



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

UNIVERSITE DE LORRAINE

ECOLE DOCTORALE "Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie Ressources Procédés Produits Environnement"
Département de Formation Doctorale "Génie des produits, procédés et des systèmes industriels"

N° attribué par la bibliothèque

□□□□□□□□□□

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DE LORRAINE

En vue d'obtention du titre de

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE

Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

par

Nathalie LEGRAND

Ingénieur de l'École Nationale Supérieure de Physique, Électronique et Matériaux



**MODELE MULTIPHYSIQUE ET METHODES D'ANALYSE
IN-SITU, NON DESTRUCTIVES, QUALITATIVES ET QUANTITATIVES
DE DIVERSES SOURCES DE VIEILLISSEMENT D'ACCUMULATEURS LITHIUM-ION**



Version publique

Date de soutenance : 19 novembre 2013

Membres du Jury

Rapporteurs	:	Yann BULTEL Christophe FORGEZ
Examineurs	:	Bernard MULTON François LAPICQUE Stéphane RAËL Bernard KNOSP
Invité	:	Philippe DESPREZ

Thèse préparée au sein du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP) et du Groupe de Recherche en Electrotechnique et Electronique (GREEN) de Nancy.

« Qui veut voyager loin, ménage sa monture »

(Jean Racine, *Les Plaideurs*, 1668).

REMERCIEMENTS

Les travaux présentés dans ce mémoire de thèse ont été réalisés au sein de la société Saft, à la Direction de la Recherche sur le site de Bordeaux. Dans un premier temps, je tiens donc à remercier tout particulièrement Madame A. de Guibert, directrice de la Recherche pour m'avoir accueillie dans les locaux de la société Saft.

Je suis reconnaissante à Monsieur Ph. Desprez, chef de groupe Algorithmes et Systèmes, pour m'avoir dirigée et conseillée durant ces trois années et à Monsieur B. Knosp, Ingénieur de Recherche, qui m'a apporté son savoir et son expérience avec beaucoup de dévouement.

Je souhaite remercier Monsieur F. Lopicque, Directeur de Recherche CNRS, et Monsieur S. Raël, Professeur de l'université de Lorraine, qui ont codirigé cette thèse, pour leur soutien et leur disponibilité malgré la distance et leurs apports scientifiques tout au long de ces travaux de recherche.

Je désire exprimer ma reconnaissance à Monsieur Y. Bultel, Professeur des Universités, et Monsieur Ch. Forgez, Professeur des Universités, pour avoir aimablement accepté d'être les rapporteurs de ce mémoire et Monsieur B. Multon, Professeur des Universités, d'avoir accepté d'être le Président de Jury.

J'aimerais de plus remercier l'ANRT pour son soutien financier dans le cadre d'un fond de financement CIFRE.

Mes remerciements seraient incomplets si je ne mentionnais pas Mademoiselle M. Forero Perez (stagiaire-ingénieur Phelma), Monsieur T. Bello (stagiaire-ingénieur ENSIC) et Monsieur J. Bouvet (stagiaire-ingénieur Phelma) pour m'avoir assistée durant cette thèse, ainsi que l'ensemble des membres de la Recherche Saft, notamment ceux de l'équipe Algorithmes et Systèmes. Je tiens à remercier en particulier D. Nguyen pour son aide lors de la validation du modèle multiphysique et Monsieur J.-P. Boeue pour m'avoir formée à l'élaboration des éléments de laboratoire. Enfin je remercie les membres du laboratoire du LRGP et du laboratoire du GREEN et en particulier Madame M. Hinaje, maître de conférences, à l'Université de Lorraine, pour son intérêt et ses conseils.

Pour terminer, ce travail est celui de tous mes proches qui m'ont soutenue et encouragée pendant ces trois années.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	8
Contexte de l'étude	8
Bibliographie de l'introduction générale	11
NOMENCLATURE	12
1 ETAT DE L'ART DES ACCUMULATEURS LI-ION	16
1.1 Les chimies du Li-ion	17
1.1.1 Généralités sur les batteries Li-ion	17
1.1.2 L'électrode positive	23
1.1.3 L'électrode négative graphitée	28
1.1.4 L'électrolyte	30
1.1.5 Le séparateur	33
1.2 Le vieillissement des accumulateurs Li-ion	34
1.2.1 Le vieillissement des électrodes négatives de type graphite	35
1.2.2 Le vieillissement des électrodes positives de type NCA	38
1.3 La modélisation des batteries Li-ion	40
1.3.1 Bref historique de la modélisation électrochimique	40
1.3.2 La modélisation des batteries	40
1.4 Conclusion du chapitre I	45
1.5 Bibliographie du chapitre I	46
2 EVALUATION EXPERIMENTALE DE CARACTERISTIQUES DES MATERIAUX	52
2.1 Méthodes expérimentales	54
2.1.1 Eléments utilisés	54
2.1.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique	57
2.1.3 PITT	63
2.1.4 GITT	67
2.1.5 Chronovoltamétrie à différents régimes	70
2.1.6 Chronovoltamétrie à faible régime C/50	74
2.1.7 Voltamétrie cyclique : CV	75
2.1.8 Mesure de conductance électronique des électrodes	76

2.1.9	Conductimétrie de l'électrolyte	77
2.2	Résultats	79
2.2.1	Evaluation des OCVs	79
2.2.2	Evaluation du coefficient de diffusion en phase solide	79
2.2.3	Evaluation des densités de courant d'échange	79
2.3	Conclusion du chapitre II	80
2.4	Bibliographie du chapitre II	80
3	MISE AU POINT D'OUTILS D'ANALYSE DU VIEILLISSEMENT	82
3.1	Tests in situ d'éléments vieillis, couramment utilisés	83
3.2	Analyses post-mortem	88
3.3	Conclusions intermédiaires	90
3.4	Modèle multiphysique	90
3.4.1	Mise en œuvre du modèle multiphysique	90
3.4.2	Paramètres d'entrée de l'élément VL41M	101
3.4.3	Validation du modèle multiphysique d'élément VL41M	101
3.5	Analyse in-situ par la dérivée	111
3.5.1	Etat de l'art	111
3.5.2	Principe de la méthode	113
3.5.3	Mise en place de la méthode	116
3.6	Analyse in-situ par la pente	117
3.6.1	Etat de l'art	117
3.6.2	Principe de la méthode	117
3.6.3	Mise en place de la méthode	118
3.7	Conclusion du chapitre III	120
3.8	Bibliographie du chapitre III	121
3.9	Annexes du chapitre III	123
3.9.1	Annexe 1 : Approche statistique basée sur la méthode des moindres carrés	123
3.9.2	Annexe 2 : Equations générales et conditions aux limites du modèle multiphysique	124
4	UTILISATION DES METHODES D'ANALYSE DU VIEILLISSEMENT	136
4.1	Identification de divers types de vieillissement	137

4.1.1	Vieillissement entraînant une diminution de capacité thermodynamique de l'électrode négative	140
4.1.2	Vieillissement entraînant une diminution de capacité thermodynamique de l'électrode positive	143
4.1.3	Vieillissement entraînant une augmentation de la couche d'interface positive	147
4.1.4	Vieillissement entraînant une augmentation de la SEI négative	148
4.2	L'étude du dépôt de Lithium	150
4.2.1	Introduction	150
4.2.2	Mécanisme de dépôt de lithium	152
4.2.3	Utilisation du modèle pour déterminer le courant maximal acceptable	157
4.2.4	Validation expérimentale	159
4.3	Conclusion du chapitre IV	166
4.4	Bibliographie du chapitre IV	167
4.5	Annexes du chapitre IV	168
4.5.1	Annexe 1 : Diminution de la capacité thermodynamique de l'électrode négative	168
4.5.2	Annexe 2 : Diminution de la capacité thermodynamique de l'électrode positive	169
	CONCLUSION GENERALE	172
	TABLE DES FIGURES	175
	RESUME / ABSTRACT	181

INTRODUCTION GENERALE	8
Contexte de l'étude	8
Bibliographie de l'introduction générale	11

INTRODUCTION GENERALE

CONTEXTE DE L'ETUDE

A l'heure actuelle, deux types d'accumulateurs se partagent la majeure partie du marché mondial des batteries rechargeables : le plomb acide (30B US-\$, B=milliards) et le lithium ion (Li-ion, avec 8B US-\$) [1]. Le premier est surtout répandu comme dispositif de stockage d'énergie électrique utilisé pour la batterie de démarrage de la plupart des véhicules automobiles. Le second est une technologie plus récente mais qui est de plus en plus recherchée. Il convient de citer également les technologies de batteries nickel-cadmium (Ni-Cd), nickel-hydrure métallique (Ni-MH), qui occupent encore aujourd'hui une part importante du marché. En particulier, la batterie Ni-Cd reste la technologie la plus adaptée pour les applications nécessitant de fortes puissances.

L'intérêt suscité par les accumulateurs Li-ion trouve son origine dans les applications « portables » de plus en plus nombreuses et variées. Ils occupent notamment aujourd'hui une place prédominante sur le marché de l'électronique portable. Plus récemment, de nouveaux marchés sont apparus dans le transport, pour développer des véhicules « décarbonés »: véhicules tout électrique (VE) et véhicules hybrides (VH). Néanmoins, le coût élevé de ces batteries Li-ion est en partie responsable du démarrage hésitant de ce marché. Un moyen de réduire leur coût de revient final serait de les recycler dans des applications moins exigeantes en terme de performances, telles que le stockage d'énergie, après leur première utilisation dans les véhicules électriques et hybrides rechargeables. Ainsi l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, ADEME, a publié un rapport sur la prospection d'applications pouvant accepter des batteries dites de seconde vie [2]. Cet autre marché apparaît très prometteur pour des applications stationnaires venant en appui des réseaux électriques et des sites de production d'énergies renouvelables. En effet, la connexion de la production d'énergie électrique d'origine renouvelable (éolien et photovoltaïque) – en constante augmentation – au réseau électrique présente un risque pour sa stabilité. Les systèmes de stockage tels que les batteries pourraient y remédier en lissant les apports d'énergie aux réseaux électriques, dits intelligents ou « smart grids ». Ainsi, Saft propose déjà des systèmes de batteries lithium-ion modulaires à cette fin [3] [4]. Ils sont logés dans des conteneurs de six mètres de long conçus pour des applications industrielles en vue, notamment, d'intégrer les fermes solaires (centrales solaires photovoltaïques constituées d'un ensemble de modules solaires photovoltaïques placés en série et en parallèle et destinées à la production d'électricité) au réseau comme des centrales conventionnelles.

Ces nouveaux marchés, et en particulier celui du transport, requièrent de plus fortes exigences de la part de la batterie. Par exemple, le besoin de connaître l'état de santé de la batterie au cours de son utilisation a nécessité la mise en œuvre d'algorithmes supplémentaires embarqués [5]. Cependant ces algorithmes apparaissent insuffisants ou du moins incomplets sans la prise en compte des phénomènes de vieillissement qui interviennent au cours de la vie de la batterie. En effet, au cours du temps et en fonction de leurs usages, les performances des batteries se dégradent : baisse de la capacité, baisse de la puissance, augmentation de la résistance interne. Ainsi, hormis l'aspect essentiel qu'occupe la sécurité, un des axes prioritaires de recherche aujourd'hui concerne l'amélioration de la durée de vie des batteries.

Malgré la grande disparité entre les exigences des différentes applications, en absence de plus amples précisions, il est assez généralement admis de considérer que la fin de vie d'une batterie correspond à une diminution de capacité égale à 20% de sa capacité initiale ou à un doublement de sa résistance initiale. En revanche l'objectif de durée de vie reste propre à chaque application car le vieillissement d'un accumulateur dépend largement de ses conditions d'utilisation (température, courants de charge et de décharge, fréquence et nombre de cycles de charge-décharge).

Une toute première solution pour augmenter la durée de vie d'une batterie Li-ion serait d'ajouter de la matière supplémentaire, mais ceci aurait pour conséquence directe l'augmentation de son coût. Une seconde solution, plus adaptée, serait d'améliorer la technologie en prévoyant son vieillissement (soit a priori, soit sur la base du vieillissement déterminé en cours de fonctionnement) et en préconisant des conditions d'utilisation permettant d'atteindre la durée de vie requise. Dans ce cadre, certains travaux consistent à déployer des algorithmes de prévision, notamment en utilisant la technique de la logique floue (Fuzzy logic) [6] [7], embarqués dans le système de gestion de la batterie et prenant en considération notamment les capacités mémoires, le typage et les temps de calcul du logiciel. Deux types de vieillissement peuvent être distingués : le vieillissement calendaire et le vieillissement en cyclage. Le premier se produit durant le stockage de la batterie. Le second est consécutif aux changements d'état dus aux sollicitations de la batterie par l'utilisateur. Deux grands facteurs sont à l'origine de l'endommagement des batteries : l'âge (lié à la durée d'existence et au nombre de cycles de la batterie) et la température. Comme il a déjà été mentionné précédemment les critères de fin de vie ne sont pas universels et dépendent de l'utilisation. Néanmoins, d'un point de vue général, le critère de fin de vie peut être considéré comme un ensemble de seuils en termes de capacité, tension et courant qui ne doivent pas être franchis lors de la décharge de la batterie dans le cadre d'une application spécifique. La question qui se pose alors est de savoir comment évaluer cette durée de vie. Sur cette problématique, peu de travaux portent sur les évolutions de capacité et de résistance en fonction de l'âge d'éléments entiers et, bien souvent, un seul des mécanismes de vieillissement possibles est considéré. En effet, les mécanismes de

vieillessement répertoriés (nombreux et complexes) peuvent intervenir simultanément, rendant difficile l'attribution des détériorations subies aux mécanismes responsables. Par ailleurs, d'autres études analysent de façon ex-situ et post-mortem chacune des électrodes. Ce type d'approche ne permet pas de remonter à l'évolution du vieillissement au cours de la vie de la batterie, mais seulement à son état en fin de vie.

Dans ce contexte, l'objet de la thèse était d'évaluer ce que pourraient apporter :

- les modèles multiphysiques de fonctionnement d'une batterie Li-ion ;
- les méthodes d'extraction in-situ et non destructives publiées,

pour comprendre l'origine des pertes de capacité mesurées sur des éléments commercialisés et distinguer les mécanismes de vieillissement. A cette fin, un modèle électrochimique de fonctionnement de la batterie basé sur les travaux de Newman a été implanté par nos soins sous le logiciel COMSOL Multiphysics® et des méthodes d'extraction de propriétés relatives à chaque électrode d'un élément entier au cours de sa vie, ont été mises au point. L'objectif final et idéal est de pouvoir prédire et quantifier les diverses sources de vieillissement grâce à l'utilisation du modèle développé, aux nouvelles méthodes d'extraction des paramètres recherchés et à l'exploitation des résultats d'essais antérieurs réalisés par l'entreprise.

Cette étude se limitera aux conditions dites « normales » d'utilisation de la batterie, préconisées par le fabricant. Les systèmes Li-ion abordés ici, se restreindront à ceux principalement produits par Saft, utilisant comme matières actives des composés à base de graphite synthétique pour l'électrode négative et à base d'oxyde de nickel – partiellement substitué par du cobalt et de l'aluminium – lithié (dit NCA) pour l'électrode positive.

De manière plus précise, le document est structuré en quatre principaux chapitres :

- état de l'art des accumulateurs Li-ion ;
- évaluation expérimentale de caractéristiques des matériaux ;
- mise au point d'outils d'analyse du vieillissement ;
- utilisation des outils d'analyse du vieillissement.

Le premier chapitre, intitulé « Etat de l'art des accumulateurs Li-ion », présente le contexte général des systèmes de technologie Li-ion. Un état de l'art des chimies rencontrées dans les différents composants de ce type de batterie sera établi. Les mécanismes de vieillissement reconnus dans la littérature seront également présentés. Enfin, une revue des modèles développés dans l'art antérieur sera effectuée.

Le chapitre II, appelé « Evaluation expérimentale de caractéristiques des matériaux », vient appuyer le chapitre suivant. En effet, le modèle électrochimique présenté et développé dans le chapitre III, a nécessité

l'évaluation de quelques caractéristiques des matériaux employés dans la batterie. Ce chapitre présente donc les méthodes expérimentales mises en œuvre à cette fin, ainsi que les résultats obtenus.

Pour débiter le troisième chapitre, dénommé « Mise au point d'outils d'analyse du vieillissement », une revue des méthodes d'analyse in-situ et ex-situ couramment utilisées sera présentée, ainsi que leurs limitations. Par la suite, les outils d'analyse retenus dans le cadre de ce travail, qu'ils soient relatifs au développement d'un modèle multiphysique ou associés à l'analyse in-situ des profils de charge/décharge d'un élément réel, seront détaillés.

Le chapitre IV, « Utilisation des outils d'analyse du vieillissement » constitue l'application concrète des outils mis en place. Dans un premier temps, les mécanismes de vieillissement prépondérants seront analysés et classifiés en quatre genres en fonction de la nature des détériorations subies. Ensuite, le mécanisme de vieillissement par dépôt de lithium métallique sera particulièrement étudié selon la limitation par transfert de charge. Le modèle multiphysique sera mis à profit pour étudier les conditions d'utilisation saine de la batterie en fournissant des abaques. La validation expérimentale des résultats obtenus par simulation nécessitera l'emploi des méthodes d'extraction in-situ.

Notons, que ce mémoire de thèse ne présente que les parties non confidentielles des travaux menés dans le cadre d'un contrat CIFRE avec ses contraintes industrielles.

BIBLIOGRAPHIE DE L'INTRODUCTION GENERALE

- [1] H. Takeshita, *26th International Battery Seminar* Lauderdale, Floride (2009).
- [2] Étude réalisée pour le compte de l'ADEME par Schwartz and Co et AJI Europe (Juin/2011). <http://www2.ademe.fr/servlet/getDoc?cid=96&m=3&id=79604&p1=00&p2=05&ref=17597> [Accès le 17/07/2013].
- [3] Saft, Revue de Presse (19/06/2013) <http://www.saftbatteries.com/fr/press/press-releases/le-stockage-d%E2%80%99%C3%A9nergie-saft-li-ion-d%E2%80%99un-m%C3%A9gawatt-rend-le-r%C3%A9seau-intelligent-deon> [Accès le 08/08/2013].
- [4] Saft, Revue de Presse (19/06/2013) <http://www.saftbatteries.com/fr/press/press-releases/le-syst%C3%A8me-de-stockage-d%E2%80%99%C3%A9nergie-li-ion-de-saft-r%C3%A9pond-aux-besoins-croissants> [Accès le 08/08/2013].
- [5] A. Väyrynen et J. Salminen, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 46 (2012) 80-85.
- [6] A. Zenati, Estimation of the SoC and the SoH of Li-ion Batteries, by combining impedance measurements with the Fuzzy Logic inference, *36th Annual Conference on IEEE Industrial Electronics Society* Glendale, Arizona (2010).
- [7] A. Zenati, A methodology to assess the State of Health of lithium-ion batteries based on the battery's parameters and a Fuzzy Logic System, *Electric Vehicle Conference* Greenville, Caroline du Sud (2012).

NOMENCLATURE

Symboles

A, B	particules de matière active de type A et B contenues dans une même électrode
A_{dev}	surface développée [m^2]
a_i et a_{ij}	coefficients d'ajustement i et ij
a_{Li^+}	activité de l'ion lithium
a_s	aire de la surface des particules de matière active par unité de volume de l'électrode [$m^2.m^{-3}$]
c_e	concentration du sel de lithium [$mol.m^{-3}$]
C	capacité [Ah]
C_{dc}	capacité de double couche [$F.m^{-2}$]
$C_{irr\acute{e}v}$	capacité irréversible [Ah]
$C_{r\acute{e}v}$	capacité réversible [Ah]
c_s	concentration du lithium inséré dans la particule de matière active [$mol.m^{-3}$]
$c_{s,x}$	concentration du lithium inséré à l'abscisse x [$mol.m^{-3}$]
$c_{s,max}$	concentration maximale du lithium inséré pour un taux d'insertion variant entre 0 et 1 [$mol.m^{-3}$]
$c_{s,s}$	concentration du lithium inséré à la surface de la particule de matière active [$mol.m^{-3}$]
c_0	concentration du lithium inséré à l'état d'équilibre initial [$mol.m^{-3}$]
c_f	concentration du lithium inséré à l'état d'équilibre final [$mol.m^{-3}$]
C/n	courant permettant la décharge complète d'un élément en n heures
D_e	coefficient de diffusion du Li^+ dans l'électrolyte [$m^2.s^{-1}$]
D_s	coefficient de diffusion du lithium inséré dans la particule de matière active [$m^2.s^{-1}$]
$D_{s,ap}$	coefficient de diffusion dans la matière active apparent [$m^2.s^{-1}$]
E_a	énergie d'activation [$J.mol^{-1}$]
E	potentiel de l'électrode à la concentration locale de Li^+ [V vs Li^+/Li°]
E°	potentiel standard [V vs ENH]
E_0	potentiel d'équilibre initial [V vs Li^+/Li°]
E_c	potentiel de coupure [V vs Li^+/Li°]
E_f	potentiel d'équilibre final [V vs Li^+/Li°]
f	fréquence [Hz]
$f_{\pm}$	coefficient d'activité moyen des ions du sel de l'électrolyte
F	constante de Faraday [$C.mol^{-1}$]
I	courant [A]
I_0	courant initial [A]
J_{cell}	densité de courant par unité de surface géométrique du compartiment [$A.m^{-2}$]
J	densité de courant par unité de volume du compartiment [$A.m^{-3}$]
j_0	densité de courant d'échange par unité d'interface électrode/matière active [$A.m^{-2}$]
j_{BV}	densité de courant faradique par unité de volume de l'électrode, résultante de la production et de la consommation de lithium [$A.m^{-3}$]
j_{dc}	densité de courant non faradique par unité de volume de l'électrode, due à la capacité de double couche [$A.m^{-3}$]
k	constante de cellule (mesure de conductimétrie)
l	axe perpendiculaire à la surface de l'électrode [m]

Nomenclature

L	épaisseur de compartiment [m]
M	masse molaire [g.mol ⁻¹]
n	nombre d'électrons échangés à l'interface au cours d'une réaction électrochimique
N_A	nombre d'Avogadro [mol ⁻¹]
N_s	densité surfacique de flux [mol.m ⁻² .s ⁻¹]
OCV	tension à vide (Open-Circuit Voltage en anglais) [V]
q	charge volumique [C.m ⁻³]
q_0	charge volumique initiale [C.m ⁻³]
$q_{bloquée}$	charge volumique bloquée [C.m ⁻³]
Q	capacité spécifique [Ah.g ⁻¹]
r	axe perpendiculaire à la surface de matière active [m]
R	constante des gaz parfaits [J.mol ⁻¹ .K ⁻¹]
R_Ω	résistance ohmique [Ω]
R_{ct}	résistance de transfert de charge [Ω]
R_D	résistance de diffusion [Ω]
R_s	rayon de la particule solide [m]
S_{geom}	surface géométrique [m ²]
se_i	écart type sur le coefficient d'ajustement a_i
t	temps [s]
t_c	temps de coupure [s]
t_p	nombre de transport des ions Li ⁺
t_n	nombre de transport des ions PF ₆ ⁻
T	température [K]
T_v	température de transition vitreuse [K]
U_{cell}	tension aux bornes de l'élément [V]
U	potentiel d'équilibre "apparent" [V]
V_M	volume molaire [m ³ .mol ⁻¹]
x	axe adimensionné perpendiculaire à la surface des électrodes
x_{neg}	coefficient de stœchiométrie en lithium inséré dans $Li_{x_{neg}}C_6$, définie comme: $\frac{c_s}{c_{s,max}}$ dans la particule de matière active négative
x_{pos}	coefficient de stœchiométrie en lithium inséré dans $Li_{x_{pos}}Ni_{1-y-z}Co_yAl_zO_2$, défini comme: $\frac{c_s}{c_{s,max}}$ dans la particule de matière active positive
y	axe adimensionné perpendiculaire à la surface des particules
z	nombre de charges de l'espèce électroactive
Z_D	impédance de Warburg
Z_{Ds}	impédance de diffusion dans la matière active solide

Lettres grecques:

α_o ou α_r	coefficients de transfert des réactions d'oxydation et de réduction
β	exposant de Bruggeman
γ	viscosité [Po]
Δt_{rest}	durée de la période de repos [s]
Δt_{ch}	durée de la période de charge [s]

Nomenclature

Δt_{dch}	durée de la période de décharge [s]
ε_e	porosité de l'électrode ou du séparateur
ε_s	fraction volumique de matière active solide
δ, ε	coefficient de stœchiométrie
η	surtension [V]
κ_e	conductivité ionique d'électrolyte [$S.m^{-1}$]
Λ	nombre de Biot électrochimique
ρ	masse volumique [$kg.m^{-3}$]
σ_s	conductivité électronique de l'électrode [$S.m^{-1}$]
τ	tortuosité
τ_D	constante de temps de diffusion [s]
τ_{Dc}	temps critique de diffusion [s]
Φ_e	potentiel de la solution [V]
Φ_s	potentiel de la phase solide [V]
Ω_s	caractéristique de diffusion en terme de pulsation

Indices :

<i>A</i>	relatif à la particule de type A ou espèce chimique générique
<i>B</i>	relatif à la particule de type B ou espèce chimique générique
<i>cell</i>	relatif à l'élément
<i>e</i>	phase électrolytique
<i>eff</i>	effectif
e^-	relatif à l'électron
<i>i</i>	relatif à la particule <i>i</i>
<i>Li</i>	relatif au lithium inséré
<i>Li^o</i>	relatif au lithium métal
<i>Li⁺ ou +</i>	relatif à l'ion lithium dans l'électrolyte
<i>lim</i>	valeur limite
<i>PF₆⁻ ou -</i>	relatif à l'anion du sel de lithium
<i>n ou neg</i>	relatif à l'électrode négative
<i>max</i>	maximum
<i>moy</i>	moyen
<i>p ou pos</i>	relatif à l'électrode positive
<i>ref</i>	référence
<i>s</i>	relatif au séparateur, à la phase solide ou à la surface des particules
<i>th</i>	théorique
<i>thermo</i>	thermodynamique

Acronymes:

<i>BET</i>	théorie de Brunauer, Emmett et Teller
<i>BoD</i>	début de décharge (beginning of discharge en anglais)
<i>CV</i>	voltamétrie cyclique
<i>DOD</i>	état de décharge (depth of discharge en anglais)
<i>DRX</i>	diffraction de rayons X

Nomenclature

<i>DSC</i>	calorimétrie différentielle à balayage
<i>EoD</i>	fin de décharge (end of discharge en anglais)
<i>GITT</i>	galvanostatic intermittent titration technique (en anglais)
<i>HPPC</i>	hybrid pulse power characterisation (en anglais)
<i>IRTF</i>	spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
<i>LDS</i>	limitation par diffusion dans le matériau hôte
<i>LTC</i>	limitation par transfert de charge
<i>MEB</i>	microscopie électronique à balayage
<i>MET</i>	microscopie électronique en transmission
<i>PITT</i>	potentiostatic intermittent titration technic (en anglais)
<i>SEI</i>	couche déposée à la surface de la matière active négative (Solid Electrolyte Interphase en anglais)
<i>SIE</i>	spectroscopie d'impédance électrochimique
<i>SOC</i>	état de charge (state of charge en anglais)
<i>SOH</i>	état de santé (state of health en anglais)
<i>XPS</i>	spectrométrie photoélectronique
<i>DRX</i>	diffraction des rayons X (ou <i>XRD</i> X-ray diffraction en anglais)

Formules chimiques:

<i>DEC</i>	carbonate de diéthyle
<i>DMC</i>	carbonate de diméthyle
<i>EC</i>	carbonate d'éthylène
<i>LiC₆</i>	graphite lithié
<i>LiF</i>	fluorure de lithium
<i>LiFePO₄</i> ou <i>LFP</i>	phosphate de fer lithié
<i>LiPF₆</i>	hexafluorophosphate de lithium
<i>NCA</i>	oxyde lithié à base de Ni partiellement substitué par Co et Al de formule $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$
<i>Ni – Cd</i>	batterie nickel-cadmium
<i>Ni – MH</i>	batterie nickel-hydrure métallique
<i>NMC</i>	oxyde lithié de métaux de transition de formule $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$
<i>PC</i>	carbonate de propylène
<i>PVDF</i>	polyfluorure de vinylidène
<i>VC</i>	carbonate de vinylène

1	Etat de l'art des accumulateurs Li-ion	17
1.1	Les chimies du Li-ion	17
1.1.1	Généralités sur les batteries Li-ion	17
1.1.1.1	Bref historique	17
1.1.1.2	Avantages du Li-ion	19
1.1.1.3	Inconvénients du Li-ion	20
1.1.1.4	Composition de base	21
1.1.2	L'électrode positive	23
1.1.2.1	Différentes familles de matériaux développées en tant qu'électrode positive	24
1.1.2.2	Matériau de type NCA	26
1.1.3	L'électrode négative graphitée	28
1.1.4	L'électrolyte	30
1.1.4.1	Les solvants	31
1.1.4.2	Le sel de lithium	32
1.1.4.3	Additifs	33
1.1.5	Le séparateur	33
1.2	Le vieillissement des accumulateurs Li-ion	34
1.2.1	Le vieillissement des électrodes négatives de type graphite	35
1.2.1.1	Modifications à l'interface électrode/électrolyte et dans l'électrolyte	35
1.2.1.2	Modifications de la matière active	37
1.2.1.3	Modifications de l'électrode composite	38
1.2.2	Le vieillissement des électrodes positives de type NCA	38
1.3	La modélisation des batteries Li-ion	40
1.3.1	Bref historique de la modélisation électrochimique	40
1.3.2	La modélisation des batteries	40
1.3.2.1	Les modèles fondamentaux	43
1.3.2.2	Les modèles phénoménologiques	44
1.4	Conclusion du chapitre I	45
1.5	Bibliographie du chapitre I	46

Aujourd'hui, la technologie Li-ion alimente le marché des générateurs électriques étanches – opposé au marché des convertisseurs électrochimiques de type piles à combustible PAC – et est en compétition avec les technologies des générateurs nickel-cadmium Ni-Cd et nickel-hydrure métallique Ni-MH, même si elle représente la part la plus importante du marché. La Figure 1.2 présente la répartition des ventes de batteries de technologies Li-ion, Ni-MH et Ni-Cd, en milliards de JPY (100 JPY ~ 0,86 € en 2010), à travers le monde de 1991 à 2010 ainsi que les prévisions jusqu'en 2018 [3]. Ainsi, en 2010, le marché pour l'automobile et les applications portables du Li-ion représentait ~7,8 milliards d'euros et 75% de la demande en batterie rechargeable (20% pour le Ni-MH et 5% pour le Ni-Cd). Les prévisionnistes évaluent à 33 milliards d'euros la demande en batteries Li-ion pour 2018, représentant 95% de part de marché.

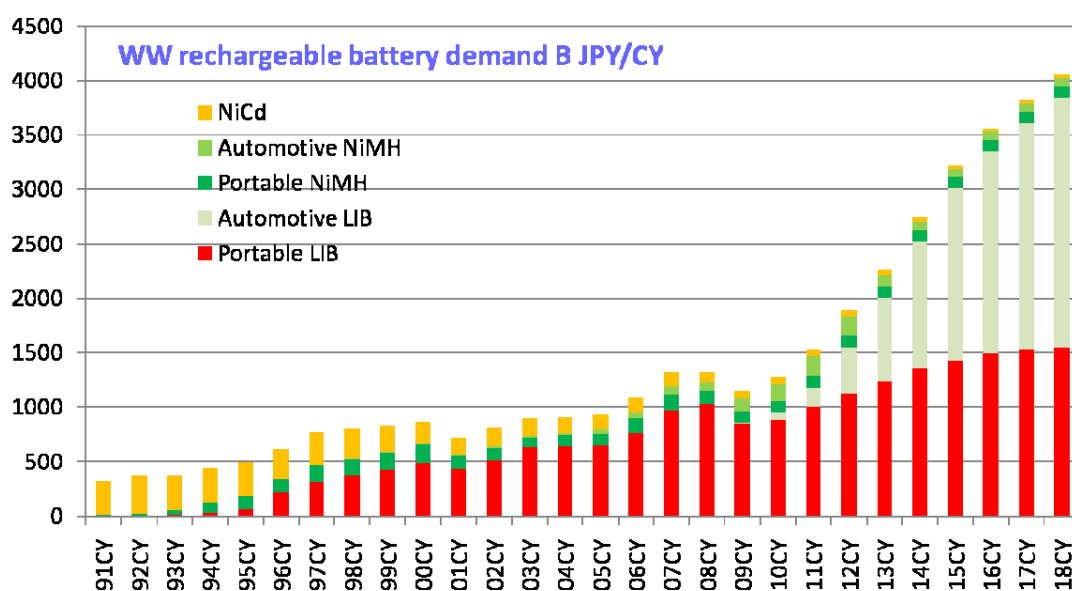


Figure 1.2 : Evolution de la répartition du marché des accumulateurs Ni-Cd, Ni-MH et Li-ion, à travers le monde depuis 1991 [3].

Deux principaux types d'accumulateurs au lithium sont commercialisés, les accumulateurs Li polymère – particulièrement connus pour leur technologie de pochette gélifiée – et les accumulateurs Li-ion.

Les premiers fonctionnent avec une électrode de lithium métallique et utilisent des électrolytes polymères. La batterie du véhicule Bluecar, commercialisé par la société Batscap du Groupe Bolloré, qui équipe Autolib – service public d'automobiles électriques de Paris et sa banlieue – en est un exemple d'application. Ces électrolytes sont moins réactifs en présence du lithium métallique que les électrolytes liquides ou gélifiés. Utilisés en couche mince et étendue, ces électrolytes nécessitent des densités surfaciques de courant plus faibles, permettant ainsi d'éviter le risque de formation de dendrites. Cependant, cette technologie nécessite une température de fonctionnement élevée, supérieure à 50 °C, afin de pallier la mauvaise conductivité de cet électrolyte solide à température ambiante.

Les seconds dispositifs, qui constituent la majorité des accumulateurs rechargeables au lithium actuellement commercialisés, utilisent des matériaux d'insertion de lithium pour chaque électrode et une solution électrolytique constituée d'un sel de lithium dissous dans un mélange de solvants organiques liquides ou gélifiés. Généralement, leur électrode négative utilise comme matière active des composés d'insertion carbonés, introduits par D.W. Murphy et B. Scrosati [4] à la fin des années 80, souvent sous forme de graphite, mais se différencient par la chimie de leur électrode positive. La matière active de cette dernière peut être constituée de composés d'insertion à base :

- d'oxydes lithiés de métaux de transition, introduits à la fin des années 70 par J.B. Goodenough [5] [4] ;
- de phosphates lithiés [6] proposés à la fin des années 90.

1.1.1.2 Avantages du Li-ion

L'intérêt de la technologie lithium ion par rapport aux accumulateurs plomb-acide, ou alcalins à oxyhydroxyde de nickel (Ni-Cd ou Ni-MH), est que le lithium est léger (sa masse molaire : $M = 6,94 \text{ g.mol}^{-1}$, sa densité volumique : $\rho = 0,53 \text{ g.cm}^{-3}$) et présente le plus électropositif des potentiels électrochimiques ($E^\circ_{\text{Li}^+/\text{Li}^\circ} = -3,045 \text{ V}_{\text{ENH}}$). De ce fait le système Li-ion offre des énergies et puissances spécifiques élevées (Figure 1.3). Un tel système possède fréquemment une tension de fonctionnement moyenne d'environ 3,6 V ; ainsi un élément lithium peut remplacer 3 éléments Ni-MH placés en série [4].

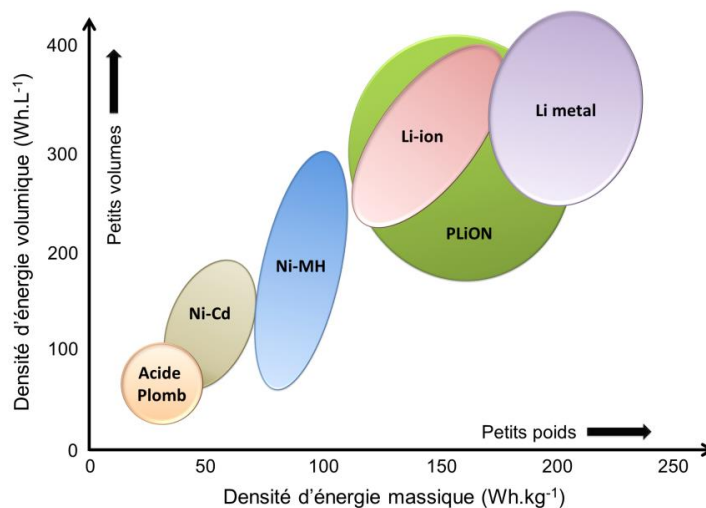


Figure 1.3 : Comparaison de différentes technologies d'accumulateurs en termes de densités d'énergies volumique et massique (PLiON : plastique Li-ion) [7].

Ainsi dès 1991, Sony Energytech au Japon a commercialisé pour la grande consommation l'élément de technologie C/LiCoO₂ (3,6 V ; 120-150 Wh.kg⁻¹). Par ailleurs, la batterie Li-ion est hermétique – excepté l'opercule permettant l'évacuation des gaz en cas de surcharge pour certains éléments – et ne nécessite

donc pas de maintenance. Cette technologie présente de faibles vitesses d'autodécharge lors de son stockage dans des conditions adéquates : températures inférieures à 25 °C et charge partielle. Par exemple, Broussely a mesuré sur un élément prismatique de 5 Ah de chimie d'oxydes lithiés [Ni, Co, Al] pour l'électrode positive et de graphite synthétique pour l'électrode négative, des diminutions de l'état de charge de l'ordre de 6% après un stockage de 450 jours passés à 15 °C sous tension de 3,9 V/élément [8].

Toutefois, sans préchauffe préalable, cette technologie ne peut pas être utilisée au-dessous de - 40 °C, sans quoi l'électrolyte prend en masse.

1.1.1.3 Inconvénients du Li-ion

En comparaison des accumulateurs plomb-acide et alcalins au nickel, le Li-ion est plus coûteux. Ce surcoût découle principalement des précautions à prendre lors de la fabrication et de l'utilisation des éléments. Ces dispositifs ont pour fonction de limiter les profondeurs de décharge et d'éviter les surcharges, pour pouvoir assurer la sécurité et une bonne durée de vie de la batterie.

Du point de vue de la sécurité,

- l'utilisation de lithium nécessite quelques précautions. En effet, le lithium réagit violemment avec l'eau, en formant de l'hydroxyde de lithium ou lithine $LiOH$ et de l'hydrogène H_2 hautement inflammable (Eq. 1.1). Cette réaction est fortement exothermique (énergie libre de la réaction : $\Delta G^0 = 21 \text{ kJ.mol}^{-1}$ de Li [9]). Ainsi, les manipulations de ce constituant doivent être réalisées en salles sèches en respectant un taux d'humidité <1% ou en boîtes à gants sous atmosphère contrôlée ;



- certains composés de l'électrolyte volatils et fortement inflammables – notamment les solvants organiques – et les particules de matière actives micrométriques présentent un réel danger en s'introduisant dans les voies respiratoires. Des équipements de protection du personnel – collectif et individuel – sont donc indispensables contre ces risques ;
- la présence d'impuretés métalliques entre les deux électrodes peut entraîner des courts-circuits internes provoquant des réactions d'oxydation exothermiques et la génération de gaz. Des mesures doivent donc être prises pour éviter leur introduction accidentelle lors de la fabrication et des dispositifs de sécurité internes à l'élément peuvent être mis en place comme par exemple :
 - l'ajout d'additifs dans l'électrolyte intervenant en surcharge pour éviter le phénomène d'emballement thermique ;

- un séparateur – composé polymère tri-couches – qui permet de garantir l'isolation électrique entre les deux électrodes et de bloquer l'apport d'énergie, par fusion de la couche médiane qui obstrue les pores en cas de températures trop élevées et stoppe la réaction ;
- l'existence dans le conteneur de l'élément, d'un opercule s'ouvrant en cas de surpression et pouvant jouer le rôle de coupe-circuit ;
- l'utilisation de matières actives de l'électrode positive plus stables à potentiel élevé comme par exemple LiMn_2O_4 ou LiFePO_4 .

Pour ce qui concerne l'utilisation de l'élément, le fabricant fournit des préconisations, notamment en termes de domaines de températures, de tensions et de courants (en fonctionnement et en stockage) permettant d'assurer la sécurité de l'utilisateur et d'éviter une dégradation intempestive de ses performances et donc de sa durée de vie. Enfin dans le cas d'une batterie Li-ion, le fabricant doit délivrer également un système de gestion (BMS pour Battery Management System) pour contrôler les conditions de fonctionnement des éléments qui la constitue, dont le coût s'ajoute à celui de la batterie proprement dite.

1.1.1.4 Composition de base

La technologie Li-ion fait l'objet de multiples recherches pour améliorer les matériaux et les électrolytes utilisés. Etant donnée l'évolution rapide de ce domaine, des revues sont publiées fréquemment et sont essentielles pour le bon suivi des innovations [10] [11] [12].

Du fait de leur diversité, les accumulateurs Li-ion possèdent des chimies différentes, mais sont constitués de façon similaire. Des électrodes poreuses sont utilisées afin d'augmenter la surface réactionnelle (Figure 1.4). En effet, la surface de réaction joue un rôle déterminant pour satisfaire une bonne efficacité des électrodes, étant donné que la réaction électrochimique se produit à l'interface de deux ou plusieurs phases. Ainsi, contrairement aux électrodes planes, toute l'épaisseur de l'électrode est alors accessible pour la réaction et les limitations dues à la diffusion et aux chutes ohmiques sont fortement diminuées. Dès 1893, Hulin déposa le premier brevet concernant une électrode poreuse [13]. Depuis les électrodes poreuses sont communément utilisées dans de nombreuses applications. Cependant, ce type d'électrode nécessite la détermination d'un compromis en termes d'épaisseur, de porosité et de taille des particules de matière active entre autres pour en optimiser l'efficacité.

Une électrode poreuse se définit comme un solide composite contenant un réseau de pores (Figure 1.4), constituant une portion significative de son volume. Ces pores sont de petites dimensions devant celles de l'électrode et sont interconnectés pour la plupart, offrant ainsi un passage au flux d'électrolyte.

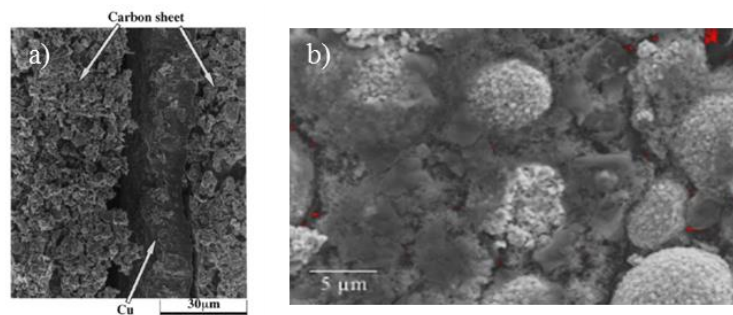


Figure 1.4 : Photographies MEB (Microscopie Electronique à Balayage) a) d'une électrode de graphite déposée sur les deux faces d'un feuilard en cuivre [14] et b) d'une électrode de $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ [15].

Ces électrodes composites sont constituées d'un mélange de matière active (permettant l'insertion et la désinsertion du lithium), de liants polymères et éventuellement d'agents conducteurs (Figure 1.5), calandrés sur un collecteur de courant, en cuivre pour l'électrode négative et en aluminium pour l'électrode positive. Les deux électrodes sont séparées par un séparateur, qui permet d'isoler électriquement les deux électrodes l'une de l'autre. L'ensemble baigne dans un électrolyte liquide. Ce dernier est une solution constituée d'un sel de lithium dissous dans un mélange de solvants organiques, par exemple le carbonate d'éthylène EC, le carbonate de propylène PC, le carbonate de diéthyle DEC et le carbonate de diméthyle DMC. Le cas des accumulateurs Li-ion utilisant des électrolytes polymères ne sera pas détaillé ici, étant donné qu'ils n'ont pas été utilisés dans le cadre de cette étude.

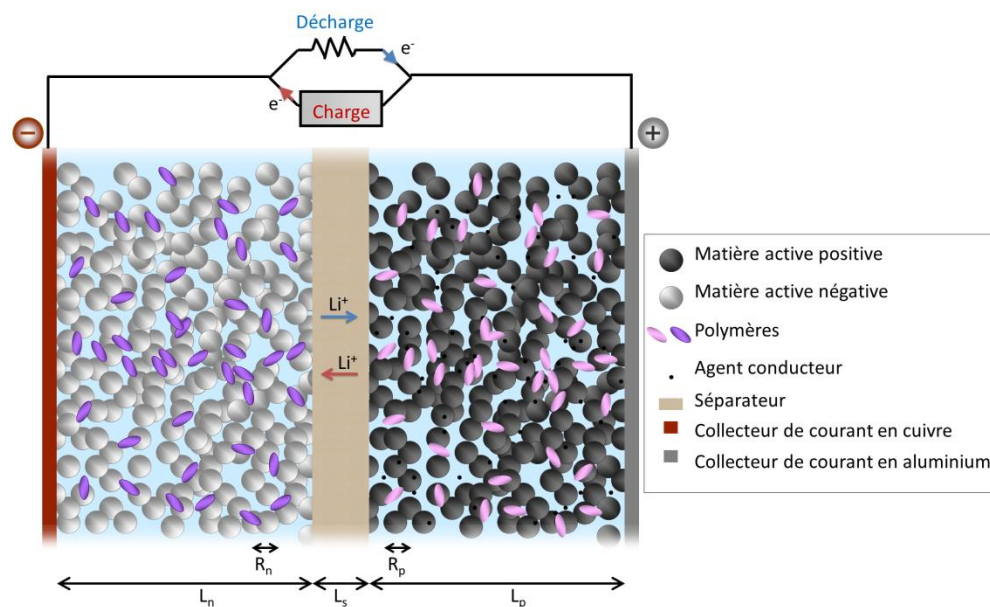


Figure 1.5 : Représentation schématique d'un élément Li-ion.

Durant la charge (la décharge) le lithium est extrait de (s'insère dans) l'électrode positive et simultanément, s'insère dans (est extrait de) l'électrode négative.

Les performances de la batterie Li-ion sont renforcées en diminuant la taille des particules, ce qui entraîne une augmentation de la surface d'échange spécifique et une réduction de la distance de trajet du lithium dans la particule solide, ainsi qu'en diminuant la distance du trajet moyen parcouru par les ions lithium d'une électrode à l'autre.

La capacité spécifique théorique Q_{th} [Ah.g⁻¹] de la matière active d'une électrode peut s'exprimer par la formule suivante :

$$Q_{th} = \frac{nF}{3600M} \quad (\text{Eq. 1.2})$$

avec F constante de Faraday [C.mol⁻¹], M masse de matière active considérée par mole de l'espèce insérable (ici le Li) [g.mol⁻¹] et n nombre d'électrons échangés à l'interface au cours de la réaction électrochimique ($n=1$ pour le Li).

1.1.2 L'électrode positive

Contrairement aux électrodes positives utilisées dans les piles à électrode négative en lithium, l'électrode positive du système Li-ion doit être sous forme lithiée avant l'assemblage de l'élément. En effet, le composé carboné constituant l'électrode négative est, quant à lui, dépourvu de lithium.

Les propriétés idéalement attendues par le matériau d'insertion positif sont les suivantes :

- potentiel élevé par rapport à celui de l'électrode négative ;
- forte capacité massique et volumique ;
- bonne réversibilité lors de l'insertion et de l'extraction du lithium (stabilité de la structure cristalline) ;
- coefficient de diffusion du lithium élevé ;
- bonne conductivité électronique ;
- faible coût.

Un problème clef pour le choix de l'électrode positive est la stabilité à l'oxydation de l'électrolyte, laquelle détermine le potentiel maximal permis lors d'une charge, et ainsi les tensions et capacités maximales obtenues du matériau d'électrode positive. Ce point – stabilité de l'électrolyte – sera abordé par la suite (cf. §1.1.4).

De la même façon, le choix du collecteur de courant est fait en fonction de sa stabilité au potentiel des électrodes. Le seul collecteur de courant adapté pour des potentiels de l'ordre de 4 V vs $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$ est l'aluminium, du fait de ses propriétés passivantes. Il est donc utilisé de façon universelle.

La réaction de désinsertion/insertion associée à l'électrode positive peut être généralisée de la façon suivante :



où A représente des métaux de transition et B réfère à l'oxygène ou au phosphate.

1.1.2.1 Différentes familles de matériaux développées en tant qu'électrode positive

De multiples recherches ont été et sont encore consacrées au développement de matériaux qui répondent aux critères des nouvelles applications. Fergus a effectué une revue des différents travaux menés à ce sujet [16].

Les premières générations de matériaux testés en tant qu'électrode positive incluent les composés :

- lamellaires de type LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Ni}$) ;
- spinelles LiMn_2O_4 ;
- olivines LiFePO_4 (LFP).

Soulignons ici que c'est trois familles de matériaux : LiMO_2 , $\text{Li}[\text{M}_2]\text{O}_4$ et LiMPO_4 sont composés d'atomes de métal de transition M , de lithium et d'oxygène. Goodenough a donné son point de vue sur les développements associés à ces trois familles [17].

Les composés de type LiMO_2 ont connu des améliorations [18] [19] et trois matériaux ont émergés : LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) et $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC). Quelques unes de leurs propriétés sont présentées dans le Tableau 1.1. Ces matériaux présentent une réactivité surfacique vis-à-vis des différents électrolytes régulièrement employés. Cette propriété sera détaillée par la suite, uniquement pour le matériau NCA, seul considéré dans cette présente étude.

Le matériau spinelle LiMn_2O_4 est le matériau d'électrode positive le plus rapide en terme de diffusivité des ions lithium de par sa structure 3-D [20]. Cependant, ce matériau présente une capacité pratique relativement basse (Tableau 1.1) et une mauvaise stabilité surtout à température élevée. Ce matériau souffre de la dissolution de l'ion Mn^{2+} . Un dopage avec du nickel permet néanmoins de le stabiliser [21].

A la fin des années 1990s, LiFePO_4 est introduit par Goodenough [6] comme matériau éventuel d'électrode, mais il présente des faiblesses à cause de ses mauvaises conductivités électronique et ionique. Les matériaux de type LiFePO_4 ont subi d'importantes améliorations [22]. En déposant une couche de carbone à la surface de nanoparticules de LiFePO_4 , ce matériau est devenu très performant et a ainsi pu être commercialisé.

Tableau 1.1 : Performances et propriétés des principales électrodes positives utilisées [11] [23].

Propriétés	Capacité théorique (mAh.g ⁻¹)	Capacité pratique (mAh.g ⁻¹)	Tension maximale (V vs Li ⁺ /Li [°])
NCA	279	180	4,2 - 4,3
NMC	278	160	4,2 - 4,3
LiMn_2O_4	148	110 - 120	4,3
LiFePO_4	170	165 - 170	3,8

De nouvelles générations de matériaux d'électrode positive ont vu le jour depuis. Trois principaux types de matériaux peuvent être cités parmi les plus avancés :

- les spinelles de type $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$;
- les matériaux lamellaires: Li_2MnO_3 - LiMO_2 ;
- les olivines LiMPO_4 (M=Mn, Fe, et Co).

Le matériau $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ présente une activité redox jusqu'à 4,8 V vs $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$ due aux processus de transition de phase : $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{4+}$ [24]. Selon le type de synthèse, une capacité massique pratique de 140 mAh.g⁻¹ (capacité spécifique théorique de 147 mAh.g⁻¹) peut être atteinte. Des nanoparticules de ce matériau ne peuvent pas être utilisées, étant donnée la réactivité surfacique prononcée de ce matériau. Ce matériau laisse envisager le développement de batteries à hautes tensions face à une électrode de graphite.

Les matériaux lamellaires de type $[\text{Li}_2\text{MnO}_3]_x[\text{LiMO}_2]_y$ (M=[$\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$] ou [$\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}$]) ont été développés [25] [26]. Initialement, Li_2MnO_3 est un composé inactif. Ainsi, pour des potentiels inférieurs à 4,5 V vs $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$ seul le composé de type LiMO_2 est impliqué. Au-delà de 4,7 V vs $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$, des changements structuraux prononcés et irréversibles interviennent. Cependant, ce mécanisme irréversible active le composé Li_2MnO_3 en formant un nouveau matériau actif pouvant être cyclé de 4,6 V à 2,5 V vs $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$. D'importantes capacités de l'ordre de 250 mAh.g⁻¹, peuvent être obtenues. Ces matériaux présentent les mêmes réactivités surfaciques que les composés LiMO_2 employés. Des recherches sont poursuivies pour optimiser ces matériaux qui permettraient la commercialisation de batteries Li-ion de plus fortes capacités et de plus fortes énergies.

La troisième famille de matériaux citée est de type olivine LiMPO_4 . Ces composés présentent un profil de tension de charge ou de décharge plat, du fait de la transition de phase qu'ils subissent. Etant donné que la diffusion des ions lithium de ce type de matériau est limitée à une direction unique, des nanoparticules

sont élaborées. La réactivité surfacique de ce type de matériau est relativement faible vis-à-vis des électrolytes considérés. La synthèse du matériau de structure $\text{Li}[\text{Mn}, \text{Fe}]\text{PO}_4$ a révélé d'excellentes capacités pratiques ($160 - 165 \text{ mAh.g}^{-1}$) avec comme stœchiométrie optimale : $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ [27] [28]. Ces composés sont également prometteurs de par leur caractéristique de sécurité.

Par la suite les caractéristiques du composé de type NCA seront plus particulièrement détaillées puisqu'il constitue la matière active positive des éléments Li-ion utilisés au cours de ces travaux.

1.1.2.2 Matériau de type NCA

Les composés d'électrode positive, largement répandus et plus particulièrement détaillés ici, sont des mélanges de matériaux de type LiMO_2 . Ces matériaux ont pour formule $\text{Li}[\text{Ni}, \text{Al}, \text{Co}]\text{O}_2$. Le cobalt et l'aluminium viennent substituer le nickel pour former un système plus stable que le LiNiO_2 , tout en formant une véritable solution-solide. En effet, LiNiO_2 avait été envisagé pour sa capacité spécifique intéressante et son moindre coût par rapport au LiCoO_2 , utilisé dans les premiers accumulateurs Li-ion commercialisés par Sony. Cependant, pour des raisons de sécurité liées à l'oxydation exothermique du solvant, LiNiO_2 a été abandonné pour ces matériaux partiellement substitués [29]. Tout comme LiCoO_2 et LiNiO_2 , ces matériaux mixtes cristallisent sous une structure de type cubique face centrée distordue pour les atomes d'oxygène (maille rhomboédrique du groupe d'espace $\bar{R}3m$) entre lesquelles alternent des couches de Li^+ et M^{3+} ($\text{M} = [\text{Co}, \text{Ni}]$) dans des sites octaédriques (de structure-type $\alpha\text{-NaFeO}_2$) (Figure 1.6 b.) [18] [19]. Le lithium diffuse ainsi selon deux directions (Figure 1.6 c.). Chaque couche de même élément constitue un réseau plan hexagonal (Figure 1.6 a.).

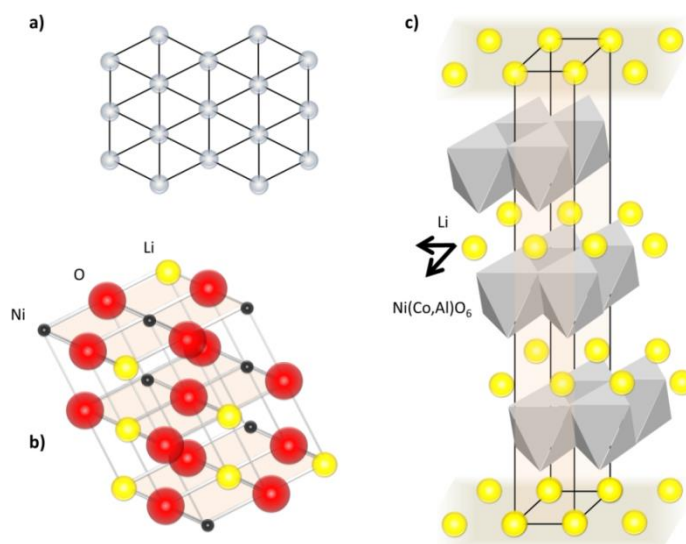


Figure 1.6 : Représentation schématique a) du réseau hexagonal primitif de l'espace bidimensionnel, b) de la structure cristallographique cubique face centrée de LiNiO_2 et c) de la structure lamellaire de mélange de matériaux $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ [18] [19].

L'extraction du lithium de la structure $\text{Li}[\text{Ni}, \text{Al}, \text{Co}]\text{O}_2$ s'effectue sans transition de phase entre $x = 0,4$ et $x = 1$ (x taux d'insertion du lithium), contrairement au composé LiNiO_2 [19]. Lors de la décharge les ions Ni et Co passent de l'état d'oxydation IV à III, et inversement lors d'une charge. L'aluminium, qui fait partie de la famille des métaux simples et non de celle des métaux de transition, ne peut changer de degré d'oxydation et a pour fonction de stabiliser le matériau. La capacité théorique d'un tel composé, à raison d'une mole de Li par mole de $\text{Li}[\text{Ni}, \text{Al}, \text{Co}]\text{O}_2$ est d'environ 280 mAh.g^{-1} . Dans les conditions d'utilisation spécifiées par le fabricant, elle peut délivrer une capacité pratique de 180 mAh.g^{-1} (Figure 1.7).

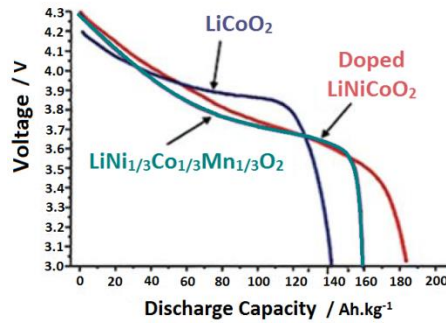


Figure 1.7 : Tension d'équilibre typique à 25 °C d'électrodes de LiCoO_2 , NCA et NCM face à une électrode de lithium [11].

Pour assurer une bonne tenue mécanique de l'électrode, un agent polymère est ajouté, il s'agit le plus souvent du polyfluorure de vinylidène (PVDF). Pour améliorer la conductivité de l'électrode de $\text{Li}[\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al}]\text{O}_2$, un agent conducteur de type noir de carbone est également ajouté. La pâte ainsi préparée est enduite et calandree sur un feuillard d'aluminium afin d'obtenir une épaisseur de l'ordre d'une centaine de μm .

La présence d'une couche de quelques nanomètres d'épaisseur, constituée de composés carbonés tels que Li_2CO_3 (déposés après exposition à l'air) et d'autres composés tels que LiF , Li_xPF_y , polycarbonate... (formés en présence de l'électrolyte) (Figure 1.8), est détectée à la surface de ces particules de matière active [19] [30 – 32]. La composition de cette couche est complexe et reste encore mal évaluée à ce jour.

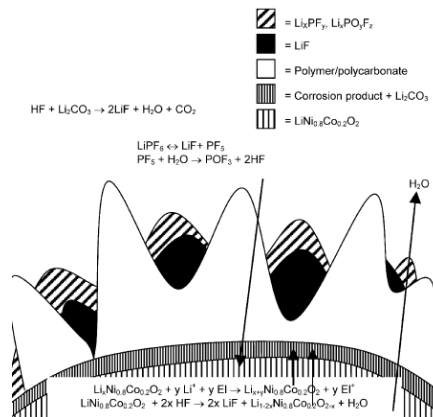


Figure 1.8 : Représentation schématique de la couche se formant à la surface d'un matériau d'électrode de type NCA [32].

1.1.3 L'électrode négative graphitée

Comme il a été mentionné précédemment, les premières générations de batteries au lithium étaient basées sur des électrodes négatives de lithium métallique. Depuis, différentes chimies peuvent être envisagées pour l'électrode négative : silicium Si, étain Sn, composites Si/C, LiTiO, etc. [33] et le lithium métallique (avec les électrolytes polymères). Cependant, le matériau le plus répandu reste le carbone C [34] et tout particulièrement sous sa forme graphitée, notée C₆. La capacité théorique du graphite est de 372 mAh.g⁻¹ pour $0 < x < 1$ (x taux d'insertion). Le lithium s'intercale réversiblement dans le graphite en charge et est extrait en décharge comme suit :



Le graphite est un composé lamellaire qui est constitué de feuillets hexagonaux, appelés couches de graphène (Figure 1.9). Les forces de cohésion entre ses plans successifs sont de type Van der Waals, et donc de faible intensité (axe c). Les atomes de carbone coplanaires sont quant à eux liés fortement par des liaisons covalentes. Le lithium peut s'insérer selon une direction perpendiculaire à l'axe c.

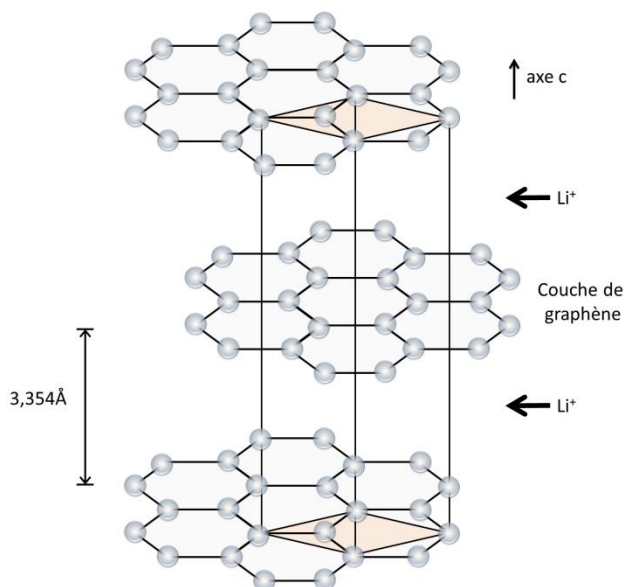


Figure 1.9 : Structure cristallographique du graphite [35].

Le graphite étant par nature dépourvu de lithium, son utilisation débute par une charge (intercalation de lithium). Les profils de charge et de décharge sont globalement plats et dans une plage de potentiel restreinte [0 ; 0,2] V vs Li⁺/Li⁰ (Figure 1.10). Lors de la première décharge, seule une partie de la capacité chargée est restituée ; elle est appelée capacité réversible $C_{rév}$ (~ 320 mAh.g⁻¹). La capacité qui n'a pas pu être récupérée, est appelée capacité irréversible $C_{irrév}$. Nous reviendrons sur son origine par la suite. Les

cycles suivants affichent un excellent rendement charge/décharge, puisque proche de 100% pour une composition d'électrode optimisée.

