc.edu/catalog/9934839413602122>
- [210] Mendel Gregor, *Versuche über Pflanzen-Hybriden*. Brünn, Im Verlage des Vereines, 1866.
- [211] A. M. Turing, “I.—COMPUTING MACHINERY AND INTELLIGENCE,” *Mind*, vol. LIX, no. 236, pp. 433–460, Oct. 1950, doi: 10.1093/mind/LIX.236.433.
- [212] A. Fraser, D. Burnell, and others, “Computer models in genetics.,” *Computer models in genetics.*, 1970.
- [213] D. B. Hibbert, “Genetic algorithms in chemistry,” *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 19, no. 3, pp. 277–293, 1993, doi: [https://doi.org/10.1016/0169-7439\(93\)80028-G](https://doi.org/10.1016/0169-7439(93)80028-G).
- [214] S. Wan, X. Liang, H. Jiang, J. Sun, N. Djilali, and T. Zhao, “A coupled machine learning and genetic algorithm approach to the design of porous electrodes for redox flow batteries,” *Applied Energy*, vol. 298, p. 117177, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.apenergy.2021.117177.
- [215] “Mathematical Modeling of Li-Ion Battery Using Genetic Algorithm Approach for V2G Applications,” *IEEE Trans. Energy Convers.*, vol. 29, no. 2, pp. 332–343, Jun. 2014, doi: 10.1109/TEC.2014.2298460.
- [216] I. Baghdadi, R. Mathieu, O. Briat, P. Gyan, and J.-M. Vinassa, “Lithium-Ion Battery Ageing Assessment Based on a Reduced Design of Experiments,” in *2017 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)*, Dec. 2017, pp. 1–6. doi: 10.1109/VPPC.2017.8330871.
- [217] G. Baure and M. Dubarry, “Synthetic vs. Real Driving Cycles: A Comparison of Electric Vehicle Battery Degradation,” *Batteries*, vol. 5, no. 2, p. 42, May 2019, doi: 10.3390/batteries5020042.
- [218] P. Spagnol, S. Onori, N. Madella, Y. Guezennec, and J. Neal, “Aging and Characterization of Li-Ion Batteries in a HEV Application for Lifetime Estimation,” *IFAC Proceedings Volumes*, vol. 43, no. 7, pp. 186–191, Jul. 2010, doi: 10.3182/20100712-3-DE-2013.00186.
- [219] “ECE-TRANS-WP29-2014-027e.pdf.”
- [220] S. Micari *et al.*, “Effect of WLTP CLASS 3B Driving Cycle on Lithium-Ion Battery for Electric Vehicles,” *Energies*, vol. 15, no. 18, p. 6703, Sep. 2022, doi: 10.3390/en15186703.
- [221] E. Hosseinzadeh, R. Genieser, D. Worwood, A. Barai, J. Marco, and P. Jennings, “A systematic approach for electrochemical-thermal modelling of a large format lithium-ion battery for electric vehicle application,” *Journal of Power Sources*, vol. 382, pp. 77–94, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.02.027.
- [222] L. H. Saw, A. A. O. Tay, and L. W. Zhang, “Thermal management of lithium-ion battery pack with liquid cooling,” in *2015 31st Thermal Measurement, Modeling & Management Symposium (SEMI-THERM)*, Mar. 2015, pp. 298–302. doi: 10.1109/SEMI-THERM.2015.7100176.

[223] M. Berthault, “Etude de la dynamique du lithium dans un système électrochimique Li-ion par traçage isotopique en combinant les spectrométries RMN et ToF-SIMS,” p. 175.