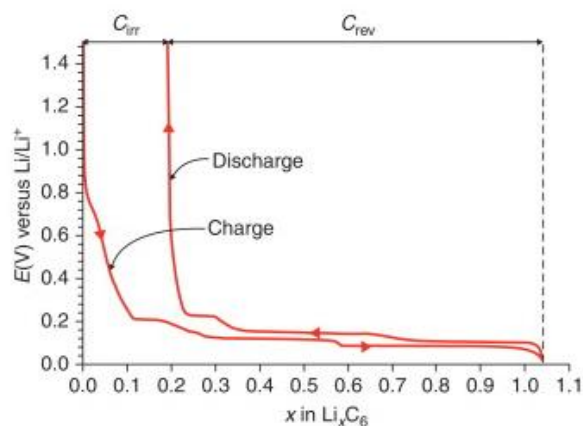


Figure 1.10 : Premier cycle de charge/décharge du graphite face à une électrode de lithium et les capacités réversible et irréversible associées [4].

L'insertion et l'extraction du lithium passe par des transitions de phases, c'est-à-dire par différents stades d'insertion pour lesquels les couches de graphène sont arrangées régulièrement. Les principaux stades d'insertion (Figure 1.11) cités dans la littérature, sont LiC_{30} , LiC_{18} , LiC_{12} et LiC_6 [36] [37] mais aussi LiC_{72} , LiC_{44} , LiC_{36} , LiC_{27} [38]. Conjointement, le degré d'oxydation moyen du carbone évolue. La structure lamellaire reste conservée mais une relativement importante variation de volume, due à l'écartement des plans de carbone, est observée (de 3,35 Å à 3,71 Å pour x variant de 0 à 1) [39].

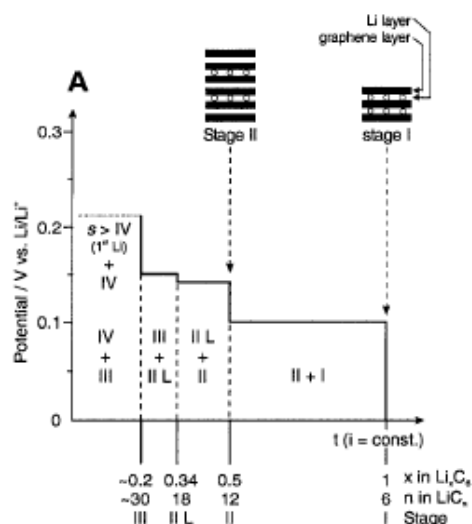


Figure 1.11 : Schéma représentatif des stades d'insertion du graphite pour une charge à courant constant [36].

La capacité irréversible déplorée lors du premier cycle est due à l'instabilité thermodynamique des solvants organiques utilisés à de faibles potentiels. Ainsi des produits insolubles de réduction de

l'électrolyte se déposent en surface du graphite et forment une couche passivante appelée interphase électrolytique solide (SEI pour Solid Electrolyte Interface en anglais). Ce film autorise la conduction des ions lithium mais empêche celle des électrons. Ainsi, il a un rôle protecteur car une fois formé – de façon stable – il prévient d'une part la co-intercalation du solvant entre les couches de graphène (exfoliation) et d'autre part la poursuite de la décomposition de l'électrolyte. La composition de cette couche est complexe et dépend des composés utilisés dans l'électrolyte ainsi que de l'état de surface du graphite. Beaucoup de travaux de la littérature ont été dédiés depuis les années 90 à l'étude de cette SEI [10] [40 – 46]. Les composés constituant cette SEI sont de deux types : organiques ou inorganiques (Figure 1.12). Les composés inorganiques (LiF , Li_2CO_3 , Li_2O , LiOH) sont détectés près de la surface du graphite et forment une couche de SEI compacte [46]. Les composés organiques ($(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$, $(\text{CH}_2\text{OLi})_2, \dots$) sont plutôt répartis au voisinage de l'électrolyte et forment une SEI poreuse. L'épaisseur de cette SEI formée à la surface du graphite est d'environ 20 à 40 nm.

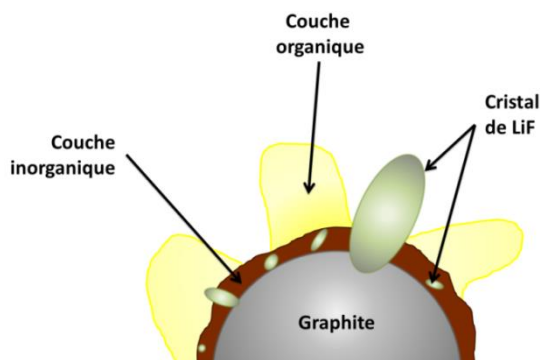


Figure 1.12 : Illustration schématique de la SEI à la surface d'une particule de graphite [46].

1.1.4 L'électrolyte

Les caractéristiques recherchées pour un électrolyte sont :

- d'avoir une bonne conductivité ionique ($\sim 1 \text{ S.m}^{-1}$ à température ambiante et $> 10^{-1} \text{ S.m}^{-1}$ à -20°C) et d'être un bon isolant électronique (conductivité électronique $< 10^{-8} \text{ S.m}^{-1}$) ;
- d'avoir une bonne stabilité thermodynamique : l'électrolyte doit rester inerte vis-à-vis des autres constituants, résister à l'oxydation à l'électrode positive et à la réduction à l'électrode négative. Pour ce point, le domaine de stabilité en potentiel dans l'électrolyte est appelé fenêtre électrochimique ;
- d'offrir une grande fenêtre de température (de -20°C à 70°C) à l'état liquide ; il doit ainsi avoir une température de transition vitreuse basse, une température de fusion élevée et une faible pression de vapeur saturante ;

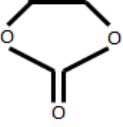
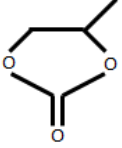
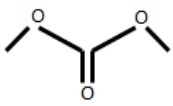
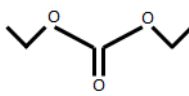
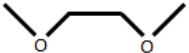
- de promouvoir une bonne dissociation du sel de lithium, et posséder pour cela une constante diélectrique élevée ;
- de permettre une bonne mouillabilité des électrodes poreuses et du séparateur ;
- d'être non toxique ;
- de présenter un faible coût.

Il est difficile d'obtenir un électrolyte vérifiant l'ensemble de ces qualités et des compromis sont nécessaires. La majorité des électrolytes utilisés à l'heure actuelle dans les batteries Li-ion sont sous forme liquide, et nous ne considérerons par la suite que ceux-ci. Ils sont composés essentiellement de plusieurs solvants organiques et d'un ou de plusieurs sels de lithium. Quelques revues sont publiées à ce sujet [47] [48]. Le carbonate d'éthylène (EC) et l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6) sont particulièrement employés en tant que solvant et sel respectivement.

1.1.4.1 Les solvants

Le solvant doit posséder une permittivité relative grande pour augmenter le nombre d'ions libres en solution – dissociation du sel élevée – et une faible viscosité pour assurer une forte mobilité ionique. En accord avec les caractéristiques précédemment mentionnées, les solvants choisis sont des composés organiques [49] qui sont à la fois aprotiques et polaires, comme peuvent l'être les éthers et les esters. Quelques caractéristiques des principaux solvants utilisés dans les batteries Li-ion sont reportées dans la Tableau 1.2.

Tableau 1.2 : Caractéristiques des principaux solvants utilisés dans les électrolytes de batteries Li-ion [50] [51].

Solvants	Diesters carbonates				Ethers
Nom usuel	Carbonate d'éthylène	Carbonate de propylène	Carbonate de diméthyle	Carbonate de diéthyle	Diméthoxyétane
Abréviation	EC	PC	DMC	DEC	DME
Structure					
Température de fusion (°C)	36,4	- 48,8	4,6	- 74,3	- 58
Température d'ébullition (°C)	248	242	91	126	84
Viscosité (cP)	1,9 (à 40 °C)	2,53 (à 25 °C)	0,59 (à 20 °C)	0,75 (à 25 °C)	0,46 (à 25 °C)
Constante diélectrique relative	90 (à 40 °C)	65	3,1	2,8	7,2

L'utilisation de solvants organiques permet d'accéder à des tensions deux fois plus élevées qu'en milieu aqueux (Figure 1.13). En effet, la fenêtre de stabilité électrochimique de l'eau de l'ordre de 1,23 V, est nettement inférieure à celle présentée par les solvants organiques précédemment mentionnés. Les différents solvants peuvent être classés selon leur potentiel d'oxydation : carbonates d'alkyles > esters > éthers [47] [52]. L'EC est le solvant le plus stable à la fois vis-à-vis de la réduction et de l'oxydation. Le carbonate de propylène est, au contraire, le moins stable vis-à-vis de la réduction et le diméthoxyéthane le moins stable vis-à-vis de l'oxydation. Cependant, le mélange de différents solvants possède une fenêtre de stabilité intermédiaire à celle de chacun d'entre eux. Les produits de réduction et d'oxydation de ces solvants peuvent être sous forme soluble, gazeuse ou insoluble. Au regard des tensions de fonctionnement des électrodes utilisées pour les batteries Li-ion, ces solvants sont plus résistants contre l'oxydation (4,1 V vs $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$ pour la positive) que contre la réduction (0 V vs $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$ pour la négative). Ce manque de stabilité contre la réduction se traduit par la formation d'une couche de SEI à la surface de l'électrode négative principalement.

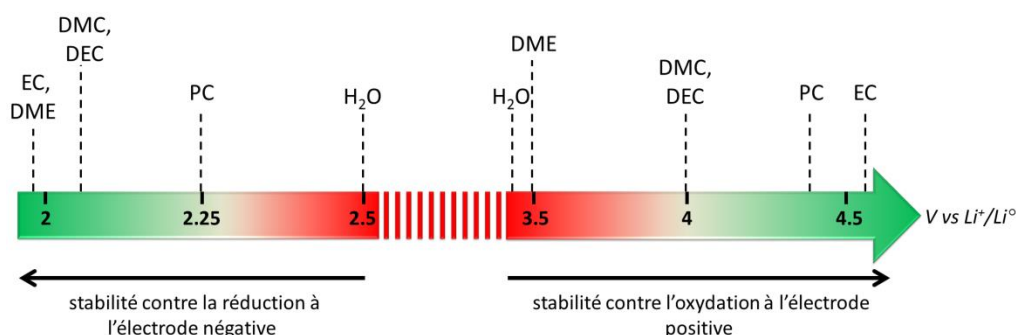


Figure 1.13 : Fenêtre de stabilité électrochimique de divers solvants mesurée sur une électrode poreuse de carbone avec un électrolyte à 1 mol.L⁻¹ de Et₄NPF₆ [50].

1.1.4.2 Le sel de lithium

Les sels de lithium sont sélectionnés pour leurs caractéristiques qui répondent aux critères de choix de l'électrolyte [53], c'est-à-dire, une bonne conductivité ionique, une tension de vapeur négligeable et une bonne stabilité électrochimique et thermique. L'anion composant le sel doit présenter de faibles interactions électrostatiques avec le cation. L'un des sels largement employé initialement est le bis(trifluoromethanesulfonyl)imide de lithium (LiTFSi). De nombreux autres sels ont été proposés comme : l'hexafluoroarsenic de lithium (LiAsF₆), le perchlorate de lithium (LiClO₄), le tétrafluoroborate de lithium (LiBF₄), le trifluoromethanesulfonate de lithium (LiCF₃SO₃), et plus particulièrement, l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF₆) [50] qui sera employé dans cette étude.

Le sel d'électrolyte peut aussi subir des réductions durant la charge de la batterie, tout comme les solvants utilisés, et former des constituants précipités dans la couche de SEI. Pour le sel LiPF_6 , la réaction relative à cette réduction est la suivante [50] :



Des précipités de fluorure de lithium LiF sont principalement formés durant ce processus.

1.1.4.3 Additifs

Différents additifs peuvent être introduits dans l'électrolyte en fonction de la caractéristique recherchée [54] [55]. Différentes fonctionnalités peuvent être attendues d'un additif d'électrolyte :

- améliorer la chimie de surface des électrodes ;
- supprimer les contaminants protiques et acides ;
- réduire les risques d'inflammabilité ;
- empêcher la surcharge ;
- améliorer la conductivité et les performances de l'électrolyte aux basses températures, etc.

Parmi les différents additifs répertoriés dans la littérature, il faut citer le carbonate de vinylène (VC), qui fait l'objet d'un brevet déposé par la société Saft depuis 1997 [56] [57]. Celui-ci a pour rôle de faciliter à températures élevées la formation de la couche passivante (SEI) à la surface de l'électrode carbonée lors des premiers cycles – cycles de formation – de la batterie, du fait de son potentiel de réduction élevé (1,4 V vs $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$ évalué sur une électrode de carbone vitreux) [50].

1.1.5 Le séparateur

Le séparateur est un élément clef des batteries, permettant d'assurer une bonne sécurité. La fonction première du séparateur est de séparer et d'isoler les deux électrodes et éviter ainsi les courts-circuits, tout en ménageant un passage pour le transfert des ions formant le sel de lithium. Ainsi, les séparateurs utilisés sont constitués de membranes microporeuses [58]. Certains séparateurs ont également une propriété de coupure de courant, qui est utile notamment lors d'une surcharge de l'élément pour éviter le phénomène d'emballement thermique (thermal runaway en anglais). En effet, ce type de séparateur est conçu pour stopper le flux ionique en obstruant ses micropores quand la température dépasse une valeur seuil. La fermeture des micropores, qui a lieu lorsque la température dépasse ce seuil, se traduit par une soudaine augmentation de la résistance.

Ainsi, les caractéristiques attendues des séparateurs sont :

- d'être minces : puisque le séparateur ne contribue pas à la capacité, l'espace qu'il occupe doit donc être minimisé. Sa faible épaisseur permet donc de ne pas dégrader la densité énergétique ;
- de posséder une assez grande porosité (porosité allant de 30 à 80%, constituée de pores allant de la dizaine de nanomètre au micromètre) ;
- de présenter une bonne tenue mécanique et élasticité : une épaisseur minimale est nécessaire pour obtenir à la fois la finesse et la robustesse (souvent 15 – 30 μm) ;
- d'avoir des propriétés de coupure de courant (§1.1.1.3.) lorsque la température devient trop élevée et ainsi assurer la sécurité des batteries Li-ion qui utilisent des composés à base de lithium et des solvants organiques inflammables ;
- et d'être compatible avec l'électrolyte : il doit rester inerte au cours des charges et des décharges.

Le polyéthylène (PE) est le plus répandu dans le domaine des batteries Li-ion, après avoir été initialement utilisé dans les batteries plomb-acide. Le polypropylène (PP) est également utilisé. Des séparateurs tri-couches de PE et de PP sont commercialisés notamment pour jouer la fonction d'interrupteur dans le cas de surcharge ou de températures trop élevées [59]. En effet, le PE apporte sa propriété de fusion à basses températures (coupure de courant) et le PP sa robustesse.

1.2 LE VIEILLISSEMENT DES ACCUMULATEURS LI-ION

La revue qui suit a été réalisée dans le but d'être la plus exhaustive possible. Néanmoins, les batteries de technologie Li-ion sont des systèmes particulièrement complexes et les mécanismes de vieillissement possibles sont multiples. Les articles de la littérature se donnant d'exposer l'ensemble de ces mécanismes sont peu nombreux. Vetter et coll. [60], Arora, White et Doyle [61], Broussely et coll. [8] et Spotnitz [62], ont recensé les différents mécanismes possibles pour des électrodes négatives carbonées de type graphite (Li_xC_6 , x taux d'insertion) et des électrodes positives d'oxydes lithiés de manganèse ($\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$), ainsi que d'oxydes lithiés de nickel-cobalt ($\text{Li}_x[\text{Ni}, \text{Co}]\text{O}_2$). D'autres sources s'intéressent à des phénomènes de vieillissement en particulier. Spahr et coll. ont étudié l'exfoliation des couches de graphène durant l'insertion du lithium [63]. Aurbach et coll. s'intéressent à l'ensemble des interactions qui sont susceptibles de se produire à l'interface électrode positive/électrolyte [64].

Pour cette étude, la revue a été restreinte aux matériaux d'électrode négative de type graphite et d'électrode positive de type oxyde lithié de nickel et cobalt. Les phénomènes de vieillissement seront présentés successivement. Cependant, il est certain que la plupart de ces processus peuvent se produire simultanément et de façon interactive.

Pour débiter, il convient de définir ce que l'on entend par phénomènes de vieillissement. Les phénomènes de vieillissement abordés, se produisent dans des conditions d'utilisation dites « normales » de la batterie. A titre d'exemple, des charges à des tensions supérieures à 4,2 V par élément, entraînent notamment des dégradations irréversibles des propriétés mécaniques de l'électrode positive d'oxyde de nickel et de cobalt. Etant donné que la plage supérieure indiquée par le constructeur est de 4,1 V, ce type de vieillissement sera écarté de l'étude. Dans de telles conditions d'utilisation – dites « normales » – les phénomènes de vieillissement sont perceptibles au regard des pertes de performances qu'ils engendrent. Ces préjudices peuvent entraîner une diminution de capacité, une augmentation de la résistance conduisant à une diminution de la puissance.

Par la suite, les phénomènes de vieillissement reconnus peuvent être classés, selon qu'ils se manifestent durant la vie calendaire (c'est à dire durant le stockage) ou durant le cyclage (c'est à dire lors du fonctionnement) de la batterie [65]. Etant donné que les mécanismes de vieillissement sont différents selon l'électrode considérée, positive ou négative, une première partie est consacrée au vieillissement de l'électrode négative de graphite et une seconde, à celui de l'électrode de type NCA.

1.2.1 Le vieillissement des électrodes négatives de type graphite

A travers la littérature, il est incontestable que le vieillissement de l'électrode négative de graphite est le mieux appréhendé de tous ou du moins le plus souvent abordé. Ceci est dû au fait que le vieillissement des accumulateurs Li-ion est attribué majoritairement à cette électrode.

Les mécanismes de vieillissement reconnus dans la littérature pour cette électrode sont identifiés selon les matériaux et/ou composites qu'ils affectent et le lieu où ils se produisent. C'est ainsi qu'ils peuvent provenir de changements/modifications :

- de l'électrode à l'interface avec l'électrolyte et dans l'électrolyte ;
- de la matière active ;
- de l'électrode composite.

La plupart des informations apportées par la littérature traitent des phénomènes de vieillissement à l'interface électrode/électrolyte. Il ne faut pas néanmoins négliger les autres mécanismes qui peuvent être tout aussi néfastes.

1.2.1.1 Modifications à l'interface électrode/électrolyte et dans l'électrolyte

La Figure 1.14, inspirée de la publication de Vetter [60], permet de résumer et d'illustrer les mécanismes de vieillissement dominants à l'interface entre l'électrode de graphite et l'électrolyte.

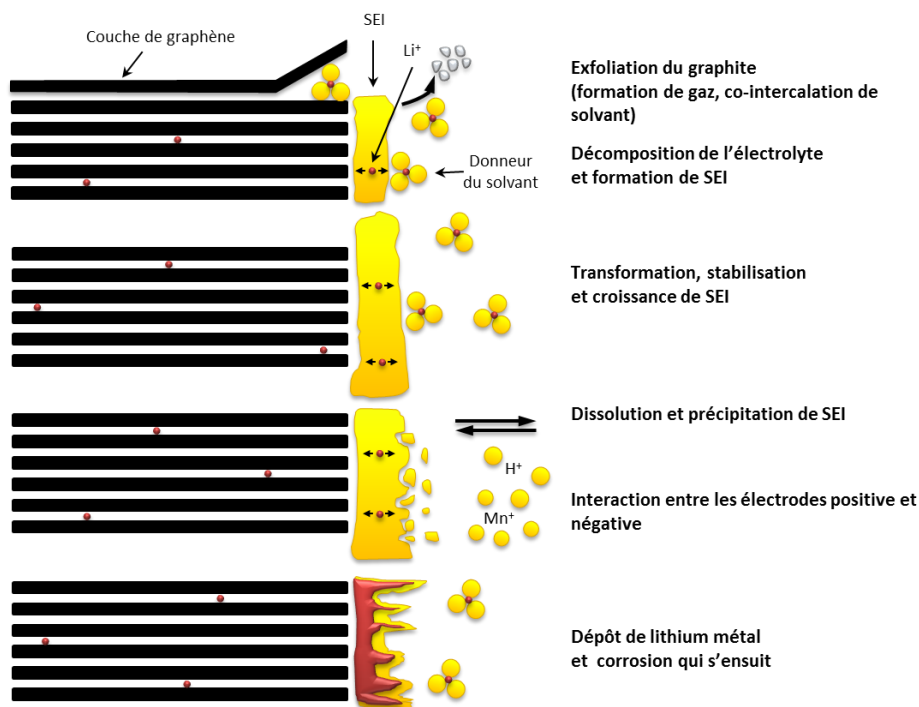


Figure 1.14 : Illustration des modifications à l'interface électrode négative/électrolyte [60].

La plupart des auteurs considèrent que ce type de modification est la source majeure du vieillissement de l'électrode négative [8] [66]. Durant le fonctionnement de la batterie, l'électrode négative opère à des potentiels extérieurs à la fenêtre de stabilité électrochimique des constituants de l'électrolyte. Ainsi, l'électrolyte est en partie décomposé par réduction, surtout à forts états de charge, où le potentiel est le plus bas. Ceci s'accompagne par la consommation irréversible d'ions lithium. Comme il a déjà été mentionné précédemment, ce phénomène est suivi de la formation d'une couche « protectrice », appelée SEI. Cette SEI est majoritairement formée au cours des premiers cycles et surtout lors de la première charge. Cette SEI « originelle » est essentielle au bon fonctionnement de l'accumulateur et doit être la plus stable possible pour empêcher, une fois formée, la poursuite de la réduction de l'électrolyte. En effet elle est réputée isolant électronique et elle n'est perméable en théorie qu'aux ions lithium. Cependant, il semblerait que des espèces chargées (anion du sel de lithium, électrons et cations solvatés) ou neutres (solvants, impuretés) puissent également diffuser et migrer à travers cette SEI. En conséquence, la corrosion du graphite et la réduction de l'électrolyte sont susceptibles de se poursuivre, à faible vitesse, durant la vie entière de la batterie. La décomposition de l'électrolyte s'accompagne de la génération d'espèces à l'état gazeux. Aux temps longs, la SEI peut obstruer les pores de l'électrode, ainsi que ceux du séparateur, entraînant une diminution de la surface active de l'électrode et un frein à la conduction ionique. Ce type de vieillissement s'accompagne d'une augmentation de l'impédance de l'électrode.

La composition de cette SEI est complexe et dépend principalement des constituants de l'électrolyte. La température de fonctionnement est un facteur important qui peut modifier la formation, la morphologie et la composition de cette couche, principalement à température élevée [40]. Les températures élevées entraînent des cassures et la dissolution de la SEI, suivi de la réparation de cette SEI par une nouvelle réduction de l'électrolyte. A l'opposé, les basses températures de fonctionnement réduisent les cinétiques de diffusion du lithium inséré dans la particule et du lithium de l'électrolyte. Etant donné que l'électrode de graphite fonctionne dans une plage de potentiel restreinte proche du potentiel thermodynamique du couple $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$, il y a risque de dépôt de lithium métallique et de croissance de dendrites de lithium, notamment pour les forts états de charge. Le lithium métallique ainsi formé réagit avec l'électrolyte pour former une SEI additionnelle. Ce type de mécanisme de vieillissement sera plus particulièrement considéré dans le chapitre IV.

Par ailleurs, selon le type d'électrode positive employée dans l'accumulateur, des interactions entre électrodes peuvent avoir lieu. En particulier, la matière active positive de type spinelle LiMn_2O_4 a la particularité de se dissoudre en libérant des ions de métal de transition Mn^{2+} qui peuvent migrer et aller s'incorporer à la SEI de l'électrode négative, et mener à l'accélération du vieillissement.

Pour finir, la stabilité de la SEI est affectée par la formation de composés acides comme HF. Cet acide est produit par la réaction entre le sel de lithium LiPF_6 et les traces d'eau, selon la réaction suivante [60] :



1.2.1.2 Modifications de la matière active

Le vieillissement dû à la modification de la matière active est minoritaire. Les variations de volume durant l'insertion et l'extraction du lithium ne sont pas trop sévères – de l'ordre de 10% – et les dégâts irréversibles sont minimales. Au contraire,

- l'exfoliation des couches de graphène dues à la cointercalation du solvant et entraînant leurs détériorations [63] ;
- la réduction de l'électrolyte dans le graphite ;
- l'évolution de gaz dans le graphite,

peuvent conduire à un vieillissement accéléré de l'électrode. Néanmoins, ces mécanismes peuvent être écartés tant que la SEI reste stable à la surface des particules de graphite.

1.2.1.3 Modifications de l'électrode composite

L'électrode négative de graphite est constituée d'un liant et est déposée à la surface d'un collecteur de courant en cuivre. Ces constituants peuvent subir des détériorations. En général, la dégradation des propriétés de l'électrode composite est due à des pertes de contact. Ces pertes de contact peuvent se situer à diverses interfaces :

- entre les particules de matière active ;
- entre le collecteur de courant et le graphite ;
- entre le liant et le graphite ;
- entre le liant et le collecteur de courant.

Une des causes pouvant être à l'origine des pertes de cohésion est la variation de volume du graphite au cours des charges et des décharges.

D'autre part, pour des potentiels de l'électrode négative trop élevés, le collecteur de courant est victime de corrosion avec l'électrolyte [67]. Ce mécanisme mène à des pertes de contact, à la fois, électronique et mécanique avec les autres constituants de l'électrode. Les produits de corrosion sont à l'origine d'une mauvaise conductivité électronique et de surtensions supplémentaires. La demi-réaction de corrosion du collecteur de courant de cuivre peut s'écrire [68] :



Le potentiel d'oxydo-réduction de ce couple est d'environ 3,4 V vs Li^{+}/Li° .

1.2.2 Le vieillissement des électrodes positives de type NCA

Contrairement aux électrodes négatives, peu de travaux traitent des mécanismes de vieillissement de l'électrode positive. En effet, les mécanismes de pertes de capacité de ces électrodes ne sont pas complètement compris à l'heure actuelle et font encore l'objet d'études.

Etant donné les divers constituants de l'électrode positive, les mécanismes de vieillissement envisageables sont divers. Le vieillissement global de l'électrode peut provenir du vieillissement :

- de la matière active ;
- de l'agent conducteur ;
- du liant ;
- de la décomposition de l'électrolyte ;
- du séparateur ;

- et/ou du collecteur de courant.

Ces différents vieillissements peuvent être interdépendants. Le constituant présentant la plus large variété de vieillissement est la matière active. Trois principaux groupes peuvent être distingués :

- une dégradation structurelle ou mécanique ;
- une décomposition ou dissolution chimique ;
- une altération de la surface des particules.

La Figure 1.15, traduite de Vetter [60], présente un schéma récapitulatif de l'ensemble des principaux mécanismes de vieillissement de l'électrode positive, publiés dans la littérature.

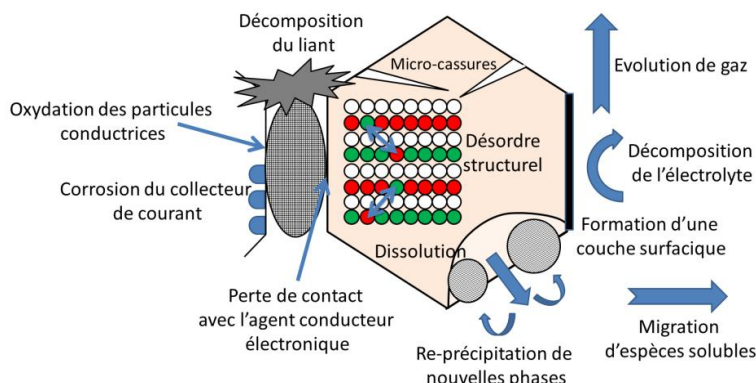


Figure 1.15 : Schéma représentatif des principaux mécanismes de vieillissement de l'électrode positive [60].

Tout comme pour l'électrode négative, les vieillissements subis vont dépendre de l'état de charge et des conditions de stockage ou de cyclage.

Le composé $\text{Li}[\text{Ni}, \text{Co}]\text{O}_2$ dopé par l'aluminium a été optimisé de telle façon qu'il soit stable à l'état déchargé et même à haute température si le potentiel de fin de charge est contrôlé. En effet, la dissolution de ce composé en présence des électrolytes couramment utilisés est presque inexistante, mis à part pour des potentiels supérieurs à 4,2 V vs $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$, où du cobalt peut être retrouvé à l'électrode négative [60].

Par ailleurs la fin de vie d'éléments de forte puissance est due à une perte de puissance associée à une augmentation d'impédance, plus qu'à une perte de capacité. Au contraire, pour les éléments de forte énergie, la fin de vie est due à une perte de capacité. L'augmentation d'impédance a été attribuée aux électrodes positives et spécialement à température élevée ou à fort potentiel de fin de charge [8] [69 – 73]. En effet, les électrolytes et le sel de lithium utilisés peuvent s'oxyder en formant une couche à la surface de la matière active [74]. Cette couche présente une mauvaise conductivité ionique et entraîne une augmentation de l'impédance. D'autre part certains mécanismes d'oxydation de l'électrolyte génèrent la formation d'espèces gazeuses.

Ramadass [71] attribue la perte de capacité relevée pour des températures de cyclage comprises entre la température ambiante et 45 °C à une augmentation d'impédance qui serait due à l'électrode positive composée de LiCoO_2 , tandis que pour des températures comprises entre 50 et 55 °C l'augmentation d'impédance serait due à l'électrode négative, du fait de la croissance de la SEI.

1.3 LA MODELISATION DES BATTERIES LI-ION

Cette partie présente un état de l'art concernant la modélisation des batteries Li-ion. Une première partie rappelle l'historique de la modélisation des systèmes batterie. Puis différents modèles rencontrés sont présentés.

1.3.1 Bref historique de la modélisation électrochimique

- Vers 1905, l'équation de Nernst a été formulée pour la première fois par le chimiste allemand, Nernst (1864 – 1941). Cette relation, issue de considérations thermodynamiques, permet de calculer le potentiel d'un couple redox en fonction des concentrations, des pressions de gaz et de la température, mais en ne tenant pas compte des facteurs cinétiques de la réaction associée.
- Dans les années 1930, Butler (1899 – 1977, électrochimiste et physico-chimiste britannique) et Volmer (1885 – 1965, physico-chimiste allemand), ont formalisé la cinétique électrochimique d'une étape élémentaire de transfert de charge par la relation dite de Butler-Volmer.
- En 1962, Newman (expert en analyse et design de systèmes électrochimiques, à Berkeley) et Tobias (1920 – 1996, chemical engineering department, à Berkeley), ont établi le premier modèle d'électrode poreuse en une dimension [75].
- En 1994, Fuller, Doyle et Newman ont développé le premier modèle d'un élément Li-ion [76].
- En 2005, Garcia et coll. ont présenté leurs travaux de modélisation par analyse des microstructures en éléments finis grâce au logiciel public OOF [77].

1.3.2 La modélisation des batteries

Avec l'amélioration de la puissance de calcul et pour approfondir l'analyse des problèmes, l'approche par la modélisation est devenue de plus en plus répandue. Bien qu'il existe différents types de modèles de batterie, ils sont tous construits de la même façon, c'est-à-dire qu'ils possèdent des variables d'entrées (ex. : profil de courant, température,...), des données nécessaires à l'établissement du modèle – appelés paramètres du modèle –, des variables internes et des variables de sorties (Figure 1.16).

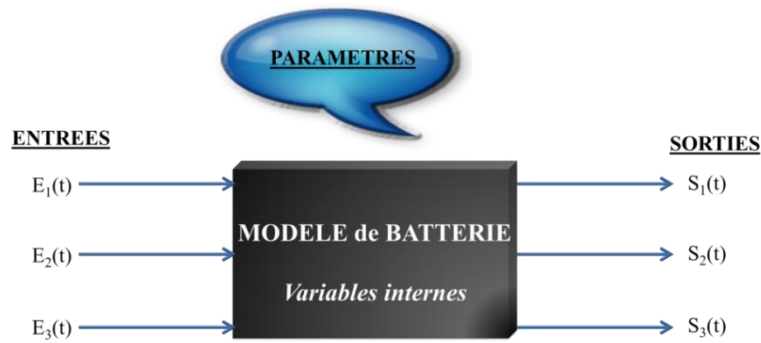


Figure 1.16 : Architecture générale d'un modèle de batterie.

Différentes approches ont été adoptées au fil des années pour décrire les électrodes poreuses. Les difficultés posées par ce type d'électrode ne se limitent pas à des aspects de fabrication ou de caractérisation. En effet, la réaction électrochimique, le transfert de masse, les résistances ohmiques sont distribuées dans l'électrode, ce qui requiert un cadre de description particulier. Les premiers modèles répertoriés se limitaient à un unique pore isolé. Aujourd'hui, la technologie et la puissance de calcul permettent d'étudier les propriétés des électrodes de l'échelle nanométrique à l'échelle macroscopique. C'est ainsi que des modèles décrivant des structures de pores multiples ont vu le jour, pouvant aller d'une description fine et détaillée de la géométrie à une représentation moyennée de ses propriétés.

Au premier abord, ces différents modèles peuvent donc être classifiés selon l'échelle qu'ils considèrent (Figure 1.17) : atomistique (modélisation dynamique moléculaire), microscopique [78], mésoscopique [76] ou macroscopique [79].

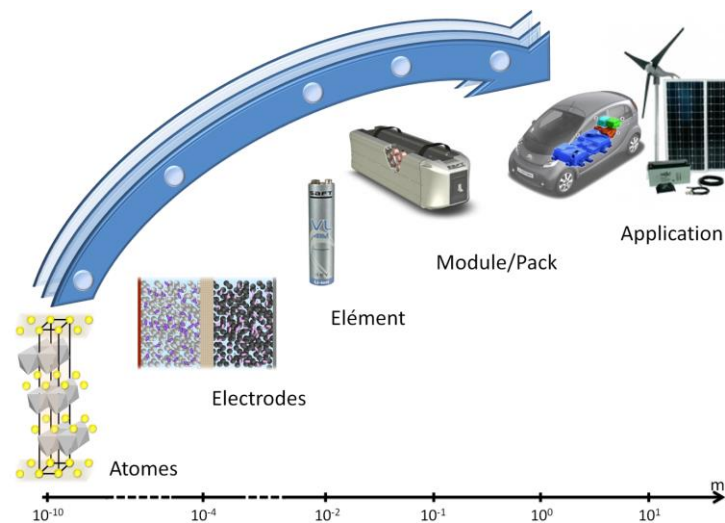


Figure 1.17 : Différentes échelles de modélisation.

Pour modéliser les comportements électrochimiques des batteries, trois différentes approches sont proposées dans la littérature :

- les modèles fondamentaux, dits physiques ;
- les modèles phénoménologiques, dits empiriques ;
- les modèles probabilistes.

Les premiers tentent de représenter un système à partir de ses fondements physiques. Ils prennent en compte la distribution dans l'espace du « mouvement » des particules et des réactions chimiques en utilisant des équations aux dérivées partielles (PDEs). Ils sont « précis » et permettent d'appréhender les phénomènes physicochimiques mis en jeu, mais la complexité de leur résolution numérique les rend inadaptés à des applications embarquées en temps réel.

Au contraire, les modèles phénoménologiques se réfèrent à des modèles qui fournissent une représentation des relations entre les entrées et les sorties du système sans même examiner les fondements physiques. En particulier, ce sont des modèles dynamiques (linéaires ou quasi-linéaires) utilisés pour construire les algorithmes de contrôle. Ils adoptent souvent un cadre de paramètres globaux. C'est un moyen de simplifier le comportement des systèmes distribués dans l'espace, par une topologie qui comporte des entités discrètes et qui approximent le comportement du système sous certaines hypothèses. Ces modèles, parfois embarqués dans le système de gestion de la batterie (Battery Management System BMS en anglais), nécessitent une structure simple et de faibles efforts de résolution. Ils utilisent des équations différentielles ordinaires (ODEs), plus simples à résoudre et adaptées aux simulations en temps réel. D'un autre côté, ces types de modèle ne permettent pas d'obtenir une précision comparable à celle des modèles fondamentaux et, de plus, ne renseignent guère sur les phénomènes physiques ou physicochimiques mis en jeu.

Enfin, un troisième type de technique utilise des moyens probabilistes pour décrire les électrodes. C'est une méthode d'ajustement de paramètres. La mesure et la distribution de la vitesse de la réaction est prédite en utilisant des outils statistiques [13]. En général la probabilité que l'électrolyte percolera à travers un chemin spécifique, est calculée par la technique dite de Monte Carlo. La technique consiste à déterminer la probabilité de différents sous-ensembles d'évènements possibles lorsque la réaction a lieu. Après un nombre significatif d'essais, le chemin le plus plausible pour la réaction est déterminé. La mouillabilité de la matrice par la solution, la conductivité, les tensions de surface de l'électrolyte peuvent être prises en compte. Cette technique n'étant pas couramment utilisée, elle ne sera pas abordée plus en détail par la suite.

1.3.2.1 Les modèles fondamentaux

Une partie de ces modèles fondamentaux représentent la microstructure de l'électrode de façon précise et la plus fidèle possible [77] [78] [80]. Le principal inconvénient de ces modèles est que seule une zone restreinte de l'électrode est modélisée.

Les autres modèles fondamentaux décrivent l'électrode en moyennant ses propriétés dans un élément de volume [81 – 86]. Par exemple, la conductivité de la matrice solide est représentée par une valeur effective, obtenue en moyennant les valeurs locales dans un volume assez grand pour être considéré comme macroscopique devant la taille des pores.

Les modèles fondamentaux décrivant le fonctionnement des batteries Li-ion sont pour la plupart basés sur le modèle développé par Newman [75] [76] [77] [81] [87 – 91] à partir des années 60. Ce modèle est basé sur le fonctionnement des électrodes poreuses et prend en compte la théorie des solutions concentrées. Les processus physiques et électrochimiques associés sont pris en compte. Ainsi, les mécanismes de transport, de transfert de charge et de matière sont décrits à travers des équations aux dérivées partielles. Ces mécanismes sont le plus souvent :

- le transport des ions dans la phase électrolytique par diffusion et migration. La convection est considérée négligeable ;
- le transport, la plupart du temps uniquement par diffusion, de l'espèce insérée dans la matière active solide ;
- le transfert de charge dans l'électrolyte par conduction des ions ;
- le transfert de charge dans la phase solide par conduction des électrons.

Par cette approche, la vitesse de la réaction est reliée aux concentrations locales. Les conservations de la masse et de la charge sont vérifiées.

La plupart des modèles dérivés de ce modèle fondamental de Newman se contentent de ne représenter qu'une dimension [92] [84] [85] [86]. Ils sont appelés modèles pseudo 2-D puisqu'ils couplent deux modèles 1-D : l'un prenant en compte les deux types de conduction et le transport des ions selon un axe perpendiculaire à la surface des électrodes, et l'autre prenant en compte uniquement le transport des espèces insérées selon un axe perpendiculaire à la surface des particules.

Les électrodes et le séparateur étant poreux, la cellule électrochimique est modélisée par une superposition continue d'une phase solide et d'une phase liquide. Chaque phase est décrite par sa fraction volumique. Les régions poreuses sont caractérisées par leur porosité ε_e , leur tortuosité τ et l'aire de l'interface

electrolyte/solide par unité de volume de l'électrode. Le modèle de Bruggeman [93] est souvent utilisé pour représenter la tortuosité τ selon la relation suivante :

$$\tau = \varepsilon_e^{1-\beta} \quad (\text{Eq. 1.8})$$

où β est le facteur de tortuosité supérieur à 1.

Les collecteurs de courant ne sont pas considérés la plupart du temps, étant donné que leur conductivité est considérée infinie devant celles des électrodes et de l'électrolyte. Les particules de matière active sont considérées comme étant des sphères monodisperses et réparties uniformément dans la structure de chacune des deux électrodes.

La contribution liée à la capacité de double couche est bien souvent négligée dans le bilan de charge, puisqu'elle se produit à des échelles de temps de l'ordre de la ms [89] [94], bien inférieures à celles des mécanismes électrochimiques. Quelques travaux spécifiques l'ont néanmoins considérée [95].

La réponse en impédance d'une batterie Li-ion est parfois abordée, comme l'ont fait Doyle, Meyers et Newman [95] [96] [97], à partir d'un modèle fondamental macroscopique.

1.3.2.2 Les modèles phénoménologiques

Les modèles basés sur des circuits électriques analogues font partie des modèles phénoménologiques. De nombreux auteurs ont utilisé ce type d'approche [98] [99] [100] [101]. Le circuit commun ressemble à une ligne de transmission (Figure 1.18) [13].

La surface du pore (pore wall en anglais) est traitée comme une surface équipotentielle sans distribution à travers le rayon. La résistance attribuée à l'électrolyte ou au solide est représentée par R_1 . L'interface est représentée par l'association en parallèle d'une résistance de transfert faradique R_2 à une capacité de double couche électrochimique C . Cette capacité est parfois remplacée par un élément à phase constante CPE (Constant Phase Element en anglais). En plus, des limitations dues au transfert de charge et aux contributions ohmiques, des limitations par le transport de matière peuvent être rencontrées. Ainsi, un élément de Warburg W est souvent associé au circuit « RC » pour prendre en compte cet effet. Tous les éléments du circuit sont définis pour une unité élémentaire du pore, puis répétés sur la longueur d'un pore.

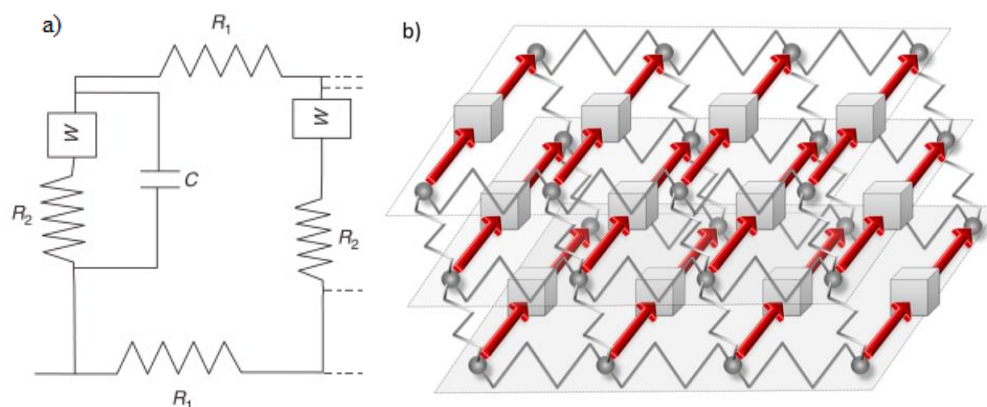


Figure 1.18 : Circuit électrique d'une électrode poreuse : a) schéma unitaire [13] et b) différents pores.

Les différents paramètres du circuit sont estimés par ajustement du circuit de prédiction aux résultats obtenus par mesure d'impédance. Même s'il reste un modèle empirique, il est souvent utilisé pour sa simplicité toute relative. Des variantes de ce modèle sont également rencontrées pour une utilisation rapide en embarqué dans le but de mettre à jour des variables telles que l'état de charge (SOC) ou l'état de santé (SOH).

1.4 CONCLUSION DU CHAPITRE I

Un état de l'art a été effectué concernant trois aspects importants des batteries Li-ion : les physicochimies mises en jeu, les mécanismes de vieillissement et les types de modèles électrochimiques utilisés.

Même si la technologie Li-ion n'est pas extrêmement récente, elle suscite toujours à l'heure actuelle de nombreuses problématiques afin de répondre aux exigences des applications qui évoluent au cours du temps. En effet, la batterie Li-ion est composée de nombreux constituants, de natures variées, qui exigent de prendre en compte les interactions possibles dans l'optimisation de ses performances. D'autre part, au cours de la vie calendaire ou d'utilisation de la batterie, ses performances se dégradent du fait de différents mécanismes de vieillissement susceptibles de se produire. Ils sont différents selon qu'ils se produisent à l'électrode négative ou à l'électrode positive. Etant donné que les dégradations perçues nécessitent encore la poursuite des études associées pour mieux les anticiper, certains auteurs se tournent vers le développement de modèles électrochimiques. Le modèle le plus largement répandu est basé sur les travaux de Newman qui est établi sur la théorie des électrodes poreuses et des solutions concentrées.

1.5 BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

- [1] M. Yoshio, A. Kozawa, R. J. Brodd, *Lithium-Ion Batteries* Japan Springer Science (2009) 15-24.
- [2] J. Robert, J. Alzieu, *Techniques de l'ingénieur*, n°1D 3 354 – 2 (2005) 1-15.
- [3] H. Takeshita, The 27th international battery seminar & exhibit, *Worldwide market update on NiMH, Li-ion & polymer batteries for portable & the future applications* (2010).
- [4] P. Kurzweil, K. Brandt, Secondary Batteries - Lithium Rechargeable Systems, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* de J. Garche - Elsevier 5 (2009) 1-26.
- [5] K. Mizushima, P. Jones, P. Wiseman, J. Goodenough, *Journal of Power Sources* 15 n°16 (1980) 783-789.
- [6] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *Journal of the Electrochemical Society* 144 n°14 (1997) 1188-1194.
- [7] J.-M. Tarascon, M. Armand, *Nature* 414 (2001) 359-367.
- [8] M. Broussely, S. Herreyre, P. Biensan, P. Kasztejna, K. Nechev, R. Staniewicz, *Journal of Power Sources* 1 (2001) 13-21.
- [9] M. Pourbaix, *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, Cebalcor (1974) Texas.
- [10] D. Aurbach, *Journal of Power Sources* 89 (2000) 206-218.
- [11] V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, D. Aurbach, *Energy & Environmental Science* 4 (2011) 3243-3262.
- [12] R. Marom, S. F. Amalraj, N. Leifer, D. Jacob et D. Aurbach, *Journal of Materials Chemistry* 21 (2011) 9938-9954.
- [13] S. Santhanagopalan et R. White, Porous Electrodes, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* de J. Garche -Elsevier 2 (2009) 110-120.
- [14] M. Endo, C. Kim, K. Nishimura, T. Fujino, K. Miyashita, *Carbon* 38 (2000) 183-197.
- [15] H. Y. Tran, G. Greco, C. Täubert, M. Wohlfahrt-Mehrens, W. Haselrieder, A. Kwade, *Journal of Power Sources* 210 (2012) 276-285.
- [16] J. W. Fergus, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 939-954.
- [17] J. B. Goodenough, *Journal of Power Sources* 174 (2007) 996-1000.
- [18] H. Arai, M. Hayashi, Positive Electrode: Lithium Cobalt Oxide, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* de J. Garche - Elsevier 5 (2009) 258-263.
- [19] R. Kanno, Positive Electrode: Lithium Nickel Oxide, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* de J. Garche - Elsevier 5 (2009) 297-306.
- [20] M. Wohlfahrt-Mehrens, Positive Electrodes: Manganese Spinel Oxides, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* de J. Garche - Elsevier 5 (2009) 318-327.
- [21] J. Shu, T.-F. Yi, M. Shui, Y. Wang, R.-S. Zhu, X.-F. Chu, F. Huang, *Computational Materials Science* 50 (2010) 776-779.

- [22] K. Zaghib, A. Mauger, J. B. Goodenough, F. Gendron, C. M. Julien, Positive electrode: Lithium Iron Phosphate, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* de J. Garche - Elsevier 5 (2009) 264-296.
- [23] M. Yoshio et H. Noguchi, Chapter 2: A review of positive electrode materials for Lithium-ion batteries, *Lithium-ion batteries* Springer (2009) 9-48.
- [24] H. Wu, J. Tu, Y. Yuan, Y. Li, X. Zhao, G. Cao, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 4104-4108.
- [25] J.-H. Lim, H. Bang, K.-S. Lee, K. Amine, Y.-K. Sun, *Journal of Power Sources* 189 (2009) 571-575.
- [26] C. S. Jonhson, S. D. Korte, J. T. Vaughey, M. M. Thackeray, T. E. Bofinger, Y. Shao-Hom, S. A. Hackney, *Journal of Power Sources* 1 (1999) 81-82.
- [27] K. Du, Y.-B. Zhang, Z.-D. Peng, G.-R. Hu, *Materials Chemistry and Physics* 136 (2012) 925-929.
- [28] L. Damen, F. De Giorgio, S. Monaco, F. Veronesi, M. Mastragostino, *Journal of Power Sources* 218 (2012) 250-253.
- [29] Y. Makimura, T. Ohzuku, Positive electrode: Layered Mixed Metal Oxides, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* de J. Garche – Elsevier 5 (2009) 249-257.
- [30] G. V. Zhuang, G. Chen, J. Shim, X. Song, P. N. Ross, T. J. Richardson, *Journal of Power Sources* 134 (2004) 293-297.
- [31] D. Aurbach, B. Markovsky, G. Salitra, E. Markevich, Y. Talyossef, M. Koltypin, L. Nazar, B. Ellis, D. Kovacheva, *Journal of Power Sources* 165 (2007) 491-499.
- [32] K. Edstrom, T. Gustafsson, J. Thomas, *Electrochimica Acta* 50 (2004) 397-403.
- [33] J. Yamaki, Secondary Batteries -Lithium Rechargeable Systems - Lithium-ion, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* de J. Garche – Elsevier 5 (2009) 183-191.
- [34] F. Beguin et E. Frackowiak, *Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems* New-York: CRC Press (2009).
- [35] M. Inaba, Negative Electrodes: Graphite, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* de J. Garche - Elsevier 5 (2009) 198-208.
- [36] M. Winter, K.-C. Moeller, J. Besenhard, Chapter 5: Carbonaceous and graphitic anodes, *Lithium-ion Batteries* Japan, Springer (2009) 144-194.
- [37] R. A. Huggins, Chapter 7: Negative electrode in lithium cells, *Advanced Batteries* Stanford, California, Springer, (2009) 123-150.
- [38] M. D. Levi, D. Aurbach, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 421 (1997) 79-88.
- [39] D. Guerard, A. Herold, Intercalation of lithium into graphite and other carbons, *Carbon* 13 (1975) 337-345.
- [40] P. Verma, P. Maire, P. Novàk, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 6332-6341.
- [41] D. Aurbach, A. Zaban, Y. Ein-Eli, I. Weissman, O. Chusid, B. Markovsky, M. Levi, E. Levi, A. Schechter, E. Granot, *Journal of Power Sources* 68 (1997) 91-98.
- [42] A. Andersson, K. Edström, N. Rao, A. Wendsjö, *Journal of Power Sources* 1 (1999) 286-290.

- [43] A. Zaban, D. Aurbach, *Journal of Power Sources* 54 (1995) 289-295.
- [44] A. Andersson, A. Henningson, H. Siegbahn, U. Jansson, K. Edström, *Journal of Power Sources* 1 (2003) 522-527.
- [45] H. Bryngelsson, M. Stjerndahl, T. Gustafsson, K. Edström, *Journal of Power sources* 174 (2007) 970-975.
- [46] K. Edström, M. Herstedt, P. Abraham, *Journal of Power Sources* 153 (2006) 380-384.
- [47] D. Aurbach, Y. Talyosef, B. Markovsky, E. Markevich, E. Zinigrad, L. Asraf, J. S. Gnanaraj, H.-J. Kim, *Electrochimica Acta* 50 (2004) 247-254.
- [48] K. Xu, *Chemical Reviews* 104 (2004) 4303-4417.
- [49] R. A. Huggins, Chapter 14 : Liquid Electrolytes, *Advanced Batteries: Materials Science Aspects* Springer Science (2009) 336-358.
- [50] K. Xu, Electrolytes: Overview, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* de J. Garche - Elsevier 5 (2009) 51-70.
- [51] M. Ue, Electrolytes: nonaqueous, *Encyclopedia of Electrochemical Society* Elsevier (2009) 71-84.
- [52] R. A. Huggins, Chapter 16: Electrolyte Stability Windows and Their Extension, *Advanced Batteries: Material Science Aspects* Springer Sciences (2009) 394-411.
- [53] A. Andersson, M. Herstedt, A. Bishop, K. Edström, *Electrochimica Acta* 47 (2002) 1885-1898.
- [54] S. Zhang, *Journal of Power Sources* 162 (2006) 1379-1394.
- [55] D. Aurbach, O. Chusid, Electrolytes: Additives, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* de J. Garche - Elsevier 5 (2009).
- [56] B. Simon, J.-P. Boeue, Saft Patents, FR 94 04889, EP 0683537, US 5,626,981 (1994).
- [57] B. Simon, J.-P. Boeue, B. Spigai, M. Broussely, *Meeting Abstracts of ECS Meeting*, Paris (1997) (Abstract 156).
- [58] S. Zhang, *Journal of Power Sources* 164 (2007) 351-364.
- [59] G. Venugopal, J. Moore, J. Howard et S. Pendalwar, *Journal of Power Sources* 77 (1999) 34-41.
- [60] J. Vetter, P. Novák, M. Wagner, C. Veit, K.-C. Möller, J. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, A. Hammouche, *Journal of Power Sources* 147 (2005) 269-281.
- [61] P. Arora, R. E. White, Doyle, M., *Journal of the Electrochemistry Society* 145 n°110 (1998) 3647-3667.
- [62] R. Spotnitz, *Journal of Power Sources* 113 (2003) 72-80.
- [63] M. Spahr, H. Wilhelm, T. Palladino, N. Dupont-Pavlovsky, D. Goers, F. Joho, P. Novak, *Journal of Power Sources* 1 (2003) 543-549.
- [64] D. Aurbach, B. Markovsky, G. Salitra, E. Markevich, Y. Talyossef, M. Koltypin, L. Nazar, B. Ellis, D. Kovacheva, *Journal of Power Sources* 165 (2007) 491-499.

- [65] M. Broussely, P. Biensan, F. Bonhomme, P. Blanchard, S. Herreyre, K. Nechev, R. Staniewicz, *Journal of Power Sources* 146 (2005) 90-96.
- [66] D. Aurbach, *Journal of Power Sources* 1 (2003) 497-503.
- [67] M. Zhao, H. D. Dewald, R. J. Staniewicz, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 683-689.
- [68] S. Virtanen, Corrosion, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* de J. Garche - Elsevier 2 (2009) 56-63.
- [69] K. Amine, C. H. Chen, J. Liu, M. Hammond, A. Jansen, D. Dees, I. Bloom, D. Vissers, G. Henriksen, *Journal of Power Sources* 1 (2001) 684-687.
- [70] S. S. Choi, H. S. Lim, *Journal of Power Sources* 111 (2002) 130-136.
- [71] P. Ramadass, B. Haran, R. White, B. N. Popov, *Journal of Power Sources* 112 (2002) 606-613.
- [72] P. Ramadass, B. Haran, R. White, B. N. Popov, *Journal of Power Sources* 112 (2002) 614-620.
- [73] D. Zhang, B. S. Haran, A. Durairajan, R. E. White, Y. Podrazhansky, B. N. Popov, *Journal of Power Sources* 91 (2000) 122-129.
- [74] D. Abraham, R. Twisten, M. Balasubramanian, I. Petrov, K. Amine, J. McBreen, *Electrochemistry Communications* 4 (2002) 620-625.
- [75] J. S. Newman, C. W. Tobias, *Journal of the Electrochemical Society* 109 n°112 (1962) 1183-1191.
- [76] T. Fuller, M. Doyle, J. Newman, *Journal of the Electrochemical Society* 141 n°11 (1994) 1-10.
- [77] R. E. Garcia, Y.-M. Chiang, W. C. Carter, P. Limthongkul, C. M. Bishop, *Journal of the Electrochemical Society*, 152 n°11 (2005) A225-A263.
- [78] G. M. Goldin, A. M. Colclasure, A. H. Wiedemann, R. J. Kee, *Electrochimica Acta* 64 (2012) 118-129.
- [79] K. Somasundaram, E. Birgersson, A. S. Mujumdar, *Journal of Power Sources* 203 (2012) 84-96.
- [80] Y.-H. Chen, C.-W. Wang, X. Zhang, A. Sastry, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 2851-2862.
- [81] M. Doyle, J. Newman, *Electrochimica Acta* 40 n°113-14 (1995) 2191-2196.
- [82] A. M. Colclasure, K. A. Smith, R. J. Kee, *Electrochimica Acta* 58 (2011) 33-43.
- [83] A. M. Colclasure, R. J. Kee, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 8960-8973.
- [84] K. Smith, C. Wang, *Journal of Power Sources* 160 (2006) 662-673.
- [85] K. Smith, C. Wang, *Journal of Power Sources* 161 (2006) 628-639.
- [86] T.-S. Dao, C. P. Vyasarayani, J. McPhee, *Journal of Power Sources* 1 (2012) 198.
- [87] M. Doyle, J. Newman, *Journal of Power Sources* 54 (1995) 46-51.

- [88] M. Doyle, T. Fuller, J. Newman, *Journal of the Electrochemical Society* 140 n°16 (1993) 1526-1533.
- [89] J. Newman, K. E. Thomas-Alyea, *Electrochemical Systems* Third edition - Wiley Inter-Science (2004).
- [90] J. Newman, K. Thomas, H. Hafezi, D. Wheeler, *Journal of Power Sources* 1 (2003) 838-843.
- [91] M. Wang, J. Li, H. Wu, C. Wan, *Journal of Power Sources* 207 (2012) 127-133.
- [92] E. Martinez-Rosas, R. Vasquez-Medrano, A. Flores-Tlacuahuac, *Computers and Chemical Engineering* 35 (2011) 1937-1948.
- [93] I. V. Thorat, D. E. Stephenson, N. A. Zacharias, K. Zaghib, J. N. Harb, D. R. Wheeler, *Journal of Power Sources* 188 (2009) 592-600.
- [94] K. Smith, C. Rahn, C.-Y. Wang, *Energy Conversion and Management* 48 (2007) 2565-2578.
- [95] I. Ong, J. Newman, *Journal of the Electrochemical Society* 146 n°112 (1999) 4360-4365.
- [96] M. Doyle, J. P. Meyers, J. Newman, *Journal of the Electrochemical Society* 147 n°11 (2000) 99-110.
- [97] J. P. Meyers, M. Doyle, R. M. Darling, J. Newman, *Journal of the Electrochemical Society* 147 n°18 (2000) 2930-2940.
- [98] S. Raël, M. Hinaje, *Journal of Power Sources* 222 (2013) 112-122.
- [99] K. S. Hariharan, V. S. Kumar, *Journal of Power Sources* 222 (2013) 210-217.
- [100] S. K. Rahimian, S. Rayman, R. E. White, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 8450-8462.
- [101] M. A. Roscher, D. U. Sauer, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 331-336.

2	Evaluation expérimentale de caractéristiques des matériaux	53
2.1	Méthodes expérimentales	54
2.1.1	Eléments utilisés	54
2.1.2	Spectroscopie d'impédance électrochimique	57
2.1.3	PITT	63
2.1.4	GITT	67
2.1.5	Chronovoltamétrie à différents régimes	70
2.1.6	Chronovoltamétrie à faible régime C/50	74
2.1.7	Voltamétrie cyclique CV	75
2.1.8	Mesure de conductance électronique des électrodes	76
2.1.9	Conductimétrie de l'électrolyte	77
2.2	Résultats	79
2.2.1	Evaluation des OCVs	79
2.2.2	Evaluation du coefficient de diffusion en phase solide	79
2.2.2.1	Spectroscopie d'impédance électrochimique	79
2.2.2.2	GITT	79
2.2.2.3	PITT	79
2.2.2.4	Chronovoltamétrie à différents régimes	79
2.2.2.5	Conclusions sur les résultats de SIE, PITT et GITT	79
2.2.3	Evaluation des densités de courant d'échange	79
2.3	Conclusion du chapitre II	80
2.4	Bibliographie du chapitre II	80

2 EVALUATION EXPERIMENTALE DE CARACTERISTIQUES DES MATERIAUX

Certaines caractéristiques des matériaux, nécessaires au modèle multiphysique, présenté dans le chapitre III, doivent être évaluées expérimentalement. Ces paramètres requis sont regroupés dans le Tableau 2.1. Les techniques de caractérisation employées, de nature électrique et électrochimique, et les résultats obtenus sont décrits dans ce chapitre. Parmi les méthodes expérimentales utilisées, certaines sont dites « à petits signaux » (ex : potentiostatic intermittent titration technique PITT, galvanostatic intermittent titration technique GITT) et d'autres « à grands signaux » (ex : cyclage galvanostatique et potentiostatique) selon les amplitudes de la commande. La réponse expérimentale est mesurée et analysée en régime transitoire, permanent ou périodique (ex : spectroscopie d'impédance électrochimique SIE) en fonction des conditions expérimentales employées.

Parmi les caractéristiques évaluées, deux paramètres – la conductivité de l'électrolyte et la conductance ou conductivité électronique des électrodes – ont été évalués antérieurement par Saft. De ce fait, seules leurs méthodes expérimentales seront présentées brièvement dans ce chapitre et les données correspondantes, implémentées dans le modèle, seront présentées dans le chapitre III. Par ailleurs, une méthode supplémentaire, utilisée dans l'équipe Algorithmes et Systèmes, sera présentée : la chronovoltamétrie à différents régimes [1].

Tableau 2.1 : Paramètres issus de mesures expérimentales.

Nom	Unité	Description	Technique
$D_{s,neg}$	$[m^2.s^{-1}]$	coefficient de diffusion du Li inséré dans l'électrode négative	SIE, PITT, GITT, chronovoltamétrie à différents régimes
$D_{s,pos}$	$[m^2.s^{-1}]$	coefficient de diffusion du Li inséré dans l'électrode positive	
$j_{0,neg}$	$[A.m^{-2}]$	densité de courant d'échange de l'électrode négative	voltamétrie cyclique et SIE
$j_{0,pos}$	$[A.m^{-2}]$	densité de courant d'échange de l'électrode positive	
OCV_{neg}	[V]	tension d'équilibre de l'électrode négative	chronovoltamétrie à faible régime
OCV_{pos}	[V]	tension d'équilibre de l'électrode positive	
$\kappa_{s,neg}$	$[S.m^{-1}]$	conductivité électronique de l'électrode négative	
$\kappa_{s,pos}$	$[S.m^{-1}]$	conductivité électronique de l'électrode positive	
κ_e	$[S.m^{-1}]$	conductivité ionique de l'électrolyte	

Par la suite, la représentation graphique des tensions relatives à l'élément, aux électrodes positive et négative vis-à-vis du couple $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$, adoptera le code couleur suivant : noir, rouge et bleu respectivement. La tension aux bornes de l'élément sera symbolisée par U_{cell} , et les potentiels des électrodes négative et positive E_{neg} et E_{pos} respectivement.

2.1 METHODES EXPERIMENTALES

2.1.1 Eléments utilisés

Six des paramètres cités dans le Tableau 2.1 – les coefficients de diffusion, les densités de courant d'échange et les tensions d'équilibre pour chacune des électrodes – nécessitent l'élaboration d'éléments de laboratoire de type piles boutons pour pouvoir réaliser les tests électriques et électrochimiques précédemment cités.

Afin d'évaluer la caractéristique de chacune des électrodes, une électrode de référence est introduite. Le choix de l'électrode de référence doit satisfaire la condition de neutralité chimique du matériau choisi vis-à-vis des autres constituants du milieu [2]. Par exemple, pour des électrolytes aqueux, le pH de la solution peut jouer un rôle important, mais ce n'est pas le cas pour les batteries Li-ion utilisant des électrolytes non-aqueux. L'électrode de référence typiquement utilisée pour caractériser les propriétés des matériaux ou électrodes composant les accumulateurs Li-ion est composée de lithium métallique pur. Etant donné que le lithium est extrêmement réactif, il est très difficile de préserver la surface de cette électrode des oxydes ou autres couches de corrosion. Néanmoins, ceci n'affecte pas le potentiel de référence issu de cette électrode et cette approche permet ainsi de suivre fidèlement le potentiel de l'électrode d'intérêt.

Dans le cadre de cette étude, deux types d'éléments de laboratoire, conçus avec ce type d'électrode de référence, ont été optimisés. Outre l'électrode de référence, le premier type, appelé pile bouton, comporte les deux électrodes d'insertion à caractériser (Figure 2.1 a.). Le second type, appelé demi-pile bouton, est composé d'une seule électrode d'insertion et d'une contre-électrode de lithium métallique (Figure 2.1 b.). Pour alléger l'exposé, nous appellerons par la suite électrode(s), les électrodes d'insertion. Mise à part les spécificités précédemment citées, ces piles boutons sont constituées :

- d'une coupelle inférieure en aluminium sur laquelle est emboîté un joint ;
- de disques de séparateur ;
- de l'électrode de référence composée d'une tige en acier inoxydable de type 316L, enveloppée dans un film de polyimide Kapton® pour isoler la référence des coupelles formant les pôles positif et négatif, et surmontée d'un morceau de lithium de forme carrée et d'environ 4 mm² ;

- d'une cale sur laquelle est soudé un ressort ;
- d'une coupelle supérieure en acier inoxydable de type 316L ;
- de deux des disques d'électrode parmi les suivants :
 - disque d'électrode positive enduite sur un collecteur de courant en aluminium ;
 - disque d'électrode négative enduite sur un collecteur de courant en cuivre ;
 - disque de lithium métallique ;
- et d'électrolyte.

Du fait de cet assemblage, l'électrode de référence introduite baigne dans le même électrolyte que l'électrode d'intérêt et est donc relative à la même concentration ionique (en régime quasi thermodynamique). Dans l'architecture de la demi-pile bouton, un séparateur supplémentaire Vilédon® est introduit entre deux séparateurs pour renforcer la tenue mécanique contre la formation de dendrites susceptibles de se former à partir de l'électrode de lithium métallique.

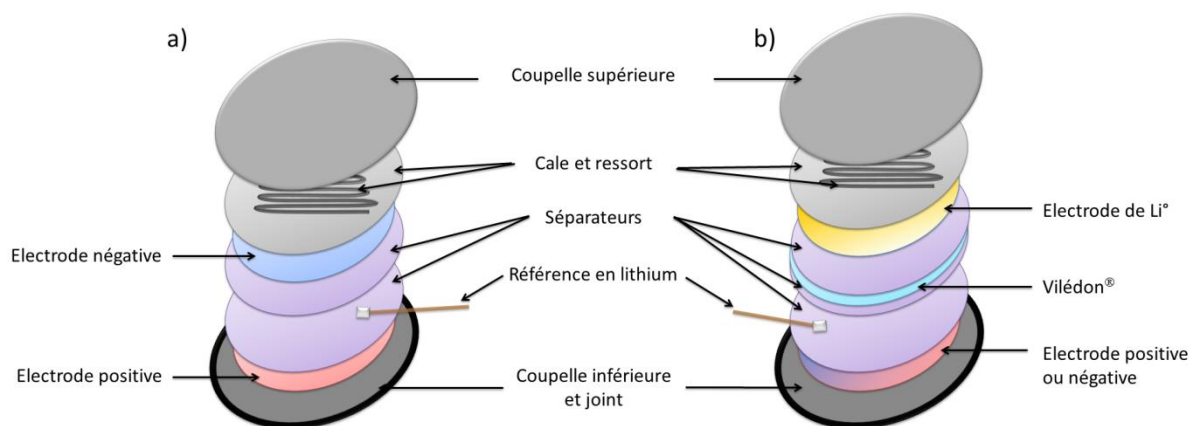


Figure 2.1 : Schéma représentatif des deux types de montages à 3 électrodes confectionnés : a) pile bouton complète et b) demi-pile bouton, dont les électrodes de référence sont en lithium métallique.

Chacun des deux types de pile bouton présente ses avantages. L'intérêt de la pile bouton complète est qu'elle est configurée fidèlement à l'élément commercialisé en terme de rapport de capacité des électrodes positive et négative l'une vis-à-vis de l'autre et qu'elle permet l'ajout de la référence, tandis que la demi-pile bouton permet d'atteindre des niveaux d'insertion extrêmes (proche de 1 ou de 0) que ne permet pas la pile bouton complète.

Les électrodes caractérisées, ainsi que l'électrolyte et le séparateur utilisés, proviennent des lignes de production d'éléments commercialisés par Saft de type VL41M. Avant montage des éléments de laboratoire, les électrodes n'ont pas été en contact avec l'électrolyte et sont dans leur état initial, c'est-à-dire, dépourvue de lithium pour l'électrode négative de graphite et à un taux d'insertion $x_{pos} = 1$ pour

l'électrode positive. Une fois les différents constituants préparés et nettoyés dans le solvant *DMC*, ils sont placés en four de séchage (à 130 °C pour les électrodes et 60 °C pour les autres constituants, sous 10 mbar de pression) de marque Büchi® durant une nuit pour éliminer toute trace d'eau. L'assemblage des constituants est effectué en boîte à gants sous atmosphère inerte.

Comme mentionné dans le chapitre I, la formation d'une SEI est nécessaire avant la mise en service de la batterie. Pour ce faire, aussitôt assemblée, la pile bouton est soumise à un cycle standard de formation opéré à 60 °C afin de former une SEI compacte et protectrice à la surface de l'électrode négative (dans le cas de pile bouton complète et de demi-pile bouton à électrode négative) et pour amener l'électrode positive dans un état supposé équivalent à celui obtenu en élément de production (dans le cas d'une demi-pile à électrode positive). Etant donné que l'électrolyte utilisé contient l'additif de carbonate de vinylène VC, la SEI se forme majoritairement lors de la première charge. Ce cycle consiste en une chronovoltamétrie charge/décharge/charge au régime C/10. Cette procédure est commandée par un galvanostat/potentiostat MPG-2 (16 voies / 100 mA chacune) de marque Biologic®, branché comme indiqué sur la Figure 2.2. Cette procédure est également appliquée à la demi-pile contenant l'électrode positive pour garantir des conditions comparables.

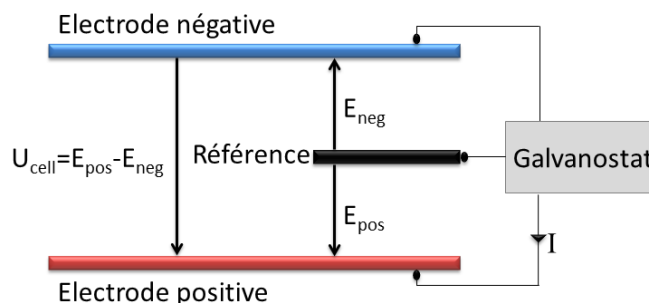


Figure 2.2 : Schéma représentatif du branchement effectué sur l'élément de laboratoire.

Du fait de la formation de cette SEI provenant de produits de réduction de l'électrolyte, une perte de capacité $C_{irr\acute{e}v}$ se produit (Figure 2.3). En effet, une partie de la capacité fournie en charge sert à former cette SEI et ne peut pas être restituée en décharge. Cette capacité ne pourra donc plus être cyclée. Il est nécessaire de vérifier que cette perte de capacité est de l'ordre de 15% de la capacité totale, traduisant la réalisation correcte de la pile. Une fois la formation de la SEI effectuée, la pile bouton peut être stockée à température ambiante et préférentiellement à l'état chargé.

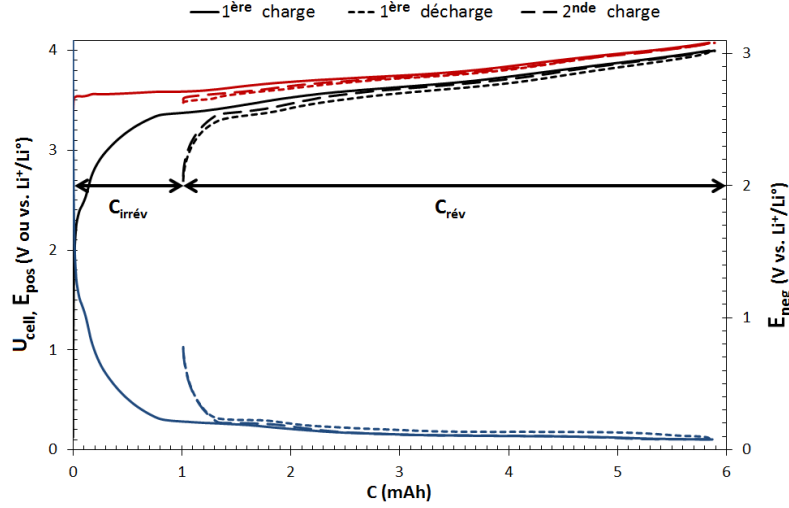


Figure 2.3 : Exemple de cycle de formation charge/décharge/charge à C/10 et 60 °C d'une pile bouton à trois électrodes.

2.1.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique SIE [3] [4] [5] repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à une perturbation volontaire du système considéré. Dans cette étude, elle est effectuée avec des conditions de commande potentiostatique. Le signal d'excitation est une sinusoïde (Figure 2.4) de faible amplitude (afin de maintenir des conditions de linéarité de la réponse par rapport à l'excitation) autour d'un point de fonctionnement stationnaire ($I_0 = 0$ dans le cas d'une batterie) du système considéré. Dans de telles conditions, la réponse en courant est elle-même une sinusoïde de même fréquence, déphasée par rapport au signal de commande.

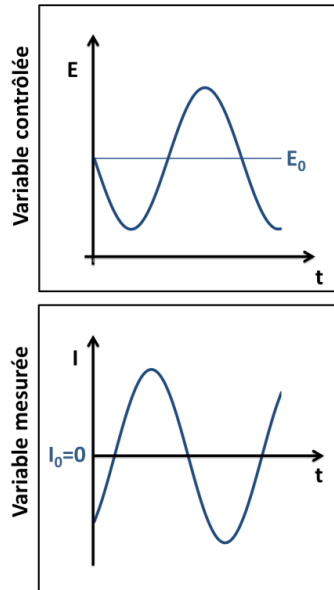


Figure 2.4 : Représentation schématique de la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique SIE, commandée en potentiel, autour d'un état stationnaire [6].

L'impédance électrochimique est définie comme la fonction de transfert $Z(\omega)$, nombre complexe résultant du rapport :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (\text{Eq. 2.1})$$

de la perturbation $\Delta E(\omega)$ imposée au potentiel à l'état stationnaire E_0 à la réponse associée en courant $\Delta I(\omega)$.

La Figure 2.5 représente schématiquement le diagramme de Nyquist de l'impédance électrochimique d'une électrode d'insertion [7]. Une méthode d'interprétation de ce spectre d'impédance consiste à modéliser le comportement de l'électrode par l'intermédiaire de circuits électriques équivalents. Dans la littérature, les circuits équivalents sont divers et plus ou moins complexes [8] [9]. Le schéma couramment retenu (insert de la Figure 2.5), est constitué de la mise en série :

- d'une résistance représentative des résistances ohmiques dues à l'électrolyte et à la connectique : R_Ω pour les hautes fréquences ;
- d'un circuit constitué de l'association en parallèle :
 - d'une résistance correspondant à la résistance de transfert de charge R_{ct} pour les moyennes fréquences ;
 - et d'une capacité caractéristique de la double couche C_{dc} (parfois un CPE Constant Phase Element [10] [11]) pour les moyennes fréquences, en série avec une impédance de Warburg Z_d , liée à la diffusion en phase solide de l'espèce insérée pour les basses fréquences ;
- d'une capacité C , traduisant la saturation en espèce insérée de l'électrode pour les très basses fréquences.

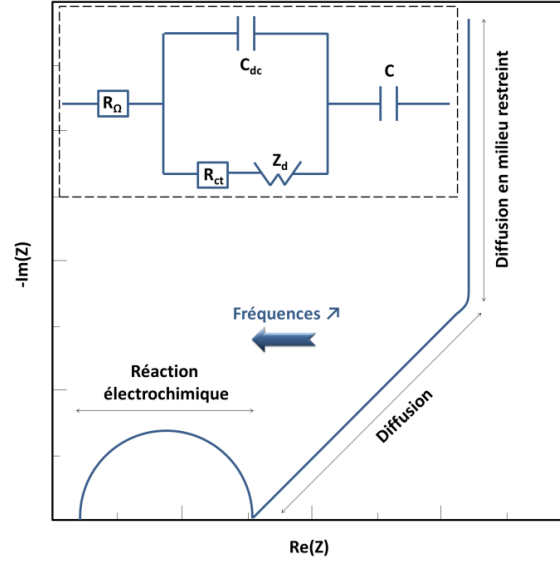


Figure 2.5 : Schémas représentatifs du diagramme de Nyquist et (en insert) du circuit équivalent d'une électrode à insertion.

La Figure 2.6 donne une vue générale de chacun des principaux processus – transfert de charge, double couche faradique, conductivités et diffusions en phases solide et liquide – qui ont lieu à des échelles de temps et de fréquences spécifiques.

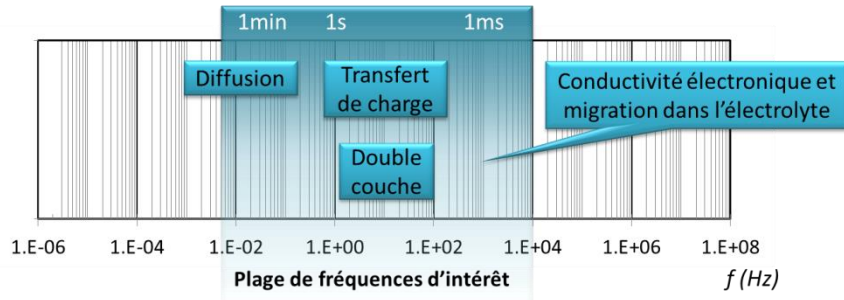


Figure 2.6 : Schéma illustratif des principaux processus relatifs à une électrode d'insertion et leur échelle de fréquences associées [12].

Le tracé du diagramme d'impédance à la tension d'équilibre de l'électrode permet, si les spectres sont suffisamment bien définis, d'évaluer assez simplement la densité de courant d'échange de la réaction redox j_0 [$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$] [13]. En effet, la résistance de transfert de charge associée R_{ct} correspond au rayon du demi-cercle relatif à la réaction électrochimique (Figure 2.5).

$$j_0 = \frac{RT}{FA_{dev}R_{ct}} \quad (\text{Eq. 2.2})$$

avec R constante universelle des gaz parfaits [J.mol.k^{-1}], T température [K], F constante de Faraday [C.mol^{-1}], A_{dev} surface active réactionnelle [m^2] décrite selon l'expression :

$$A_{dev} = \varepsilon_s L S_{geom} \frac{3}{R_s} \quad (\text{Eq. 2.3})$$

avec ε_s fraction volumique de matière active solide, L épaisseur de l'électrode [m], S_{geom} surface géométrique de l'électrode [m²] et R_s rayon des particules sphériques [m].

Ordinairement la diffusion des ions dans les pores remplis de solution électrolytique intervient beaucoup plus rapidement que la diffusion de l'espèce insérée dans le matériau solide hôte, justifiant l'attribution fréquente de l'impédance de diffusion à cette dernière [10] [14]. En effet, le temps critique de diffusion τ_{D_c} (temps au-delà duquel la solution asymptotique en milieu confiné aux temps longs prévaut sur la solution en milieu semi infini aux temps courts) dans un système restreint de dimension caractéristique L (rayon pour une particule sphérique ou demi-distance entre électrodes pour la diffusion dans l'électrolyte) est exprimé selon la relation suivante [15] :

$$\tau_{D_c} = \frac{L^2}{2pD} \quad (\text{Eq. 2.4})$$

avec p coefficient de symétrie ($p = 1$ pour une symétrie plane et $p = 3$ pour une symétrie sphérique) D coefficient de diffusion [m².s⁻¹]. En s'appuyant sur les données de Smith et Wang [16], les temps caractéristiques de diffusion dans la matière active solide positive et négative sont respectivement de 450 s et de 833 s (coefficients de diffusion en phase solide respectifs $\{D_{s,pos} = 3,7.10^{-16}$; $D_{s,neg} = 2,0.10^{-16}\}$ m².s⁻¹ et rayons des particules sphériques $\{R_{s,pos} = R_{s,neg} = 1.10^{-6}\}$ m), alors que pour l'électrolyte ce temps critique est de l'ordre de 4,6 s et 7,6 s (coefficient de diffusion dans l'électrolyte $D_e = 2,6.10^{-10}$ m².s⁻¹ et épaisseurs des électrodes et du séparateur $\{L_p = 36,4.10^{-6}$; $L_n = 50.10^{-6}$; $L_s = 25,4.10^{-6}\}$ m), respectivement pour une électrode positive ou une électrode négative, associées à un demi séparateur.

Dans le cadre de cette étude, les hypothèses suivantes sont considérées :

- les particules de matière sont des sphères de rayon constant R_s ;
- le système est initialement à l'état d'équilibre ;
- la variation de volume durant l'insertion et l'extraction des particules insérées est négligée ;
- la diffusion des atomes de lithium dans ces particules :
 - se fait suivant la direction perpendiculaire à la surface des particules (diffusion sphérique) ;
 - est linéaire ;

- est le phénomène limitant de la réaction d'insertion (les résistances ohmiques, de transfert de charge et de diffusion dans l'électrolyte sont négligeables par rapport à la variation de potentiel due à la variation de concentration en lithium inséré en surface).

Les particules de matière active sont soumises aux conditions aux limites relatives à une symétrie sphérique. Ces hypothèses permettent de ne traiter qu'un problème de diffusion sphérique dans une seule particule selon la seule direction radiale r (axe équivalent adimensionné y). La densité de flux de diffusion dans le matériau hôte N_s [mol.m⁻².s⁻¹] suit la première loi de Fick :

$$N_s = -D_s \frac{\partial c_s(r,t)|_l}{\partial r} \quad (\text{Eq. 2.5})$$

avec $c_s(r,t)|_l$ concentration locale d'espèce insérée [mol.m⁻³] à l'instant t [s], à la position r dans la particule de matière active et à la position d'abscisse l (axe équivalent adimensionné x) dans l'électrode (Figure 2.7).

Le bilan de masse correspondant s'exprime en coordonnées sphériques selon la 2^{nde} loi de Fick :

$$\frac{\partial c_s|_l}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_s r^2 \frac{\partial c_s|_l}{\partial r} \right) \quad (\text{Eq. 2.6})$$

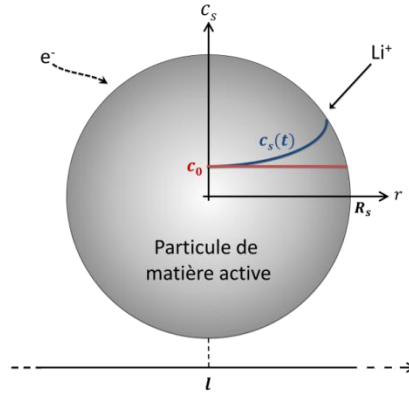


Figure 2.7 : Schéma représentatif du profil de concentration d'espèce insérée $c_s|_l$ à un état initial d'équilibre et soumis à une commande extérieure pour $t \geq 0$.

La condition initiale et l'une des conditions aux limites, résultant de la symétrie du système, sont les suivantes :

$$c_s|_l = c_0 \quad 0 < r < R_s \quad t = 0 \quad (\text{Eq. 2.7})$$

$$\frac{\partial c_s|_l}{\partial r} = 0 \quad r = 0 \quad t \geq 0 \quad (\text{Eq. 2.8})$$

avec c_0 concentration initiale d'espèce insérée [mol.m⁻³], en tout point de la particule.

La condition aux limites complémentaire pour $r = R_s$ et pour $t > 0$, dépend du type de méthode expérimentale utilisée. Dans le cas présent de la spectroscopie d'impédance électrochimique pilotée en potentiel, on considère qu'une concentration est imposée à la surface de la particule. De ce fait, la condition aux limites correspondante, de type Dirichlet, peut se formuler de la façon suivante :

$$c_s|_l = c_0 + c_A \sin \omega t \quad r = R_s \quad t > 0 \quad (\text{Eq. 2.9})$$

avec c_A amplitude de la commande sinusoïdale et ω pulsation [rad.s^{-1}].

A partir des deux équations issues des lois de Fick et des conditions aux limites définies ci-dessus, Meyers et al. [9] définissent en coordonnées sphériques, l'impédance de diffusion dans le matériau hôte Z_{D_s} de la façon suivante :

$$Z_{D_s} = R_{part} \frac{\tanh(\sqrt{i\Omega_s})}{\sqrt{i\Omega_s} - \tanh(\sqrt{i\Omega_s})} \quad (\text{Eq. 2.10})$$

avec R_{part} résistance due aux particules de l'électrode défini selon l'expression :

$$R_{part} = \left(-\frac{\partial OCV}{\partial x} \right) \frac{R_s}{A_{dev} c_{s,max} F D_s} \quad (\text{Eq. 2.11})$$

avec $\frac{\partial OCV}{\partial x}$ pente de la tension d'équilibre de l'électrode en fonction du taux d'insertion x , A_{dev} surface développée [m^2], $c_{s,max}$ concentration maximale d'espèce insérée dans la particule [mol.m^{-3}], F constante de Faraday [C.mol^{-1}], et la caractéristique adimensionnelle Ω_s , traduisant le temps caractéristique de diffusion en terme de pulsation définie de la façon suivante :

$$\Omega_s = \frac{2\pi f R_s^2}{D_s} \quad (\text{Eq. 2.12})$$

avec f fréquence [Hz]. La concentration maximale $c_{s,max}$ est évaluée à partir des données thermodynamiques et pour un taux d'insertion $x = 1$.

Meyers et coll. [9] estiment le coefficient de diffusion en phase solide dans le cas limite dit des « hautes » fréquences de diffusion (fréquences pour lesquelles la perturbation ne pénètre que peu profondément dans la particule, c'est-à-dire, hypothèse de diffusion semi-infinie), c'est-à-dire pour Ω_s tel que les termes en tangente hyperbolique de l'équation (Eq. 2.10) peuvent être négligés. On obtient alors :

$$Z_{D_s} = \left(-\frac{\partial OCV}{\partial x} \right) \frac{1}{A_{dev} c_{s,max} F \sqrt{2\omega D_s}} \cdot (1 - i) \quad (\text{Eq. 2.13})$$

Le module de la partie réelle de Z_{D_s} est égal à l'opposé de sa partie imaginaire ; se traduisant par un angle de 45° avec l'axe des abscisses dans un diagramme de Nyquist. A partir de cette relation le coefficient de diffusion dans la phase solide D_s peut s'exprimer comme suit :

$$D_s = \left(\frac{\left(-\frac{\partial OCV}{\partial x} \right)}{A_{dev} c_{s,max} F |Z_{D_s}| \sqrt{\omega}} \right)^2 \quad (\text{Eq. 2.14})$$

avec $|Z_{D_s}|$ le module de l'impédance de diffusion en phase solide.

Meyers et al. définissent également le cas limite des fréquences modérément élevées pour lequel $\Omega_s \gg 1$ et $\tanh(\sqrt{i\Omega_s}) \rightarrow 1$ et celui des basses fréquences pour lequel $\Omega_s \rightarrow 0$ (fréquences pour lesquelles la perturbation accède à toute la profondeur de la particule). Pour ce dernier cas limite, l'impédance de diffusion dans le matériau correspondante peut s'écrire :

$$Z_{D_s} = \frac{1}{5} R_{part} - i \frac{3R_{part}}{\Omega_s} \quad (\text{Eq. 2.15})$$

Dans la présente étude, le cas limite des hautes fréquences est considéré. Pratiquement, les mesures sont effectuées sur piles boutons complètes à l'aide d'un appareil PGSTAT 20 de marque Autolab[®] associant un potentiostat/galvanostat à un analyseur de réponse en fréquence et pilotées par le logiciel NOVA[®]. Après une période de mise en équilibre préalable, jusqu'à ce que le courant mesuré atteigne un régime C/1000 (système initialement à l'équilibre), un signal sinusoïdal d'amplitude 5 mV est appliqué autour du potentiel d'équilibre en balayant une gamme de fréquence comprise entre 10 kHz et 5 mHz.

2.1.3 PITT

La chronoampérométrie par pas de potentiel (PSCA potential step chronoamperometry) est très utilisée pour l'évaluation du coefficient de diffusion d'espèces insérées dans des matériaux hôtes. Plus connue sous le nom PITT, cette méthode de saut potentiostatique est une extension de la PSCA [17]. Cette dernière consiste à imposer un escalier de potentiel ΔE en tant que signal de commande de l'électrode initialement à l'équilibre et ceci jusqu'à ce que le système retrouve un nouvel état d'équilibre (Figure 2.8). La réponse transitoire en courant est suivie et enregistrée.

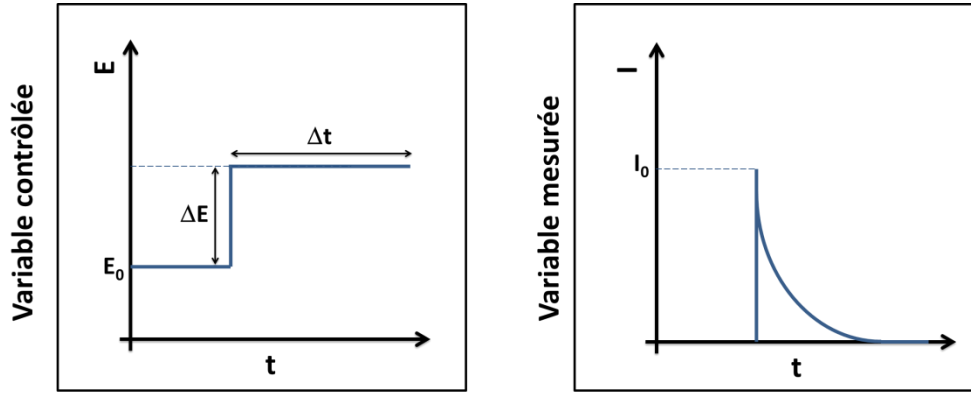


Figure 2.8 : Représentation schématique de la méthode de PITT [6].

Les hypothèses décrites au paragraphe §2.1.2, sont également considérées ici. De la même façon, le transport de matière à travers le matériau hôte suit les deux lois de Fick. La condition initiale relative à un état initial d'équilibre (Eq. 2. 7) et la condition aux limites relative à un milieu restreint (Eq. 2.8), restent inchangées. Théoriquement, pour ce type de commande potentiostatique, la seconde condition aux limites à la surface de la particule – de type Dirichlet – impose cette fois-ci une concentration fixe c_A :

$$c_s|_l = c_A \quad r = R_s \quad t > 0 \quad (\text{Eq. 2.16})$$

Pratiquement, cela n'est pas le cas du fait des résistances additionnelles, notamment celles dues au transfert de charge ou à la chute ohmique, dont il faudrait tenir compte pour ne pas commettre d'erreur.

La solution générale correspondante au système d'équations (Eq. 2.6 ; Eq. 2.7 ; Eq. 2.8 et Eq. 2.16) est présentée dans les travaux de Montella et coll. [17][18][19][20] et simulée numériquement par Deiss [21] dans le cadre de particules sphériques. En effet, le courant I résultant de la cinétique de transfert de charge causée par un petit pas de potentiel peut s'exprimer en terme de paramètres thermodynamiques, cinétiques, de diffusion et ohmique suivant la série suivante :

$$I(t) = -2I_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\Lambda^2}{\Lambda^2 + \Lambda + b_n^2} \exp\left(-b_n^2 \frac{D_s t}{R_s^2}\right) \quad (\text{Eq. 2.17})$$

avec I_0 courant « initial », c'est-à-dire, courant « instantané » observé juste après l'application de la marche de potentiel, A_{dev} surface d'échange de la particule de matière active et Λ le paramètre adimensionné, dit « paramètre clef » ou « nombre de Biot électrochimique » et définit de la façon suivante :

$$\Lambda = \frac{R_D}{R_\Omega + R_{ct}} \quad (\text{Eq. 2.18})$$

avec R_D résistance de diffusion [Ω] (Figure 2.9), R_Ω et R_{ct} résistances définies au potentiel d'équilibre initial E_0 . Le coefficient b_n désigne la racine positive d'ordre n de l'équation transcendante suivante :

$$b \tan b - \Lambda = 0 \quad (\text{Eq. 2.19})$$

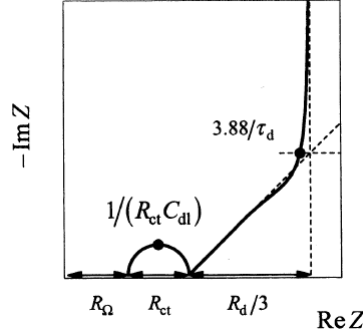


Figure 2.9 : Digramme d'impédance schématique d'une électrode d'insertion [18].

Selon les valeurs de Λ et de t/τ_D , (avec la constante de temps $\tau_D = \frac{R_s^2}{D_s}$ [17]), la série (Eq. 2.17) peut être simplifiée. Le coefficient de diffusion dans le matériau hôte est généralement déterminé à partir de l'équation limite dite de Cottrell ou de la chute exponentielle du courant aux temps longs ou courts (Figure 2.10).

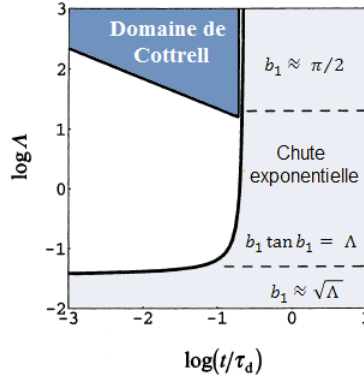


Figure 2.10 : Domaine de validité de l'équation de type Cottrell (avec b_1 premier terme de la série (Eq. 2.17)) [17].

Dans l'étude présente, l'équation limite de Cottrell, correspondant à $\Lambda \rightarrow \infty$ (limitation due à la cinétique de diffusion dans la particule) et $t \ll \tau_D$ est retenue. Dans ces hypothèses, pour lesquelles la cinétique de transfert de charge est supposée infiniment rapide et la chute ohmique est négligée, l'équation de Cottrell s'écrit alors [18] :

$$I_{Cottrell}\sqrt{t} = p \frac{\Delta Q \sqrt{D_s}}{R_s \sqrt{\pi}} = - \frac{FA_{dev} \sqrt{D_s} \Delta c_s}{\sqrt{\pi}} \quad (\text{Eq. 2.20})$$

avec $p = 1, 2$ ou 3 selon la géométrie (plane – auquel cas R_s représente la demi épaisseur de la plaque –, cylindrique ou sphérique – auquel cas R_s représente le rayon de la particule –), ΔQ charge totale échangée [Ah] pendant la durée de la marche de potentiel [s], Δc_s variation de concentration d'espèces insérées dans le matériau hôte durant cette même marche [mol.m⁻³]. Le signe négatif du terme de droite est relatif à l'extraction de cations, c'est-à-dire, lors d'une réaction d'oxydation.

Théoriquement, la variation de $|I\sqrt{t}|$ en fonction de $\log(t)$ devrait être une constante, du moins tant que l'hypothèse de diffusion en milieu semi-infini reste valide. Cependant, dans la plupart des cas, les courbes expérimentales $|I\sqrt{t}|$ présentent un large maximum, à cause :

- des processus de transfert de charge (qui ne sont pas infiniment rapides) et de chute ohmique aux temps courts ;
- de l'intervention de la condition aux limites au centre (diffusion en espace restreint dans une particule d'insertion) aux temps longs.

Certains auteurs ont donc proposé d'utiliser le maximum $(I\sqrt{t})_{max}$ (Figure 2.11) pour déterminer la valeur apparente du coefficient de diffusion $D_{s,ap}$ [18].

$$D_{s,ap} = \frac{1}{p^2} \left(\frac{(I\sqrt{t})_{max} \sqrt{\pi} R_s}{\Delta Q} \right)^2 \quad (\text{Eq. 2.21})$$

avec $(I\sqrt{t})_{max}$ valeur maximale de la fonction $I\sqrt{t}$ en fonction du temps.

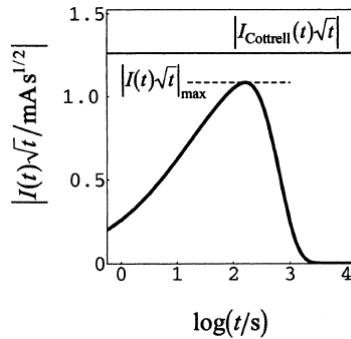


Figure 2.11 : Exemple de profil de $|I(t)\sqrt{t}|$ en fonction du logarithme du temps pour $\Lambda = 3$, $\Delta Q = 50$ mAs et $\tau_d = 500$ s (trait épais), sa valeur maximale $|I(t)\sqrt{t}|_{max}$ par rapport à la valeur constante $|I_{Cottrell}(t)\sqrt{t}|$ [17].

Montella [18] a discuté de l'erreur commise par cette approche, qui consiste à sous-estimer la valeur du coefficient apparent $D_{s,ap}$ estimé en faisant ce choix par rapport au coefficient de diffusion réel D_s . Ainsi,

il évalue que la condition $D_{s,ap}/D_s \geq 0,95$ est vérifiée lorsque $\Lambda \geq 758$ dans le cas de particules sphériques.

Pratiquement, un potentiostat/galvanostat type VMP3 (plage de courant [10 μ A ; 400 mA], résolution 760 pA, plage de tension [- 20 ; 20] V, résolution 5 μ V, temps d'acquisition 20 μ s) de la marque Biologic® a été utilisé pour réaliser la procédure. Après une période préalable de retour à l'équilibre, autrement dit jusqu'à ce que le courant mesuré atteigne un régime C/1000, un pas de potentiel dont l'amplitude diffère suivant l'état de charge considéré : $\Delta V = \pm\{100; 20; 5\}$ mV, c'est-à-dire en fonction des variations de pente du profil de tension d'équilibre, est appliqué jusqu'à ce que le courant atteigne un régime C/1000 ou pendant une durée maximale de 15 h (relatif à un nouvel état d'équilibre).

2.1.4 GITT

La technique impulsionnelle GITT (Galvanostatic Intermittent Titration Technique) a été proposée par Wenn, Weppner et Huggins en 1977 [22][23]. La technique consiste à imposer un créneau de courant I_A au système initialement à l'équilibre (Figure 2.12) au potentiel E_0 , pendant une durée τ , c'est-à-dire imposer un flux de matière constant à la surface de la particule (en imposant un courant suffisamment faible pour pouvoir assimiler le comportement moyen des particules à celui d'une seule particule), puis attendre le retour à l'équilibre au potentiel finale E_f par une période de relaxation. La réponse transitoire en potentiel en fonction du temps est analysée. L'avantage de cette méthode est que la quantité de charge extraite ou introduite dans le système est connue puisqu'elle est contrôlée par le créneau de courant.

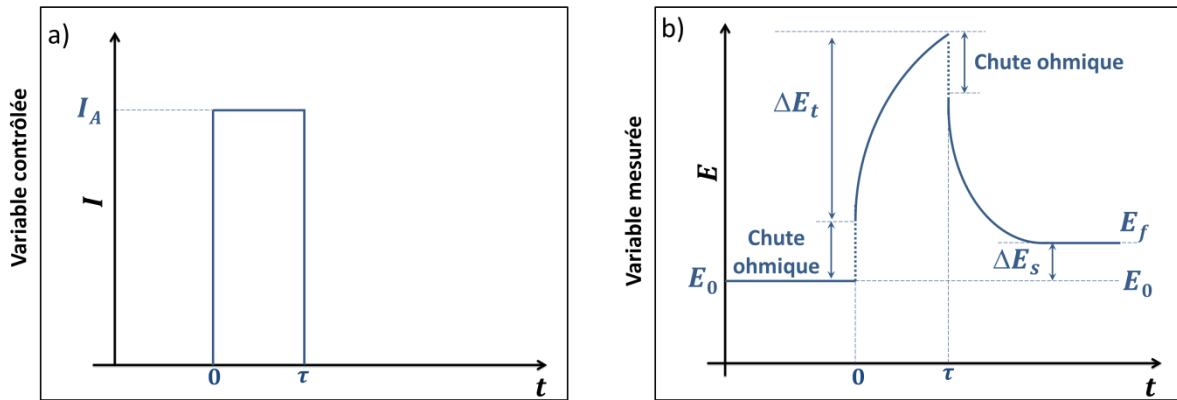


Figure 2.12 : Représentation schématique de la méthode GITT : a) impulsion de courant et b) réponse correspondante en potentiel.

Les hypothèses décrites au paragraphe §2.1.2, sont à nouveau, considérées ici. De la même façon, le transport de matière dans le matériau hôte suit les deux lois de Fick. La condition initiale reste inchangée (Eq. 2. 7), relative à un état initial d'équilibre, ainsi que la condition aux limites associée au cœur du

matériau (Eq. 2.8). Pour ce type de commande galvanostatique, la seconde condition aux limites à la surface de la particule est cette fois-ci de type Neumann et consiste à imposer un flux constant $N_{s,A}$ de la façon suivante :

$$-D_s \frac{\partial c_s(r,t)|_l}{\partial r} = N_{s,A} = \frac{I_A}{FA_{dev}} \quad \text{pour } r = R_s \text{ et } t > 0 \quad (\text{Eq. 2.22})$$

avec A_{dev} surface développée des électrodes [m²].

La solution générale correspondant au système d'équations (Eq. 2.6 ; Eq. 2.7 ; Eq. 2.8 et Eq. 2.22) est détaillée par Weppner [22] et Wen [23].

Pour des échelles de temps suffisamment courtes $t \ll \tau_D$ – avec la constante de temps de diffusion $\tau_D = \frac{R_s^2}{D_s}$ – (Figure 2.13) le problème peut être à nouveau considéré comme un problème en milieu semi infini et la variation de concentration de l'espèce électroactive à la surface de la particule peut être approximée par la loi dite de Sand, décrite par la relation [23] :

$$c_{s,s}(t) - c_0 = \frac{2I_A}{zFA_{dev}\sqrt{\pi D_s}} \sqrt{t} \quad \text{si } t \ll \tau_D \quad (\text{Eq. 2.23})$$

avec $c_{s,s}$ concentration d'espèce insérée à la surface de la particule de matière active [mol.m⁻³], c_0 concentration d'espèce insérée à l'état d'équilibre initial [mol.m⁻³] et z le nombre de charge de l'espèce électroactive.

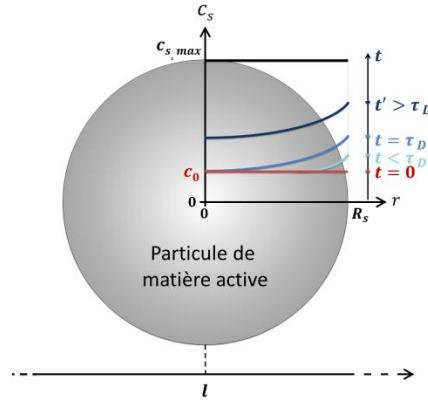


Figure 2.13 : Schéma représentatif du profil de concentration d'espèce insérée $c_s|_l$ à un état initial d'équilibre et soumis à une commande extérieure galvanostatique pour $t \geq 0$ et à différents instants.

Etant donné que la valeur de la concentration, à la surface de la particule de matière active ne peut pas être mesurée et connue directement, le potentiel correspondant ne peut être évalué. Wen [23] contourne cette difficulté, pour des variations de concentration suffisamment faibles, en supposant une relation de linéarité

entre la concentration en lithium inséré à la surface de la particule $c_{s,s}$ et le potentiel $E(t)$ de la façon suivante :

$$E(t) = a_1 c_{s,s}(t) + a_2 = \frac{E_f - E_0}{c_f - c_0} c_{s,s}(t) + a_2 \quad (\text{Eq. 2.24})$$

avec a_1 , a_2 indépendant du temps et c_f concentration d'espèce insérée à l'état d'équilibre final [mol.m^{-3}], en dérivant l'équation (Eq. 2.23) par rapport à la racine carrée du temps et en multipliant l'expression obtenue par dE , cette dernière devient alors :

$$\frac{dE}{d\sqrt{t}} = \frac{2I_A}{zFA_{\text{dév}}\sqrt{\pi D_s}} \frac{dE}{dc_{s,s}} \quad \text{pour } t \ll \tau_D \quad (\text{Eq. 2.25})$$

D'autre part, en négligeant la variation de volume molaire avec la composition, les variations de concentration $dc_{s,s}$ et de taux d'insertion $d\delta$ (stœchiométrie nommée δ ici pour éviter la confusion avec l'axe x) sont reliées par :

$$dc_{s,s} = \frac{N_A}{V_M} d\delta \quad (\text{Eq. 2.26})$$

avec N_A nombre d'Avogadro [mol^{-1}] et V_M volume molaire [$\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$].

Enfin, pour un courant imposé suffisamment petit et un intervalle de temps assez court, en considérant que :

- la réponse en potentiel suit une loi linéaire avec la racine carrée du temps, c'est-à-dire : $dE/d\sqrt{t} = \Delta E_t/\sqrt{\tau}$;
- le profil de tension à l'équilibre suit alors une loi linéaire avec le taux d'insertion sur la gamme de composition explorée durant le pas d'état de charge, c'est-à-dire : $dE/d\delta = \Delta E_s/\Delta\delta$ [23],

le coefficient de diffusion peut être déterminé après transformation de la relation (Eq. 2.25) par :

$$D_s = \frac{4}{\pi\tau} \left(\frac{mV_m}{MA_{\text{dév}}} \right)^2 \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_t} \right)^2 \quad \text{avec } t \ll \tau_D \quad (\text{Eq. 2.27})$$

avec τ durée de l'impulsion, m , V_m et M respectivement, masse, volume molaire et masse molaire du matériau d'insertion, ΔE_s et ΔE_t différences de potentiel illustrées sur la Figure 2.12. Pour une symétrie sphérique, cette expression peut également s'écrire :

$$D_s = \frac{4R_s^2}{9\pi\tau} \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_t} \right)^2 \quad \text{avec } t \ll \tau_D \quad (\text{Eq. 2.28})$$

Expérimentalement, la procédure mis en œuvre comporte 3 étapes :

- une période de repos est imposée jusqu'à ce que le courant mesuré atteigne un régime $C/1000$ pour pouvoir considérer le système initialement à l'état d'équilibre ;
- une marche de courant est appliquée grâce à une chronoampérométrie au régime $C/20$ durant 1 h ;
- une nouvelle période de repos est considérée jusqu'à ce que le courant atteigne une valeur $C/1000$ ou une durée de 15 h (traduisant un nouvel état d'équilibre).

Un potentiostat/galvanostat VMP3 (plage de courant [10 μ A ; 400 mA], résolution 760 pA, plage de tension [- 20 ; 20] V, résolution 5 μ V, temps d'acquisition 20 μ s) de la marque Biologic® est utilisé pour piloter cette procédure. Le potentiel mesuré est enregistré.

Une estimation de la résistance ohmique R_Ω peut être obtenue à partir de la chute ohmique observée sur le profil de réponse en tension de l'électrode considérée (Figure 2.12). Cette valeur de résistance est ensuite comparée à celle obtenue par spectroscopie d'impédance électrochimique SIE : R_Ω , (Figure 2.5) afin de vérifier qu'elles sont du même ordre de grandeur. En effet, le saut de potentiel, nommé chute ohmique (Figure 2.12), pourrait être surestimé, du fait d'un pas d'acquisition en tension trop élevé.

2.1.5 Chronovoltamétrie à différents régimes

La technique expérimentale présentée ci-dessous a été développée au sein de l'équipe Algorithmes et Systèmes afin de déterminer le coefficient de diffusion du lithium inséré dans les particules de matière active [1]. Cette méthode expérimentale suppose que le coefficient de diffusion est indépendant de la concentration en lithium inséré. Cette technique consiste à réaliser une charge ou une décharge galvanostatique à différents niveaux de courants : $I_{A,i}$ à partir d'un état d'équilibre E_0 pendant une durée t_c nécessaire pour que la tension atteigne une valeur, généralement prédéterminée et appelée tension de coupure E_c .

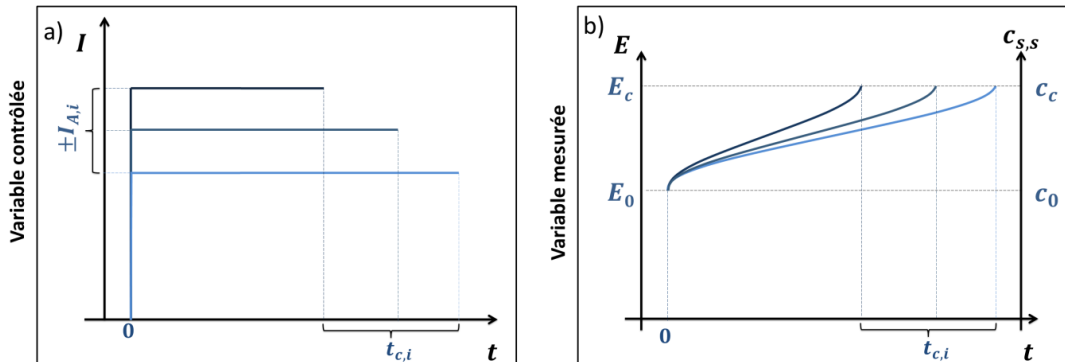


Figure 2.14 : Représentation schématique de la méthode de chronovoltamétrie à différents courants $I_{A,i}$: a) commande en courant continu et b) réponse correspondante en potentiel jusqu'à la tension de coupure définie et en concentration solide en surface associée.

Les hypothèses décrites au paragraphe §2.1.2, sont à nouveau, considérées ici. De la même façon, le transport de matière dans le matériau hôte suit les deux lois de Fick. La condition initiale (Eq. 2. 7), relative à un état initial d'équilibre, reste inchangée, ainsi que la condition aux limites associée au cœur du matériau (Eq. 2.8). Pour ce type de commande galvanostatique, la seconde condition aux limites à la surface de la particule est cette fois-ci de type Neumann et consiste à imposer un flux constant (§2.1.4 et (Eq. 2.22). La solution générale correspondant au système d'équations (Eq. 2.6 ; Eq. 2.7 ; Eq. 2.8 et Eq. 2.22) est détaillée par Weppner [22][23] et Yang [15] pour les géométries plane, cylindrique et sphérique. En géométrie sphérique, elle s'écrit en décharge sous la forme d'une série de la façon explicite suivante :

$$c_{s,s}(t) = c_0 - \frac{I_A R_s}{F A_{dev} D_s} \left\{ \frac{3 D_s t}{R_s^2} + \frac{1}{5} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{b_n^2} \exp \left(-\frac{b_n^2 D_s t}{R_s^2} \right) \right\} \quad (\text{Eq. 2.29})$$

avec les mêmes notations que celles définies dans le paragraphe §2.1.4 et le coefficient b_n défini selon la relation (Eq. 2.19). Les concentrations initiale c_0 et à l'instant t $c_{s,s}(t)$ sont comprises entre 0 et $c_{s,max}$.

En utilisant l'expression (Eq. 2.3) définissant la surface développée A_{dev} et pour une durée de test t_c suffisamment longue (Figure 2.15), c'est-à-dire : $t > \tau_{D_c} = \frac{R_s^2}{6 D_s}$ (temps critique de diffusion), les termes en exponentielle peuvent être négligés et la solution générale (Eq. 2.29) devient :

$$c_{s,s}(t) = c_0 - \frac{I_A}{F \varepsilon_s L S_{geom}} \left\{ t + \frac{R_s^2}{15 D_s} \right\} \quad (\text{Eq. 2.30})$$

Dans le cas d'une insertion de lithium, le courant imposé à l'élément I_A est négatif alors que dans le cas d'une extraction de lithium, I_A est positif.

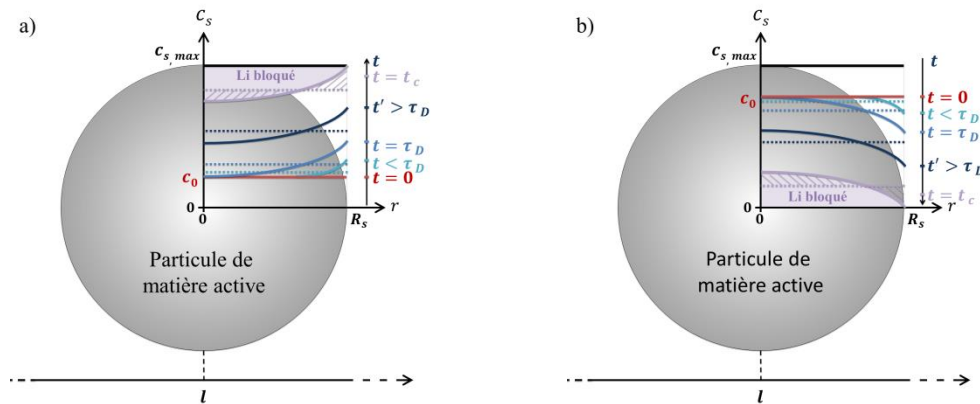


Figure 2.15 : Schéma représentatif du profil de concentration de lithium inséré $c_s|_l$ à un état initial d'équilibre et à différents instants lors d'une commande extérieure galvanostatique provoquant a) l'insertion et b) l'extraction du lithium pour $0 \leq t \leq t_c$ (traits pointillés : concentrations moyennes).

La densité volumique de courant imposée J_A [$A.m^{-3}$] peut être définie selon la relation :

$$J_A = \frac{I_A}{\varepsilon_s L S_{géom}} \quad (\text{Eq. 2.31})$$

Ainsi, la concentration moyenne $c_{s,moy}$ d'une sphère à l'instant t' (traits pointillés Figure 2.15) de l'insertion ou de l'extraction de lithium s'écrit :

$$c_{s,moy}(t) = c_0 - \frac{J_A}{F} t' \quad (\text{Eq. 2.32})$$

Comme la charge volumique q équivalente à la concentration volumique est égale à :

$$q(t) = F c_s(t) \quad (\text{Eq. 2.33})$$

les relations (Eq. 2.29 ; Eq. 2.30 ; Eq. 2.32) peuvent être converties en termes de charge volumique en les multipliant par la constante de Faraday F .

La charge volumique en surface q_s échangée de l'instant initial à l'instant final de coupure t_c lors de l'insertion de lithium, peut ainsi s'exprimer comme la somme de trois termes :

- la charge volumique initiale q_0 ;
- la variation de charge volumique moyenne Δq_{moy} entre ces mêmes instants ;
- la différence entre la charge volumique de surface et la charge volumique moyenne au moment de la coupure, qu'on appellera la charge bloquée $q_{bloquée}$ (car elle ne peut pas être extraite/insérée lorsque la surface devient épuisée/saturée en espèce insérée), en raison de la limitation de diffusion,

comme suit :

$$q_s = q_0 + \Delta q_{moy} + q_{bloquée} = q_0 - J_A t_c + q_{bloquée} \quad (\text{Eq. 2.34})$$

soit :

$$\Delta q_s = -J_A t_c \pm q_{bloquée} \quad (\text{Eq. 2.35})$$

et :

$$\Delta q_s = F(c_{s,c} - c_0) \quad (\text{Eq. 2.36})$$

avec $c_{s,c}$ concentration surfacique à l'instant final de coupure.

Lors d'une insertion de lithium ($J_A < 0$), c'est-à-dire lorsque l'électrode atteint la concentration maximale $c_{s,max}$ à l'instant final t_c (Figure 2.16), la charge bloquée (Figure 2.15 a.) est écrite sous la forme :

$$q_{bloquée}(t_c) = Fc_{s,max} - Fc_0 + J_A t_c = -J_A \frac{R_s^2}{15D_s} \quad (\text{Eq. 2.37})$$

Lors d'une extraction de lithium ($J_A > 0$), c'est-à-dire lorsque l'électrode atteint la concentration nulle à l'instant final t_c , la charge bloquée (Figure 2.15 b.) peut s'exprimer selon la relation :

$$q_{bloquée}(t_c) = Fc_0 - J_A t_c = J_A \frac{R_s^2}{15D_s} \quad (\text{Eq. 2.38})$$

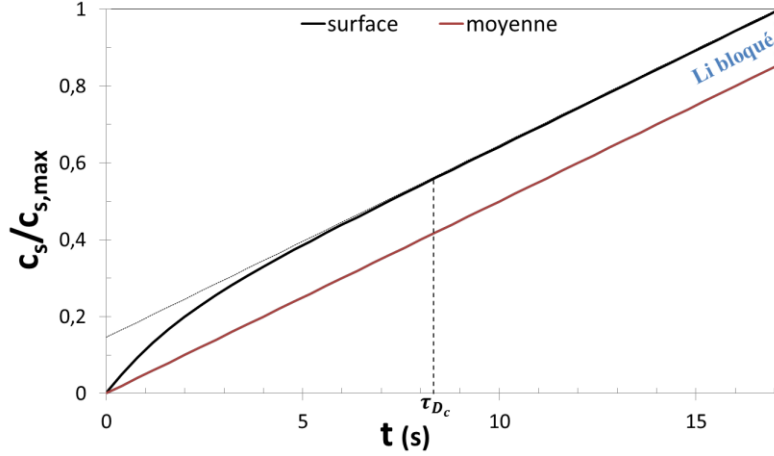


Figure 2.16 : schéma illustratif de la différence des concentrations à la surface et moyenne durant l'insertion de lithium.

D'après la relation (Eq. 2.35) la charge chargée ou déchargée Δq_s varie linéairement avec la densité de courant appliquée J_A . Ainsi si on réalise différentes charges ou décharges suffisamment longues $t > \tau_{Dc}$ et pour différents courants I_A entre des potentiels initial et de coupure fixés, c'est-à-dire entre une même concentration (ou charge volumique) initiale en surface et une même concentration (ou charge volumique) finale en surface, telle que l'électrode devienne limitante au moment de la coupure ($c_{s,c} = 0$ lors d'une extraction et $c_{s,c} = c_{s,max}$ lors d'une insertion), la pente de la variation de cette charge Δq_s avec J_A donnera accès au coefficient de diffusion puisque :

$$pente = \frac{R_s^2}{15D_s} \quad (\text{Eq. 2.39})$$

L'intérêt de cette méthode est de pouvoir être transposée sur élément entier réel pour caractériser le coefficient de diffusion de l'électrode limitante du fait de ses cinétiques de diffusion, pour autant que les autres cinétiques (transferts de charge dans les deux électrodes, diffusion solide dans l'électrode non limitante et diffusion en phase liquide) puissent être négligées. En effet lorsque la surface arrive soit à épuisement, soit à saturation en espèce insérée, son potentiel devrait tendre vers $\pm\infty$. Ce n'est généralement pas le cas car d'autres réactions (deuxième plateau dans le cas du graphite, réactions parasites dans le cas d'oxydation ou de réduction du solvant par exemple) prennent le relais et on observe

alors une variation brusque de potentiel entre celui correspondant à la réaction d'insertion/extraction progressive du lithium par diffusion et le plateau de tension correspondant à la réaction à venir. Il est bien établi qu'à régime de décharge élevé les éléments Li-ion de chimie graphite/NCA sont limités cinétiquement par l'électrode positive de NCA [24] et cette méthode devrait pouvoir être appliquée à la détermination d'un coefficient de diffusion apparent (car entaché des erreurs commises en négligeant les chutes de potentiel dues au transfert de charge, à la chute ohmique et à la dispersion spatiale des états de charge). Pour ce qui concerne l'électrode négative de graphite (qui n'est limitante qu'à très faibles régimes) et qui présente des transitions de phase, cette méthode semble difficilement applicable puisque dans les zones biphasées la cinétique globale reflète une composition des cinétiques de diffusion dans les phases en présence, de la cinétique de transformation d'une phase en l'autre et de l'aire de l'interface entre ces deux phases qui dépend de leur distribution spatiale. Toutefois, comme mentionné ci-dessus, l'épuisement ou la saturation d'une phase induit de brusques variations de potentiel entre deux réactions mettant en jeu une phase commune (par exemple LiC_{12} dans le cas de la transition entre les deux plateaux de l'OCV du graphite). Si par hypothèse on se place dans un état pur LiC_{12} , dont le domaine d'existence est limité, la décharge va être rapidement limitée par la diffusion de Li à la surface de LiC_{12} ce qui se traduit par un saut de potentiel. Autrement dit on devrait observer un saut de potentiel en décharge lorsque la composition de surface passe de part et d'autre d'une phase dont le domaine d'existence est restreint, comme c'est le cas pour LiC_{12} . Cette technique de chronovoltamétrie à différents régimes pourrait donc permettre d'évaluer un coefficient de diffusion apparent dans la phase LiC_{12} des électrodes négatives graphitées si on est en mesure d'identifier l'instant auquel la concentration de surface (la tension d'élément) passe de part et d'autre de la phase LiC_{12} . Afin de détecter cette transition de phase, on pourrait faire appel à la méthode dite de la dérivée qui est présentée au chapitre III.

2.1.6 Chronovoltamétrie à faible régime C/50

Après le cycle dit de formation (§2.1.1), on procède à un cycle de référence à faible régime. Ce cycle consiste en une charge suivie d'une décharge, galvanostatiques réalisées au régime C/50 (Figure 2.17). L'élément est placé dans une étuve régulée à 25 °C.

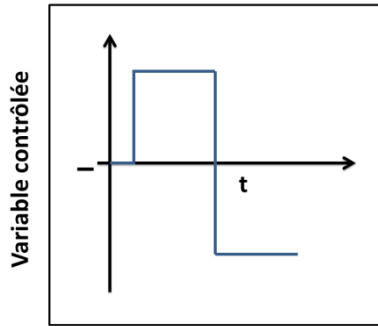


Figure 2.17 : Représentation schématic d'une chronopotentiométrie en charge puis en décharge.

Les capacités pratiques obtenues, sont évaluées par coulométrie. Lors de ce cycle, les potentiels extrêmes des deux électrodes correspondant à 2,7 V (0% de SOC) et 4 V (100% de SOC) aux bornes de l'élément sont relevées.

Pour ce faire, un potentiostat/galvanostat de type MPG-2 (plage de courant [10 μ A ; 100 mA], résolution 760 pA, plage de tension [- 10 ; 10] V, résolution 5 μ V, temps d'acquisition 200 μ s) de la marque Biologic[®] est utilisé.

2.1.7 Voltamétrie cyclique : CV

La technique de voltamétrie cyclique à petits signaux consiste à appliquer de faibles surtensions η au système initialement à l'état d'équilibre (Figure 2.18).

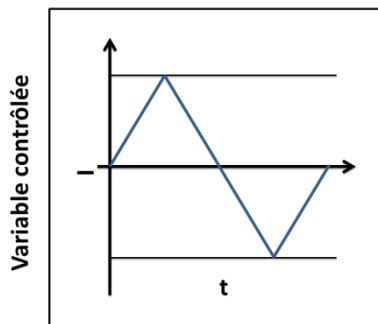


Figure 2.18 : Représentation schématic de la voltamétrie cyclique.

Considérant que le transfert de charge suit une cinétique de type Butler-Volmer et que la surtension η est suffisamment faible, le courant résultant peut être linéarisé de la façon suivante :

$$I = \frac{FA_{dev}j_0}{RT} \eta \quad (\text{Eq. 2.40})$$

avec j_0 densité de courant d'échange [A.m^{-2}], A_{dev} surface active réactionnelle [m^2], R constante des gaz parfaits [$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$], T température [K].

L'inverse de la pente du tracé de I en fonction de η a la dimension d'une résistance. Cependant, la résistance ainsi mesurée est égale à la somme de la résistance ohmique R_Ω et de la résistance de transfert de charge R_{ct} . Ainsi pour extraire la densité de courant d'échange j_0 , une correction de la chute ohmique est nécessaire, ce qui conduit à la relation suivante :

$$j_0 = \frac{RT}{FA_{dev}} \left(\frac{1}{\text{pente}} - R_\Omega \right)^{-1} \quad (\text{Eq. 2.41})$$

Expérimentalement, une voltampérométrie cyclique de faible surtension $\Delta V = \pm 10$ mV et de faible vitesse de balayage $v_b = 1$ mV.s⁻¹) est mise en œuvre à l'aide d'un potentiostat/galvanostat de type PGSTAT20 de la marque Autolab® et est répétée trois fois afin de vérifier la répétabilité de la mesure. Une estimation de la résistance ohmique R_Ω est réalisée à partir du diagramme d'impédance obtenu à l'issue d'une spectroscopie d'impédance électrochimique (Figure 2.5), réalisée après la CV concernée et après un repos de 2 h comme nous l'avons vérifié par des essais préliminaires.

2.1.8 Mesure de conductance électronique des électrodes

La conductivité électronique transversale équivalente κ_s [S.m^{-1}] d'une électrode d'insertion s'exprime suivant la relation :

$$\kappa_s = \frac{e}{R S_{geom}} \quad (\text{Eq. 2.42})$$

avec e épaisseur de l'électrode sans le collecteur de courant [m], S_{geom} surface géométrique de contact [m^2], R résistance mesurée [Ω].

Expérimentalement, le schéma de principe du matériel utilisé est illustré Figure 2.19. La mesure de résistance est réalisée sur un coupon d'électrode de production, en salle sèche et à température ambiante. En effet, la résistivité de l'électrode varie en fonction de la prise d'humidité, du développement des carbonates, etc. Ce fragment d'électrode est pressé entre deux supports en cuivre et sa résistance est mesurée grâce à un micro-ohmmètre.

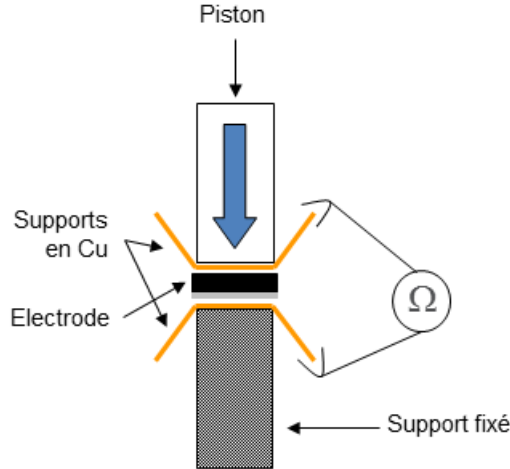


Figure 2.19 : Montage expérimental de mesure de la conductivité électronique des électrodes.

La mesure d'épaisseur de l'échantillon est effectuée quant à elle, à l'aide d'un micromètre MI2X de marque Lhomargy® et une moyenne de plusieurs mesures est réalisée. Les dimensions de l'échantillon utilisé sont de (3 cm x 3 cm).

2.1.9 Conductimétrie de l'électrolyte

La conductivité de l'électrolyte est définie par la relation suivante :

$$\kappa_e = \frac{L}{R S_{geom}} \quad (\text{Eq. 2.43})$$

avec L longueur de la colonne d'électrolyte [m], S_{geom} surface de la colonne d'électrolyte [m²], R résistance mesurée [Ω].

Le principe de la méthode consiste à mesurer la résistance de l'électrolyte dans une cellule de géométrie connue (Figure 2.20), en calculant le rapport entre l'amplitude de la tension électrique, mesurée aux bornes, et l'intensité du courant qui traverse le matériau. Le choix de la géométrie est important, notamment celle des électrodes qui introduisent deux zones interfaciales où la répartition du potentiel peut être compliquée. Pour remédier à ce type d'incertitude, la constante de cellule k [m⁻¹] définie par la relation :

$$k = \frac{L}{S_{geom}} \quad (\text{Eq. 2.44})$$

est évaluée par mesure de résistance de solutions de KCl de concentrations différentes et de conductivités connues. Une cellule de polypropylène contenant deux électrodes planes et parallèles – de surface

géométrique égale à 1 cm^2 –, platinées (ce qui leur confère une grande surface développée et donc une résistance de transfert négligeable), est utilisée.

D'autre part, étant donné que la conductivité est une grandeur sensible à la température, les mesures fiables et précises doivent être réalisées dans des conditions contrôlées de température.

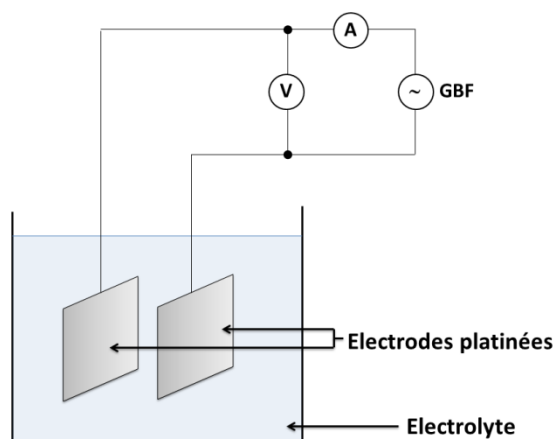


Figure 2.20 : Représentation schématique de la cellule de conductimétrie utilisée.

Les mesures de conductivité de l'électrolyte sont réitérées pour différentes concentrations en sel de lithium LiPF_6 et également pour diverses températures.

2.2 RESULTATS

-----Début de la zone de confidentialité-----

2.2.1 Evaluation des OCVs

2.2.2 Evaluation du coefficient de diffusion en phase solide

2.2.2.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique

2.2.2.2 GITT

2.2.2.3 PITT

2.2.2.4 Chronovoltamétrie à différents régimes

2.2.2.5 Conclusions sur les résultats de SIE, PITT et GITT

2.2.3 Evaluation des densités de courant d'échange

-----Fin de la zone de confidentialité-----

2.3 CONCLUSION DU CHAPITRE II

De nombreux paramètres sont nécessaires au modèle électrochimique et certains nécessitent d'être évalués expérimentalement. Pour ce faire, différentes techniques expérimentales ont été mises au point et utilisées.

La conductivité électrolytique et la conductivité électronique de chacune des électrodes avaient déjà été caractérisées dans le passé par Saft ; les résultats obtenus ont été repris dans cette étude (cf. chapitre III).

Pour estimer les valeurs des autres paramètres requis, des éléments de laboratoire de type pile bouton ont été spécialement confectionnés et caractérisés.

Les courbes de tensions d'équilibre (OCV) ont été obtenues et confortées par trois méthodes différentes. Cette comparaison a permis de montrer que la technique galvanostatique au régime C/50 était adaptée et à l'avantage de présenter plus de points de mesure.

La densité de courant d'échange a été évaluée par voltamétrie cyclique couplée à la SIE pour différentes températures et à différents taux d'insertion de lithium des électrodes. Les résultats obtenus semblent fiables.

Le coefficient de diffusion en phase solide a également été étudié pour diverses températures et selon l'état de charge des électrodes. Quatre méthodes différentes ont été mises en place. Ces diverses techniques conduisent à des coefficients de diffusion du même ordre de grandeur dans les zones monophasées, contrairement à ce qui a été observé dans les zones de transitions de phase. Dans ces dernières les évaluations semblent dépendre des conditions opératoires, ce qui reste à approfondir. Pour l'établissement de la version v13.01 du modèle multiphysique (cf. chapitre III), les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique ont été utilisés, étant donné qu'ils étaient les seuls disponibles à ce moment.

2.4 BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

- [1] B. Knosp, Rapport interne Saft (DRE/BK/12.611) (2012).
- [2] R. A. Huggins, Chapter 13: Potentials, *Advanced Batteries: Material Science Aspects* Springer Science (2009) 263-313.
- [3] M. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy* Wiley (2008).
- [4] D. Landolt, Etude expérimentale des réactions d'électrode, Traité des matériaux : *12- Corrosion et Chimie des Surfaces des Métaux*, Lausanne, Oxford (1997) 188-205.
- [5] A. Lasia, Electrochemical impedance spectroscopy and its applications, *Modern Aspects of Electrochemistry* Springer (1999) 143-248.

- [6] R. A. Huggins, *Solid State Ionics* 134 (2000) 179-195.
- [7] J.-M. Atebamba, J. Moskon, S. Pejovnik, M. Gaberscek, *Journal of the Electrochemical Society* 157 n°111 (2010) A1218-A1228.
- [8] J. Gomez, R. Nelson, E. Kalu, M. Weatherspoon, J. Zheng, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 4826-4831.
- [9] J. Meyers, M. Doyle, R. Darling, J. Newman, *Journal of the Electrochemical Society* 147 n°18 (2000) 2930-2940.
- [10] U. Troltzsch, O. Kanoun, H.-R. Trankler, *Electrochimica Acta* 51 (2005) 1664-1672.
- [11] D. Andre, M. Meiler, H. Walz, T. Soczka-Guth, D. Sauer, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 5349-5356.
- [12] A. Jossen, *Journal of Power Sources* 154 (2006) 530-538.
- [13] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *Cinétique Electrochimique* Paris, Hermann (1996) 262.
- [14] F. Gao, Z. Tang, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 5071-5075.
- [15] Q. Yang, M. Ciureanu, D. Ryan, J. Ström-Olsen, *Journal of the Electrochemical Society* 141 (1994) 2108-2111.
- [16] K. Smith, C. Rahn, C.-Y. Wang, *Energy Conversion and Management* 48 (2007) 2565-2578.
- [17] C. Montella, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 518 (2002) 61-83.
- [18] C. Montella, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 3102-3111.
- [19] C. Montella, R. Michel, J.-P. Diard, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 608 (2007) 37-46.
- [20] C. Montella, R. Michel, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 628 (2009) 97-112.
- [21] E. Deiss, *Electrochimica Acta* 47 (2002) 4027-4034.
- [22] W. Weppner, R. A. Huggins, *Journal of the Electrochemical Society* 124 n°110 (1977) 1569-1578.
- [23] C. Wen, B. Boukamp, R. Huggins, W. Weppner, *Journal of the Electrochemical Society* 126 n°112 (1979) 2258-2266.
- [24] S. Bourlot, P. Blanchard, S. Robert, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 6841-6846.
- [25] M. Broussely, S. Herreyre, P. Biensan, P. Kasztajna, K. Nechev, R.J. Staniewicz, *Journal of Power Sources* 97-98 (2001) 13-21.
- [26] M. Levi, E. Levi, D. Aurbach, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 421 (1997) 89-97.
- [27] M. Levi, E. Markevich, D. Aurbach, *Electrochimica Acta* 51 (2005) 98-110.
- [28] E. Levi, M. Levi, G. Salitra, D. Aurbach, R. Oesten, U. Heider, L. Heider, *Solid State Ionics* 126 (1999) 97-108.
- [29] H. Arai, S. Okada, Y. Sakurai, J.-I. Yamaki, *Journal of the Electrochemical Society* 144 n°19 (1997) 3117-3125.

3	Mise au point d'outils d'analyse du vieillissement	83
3.1	Tests in situ d'éléments vieillis, couramment utilisés	83
3.2	Analyses post-mortem	88
3.3	Conclusions intermédiaires	90
3.4	Modèle multiphysique	90
3.4.1	Mise en œuvre du modèle multiphysique	90
3.4.1.1	Conception sous Comsol Multiphysics®	91
3.4.1.2	Vérifications et comparaison avec les paramètres de Smith et Wang	95
3.4.2	Paramètres d'entrée de l'élément VL41M	101
3.4.2.1	Paramètres préexistants	101
3.4.2.2	Paramètres évalués expérimentalement	101
3.4.3	Validation du modèle multiphysique d'élément VL41M	101
3.4.3.1	Les sorties systématiques du modèle	102
3.4.3.2	Validation à échelle de temps courts $t \leq 100s$	104
3.4.3.3	Validation à échelle de temps longs $t > 100s$	106
3.4.3.1	Conclusion sur la validation du modèle de l'élément VL41M	110
3.5	Analyse in-situ par la dérivée	111
3.5.1	Etat de l'art	111
3.5.2	Principe de la méthode	113
3.5.3	Mise en place de la méthode	116
3.6	Analyse in-situ par la pente	117
3.6.1	Etat de l'art	117
3.6.2	Principe de la méthode	117
3.6.3	Mise en place de la méthode	118
3.7	Conclusion du chapitre III	120
3.8	Bibliographie du chapitre III	121
3.9	Annexes du chapitre III	123
3.9.1	Annexe 1 : Approche statistique basée sur la méthode des moindres carrés	123
3.9.2	Annexe 2 : Equations générales et conditions aux limites du modèle multiphysique	124
3.9.2.1	Le transport de matière	126
3.9.2.2	Le transport de charge	130
3.9.2.3	La cinétique de transfert de charge et la densité de courant non-faradique	133

3 MISE AU POINT D'OUTILS D'ANALYSE DU VIEILLISSEMENT

Généralement, les tests de vieillissement sont appliqués à des éléments de production ou à leurs prototypes afin de les placer dans des situations réalistes. Toutefois, des tests de vieillissement sont parfois imposés à des éléments de laboratoire, généralement de type piles boutons, notamment lorsqu'on cherche à caractériser le comportement spécifique d'un matériau. Ces essais de vieillissement peuvent être également distingués selon qu'ils sont réalisés par stockage de l'élément (tests de vieillissement calendaire) ou par utilisation de la batterie (tests de vieillissement en cyclage). Etant donné que les vitesses des mécanismes de vieillissement sont généralement lentes (du moins pour ce qui concerne les éléments de production), les procédures de vieillissement courantes consistent à imposer des conditions opératoires plus agressives que le fonctionnement normal (essais dits accélérés), pour réduire la durée des essais. A ce sujet, les régimes de charge/décharge, la température et les tensions extrêmes considérées font partie des paramètres pouvant influencer les vitesses de vieillissement. Les essais abusifs (réalisés hors des conditions préconisées par le fabricant) comme par exemple les essais de mise en court-circuit externe ou les essais de pénétration de clou, ne font pas l'objet de cette étude.

L'analyse des éléments vieillis a pour objectif d'identifier les mécanismes de vieillissement mis en jeu et de quantifier les dégradations occasionnées. Cette analyse peut consister en :

- une caractérisation périodique des performances de l'élément au cours du vieillissement à laquelle peuvent s'ajouter des mesures de performances spécifiques en fin de vie avant démontage de l'élément (tests in-situ) ;
- mesures de performances de chacune des électrodes après démontage de l'élément (tests ex-situ) ;
- analyses physico chimiques des différents composants de l'élément démantelé (tests ex-situ ou analyses post-mortem).

Les méthodes habituelles et leurs limites vont être passées en revue avant de présenter les outils développés dans le cadre de cette étude.

3.1 TESTS IN SITU D'ELEMENTS VIEILLIS, COURAMMENT UTILISES

Les caractérisations couramment réalisées sur éléments entiers vieillis, sont de types électrique ou électrochimique. Des études de la littérature présentent certaines procédures de caractérisation sur

éléments entiers commercialisés et ayant subi des vieillissements par stockage ou par cyclage [1] [2] [3] [4] [5] [6]. Périodiquement, le vieillissement est interrompu. L'élément subit alors des tests de contrôle. De cette manière, l'évolution des performances clefs de la batterie est appréhendée tout au long de sa vie. Parmi les tests électriques ordinaires, un cycle de contrôle de charge ou décharge à régime identique, souvent faible, est réalisé pour évaluer la capacité résiduelle de l'élément [4] [5] [6]. L'augmentation de la résistance interne de l'élément est également une source d'information intéressante, témoignant de l'état de vieillissement de la batterie [2] [3]. La spectroscopie d'impédance électrochimique SEI [1] [5] [6] est également une technique électrochimique classiquement utilisée pour l'analyser plus en détail. La Figure 3.1 présente des mesures d'impédance électrochimique réalisées sur un élément de chimie LiC_6/NCA à différents états de charge et à 25 °C. La plupart du temps, la discrimination de l'électrode positive de l'électrode négative est difficile et seules des valeurs de résistance globale de l'élément sont évaluées. Néanmoins des techniques, bien que complexes, sont proposées dans la littérature pour déconvoluer les signaux de chacune des électrodes [7] [8].

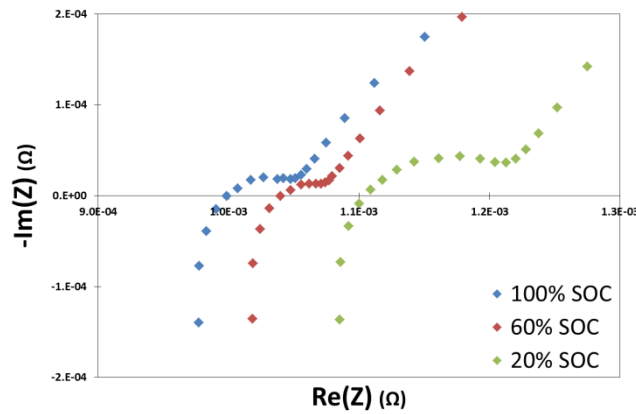


Figure 3.1 : Diagramme de Nyquist d'un spectre d'impédance électrochimique enregistré sur un élément de chimie LiC_6/NCA type VL30P à $I_0 = 0$ et à différents états de charge {100 ; 60 ; 20} % à 45 °C pour des fréquences comprises entre 10 kHz et 10 mHz.

D'autres auteurs utilisent des tests de caractérisation spécifiques pour évaluer l'impédance et la réponse en puissance des éléments, par exemple le test HPPC (hybrid pulse power characterisation) [1] [9] [10] (Figure 3.2) qui consiste en un palier de décharge suivi d'un palier de récupération partielle.

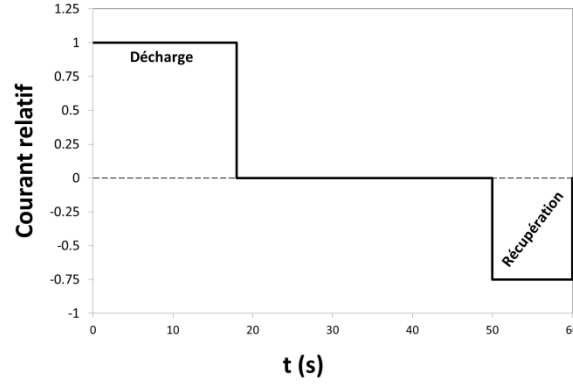


Figure 3.2 : Profil type du test HPPC [9].

Dans un premier temps, l'analyse des tendances, suivies par ces paramètres au cours de la vie de l'élément, peut permettre de suspecter la présence d'un ou de plusieurs mécanismes de vieillissement. En effet, l'allure de l'évolution dépend du mécanisme envisagé et un changement brusque de pente peut être attribué à un changement de mécanisme limitant le fonctionnement. Ensuite, les paramètres d'un modèle d'évolution associé au mécanisme retenu sont ajustés aux données recueillies dans une approche statistique. Cette étude permet de quantifier le vieillissement et de juger s'il est plus ou moins éloigné des valeurs définissant la fin de vie de l'élément. Enfin, des projections de durée de vie de l'élément peuvent être réalisées par extrapolation du modèle ainsi défini. Saft met en place des tests de vieillissement sur les différents éléments produits et possède donc des résultats pouvant s'échelonner sur des milliers de cycles et plusieurs années, voire plus d'une dizaine d'années pour certains d'entre eux. Une approche possible pour appréhender le vieillissement subi par l'élément consiste à approcher les pertes de capacité (ou les augmentations de résistance) obtenues expérimentalement par un modèle mécanistique. Ainsi, Broussely [3] a attribué la perte de capacité irréversible que subit l'élément durant son stockage à différentes températures aux réactions parasites entre l'électrolyte et les particules de matière active de l'électrode négative. Ces réactions parasites étant à l'origine de la formation de la SEI, Broussely a développé un modèle de croissance de SEI. Sa vitesse de croissance est supposée limitée par la vitesse de transport des ions Li^+ à travers celle-ci. D'après ce raisonnement, le temps de croissance est relié à la perte de capacité relative : $1 - \frac{Q(t=i)}{Q(t=0)}$ entre l'instant initial $t = 0$ et l'instant $t = i$ par une relation du type :

$$t = a_1 \left(1 - \frac{Q(t=i)}{Q(t=0)}\right)^2 + a_2 \left(1 - \frac{Q(t=i)}{Q(t=0)}\right) \quad (\text{Eq. 3.1})$$

avec $\{a_1; a_2\}$ constantes. La Figure 3.3 montre des résultats obtenus par Broussely et son modèle parabolique : le mécanisme envisagé semble pouvoir expliquer ses résultats expérimentaux.

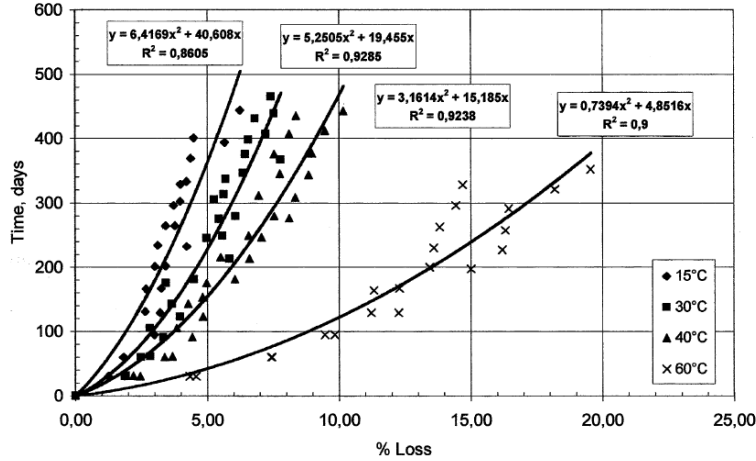


Figure 3.3 : Durée de stockage en fonction de la perte de capacité, pour des prototypes MP stockés à tensions constantes de 3,8 et 3,9 V à 4 différentes températures {15 ; 30 ; 40 ; 60} °C et modèle parabolique jugé par le coefficient de régression R^2 [3].

Néanmoins, pour évaluer la durée de vie de la batterie après 20% de perte relative de capacité dans ces conditions, et notamment aux températures inférieures à 60 °C, une extrapolation du modèle est nécessaire. De plus pour être acceptable, l'extrapolation requiert une étude statistique afin d'obtenir des intervalles de confiance. Une première approche a donc consisté à exploiter certaines données recueillies à Saft en utilisant la méthode de Broussely et à évaluer les paramètres de la relation (Eq. 3.1) par la méthode statistique des moindres carrés, détaillée en Annexe 1 (§3.9.1).

La Figure 3.4 montre un exemple typique des résultats obtenus. L'essai considéré concerne le stockage de 3 éléments prototypes à 45 °C et à 60% de SOC. Le modèle de Broussely et l'étude statistique appliqués à ces pertes de capacités, aboutissent à une loi de vieillissement décrite selon :

$$t = 1,482 \left(1 - \frac{Q(t=i)}{Q(t=0)}\right)^2 + 98,6 \left(1 - \frac{Q(t=i)}{Q(t=0)}\right) \quad (\text{Eq. 3.2})$$

avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,98$, des écarts type $se_y = 104 s$ sur les valeurs ajustées, $\{se_1 ; se_2\} = \{0,91 ; 8,33\}$ sur les coefficients a_1 et a_2 respectivement.

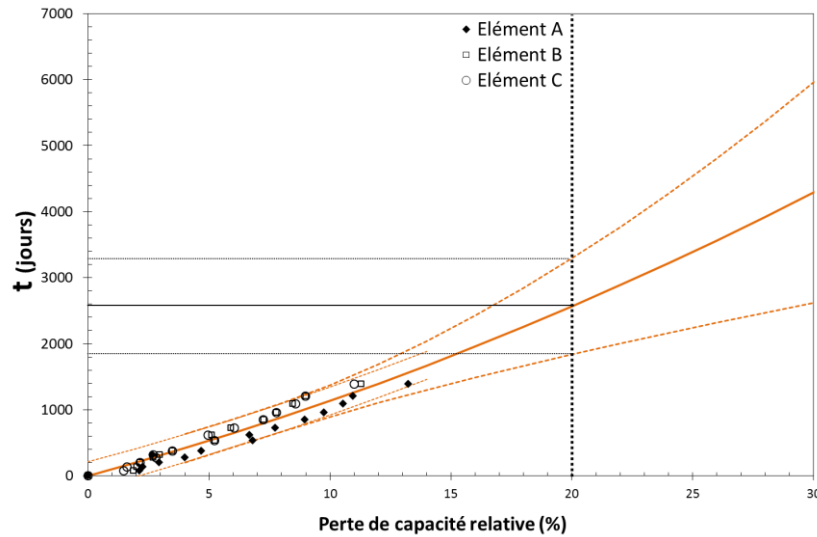


Figure 3.4 : Durée de stockage à 45 °C et 60% de SOC en fonction de la perte relative de capacité de 3 éléments prototypes {A ; B ; C} et étude statistique avec le modèle de Broussely (trait continu : modèle et traits discontinus : intervalles de confiance).

Les intervalles de confiance à 95% relatifs à la zone des mesures et à la zone d'extrapolation du modèle ont été déterminés d'après les résultats de l'ajustement des paramètres aux valeurs expérimentales par la méthode des moindres carrés (cf. Annexe 1 ; §3.9.1). Ces intervalles ont été reportés sur la Figure 3.4 qui montre clairement la divergence de l'intervalle de confiance lors de l'extrapolation. Ainsi, pour ce test de vieillissement la fin de vie à 20% de perte de capacité est estimée à 7 ans avec un intervalle de confiance de ± 2 ans. L'incertitude de 29% sur cette valeur est relativement élevée et apparaît due pour partie à la dispersion des mesures sur chacun des éléments et pour partie aux différences entre éléments. De ce fait, la prédiction de durée de vie par une approche statistique nécessite des mesures reproductibles réalisées sur des produits peu dispersés et sur des échelles de temps suffisantes. La durée des tests nécessaires est donc d'autant plus longue que la durée de vie attendue est importante.

D'autre part, d'un point de vue purement statistique, compte tenu des résultats présentés Figure 3.4, un modèle linéaire pourrait également être envisagé. Pour un tel modèle (Figure 3.5), l'intervalle de confiance de la zone de mesure est équivalent à celui du modèle de Broussely. En revanche, l'intervalle de confiance de la zone extrapolée relative à cette régression linéaire est nettement inférieur à celui du modèle de Broussely. En effet, l'estimation de la durée de vie à 20% de perte de capacité avec ce modèle linéaire est de $6 \pm 0,6$ ans.

Par ailleurs, le test F, qui caractérise la probabilité d'obtenir les résultats mesurés du fait du seul hasard, conduit à des probabilités inférieures à 10^{-40} , quel que soit le modèle. Aucun des deux ajustements ne peut donc être rejeté à ce titre.

Ainsi, les conclusions diffèrent grandement selon le modèle considéré. La durée de vie moyenne selon le modèle de Broussely est supérieure à celle du modèle linéaire, alors que l'élément le moins performant selon le modèle de Broussely présenterait une durée de vie inférieure à celle estimée selon le modèle linéaire. Cela montre a contrario que la divergence de l'intervalle de confiance dans le modèle de Broussely est intrinsèque à ce modèle. En effet les dispersions expérimentales entre mesures et entre éléments sont identiques quel que soit le modèle utilisé. Cet état de fait résulte du rapport $\frac{se_1}{a_1}$ élevé de l'ajustement du modèle de Broussely à ces résultats expérimentaux.

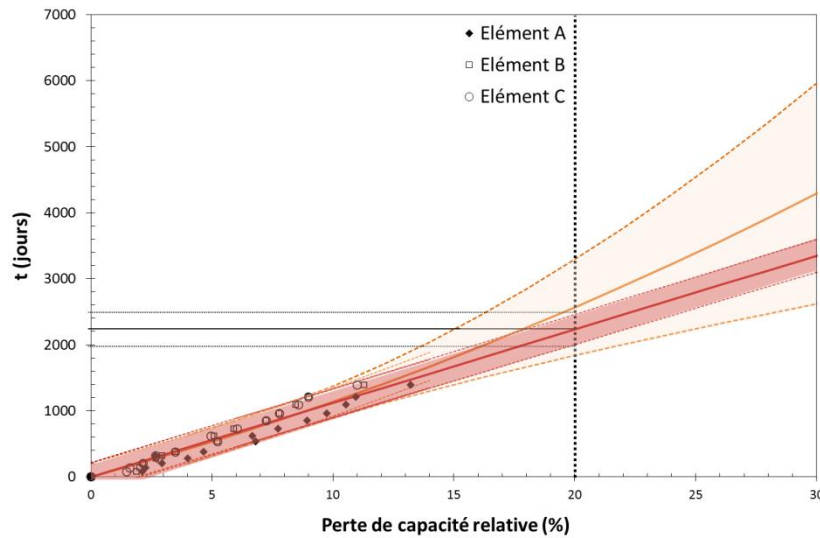


Figure 3.5 : Durée de stockage à 45 °C et 60% de SOC en fonction de la perte relative de capacité de 3 éléments prototypes {A ; B ; C} et étude statistique avec le modèle de Broussely (courbes oranges) et un modèle linéaire (courbes rouges) (traits continus : modèles et traits discontinus : intervalles de confiance).

En conclusion, la seule analyse statistique des résultats in-situ de performance d'éléments de production (ou de leurs prototypes) apparaît insuffisante pour conclure de façon satisfaisante sur le mécanisme de vieillissement comme sur la durée de vie de l'élément. En effet, ce n'est pas parce que le modèle de Broussely repose sur une approche mécanistique qu'il s'impose d'un point de vue statistique.

3.2 ANALYSES POST-MORTEM

La caractérisation des éléments entiers vieillis peut être complétée par des tests ex-situ sur chacun des composants de la batterie : les électrodes, l'électrolyte et le séparateur [6] [11] [12] [13]. Cette opération consiste à démanteler d'un côté un élément à l'état neuf et de l'autre l'élément vieilli en prenant les précautions nécessaires pour éviter les conséquences de tout court-circuit (élément préalablement déchargé sauf cas particulier) et toute réaction des matières avec l'atmosphère environnante. Les essais de caractérisation menés ensuite peuvent être de type physico-chimique ou électrochimique.

Les tests électrochimiques sont réalisés sur des éléments de laboratoire (piles boutons), dont l'électrode de travail est une chute d'électrode provenant de l'élément disséqué et la contre électrode généralement une feuille de Li métal. A cela s'ajoute généralement une électrode de référence, fréquemment composée de lithium métallique. Différents tests électrochimiques peuvent être réalisés : chronovoltamétrie [11] [13] [14], voltamétrie cyclique (CV pour cyclic voltametry en anglais) [6] [11] [12], spectroscopie d'impédance électrochimique SIE [6] [11] [12] [14]. Ces essais ont pour objectif de quantifier la quantité de lithium présent dans l'électrode et les différentes résistances, notamment celle de transfert de charge.

Les tests physico-chimiques sont directement exécutés sur le constituant d'intérêt. La surface des électrodes peut être analysée en termes de surface spécifique mesurée par adsorption gazeuse sur la base de la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET) [2], de porosité par mesure d'absorption et désorption de mercure et de composition chimique par spectrométrie photoélectronique X (XPS) ou par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier IRTF (FTIR en anglais) [11]. La microstructure et la morphologie des électrodes peuvent être caractérisées par microscopie électronique à balayage MEB (SEM en anglais) (Figure 3.6 a. et c.) [11] [14], par microscopie électronique en transmission MET (TEM en anglais) et par diffraction des rayons X, DRX (XRD en anglais) [2] [11] [13] [14]. Le lithium, présent dans l'électrode sous diverses formes (Li_2CO_3 , LiOH , par exemple), et d'autres éléments chimiques, tel que le nickel, peuvent être quantifiés par diverses techniques de titration, notamment par absorption atomique [2] et chromatographie [2]. Le séparateur peut être observé à l'aide du MEB afin de connaître plus finement sa morphologie [2] (Figure 3.6 b.) et/ou caractérisé par calorimétrie différentielle à balayage (DSC pour Differential Scanning Calorimetry en anglais) [2]. Les gaz, qui étaient contenus dans l'élément, peuvent être identifiés par chromatographie en phase gazeuse [2]. Enfin, l'électrolyte peut être caractérisé par chromatographie [11], par titration [2] et notamment titration par la technique Karl Fisher [11] pour quantifier la quantité d'eau présente.

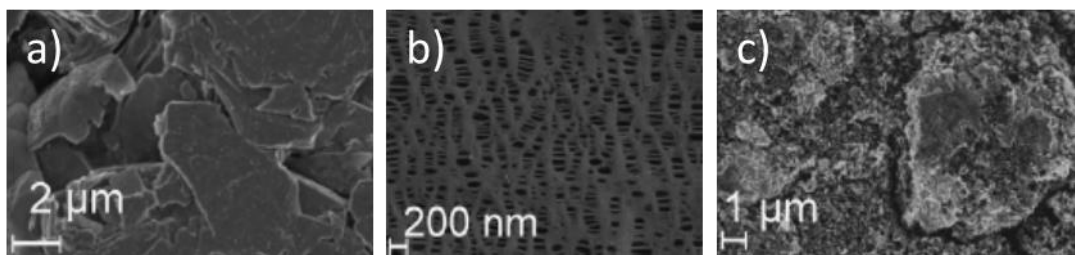


Figure 3.6 : Photographies MEB a) d'une électrode négative, b) d'un séparateur et c) d'une électrode positive extraits d'un élément Li-ion Saft VL6P à l'état neuf [2].

3.3 CONCLUSIONS INTERMEDIAIRES

Chacune des approches présentées précédemment, que ce soit l'analyse in-situ sur élément entier vieilli ou l'analyse ex-situ d'élément en fin de vie, présente des inconvénients et des limitations pour étudier les vieillissements éprouvés. En effet la première, réalisée sur éléments entiers, ne permet pas de donner immédiatement des informations sur l'électrode limitante et sur la façon dont évolue la capacité de chacune des électrodes. Par exemple, l'évolution de la résistance d'un élément complet en vieillissement ne permet pas de déterminer quelle électrode en est majoritairement responsable [6]. Même avec un modèle de comportement, des essais de durée suffisamment longue restent nécessaires pour atteindre une certaine précision sur les paramètres. De plus, plusieurs modèles de comportement peuvent être ajustés à des résultats expérimentaux sans qu'il soit statistiquement possible de trancher en faveur de l'un ou de l'autre si aucun d'eux n'est associé à un modèle mécanistique de vieillissement. D'autre part, les analyses réalisées ex-situ ne peuvent être réalisées qu'après la fin de vie de l'élément et sont destructives. Bien qu'elles fournissent des informations sur chacune des électrodes, elles ne permettent pas de connaître l'évolution au cours du temps des caractéristiques mesurées mais seulement les points initiaux et finaux. De plus, ces méthodes ne donnent des informations que sur le test réalisé et ne peuvent en aucun cas être prédictives dans d'autres conditions de fonctionnement ou avec d'autres éléments. Ainsi, ces deux types d'approche classiquement utilisés dans la littérature ne permettent pas de faire la part des choses entre différentes sources de vieillissement.

Pour cette étude, différents outils, utilisés ou seulement mentionnés dans la littérature, ont été sélectionnés et mis au point pour suivre et quantifier les vieillissements subis par les différentes électrodes de façon non destructive. Trois outils sont présentés dans les prochains paragraphes : un outil de simulation par le développement d'un modèle fondamental de fonctionnement de l'élément implanté sous le logiciel COMSOL et deux outils d'extraction in-situ d'informations sur l'état et le caractère limitant des électrodes : l'un par analyse de la dérivée à un âge donné de la batterie et le second par l'analyse de la variation des pentes entre état neuf et état vieilli.

3.4 MODÈLE MULTIPHYSIQUE

3.4.1 Mise en œuvre du modèle multiphysique

Dans un premier temps, le jeu de paramètre à l'état neuf de l'élément VL41M a été évalué par le biais de tests électriques adaptés dans le but de mettre au point le modèle électrochimique associé, référencé v13.01 [15] qui sera explicité dans ce paragraphe. Ce modèle sera utilisé afin de prédire les conditions

pour lesquelles le vieillissement considéré est rencontré, notamment celui dû au dépôt de lithium sur l'électrode négative (cf. chapitre IV). Cependant, d'autres mécanismes de vieillissement, tels que la corrosion des collecteurs de courant, la solubilité des matériaux, etc., ne sont pas directement considérés dans le modèle multiphysique. Des modèles complémentaires (par exemple, modèle de croissance de la SEI de Broussely) seraient nécessaires afin d'évaluer la modification de certains paramètres du fait de ce vieillissement et pourront faire l'objet de futurs travaux. Ces modèles complémentaires pourraient alors permettre de déterminer un jeu de paramètres à l'état vieilli et ensuite utilisé dans le modèle multiphysique pour évaluer les performances de l'élément.

Ainsi, le modèle multiphysique développé, a pour objectif de traduire l'influence de certains paramètres (comme la perte de capacité d'une des deux électrodes par exemple) sur les courbes de charge et de décharge et non de décrire l'évolution des paramètres ou d'une performance en fonction de l'âge d'un élément.

3.4.1.1 Conception sous Comsol Multiphysics

Le modèle développé est un modèle fondamental, basé sur les travaux de Newman, tenant compte de la théorie des solutions concentrées et des électrodes poreuses. Ce modèle a été étendu par nos soins au cas de deux matières actives (permettant l'insertion du lithium) par électrode. En effet, même si les résultats présentés dans ce mémoire se limiteront à une matière active par électrode, cette option supplémentaire a été développée en vue de pouvoir répondre à des conceptions d'électrode mettant en œuvre des mélanges de matières actives qui sont parfois utilisés, notamment pour l'électrode positive [16] [17]. Le modèle a été développé sous le logiciel COMSOL version 4.3 dont le solveur utilise la méthode des éléments finis. Chacun des trois compartiments (les deux électrodes et le séparateur) est composé de deux milieux : une structure solide poreuse et l'électrolyte liquide supposé remplir totalement sa porosité.

La structure solide du séparateur est supposée être électrochimiquement inerte et ne sera donc pas modélisée sinon par sa porosité ε_e et sa tortuosité τ (rapport entre distance effectivement parcourue par la matière transportée dans la porosité et la distance « à vol d'oiseau »).

Pour ce qui concerne les électrodes, leur structure solide poreuse est constituée d'un mélange de particules de matière active, de polymère inerte et d'agent conducteur électronique (cette structure sera appelée milieu solide dans la suite de cette étude). Chaque électrode est modélisée comme la superposition continue de ces milieux solide et liquide (Figure 3.7). Les collecteurs de courant, en cuivre pour l'électrode négative et en aluminium pour l'électrode positive, ne sont pas pris en compte car leur conductivité électrique est considérée comme infinie devant celle des autres composants de l'électrode. La

conduction électronique de l'électrode est considérée comme étant assurée par l'ensemble du milieu solide. En revanche, le transport de l'espèce électrochimiquement active (Li inséré dans le cas qui nous occupe) est supposé n'avoir lieu que dans les matières actives. En conséquence, la surface électrochimiquement active est limitée à la surface des matières actives. Les particules d'une matière active solide sont supposées être des sphères de même rayon uniformément réparties dans l'électrode. La surface spécifique a_s d'une matière active par unité de volume de l'électrode est donc définie par l'expression suivante :

$$a_s = \frac{3\varepsilon_{s,i}}{R_{s,i}} \quad (\text{Eq. 3.3})$$

dans laquelle, $R_{s,i}$ représente le rayon de la particule i ($i=A$ ou B) de la dite matière active et $\varepsilon_{s,i}$ sa fraction volumique dans l'électrode. La variation de volume se produisant durant la charge ou la décharge est considérée comme étant négligeable. Ainsi, la porosité est préservée durant ces périodes. La couche de SEI (solid electrolyte interphase) n'est pas prise en compte explicitement dans le modèle. En effet, la SEI initiale est prise en compte indirectement à travers les paramètres du modèle, notamment le taux d'insertion de lithium de l'électrode positive à 0% de SOC. La croissance de la SEI quant à elle n'est pas considérée car l'objectif de ce modèle n'est pas de simuler le vieillissement mais d'observer ses conséquences sur le comportement de l'accumulateur.

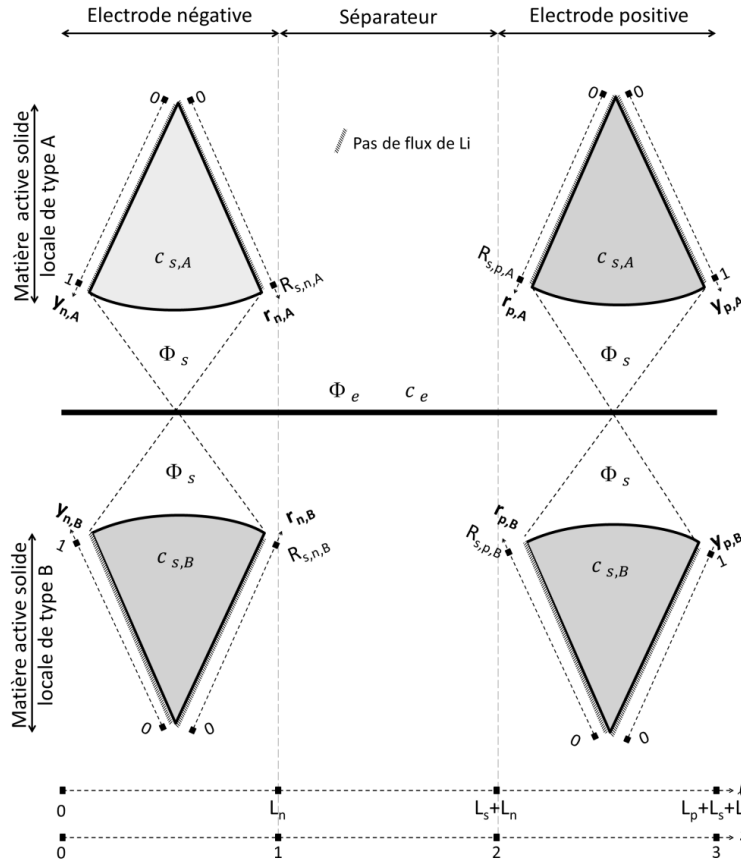


Figure 3.7 : Schéma de principe du modèle implémenté sous COMSOL.

Le modèle est isotherme. Cependant, il fait intervenir des paramètres dépendant de la température, comme par exemple, la conductivité ionique de l'électrolyte κ_e , ou encore les densités de courant d'échange j_0 de chaque électrode.

Les phénomènes physiques pris en compte dans le modèle sont les suivants :

- la migration et la diffusion des espèces chargées dans la phase électrolytique suivant l'axe l perpendiculaire à la surface des électrodes ; axe x correspondant adimensionné (le transport de matière par convection étant supposé négligeable) ;
- la diffusion du lithium inséré dans la particule de matière active suivant l'axe r perpendiculaire à la surface des particules, axe y adimensionné ;
- la conduction des ions Li^+ et PF_6^- dans les pores des électrodes et du séparateur selon l'axe l ;
- la conduction des électrons dans les électrodes selon l'axe l .

La condition d'électroneutralité associée à une hypothèse d'électrolyte fort (dans l'expression de la conductivité ionique κ_e la dissociation est supposée totale) permet pour l'électrolyte, de n'introduire

comme variable de concentration que la concentration du sel c_e , égale à celles des ions Li^+ et PF_6^- . Ainsi, cinq variables interviennent dans les équations :

- la concentration du sel de lithium (ou de chacun de ses ions) : $c_e(l, t)$;
- la concentration du lithium inséré dans chacune des particules de matière active : $c_{s,A}(r, t)$ et $c_{s,B}(r, t)$;
- le potentiel de la phase électrolytique : $\Phi_e(l, t)$;
- le potentiel du milieu solide (uniquement dans les électrodes) : $\Phi_s(l, t)$.

Le modèle vérifie les équations différentielles couplées qui sont détaillées dans de nombreuses publications [18-26] et résumées dans le Tableau 3.1 pour le transport des charges : e^- , Li^+ , PF_6^- et le transport des espèces : Li inséré, Li^+ dans l'électrolyte et PF_6^- .

Pour expliciter la densité de flux d'ions Li^+ , il est nécessaire de prendre en compte la porosité ε_e et la tortuosité τ du milieu poreux concerné. Ces dernières sont liées par une loi de type :

$$\tau = \varepsilon_e^{\beta-1} \quad (\text{Eq. 3.4})$$

attribuée à Bruggeman [27]. Ceci conduit à définir les coefficients effectifs à partir des coefficients de conductivité κ_e et de diffusivité D_e déterminés dans un électrolyte non confiné, de la porosité de l'électrode et de la relation de Bruggeman (Eq. 3.4) :

$$\kappa_e^{eff} = \varepsilon_e^{\beta} \kappa_e \quad (\text{Eq. 3.5})$$

$$D_e^{eff} = \varepsilon_e^{\beta} D_e \quad (\text{Eq. 3.6})$$

De même pour la densité de flux d'électrons, la conductivité électronique effective σ_s^{eff} est ainsi définie à partir du coefficient de conductivité électronique σ_s , par la relation suivante [20] :

$$\sigma_s^{eff} = \varepsilon_s^{\beta} \sigma_s \quad (\text{Eq. 3.7})$$

A l'interface entre l'électrolyte et la particule de matière active la densité de courant est partagée entre la densité de courant faradique j_{BV} issu des réactions électrochimiques d'insertion/extraction du lithium, supposées obéir à une loi cinétique de type Butler-Volmer, et la densité de courant non-faradique j_{dc} associée à la capacité de double couche. Néanmoins, les effets de la capacité de double couche sont négligeables aux temps longs et seuls les cas où des fréquences supérieures à 100 Hz sont considérées seront affectés [21] [23] [24]. Elle sera considérée dans cette étude pour traiter des problèmes transitoires à échelles de temps courts.

Par ailleurs, une condition est ajoutée afin de fixer la référence des potentiels dans le système au niveau du collecteur de courant de l'électrode négative de la façon suivante :

$$\phi_s|_{l=0} = 0 \quad (\text{Eq. 3.8})$$

L'ensemble des équations du modèle est détaillé en Annexe 2 (§3.9.2).

Tableau 3.1 : Equations générales du modèle fondamental.

$\forall t$	Equations de conservation ($\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ or A.m^{-3})	Conditions aux limites ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ or A.m^{-2})
Espèces dans l'électrolyte	$\varepsilon_e \frac{\partial c_e}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial l} \left(D_e^{eff} \frac{\partial c_e}{\partial l} \right) + \frac{1-t_p}{F} (j_{BV,A} + j_{BV,B})$	$\frac{\partial c_e}{\partial l} \Big _{l=0, L_n+L_s+L_p} = 0$
Espèces dans une des phases solides (i=A ou B)	$\frac{\partial c_{s,i}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_{s,i} r^2 \frac{\partial c_{s,i}}{\partial r} \right)$	$-D_{s,i} \frac{\partial c_{s,i}(l)}{\partial r} \Big _{r=R_i} = \frac{j_{BV,i}(l)}{a_{s,i} F}$ $\frac{\partial c_{s,i}}{\partial r} \Big _{r=0} = 0$
Charges dans l'électrolyte	$\frac{\partial}{\partial l} \left(\frac{2RT \kappa_e^{eff}}{F} (t_p - 1/2) \left(1 + \frac{d \ln f_{\pm}}{d \ln c_e} \right) \frac{\partial \ln c_e}{\partial l} + \kappa_e^{eff} \frac{\partial \phi_e}{\partial l} \right) + j_{BV,A} + j_{BV,B} + j_{dc} = 0$	$\frac{\partial \phi_e}{\partial l} \Big _{l=0, L_n+L_s+L_p} = 0$
Charges dans le milieu solide	$\frac{\partial}{\partial l} \left(-(1 - \epsilon_e) \sigma_s \frac{\partial \phi_s}{\partial l} \right) + j_{BV,A} + j_{BV,B} + j_{dc} = 0$	$\frac{\partial \phi_s}{\partial l} \Big _{l=L_n, L_n+L_s} = 0$ $-\epsilon_s \sigma_s \frac{\partial \phi_s}{\partial l} \Big _{l=0} = -\epsilon_s \sigma_s \frac{\partial \phi_s}{\partial l} \Big _{l=L_n+L_s+L_p} = J_{cell}$

3.4.1.2 Vérifications et comparaison avec les paramètres de Smith et Wang

Cette partie présente une comparaison (réalisée en partie dans le cadre d'un contrat GREEN-Saft antérieur [28] puis poursuivi ici) des résultats obtenus avec le modèle mis en œuvre sous COMSOL en utilisant la table de paramètres de Smith et Wang [10], et ceux présentés par ces auteurs dans les publications correspondantes [21] [10]. La discrétisation comprend un maillage en 50 éléments selon l'axe x et 5 éléments selon l'axe y comme spécifié par Smith et Wang [21]. Les simulations ont été effectuées sur une base de 7,2 Ah au lieu des 6 Ah annoncés, comme l'ont fait Smith et Wang [21].

La Figure 3.8 présente les courbes de tension à vide et de charge/décharge à 1C (6 A) obtenues par le modèle implémenté à l'instar de celles tracées sur la Figure 3 de la référence [21]. Globalement, des tensions voisines sont obtenues.

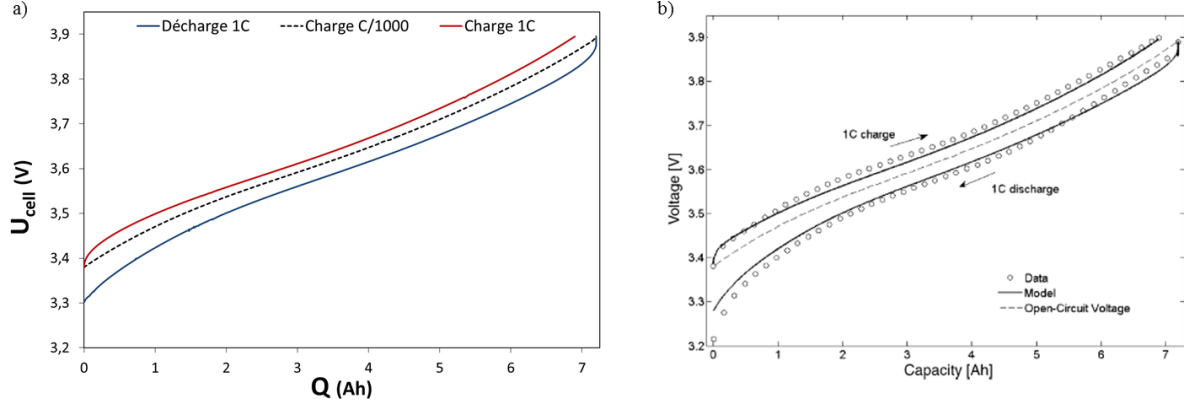


Figure 3.8 : Tension à vide simulée pour une charge à régime C/1000 (traits pointillés) et charge/décharge (traits continus) à régime C (6 A) obtenues avec a) le modèle implémenté sous COMSOL et b) par Smith et Wang Figure 3 de la référence [21].

Les Figure 3.9 et Figure 3.10 montrent respectivement la distribution des taux d'insertion $c_{s,s}/c_{s,max}$ dans chacune des électrodes ($c_{s,s}$ concentration de Li inséré dans la phase solide à la surface de la particule [mol.m^{-3}] et $c_{s,max}$ concentration maximale de Li inséré pour un taux d'insertion variant de 0 à 1) et la densité de courant de réaction électrochimique j_{BV} pour une décharge à 160 A à partir d'un état de charge de 50%. Les figures indicées a) sont issues du modèle établi sous COMSOL et celles indicées b) de la publication de référence [10]. Dans l'ensemble, les résultats sont assez concordants, hormis toutefois pour les instants initiaux pour lesquels de légères différences sont perceptibles, en termes de rapport des concentrations comme de densité volumique de courant de réaction électrochimique. Notamment, la densité de courant de transfert à $t = 0$ est estimée à environ 18 A.cm^{-3} pour l'électrode négative (et à -14 A.cm^{-3} pour l'électrode positive) par le modèle sous COMSOL, tandis que selon la référence [10] elle est égale à 20 A.cm^{-3} pour l'électrode négative (et -15 A.cm^{-3} pour l'électrode positive). Toutefois, il faut remarquer l'incohérence qui existe entre les épaisseurs adimensionnées des électrodes des figures 3 et 4 de la référence [10] et leurs valeurs correspondantes dans le tableau 2 de cette même référence [10]. En revanche, à l'instant final de décharge, les moyennes de concentrations et les densités de courant de transfert de charge évaluées à l'aide du modèle sous COMSOL ($c_{s,moy}/c_{s,max} = 0,35$ et $j_{BV} = 2,55 \text{ A.m}^{-3}$) pour l'électrode négative comme pour l'électrode positive ($c_{s,moy}/c_{s,max} = 0,74$ et $j_{BV} = 3,5 \text{ A.m}^{-3}$), sont très proches de celles publiées par les auteurs précités.

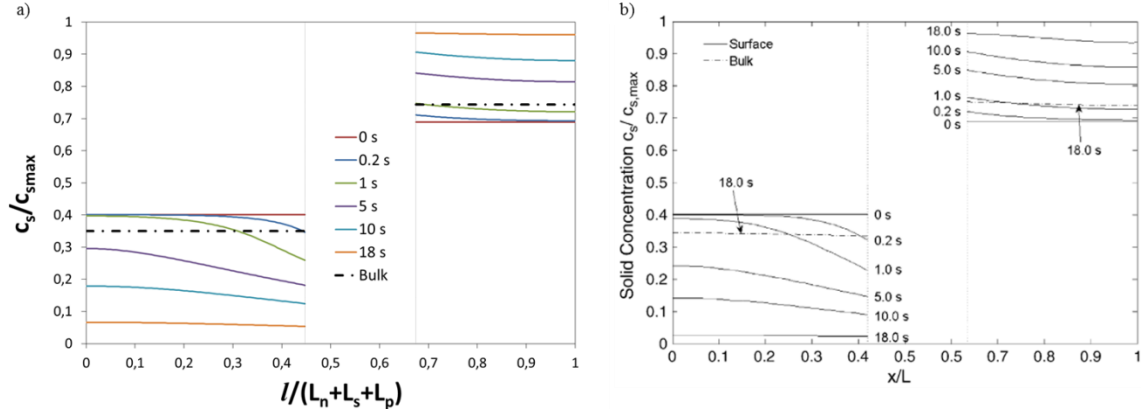


Figure 3.9 : Distribution du rapport de concentration $c_s/c_{s,max}$ à la surface de la particule et à différents instants (traits continus) et à 18 s après relaxation (traits pointillés). Décharge à 160 A à partir d'un état de charge de 50 % (a) modèle sous COMSOL et b) Figure 3 de la référence [10]).

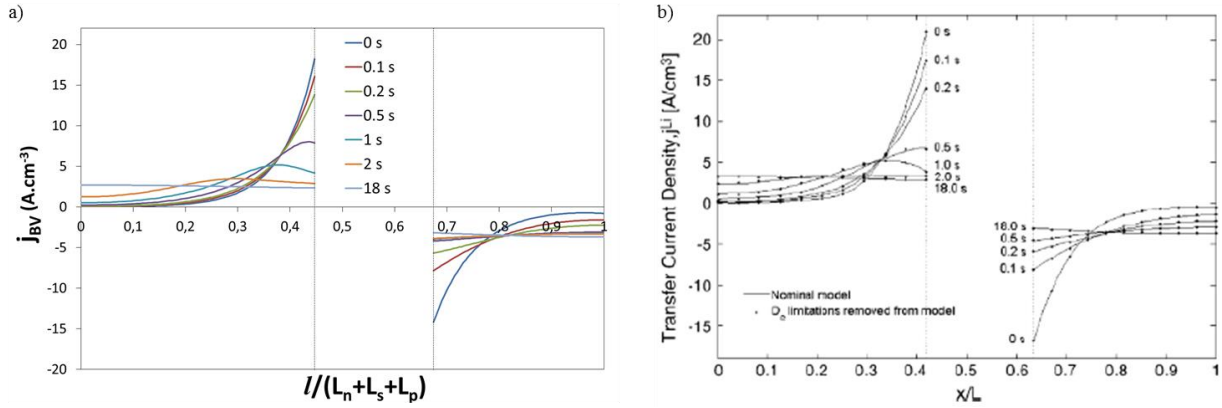


Figure 3.10 : Distribution du taux de réaction électrochimique j_{BV} à différents instants. Décharge 160 A à partir d'un état de charge de 50 % (a) modèle sous COMSOL et b) Figure 4 de la référence [10].

La Figure 3.11 présente les réponses simulées en tension par le modèle à des événements de charge ou de décharge, à partir de différents états de charge initiaux à l'instar de celles obtenues par Smith et Wang [10]. Dans leur article, la durée des décharges est fixée à 18 s, et l'amplitude des courants de décharge est ajustée de façon à obtenir 2,7 V en tension finale. La durée des charges est quant à elle de 2 s, et l'amplitude des courants de charge est fixée à une valeur permettant d'obtenir 3,9 V en tension finale. Enfin, les réponses sont tracées en fonction de l'état de charge, avec par conséquent toute l'ambiguïté attenante, notamment du fait des incertitudes sur la capacité nominale (6 ou 7,2 Ah) et sur l'épaisseur des électrodes, utilisées par ces auteurs. Si les formes générales de courbes coïncident indéniablement, les niveaux de tension diffèrent sensiblement. En particulier, avec notre modèle la tension de fin de décharge n'a pas atteint 2,7 V au bout de 18 s pour les états de charge intermédiaires.

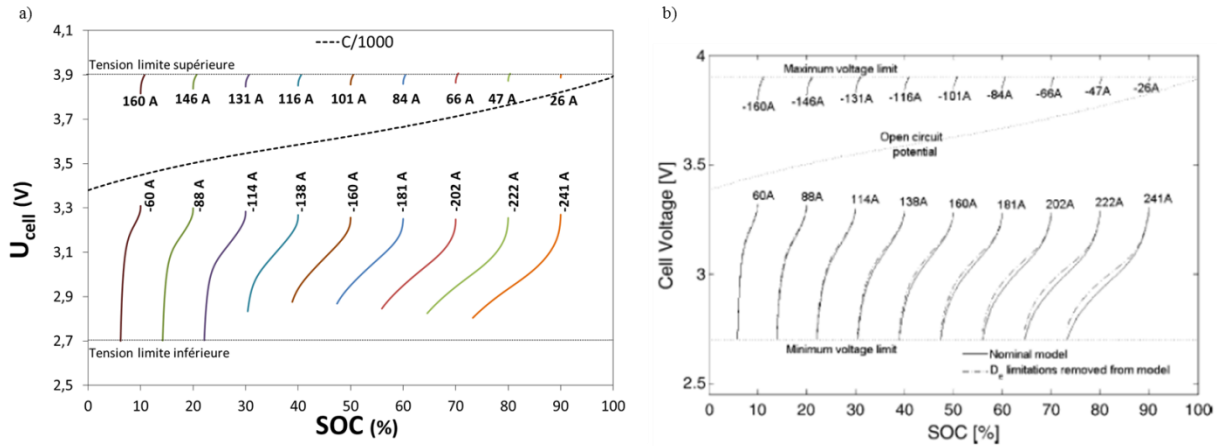


Figure 3.11 : Tension à vide et réponses en tension à des impulsions de courant de charge de 2 s ou de décharge de 18 s à partir de différents états de charge initiaux a) modèle sous COMSOL et b) Figure 2 de la référence [10].

L'origine des écarts entre nos résultats et ceux de Wang n'a pas été clairement identifiée, mais pourrait provenir :

- pour une partie des différences de logiciel et de matériel utilisés, notamment en termes de précision ;
- pour une autre partie des incohérences entre les figures et les données concernant l'épaisseur des différents compartiments dans les références [21] ou [10].

Outre ces simulations destinées à être comparées avec celles de Smith et Wang, les simulations suivantes ont également été réalisées dans le but de vérifier le bon fonctionnement global du modèle développé sous COMSOL. Les figures suivantes présentent les réponses du modèle au profil de courant de la Figure 3.12 qui se compose de 6 étapes : (1) un repos de 10 s , (2) une décharge à 100 A pendant 21,6 s, (3) une phase de relaxation pendant 3,4 s, (4) une phase de charge à 25 A pendant 43,2 s, (5) une phase de charge à 50 A pendant 21,6 s et (6) une phase de relaxation pendant 900 s.

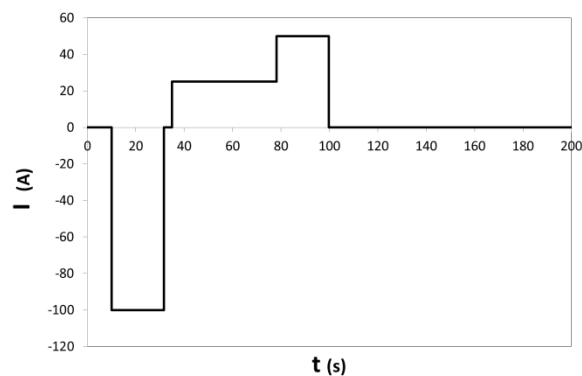


Figure 3.12 : Profil de courant imposé à la batterie.

La Figure 3.13 a. présente la réponse en tension du modèle à un tel profil. La valeur initiale de cette réponse est de 3,88 V, correspondant à 100% d'état de charge. A l'issue de la phase finale de relaxation, une tension de 3,89 V est obtenue numériquement, valeur très proche par conséquent de la tension initiale. Ce résultat est cohérent avec le profil de courant (Figure 3.12) appliqué puisque la charge fournie est égale à la charge restituée et qu'une relaxation de 1000 s a été appliquée. La Figure 3.13 b. présente, pour vérification, le courant de réaction électrochimique (intégrale de j_{BV} sur le volume de l'électrode), en rouge pour l'électrode positive, et en bleu pour l'électrode négative. Le courant de cellule côté électrode négative est bien l'opposé de celui côté électrode positive, et est bien égal au signe près au courant imposé à l'élément (Figure 3.12).

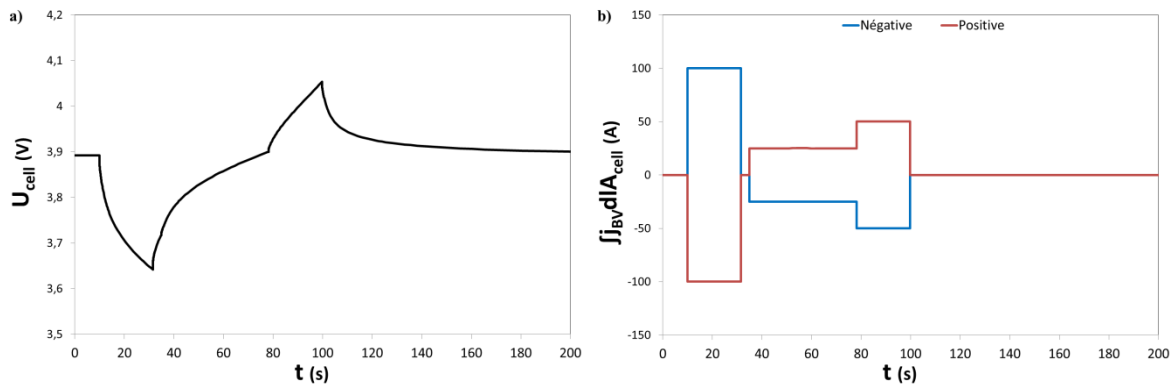


Figure 3.13 : Réponse au profil de courant défini Figure 3.12 : a) tension du modèle au profil de courant appliqué et b). courant de réaction électrochimique pour l'électrode positive (courbe rouge) et l'électrode négative (courbe bleue).

La Figure 3.15 présente, pour différentes températures {10; 25; 40} °C la réponse en tension du modèle au profil de courant de la Figure 3.14 qui se compose de 5 étapes : (1) une phase de repos de 10 s, (2) une décharge à 100 A pendant 21,6 s, (3) une phase de relaxation pendant 3,4 s, (4) une charge à 50 A pendant 43,2 s et (5) une phase de relaxation jusqu'à $t = 1000$ s.

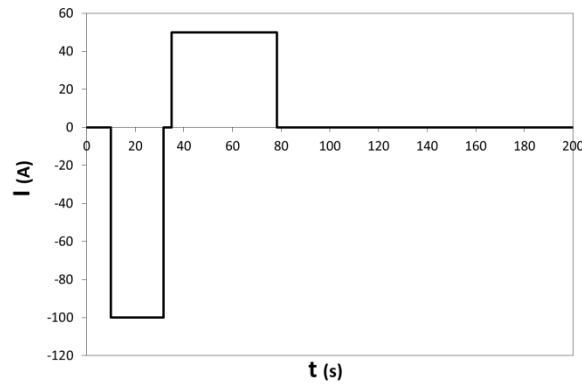


Figure 3.14 : Profil de courant imposé à la batterie.

Le modèle décrit précédemment est intrinsèquement thermo-dépendant, essentiellement via l'unité de potentiel thermodynamique RT/F , qui intervient dans certaines équations et conditions aux limites. En outre une dépendance de certains paramètres du modèle vis-à-vis de la température est introduite, selon une loi d'Arrhenius :

$$K = K_{ref} \exp \left[\frac{E_{a,K}}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (\text{Eq. 3.9})$$

avec T température [K], T_{ref} température de référence [K], K_{ref} valeur du paramètre K considéré à la température T_{ref} et $E_{a,K}$ énergie d'activation dudit paramètre [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$].

Le Tableau 3.2 précise les valeurs prises par $E_{a,K}$ [10] pour les simulations présentées pour ces vérifications. La température de référence T_{ref} vaut 25 °C.

Tableau 3.2 : Energies d'activation de certaines propriétés du modèle dans les domaines considérés [10].

		Electrode négative	Séparateur	Electrode positive
Energie d'activation de : [kJ.mol ⁻¹]	j_0	30	-	30
	D_s	4	-	20
	D_e	10	10	10
	κ_e	20	20	20

Une augmentation des chutes résistives de tension et des pertes d'activation est observée très clairement sur Figure 3.15 lorsque la température diminue.

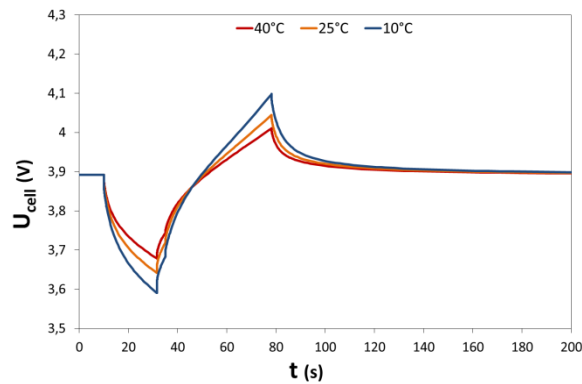


Figure 3.15 : Réponse en tension du modèle au profil de courant.

Pour conclure sur ce paragraphe, la cohérence des résultats de simulation a été vérifiée sur l'intégrale du courant de réaction électrochimique et sur l'état de charge. De plus, la comparaison effectuée avec les résultats présentés dans les références [21] et [10] est qualitativement satisfaisante. Néanmoins, d'un point de vue quantitatif, quelques différences ont été notées. Enfin, différents profils de courant ont été testés sans révéler de problèmes de cohérence. Nous avons également vérifié que la valeur moyenne de la

concentration électrolytique sur le volume était sensiblement constante au cours du temps et égale à $c_{e,moy}$.

3.4.2 Paramètres d'entrée de l'élément VL41M

-----Début de la zone de confidentialité-----

3.4.2.1 Paramètres préexistants

3.4.2.2 Paramètres évalués expérimentalement

3.4.2.2.1 La conductivité ionique

3.4.2.2.2 Les conductivités électroniques

3.4.2.2.3 Les coefficients de diffusion

3.4.2.2.4 La densité de courant d'échange

3.4.2.2.5 La tension d'équilibre

-----Fin de la zone de confidentialité-----

3.4.3 Validation du modèle multiphysique d'élément VL41M

La validation du modèle d'élément VL41M est réalisée en effectuant différents essais de charge et de décharge galvanostatiques sur un élément VL41M et en y comparant la simulation correspondante obtenue pour des temps courts inférieurs à 100 s et pour des temps longs supérieurs à 100 s. L'élément VL41M testé a été choisi à l'état neuf. Les tensions mesurées expérimentalement et simulées sont superposées et comparées dans les prochains paragraphes.

De plus, différentes représentations, appelées "sorties" sont systématiquement générées en post-traitement du modèle électrochimique pour visualiser l'évolution de variables internes comme par exemple, la concentration du lithium dans l'électrolyte ou dans les particules de matière active en fonction d'une coordonnée d'espace.

Pour ces simulations, notamment celles aux temps courts, une capacité de double couche égale à $0,1 \text{ F.m}^{-2}$ sera prise en compte, valeur semblable à celles rencontrées dans la littérature [24] [40].

3.4.3.1 Les sorties systématiques du modèle

Des visualisations – sorties – sont systématiquement générées à l'issue de chacune des simulations menées sur le modèle. Ces sorties ne sont pas réalisées uniquement au cours de cette étape de validation mais également au cours de toute simulation. Elles permettent de dresser un bilan rapide et comparable entre les diverses études. Six différentes sorties sont générées automatiquement :

- sortie 1 : profil de courant imposé en fonction du temps (Figure 3.16 a.) ;
- sortie 2 : tension de l'élément et potentiels des deux électrodes par rapport à la référence, en fonction du temps (Figure 3.16 b.) ;
- sortie 3 : température de l'élément en fonction du temps (Figure 3.17 a.) ;
- sortie 4 : taux d'insertion de lithium dans l'ensemble de la matière active de chaque électrode en fonction du temps (Figure 3.17 b.) ;
- sortie 5 : taux d'insertion de lithium à la surface de la matière active de chaque électrode en fonction du temps (Figure 3.18 a. et b.) et aux différentes positions suivantes (Figure 3.19) :
 - au niveau des collecteurs de courant ;
 - aux interfaces électrodes/séparateur ;
 - au centre des électrodes ;
 - ainsi que pour des positions intermédiaires : $x = \{0,25 ; 0,75 ; 2,25 ; 2,75\}$;
- sortie 6 : variation relative de concentration de l'électrolyte en fonction de l'abscisse x et du temps (Figure 3.20).

Les figures : Figure 3.16 b., Figure 3.17, Figure 3.18 et Figure 3.20 illustrent ces six sorties systématiques, simulées pour le même profil de courant imposé décrit en Figure 3.16 a.

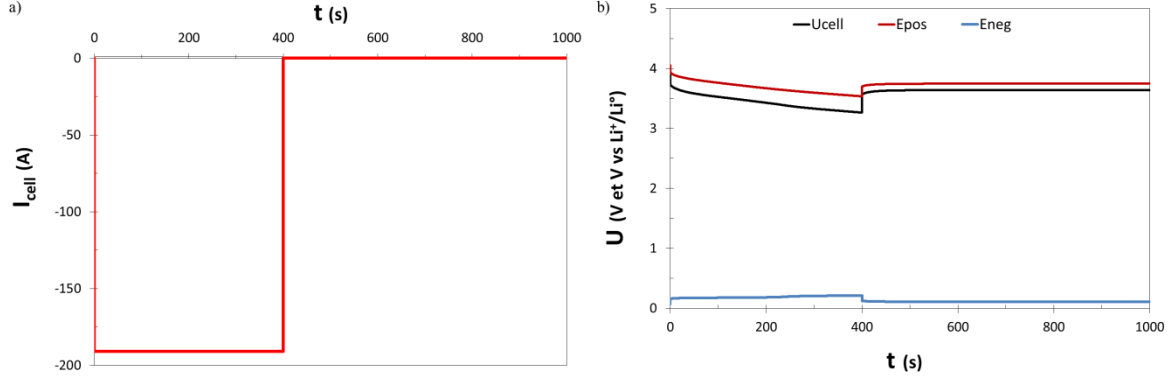


Figure 3.16 : a) Sortie n°1 : courant appliqué en entrée du modèle et b) sortie n°2 : tension élément (noir) et des potentiels des électrodes négative (bleu) et positive (rouge) au niveau des collecteurs de courant pour le profil de courant imposé.

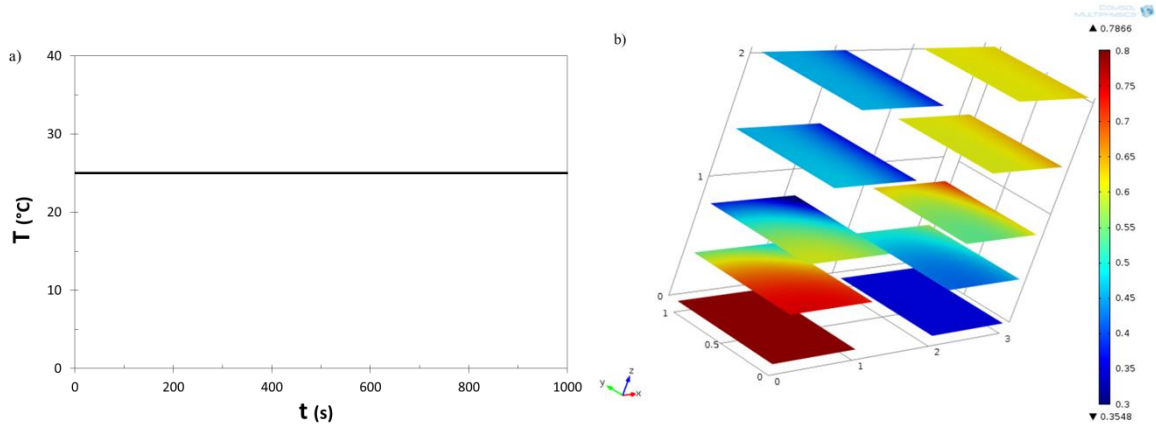


Figure 3.17 : a) Sortie n°3 : température correspondante au profil de courant imposé et b) sortie n°4: taux d'insertion de Li dans la matière active (ici A=B) des particules (axe x : coordonnée x ; axe y : coordonnée y et axe z : échelle de temps relative).

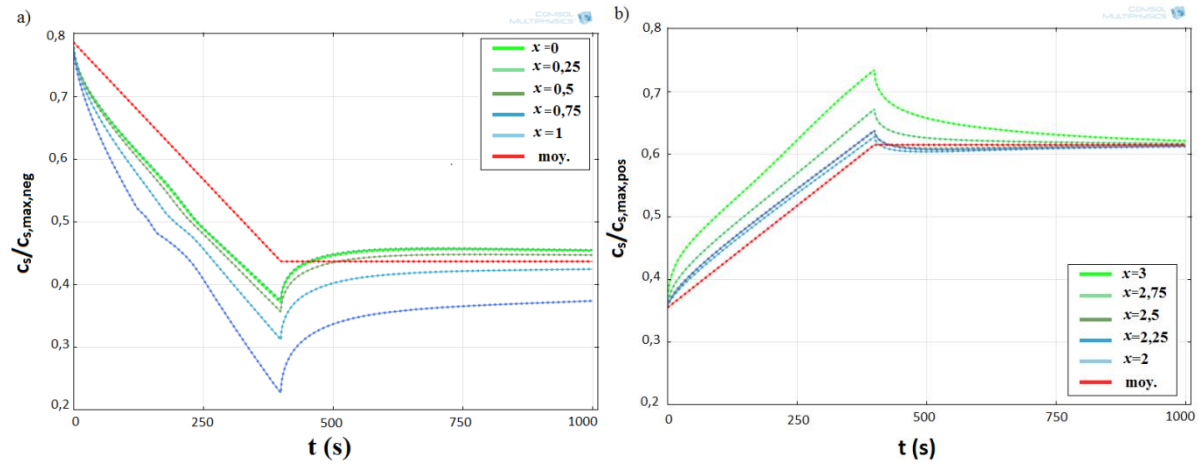


Figure 3.18 : Sortie n°5 : taux d'insertion à la surface du grain de matière active pour différentes abscisses et moyennes correspondantes dans le grain (rouge) pour les électrodes a) négative et b) positive (traits continus : particules de type A ; traits pointillés : particules de type B avec ici A=B).

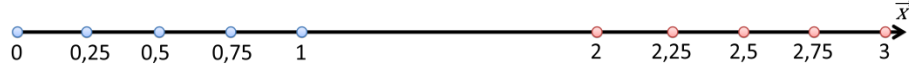
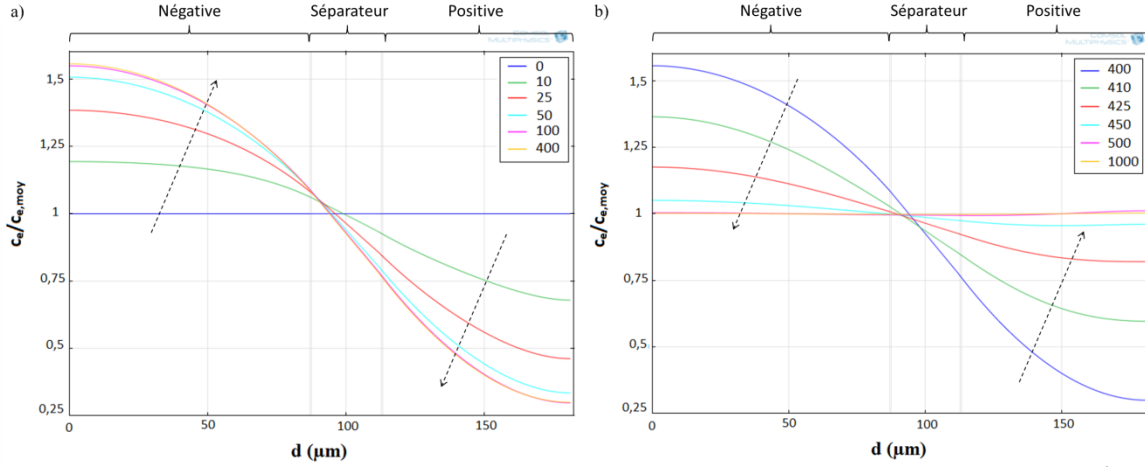


Figure 3.19 : Localisation des différents points d'acquisition visualisés.


 Figure 3.20 : Sortie n°6 : variation relative de concentration en Li^+ dans l'électrolyte selon la distance réelle l au collecteur de courant de l'électrode négative en fonction du temps en s : a) en charge pour $0 < t < 400$ s et b) en relaxation pour $400 < t < 1000$ s pour le profil de courant appliqué.

3.4.3.2 Validation à échelle de temps courts $t \leq 100$ s

Une validation à échelle de temps courts a été mise en œuvre à l'aide d'un oscilloscope permettant la visualisation de la réponse en tension de la batterie à un profil de décharge galvanostatique pour des pas de temps d'acquisition s'échelonnant de 1 ms à 1 s. Cette validation est indispensable pour juger de la représentabilité du modèle concernant les phénomènes dits instantanés, tels que la chute ohmique ou la capacité de double couche électrochimique. L'élément VL41M utilisé est placé en étuve à 25 °C et est préalablement chargé à 100% de SOC pour l'initialisation du premier essai. Les essais de décharge (Tableau 3.3) sont réalisés chronologiquement, à partir de l'état de charge atteint à l'issue de l'essai précédent. Un temps de repos variable selon les conditions (régime, durée) de l'essai terminé, est instauré entre chacun des tests garantissant la bonne ré-homogénéisation spatiale des différentes concentrations. Les décharges sont imposées aux régimes C et/ou 2C.

Tableau 3.3 : Différents tests de décharges successives, effectués sur l'élément VL41M pour des durées courtes.

T	Test n°	Pas d'acquisition (s)	Δt test (s)	Régime C/n	$U_{\text{cell}}(t=0)$ (V)	Δt repos (min)	$U_{\text{mod}} - U_{\text{exp}}(t=t_f)$ (V)
25 °C	1	0,001	0,01	- C	3,989	30	-0,030
	2	0,001	0,01	- 2C	3,986	60	-0,055
	3	0,1	1	- C	3,985	30	-0,025
	4	0,1	1	- 2C	3,984	60	-0,040
	5	1	10	- C	3,983	30	-0,023

6	1	10	-2C	3,980	60	-0,040
7	10	100	-C	3,975	90	-0,005
8	10	100	-2C	3,951	90	-0,003

Pour chacun des huit tests réalisés, la simulation correspondante est effectuée en utilisant le modèle d'élément VL41M v13.01 décrit auparavant. Une première étude paramétrique est réalisée sur l'essai n°1 afin d'ajuster la capacité de double couche attribuée à chacune des deux électrodes (Figure 3.21). D'après les différentes valeurs de capacité de double couche simulées, il semblerait que celle représentant le mieux la réalité serait de $0,01 \text{ F.m}^{-2}$. Cette valeur est 10 fois plus faible que celle considérée dans les différentes sources [24] [29].

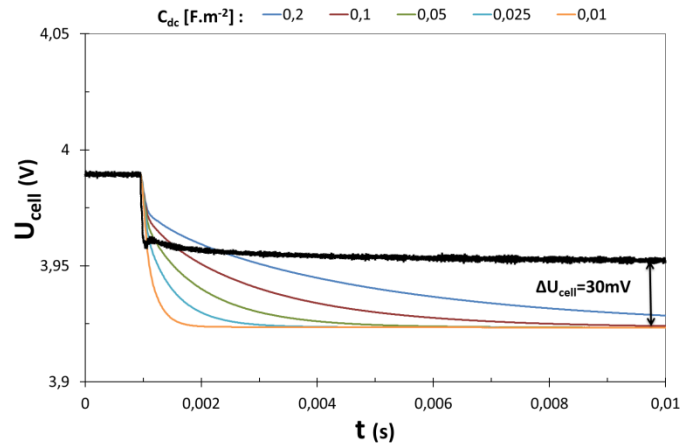


Figure 3.21 : Etude de sensibilité de la capacité de double couche C_{dc} réalisée sur une décharge à C durant 10 ms (essai n°1 Tableau 3.3) (traits noir : points expérimentaux et de différentes couleurs : simulation modèle v 13.01).

Un écart, non négligeable, en terme de tension est à noter pour les divers essais. Cet écart entre le modèle et le test expérimental $U_{\text{mod}} - U_{\text{exp}}$ est relevé à la fin $t = t_f$ de chaque essai (Tableau 3.3). A priori cet écart de tension négatif pourrait être attribué soit aux conductivités électroniques des électrodes susceptibles d'avoir été sous-estimées ou soit aux densités de courant d'échange également sous-estimées. Cependant cette différence de tension n'est pas constante à régimes de décharge identiques. Il semble que plus la durée de l'essai est longue et plus cet écart se réduit (Figure 3.22). L'origine de cet écart est difficilement identifiable, d'autant plus qu'il semblerait n'avoir lieu qu'aux forts états de charge (cf. §3.4.3.3).

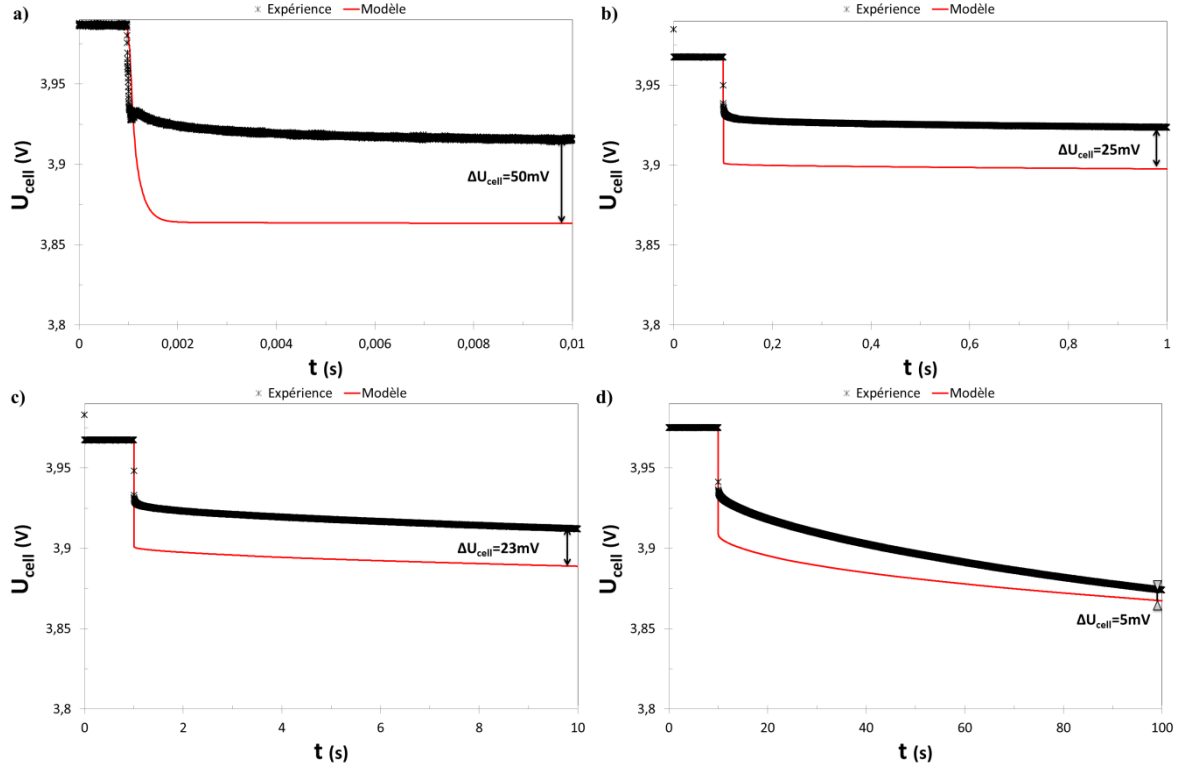


Figure 3.22 : Tension élément en fonction du temps pour a) essai n°1 décharge à C durant 10 ms ; b) essai n°3 décharge à C durant 1 s ; c) essai n° 5 décharge à C durant 10 s ; d) essai n° 7 décharge à C durant 100 s (traits noir : points expérimentaux et rouge : simulation modèle v13.01).

3.4.3.3 Validation à échelle de temps longs $t > 100$ s

3.4.3.3.1 Un seul type de particules par électrode

Différentes validations à échelle de temps longs, c'est-à-dire concernant des décharges complètes de l'élément de 4 V à 2,7 V aux bornes de l'élément, sont effectuées en comparant les capacités obtenues expérimentalement en fin de décharge galvanostatique à différents régimes C/n et sous différentes températures (Tableau 3.4) aux capacités obtenues dans les mêmes conditions par le modèle électrochimique. Dans l'ensemble, les capacités déchargées à l'issue des essais expérimentaux et celles obtenues par simulations, sont en assez bon accord. Des différences de moins de 1% de capacité sont évaluées dans la plupart des tests. Quelques écarts assez importants sont néanmoins à relever et spécialement pour les faibles températures inférieures ou égales à - 10 °C. Ceci peut être attribué aux coefficients d'Arrhenius et aux difficultés qui se sont présentées lors de leurs évaluations. Cependant, pour les températures positives ou nulle, des écarts très satisfaisants sont obtenus.

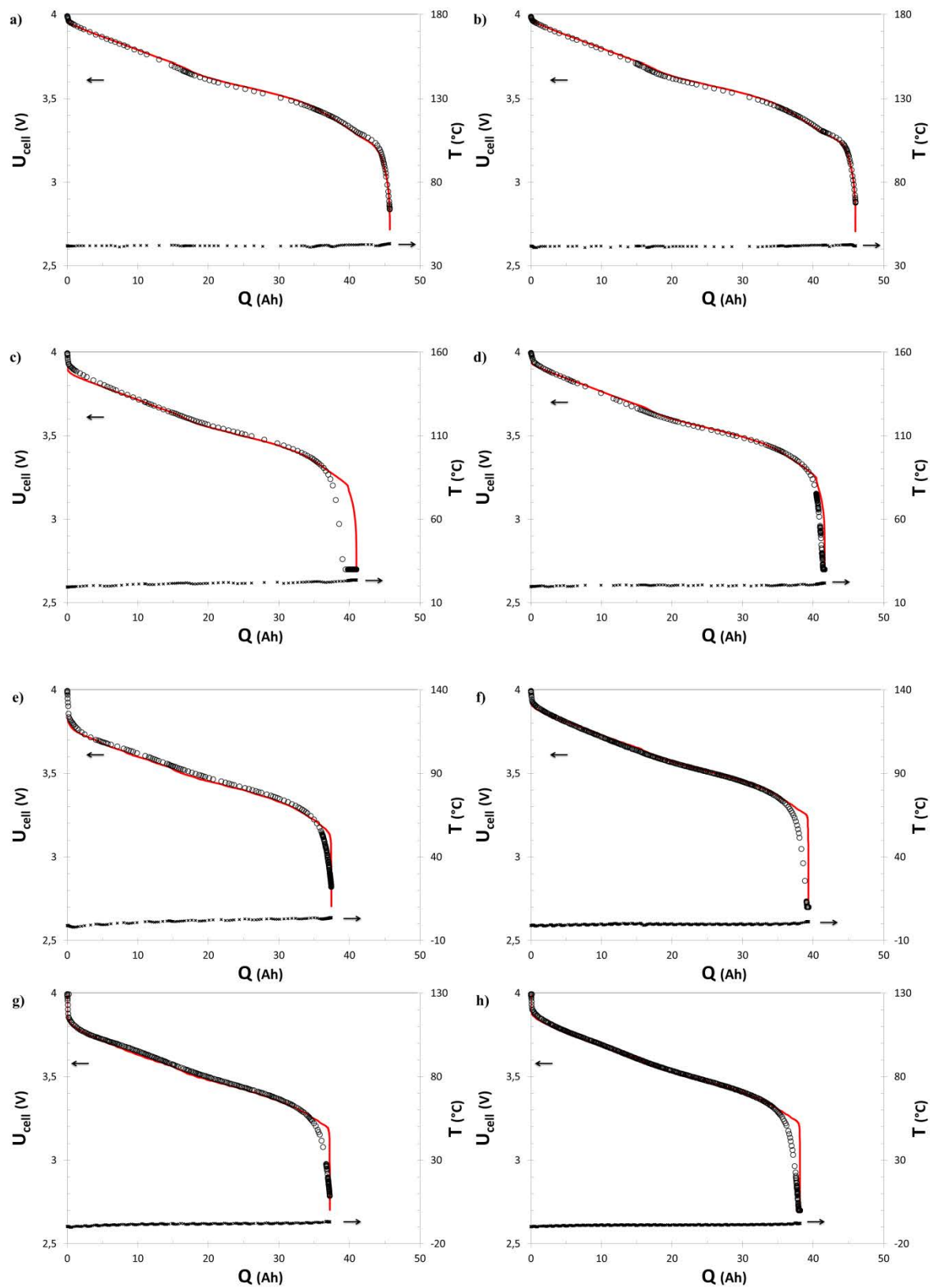
Tableau 3.4 : Différentes décharges galvanostatiques à différents régimes C/n de 4 V à 2,7 V pour différentes températures, (Exp.) réalisées sur un élément VL41M ou (Mod.) obtenus par simulation du modèle électrochimique v13.01 et différences de capacités déchargées relatives entre le modèle et l'expérience.

		C/3			C/2			C			3/2C		
		Exp. [Ah]	Mod. [Ah]	ΔQ [%]	Exp. [Ah]	Mod. [Ah]	ΔQ [%]	Exp. [Ah]	Mod. [Ah]	ΔQ [%]	Exp. [Ah]	Mod. [Ah]	ΔQ [%]
T [°C]	-20	35,82	35,1	-2,0	35,46	33,13	-6,6	35,08	30,05	-14,3	35,01	28,93	-17,4
	-10	37,96	39,22	3,3	37,39	37,21	-0,5	36,7	35,05	-4,5			
	0	39,13	39,34	0,5	38,54	38,85	0,8	37,71	37,43	-0,7			
	20	42,16	42,03	-0,3	41,41	41,64	0,6	40,31	40,98	1,7			
	40	46,32	46,01	-0,7	45,97	45,73	-0,5	44,96	44,99	0,1			
		2C			2,2C			3C			3,5C		
		Exp. [Ah]	Mod. [Ah]	ΔQ [%]	Exp. [Ah]	Mod. [Ah]	ΔQ [%]	Exp. [Ah]	Mod. [Ah]	ΔQ [%]	Exp. [Ah]	Mod. [Ah]	ΔQ [%]
T [°C]	-20				35,27	29,82	-15,5						
	-10				36,57	34,36	-6,0						
	0	37,42	36,71	-1,9				38,11	37,4	-1,9			
	20	39,77	40,7	2,3							40,03	41	2,4
	40	44,04	44,27	0,5							43,82	44,15	0,8

Quelques cas de validation à échelle de temps longs, sont illustrés sur la Figure 3.23 pour des températures variant de - 20 à 40 °C et pour deux régimes différents. Ces figures justifient à nouveau l'adéquation entre les essais expérimentaux et les simulations réalisées avec le modèle électrochimique. Globalement, les tensions aux bornes de l'élément sont quasi équivalentes entre le modèle et l'expérience. Les écarts les plus importants en terme de tension sont à noter pour les températures négatives et particulièrement en début et fin de décharge. En début de décharge, il semble qu'un mécanisme supplémentaire vienne ralentir les cinétiques. Cet effet est généralement attribué à la forte impédance initiale qui diminue par la suite, du fait de l'échauffement interne de l'élément. Pour ce qui concerne la fin de décharge, il semble que la limitation cinétique prise en compte par le coefficient de diffusion en phase solide de la matière active positive est sous-évaluée dans les faits. Ces écarts pourraient être dus :

- soit à la lenteur de la diffusion de la chaleur au sein de l'élément, notamment en début de décharge à froid et en fin de décharge où les impédances sont élevées ;
- soit à la distribution spatiale des états de charge au sein de l'élément, qui dépend également des impédances,

pourront faire l'objet d'approfondissement lors de prochaines études.



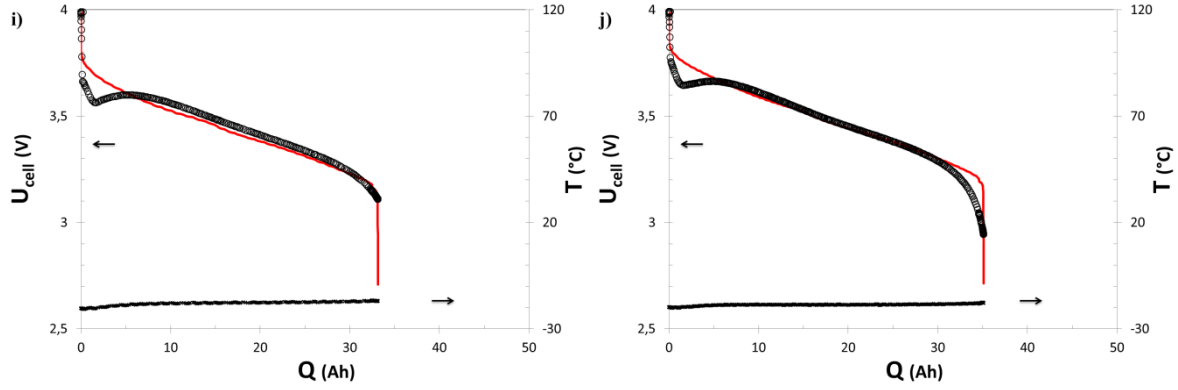


Figure 3.23 : Décharges complètes d'un élément VL41M réalisées à différents régimes et températures (rouge : modèle, noir : expérience). a) 40 °C et C/2 ; b) 40 °C et C/3 ; c) 20 °C et C ; d) 20 °C et C/2 ; e) 0 °C et C ; f) 0 °C et C/2 ; g) - 10 °C et C/2 ; h) - 10 °C et C/3 ; i) - 20 °C et C/2 ; j) - 20 °C et C/3.

3.4.3.3.2 Deux types de particules par électrode : $R_{s,B} = 10 R_{s,A}$

Deux vérifications supplémentaires du modèle sont réalisées en implémentant deux populations A et B de même nature dans chacune des électrodes mais présentant :

- des tailles de grain différentes, de telle façon que $R_{s,B} = 10 R_{s,A}$;
- puis avec les mêmes tailles de grain, mais la fraction volumique de solide partagée de telle façon que : $\varepsilon_s = 0,25 \varepsilon_{s,A} + 0,75 \varepsilon_{s,B}$.

Une charge à courant constant au régime C est appliquée durant 1400 s aux deux différents cas i. et ii. La Figure 3.24 présente le taux d'insertion à la surface des différentes particules pour différents points (Figure 3.19) le long de l'axe x pour les électrodes négative a. et positive b. Etant donné que les particules de type B ont des rayons 10 fois plus importants que ceux de type A, les écarts entre les taux d'insertion surfaciques et la moyenne dans tout le grain, sont plus importants pour les particules de type B que celles de type A aussi bien pour l'électrode négative que positive.

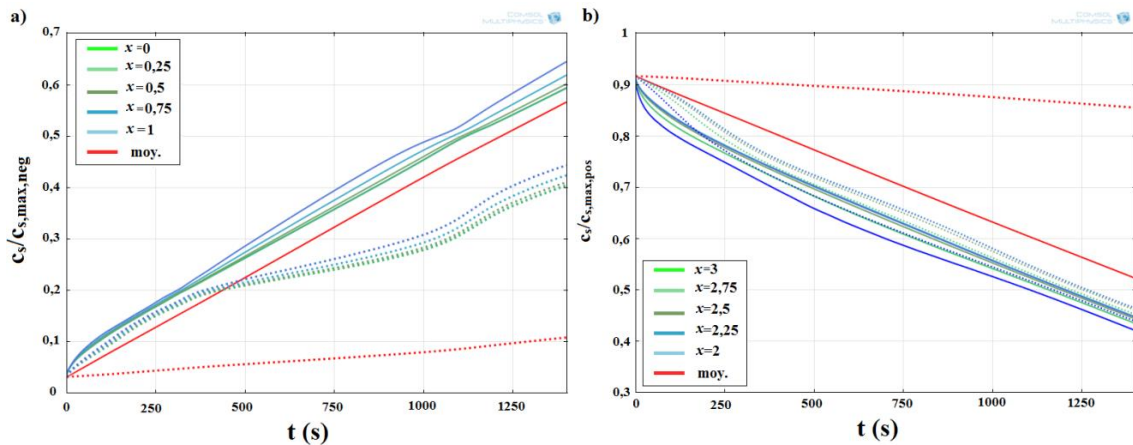


Figure 3.24 : Taux d'insertion à la surface du grain de matière active pour différentes abscisses et moyennes correspondantes dans le grain (rouge) pour les électrodes a) négative et b) positive telles que $R_{s,B} = 10 R_{s,A}$ (cas i.) (traits continus : particules de type A ; traits pointillés : particules de type B).

La Figure 3.25 a. montre le taux d'insertion, ou du moins l'état de charge de l'élément (afin de se rapporter à une même échelle pour les deux électrodes), à travers les particules de type A et B et le long de l'épaisseur des électrodes. On peut vérifier qu'à l'instant final l'état de charge des particules de type A, de rayon plus faible, est plus homogène et plus élevé que celui des particules de type B.

Le cas ii, c'est-à-dire celui pour lequel la fraction volumique de solide est partagée suivant la relation : $\varepsilon_s = 0,25 \varepsilon_{s,A} + 0,75 \varepsilon_{s,B}$, est illustré par la Figure 3.25 b. La densité de courant faradique vérifie bien le partage de courant selon le poids de fraction volumique représenté par chaque type de particule.

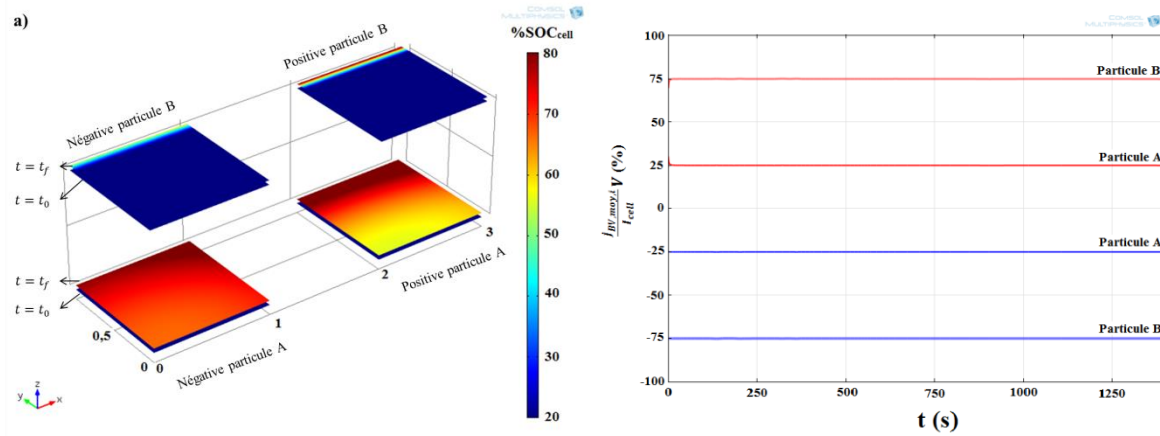


Figure 3.25 : a) Etat de charge de l'électrode ramené en état de charge de l'élément dans la matière active des particules A et B avec $R_{s,B} = 10R_{s,A}$ (cas i.) à l'instant initial $t = t_0$ et à l'instant final $t = t_f$ (axe x : coordonnée x ; axe y : coordonnée y et axe z : échelle de temps relative) et b) courant faradique moyen relatif à la particule $i \frac{j_{BV,moy,i}}{I_{cell}} V$ en fonction du temps avec $\varepsilon_s = 0,25 \varepsilon_{s,A} + 0,75 \varepsilon_{s,B}$ (cas ii.) (avec V volume de l'électrode et $j_{BV,moy,i}$ densité de courant faradique moyenne à la surface de la particule $i = A$ ou B).

3.4.3.4 Conclusion sur la validation du modèle VL41M

Pour résumer, les validations à échelle de temps courts $t \leq 100$ s, ont montré qu'une capacité de double couche électrochimique de l'ordre de $0,01 \text{ F.m}^{-2}$ conviendrait à notre système. Des écarts en tension ont été mesurés entre le modèle et les tests expérimentaux. Néanmoins, cet écart diminue avec la durée des essais. Il semblerait même n'avoir lieu qu'aux forts états de charge.

En ce qui concerne les validations à échelle de temps longs $t > 100$ s dans le cas de l'élément de type VL41M, les simulations et les essais expérimentaux associés sont en accord. Il est à souligner toutefois que des différences apparaissent en début de décharge pour les températures négatives pour lesquelles un phénomène de couplage électrothermique devrait être pris en compte dans le modèle. De plus, il semble que la limitation cinétique de fin décharge expérimentale soit plus importante que celle modélisée à basses températures.

Enfin, les quelques vérifications effectuées pour deux types de populations de matière active différentes par électrode, c'est-à-dire de rayons différents puis de fraction volumique inégales, n'ont pas révélé d'incohérence.

3.5 ANALYSE IN-SITU PAR LA DERIVEE

L'outil, qui est présenté dans ce paragraphe, repose sur l'analyse de la courbe dérivée du profil de tension élément en fonction de la capacité. Cette fonction analysée sera nommée dU_{cell}/dQ par la suite. L'ensemble des essais qui suivent concernent des éléments de production ou de laboratoire de type VL41M.

3.5.1 Etat de l'art

Cette technique n'est pas nouvelle puisqu'elle a été utilisée à plusieurs reprises dans des études antérieures sur des batteries Li-ion [41] [42] [43] [44] [45]. Cependant elle n'a pas été mise en place ici dans le même but. En effet, bien souvent la fonction inverse dQ/dU_{cell} est utilisée et tracée en fonction de la tension aux bornes de l'élément U_{cell} (Figure 3.34). Certains auteurs nomme cette technique « analyse de la capacité incrémentale » (incremental capacity analysis (ICA), en anglais) [42]. En effet, cette fonction présente une unité homogène à des farad. L'approche consiste à identifier les pics des différentes réactions se produisant lors de la charge et de la décharge de l'élément qui sont détectés et éventuellement suivre et quantifier leur déplacement avec le vieillissement. Chaque pic, relatif à un processus électrochimique particulier, admet une forme, une intensité et une position en potentiel qui lui sont spécifiques et qui dépendent notamment de la température d'essai, des régimes de charge et de décharge. L'emplacement des pics en potentiel varie selon la polarisation occasionnée. Toutefois, à faible régime, le décalage dû à la polarisation devient négligeable, ce qui permet de comparer des électrodes ou des accumulateurs préparés ou vieillis dans différentes conditions [44]. Pour l'exemple de la Figure 3.26, Striebel avance que le changement le plus important se produit au niveau du pic d'intercalation correspondant au pallier LiC_6 - LiC_{12} , là où le lithium est le plus étroitement confiné et attribue ainsi le vieillissement à une perte d'ordre dans la structure du graphite [43].

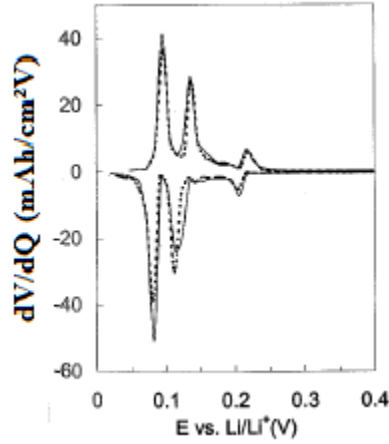


Figure 3.26 : Représentation de dU_{cell}/dQ pour un régime C/25 sur une électrode de graphite neuve (–) et vieillie (...), cette dernière provenant d'un élément ayant cyclé à 100% de DOD (depth of discharge) et à 60 °C [43].

Cette approche est également appréciée dans le cadre de la technologie $\text{LiC}_6/\text{Li}_x\text{FePO}_4$. En effet, du fait de l'unique et large plateau de tension spécifique à l'électrode de Li_xFePO_4 , la fonction dérivée de cette électrode est plate. Les régions correspondantes aux solutions solides des phases terminales de LiFePO_4 et FePO_4 , obtenues respectivement à l'état déchargé et à l'état chargé, sont écartées de l'étude. Ainsi, les pics intermédiaires visibles sur la fonction dérivée reflètent directement la signature de l'électrode négative et plus exactement des changements de phase connus au graphite.

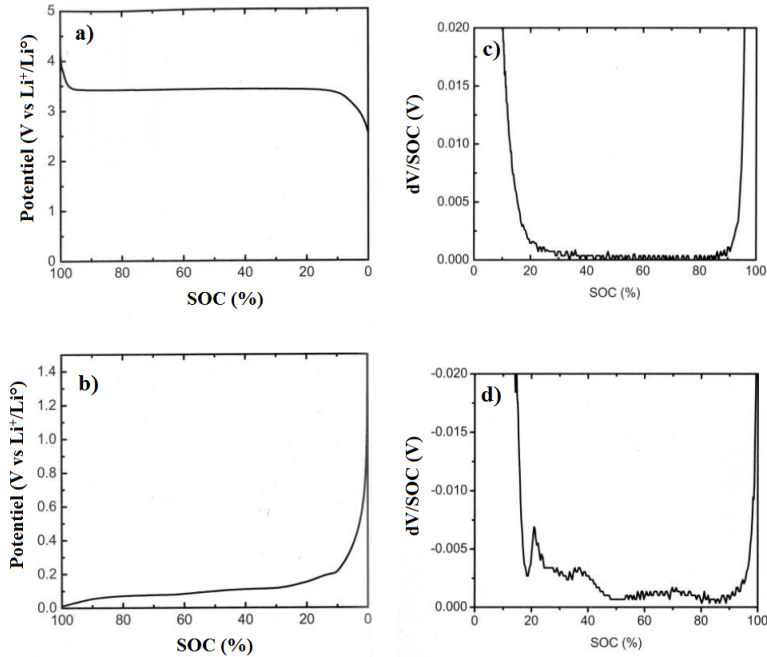


Figure 3.27 : Profils de décharge a) d'une électrode de LiFePO_4 et b) d'une électrode de graphite, chacune face à une électrode de lithium et c) et d) leurs dérivées respectives [41].

De la même façon, Dubarry [42] parvient à obtenir des courbes dérivées d'une remarquable définition/qualité, pour lesquelles il détecte cinq transitions de phase de l'électrode de graphique (Figure 3.28). Par cette approche, il étudie qualitativement le processus de dégradation lors du cyclage à température élevée des éléments par rapport au cyclage à 25 °C, en suivant l'évolution de l'intensité des pics et le déplacement des pics de la capacité incrémentée en fonction de la tension.

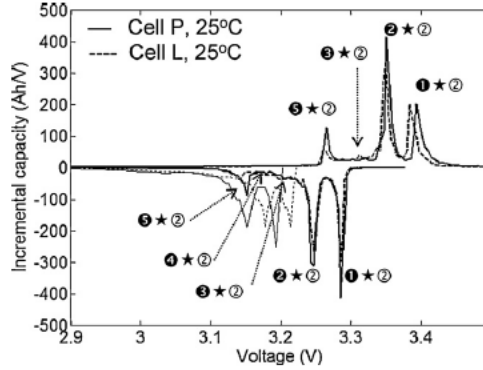


Figure 3.28 : Tracé de la dérivée incrémentale comme signature de l'état non vieilli de deux éléments de chimie $\text{LiC}_6/\text{LiFePO}_4$ [42].

3.5.2 Principe de la méthode

L'approche de l'étude menée ici se veut quelque peu différente de celles de la littérature, puisqu'elle consiste à tracer la fonction dérivée dU_{cell}/dQ en fonction de l'état de charge. L'objectif est d'identifier par cet outil de dérivation le pic de LiC_{12} ainsi que sa position en terme de capacité échangée depuis le début de la décharge. Si la décharge est bien limitée par l'électrode négative (ce qui est le cas en début de vie à régime de décharge suffisamment lent puisque c'est l'électrode négative qui limite thermodynamiquement l'élément en décharge après formation) (cf. chapitre IV), il est alors possible d'en déduire la position de l'axe x_{neg} par rapport à la décharge de l'élément en considérant les pics des composés monophasés spécifiques au graphique (Figure 3.29 a.) et en particulier celui de LiC_{12} . Ainsi, l'axe en Ah est transformé en taux d'insertion dans la particule de matière active négative x_{neg} (Figure 3.29 b.).

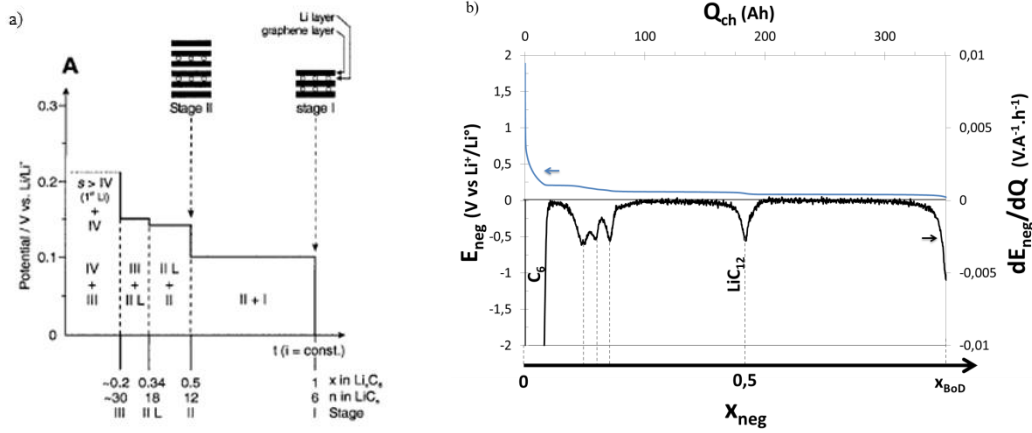


Figure 3.29 : a) Schéma représentatif des différents composés monophasés du graphite lors d'une charge à courant constant [46] et b) charge à C/50 d'une demi-pile bouton de graphite et équivalence entre les abscisses en Ah et en taux d'insertion x_{neg} grâce à l'identification du pic de LiC_{12} et la limitation thermodynamique correspondante à C_6 .

Toutefois, rappelons que la chimie de l'électrode positive d'intérêt ici est celle du NCA et non celle du $LiFePO_4$ qui ne présentait pas de problème aux auteurs précités pour l'identification des pics de graphite. Etant donné que les profils de charge/décharge des composés LFP et NCA sont très différents, il est nécessaire de s'assurer que le profil de la dérivée de l'électrode de NCA ne vient pas perturber l'identification des pics de graphite en configuration élément.

En effet, puisque la tension aux bornes de l'élément provient de la différence :

$$U_{cell} = E_{pos} - E_{neg} \quad (\text{Eq. 3.10})$$

la fonction dérivée correspondante à la variation de tension élément s'écrit alors :

$$\frac{dU_{cell}}{dQ} = \frac{dE_{pos}}{dQ} - \frac{dE_{neg}}{dQ} \quad (\text{Eq. 3.11})$$

Elle dépend de la dérivée du profil de potentiel de chacune des deux électrodes.

La Figure 3.30 présente les variations de potentiel et la fonction dérivée correspondante de l'électrode négative de graphite issu d'un élément de laboratoire de type pile bouton complète (dont les électrodes négative et positive sont des électrodes d'élément VL41M) obtenues à 25 °C, alors que la Figure 3.31 présente les fonctions équivalentes obtenues aux bornes d'un élément de production VL41M. La comparaison de ces deux figures révèle que le pic de LiC_{12} est visible également sur l'élément complet à échelle réelle. Néanmoins les pics intermédiaires correspondants à la fin de la décharge sont moins bien définis sur la Figure 3.31. L'effet de l'électrode positive sur la dérivée dU_{cell}/dQ semble seulement entraîner une translation vers les valeurs négatives de la ligne de base de cette dérivée. Cette translation n'affecte toutefois pas le positionnement du pic de LiC_{12} , qui une fois identifié et dans le cas d'une

limitation thermodynamique par l'électrode négative, permet de positionner l'axe des abscisses selon la variation du taux d'insertion de l'électrode négative (Figure 3.29 b.).

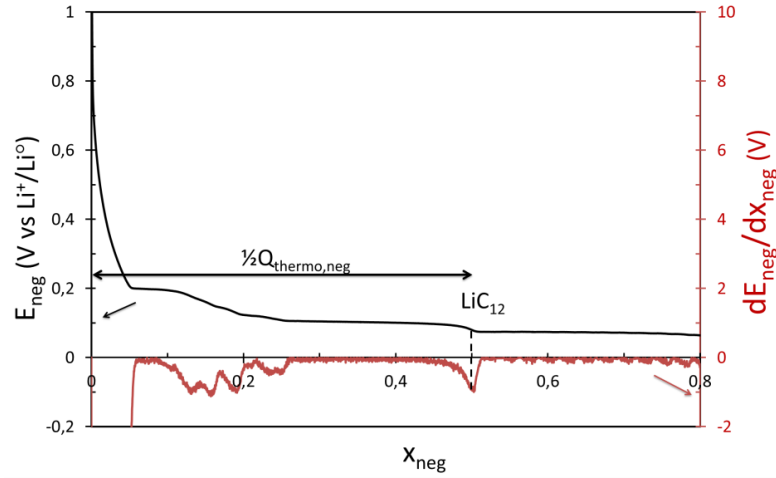


Figure 3.30 : Variations expérimentales du potentiel de l'électrode de graphite issue d'une pile complète et sa courbe dérivée zoomée en fonction du taux d'insertion de lithium dans l'électrode négative à C/50 et 25 °C.

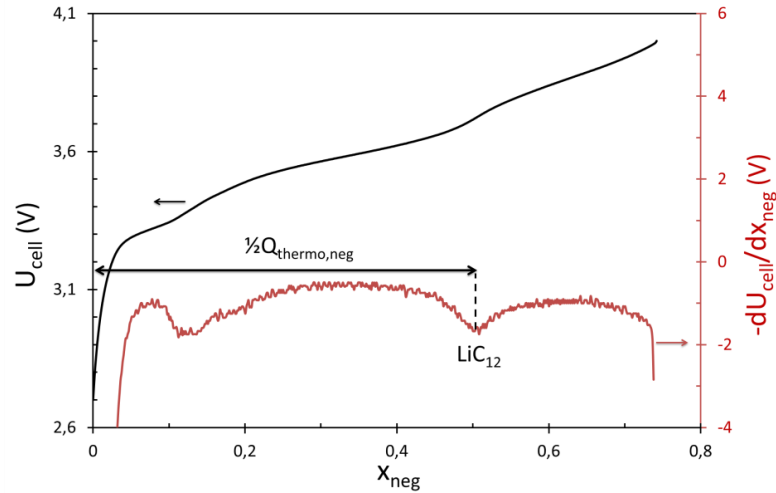


Figure 3.31 : Variations expérimentales du potentiel d'un élément VL41M et sa courbe dérivée zoomée en fonction de la SOC à C/50 et 25 °C.

Dans ces conditions, la distance comprise entre l'état déchargé, où $x_{neg} = 0$ et le pic de LiC_{12} correspond à la demi capacité thermodynamique de l'électrode négative. D'autre part, ceci dévoile une autre finalité de cette méthode. En effet, en permettant d'évaluer le taux d'insertion à l'état chargé dans la matière active graphitée : x_{BoD} (*BoD* beginning of discharge en anglais), il est alors possible de suivre au cours de la vie de l'élément, l'état de santé/l'usure de l'élément (chapitre IV).

3.5.3 Mise en place de la méthode

L'exécution de la méthode de la dérivée nécessite quelques précautions lors de l'établissement de la procédure d'essai électrique correspondant :

- régime de décharge ;
- température d'essai ;
- nombre de points d'acquisition minimum ;
- pas d'acquisition adapté à l'appareil de mesure.

En effet, une première condition requise est de promouvoir des conditions opératoires aboutissant à une limitation thermodynamique de l'électrode négative. Pour cela des régimes de charge/décharge lents ou bien des températures élevées peuvent être parfaitement adaptés. En effet, pour des régimes trop élevés ou pour des températures trop basses, la décharge de l'élément est limitée cinétiquement par l'électrode positive. Ainsi, l'essai est réalisé autant que possible à un régime aussi faible que C/50 et à 25 °C, qui est assimilable à un pseudo-OCV, comme il a été vérifié précédemment (cf. chapitre II ; §2.2.1.). Dans de telles conditions et tant que l'élément n'a pas subi de vieillissement, nous savons que la décharge est limitée thermodynamiquement par l'électrode négative.

Ensuite, pour préserver des conditions comparables entre les différentes caractérisations, l'élément est préalablement placé à l'état chargé : 4 V suivi d'un floating, qui consiste à maintenir la tension de 4 V jusqu'à diminution du courant à un régime C/50, assimilable à un état de quasi-équilibre. L'appareil de mesure et de contrôle utilisé est un banc Digatron de type UBT 50-018-6(4), dont la gamme de tension de charge/décharge est de $[(-1) \text{ V} - 18 \text{ V}]$ et la gamme de courant de $[0.1 \text{ A} - 50 \text{ A}]$.

D'autre part, afin d'obtenir une précision et une résolution correctes du profil dérivé, avec un bruit de faible amplitude, un nombre minimal de points d'acquisition de tension est nécessaire. Celui-ci est fixé à 100 points au minimum.

De plus, le pas d'acquisition doit être adapté aux caractéristiques de l'appareil de mesure et plus précisément à la résolution en tension de son convertisseur Analogique/Digital et à la stabilité de son courant. Pour faciliter le traitement des données, un pas de temps fixe est préféré à une grille constituée d'un pas de temps associé à un pas de tension. Ce pas de temps d'acquisition est fixé à la période de temps correspondant à 0,2% de la capacité nominale de l'élément, soit fixé à 360 s pour une décharge au régime C/50.

3.6 ANALYSE IN-SITU PAR LA PENTE

3.6.1 Etat de l'art

Des outils destinés à évaluer l'état de vieillissement, et basés sur l'utilisation de la pente des profils de tension, ont été proposés antérieurement et brevetés, notamment par les sociétés Yozaki Corporation [47] et Toyota [48]. La finalité des outils qu'ils proposent est de pouvoir estimer l'état de charge de la batterie lors de son fonctionnement, quel que soit son état de vieillissement et de façon embarquée. Ils proposent une méthode et un outil de calcul du degré de vieillissement de la batterie. Ils suivent notamment les variations de pente du profil de tension. Néanmoins, leur objectif n'est pas d'attribuer une dégradation à un mécanisme de vieillissement ou même de l'attribuer à l'une ou l'autre des électrodes. Par ailleurs peu d'articles scientifiques traitent de cette méthode, sûrement du fait de non divulgation avant la publication des brevets.

3.6.2 Principe de la méthode

Dans cette étude, la finalité de l'outil est d'évaluer l'usure éventuelle de la matière active positive au cours de son vieillissement. Lors de l'usure de toute matière active, le nombre de sites disponibles pour l'espèce insérée diminue. Cette réduction du nombre de sites se traduit par une réduction de capacité échangée pour une variation de potentiel donné. Dans le cas de l'électrode positive, dont le profil de potentiel est pentu, une perte de sites disponibles entraîne une augmentation de la pente 'moyenne' du profil de décharge de part et d'autre de LiC_{12} .

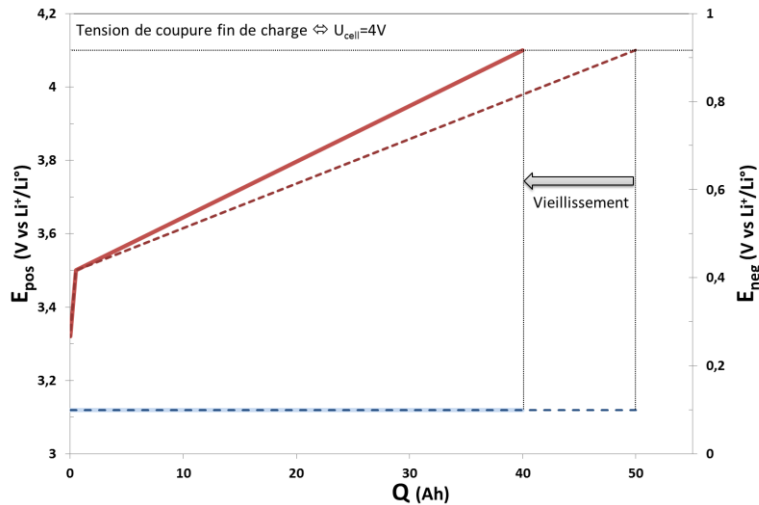


Figure 3.32 : Schéma représentatif de vieillissement par réduction du nombre de sites accessibles pour chacune des matières actives négatives et positive (traits discontinus : cas non vieillis et traits continus : cas vieillis).

En assimilant, de manière grossière, le profil de tension de l'électrode négative à un plateau unique, la tension mesurée aux bornes de l'élément reflète alors le profil de tension de l'électrode positive.

Moyennant ces hypothèses, la méthode consiste à évaluer la pente du profil de tension mesurée à un régime fixe, aux bornes de l'élément, à l'état neuf et à l'état de vieillissement observé de la batterie. Une correction de la pente due à l'électrode négative est ensuite apportée, grâce à la connaissance du profil de tension de l'électrode négative obtenu au même régime sur une pile bouton. En toute rigueur, il est également nécessaire d'effectuer la dérivée du profil de tension afin de connaître les taux d'insertion de l'électrode négative pour lesquels l'évaluation de la pente est réalisée.

3.6.3 Mise en place de la méthode

La mise en place de la méthode nécessite quelques précautions, étant donné qu'elle est très sensible notamment au choix des points pour lesquels la pente est évaluée. Ainsi, pour être reproductible et comparable entre deux états de vieillissement pour lesquels les électrodes ont été « décalées » en capacité l'une vis-à-vis de l'autre, des spécifications doivent être imposées.

Tout d'abord, la méthode est appliquée lors d'une décharge effectuée entre 4 V et 2,7 V à régime lent et fixe de C/50 à la température de 25 °C. En effet, il a été vérifié au chapitre II que ce régime était suffisamment lent pour pouvoir être assimilable à une courbe au repos.

Ensuite, la pente doit être évaluée avant et après vieillissement, soit entre deux différents taux d'insertion fixés de l'électrode positive, c'est-à-dire entre deux potentiels fixés (Figure 3.33), soit entre deux capacités déchargées fixées (Figure 3.34). Afin de retrancher la pente due à l'électrode négative, il est préférable de se positionner sur l'un des deux principaux plateaux que présente cette électrode et éviter de se placer au niveau des zones monophasées pour lesquelles le potentiel de l'électrode négative varie rapidement. Pour ce faire, un premier point de mesure est fixé au potentiel de 4 V élément, pour lequel l'électrode négative se trouve dans un équilibre de phase entre $\text{LiC}_{12}/\text{LiC}_6$, du moins tant que l'électrode positive n'a pas subi de vieillissement trop important. Au vu du positionnement des pics de LiC_{12} et de l'amalgame des différentes zones monophasées relatives aux composés LiC_{36} , LiC_{44} ,... de l'élément VL41M, le second point de mesure est fixé soit à une tension élément de 3,6 V pour ce qui concerne la première approche, soit à une capacité déchargée de 25 Ah pour la seconde approche. La pente de la tension élément p_{cell} pour un état de vieillissement considéré, est définie par :

$$p_{cell} = \frac{\Delta U_{cell}}{\Delta Q_{dch}} \quad (\text{Eq. 3.12})$$

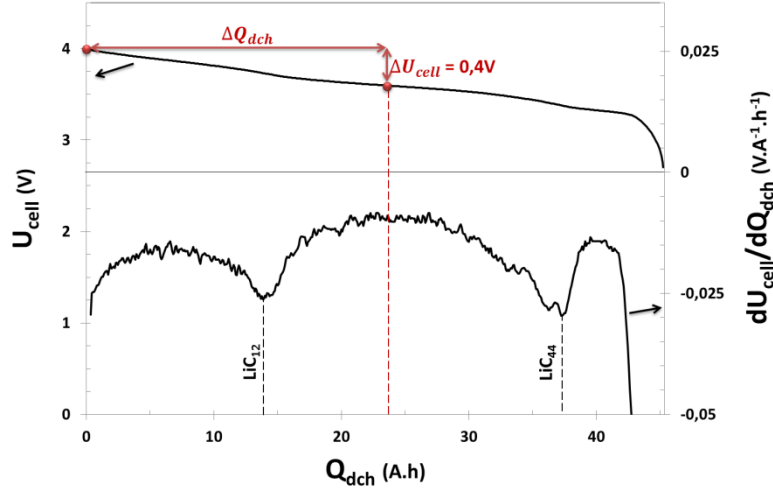


Figure 3.33 : Profil de décharge C/50 d'un élément VL41M neuf à 25 °C et la fonction dérivée correspondante. Illustration de la méthode de la pente pour une variation de tension élément ΔU_{cell} fixée à 0,4 V.

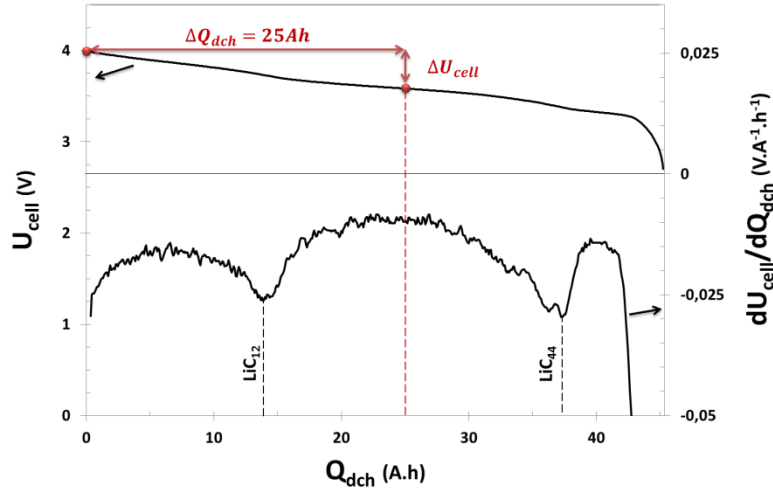


Figure 3.34 : Profil de décharge C/50 d'un élément VL41M neuf à 25 °C et la fonction dérivée correspondante. Illustration de la méthode de la pente pour une variation de capacité ΔQ_{dch} fixée à 25 Ah.

Par la suite, la correction due à la pente résultante de la tension d'électrode négative est apportée grâce au positionnement de l'axe du taux d'insertion de l'électrode négative, permettant d'évaluer les taux d'insertion x_{neg} relatifs aux deux points considérés pour l'évaluation de la pente. Une fois ces taux d'insertion estimés, les tensions de l'électrode négative correspondantes à ces deux points sont évaluées grâce au profil d'OCV réalisé à C/50 et à 25 °C sur pile bouton à deux électrodes. De cette façon, la pente de l'électrode négative p_{neg} est évaluée de façon équivalente à la relation (Eq. 3.32) :

$$p_{neg} = \frac{\Delta U_{neg}}{\Delta Q_{dch}} \quad (\text{Eq. 3.13})$$

En conséquence de la relation (Eq. 3.31), la pente due à l'électrode positive est à son tour estimée par :

$$p_{pos} = p_{cell} + p_{neg} \quad (\text{Eq. 3.14})$$

3.7 CONCLUSION DU CHAPITRE III

Dans ce chapitre, trois différents outils, dont deux seront mis en application dans le chapitre IV, ont été présentés et mis au point.

Parmi ces outils figure le développement d'un modèle électrochimique sous le logiciel d'éléments finis COMSOL®. Ce modèle est basé sur les travaux de Newman, qui prennent en considération la théorie des solutions concentrées et des composés d'insertion. Dans un premier temps, cet outil a fait l'objet d'une validation à l'aide du jeu de paramètres d'entrée fourni dans les publications de Smith et Wang [21] [10]. Il s'est avéré que les résultats du modèle sont cohérents avec ceux présentés dans ces mêmes publications. Seuls quelques écarts minimes ont été constatés, attribuables soit aux différences entre les systèmes de résolution utilisés, soit à des incohérences entre données et figures dans ces publications.

Par la suite, cet outil, dont la fonction est de simuler le comportement de charge et de décharge des éléments Saft, a nécessité l'évaluation d'un jeu de paramètres d'entrée conséquent. Ceci a été réalisé à partir d'un élément produit et commercialisé par Saft de type VL41M. Pour mener à bien cette évaluation, des caractérisations expérimentales sur éléments de laboratoire ont été mises en œuvre afin de compléter les paramètres connus auparavant (cf. chapitre II). Les résultats obtenus ont ensuite été ajustés selon des fonctions mathématiques afin de pouvoir être introduites dans le modèle. Les paramètres en question sont la tension d'équilibre de chacune des électrodes de l'élément VL41M, la densité de courant d'échange de chacune des électrodes, le coefficient de diffusion en phase solide dans chacune des deux matières actives, la conductivité ionique de l'électrolyte et la conductivité électronique des électrodes.

Une fois ce jeu de paramètres relatifs à l'élément VL41M dressé, des validations ont été effectuées par comparaison des résultats du modèle avec ceux de tests électriques effectués sur éléments commercialisés VL41M. Ces validations ont été effectuées à échelle de temps courts et également à échelle de temps longs. Les validations effectuées à échelle de temps courts ont révélé qu'une valeur de capacité de double couche plus faible que celles indiquées dans la littérature convenait à la technologie du VL41M. A de telles échelles de temps, des différences de tension ont été relevées entre le modèle et les essais expérimentaux. Leur origine est difficilement interprétable, étant donné que ces écarts se réduisent avec la durée de l'essai et semblent intervenir principalement pour les forts états de charge. A échelle de temps longs, les résultats du modèle concordent bien avec l'expérience. Quelques écarts sont néanmoins à noter surtout à basses températures, révélant le besoin d'ajuster les énergies d'activation, ce qui pourra être fait par la suite. Les validations dans le cas de la prise en compte de deux lots de particules de matière active

par électrode n'ont pas révélé de dysfonctionnement dans la résolution du système d'équations implémenté. Néanmoins, ce type d'architecture du modèle sera plus utile et pourra être vérifié plus convenablement dans le cas d'électrodes constituées de matière active différentes.

Les deux autres outils consistent à effectuer des analyses de caractérisation électrique in situ (analyse de la dérivée dU_{cell}/dQ et analyse de l'évolution de la pente du profil de décharge) sur un élément de production. Ces outils sont basés sur des méthodes, utilisées antérieurement pour analyser qualitativement le vieillissement d'électrodes, qui ont été modifiées et généralisées à des éléments de production en vue d'obtenir des informations quantifiées sur leur état de vieillissement. Les principes de chacun des outils ainsi que les conditions de leur mise en œuvre ont été détaillés. Il faut souligner ici que ces outils restent délicats et sensibles. Les précautions à prendre pour obtenir des résultats cohérents ont donc été précisées.

3.8 BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

- [1] K. Amine, C. H. Chen, J. Liu, M. Hammond, A. Jansen, D. Dees, I. Bloom, D. Vissers, G. Henriksen, *Journal of Power Sources* 1 (2001) 684-687.
- [2] S. Bourlot, P. Blanchard, S. Robert, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 6841-6846.
- [3] M. Broussely, S. Herreyre, P. Biensan, P. Kasztejna, K. Nechev, R. Staniewicz, *Journal of Power Sources* 1 (2001) 13-21.
- [4] S. S. Choi, H. S. Lim, *Journal of Power Sources* 111 (2002) 130-136.
- [5] P. Ramadass, B. Haran, R. Whit, B. N. Popov, *Journal of Power Sources* 112 (2002) 606-613.
- [6] D. Zhang, B. S. Haran, A. Durairajan, R. E. White, Y. Podrazhansky, B. N. Popov, *Journal of Power Sources* 91 (2000) 122-129.
- [7] J. Macdonald, E. Tuncer, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 602 (2007) 255-262.
- [8] H. Schichlein, A. Müller, M. Voigts, A. Krügel, E. Ivers-Tiffée, *Journal of Applied Electrochemistry* 32 (2002) 875-882.
- [9] U.S. Department of Energy, «PNGV (partnership for a new generation of vehicles) battery test manual,» Fév. 2001.
- [10] K. Smith, C. Wang, *Journal of Power Sources* 160 (2006) 662-673.
- [11] D. Aurbach, B. Markovsky, A. Rodkin, M. Cojocaru, E. Levi, H.-J. Kim, *Electrochimica Acta* 47 (2002) 1899-1911.
- [12] B. Markovsky, A. Rodkin, Y. S. Cohen, O. Palchik, E. Levi, D. Aurbach, H.-J. Kim, M. Schmidt, *Journal of Power Sources* 1 (2003) 504-510.
- [13] P. Ramadass, B. Haran, R. White, B. N. Popov, *Journal of Power Sources* 112 (2002) 614-620.
- [14] M. Spahr, H. Wilhelm, T. Palladino, N. Dupont-Pavlovsky, D. Goers, F. Joho, P. Novak, *Journal of Power Sources* 1 (2003) 543-549.
- [15] N. Legrand, « Saft_MultiPhyModel_STB_v13.01, » Rapport interne Saft, Bordeaux, France (2013).
- [16] N. Kosova, E. Devyatkina, V. Kaichev, A. Slobodyuk, *Solid State Ionics* 192 (2011) 284-288.
- [17] K.-S. Lee, S.-T. Myung, D.-W. Kim, Y.-K. Sun, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 6974-6977.
- [18] T. Fuller, M. Doyle, J. Newman, *Journal of the Electrochemical Society* 141 n°11 (1994) 1-10.
- [19] M. Doyle, T. Fuller, J. Newman, *Journal of the Electrochemical Society* 140 n°16 (1993) 1526-1533.
- [20] M. Doyle, J. Newman, *Electrochimica Acta* 40 n°113-14 (1995) 2191-2196.

- [21] K. Smith, C. Wang, *Journal of Power Sources* 161 (2006) 628-639.
- [22] K. Smith, C. Rahn, C. Wang, *Energy Conversion and Management* 48 (2007) 2565-2578.
- [23] A. Colclasure, R. Kee, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 8960–8973.
- [24] I. Ong, J. Newman, *Journal of the Electrochemical Society* 146 n°112 (1999) 4360-4365.
- [25] J. Newman, K. E. Thomas-Alyea, *Electrochemical systems* Third edition, Wiley Inter-Science (2004).
- [26] S. Raël, M. Hinaje, *Journal of Power Sources* 222 (2013) 112-122.
- [27] I. V. Thorat, D. E. Stephenson, N. A. Zacharias, K. Zaghbi, J. N. Harb, D. R. Wheeler, *Journal of Power Sources* 188 (2009) 592–600.
- [28] S. Raël, M. Hinaje, B. Davat, «Modèle électrochimique d'une batterie Li-ion,» Rapport interne - Contrat GREEN-Saft, Nancy, 2010.
- [29] M. Doyle, J. Meyers, J. Newman, *Journal of the Electrochemical Society* 147 n°11 (2000) 99-110.
- [30] M. Park, X. Zhang, M. Chung, G. Less, A. Sastry, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 7904-7929.
- [31] J. O. Bockris, A. Reddy, *Modern Electrochemistry* New-York: A Plenum/Rosetta (1977) 385-387.
- [32] A. Chagnes, Propriétés de transport dans les électrolytes concentrés à base de butyrolactone. Application aux accumulateurs rechargeables au lithium, Thèse Université de Tours (2002).
- [33] M. Doyle, J. Newman, A. Gozdz, C. Schmutz, J. Tarascon, *Journal of Electrochemical Society* 143 n°16 (1996) 1890-1902.
- [34] P. Arora, M. Doyle, A. Gozdz, R. White, J. Newman, *Journal of Power Sources* 88 (2000) 219-231.
- [35] A. Nyman, M. Behm, G. Lindbergh, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 6356-6365.
- [36] R. Bobade, S. Pakade, S. Yawale, *Journal of Non-Crystalline Solids* 355 (2009) 2410-2414.
- [37] G. Gu, S. Bouvier, C. Wu, R. Laura, M. Rzeznik, K. Abraham, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 3127-3139.
- [38] L. Valoen, J. Reimers, *Journal of the Electrochemical Society* 152 n°15 (2005) A882-A891.
- [39] K. Kumaresan, G. Sikha, R. White, *Journal of the Electrochemical Society* 155 n°12 (2008) A164-A171.
- [40] J. P. Meyers, M. Doyle, R. M. Darling, J. Newman, *Journal of the Electrochemical Society* 147 n°18 (2000) 2930-2940.
- [41] P. Liu, J. Wang, J. Hicks-Garner, E. Sherman, S. Soukiazian, M. Verbrugge, H. Tataria, J. Musser, P. Finamore, *Journal of the Electrochemical Society* 157 n°14 (2010) A499-A507.
- [42] M. Dubarry, B. Y. Liaw, M.-S. Chen, S.-S. Chyan, K.-C. Han, W.-T. Sie, S.-H. Wu, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 3420-3425.
- [43] K. A. Striebel, J. Shim, E. J. Cairns, R. Kostecki, Y.-J. Lee, J. Reimer, T. J. Richardson, P. N. Ross, X. Song, G. V. Zhuang, *Journal of the Electrochemical Society* 151 n°16 (2004) A857-A866.
- [44] M. Dubarry, B. Y. Liaw, *Journal of Power Sources* 194 (2009) 541-549.
- [45] J. Shim, K. A. Striebel, *Journal of Power Sources* 130 (2004) 247-253.
- [46] M. Winter, K.-C. Moeller, J. Besenhard, Chapter 5: Carbonaceous and graphitic anodes, *Lithium-Ion Batteries* Japan, Springer (2009) 144-194.
- [47] Youichi Arai, Shuji Satake, Yoshiya Miyazaki, Method of estimating state of charge and open circuit voltage of battery,

- and method and device for computing degradation degree of battery, Japan Brevet US 6,850,038 B2, 01 02 2005.
- [48] K. Takahashi, Y. Nishi, S. Tomura, N. Haga, T. Fuchimoto, Degradation determination device and degradation determination method for lithium ion secondary battery, Japan Brevet WO 2011/128756 A1, 20 10 2011.
- [49] A. Bowker, G. Lieberman, *Méthodes Statistiques de l'Ingénieur*, Dunod (1965) 212-248.
- [50] H. H. Girault, *Electrochimie Physique et Analytique*, Lausanne: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes 2 (2007).
- [51] S. Santhanagopalan, R. White, Porous Electrodes, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* de J. Garche - Elsevier 2 (2009) 110-120.

3.9 ANNEXES DU CHAPITRE III

3.9.1 Annexe 1 : Approche statistique basée sur la méthode des moindres carrés

En faisant l'hypothèse d'une relation linéaire entre la performance Y (la durée d'essai dans le cas du modèle de Broussely) et les facteurs indépendants X_i (la perte relative de capacité et son carré dans le cas du modèle de Broussely [3]), l'approche statistique [49] consiste à utiliser la méthode dite des moindres carrés pour ajuster les paramètres $\{A_0, A_1, \dots, A_i, \dots, A_n\}$ de la fonction suivante :

$$y_j = A_0 + A_1 X_{1,j} + \dots + A_{i,j} X_{i,j} + \dots + A_{n,j} X_{n,j} + \epsilon_j = \hat{y}_j + \epsilon_j \quad (\text{Eq. 3.15})$$

avec y_j valeur mesurée et $\hat{y}_j$ valeur estimée, ϵ_j erreur et j $j^{\text{ème}}$ mesure. Cette erreur est supposée suivre une distribution gaussienne de moyenne nulle et d'écart type σ . L'ajustement passe par la minimisation de la fonction Q somme des carrés des écarts :

$$Q = \sum_{j=1}^m \epsilon_j^2 \quad (\text{Eq. 3.16})$$

aboutissant aux estimations des a_i des paramètres A_i , des écarts types se_i des a_i , de l'écart type se_y des valeurs ajustées $\hat{y}_j$ de y_j et de F valeur statistique. La régression est réalisée sous le logiciel Microsoft Excel, grâce à la fonction appelée "droitereg". De plus, les résultats de la régression linéaire permettent de calculer l'intervalle de confiance des valeurs estimées correspondantes aux temps t_j :

$$\hat{y}_j - t_{5\%,DF} se_y < Y_j < \hat{y}_j + t_{5\%,DF} se_y \quad (\text{Eq. 3.17})$$

avec $t_{5\%,DF}$ coefficient de la table de Student avec un seuil de confiance de 95% et DF nombre de degrés de liberté. La valeur de ce coefficient est également obtenu par la fonction appelée « loi.student.inverse » d'Excel.

L'intervalle de confiance relatif aux valeurs estimées dans la zone d'extrapolation, c'est-à-dire au-delà de la durée des essais $t_0 > \text{Max}(t_j)$, est évalué par les relations suivantes :

$$\hat{y}_0 - t_{5\%,DF} \sqrt{\frac{n+1}{n} s_{e_y}^2 + \sum_i s_{e_i}^2 (X_{i,0} - \bar{X}_i)^2} < y_0 < \hat{y}_0 + t_{5\%,DF} \sqrt{\frac{n+1}{n} s_{e_y}^2 + \sum_i s_{e_i}^2 (X_{i,0} - \bar{X}_i)^2} \quad (\text{Eq. 3.18})$$

avec n nombre de degré de liberté, $\bar{X}_i$ moyenne du facteur indépendant X_i des mesures et $X_{i,0}$ valeur particulière du facteur X_i pour calculer l'intervalle de confiance.

3.9.2 Annexe 2 : Equations générales et conditions aux limites du modèle multiphysique

Cette partie démontre et justifie les différentes équations générales décrites dans le Tableau 3.1. Le modèle est structuré comme la juxtaposition de différents domaines (Figure 3.35) : (I) l'électrode négative, (II) l'électrode positive, (III) le séparateur, (IV) la phase électrolytique, et (V) les matières actives de type A et B.

Les différents phénomènes pris en compte dans ce modèle sont :

- la conduction ionique dans la phase électrolytique, avec la densité de courant ionique : $\vec{j}_e$ [A.m⁻²];
- la conduction électronique dans les phases solides des électrodes, avec la densité de courant électronique $\vec{j}_s$ [A.m⁻²];
- le flux de lithium inséré dans les particules de matière active solide, avec la densité de flux de lithium inséré globale : $\vec{N}_s$ – dans les particules A et B : $\vec{N}_{s,A}$ et $\vec{N}_{s,B}$ – [mol.m⁻².s⁻¹];
- le flux d'ions Li^+ et PF_6^- dans la phase électrolytique, avec la densité de flux d'espèce ionique : $\vec{N}_e$ [mol.m⁻².s⁻¹].

La densité de courant de transfert de charge est notée $j_{BV}|_x$, avec $j_{BV}|_x = j_{BV,A}|_x + j_{BV,B}|_x$ vérifié pour chaque électrode [A.m⁻³]. La densité de courant non faradique, relative à la capacité de double couche est appelée j_{dc} .

Comme il a été mentionné précédemment, il en découle la prise en compte de cinq variables de nature différente :

- $c_{s,A}(r, t)$, $c_{s,B}(r, t)$ les concentrations de lithium inséré dans les particules de matières actives solides des différentes électrodes [mol.m⁻³];

- $c_e(l, t)$ la concentration dans la phase électrolytique [mol.m^{-3}] ;
- $\phi_s(l, t)$ le potentiel des phases solides de chacune des électrodes [V] ;
- $\phi_e(l, t)$ le potentiel de la phase électrolytique par rapport à l'électrode de référence de lithium métal plongée dans ce même électrolyte à la concentration $c_e(l, t)$, qui pourrait également se nommer : $\phi_{e/Li(c_e)}(l, t)$ et s'écrire :

$$\phi_{e/Li(c_e)}(l, t) = \phi_e - \phi_{Li(c_e)} \quad (\text{Eq. 3.19})$$

avec $\phi_{Li(c_e)}$ le potentiel de l'électrode de référence pouvant s'exprimer par :

$$\phi_{Li(c_e)} = \phi_{Li}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_e(l)}{c_e^0} \right) \quad (\text{Eq. 3.20})$$

La mise en œuvre du modèle passe par la prise en compte des profils de tension à l'équilibre des électrodes négative et positive, appelées courbes d'OCV (open circuit voltage). Ces courbes d'OCV ont été mesurées pour des piles boutons avec électrode de référence en lithium métal, plongée dans l'électrolyte à la concentration d'équilibre $c_{e,moy}$. Le potentiel d'électrolyte par rapport à cette référence dans ce milieu s'écrit :

$$\phi_{e/Li(c_{e,moy})} = \phi_e - \phi_{Li(c_{e,moy})} \quad (\text{Eq. 3.21})$$

Le potentiel de cette électrode de référence dans l'état d'équilibre s'exprime selon la loi de Nernst :

$$\phi_{Li(c_{e,moy})} = \phi_{Li}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_{e,moy}}{1} \right) \quad (\text{Eq. 3.22})$$

Une correction doit donc être apportée en un nœud du modèle pour pouvoir utiliser ces courbes d'OCV. Cette correction s'exprime en soustrayant la relation (Eq. 3.41 et Eq. 3.39) :

$$\phi_{e/Li(c_e(l))}(l, t) - \phi_{e/Li(c_{e,moy})} = \phi_{Li(c_{e,moy})} - \phi_{Li(c_e(l))} \quad (\text{Eq. 3.23})$$

Puis, en injectant (Eq. 3.40) et (Eq. 3.42) dans la relation (Eq. 3.23), on obtient :

$$\phi_{e/Li(c_e(l))}(l, t) = \phi_{e/Li(c_{e,moy})} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_{e,moy}}{c_e(l)} \right) \quad (\text{Eq. 3.24})$$

Le second terme du membre de droite est donc la correction à apporter pour pouvoir utiliser l'OCV défini par rapport à la concentration locale de l'électrolyte. Ceci peut être réalisé soit au niveau de l'expression du potentiel de l'électrolyte (§3.9.2.1.2), soit au niveau de l'expression du courant de transfert de charge (§3.9.2.3).

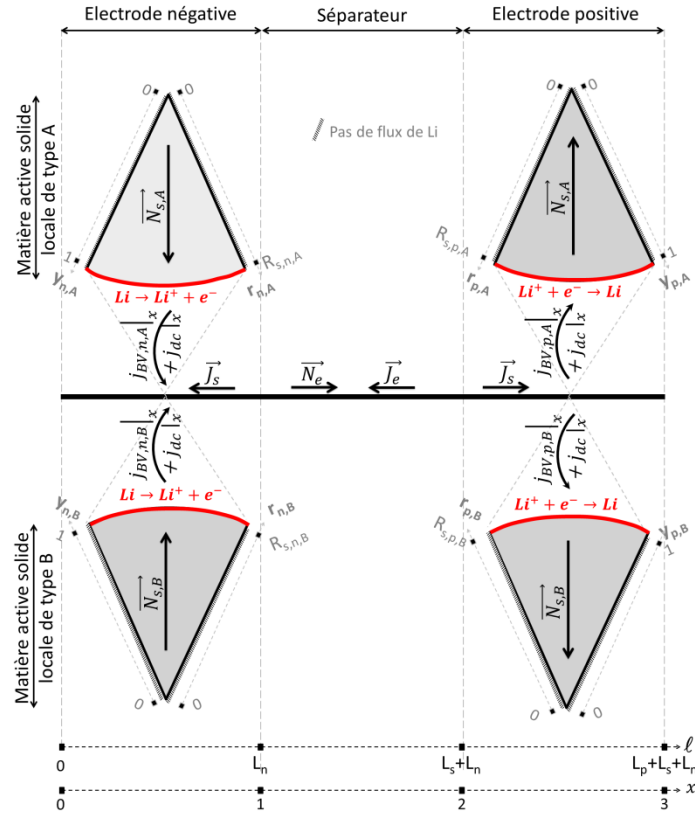


Figure 3.35 : Différents flux pris en compte dans le modèle lors d'une décharge.

3.9.2.1 Le transport de matière

3.9.2.1.1 Dans la matière active solide :

Les particules de matière active sont considérées comme des sphères de taille uniforme pour chacun des types de matière active. Elles sont soumises aux conditions aux limites relatives à une symétrie sphérique. Cette hypothèse permet de ne traiter qu'un problème de diffusion sphérique dans une seule particule selon la seule direction radiale r . La densité de flux de diffusion suit la première loi de Fick et s'écrit :

$$N_s = -D_s \frac{\partial c_s(r,t)|_l}{\partial r} \quad (\text{Eq. 3.25})$$

où l représente la position dimensionnée dans l'électrode de la particule considérée.

Le bilan de masse s'exprime en coordonnées sphériques selon la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial c_s|_l}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_s r^2 \frac{\partial c_s|_l}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(D_s \frac{\partial c_s|_l}{\partial \varphi} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(D_s \frac{\partial c_s|_l}{\partial \theta} \right) + \text{source} \quad (\text{Eq. 3.26})$$

En considérant une symétrie sphérique et sans terme source, l'équation précédente devient :

$$\frac{\partial c_s|_l}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_s r^2 \frac{\partial c_s|_l}{\partial r} \right) \quad (\text{Eq. 3.27})$$

Deux différentes conditions aux limites doivent être définies. Au centre de la particule, le flux de diffusion est nul, soit :

$$\left. \frac{\partial c_s|_l}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (\text{Eq. 3.28})$$

A la surface de la particule, la densité de flux de diffusion $N_s|_{r=R_s}$ équivaut à la densité de flux due à la réaction de transfert de charge $j_{BV}|_l$, qui est supposée suivre une loi cinétique de type Butler-Volmer, c'est-à-dire :

$$N_s|_{r=R_s} = -D_s \left. \frac{\partial c_s(r,t)|_l}{\partial r} \right|_{r=R_s} = \frac{j_{BV}|_l}{a_s F} \quad (\text{Eq. 3.29})$$

avec a_s surface d'échange par unité de volume de la sphère. Les conditions initiales requises au modèle sont prises uniformes dans les différentes particules de matière active, c'est-à-dire, relatives à un état d'équilibre. Ces conditions découlent des conditions initiales imposées par l'utilisateur.

3.9.2.1.2 Dans la phase électrolytique :

Rappelons les hypothèses relatives au transport de matière dans l'électrolyte :

- le transport de matière par convection est supposé négligeable ;
- la diffusion dans l'électrolyte suivant la direction radiale de la particule est extrêmement rapide et permet de négliger les différences entre la concentration moyenne de l'électrolyte à l'abscisse x et sa concentration en surface de l'électrolyte ;
- les transports de matière sont supposés unidirectionnels selon l'axe l perpendiculaire aux électrodes ;
- l'électrolyte est considéré comme électriquement neutre.

Dans le cas général, la densité de flux d'une espèce i s'exprime en fonction du gradient de potentiel électrochimique $\tilde{\mu}_i$ et de la vitesse d'écoulement du liquide. Ici, la vitesse d'écoulement est supposée nulle. La densité de flux s'écrit alors :

$$N_e^i = -c_i u_i \nabla \tilde{\mu}_i \quad (\text{Eq. 3.30})$$

avec u_i la mobilité de l'espèce i .

Le potentiel électrochimique s'exprime de la façon suivante :

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi_e \quad (\text{Eq. 3.31})$$

avec z_i la charge électrique de l'ion i et :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(a_i) \quad (\text{Eq. 3.32})$$

le potentiel chimique et : $a_i = f_i \frac{c_i}{c_i^\circ}$, l'activité chimique du composé i où f_i représente son coefficient d'activité (considéré comme étant égal à 1 par la suite en absence de valeurs mesurées), c_i sa concentration dans la solution et c° la concentration de référence, égale à 1 mol.L⁻¹ conventionnellement.

En introduisant (Eq. 3.31) et (Eq. 3.52) dans l'expression générale de la densité de flux (Eq. 3.30) et en considérant un problème cartésien unidirectionnel selon l , il vient :

$$N_e^i = -u_i RT \frac{\partial c_i}{\partial l} - z_i c_i u_i F \frac{\partial \phi_e}{\partial l} \quad (\text{Eq. 3.33})$$

avec F la constante de Faraday.

Etant donné que le transport de matière comprend celui des cations $Li^+ : N_e^+$ ainsi que celui des anions $PF_6^- : N_e^-$, cette expression peut être appliquée aux différents ions :

$$N_e^+ = -u_+ RT \frac{\partial c_e}{\partial l} - z_+ u_+ c_e F \frac{\partial \phi_e}{\partial l} \quad (\text{Eq. 3.34})$$

$$N_e^- = -u_- RT \frac{\partial c_e}{\partial l} - z_- u_- c_e F \frac{\partial \phi_e}{\partial l} \quad (\text{Eq. 3.35})$$

avec c_e la concentration en cations et en anions [mol.m⁻³], d'après l'hypothèse d'électroneutralité :

$$\sum_i z_i c_i = 0 \Leftrightarrow z_+ c_+ + z_- c_- = 0$$

Avec $z = z_+ = -z_-$ cette hypothèse entraîne :

$$c_{Li^+} = c_{PF_6^-} = c_e \quad (\text{Eq. 3.36})$$

Il est important de rappeler ici que le potentiel de la phase électrolytique $\phi_e(l, t)$ est calculé par rapport à une électrode de référence en lithium métallique plongée dans ce même électrolyte de concentration $c_e(l, t)$.

Dans les expressions (Eq. 3.34) et (Eq. 3.35), le premier terme de la partie droite est dû au transport par diffusion et le second au transport par migration.

D'après la relation de Nernst-Einstein – applicable en toute rigueur à des solutions infiniment diluées – le coefficient de diffusion de l'ion i dans la phase électrolytique D_e^i s'exprime selon :

$$D_e^i = RTu_i \quad (\text{Eq. 3.37})$$

avec R la constante universelle des gaz parfaits [$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$] et T la température absolue [K].

Ainsi, les expressions des densités de flux (Eq. 3.34) et (Eq. 3.35) deviennent :

$$N_e^+ = -D_e^+ \frac{\partial c_e}{\partial l} - zD_e^+ \frac{F}{RT} c_e \frac{\partial \phi_e}{\partial l} \quad (\text{Eq. 3.38})$$

$$N_e^- = -D_e^- \frac{\partial c_e}{\partial l} + zD_e^- \frac{F}{RT} c_e \frac{\partial \phi_e}{\partial l} \quad (\text{Eq. 3.39})$$

La densité de flux totale N_e comprend la somme des densités de chacun des deux ions :

$$N_e = -(D_e^+ + D_e^-) \frac{\partial c_e}{\partial l} - z(D_e^+ - D_e^-) \frac{F}{RT} c_e \frac{\partial \phi_e}{\partial l} \quad (\text{Eq. 3.40})$$

Les bilans de masse de chacun des ions s'écrivent en coordonnées cartésiennes :

$$\varepsilon_e \frac{\partial c_e}{\partial t} = D_e^+ \frac{\partial^2 c_e}{\partial l^2} + zD_e^+ \frac{F}{RT} \frac{\partial}{\partial l} \left(c_e \frac{\partial \phi_e}{\partial l} \right) + \frac{j_{BV}|l}{F} \quad (\text{Eq. 3.41})$$

$$\varepsilon_e \frac{\partial c_e}{\partial t} = D_e^- \frac{\partial^2 c_e}{\partial l^2} - zD_e^- \frac{F}{RT} \frac{\partial}{\partial l} \left(c_e \frac{\partial \phi_e}{\partial l} \right) \quad (\text{Eq. 3.42})$$

Par soustraction des deux équations précédentes, on obtient :

$$0 = (D_e^+ - D_e^-) \frac{\partial^2 c_e}{\partial l^2} + z(D_e^+ + D_e^-) \frac{F}{RT} \frac{\partial}{\partial l} \left(c_e \frac{\partial \phi_e}{\partial l} \right) + \frac{j_{BV}|l}{F} \quad (\text{Eq. 3.43})$$

Soit :

$$\frac{F}{RT} \frac{\partial}{\partial l} \left(c_e \frac{\partial \phi_e}{\partial l} \right) = - \frac{D_e^+ - D_e^-}{z(D_e^+ + D_e^-)} \frac{\partial^2 c_e}{\partial l^2} - \frac{j_{BV}|l}{zF(D_e^+ + D_e^-)} \quad (\text{Eq. 3.44})$$

Par ailleurs en remplaçant $\frac{F}{RT} \frac{\partial}{\partial l} \left(c_e \frac{\partial \phi_e}{\partial l} \right)$ dans l'expression (Eq. 3.41) par l'expression (Eq. 3.44), il vient :

$$\varepsilon_e \frac{\partial c_e}{\partial t} = D_e^+ \frac{\partial^2 c_e}{\partial l^2} + zD_e^+ \left(- \frac{D_e^+ - D_e^-}{z(D_e^+ + D_e^-)} \frac{\partial^2 c_e}{\partial l^2} - \frac{j_{BV}|l}{zF(D_e^+ + D_e^-)} \right) + \frac{j_{BV}|l}{F} \quad (\text{Eq. 3.45})$$

d'où :

$$\varepsilon_e \frac{\partial c_e}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 c_e}{\partial l^2} + \left(1 - \frac{D_e^+}{D_e^+ + D_e^-}\right) \frac{j_{BV}|_l}{F} \quad (\text{Eq. 3.46})$$

avec D_e le coefficient de diffusion global de l'électrolyte binaire :

$$D_e = \frac{2D_e^+ D_e^-}{z(D_e^+ + D_e^-)} \quad (\text{Eq. 3.47})$$

De plus, en introduisant le nombre de transport du cation dans l'expression (Eq. 3.46), cette dernière devient :

$$\varepsilon_e \frac{\partial c_e}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 c_e}{\partial l^2} + (1 - t_+) \frac{j_{BV}|_l}{F} \quad (\text{Eq. 3.48})$$

avec le nombre de transport de l'espèce i : $t_i = \frac{\kappa_i}{\sum_i \kappa_i} = \frac{z_i^2 u_i c_i}{\sum_i z_i^2 u_i c_i}$. En effet, à partir de la relation de Nernst-Einstein (Eq. 3.37) et de l'expression (Eq. 3.36), les nombres de transport des cations et des anions peuvent s'exprimer respectivement selon :

$$t_+ = \frac{z_+ D_+}{z_+ D_+ - z_- D_-} = \frac{D_+}{D_+ + D_-} \quad (\text{Eq. 3.49})$$

$$t_- = \frac{-z_- D_-}{z_+ D_+ - z_- D_-} = \frac{D_-}{D_+ + D_-} \quad (\text{Eq. 3.50})$$

Les conditions aux limites correspondant à notre système sont de deux types. D'une part, la densité de flux de matière est nulle au niveau des collecteurs de courant :

$$N_e|_{l=0; L_n+L_s+L_p} = 0 \quad (\text{Eq. 3.51})$$

D'autre part, il y a continuité des concentrations aux niveaux des interfaces électrode/séparateur et des flux (et non pas des densités de flux). Ceci se traduit par :

$$\epsilon_{e,n} N_e|_{l=L_n^-} = \epsilon_{e,s} N_e|_{l=L_n^+} \text{ et } \epsilon_{e,s} N_e|_{l=L_n+L_s^-} = \epsilon_{e,p} N_e|_{l=L_n+L_s^+} \quad (\text{Eq. 3.52})$$

L'état initial est considéré à l'équilibre, de manière à ce que la concentration en Li^+ dans l'électrolyte c_e soit uniforme et égale à la concentration moyenne $c_{e,moy}$ dans la phase électrolytique.

3.9.2.2 Le transport de charge

Dans chacune des électrodes, le courant total se partage entre une densité de courant ionique : J_e et une densité de courant électronique J_s . Au contraire, dans le séparateur le courant est uniquement dû au

courant ionique, puisque le courant électronique est nul. En effet, le séparateur est supposé électrochimiquement isolant.

La conservation du courant total J_{tot} doit être vérifiée à tout instant dans l'ensemble de la cellule électrochimique:

$$\frac{\partial J_{tot}(l)}{\partial l} = 0 \quad (\text{Eq. 3.53})$$

3.9.2.2.1 Dans la matière active solide :

La matrice formant les électrodes est supposée conductrice électronique. La conduction correspondante est supposée unidirectionnelle selon l'axe l . La densité de courant J_s est alors exprimée selon la loi d'Ohm :

$$J_s(l) = -(1 - \varepsilon_e)\sigma_s \frac{\partial \phi_s}{\partial l} \quad (\text{Eq. 3.54})$$

avec σ_s la conductivité électronique de la phase solide et ε_e la fraction volumique d'électrolyte. Ainsi, $(1 - \varepsilon_e)$ représente la fraction volumique de matière solide, comprenant la matière active et les additifs.

Le bilan de charge relatif, invariant dans le temps, peut s'écrire :

$$0 = -\frac{\partial J_s}{\partial l} - j_{BV}|_l \quad (\text{Eq. 3.55})$$

En injectant l'expression de la densité de courant (Eq. 3.54) dans le bilan de charge (Eq. 3.55), il vient :

$$(1 - \varepsilon_e)\sigma_s \frac{\partial^2 \phi_s}{\partial l^2} = j_{BV}|_l \quad (\text{Eq. 3.56})$$

En supposant les collecteurs de courant conducteurs purement électroniques et pour satisfaire la conservation de la charge, une première condition au limite de type Neumann est imposée :

$$J_s|_{l=0; L_n+L_s+L_p} = \frac{I_{cell}}{A_{cell}} \quad (\text{Eq. 3.57})$$

D'autre part, à l'interface électrode/séparateur, le courant électronique est nul, soit :

$$J_s|_{l=L_n, L_n+L_s} = 0 \quad (\text{Eq. 3.58})$$

3.9.2.2.2 Dans la phase électrolytique :

Dans l'électrolyte, la relation de Faraday relie la densité de courant de charge J_e – due à la conduction des ions Li^+ et PF_6^- – aux densités de flux de ces mêmes matières chargées :

$$J_e(l) = F \sum_i (z_i N_e^i) \quad (\text{Eq. 3.59})$$

En reprenant l'expression (Eq. 3.33) en hypothèse unidirectionnelle selon l'axe x , il vient :

$$J_e(l) = -F \sum_i \left(z_i c_i u_i \frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial l} \right) \quad (\text{Eq. 3.60})$$

Cette expression peut s'écrire en utilisant les expressions des potentiels électrochimique et chimique définies en (Eq. 3.34) et (Eq. 3.35) :

$$J_e(l) = -FRT \sum_i \left(z_i c_i u_i \frac{\partial \ln(c_i)}{\partial l} \right) - \kappa_e \frac{\partial \phi_e}{\partial l} \quad (\text{Eq. 3.61})$$

$$J_e(l) = -2 \frac{RT}{F} \kappa_e \left(t_+ - \frac{1}{2} \right) \frac{\partial \ln c_e}{\partial l} - \kappa_e \frac{\partial \phi_e}{\partial l} \quad (\text{Eq. 3.62})$$

$$\text{avec la conductivité ionique de la phase électrolytique : } \kappa_e = F^2 \sum_i z_i^2 c_i u_i \quad (\text{Eq. 3.63})$$

Cette expression n'est pas très répandue dans la littérature correspondante. Elle est utilisée notamment dans les travaux de Girault [50]. Dans d'autres travaux [21] [22] [10], l'expression du flux de charges ioniques est présentée en fonction du potentiel électrolytique pris par rapport à l'électrode de référence plongée dans l'électrolyte de concentration $c_e(l)$, c'est-à-dire, avec nos notations :

$$J_e(l) = -2 \frac{RT}{F} \kappa_e (t_+ - 1) \frac{\partial \ln c_e}{\partial l} - \kappa_e \frac{\partial \phi_{e/Li(c_e, moy)}}{\partial l} \quad (\text{Eq. 3.64})$$

Cette différence entre les expressions (Eq. 3.62) et (Eq. 3.64) s'explique par la correction que l'on doit apporter au potentiel de référence pris à l'équilibre pour l'OCV et hors d'état d'équilibre dans une simulation du modèle.

En remplaçant $\phi_{e/Li(c_e)}$ par son expression (Eq. 3.24) dans la relation (Eq. 3.62) :

$$J_e(l) = -2 \frac{RT}{F} \kappa_e \left(t_+ - \frac{1}{2} \right) \frac{\partial \ln c_e}{\partial l} - \kappa_e \frac{\partial}{\partial l} \left(\phi_{e/Li(c_e, moy)} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_{e, moy}}{c_e(l)} \right) \right) \quad (\text{Eq. 3.65})$$

on retrouve l'équation (Eq. 3.64).

Etant donné qu'au cours du temps il n'y a pas d'accumulation de charge, le bilan de charge s'écrit :

$$0 = \frac{\partial J_e(l)}{\partial l} - j_{BV}|_l \quad (\text{Eq. 3.66})$$

Au niveau des collecteurs de courant les flux de charges ioniques sont nuls, c'est-à-dire :

$$J_e|_{l=0, L_n+L_s+L_p} = 0 \quad (\text{Eq. 3.67})$$

et implicitement :

$$\frac{\partial c_e}{\partial l}\bigg|_{l=0, L_n+L_s+L_p} = 0 \text{ et } \frac{\partial \phi_e}{\partial l}\bigg|_{l=0, L_n+L_s+L_p} = 0.$$

Dans le séparateur, le courant électronique étant nul, l'expression suivante doit être vérifiée aux interfaces séparateur/électrodes :

$$J_e|_{l=L_n, L_n+L_s} = \frac{I_{cell}}{A_{cell}} \quad (\text{Eq. 3.68})$$

3.9.2.3 La cinétique de transfert de charge et la densité de courant non faradique

La réaction de transfert de charge correspondant à l'insertion et l'extraction du Li^+ peut s'écrire ainsi :



avec θ_s un site libre dans le composé d'insertion, Li_s le lithium inséré dans la matière active.

Ce transfert de charge est supposé suivre un processus réversible selon la loi cinétique de Butler-Volmer :

$$j_{BV} = a_s j_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha_o F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_r F}{RT} \eta\right) \right\} \quad (\text{Eq. 3.70})$$

avec a_s la surface d'échange spécifique pour une sphère [m^{-1}] :

$$a_s = \frac{S_{active}}{V_{sphère}} = \frac{4\pi R_s^2 \varepsilon_s}{\frac{4}{3}\pi R_s^3} = \frac{3\varepsilon_s}{R_s} \quad (\text{Eq. 3.71})$$

De plus, la surtension η est définie par :

$$\eta = \phi_s - \phi_e - U_{/Li(c_e)} \quad (\text{Eq. 3.72})$$

avec :

- $\phi_s = \phi_{s/Li(c_e)}$ le potentiel du solide par rapport à une électrode de référence en lithium métallique et pour une concentration en lithium inséré égale à sa valeur à l'interface solide électrolyte $c_s(R_s)$;

- $\phi_e = \phi_{e/Li(c_e)}$ le potentiel de l'électrolyte à la concentration à l'interface solide/électrolyte – supposée égale à sa concentration moyenne locale $c_e(l, t)$ – par rapport à une électrode de référence de lithium métallique ;
- $U_{/Li(c_e)}$ la tension d'électrode lorsque le courant est nul pour les concentrations courantes de lithium inséré et d'ions Li^+ à l'interface, mais n'étant pas un état d'équilibre.

Les profils d'OCV correspondent à l'état d'équilibre, c'est-à-dire, sans gradient de concentration dans la matière active solide, ni dans l'électrolyte et sans courant. Pour un état de charge donné, l'OCV mesuré correspond à $OCV = U(c_s = c_{s,moy}, c_e = c_{e,moy})$. Etant donné que la valeur de $U_{/Li(c_e)}$ est inconnue, il est nécessaire de l'exprimer en fonction de l'OCV et de la correction décrite dans l'expression (Eq. 3.24).

$U_{/Li(c_e)}$ s'écrit :

$$U_{/Li(c_e)} = \phi_s - \phi_e(c_e(l)) \quad (\text{Eq. 3.73})$$

Expérimentalement on n'a pas accès à $\phi_e(c_e(l))$ mais à $\phi_e(c_{e,moy})$ grâce à la mesure de l'OCV, qui peut s'écrire de manière similaire :

$$OCV = \phi_s - \phi_e(c_{e,moy}) \quad (\text{Eq. 3.74})$$

avec ϕ_s le potentiel du solide pris à la surface de la particule.

En tenant compte de la correction (Eq. 3.24), l'expression (Eq. 3.73) s'écrit alors :

$$U_{/Li(c_e)} = \phi_s - \phi_{e/Li(c_{e,moy})} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_e(l)}{c_{e,moy}} \right) \quad (\text{Eq. 3.75})$$

c'est-à-dire, avec (Eq. 3.74) :

$$U_{/Li(c_e)} = OCV + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_e(l)}{c_{e,moy}} \right) \quad (\text{Eq. 3.76})$$

Cette rectification peut être effectuée au sein de la densité de courant de Butler-Volmer (Eq. 3.70), où l'on introduit les mesures d'OCV rectifiées du terme de droite de l'expression (Eq. 3.96).

De manière rigoureuse, la densité de courant à l'interface entre l'électrolyte et la matière active admet des contributions faradique et non-faradique. La seconde contribution est relative aux variations transitoires de l'état de charge de la capacité de double couche électrochimique et est exprimé en $A.m^{-3}$ selon :

$$j_{dc}(x) = a_s C_{dc} \frac{\partial(\phi_s(x) - \phi_e(x))}{\partial t} \quad (\text{Eq. 3.77})$$

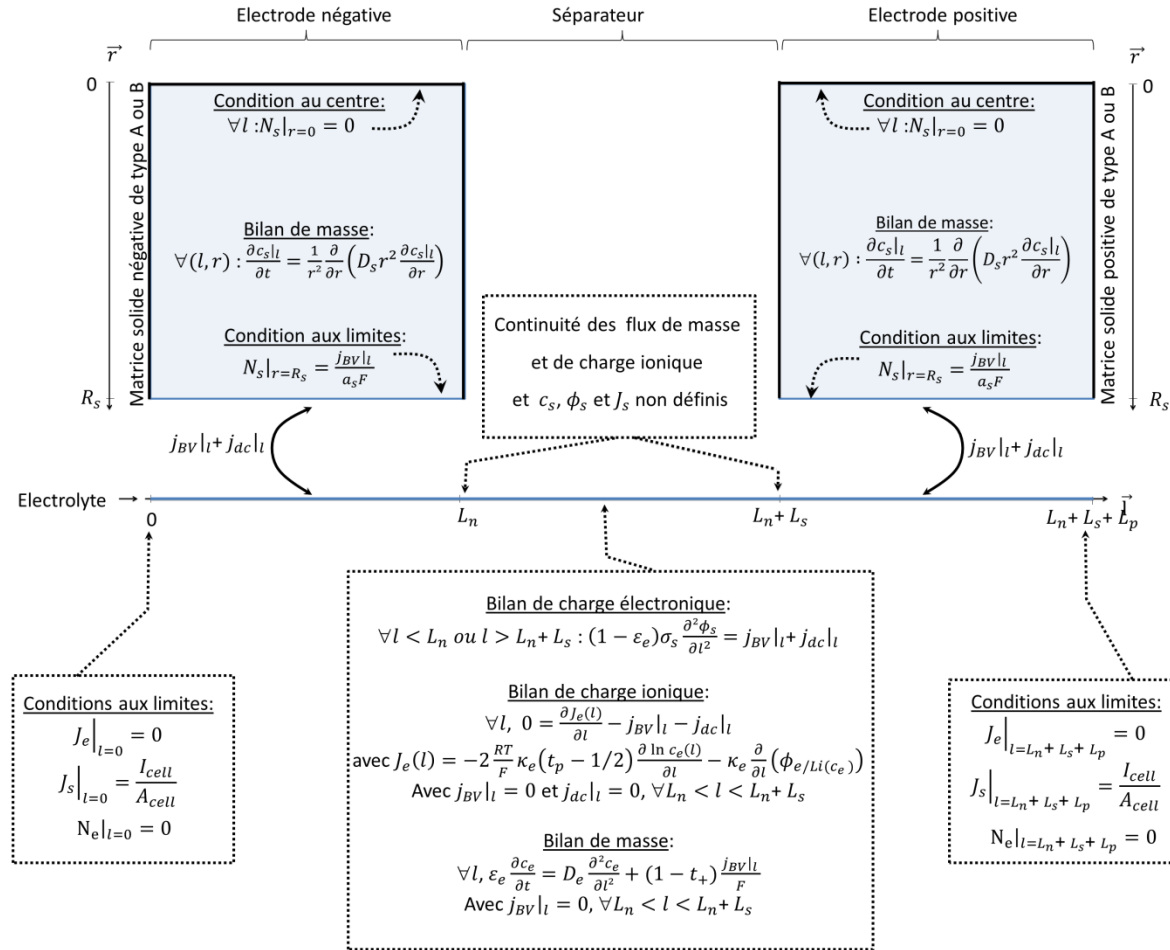


Figure 3.36 : Schéma récapitulatif des équations et conditions aux limites du modèle

4	Utilisation des méthodes d'analyse du vieillissement	136
4.1	Identification de divers types de vieillissement	137
4.1.1	Vieillissement entraînant une diminution de capacité thermodynamique de l'électrode négative	140
4.1.2	Vieillissement entraînant une diminution de capacité thermodynamique de l'électrode positive	143
4.1.3	Vieillissement entraînant une augmentation de la couche d'interface positive	147
4.1.4	Vieillissement entraînant une augmentation de la SEI négative	148
4.2	L'étude du dépôt de lithium	150
4.2.1	Introduction	150
4.2.2	Mécanisme de dépôt de lithium	152
4.2.2.1	Limitation par le transfert de charge : LTC	154
4.2.2.2	Limitation par la diffusion en phase solide : LDS	155
4.2.2.3	Résumé intermédiaire	156
4.2.3	Utilisation du modèle pour déterminer le courant maximal acceptable	157
4.2.4	Validation expérimentale	159
4.2.4.1	Tests électriques	159
4.2.4.2	Caractérisation du vieillissement par l'outil de la dérivée	161
4.2.4.3	Résultats	163
4.3	Conclusion du chapitre IV	166
4.4	Bibliographie du chapitre IV	167
4.5	Annexes du chapitre IV	168
4.5.1	Annexe 1 : Diminution de capacité thermodynamique de l'électrode négative	168
4.5.2	Annexe 2 : Diminution de capacité thermodynamique de l'électrode positive	169

4 UTILISATION DES OUTILS D'ANALYSE DU VIEILLISSEMENT

4.1 IDENTIFICATION DE DIVERS TYPES DE VIEILLISSEMENT

Avant de prétendre analyser le vieillissement des accumulateurs Li-ion, il est important de définir l'état dit « neuf » de la batterie. Cet état est postérieur au cycle appelé « formation », réalisé au préalable par le fabricant et antérieur à tout stockage ou cyclage. En effet, le concepteur dimensionne ces batteries d'une façon qui lui est propre. Puis, au cours de la vie de la batterie, les capacités des électrodes vont évoluer entraînant des décalages (mismatching en anglais) de l'une par rapport à l'autre. Il est donc nécessaire de définir « l'architecture » initiale de la batterie pour ensuite la comparer aux différents états vieillis.

Lorsque les électrodes sont assemblées (on nommera cet instant initial : $t = 0$) l'électrode négative de carbone graphité est dépourvue de lithium, tandis que l'électrode positive présente un taux d'insertion de lithium de 1. Cette situation est illustrée par le diagramme de barres de la Figure 4.1 a., représentant les capacités théoriques, dites thermodynamiques de chacune des électrodes $Q_{th,neg,t=0}$ et $Q_{th,pos,t=0}$ (à l'instant initial respectivement pour l'électrode négative et pour l'électrode positive), obtenues en considérant des taux d'insertion variant entre 0 et 1. L'élément ainsi assemblé est à l'état déchargé c'est-à-dire que $SOC_{t=0} = 0\%$. Il est important de souligner que, par conception, la capacité théorique allouée à l'électrode positive est supérieure à celle de l'électrode négative. En effet, rappelons que l'électrode positive de NCA est utilisée sur environ seulement 60% de sa capacité thermodynamique. Ceci est dû aux transformations de phase entraînant des irréversibilités de structure au-delà d'un certain potentiel [1]. Cette limitation va nécessiter une limite de potentiel haute pour cette électrode $E_{pos,lim}$.

Une fois, l'assemblage de l'élément et le remplissage d'électrolyte effectués, l'élément est soumis au cycle dit de formation, dont le but est de former rapidement et de façon stable une interphase protectrice à la surface de l'électrode négative, appelée SEI. Le principe des étapes de la formation est résumé par les diagrammes Figure 4.1 b. et c. en supposant que ces étapes sont réalisées en régime quasi thermodynamique (courants extrêmement faibles), même si la procédure de formation est en réalité plus complexe. Lors de la toute première charge (Figure 4.1 b.) le lithium est extrait de l'électrode positive jusqu'à ce que la limite haute en potentiel $E_{pos,lim}$, correspondant à un taux d'insertion $x_{pos,lim}$, soit atteinte. Une partie du lithium ainsi extrait est insérée dans l'électrode négative et le restant est utilisé pour constituer une partie de la SEI. On remarque qu'à l'issue de cette première charge l'électrode négative

n'est pas totalement remplie. Cette spécificité est conçue délibérément par le fabricant pour ménager une marge de sécurité face au dépôt de lithium, pouvant se produire du fait des surtensions à états de charge élevés de cette électrode, principalement dans des conditions de forts courants. Cette marge représente l'excédent négatif vis-à-vis de la tension limite de fin de charge. Durant la décharge qui s'ensuit lors du cycle de formation (Figure 4.1 c.), le lithium est extrait de l'électrode négative et la majeure partie est réinsérée dans l'électrode positive tandis que le restant participe à la poursuite de la croissance de la SEI. De ce fait, cette décharge est limitée thermodynamiquement par l'électrode négative, tandis que l'électrode positive ne peut regagner un taux d'insertion égal à 1. A l'issue des différentes étapes de charge et de décharge du cycle de formation, l'élément se trouve dans son état dit « neuf » (Figure 4.1 c.), en supposant qu'il n'ait pas encore subi de vieillissement à proprement dit. La charge maximale échangeable à l'état neuf lors d'une charge ou d'une décharge complète, entre $SOC_{0\%,neuf}$ et $SOC_{100\%,neuf}$, est appelée capacité thermodynamique de l'élément $Q_{th,cell}$. En pratique cette capacité est obtenue à faible régime (C/50) de charge ou de décharge.

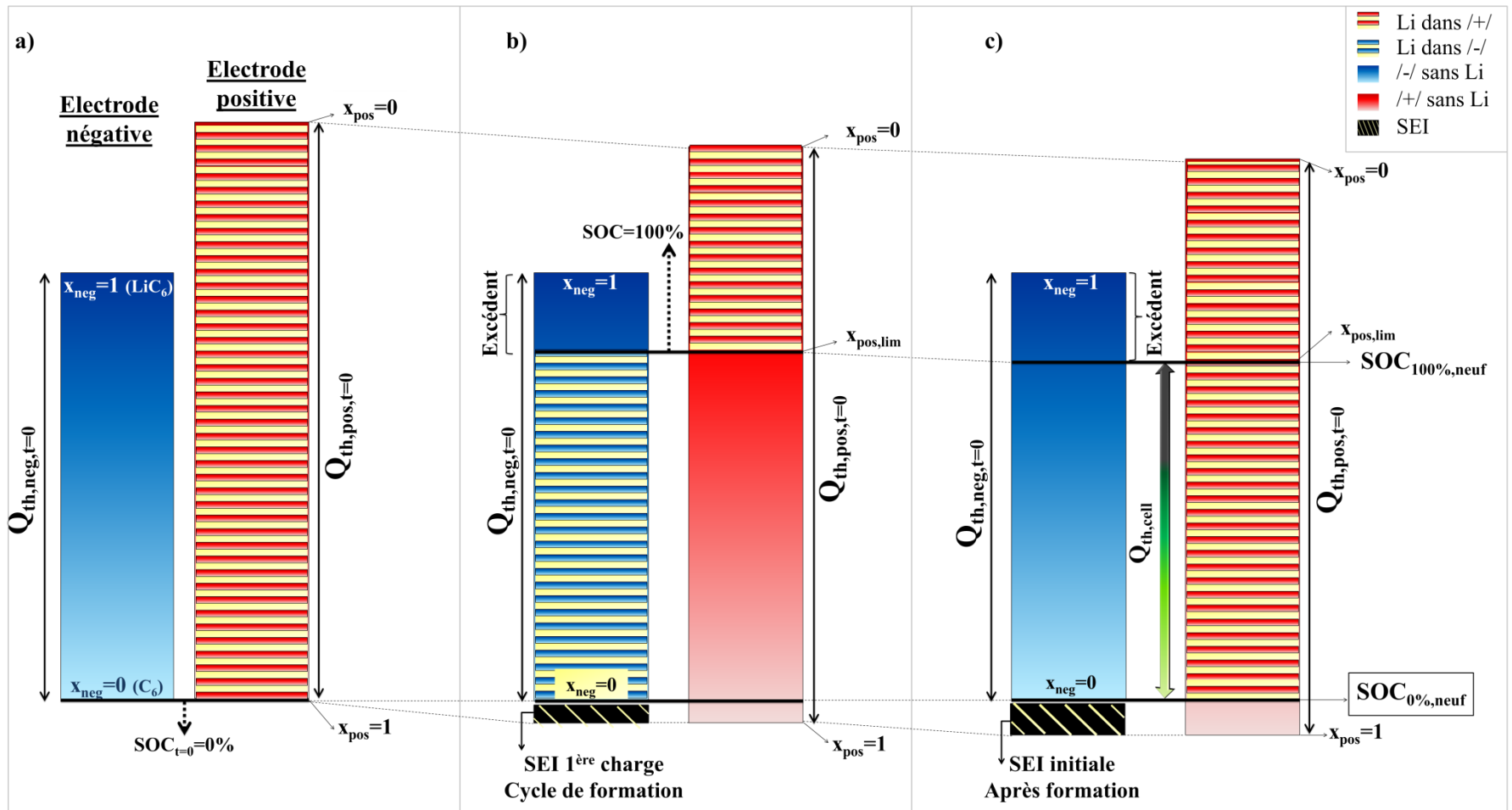


Figure 4.1 : Diagrammes de barre représentatifs des capacités de chacune des électrodes a) à l'état initial après assemblage de l'élément, b) à l'issue de la première charge du cycle de formation et c) à l'issue de la première décharge du cycle de formation, équivalent à l'état neuf de la batterie.

Comme il a été présenté dans le chapitre I, divers mécanismes de vieillissement sont susceptibles de se produire selon les conditions de stockage et/ou d'utilisation de la batterie. Parmi ces divers mécanismes de vieillissement, qui peuvent affecter aussi bien les matières actives que les autres constituants des électrodes (tels que les collecteurs de courant, le liant, ou encore l'agent conducteur électronique), la dégradation des matières actives due au vieillissement et la croissance de couches superficielles de produits de cette dégradation seront plus particulièrement traitées dans les prochains paragraphes.

4.1.1 Vieillissement entraînant une diminution de capacité thermodynamique de l'électrode négative

La détérioration intrinsèque de la matière active négative, soit par décohésion (fracture) de la matière et perte de contact (isolation), entraînant une perte de capacité thermodynamique de l'électrode négative $\Delta Q_{th,neg}$ reflète la perte de sites disponibles à l'insertion du lithium par rapport à l'état dit neuf. Différents cas doivent néanmoins être considérés selon l'état de charge de la matière active perdue (Annexe 1 §4.5.1). Les cas extrêmes sont présentés ci-dessous, c'est-à-dire dans le cas de matière perdue totalement déchargée : Figure 4.2 ou totalement chargée : Figure 4.3.

Dans le cas d'une perte de matière totalement déchargée, i.e. $x_{neg} = 0$ (cas 1 de l'annexe §4.5.1), ce type de vieillissement entraîne une diminution de l'excédent négatif et par conséquent un accroissement du risque de dépôt de lithium métallique à la surface de l'électrode négative lors d'une charge. Tant que cette détérioration reste inférieure à l'excédent négatif initial, les autres caractéristiques telles que les capacités thermodynamiques de l'élément, et de l'électrode positive ou la capacité bloquée dans la SEI restent inchangées.

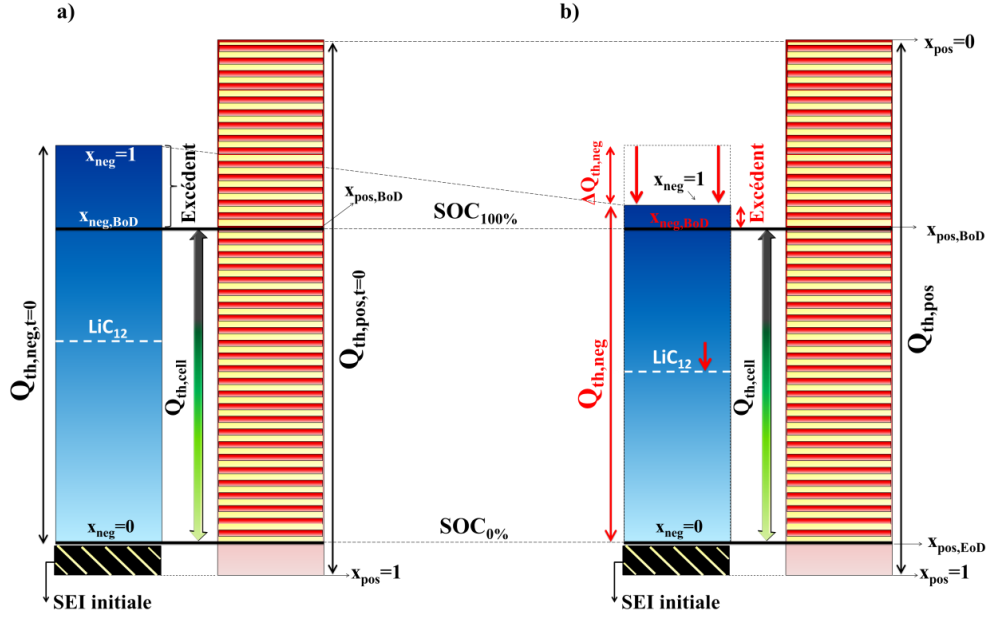


Figure 4.2 : Diagrammes de barre représentatif des capacités de chacune des électrodes a) à l'état neuf (après cycle de formation) et b) à l'état vieilli due à une diminution de la capacité thermodynamique négative de 15% du fait d'une perte de matière active négative totalement déchargée.

Dans le cas d'une perte de matière totalement chargée, i.e. $x_{neg} = 1$ (cas 3 de l'annexe §4.5.1), ce type de vieillissement n'entraîne pas de diminution de l'excédent négatif (et donc pas d'augmentation du risque de dépôt de lithium). En revanche la perte de matière totalement chargée dans l'électrode négative conduit à une diminution de la quantité de lithium cyclable dans l'élément, c'est-à-dire une diminution de la capacité thermodynamique de l'élément $Q_{th,cell}$.

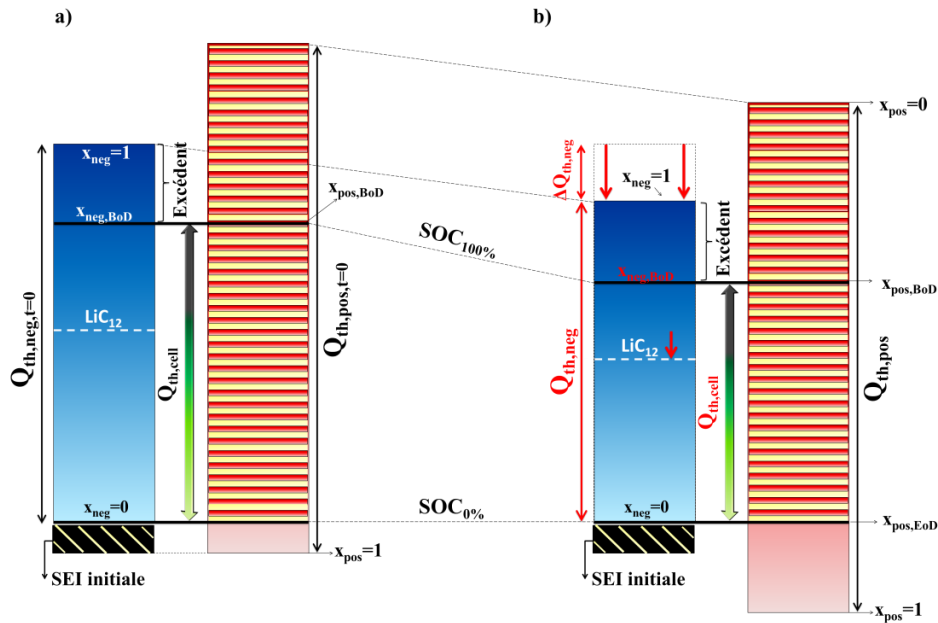


Figure 4.3 : Diagrammes de barre représentatif des capacités de chacune des électrodes a) à l'état neuf (après cycle de formation) et b) à l'état vieilli due à une diminution de la capacité thermodynamique négative de 15% du fait d'une perte de matière active négative totalement chargée.

Pour illustrer l'intérêt du modèle électrochimique implémenté sous COMSOL, un vieillissement équivalent au cas 1 de l'annexe §4.5.1 (perte de matière totalement déchargée) est simulé avec le jeu de paramètres établi précédemment pour l'élément VL41M, en diminuant la concentration maximale de l'électrode négative $c_{s,max,neg}$ de 15%, revenant ainsi à diminuer la capacité thermodynamique de l'électrode négative de la même façon. La Figure 4.4 présente les résultats de simulation de la tension élément et des potentiels des électrodes (Figure 4.4 a.) et de leurs dérivées respectives (Figure 4.4 b.) au cours d'une décharge à C/50 et 25 °C. Les caractéristiques (potentiel, dérivée, tension) seront représentées graphiquement par la suite avec le code de couleur suivant : noir pour l'élément, rouge pour l'électrode positive et bleu pour l'électrode négative. Aucune différence significative n'apparaît avec l'échelle utilisée sur les profils de tension élément et de potentiel de l'électrode positive, alors que des disparités sont observées sur le potentiel de l'électrode négative entre le cas vieilli et le cas neuf. En effet, les sauts de potentiels correspondant aux transitions de phase (en particulier transition $\text{LiC}_6 \rightarrow \text{LiC}_{12}$) de l'électrode graphitée apparaissent plus tardivement lors de la décharge à l'état vieilli que lors de la décharge à l'état neuf. Cette observation est en accord avec le marqueur LiC_{12} introduit dans le diagramme de barre (Figure 4.2) relatif à la moitié de la capacité thermodynamique négative. L'étude des diagrammes de dérivées (Figure 4.4 b.) laisse apparaître des différences sur la dérivée de la tension élément et celle du potentiel de l'électrode négative, dues à l'apparition des transitions de phase plus tardive lors de la décharge (plus précoce en charge) dans le cas vieilli.

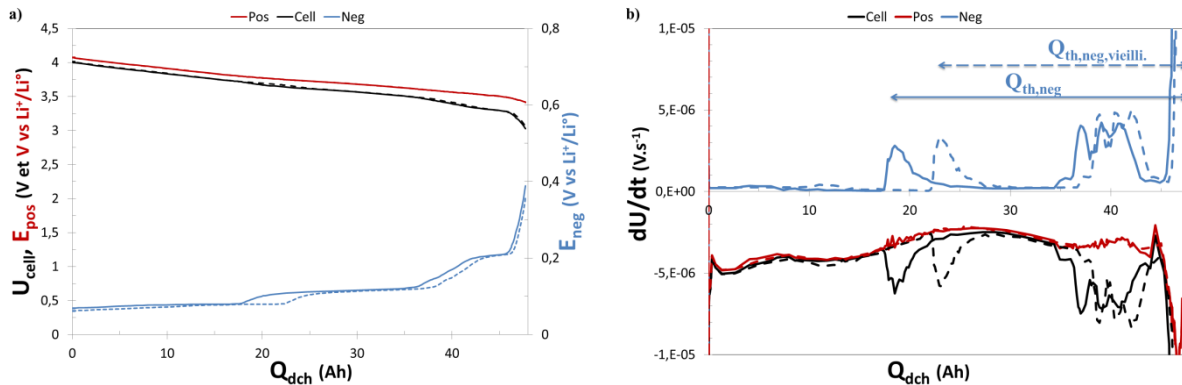


Figure 4.4 : Résultats de simulation d'une décharge à régime C/50 et 25 °C représentant a) la tension de l'élément et les potentiels des électrodes et b) les profils dérivés correspondants, aux états neuf (traits continus) et vieilli (traits discontinus) due à une diminution de 15% de la capacité thermodynamique négative par perte de matière négative à l'état complètement déchargé.

Enfin, les variations de taux d'insertion en cours de décharge et plus particulièrement en début de décharge $x_{neg,BoD}$ et $x_{pos,BoD}$ (*BoD* beginning of discharge, en anglais), indiqués sur les diagrammes de barre de la Figure 4.2, peuvent également être la source d'informations intéressantes. La Figure 4.5 présente les taux d'insertion moyens dans les grains de matière active au cours de la décharge. Le taux d'insertion en début de décharge de l'électrode positive est conservé à l'état vieilli, alors que celui de

l'électrode négative est supérieur et plus proche de la valeur maximale de 1. Ceci est en accord avec la remarque faite en début de ce paragraphe qui prévoyait une diminution de l'excédent négatif et donc un accroissement du risque de dépôt de lithium lors d'une charge pour un tel type de vieillissement. Les autres caractéristiques n'ayant pas évolué lors du vieillissement, la limitation de fin de décharge s'explique toujours par une limitation thermodynamique de l'électrode négative et ceci pour la même capacité déchargée. Une augmentation de pente relative au taux d'insertion de l'électrode négative est constatée du fait de la perte de matière active négative.

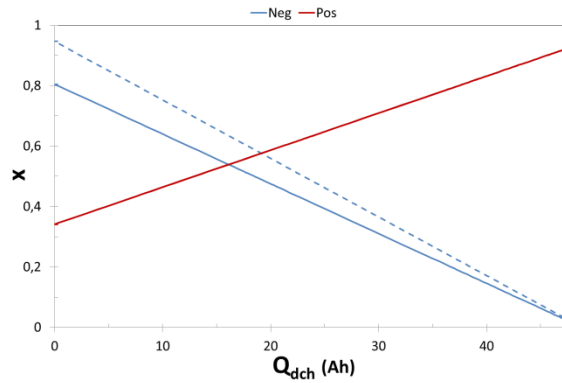


Figure 4.5 : Résultats de simulation d'une décharge à C/50 et 25 °C représentant les taux d'insertion moyennés sur les grains des deux électrodes en fonction de la capacité déchargée, pour des états neuf (traits continu) et vieilli (traits discontinus) due à une diminution de 15% de la capacité thermodynamique négative par perte de matière négative à l'état totalement déchargé.

4.1.2 Vieillissement entraînant une diminution de capacité thermodynamique de l'électrode positive

Dans le cas d'une diminution de capacité thermodynamique de l'électrode positive, pour ce qui concerne l'état de charge de l'électrode après vieillissement, la problématique reste la même que pour la perte de matière négative (§4.1.1), à savoir : quel est l'état de charge de la matière perdue ?

D'après la littérature, les vieillissements de la matière active positive NCA entraînant une diminution de la capacité thermodynamique de cette électrode peuvent être dus à des transformations de phase ou des pertes de cohésion de la matière active (dus principalement aux contraintes mécaniques lors des cycles d'insertion et de désinsertion). Dans le cadre de ce paragraphe, nous traiterons du cas de vieillissement par perte de matière active du fait des transitions de phase. Pour ce qui concerne le NCA, les transformations de phase répertoriées sont de deux types : la première se produit à forts états de charge, c'est-à-dire aux faibles taux d'insertion en lithium, et la seconde intervient en cas de surlithiation ($x_{pos} > 1$).

Lors de la surcharge de l'électrode positive, une partie de l'oxygène contenue dans ce matériau est perdue [2]. En effet, des transitions de phase se produisent avec formation d'une phase appauvrie en lithium

(phase A), de plus isolante électronique, au détriment de la phase initiale hexagonale (phase H) qui, elle, s'enrichit en lithium (cas 3 de l'annexe §4.5.2). Lors de la décharge suivante, le lithium ne peut s'insérer que dans les composés ayant préservé leur structure hexagonale et n'étant pas électroniquement isolés. Ainsi, en considérant le cas extrême d'une perte de matière positive totalement chargée, c'est-à-dire totalement désinsérée, une partie de la capacité thermodynamique de l'électrode positive est perdue $\Delta Q_{th,pos}$ (Figure 4.6). En décharge le taux d'insertion à l'état déchargé $x_{pos,EoD}$ correspondant à la limitation thermodynamique de l'électrode négative atteint une valeur plus élevée qu'elle ne l'était initialement, et si la perte de capacité thermodynamique est suffisamment élevée la limitation de fin de décharge peut être due à l'électrode positive avec $x_{pos} = 1$ (Figure 4.6). Ce vieillissement par perte de matière positive chargée entraîne un décalage des deux électrodes l'une vis-à-vis de l'autre et l'excédent négatif est alors réduit.

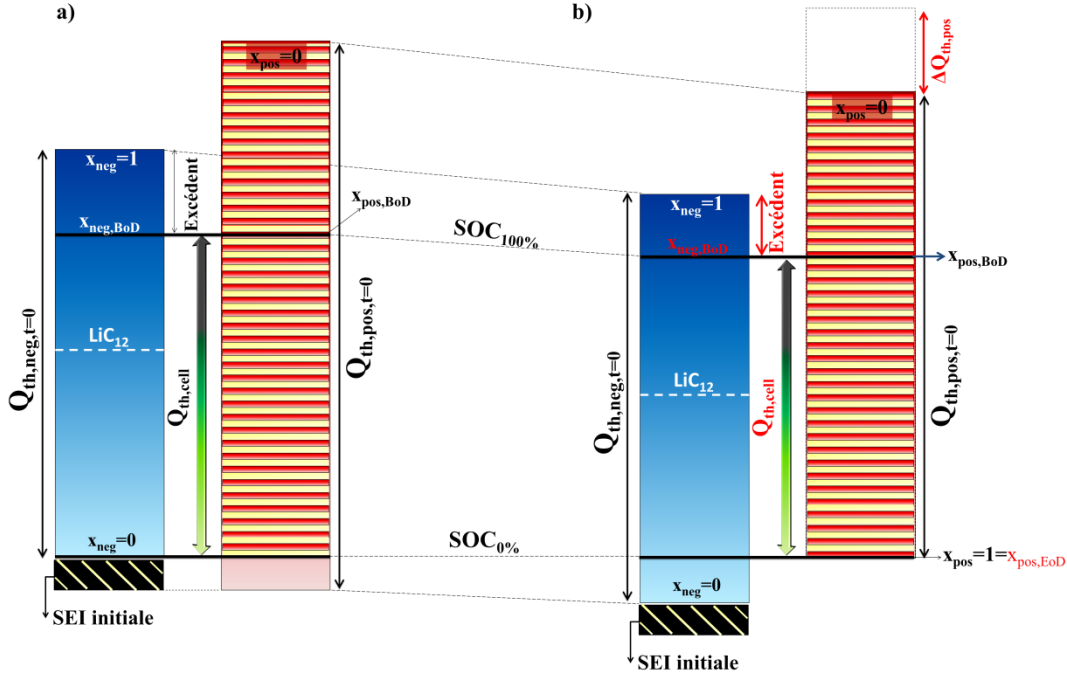


Figure 4.6 : Diagrammes de barre représentatifs des capacités de chacune des électrodes a) à l'état neuf (après cycle de formation) et b) à l'état vieilli due à une diminution de la capacité thermodynamique positive de 15% par surcharge au-delà de la limite $E_{pos,lim}$ et perte de matière positive totalement chargée ($\Leftrightarrow$ désinsérée).

Dans le cas d'une perte de matière positive totalement déchargée (cas 1 de l'annexe §4.5.2), aucun décalage n'intervient entre les deux électrodes mais le taux $x_{pos,BoD}$ (*BoD* beginning of discharge, en anglais), correspondant à la limite haute en potentiel $E_{pos,lim}$, est déplacée (Figure 4.7), entraînant une diminution de la capacité thermodynamique $Q_{th,cell}$.

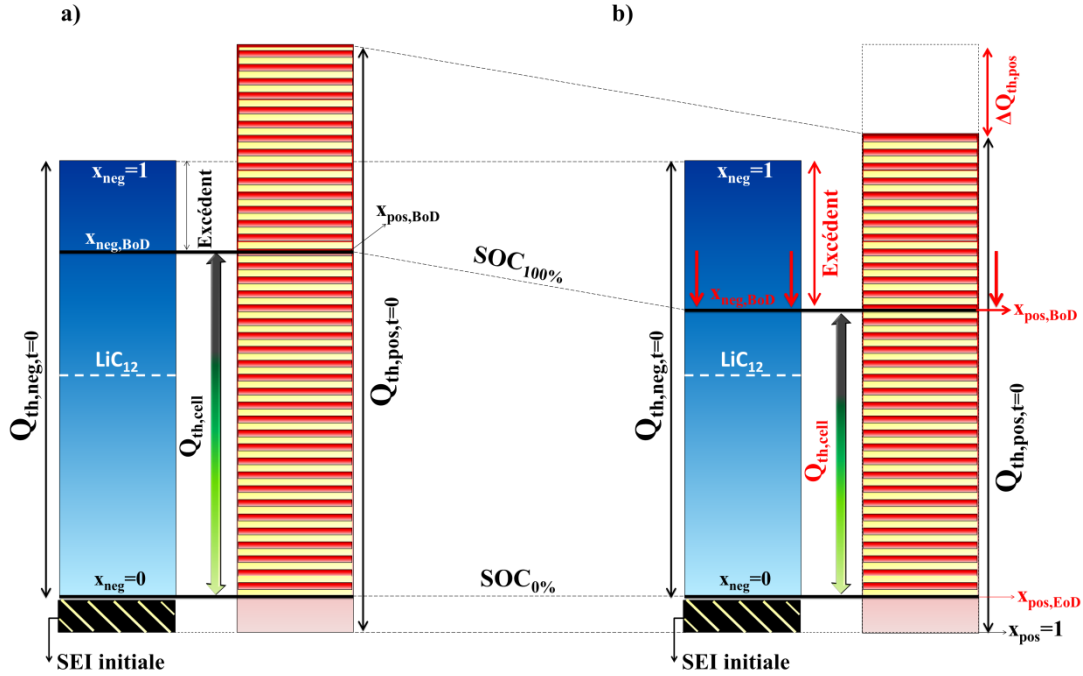


Figure 4.7 : Diagrammes de barres représentatifs des capacités de chacune des électrodes a) à l'état neuf (après cycle de formation) et b) à l'état vieilli due à une diminution de la capacité thermodynamique positive de 15% par perte de matière positive totalement déchargée ($\Leftrightarrow$ insérée).

Pour illustrer l'intérêt du modèle électrochimique implémenté sous COMSOL, un vieillissement équivalent au cas 1 de l'annexe §4.5.2 (perte de matière totalement déchargée) est simulé avec le jeu de paramètres établi précédemment pour l'élément VL41M et où la capacité thermodynamique de l'électrode positive a diminué de 15%. Ceci revient également à diminuer la concentration maximale de la matière active positive $c_{s,max,pos}$ de 15%. En parallèle, le taux d'insertion à l'état déchargé $x_{pos,0\%SOC}$ implémenté en tant que paramètre d'entrée du modèle doit être réévalué : après calcul il est établi à 0,93 et la capacité thermodynamique $Q_{th,cell}$ est évaluée à 39,5 Ah. La Figure 4.8 présente les résultats de simulation de la tension élément et des potentiels des électrodes (Figure 4.8 a.) et de leurs dérivées respectives (Figure 4.8 b.) au cours d'une décharge à C/50 et 25 °C. On observe tout d'abord la diminution de capacité déchargée. Les pics de transition de phase apparaissent, comme attendu, plus rapidement lors de la décharge. Une légère augmentation de pente est observée sur le profil de tension élément et sur le potentiel de l'électrode positive. Des observations similaires peuvent être effectuées concernant les profils de dérivées. Cependant, la variation de pente de l'électrode positive reste faible malgré une variation de capacité thermodynamique conséquente. Cette remarque suggère que la méthode basée sur l'analyse de la variation de pente élément (§3.6) risque d'être délicate.

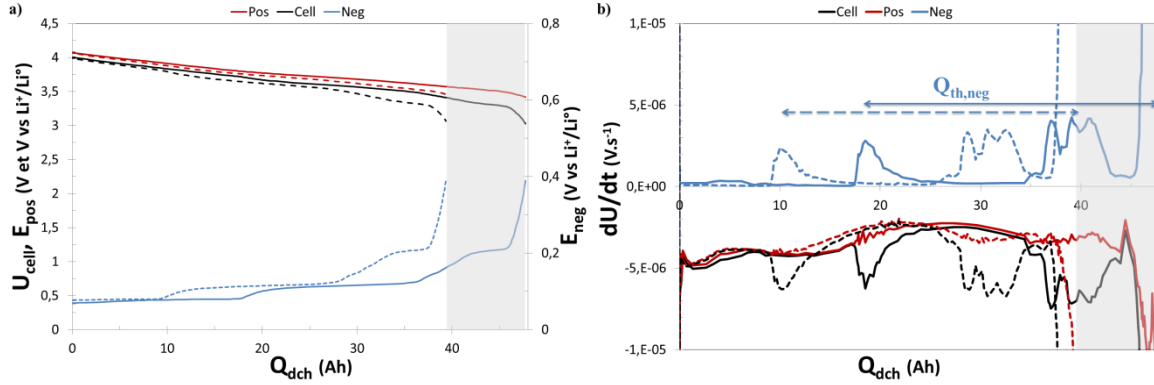


Figure 4.8 : Résultats de simulation d'une décharge à régime C/50 et 25 °C représentant a) la tension de l'élément et les potentiels des électrodes et b) les profils dérivés correspondants, aux états neuf (traits continus) et vieilli (traits discontinus) due à une diminution de 15% de capacité thermodynamique positive par perte de matière positive totalement déchargée ($\Leftrightarrow$ insérée).

En utilisant des conditions similaires mais en démarrant à l'état déchargé, les pics de transition de phase, cette fois-ci, se superposent (Figure 4.9), s'expliquant par la translation subie sur l'électrode négative. Au contraire, en ce qui concerne l'électrode positive, le rétrécissement de sa capacité thermodynamique n'a pas entraîné une simple translation mais une augmentation de pente.

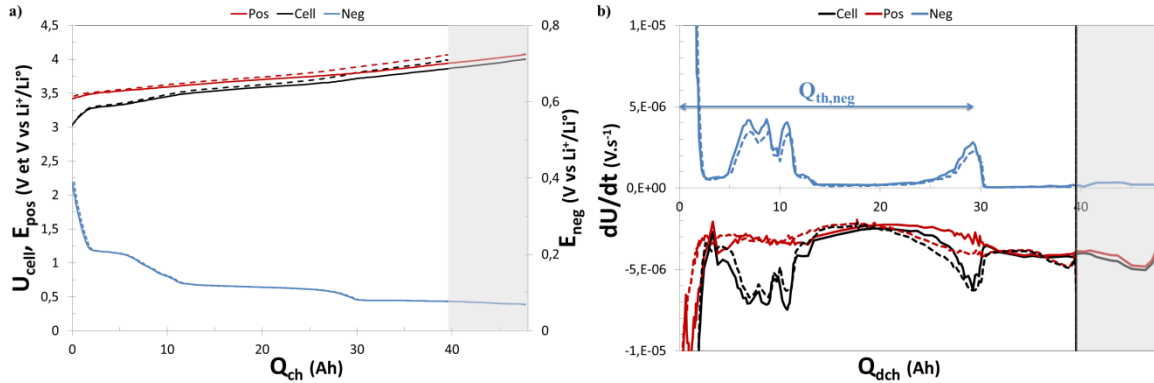


Figure 4.9 : Résultats de simulation d'une charge à régime C/50 et 25 °C représentant a) la tension de l'élément et les potentiels des électrodes et b) les profils dérivés correspondants, aux états neuf (traits continus) et vieilli (traits discontinus) due à une diminution de 15% de capacité thermodynamique positive par perte de matière positive totalement déchargée ($\Leftrightarrow$ insérée).

Les remarques précédentes concordent avec le tracé des taux d'insertion moyennés lors de la décharge (Figure 4.10). L'électrode négative a subi une translation vers des taux d'insertion plus faibles, alors que l'électrode positive connaît un accroissement du taux d'insertion de lithium plus important lors de la décharge à même régime.

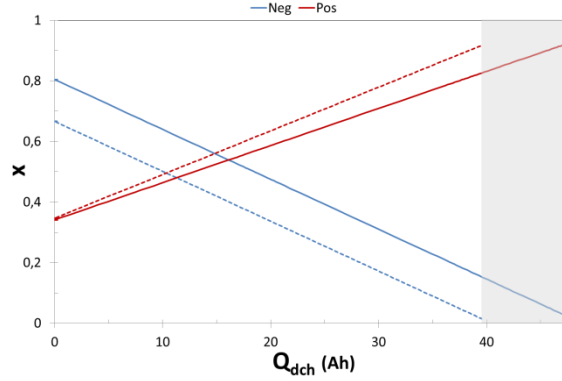


Figure 4.10 : Résultats de simulation d'une décharge à C/50 et 25 °C représentant les taux d'insertion moyennés sur les grains des deux électrodes en fonction de la capacité déchargée, pour des états neuf (traits continus) et vieilli (trait discontinu) due à une diminution de la capacité thermodynamique positive de 15% par perte de matière positive totalement déchargée ($\Leftrightarrow$ insérée).

4.1.3 Vieillissement entraînant une augmentation de la couche d'interface positive

En circuit ouvert, la formation d'une couche de produits d'oxydation insolubles de l'électrolyte à la surface de l'électrode positive [3], doit être compensée par une réaction de réduction ayant lieu également à l'électrode positive. Une réaction toujours possible à l'électrode positive d'un accumulateur Li-ion est la réduction d'ions Li^+ de l'électrolyte dont le produit est du lithium qui s'insère dans sa matière active. Autrement dit la réaction d'oxydation d'électrolyte est compensée par une décharge de l'électrode positive d'une quantité $\Delta Q_{SEI,pos}$ (Figure 4.11), sans contrepartie sur l'électrode négative. En conséquence, suite à l'oxydation de l'électrolyte, la charge de l'électrode positive aura diminué (x_{pos} sera plus proche de 1) par rapport à celle de l'électrode négative, comme illustré Figure 4.11. Signalons ici que sur cette figure le schéma de l'électrode positive à l'état final a été décalé vers le haut d'une quantité égale à $\Delta Q_{SEI,pos}$ par rapport à son état initial et à celui de l'électrode négative de sorte que les niveaux de charge des deux électrodes restent situés sur une même horizontale représentative de l'état de charge de l'élément) Néanmoins, tant que $|\Delta Q_{SEI,pos}| < \text{SEI initiale}$, l'état totalement déchargé de l'élément $\text{SOC}_{0\%}$ reste défini par $x_{neg} = 0$ et n'est pas déplacé. En revanche, l'état complètement chargé jusqu'à E_{lim} (qui correspond à $x_{pos} = x_{pos,lim}$) aura été relevé de $\Delta Q_{SEI,pos}$. De ce fait, la capacité thermodynamique de l'élément lors d'une décharge ou charge complète à faible régime, c'est-à-dire sans limitation cinétique, est augmentée. En effet, les capacités thermodynamiques de chacune des électrodes restent inchangées, étant donné que les matières actives n'ont pas été détériorées. Le décalage de l'électrode positive par rapport à l'électrode négative conduit à une diminution de l'excédent négatif, et l'indicateur LiC_{12} apparaît au même moment en charge mais est retardé en décharge.

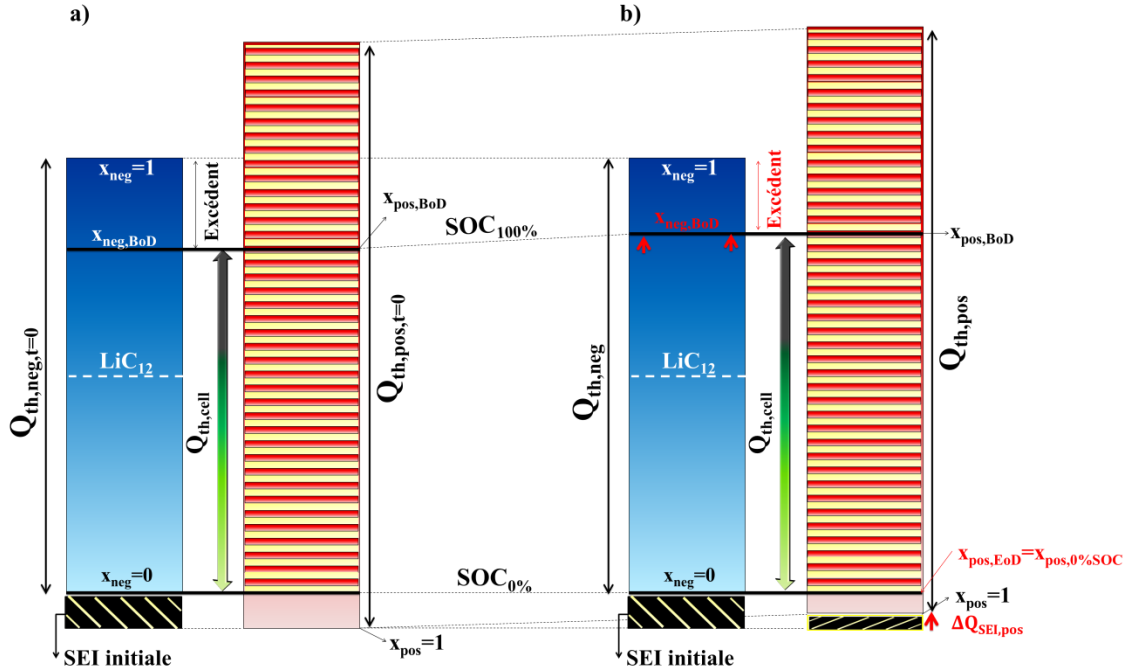


Figure 4.11 : Illustration du calage des électrodes aux états a) neuf et b) vieilli par formation d'une couche de produit de décomposition à la surface de l'électrode positive, appelée $\Delta Q_{SEI,pos}$.

4.1.4 Vieillessement entraînant une augmentation de la SEI négative

La croissance de la couche de SEI, formant une SEI additionnelle (Figure 4.12) entraîne un décalage de l'électrode négative vis-à-vis de l'électrode positive, du fait du déplacement de la ligne de base, correspondant à l'état totalement déchargé de l'élément $SOC_{0\%}$. Ainsi, les conséquences directes sont la variation du taux d'insertion en fin de décharge de l'électrode positive $x_{pos,EoD}$ (EoD end of discharge en anglais) qui s'éloigne plus encore de 1 et la diminution de la capacité thermodynamique de l'élément obtenue lors d'une décharge ou charge complète à faible régime, c'est-à-dire sans limitation cinétique. En effet, les capacités thermodynamiques de chacune des électrodes restent inchangées, étant donné que les matières actives n'ont pas été détériorées. Le décalage de l'électrode négative par rapport à l'électrode positive conduit cette fois-ci à une augmentation de l'excédent négatif.

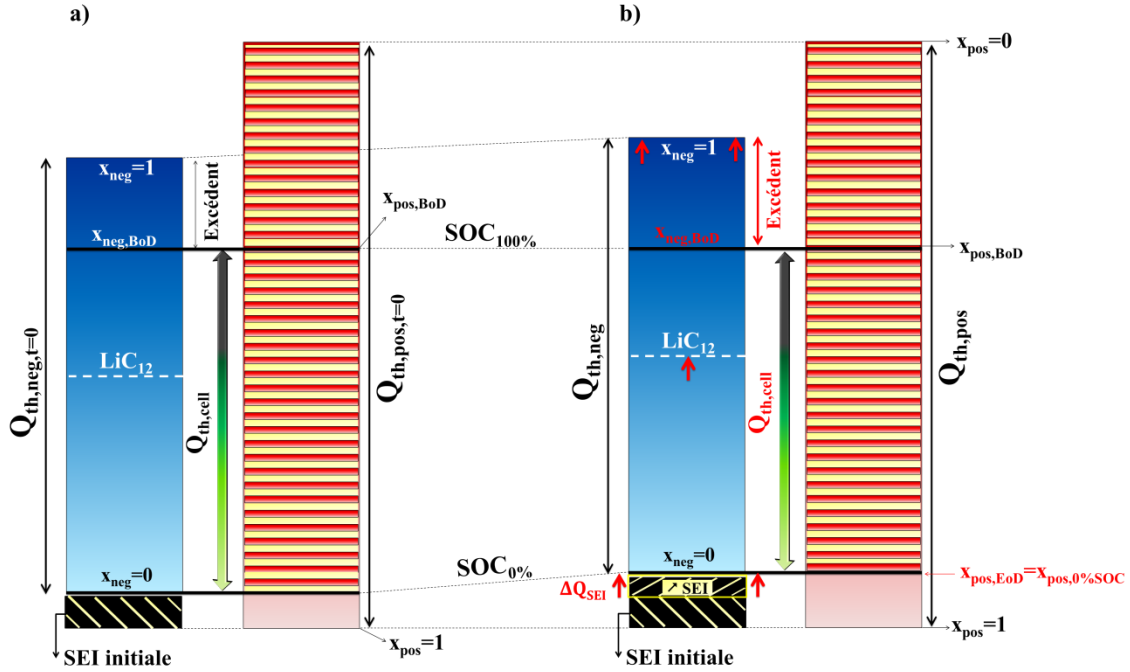


Figure 4.12 : Illustration du calage des électrodes aux états a) neuf et b) vieilli par croissance de SEI (d'environ 60%) à la surface de l'électrode négative.

Afin de simuler une situation équivalente à l'aide du modèle électrochimique, un décalage artificiel de l'électrode négative vis-à-vis de l'électrode positive est introduit en diminuant de 10% le taux d'insertion de l'électrode positive à $SOC_{0\%}$, par le biais de la variable $x_{pos,0\%SOC}$ dans le modèle. Après calcul, cette modification correspond à une augmentation d'environ 60% de la charge contenue dans la SEI initiale, soit un supplément de 7,6 Ah bloqué dans cette interphase. Comme attendu, la capacité de l'élément obtenue à faible régime de charge ou de décharge galvanostatique a diminué de 7,6 Ah (Figure 4.13 a.). Le décalage de l'électrode négative vis-à-vis de l'électrode positive est bien vérifié aussi bien sur les profils de potentiels que sur ceux des dérivées (Figure 4.13 b.). Les transitions de phase du graphite et les pics de dérivée associés apparaissent plus tôt au cours de la décharge. Cette observation reflète bien le déplacement vers les hauts états de charge du marqueur LiC_{12} indiqué sur le diagramme de barre de la Figure 4.12 b.

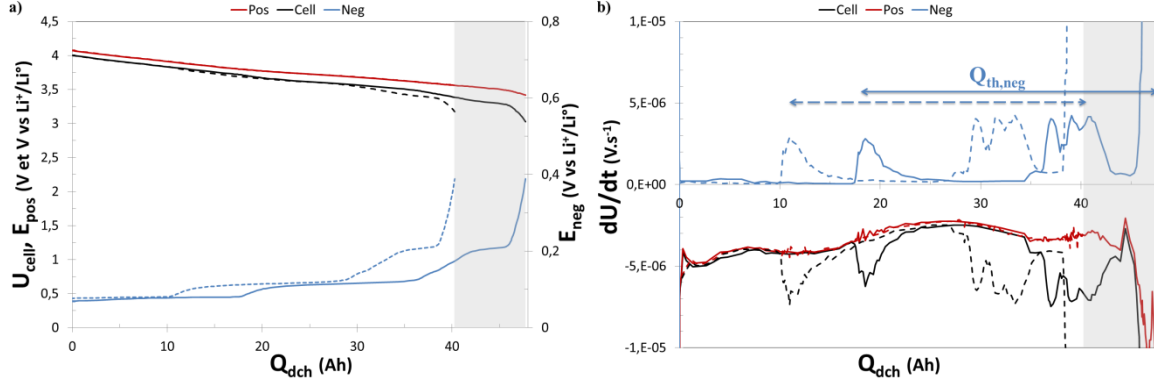


Figure 4.13 : Résultats de simulation d'une décharge à régime C/50 et 25 °C représentant a) la tension de l'élément et les potentiels des électrodes et b) les profils dérivés correspondants, aux états neuf et vieilli par augmentation d'environ 60% de la SEI initiale.

La visualisation des variations moyennes de taux d'insertion dans les électrodes en fonction de la capacité déchargée (Figure 4.14) avant et après vieillissement souligne la variation de taux d'insertion à l'état déchargé de l'électrode positive $\Delta x_{pos,0\%SOC}$ (correspondant à $x_{neg} = 0$) entre les états vieilli et neuf. Cette visualisation montre également le décalage par translation de l'électrode négative à capacité déchargée identique entre les deux états.

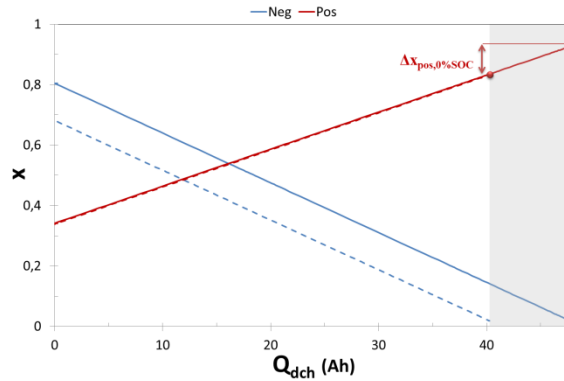


Figure 4.14 : Résultats de simulation d'une décharge à C/50 et 25 °C représentant les taux d'insertion moyennés sur les grains des deux électrodes en fonction de la capacité déchargée, pour des états neuf (traits continus) et vieilli (traits discontinus) due à une croissance d'environ 60% de la SEI à la surface de l'électrode négative.

4.2 L'ETUDE DU DEPOT DE LITHIUM

4.2.1 Introduction

Cette partie aborde un phénomène de vieillissement particulier se produisant à l'électrode négative : le dépôt de lithium. Sous certaines conditions, ce mécanisme de vieillissement peut être la cause de pertes de performance significatives des batteries Li-ion. En effet, le dépôt de lithium métallique à la surface de la matière active négative est à l'origine d'un décalage de l'électrode négative vis-à-vis de l'électrode

positive, induisant une perte de capacité. Ce cas de vieillissement est comparable à celui d'une croissance de SEI, étudié au paragraphe §4.1.4 (Figure 4.12). Les résultats de cette partie de travaux de thèse ont d'ailleurs fait l'objet de la publication d'un article de revue internationale [4].

Le processus de transfert de charge, l'une des deux différentes étapes du processus d'insertion du lithium dans la matière active négative et étant à l'origine de ce type de vieillissement, est considéré par la suite comme étant le processus limitant. Le processus de transfert se produit aux temps courts, tandis que le second processus – celui de diffusion en phase solide –, qui n'a été que succinctement abordé ici, se produit sur une échelle de temps beaucoup plus longue.

L'objectif de cette partie est de développer une nouvelle méthode pour évaluer le régime maximal acceptable lors d'une impulsion de charge de sollicitation garantissant l'absence de dépôt de lithium. L'approche repose sur l'utilisation du modèle fondamental implémenté à travers les chapitres précédents concernant l'élément Saft VL41M. Afin de valider la méthode, des microcycles de 2 s ont été appliqués sur ce même élément. Les travaux théoriques et expérimentaux ont permis d'évaluer la densité de courant maximale pouvant être appliquée sans déposer de lithium métallique et ceci en fonction de l'état de charge (*SOC*) de la batterie. L'abaque ainsi établi pour l'élément d'intérêt peut permettre de plus amples spécifications en vue d'utiliser convenablement la batterie.

Les effets de ce type de mécanisme de vieillissement ne sont pas observés lors du stockage de la batterie mais durant le cyclage de celle-ci. Le dépôt de lithium à la surface des particules de matière active négative se produit durant la charge et particulièrement lorsque celle-ci est opérée à forts régimes. Ce mécanisme de vieillissement peut être favorisé par deux types de conditions de cyclage spécifiques : les forts courants et les basses températures. Il peut avoir deux différentes origines : le transfert de charge lors de la réaction électrochimique d'insertion et/ou la diffusion dans le matériau hôte (Figure 4.15). D'un côté la surtension de transfert de charge apparaît dès que le courant est appliqué. En conséquence, ce processus, appelé par la suite limitation par transfert de charge (LTC) peut être cinétiquement limitant pour des courants de charge suffisamment élevés et ceci quel que soit l'état de charge initial. Ces conditions sont remplies, par exemple, dans le cas de la récupération d'énergie lors du freinage ou de l'équilibrage de sources d'énergie hybride (energy recovery of a regenerative brake or load levelling of the energy hybrid sources) [5] [6]. D'un autre côté, pour des régimes de charge moins élevés, c'est-à-dire en dehors des cas de limitation par transfert de charge, mais pour lesquels des gradients de concentration suffisamment élevés peuvent exister du fait de la diffusion en phase solide, la surface de la particule peut devenir saturée. Cette limitation, appelée par la suite limitation par diffusion en phase solide (LDS) est favorisée par des états de charge initiaux élevés.

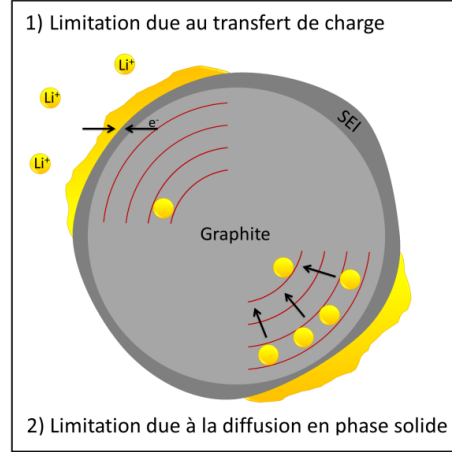


Figure 4.15 : Illustration schématique du dépôt de lithium se produisant à la surface de la particule de matière active négative selon le type de limitation 1) par transfert de charge ou 2) par diffusion en phase solide.

A ce sujet, très peu de travaux ont été reportés dans la littérature pour établir les domaines adaptés de conditions opératoires afin d'éviter ce type de vieillissement dans les batteries Li-ion. Par exemple, Zhang et coll. [7] [8] ont élaboré des éléments de laboratoire à trois électrodes avec une électrode de référence en lithium métallique pour étudier l'apparition de dépôt de lithium et établir des protocoles de charges appropriés. Arora, Doyle et White [9] ont mis en place un modèle mathématique pour prédire le phénomène de dépôt de lithium en étudiant les effets de certains paramètres clef de design des électrodes, tels que la taille des particules, l'épaisseur des électrodes et le ratio des masses. Perkins et coll. [10] ont développé un modèle réduit de dépôt de lithium et l'ont comparé à un modèle fondamental implémenté sous le logiciel COMSOL[®] mais sans validation expérimentale. Au contraire l'étude présente a pour objectif d'évaluer le risque de dépôt de lithium causé par une limitation de transfert de charge comme fonction de l'état de charge de la batterie. Pour se faire, le modèle Li-ion décrit dans les chapitres précédents a été utilisé. Les essais expérimentaux ont été réalisés sur les éléments commercialisés Saft de type VL41M par cyclage suivant des impulsions afin de valider le modèle permettant la prédiction de l'apparition ou non du dépôt de lithium.

4.2.2 Mécanisme de dépôt de lithium

A forts régimes de charge pour lesquels le dépôt de Li se produit, les deux réactions suivantes coexistent :



Ensuite, indépendamment de la présence d'un courant extérieur, les deux réactions suivantes peuvent se produire :



avec x , ε coefficients de stœchiométrie. La réaction (Eq. 4.1) correspond à la réaction d'insertion et la réaction (Eq. 4.2) à celle de dépôt de lithium. Une première réaction (Eq. 4.3) résultante entre le lithium déposé et le graphite non-saturé peut se produire. Une seconde réaction résultante (Eq. 4.4) est la réduction des carbonates R des solvants de l'électrolyte par le dépôt de lithium, en formant une SEI additionnelle. Cette nouvelle SEI peut isoler les grains de lithium métallique qui deviennent alors inactifs. En effet, cette nouvelle SEI doit être distinguée de la SEI originelle, formée de façon délibérée au cours des premiers cycles de formation afin de protéger l'électrode de graphite.

Comme il a été mentionné auparavant, le dépôt de lithium métallique est le résultat de deux différents types de limitation : limitation par transfert de charge LTC et limitation par diffusion en phase solide LDS. De plus, le dépôt de lithium peut être favorisé par des conditions de charge particulières et par les basses températures. En effet, les basses températures ralentissent les mécanismes cinétiques, comme le transfert de charge et la diffusion en phase solide.

Le dépôt de lithium peut se produire thermodynamiquement dès lors que le potentiel de l'électrode négative E_{neg} devient plus faible ou égal au potentiel d'équilibre de la réaction (Eq. 4.2) E_{Li^+/Li° , c'est-à-dire :

$$E_{neg} \leq E_{Li^+/Li^\circ} \quad (\text{Eq. 4.5})$$

ou encore dès lors que la valeur absolue de la surtension négative $|\eta_{neg}|$ dépasse la surtension limite à l'électrode négative $|\eta_{lim}|$ (Figure 4.16). L'équation (Eq. 4.5) peut alors s'écrire :

$$E_{neg,eq} + \eta_{neg} \leq E_{Li^+/Li^\circ,eq} + \eta_{Li^+/Li^\circ} \quad (\text{Eq. 4.6})$$

Ce qui conduit à :

$$OCV_{neg}(x_{neg}) + \frac{RT}{F} \ln(a_{Li^+}) + \eta_{neg} \leq E^\circ_{Li^+/Li^\circ} + \frac{RT}{F} \ln(a_{Li^+}) + \eta_{Li^+/Li^\circ} \quad (\text{Eq. 4.7})$$

Etant donné que η_{neg} et η_{Li^+/Li° sont négatifs durant la charge, l'équation précédente mène à :

$$\begin{cases} |\eta_{neg}| \geq |\eta_{lim}| \\ |\eta_{lim}| = OCV_{neg}(x_{neg}) - E^\circ_{Li^+/Li^\circ} + |\eta_{Li^+/Li^\circ}| \end{cases} \quad (\text{Eq. 4.8})$$

avec $E_{neg,eq}$ et $E_{Li^+/Li^\circ,eq}$ potentiels d'équilibre des réactions (Eq. 4.1) et (Eq. 4.2) respectivement, η_{Li^+/Li° surtension de la réaction (Eq. 4.2), $OCV_{neg}(x_{neg}) = E_{neg}^\circ + f(x_{neg})$ tension à vide de l'électrode négative (V vs Li^+/Li°), E_{neg}° et E_{Li^+/Li°° les potentiels standards de chacune des réactions (V), f fonction de x_{neg} , R constante des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$), F constante de Faraday ($C.mol^{-1}$), T température (K) et a_{Li^+} activité de Li^+ .

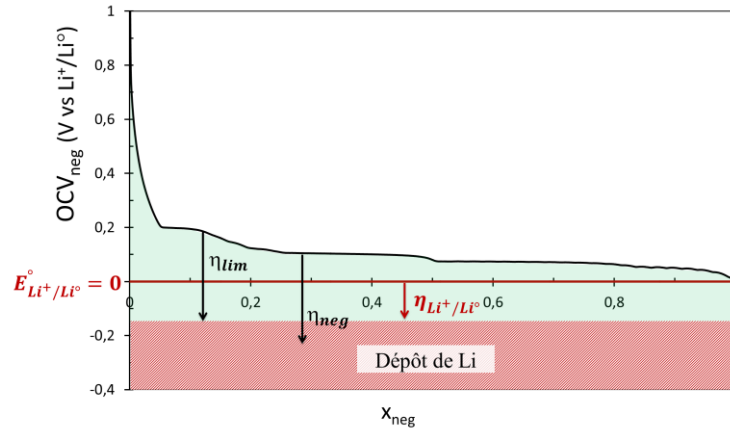


Figure 4.16 : Représentation schématique des surtensions se produisant lors du dépôt de lithium.

4.2.2.1 Limitation par le transfert de charge : LTC

Comme l'illustre la Figure 4.16, le dépôt de lithium est favorisé du fait que l'insertion dans le graphite se produit dans une étroite gamme de potentiel ($[65 - 200]$ mV vs. Li^+/Li°) proche du potentiel thermodynamique du couple Li^+/Li° , surtout à haut niveau d'insertion ($x_{neg} \sim 1$ dans $Li_{x_{neg}}C_6$). En effet, l'insertion et l'extraction du lithium se produisent dans une étroite fenêtre de potentiel par l'intermédiaire de plusieurs transitions de phase. En particulier, la dernière transition de phase du LiC_{12} au LiC_6 est observée à un potentiel de plateau d'environ 65 mV vs Li^+/Li° .

Verbrugge et Koch [11] ont démontré expérimentalement que le graphite peut tolérer, sans déposer de lithium, des potentiels modérément négatifs (-200 mV par rapport à la référence de lithium) pour de brèves durées sans dépôt de lithium. Néanmoins, la cinétique d'électrodéposition du lithium métal sur l'électrode carbonée n'est pas connue de manière précise et dépend principalement de la nature de cette même électrode. En conséquent, on considère ici que le dépôt de lithium se produit dès lors que la condition thermodynamique $|\eta_{Li^+/Li^\circ}| \geq 0$ est remplie, c'est-à-dire, quand $|\eta_{neg}|$ dépasse $|\eta_{lim}| = OCV_{neg}(x_{neg}) - E_{Li^+/Li^\circ}^\circ$ (Figure 4.16). D'autre part, le transfert de charge de la réaction d'insertion suit localement une loi cinétique de type Butler-Volmer :

$$j_{BV} = a_s j_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha_o F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_r F}{RT} \eta\right) \right\} \quad (\text{Eq. 4.9})$$

avec a_s surface spécifique d'interface de la particule de matière active ($\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$), j_0 densité de courant d'échange ($\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$), α_o et α_r coefficient de transfert d'oxydation et de réduction et η surtension (V). A partir de l'équation de Butler-Volmer et de la relation entre η_{lim} et l'état de charge – en utilisant par exemple la loi numérique de l'OCV proposée par Smith et Wang [12] [13] [14] – la densité de courant maximale acceptable $|j_{BV,lim} \cdot a_s^{-1}|$ peut être simulée en admettant une distribution de courant uniforme à travers l'électrode. La Figure 4.17 présente le profil de la densité de courant maximale normalisée par a_s , comme une fonction du niveau d'insertion de l'électrode x_{neg} . Ce profil sera appelé par la suite "courbe référence".

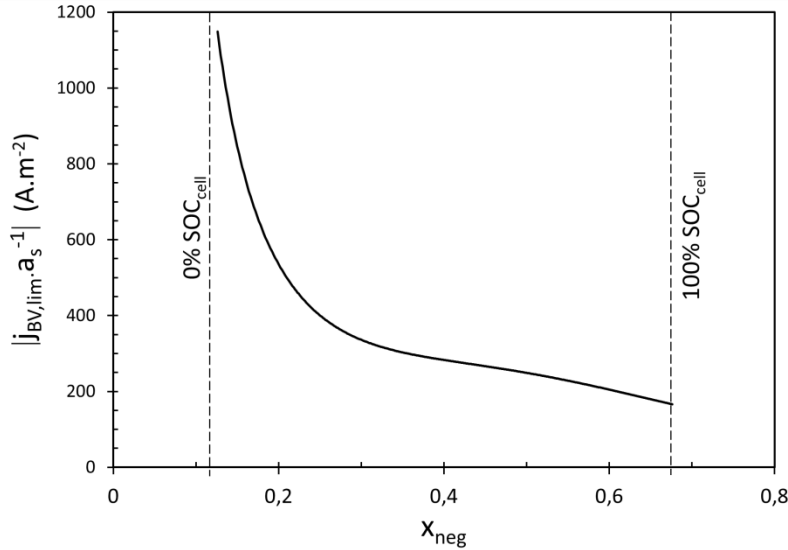


Figure 4.17 : "Courbe référence" : courant uniforme acceptable maximal par unité de surface active pour éviter le dépôt de lithium instantané dû à une limitation par transfert de charge à 25 °C en utilisant la table de paramètres proposée par Smith et Wang [12] [13] [14].

Ce type de limitation intervient instantanément, retardé par la constante de temps relative à la capacité de double couche électrochimique, qui est de l'ordre de quelques ms [15].

4.2.2.2 Limitation par diffusion en phase solide : LDS

Dans la particule de matière active, le lithium inséré se déplace par diffusion selon la loi de Fick impliquant la concentration de lithium dans la phase solide calculée sur la base du nombre de sites disponibles. Un coefficient de diffusion en phase solide caractérise ce transport de masse. On supposera ici que ce coefficient est indépendant de l'état de charge mais qu'il dépend de la température suivant une loi de type Arrhénius :

$$D_s = C_{D_s} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{Eq. 4.10})$$

où C_{D_s} une constante ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et E_a énergie d'activation pour le processus de diffusion ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$). La Figure 4.18 montre schématiquement le profil de concentration de lithium inséré dans la particule. Ce profil dépend du coefficient de diffusion, ainsi que du régime de charge. Quand la matrice proche de la surface devient saturée – la concentration locale c_s atteint la concentration maximale $c_{s,\max}$ – seule une partie du lithium peut être absorbée par le composé. L'excès de courant est alors converti en lithium métallique.

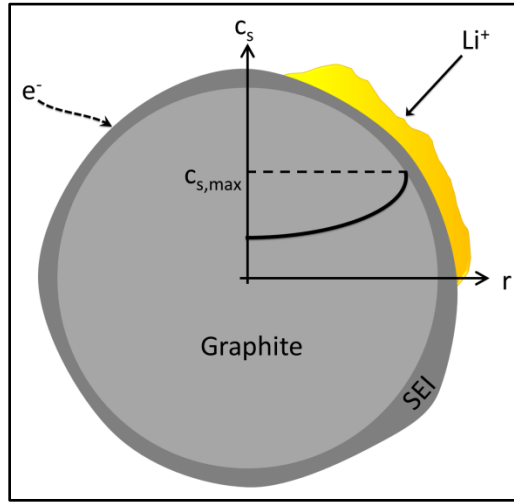


Figure 4.18 : Profil de concentration du lithium inséré avec saturation à la surface.

Contrairement à la LTC, la LSD peut se produire à des échelles de temps relativement longues étant donné le temps caractéristique de diffusion τ_D [13], calculé avec les paramètres de Smith et Wang [12] [13] [14] :

$$\tau_D = \frac{R_{s,neg}^2}{D_{s,neg}} \sim 5000 \text{ s} \quad (\text{Eq. 4.11})$$

Ce temps caractéristique de diffusion peut être relié à des sollicitations de charge continues. Ce second type de limitation n'est pas traité par la suite.

4.2.2.3 Résumé intermédiaire

Quatre différents cas peuvent être identifiés selon le courant de charge (Figure 4.19). Dans le premier cas, aucun dépôt de lithium ne devrait être détecté. Les cas suivants se réfèrent à des situations où le dépôt de lithium peut se produire thermodynamiquement (zones hachurées). Le cas n° 2 représente le dépôt de lithium dû à une limitation par transfert de charge. Le cas n° 4 est associé au dépôt de lithium dû à une

limitation par la diffusion en phase solide. Le cas n° 3 se réfère au dépôt de lithium provoqué par une limitation mixte.

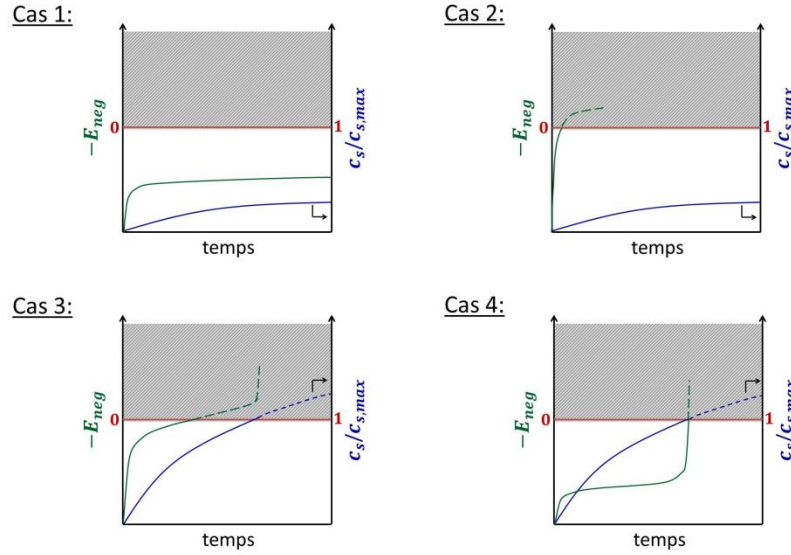


Figure 4.19 : Illustration des différents cas rencontrés durant une sollicitation de charge.

4.2.3 Utilisation du modèle pour déterminer le courant maximal acceptable

La réaction de dépôt de lithium est considérée thermodynamiquement possible quand la valeur absolue de la surtension d'électrode $|\eta_{neg}|$ devient supérieure au potentiel d'équilibre de l'électrode par rapport au couple Li^+/Li^0 : OCV_{neg} . En utilisant les variables implémentées dans le modèle électrochimique, la réaction de dépôt de lithium devient thermodynamiquement possible quand :

$$\Phi_s - \Phi_e < 0 \quad (\text{Eq. 4.12})$$

à l'électrode négative. L'investigation de la possibilité de dépôt de lithium est menée en conditions transitoires, en considérant différentes impulsions de courant. Comme il a été mentionné précédemment, des périodes de temps courts doivent être considérées. Les opérations avec différents courants d'impulsion peuvent être simulées en utilisant le modèle précédemment détaillé en considérant différentes durées. Ces simulations permettent de vérifier si l'équation (4.12) est vérifiée durant la charge. La Figure 4.20 a. montre un exemple de la variation temporelle de E_{neg} , calculé à trois différents emplacements de la surface de l'électrode négative. Le point au niveau du séparateur ($x = 1, y = 1$) apparaît comme étant le lieu critique pour les différentes simulations. En effet, ceci est dû à la conductivité effective du solide supérieure à celle de la phase électrolytique. Ce point est considéré pour les prédictions qui suivent dans l'étude du déclenchement du dépôt de lithium. Pour chaque durée d'impulsion considérée, des simulations

successives sont lancées en augmentant le courant de charge pour déterminer la densité de courant critique, pour laquelle le déclenchement du dépôt de lithium se produit exactement à la fin de l'impulsion, comme l'illustre l'exemple de la Figure 4.20 b. Ce régime critique C est obtenu pour différents états de charge initiaux, c'est-à-dire, correspondant à un taux d'insertion initial donné x_{neg} .

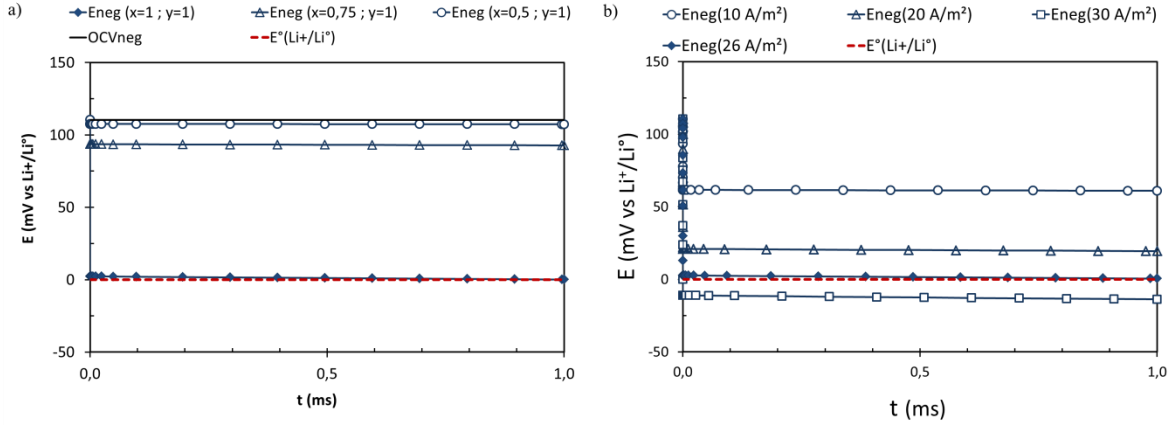


Figure 4.20 : Potentiel de l'électrode négative à trois différents lieux de la surface de l'électrode négative, OCV correspondant et potentiel limite de dépôt de lithium $E^\circ(Li^+/Li^\circ)$, durant une étape de courant de $26 A.m^{-2}$ pour une impulsion d'1 ms à partir de 40% de SOC à $25^\circ C$ avec le jeu de paramètres de Smith et Wang [12] [13] [14].

Les résultats obtenus avec les paramètres de Smith et Wang [12] [13] [14] sont rassemblés sous la forme d'un abaque, comme présenté à la Figure 4.21 : le dépôt de lithium dû à une LTC à 1 ms se produit à une densité de courant proche de $25 A.m^{-2}$ sur la base de la surface active du matériau. Pour cette gamme de temps, la capacité de double couche électrochimique aurait dû être prise en compte dans le modèle. Néanmoins, la présence de cette capacitance n'aurait fait que retarder l'initiation du dépôt de lithium. Sur la Figure 4.21, les résultats obtenus sont confrontés à la "courbe référence" de la Figure 4.17.

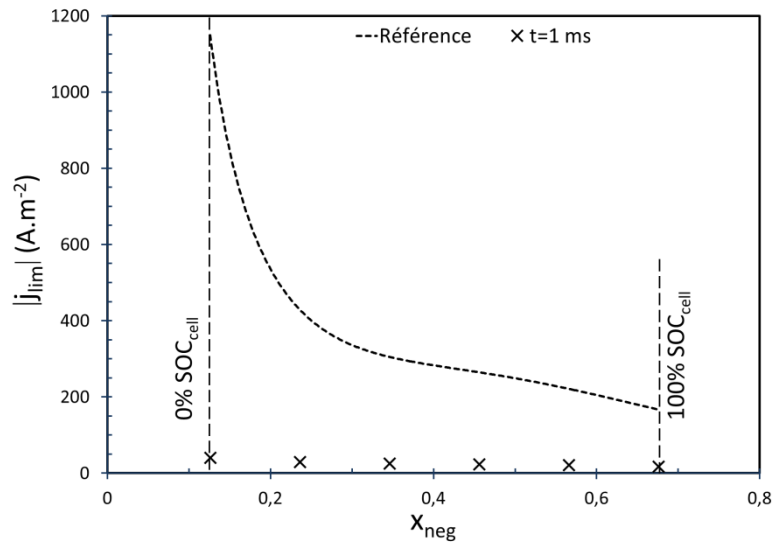


Figure 4.21 : Abaque du courant uniforme maximal acceptable par unité de surface active pour éviter le dépôt de lithium instantané dû à une limitation par transfert de charge après une impulsion de 1 ms à $25^\circ C$ et "courbe référence", en utilisant le jeu de paramètres de Smith et Wang [12] [13] [14].

La “courbe référence” est de plusieurs ordres de grandeur au-dessus de la densité de courant critique calculée pour différentes durées d'impulsion. En effet, la “courbe référence” a été calculée en considérant une densité de courant uniforme dans toute l'épaisseur de l'électrode négative. Les simulations permettent d'obtenir la distribution de densité de courant le long de l'épaisseur de l'électrode négative, distribution qui est loin d'être uniforme comme le montre la Figure 4.22, représentant le ratio de la densité de courant sur la densité de courant moyenne pour une charge à $26,5 \text{ A.m}^{-2}$ débutant à 40% de SOC. De ce fait, pour ce qui concerne la conception des électrodes, des conceptions similaires dans l'électrolyte et dans la matière active solide doivent être recherchées afin de soutenir des régimes de charge élevés.

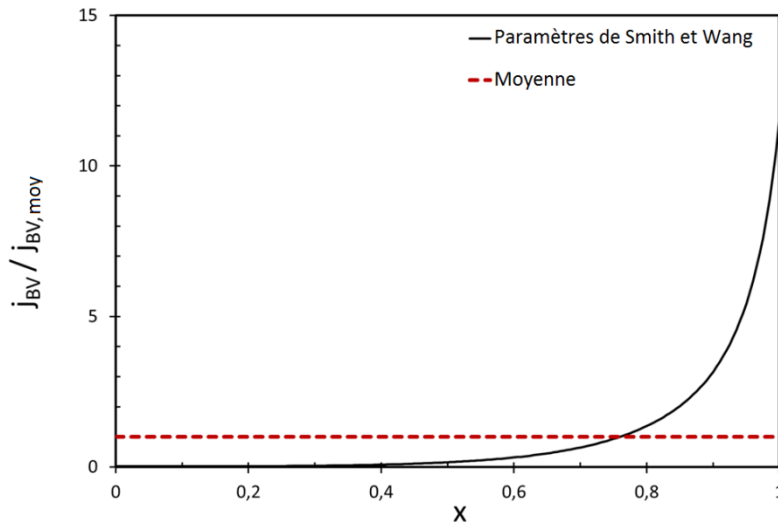


Figure 4.22 : Profil du ratio de la densité de courant locale par rapport à la densité de courant moyenne pour l'insertion de lithium à travers l'épaisseur de l'électrode négative à $t=1 \text{ ms}$ d'une charge à 26 A.m^{-2} à partir de 40% de SOC initiale en utilisant le jeu de paramètres de Smith et Wang [12] [13] [14].

4.2.4 Validation expérimentale

4.2.4.1 Tests électriques

Des essais électriques dédiés ont été mis en place pour valider la méthode d'investigation du dépôt de lithium. Pour cette partie des éléments de type VL41M produits par Saft sont utilisés. Le Tableau 4.1 rapporte les caractéristiques générales de ce type de batterie [16].

Tableau 4.1 : Caractéristiques générales de l'élément VL41M de Saft :

VL41M	
<u>Caractéristiques électriques</u>	
Tension nominale [V]	3,6
Capacité moyenne $C/3$ après charge à 4,0 V/élément [Ah]	41

Capacité minimale $C/3$ après charge à 4,0 V/élément [Ah]	39
Energie spécifique après charge à 4,0 V/élément [Wh.kg ⁻¹]	136
Densité d'énergie après charge à 4,0 V/élément [Wh.dm ⁻³]	285
Puissance spécifique (30 s pic 50% DOD) [W.kg ⁻¹]	794
Densité de puissance (30 s pic 50% DOD) [W.dm ⁻³]	1667

Caractéristiques mécaniques

Diamètre [mm]	54,3
Hauteur [mm]	222
Poids [kg]	1,07
Volume [dm ³]	0,51

Tensions limites

Charge [V]	4,0 (4,1 pour pic)
Décharge [V]	2,7 (2,3 pour pic)

Limites en courant

Courant continu maximal [A]	150
Courant de pic maximal durant 30 s [A]	300

Pour cette validation, les éléments de production VL41M à un état de charge donné (100% *SOC* correspond à 4,0 V/élément et 0% de *SOC* correspond à 2,7 V/élément) sont soumis à des séries de cycles de faible durée – appelés microcycles ici – jusqu'à atteindre une capacité chargée cumulée de $20Q_{cell}$ (Q_{cell} capacité pratique de l'élément [Ah]) par série. La Figure 4.23 présente schématiquement le profil de cyclage utilisé.

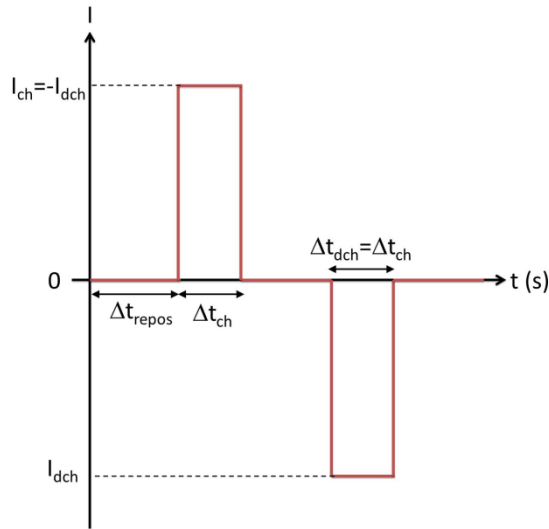


Figure 4.23 : Un des microcycles imposés durant la sollicitation à 25 °C.

Au cours de ces microcycles la durée des périodes de repos Δt_{repos} a été fixée à 10 s et celles des charges Δt_{ch} ou décharges Δt_{dch} à 2 s. Ces périodes ont été choisies pour être aussi courtes que possible afin d'éviter les augmentations de température et pour préserver les conditions de limitation par transfert de charge, tout en tenant compte des performances de l'appareil électrique et du contrôleur utilisés.

(Digatron® MBT 500/200-050 S ; gamme de courant de charge : [0,5 A – 500 A] et gamme de potentiel : [0 V – 20 V]). De plus, les courants de charge et de décharge ont la même intensité, de telle façon que l'état de charge puisse être considéré comme non affecté par l'opération de microcycles. L'état de charge moyen à la surface des particules de matière active à la fin d'une série de microcycles est donc considéré comme égal à l'état de charge à son commencement. Les opérations de microcycles sont accomplies pour différents états de charge initiaux et en appliquant plusieurs courants de charge croissants. Pour y parvenir, l'élément est placé dans une chambre climatique afin de garantir une température constante en dépit du dégagement de chaleur appréciable en particulier à forts courants. Dans l'exemple présenté ici, les tests sont effectués pour des états de charge initiaux de x_{neg} voisins de 0,5 et 0,6 (Tableau 4. 2), pour des courants variant entre $2C$ et $12C$, c'est-à-dire, entre 80 et 500 A.

Tableau 4. 2 : Essais de microcycles consécutifs à 25 °C effectués sur un élément VL41M.

n° essai	1	2	3	4	5	6	7	8	9
x_{neg}	$x_{neg} \sim 0,5$				$x_{neg} \sim 0,6$				
I_{pulse} [A]	200	300	400	500	100	140	200	300	400

Le courant maximal de charge est évalué en testant différents courants croissants et en vérifiant la perte de capacité induite par la procédure de microcycles. C'est le cas lorsque la perte de capacité durant la sollicitation devient notable, c'est-à-dire supérieure à 0,5% de perte de capacité pour une capacité chargée cumulée de $20Q_{cell}$.

4.2.4.2 Caractérisation du vieillissement par l'outil de la dérivée

A la suite d'une procédure de microcycle l'élément est mis au repos pendant 24 h. La perte de capacité est évaluée et la différentiation de tension élément durant la décharge – $dU_{cell}/dSOC$ – est calculée et tracée en fonction de l'état de charge SOC . Cette technique décrite dans le chapitre précédent (§3.5) est utilisée pour détecter les pertes de performance de l'élément et pour évaluer les dommages subis par l'électrode négative. Concernant l'électrode négative de graphite, il est bien connu que la fonction dérivée du potentiel (Figure 4.24) présente un profil qui lui est spécifique correspondant aux différents niveaux d'insertion. Le pic de LiC_{12} est considéré avec attention puisqu'il est particulièrement bien défini. La Figure 4.25 montre un exemple de dérivation du profil de potentiel aux bornes de l'élément. Cette fonction révèle que les principaux pics de l'électrode de graphite – et plus particulièrement celui de LiC_{12} – peuvent être identifiés également en élément complet.

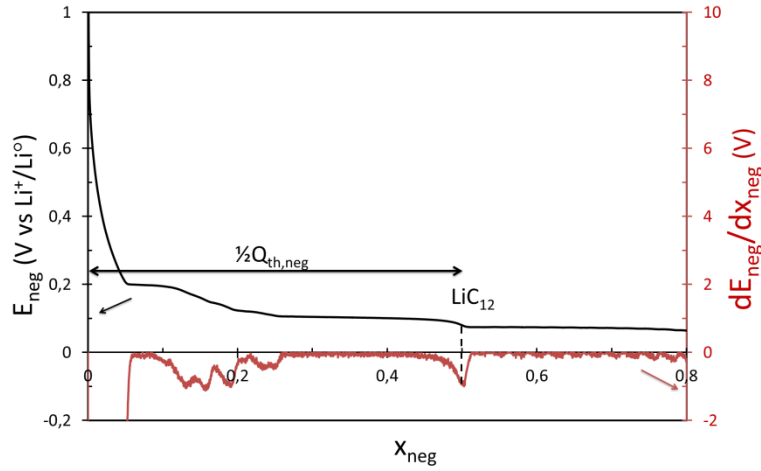


Figure 4.24 : Variations expérimentales du potentiel de l'électrode de graphite et sa courbe dérivée zoomée en fonction de la SOC à C/50 et 25 °C.

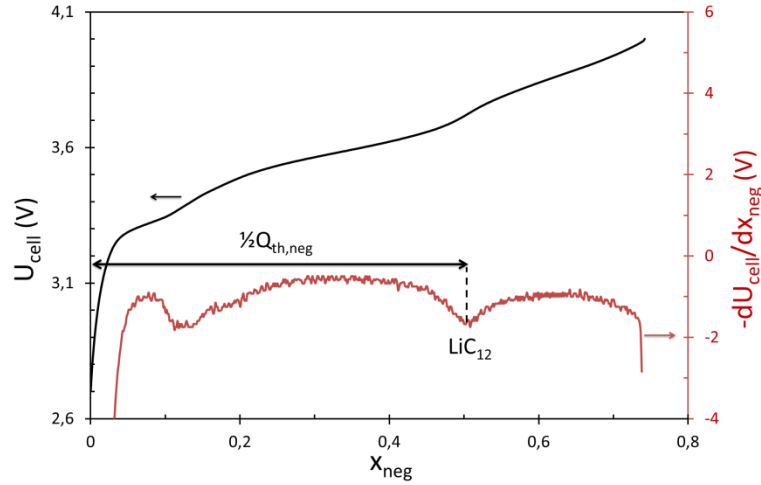


Figure 4.25 : Variations expérimentales du potentiel élément et sa courbe dérivée zoomée en fonction de la SOC à C/50 et 25 °C.

Ainsi, après chaque procédure de microcycles, une décharge de contrôle est réalisée au régime C/50, qui génère une limitation thermodynamique de l'électrode négative ($x_{neg,0\%SOC} \approx 0$). La distance entre $x_{neg} = 0$ et $x_{neg} = 0,5$ est vérifiée comme restant inchangée. Tout changement de cette distance révélerait une détérioration de l'électrode carbonée et en conséquence une diminution du nombre de sites d'insertion. Si cette condition est remplie, une diminution du taux d'insertion x_{neg} à l'état chargé (correspondant à 100% SOC) révèle une perte de capacité de l'élément attribuée au dépôt de lithium. Au-delà de 0,5% de perte de capacité, il est considéré qu'un dépôt de lithium s'est produit.

4.2.4.3 Résultats

La “courbe référence” est calculée et des simulations sous COMSOL sont effectuées en utilisant la table de paramètres relative à l'élément VL41M. La Figure 4.26 donne l'abaque de cet élément, établi comme expliqué précédemment. Il résume les résultats de nombreuses simulations réalisées pour différents courants de charge à chacun des 12 états de charge initiaux considérés et ceci pour deux temps critiques. De plus, il implique la simulation d'essais pour au moins trois courants de charge tests pour chacun des symboles pleins de la Figure 4.26. Il faut noter que, plus la durée de l'impulsion est petite, et plus le courant critique évalué est proche de la courbe théorique instantanée.

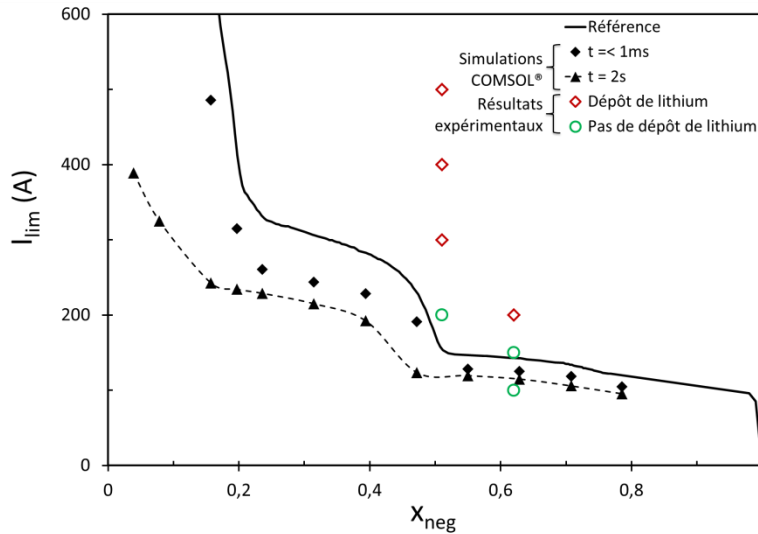


Figure 4.26 : Résultats expérimentaux sur l'élément VL41M et abaque du courant maximal acceptable pour éviter le dépôt de lithium dû à une limitation par transfert de charge après différentes durées d'impulsions et “courbe référence”, utilisant la table de paramètres du VL41M.

La distance entre les résultats de simulation et la “courbe référence” reflétant le déclenchement de dépôt de lithium pour l'élément VL41M, est plus faible que dans le cas des paramètres de Smith et Wang. Ceci est dû à la différence entre les jeux de paramètres. La Figure 4.27 montre que la distribution de courant à travers l'électrode négative est beaucoup plus uniforme pour l'élément VL41M que celle engendrée par le jeu de paramètres utilisé par Smith et Wang (Figure 4.22).

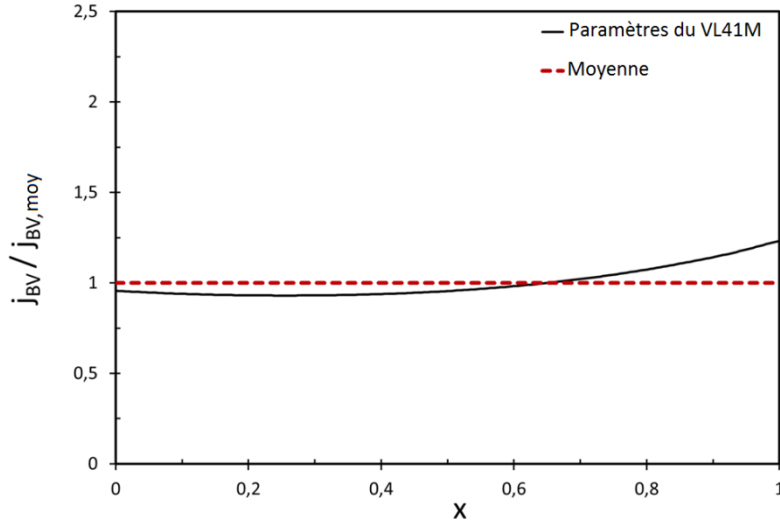


Figure 4.27 : Profil du ratio de la densité de courant locale par rapport à la densité de courant moyenne pour l'insertion de lithium à travers l'épaisseur de l'électrode négative durant 2 s de charge à environ 200 A à partir de 40% de SOC initiale, en utilisant le jeu de paramètres de l'élément VL41M.

Les résultats expérimentaux des opérations de cycles effectués autour de x_{neg} égal à 0,5 et 0,6 ont aussi été reportés sur la Figure 4.26 (symboles vides). Comme attendu, aucun dépôt de lithium ne se produit pour des gammes de courant au-dessous de la limite simulée pour des impulsions de 2 s (courbe pointillée Figure 4.26) et également au-dessous de la “courbe référence”.

Par ailleurs la Figure 4.28 illustre un exemple de courbe dérivée du profil de potentiel de l'élément avant et après vieillissement à 200, 400 et 500 A en microcycles pour un état de charge initial correspondant à $x_{neg} \sim 0,5$. La demie capacité thermodynamique de l'électrode négative $1/2 Q_{th, neg}$, qui est la distance entre le pic de LiC_{12} et la fin de la décharge limitée thermodynamiquement par cette même électrode, est maintenue. Cette remarque signifie que la matière active négative n'a pas été détériorée. En conséquence, la perte de capacité relative, mesurée Q_{perdue} (Figure 4.29) correspond directement au déplacement du pic de LiC_{12} (Figure 4.28). Ces observations confirment l'origine attribuée au dépôt de lithium.

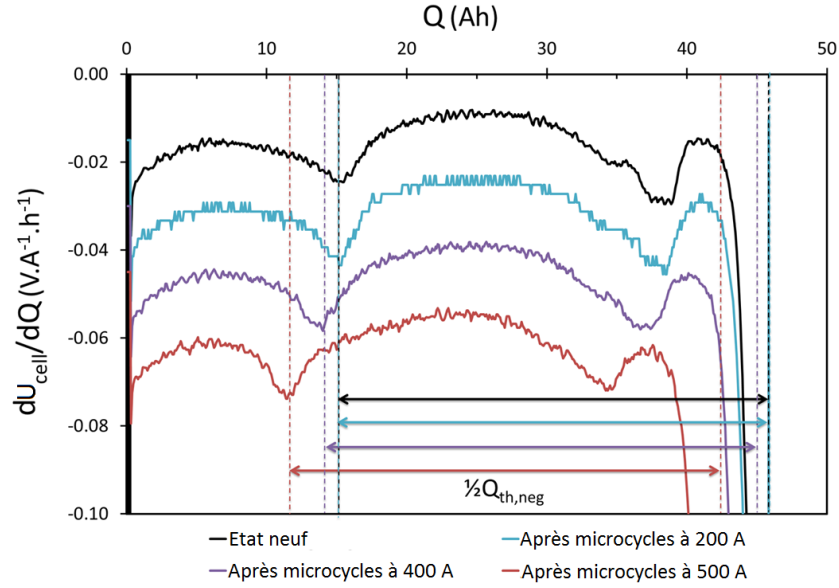


Figure 4.28 : Profil expérimental de la dérivée de la tension d'un élément VL41M en fonction de la capacité déchargée à C/50 et 25 °C avant (noir) et après vieillissement par microcycles de 200 A (bleu), 400 A (violet), 500 A (rouge) pour un état de charge initial correspondant à $x_{neg} \sim 0,5$. Les translations selon l'axe des abscisses correspondent à la variation de capacité du fait du dépôt de lithium. Les variations selon l'axe des ordonnées ont été ajoutées pour améliorer la clarté de cette figure.

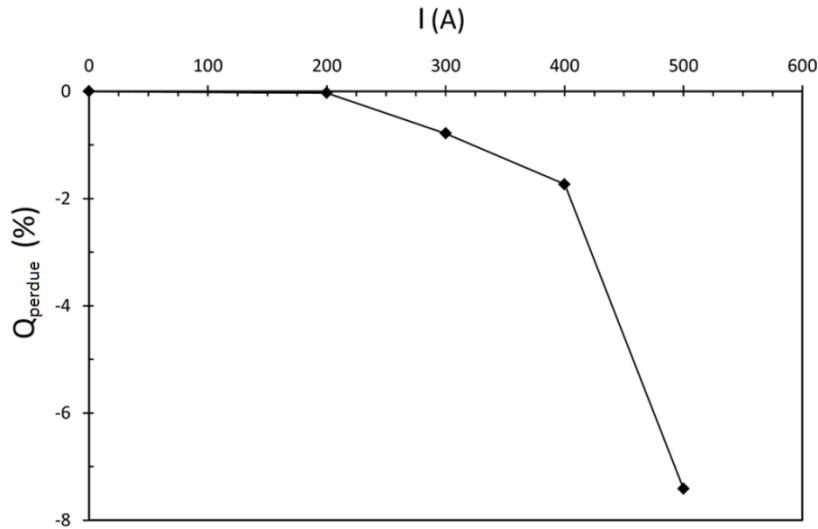


Figure 4.29 : Perte de capacité relative au fil des essais de microcycles pour des courants croissants et pour un même état de charge initial x_{neg} de 0,5.

4.3 CONCLUSION DU CHAPITRE IV

Dans une première partie, trois principaux mécanismes de vieillissement reconnus pour les batteries Li-ion ont été présentés et étudiés à l'aide du modèle électrochimique implémenté dans les chapitres précédents pour l'élément VL41M. Il en est ressorti que l'étude des variations de pente de la tension élément, dans le but de suivre le vieillissement de l'électrode positive, paraissait délicate. Par la suite, cette méthode devra être appliquée sur des tests expérimentaux.

Dans une seconde partie, le vieillissement dû au dépôt de lithium a été étudié selon une limitation par transfert de charge. Ce phénomène se produit à échelle de temps courts. Une méthode pour évaluer le régime de charge maximal lors d'une sollicitation de charge en impulsion pour éviter ce type de vieillissement a été développée. L'approche consiste à utiliser le modèle fondamental de batterie Li-ion développé. La méthode a été dans un premier temps appliquée en utilisant le jeu de paramètres fourni par Smith et Wang. Puis, les paramètres relatifs à l'élément de type VL41M ont été considérés dans l'approche théorique. A partir de ces considérations, un abaque, fournissant la plus haute densité de courant acceptable pour éviter le dépôt de Li à l'électrode négative en fonction de l'état de charge initial, a pu être établi.

Afin de valider la méthode exposée ci-dessus, des procédures de microcycles de 2 s ont été effectuées sur cet élément de production massive. La perte de capacité, attribuée au dépôt de lithium, a été évaluée grâce à l'outil $dU_{cell}/dSOC$. Cette approche peut orienter des spécifications supplémentaires pour utiliser de façon adaptée la batterie ainsi que le design de l'électrode. Il faut souligner que les abaques présentés sont seulement des illustrations de la méthodologie : pour tout nouveau type d'éléments, un nouvel abaque doit être établi à partir de ses paramètres de conception et les caractéristiques physico-chimiques des matériaux utilisés.

4.4 BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

- [1] E. Levi, M. Levi, G. Salitra, D. Aurbach, R. Oesten, U. Heider, L. Heider, *Solid State Ionics* 126 (1999) 97-108.
- [2] J. Vetter, P. Novák, M. Wagner, C. Veit, K.-C. Möller, J. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, A. Hammouche, *Journal of Power Sources* 147 (2005) 269-281.
- [3] K. Edström, T. Gustafsson, J. Thomas, *Electrochimica Acta* 50 (2004) 397-403.
- [4] N. Legrand, B. Knosp, P. Desprez, F. Lapique, S. Raël, *Journal of Power Sources* 245 (2014) 208-216.
- [5] P. Thounthong, S. Raël, B. Davat, *Transactions on Energy Conversion* 23 n°11 (2008) 148-155.
- [6] P. Thounthong, S. Raël, B. Davat, *Journal of Power Sources* 193 (2009) 376-385.
- [7] S. S. Zhang, *Journal of Power Sources* 161 (2006) 1385-1391.
- [8] S. Zhang, K. Xu, T. Jow, *Journal of Power Sources* 160 (2006) 1349-1354.
- [9] P. Arora, M. Doyle, R. White, *Journal of the Electrochemical Society* 146 n°110 (1999) 3543-3553.
- [10] R. Perkins, A. Randall, X. Zhang, G. Plett, *Journal of Power Sources* 209 (2012) 318-325.
- [11] M. W. Verbrugge, B. J. Koch, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 436 (1997) 1-7.
- [12] K. Smith, C. Wang, *Journal of Power Sources* 160 (2006) 662-673.
- [13] K. Smith, C. Wang, *Journal of Power Sources* 161 (2006) 628-639.
- [14] K. Smith, C. Rahn, C. Wang, *Energy Conversion and Management* 48 (2007) 2565-2578.
- [15] J. Newman, K. E. Thomas-Alyea, *Electrochemical Systems* Third edition, Wiley Inter-Science (2004).
- [16] Saft, «Medium power lithium-ion cells,» [En ligne]. Available: http://www.saftbatteries.com/doc/Documents/liion/Cube572/54042_VLM_cells_0305.d0d8d859-9174-42f2-84b2-19632e4b0760.pdf. [Accès le 21 01 2013].
- [17] Y. G. Chirkov, V. I. Rostokin, A. M. Skundin, *Russian Journal of Electrochemistry* 47 n°13 (2011) 310-320.
- [18] I. J. Ong, J. Newman, *Journal of the Electrochemical Society* 146 n°112 (1999) 4360-4365.
- [19] M. Doyle, J. Newman, *Electrochimica Acta* 40 n°113-14 (1995) 2191-2196.
- [20] M. Doyle, T. Fuller, J. Newman, *Journal of the Electrochemical Society* 140 n°16 (1993) 1526-1533.
- [21] T. Fuller, M. Doyle, J. Newman, *Journal of the Electrochemical Society* 141 n°11 (1994) 1-9.

4.5 ANNEXES DU CHAPITRE IV

4.5.1 Annexe 1 : Diminution de la capacité thermodynamique de l'électrode négative

Différents cas peuvent être rencontrés pour une même perte de capacité thermodynamique de l'électrode négative. En effet, l'état de charge de la matière négative restante dépend de l'état de charge de la matière négative perdue comme illustré sur la Figure 4.30.

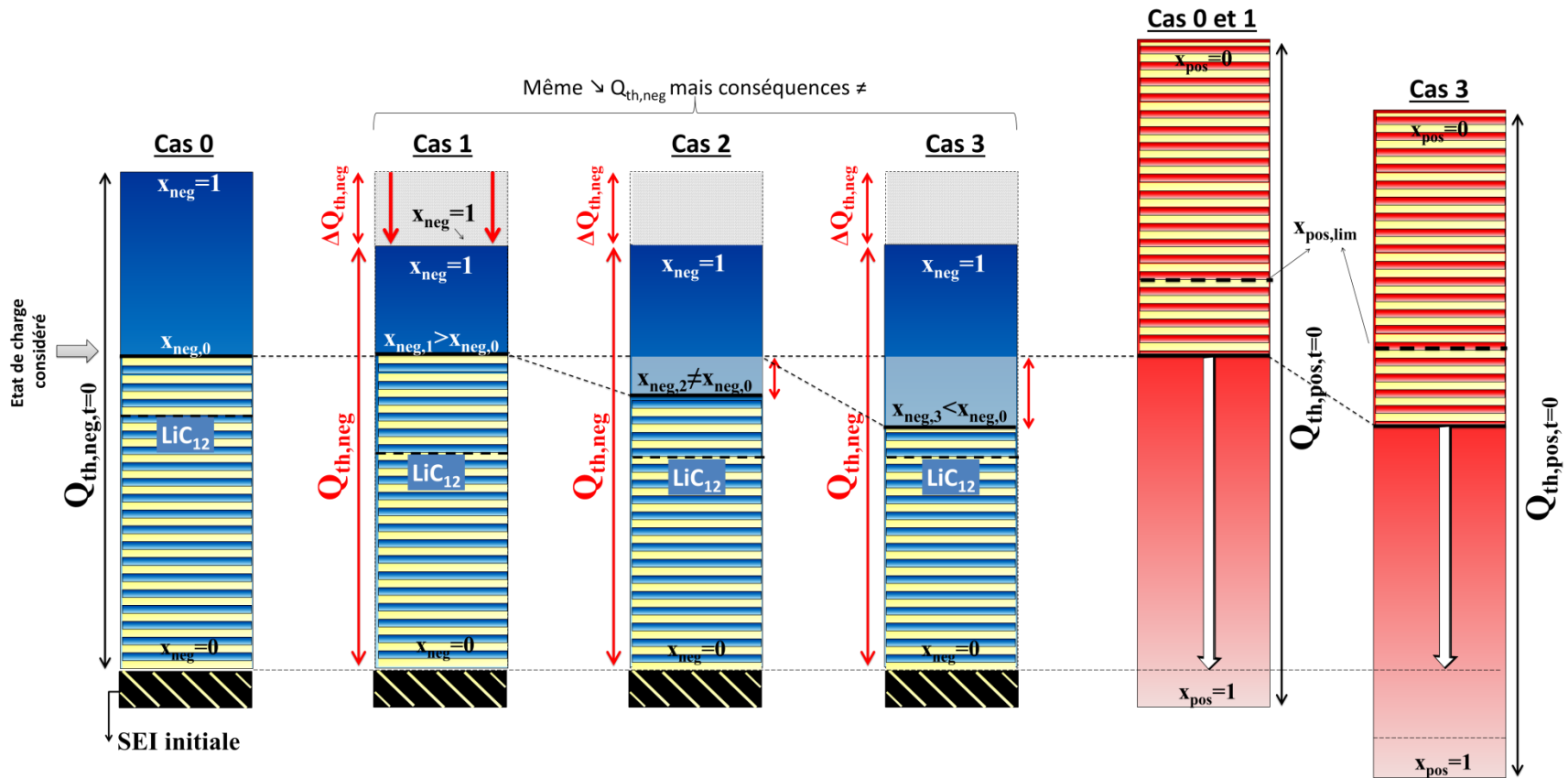


Figure 4.30 : Diagrammes de barres représentatifs des capacités de chacune des électrodes dans les cas suivants : 0) état neuf (après cycle de formation) et en cours de vieillissement due à une diminution de la capacité thermodynamique négative de 15% avec matière perdue : 1) totalement déchargée ($\leftrightarrow$ désinsérée), 2) partiellement chargée ($\leftrightarrow$ insérée) et 3) totalement chargée ($\leftrightarrow$ insérée).

Sur cette figure :

- le cas 0 correspond à un état de charge quelconque sans vieillissement ;
- le cas 1 correspond à un même état de charge mais avec perte de matière complètement déchargée (C_6). L'état de charge de la matière restante $x_{neg,1}$ est supérieur à l'état de charge initialement considéré, correspondant au taux d'insertion $x_{neg,0}$, c'est-à-dire sans vieillissement ;
- le cas 3 correspond à un même état de charge mais avec perte de matière complètement chargée (LiC_6). L'état de charge de la matière restante $x_{neg,3}$ est inférieur à l'état de charge initialement considéré, correspondant au taux d'insertion $x_{neg,0}$;
- le cas 2 correspond à un cas intermédiaire entre les deux cas précédents, pour lequel la matière perdue est partiellement déchargée. L'état de charge de la matière restante $x_{neg,2}$ est différent (supérieur ou inférieur) à l'état de charge initialement considéré, correspondant au taux d'insertion $x_{neg,0}$.

En bref, la même capacité (nombre de sites d'insertion) a été perdue mais suivant les cas 1, 2 ou 3, la charge perdue est différente, se traduisant par des taux d'insertion différents dans la matière négative restante.

Ainsi, en réalisant une décharge thermodynamique complète à la suite de ce vieillissement les capacités déchargées dans les cas 1 et sans vieillissement (cas 0) sont équivalentes. Par contre pour les cas 2 et 3, un décalage intervient entre les électrodes négative et positive du fait du changement de taux d'insertion de la matière négative restante après vieillissement. Pour ces cas, la capacité déchargée est donc inférieure à celle obtenue dans le cas sans vieillissement.

4.5.2 Annexe 2 : Diminution de la capacité thermodynamique de l'électrode positive

Différents cas peuvent être rencontrés pour une même perte de capacité thermodynamique de l'électrode positive. En effet, l'état de charge de la matière négative restante dépend de l'état de charge de la matière positive perdue comme illustré sur la Figure 4.31.

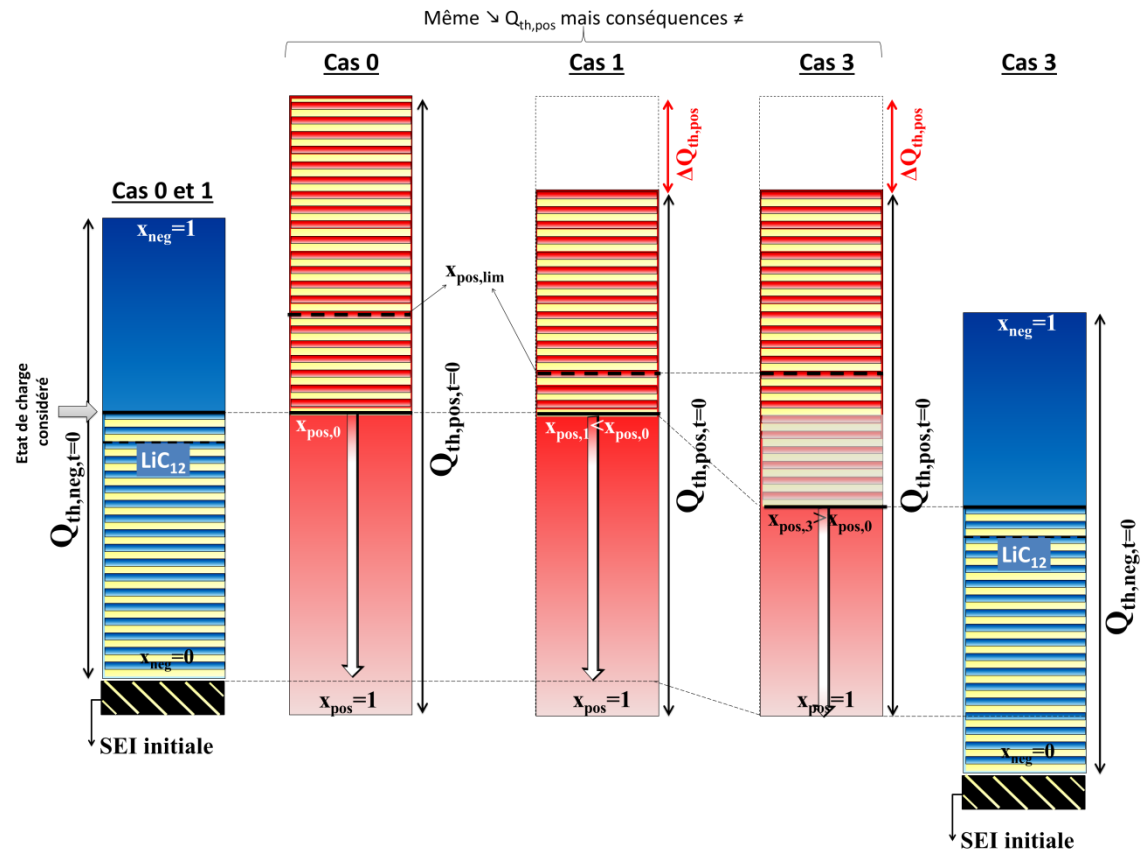


Figure 4.31 : Diagrammes de barres représentatifs des capacités de chacune des électrodes dans les cas suivants : 0) état neuf (après cycle de formation) et en cours de vieillissement due à une diminution de la capacité thermodynamique positive de 15% avec matière perdue : 1) totalement déchargée (⇔insérée) et 3) totalement chargée (⇔désinsérée).

Sur cette figure :

- le cas 0 correspond à un état de charge quelconque sans vieillissement ;

- le cas 1 correspond à un même état de charge mais avec perte de matière complètement déchargée ($x_{pos} = 1$). L'état de charge de la matière restante $x_{pos,1}$ est inférieur à l'état de charge initialement considéré, correspondant au taux d'insertion $x_{pos,0}$, c'est-à-dire sans vieillissement ;
- le cas 3 correspond à un même état de charge mais avec perte de matière complètement chargée ($x_{pos} = 0$) et l'état de charge de la matière restante $x_{pos,3}$ est supérieur à l'état de charge initialement considéré, correspondant au taux d'insertion $x_{pos,0}$.

En bref, la même capacité (nombre de sites d'insertion) a été perdue mais suivant les cas 1 ou 3, la charge perdue est différente, se traduisant par des taux d'insertion différents dans la matière négative restante.

Ainsi, en réalisant une décharge thermodynamique complète à la suite de ce vieillissement les capacités déchargées dans les cas 1 et sans vieillissement (cas 0) sont équivalentes. Par contre pour le cas 3, un décalage intervient entre les électrodes négative et positive du fait du changement de taux d'insertion de la matière négative restante après vieillissement. Pour ces cas, la capacité déchargée est donc inférieure à celle obtenue dans le cas sans vieillissement et la limitation de fin de décharge peut devenir une limitation de par l'électrode positive si la perte de capacité de l'électrode positive est supérieure à la capacité enfermée dans la SEI initiale.

CONCLUSION GENERALE

Le développement d'outils de compréhension du vieillissement des batteries Li-ion et d'identification des mécanismes qui en sont à l'origine, était l'objectif principal de cette thèse. En effet, même s'il est communément admis que les pertes de performance des batteries lithium-ion dépendent au premier ordre de l'âge, c'est-à-dire du temps et du nombre de cycles endurés, et de la température opératoire, il n'en reste pas moins que la connaissance des mécanismes mis en jeu, reste une problématique importante pour envisager la prédiction de fin de vie. Classiquement les outils de caractérisation du vieillissement utilisés, sont :

- les mesures de performance réalisées par intermittence au cours du vieillissement ;
- les tests de caractérisation post-mortem.

Ces techniques permettent d'obtenir une image de l'état des composants de la batterie en début et fin de vie, ainsi qu'une évolution de ses performances globales durant sa vie, mais ne renseignent pas sur l'évolution de l'état de ses composants.

Pour pallier ce manque, des outils d'étude non destructive de l'état des électrodes en cours de vie ont été évalués dans le cadre de cette thèse. Il s'agit :

- d'un modèle multiphysique de fonctionnement de la batterie lithium-ion ;
- et de deux méthodes d'extraction de paramètres, in-situ.

Dans un premier temps, un modèle multiphysique d'élément lithium-ion générique a été développé sous le logiciel d'éléments finis COMSOL[®], sur la base des travaux de Newman. En outre, ce modèle présente des fonctionnalités supplémentaires permettant de tenir compte de la capacité de double couche électrochimique et/ou de la présence d'un mélange de deux matières actives par électrode. La modélisation d'un type d'élément particulier nécessite bien évidemment l'introduction d'un jeu de paramètres conséquent le décrivant dans le modèle générique. Sur cette base, un modèle de l'élément VL41M commercialisé par Saft a été établi grâce à l'évaluation de ses paramètres descriptifs. Ce modèle a été validé à différentes échelles de temps, sans révéler d'incohérences ou de différences majeures entre les résultats de modélisation et les simulations associées, du moins pour les températures supérieures à - 10 °C.

En complément, deux méthodes d'analyse du vieillissement in-situ et non destructives ont été mises au point. Elles permettent d'obtenir des informations sur l'état de santé de chacune des électrodes à partir d'un élément commercialisé tout au long de la vie de la batterie :

- l'une est basée sur l'étude de la dérivée du profil de tension à régime lent, pseudo thermodynamique, lorsque l'élément est limité en fin de décharge par l'électrode négative de graphite. Des pics traduisant les transitions de phase spécifiques à ce matériau peuvent être identifiés. Ainsi, le taux d'insertion de l'électrode de graphite et sa capacité thermodynamique peuvent être connus ;
- la seconde consiste à analyser la variation de pente des profils de décharge entre un état neuf et vieilli. Cette méthode devrait permettre de suivre le vieillissement de l'électrode positive. Cependant, nous n'avons que peu de recul sur cet outil à l'heure actuelle. En effet, la mise en œuvre de cette méthode apparaît délicate et les conditions de son utilisation pour obtenir des résultats fiables restent à déterminer. A cette fin des essais de vieillissement déjà réalisés sont en cours d'analyse.

Certains des paramètres nécessaires pour modéliser l'élément Saft VL41M n'étant pas disponibles, des tests de caractérisation sur éléments de laboratoire (dont l'atout majeur est de pouvoir introduire une électrode de référence) ont été développés en vue de les évaluer. Les paramètres ainsi évalués sont les profils de tension d'équilibre, la densité de courant d'échange et le coefficient de diffusion en phase solide, de chacune des deux électrodes. L'évaluation des coefficients de diffusion en phase solide en fonction de l'état de charge et de la température s'est avérée particulièrement délicate. Ceci s'explique en partie par les transformations de phase ayant lieu lors des cycles d'insertion et d'extraction du lithium. Plusieurs techniques ont donc été employées pour l'évaluation de ces coefficients. En l'état actuel de nos résultats, les coefficients de diffusion dans les zones monophasées sont en assez bon accord entre eux et avec les résultats de la littérature. En revanche dans les domaines biphasés on note de grandes variations des coefficients de diffusion apparents d'une technique à l'autre et par rapport à la littérature. Il semblerait que ces écarts relèvent en partie de la technique utilisée mais ceci reste à confirmer.

La complémentarité de ces outils peut permettre de discriminer et de quantifier sinon la part de chaque mécanisme de vieillissement, du moins la part de ceux qui conduisent à un type de conséquence (perte de capacité d'une des électrodes, augmentation de la SEI par exemple).

Cette démarche a été illustrée dans le chapitre IV pour trois mécanismes différents de vieillissement et plus particulièrement appliquée à l'étude du vieillissement par dépôt de lithium métallique. Ceci a permis de dresser un abaque du courant maximal admissible en charge en fonction de la durée de l'impulsion de

charge appliquée lors d'un cyclage constitué de cycles de faibles profondeurs de charge/décharge. Une procédure expérimentale a également été établie et a permis de valider les résultats de cette démarche.

Il est bien évident que ces outils sont complémentaires de ceux classiquement utilisés, notamment des analyses post mortem qui permettent de quantifier l'état de charge final de chacune des électrodes.

Désormais, il reste à appliquer ces outils aux essais électriques déjà mis en place pour pouvoir obtenir des informations supplémentaires sur l'origine des vieillissements.

D'autre part, des améliorations pourraient être apportées sur les points suivants :

- pour ce qui concerne le modèle multiphysique, il pourrait être intéressant de :
 - modéliser les cinétiques des transitions de phase autrement que par un pseudo coefficient de diffusion ;
 - tenir compte d'une distribution des états de charge dans le plan des électrodes (considérée homogène dans le modèle actuel) ;
 - mettre à profit l'option du modèle permettant de prendre en compte plusieurs matières actives différentes par électrode.
- pour ce qui concerne la détermination des paramètres nécessaires au modèle multiphysique il serait judicieux de :
 - prendre en compte les résistances ohmique et de transfert de charge lors de la détermination des coefficients de diffusion à partir des essais de GITT/PITT ;
 - rechercher des méthodes d'extraction des paramètres des cinétiques de transition de phase modélisées autrement que par un pseudo coefficient de diffusion.
 - par ailleurs, il serait intéressant d'étendre le modèle multiphysique et les conditions d'application des méthodes de la dérivée et de la pente aux autres matériaux d'électrode utilisés à Saft (NMC, LFP, ...).

Enfin, dans un cadre plus général, il faudrait vérifier la pertinence des outils proposés à l'analyse du vieillissement d'autres types de batteries comme par exemple les batteries de technologie lithium primaire et polymère, alcaline à électrode positive de Ni, Pb acide.

TABLE DES FIGURES

Figure 1.1 : Arbre généalogique des batteries au lithium [2].....	17
Figure 1.2 : Evolution de la répartition du marché des accumulateurs Ni-Cd, Ni-MH et Li-ion, à travers le monde depuis 1991 [3].	18
Figure 1.3 : Comparaison de différentes technologies d'accumulateurs en termes de densités d'énergies volumique et massique (PLiON : plastique Li-ion) [7].....	19
Figure 1.4 : Photographies MEB (Microscopie Electronique à Balayage) a) d'une électrode de graphite déposée sur les deux faces d'un feuillard en cuivre [14] et b) d'une électrode de $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ [15].	22
Figure 1.5 : Représentation schématique d'un élément Li-ion.....	22
Figure 1.6 : Représentation schématique a) du réseau hexagonal primitif de l'espace bidimensionnel, b) de la structure cristallographique cubique face centrée de LiNiO_2 et c) de la structure lamellaire de mélange de matériaux $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ [18] [19].....	26
Figure 1.7 : Tension d'équilibre typique à 25 °C d'électrodes de LiCoO_2 , NCA et NCM face à une électrode de lithium [11].	27
Figure 1.8 : Représentation schématique de la couche se formant à la surface d'un matériau d'électrode de type NCA [32].	27
Figure 1.9 : Structure cristallographique du graphite [35].....	28
Figure 1.10 : Premier cycle de charge/décharge du graphite face à une électrode de lithium et les capacités réversible et irréversible associées [4].	29
Figure 1.11 : Schéma représentatif des stades d'insertion du graphite pour une charge à courant constant [36].	29
Figure 1.12 : Illustration schématique de la SEI à la surface d'une particule de graphite [46].	30
Figure 1.13 : Fenêtre de stabilité électrochimique de divers solvants mesurée sur une électrode poreuse de carbone avec un électrolyte à 1 mol.L ⁻¹ de Et_4NPF_6 [50].....	32
Figure 1.14 : Illustration des modifications à l'interface électrode négative/électrolyte [60].....	36
Figure 1.15 : Schéma représentatif des principaux mécanismes de vieillissement de l'électrode positive [60].	39
Figure 1.16 : Architecture générale d'un modèle de batterie.	41
Figure 1.17 : Différentes échelles de modélisation.....	41
Figure 1.18 : Circuit électrique d'une électrode poreuse : a) schéma unitaire [13] et b) différents pores.	45
Figure 2.1 : Schéma représentatif des deux types de montages à 3 électrodes confectionnés : a) pile bouton complète et b) demi-pile bouton, dont les électrodes de référence sont en lithium métallique.....	55

Table des figures

Figure 2.2 : Schéma représentatif du branchement effectué sur l'élément de laboratoire.	56
Figure 2.3 : Exemple de cycle de formation charge/décharge/charge à C/10 et 60 °C d'une pile bouton à trois électrodes.	57
Figure 2.4 : Représentation schématique de la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique SIE, commandée en potentiel, autour d'un état stationnaire [6].	57
Figure 2.5 : Schémas représentatifs du diagramme de Nyquist et (en insert) du circuit équivalent d'une électrode à insertion.	59
Figure 2.6 : Schéma illustratif des principaux processus relatifs à une électrode d'insertion et leur échelle de fréquences associées [12].	59
Figure 2.7 : Schéma représentatif du profil de concentration d'espèce insérée <i>csI</i> à un état initial d'équilibre et soumis à une commande extérieure pour $t \geq 0$	61
Figure 2.8 : Représentation schématique de la méthode de PITT [6].	64
Figure 2.9 : Digramme d'impédance schématique d'une électrode d'insertion [18].	65
Figure 2.10 : Domaine de validité de l'équation de type Cottrell (avec b_1 premier terme de la série (Eq. 2.17)) [17].	65
Figure 2.11 : Exemple de profil de $I(t)t$ en fonction du logarithme du temps pour $\Lambda = 3$, $\Delta Q = 50$ mAs et $\tau d = 500$ s (trait épais), sa valeur maximale $I(t)t_{max}$ par rapport à la valeur constante $ICottrell(t)t$ [17].	66
Figure 2.12 : Représentation schématique de la méthode GITT : a) impulsion de courant et b) réponse correspondante en potentiel.	67
Figure 2.13 : Schéma représentatif du profil de concentration d'espèce insérée <i>csI</i> à un état initial d'équilibre et soumis à une commande extérieure galvanostatique pour $t \geq 0$ et à différents instants.	68
Figure 2.14 : Représentation schématique de la méthode de chronovoltamétrie à différents courants IA, i : a) commande en courant continu et b) réponse correspondante en potentiel jusqu'à la tension de coupure définie et en concentration solide en surface associée.	70
Figure 2.15 : Schéma représentatif du profil de concentration de lithium insérée <i>csI</i> à un état initial d'équilibre et à différents instants lors d'une commande extérieure galvanostatique provoquant a) l'insertion et b) l'extraction du lithium pour $0 \leq t \leq tc$ (traits pointillés : concentrations moyennes).	71
Figure 2.16 : schéma illustratif de la différence des concentrations à la surface et moyenne durant l'insertion de lithium.	73
Figure 2.17 : Représentation schématique d'une chronopotentiométrie en charge puis en décharge.	75
Figure 2.18 : Représentation schématique de la voltamétrie cyclique.	75
Figure 2.19 : Montage expérimental de mesure de la conductivité électronique des électrodes.	77
Figure 2.20 : Représentation schématique de la cellule de conductimétrie utilisée.	78
Figure 3.1 : Diagramme de Nyquist d'un spectre d'impédance électrochimique enregistré sur un élément de chimie LiC_6/NCA type VL30P à $I_0 = 0$ et à différents états de charge 100 ; 60 ; 20 % à 45 °C pour des fréquences comprises entre 10 kHz et 10 mHz.	84
Figure 3.2 : Profil type du test HPPC [9].	85

Table des figures

Figure 3.3 : Durée de stockage en fonction de la perte de capacité, pour des prototypes MP stockés à tensions constantes de 3,8 et 3,9 V à 4 différentes températures {15 ; 30 ; 40 ; 60} °C et modèle parabolique jugé par le coefficient de régression R^2 [3].	86
Figure 3.4 : Durée de stockage à 45 °C et 60% de SOC en fonction de la perte relative de capacité de 3 éléments prototypes {A ; B ; C} et étude statistique avec le modèle de Broussely (trait continu : modèle et traits discontinus : intervalles de confiance).	87
Figure 3.5 : Durée de stockage à 45 °C et 60% de SOC en fonction de la perte relative de capacité de 3 éléments prototypes {A ; B ; C} et étude statistique avec le modèle de Broussely (courbes oranges) et un modèle linéaire (courbes rouges) (traits continus : modèles et traits discontinus : intervalles de confiance).	88
Figure 3.6 : Photographies MEB a) d'une électrode négative, b) d'un séparateur et c) d'une électrode positive extraits d'un élément Li-ion Saft VL6P à l'état neuf [2].	89
Figure 3.7 : Schéma de principe du modèle implémenté sous COMSOL.	93
Figure 3.8 : Tension à vide simulée pour une charge à régime C/1000 (traits pointillés) et charge/décharge (traits continus) à régime C (6 A) obtenues avec a) le modèle implémenté sous COMSOL et b) par Smith et Wang Figure 3 de la référence [21].	96
Figure 3.9 : Distribution du rapport de concentration $c_{scs,max}$ à la surface de la particule et à différents instants (traits continus) et à 18 s après relaxation (traits pointillés). Décharge à 160 A à partir d'un état de charge de 50% (a) modèle sous COMSOL et b) Figure 3 de la référence [10]).	97
Figure 3.10 : Distribution du taux de réaction électrochimique j_{BV} à différents instants. Décharge 160 A à partir d'un état de charge de 50% (a) modèle sous COMSOL et b) Figure 4 de la référence [10].	97
Figure 3.11 : Tension à vide et réponses en tension à des impulsions de courant de charge de 2 s ou de décharge de 18 s à partir de différents états de charge initiaux a) modèle sous COMSOL et b) Figure 2 de la référence [10].	98
Figure 3.12 : Profil de courant imposé à la batterie.	98
Figure 3.13 : Réponse au profil de courant défini Figure 3.12 : a) tension du modèle au profil de courant appliqué et b). courant de réaction électrochimique pour l'électrode positive (courbe rouge) et l'électrode négative (courbe bleue).	99
Figure 3.14 : Profil de courant imposé à la batterie.	99
Figure 3.15 : Réponse en tension du modèle au profil de courant.	100
Figure 3.24 : a) Sortie n°1 : courant appliqué en entrée du modèle et b) sortie n°2 : tension élément (noir) et des potentiels des électrodes négative (bleu) et positive (rouge) au niveau des collecteurs de courant pour le profil de courant imposé.	103
Figure 3.25 : a) Sortie n°3 : température correspondante au profil de courant imposé et b) sortie n°4: taux d'insertion de Li dans la matière active (ici A=B) des particules (axe x : coordonnée x ; axe y : coordonnée y et axe z : échelle de temps relative).	103
Figure 3.26 : Sortie n°5 : taux d'insertion à la surface du grain de matière active pour différentes abscisses et moyennes correspondantes dans le grain (rouge) pour les électrodes a) négative et b) positive (traits continus : particules de type A ; traits pointillés : particules de type B avec ici A=B).	103
Figure 3.27 : Localisation des différents points d'acquisition visualisés.	104
Figure 3.28 : Sortie n°6 : variation relative de concentration en Li^+ dans l'électrolyte selon la distance réelle l au collecteur de courant de l'électrode négative en fonction du temps en s : a) en charge pour $0 < t < 400$ s et b) en relaxation pour $400 < t < 1000$ s pour le profil de courant appliqué.	104
Figure 3.29 : Etude de sensibilité de la capacité de double couche C_{dc} réalisée sur une décharge à C durant 10 ms (essai n°1 Tableau 3.6) (traits noir : points expérimentaux et de différentes couleurs : simulation modèle v 13.01).	105

Table des figures

Figure 3.30 : Tension élément en fonction du temps pour a) essai n°1 décharge à C durant 10 ms ; b) essai n°3 décharge à C durant 1 s ; c) essai n° 5 décharge à C durant 10 s ; d) essai n° 7 décharge à C durant 100 s (traits noir : points expérimentaux et rouge : simulation modèle v13.01).	106
Figure 3.31 : Décharges complètes d'un élément VL41M réalisées à différents régimes et températures (rouge : modèle, noir : expérience). a) 40 °C et C/2 ; b) 40 °C et C/3 ; c) 20 °C et C ; d) 20 °C et C/2 ; e) 0 °C et C ; f) 0 °C et C/2 ; g) - 10 °C et C/2 ; h) - 10 °C et C/3 ; i) - 20 °C et C/2 ; j) - 20 °C et C/3.	109
Figure 3.32 : Taux d'insertion à la surface du grain de matière active pour différentes abscisses et moyennes correspondantes dans le grain (rouge) pour les électrodes a) négative et b) positive telles que $R_s, B = 10R_s, A$ (cas i.) (traits continus : particules de type A ; traits pointillés : particules de type B).	109
Figure 3.33 : a) Etat de charge de l'électrode ramené en état de charge de l'élément dans la matière active des particules A et B avec $R_s, B = 10R_s, A$ (cas i.) à l'instant initial $t = t_0$ et à l'instant final $t = t_f$ (axe x : coordonnée x ; axe y : coordonnée y et axe z : échelle de temps relative) et b) courant faradique moyen relatif à la particule i $j_{BV, moy, i} / cellV$ en fonction du temps avec $\varepsilon_s = 0,25 \varepsilon_s, A + 0,75 \varepsilon_s, B$ (cas ii.) (avec V volume de l'électrode et $j_{BV, moy, i}$ densité de courant faradique moyenne à la surface de la particule i = A ou B).	110
Figure 3.34 : Représentation de $dU_{cell}dQ$ pour un régime C/25 sur une électrode de graphite neuve (—) et vieillie (...), cette dernière provenant d'un élément ayant cyclé à 100% de DOD (depth of discharge) et à 60 °C [43].	112
Figure 3.35 : Profils de décharge a) d'une électrode de $LiFePO_4$ et b) d'une électrode de graphite, chacune face à une électrode de lithium et c) et d) leurs dérivées respectives [41].	112
Figure 3.36 : Tracé de la dérivée incrémentale comme signature de l'état non vieilli de deux éléments de chimie $LiC_6/LiFePO_4$ [42].	113
Figure 3.37 : a) Schéma représentatif des différents composés monophasés du graphite lors d'une charge à courant constant [46] et b) charge à C/50 d'une demi-pile bouton de graphite et équivalence entre les abscisses en Ah et en taux d'insertion x_{neg} grâce à l'identification du pic de LiC_{12} et la limitation thermodynamique correspondante à C_6 .	114
Figure 3.38 : Variations expérimentales du potentiel de l'électrode de graphite issue d'une pile complète et sa courbe dérivée zoomée en fonction du taux d'insertion de lithium dans l'électrode négative à C/50 et 25 °C.	115
Figure 3.39 : Variations expérimentales du potentiel d'un élément VL41M et sa courbe dérivée zoomée en fonction de la SOC à C/50 et 25 °C.	115
Figure 3.40 : Schéma représentatif de vieillissement par réduction du nombre de sites accessibles pour chacune des matières actives négatives et positive (traits discontinus : cas non vieillis et traits continus : cas vieillis).	117
Figure 3.41 : Profil de décharge C/50 d'un élément VL41M neuf à 25 °C et la fonction dérivée correspondante. Illustration de la méthode de la pente pour une variation de tension élément ΔU_{cell} fixée à 0,4 V.	119
Figure 3.42 : Profil de décharge C/50 d'un élément VL41M neuf à 25 °C et la fonction dérivée correspondante. Illustration de la méthode de la pente pour une variation de capacité ΔQ_{dch} fixée à 25 Ah.	119
Figure 3.43 : Différents flux pris en compte dans le modèle lors d'une décharge.	126
Figure 3.44 : Schéma récapitulatif des équations et conditions aux limites du modèle	135
Figure 4.1 : Diagrammes de barre représentatifs des capacités de chacune des électrodes a) à l'état initial après assemblage de l'élément, b) à l'issue de la première charge du cycle de formation et c) à l'issue de la première décharge du cycle de formation, équivalent à l'état neuf de la batterie.	139

Table des figures

Figure 4.2 : Diagrammes de barre représentatif des capacités de chacune des électrodes a) à l'état neuf (après cycle de formation) et b) à l'état vieilli due à une diminution de la capacité thermodynamique négative de 15% du fait d'une perte de matière active négative totalement déchargée.	141
Figure 4.3 : Diagrammes de barre représentatif des capacités de chacune des électrodes a) à l'état neuf (après cycle de formation) et b) à l'état vieilli due à une diminution de la capacité thermodynamique négative de 15% du fait d'une perte de matière active négative totalement chargée.	141
Figure 4.4 : Résultats de simulation d'une décharge à régime C/50 et 25 °C représentant a) la tension de l'élément et les potentiels des électrodes et b) les profils dérivés correspondants, aux états neuf (traits continus) et vieilli (traits discontinus) due à une diminution de 15% de la capacité thermodynamique négative par perte de matière négative à l'état complètement déchargé.	142
Figure 4.5 : Résultats de simulation d'une décharge à C/50 et 25 °C représentant les taux d'insertion moyennés sur les grains des deux électrodes en fonction de la capacité déchargée, pour des états neuf (traits continu) et vieilli (traits discontinus) due à une diminution de 15% de la capacité thermodynamique négative par perte de matière négative à l'état totalement déchargé.	143
Figure 4.6 : Diagrammes de barre représentatif des capacités de chacune des électrodes a) à l'état neuf (après cycle de formation) et b) à l'état vieilli due à une diminution de la capacité thermodynamique positive de 15% par surcharge au-delà de la limite $E_{pos, lim}$ et perte de matière positive totalement chargée ($\Leftrightarrow$ désinsérée).....	144
Figure 4.7 : Diagrammes de barre représentatif des capacités de chacune des électrodes a) à l'état neuf (après cycle de formation) et b) à l'état vieilli due à une diminution de la capacité thermodynamique positive de 15% par perte de matière positive totalement déchargée ($\Leftrightarrow$ insérée).....	145
Figure 4.8 : Résultats de simulation d'une décharge à régime C/50 et 25 °C représentant a) la tension de l'élément et les potentiels des électrodes et b) les profils dérivés correspondants, aux états neuf (traits continus) et vieilli (traits discontinus) due à une diminution de 15% de capacité thermodynamique positive par perte de matière positive totalement déchargée ($\Leftrightarrow$ insérée).....	146
Figure 4.9 : Résultats de simulation d'une charge à régime C/50 et 25 °C représentant a) la tension de l'élément et les potentiels des électrodes et b) les profils dérivés correspondants, aux états neuf (traits continus) et vieilli (traits discontinus) due à une diminution de 15% de capacité thermodynamique positive par perte de matière positive totalement déchargée ($\Leftrightarrow$ insérée).....	146
Figure 4.10 : Résultats de simulation d'une décharge à C/50 et 25 °C représentant les taux d'insertion moyennés sur les grains des deux électrodes en fonction de la capacité déchargée, pour des états neuf (traits continus) et vieilli (trait discontinus) due à une diminution de la capacité thermodynamique positive de 15% par perte de matière positive totalement déchargée ($\Leftrightarrow$ insérée)...147	147
Figure 4.11 : Illustration du calage des électrodes aux états a) neuf et b) vieilli par formation d'une couche de produit de décomposition à la surface de l'électrode positive, appelée $\Delta QSEI, pos$	148
Figure 4.12 : Illustration du calage des électrodes aux états a) neuf et b) vieilli par croissance de SEI (d'environ 60%) à la surface de l'électrode négative.....	149
Figure 4.13 : Résultats de simulation d'une décharge à régime C/50 et 25 °C représentant a) la tension de l'élément et les potentiels des électrodes et b) les profils dérivés correspondants, aux états neuf et vieilli par augmentation d'environ 60% de la SEI initiale.....	150
Figure 4.14 : Résultats de simulation d'une décharge à C/50 et 25 °C représentant les taux d'insertion moyennés sur les grains des deux électrodes en fonction de la capacité déchargée, pour des états neuf (traits continus) et vieilli (traits discontinus) due à une croissance d'environ 60% de la SEI à la surface de l'électrode négative.	150
Figure 4.15 : Illustration schématique du dépôt de lithium se produisant à la surface de la particule de matière active négative selon le type de limitation 1) par transfert de charge ou 2) par diffusion en phase solide.	152
Figure 4.16 : Représentation schématique des surtensions se produisant lors du dépôt de lithium.	154

Table des figures

Figure 4.17 : "Courbe référence" : courant uniforme acceptable maximal par unité de surface active pour éviter le dépôt de lithium instantané dû à une limitation par transfert de charge à 25 °C en utilisant la table de paramètres proposée par Smith et Wang [12] [13] [14].	155
Figure 4.18 : Profil de concentration du lithium inséré avec saturation à la surface.	156
Figure 4.19 : Illustration des différents cas rencontrés durant une sollicitation de charge.	157
Figure 4.20 : Potentiel de l'électrode négative à trois différents lieux de la surface de l'électrode négative, OCV correspondant et potentiel limite de dépôt de lithium $E^\circ(Li + /Li^\circ)$, durant une étape de courant de 26 A.m ⁻² pour une impulsion d'1 ms à partir de 40% de SOC à 25 °C avec le jeu de paramètres de Smith et Wang [12] [13] [14].	158
Figure 4.21 : Abaque du courant uniforme maximal acceptable par unité de surface active pour éviter le dépôt de lithium instantané dû à une limitation par transfert de charge après une impulsion de 1 ms à 25 °C et "courbe référence", en utilisant le jeu de paramètres de Smith et Wang [12] [13] [14].	158
Figure 4.22 : Profil du ratio de la densité de courant locale par rapport à la densité de courant moyenne pour l'insertion de lithium à travers l'épaisseur de l'électrode négative à t=1 ms d'une charge à 26 A.m ⁻² à partir de 40% de SOC initiale en utilisant le jeu de paramètres de Smith et Wang [12] [13] [14].	159
Figure 4.23 : Un des microcycles imposés durant la sollicitation à 25 °C.	160
Figure 4.24 : Variations expérimentales du potentiel de l'électrode de graphite et sa courbe dérivée zoomée en fonction de la SOC à C/50 et 25 °C.	162
Figure 4.25 : Variations expérimentales du potentiel élément et sa courbe dérivée zoomée en fonction de la SOC à C/50 et 25 °C.	162
Figure 4.26 : Résultats expérimentaux sur l'élément VL41M et abaque du courant maximal acceptable pour éviter le dépôt de lithium dû à une limitation par transfert de charge après différentes durées d'impulsions et "courbe référence", utilisant la table de paramètres du VL41M.	163
Figure 4.27 : Profil du ratio de la densité de courant locale par rapport à la densité de courant moyenne pour l'insertion de lithium à travers l'épaisseur de l'électrode négative durant 2 s de charge à environ 200 A à partir de 40% de SOC initiale, en utilisant le jeu de paramètres de l'élément VL41M.	164
Figure 4.28 : Profil expérimental de la dérivée de la tension d'un élément VL41M en fonction de la capacité déchargée à C/50 et 25 °C avant (noir) et après vieillissement par microcycles de 200 A (bleu), 400 A (violet), 500 A (rouge) pour un état de charge initial correspondant à $x_{neg} \sim 0,5$. Les translations selon l'axe des abscisses correspondent à la variation de capacité du fait du dépôt de lithium. Les variations selon l'axe des ordonnées ont été ajoutées pour améliorer la clarté de cette figure.	165
Figure 4.29 : Perte de capacité relative au fil des essais de microcycles pour des courants croissants et pour un même état de charge initial x_{neg} de 0,5.	165
Figure 4.30 : Diagrammes de barre représentatif des capacités de chacune des électrodes dans les cas suivants : 0) état neuf (après cycle de formation) et en cours de vieillissement due à une diminution de la capacité thermodynamique négative de 15% avec matière perdue : 1) totalement déchargée ($\Leftrightarrow$ désinsérée), 2) partiellement chargée ($\Leftrightarrow$ insérée) et 3) totalement chargée ($\Leftrightarrow$ insérée).	168
Figure 4.31 : Diagrammes de barre représentatif des capacités de chacune des électrodes dans les cas suivants : 0) état neuf (après cycle de formation) et en cours de vieillissement due à une diminution de la capacité thermodynamique positive de 15% avec matière perdue : 1) totalement déchargée ($\Leftrightarrow$ insérée) et 3) totalement chargée ($\Leftrightarrow$ désinsérée).	170

RESUME

Titre : Modèle multiphysique et méthodes d'analyse in-situ, non destructives, qualitatives et quantitatives de diverses sources de vieillissement d'accumulateurs lithium-ion.

L'optimisation de la durée de vie d'une batterie nécessite la prédiction de son vieillissement et donc l'identification des mécanismes de vieillissement qui en sont à l'origine. Pour pallier les limitations des outils de caractérisation du vieillissement classiquement utilisés (mesures intermittentes de performance au cours du vieillissement et tests de caractérisation post-mortem), des outils d'étude non destructive de l'état des électrodes en cours de vie ont été mis au point et testés. Il s'agit d'un modèle multiphysique de fonctionnement de la batterie lithium-ion et de deux méthodes d'extraction de paramètres in-situ : la première basée sur le traitement de la dérivée du profil de tension et la seconde sur la différence des pentes de profils de tension entre l'état neuf et l'état considéré.

Les paramètres non disponibles mais nécessaires à l'établissement du modèle multiphysique d'un élément ont été estimés pour différents états de charge et différentes températures. Ce modèle a été validé par comparaison avec des mesures expérimentales.

L'application de ces outils est illustrée dans le cas de trois mécanismes de vieillissement différents. En outre, ces outils ont été plus particulièrement appliqués au vieillissement par dépôt de lithium. L'utilisation du modèle de l'élément commercial VL41M Saft a permis de dresser un abaque de ses courants limites de fonctionnement et a fait l'objet d'une validation expérimentale mettant en œuvre la méthode dite de la dérivée.

Mots clés : lithium-ion, modélisation, vieillissement, NCA, graphite, SOC, capacité, GITT, PITT.

ABSTRACT

Title: Multiphysic model and in-situ, non-destructive, qualitative and quantitative analytical methods of different ageing origins for lithium-ion battery concern.

Optimisation of a battery life time requires the prediction of its ageing and the identification of the involved ageing mechanisms. In order to avoid the limitations due to standard ageing characterisation methods (performance evaluations conducted regularly along ageing and post-mortem characterisations), other tools allowing assessment of the electrode state without deterioration along the life time, have been tested. It concerns a multiphysic model of lithium-ion battery and two methods for in-situ parameter extraction: the first is based on the study of the derivative of the tension profile and the second one, on the difference between the slope of the tension profiles at the fresh state and at the considered state.

The non-available parameters required for set up of the multiphysic model for one battery have been evaluated for different states of charge and various temperatures. This model has been validated by comparison with experimental measurements.

The application of these tools is illustrated for three different ageing mechanisms. Moreover these methods have been especially applied for the case of lithium plating ageing. Use of the VL41M Saft model allowed to set up an abacus of the limiting charge currents and an experimental validation has been performed in using the method so-called derivation method.

Keywords: lithium-ion, modeling, ageing, NCA, graphite, SOC, capacity, GITT, PITT.