



**HAL**  
open science

## Modélisation du vieillissement calendaire de cellules lithium-ion (graphite/LiFePO<sub>4</sub>) avec prise en compte de la dérive de leur état de charge.

Eduardo Redondo-Iglesias, Pascal Venet, Serge Pelissier

### ► To cite this version:

Eduardo Redondo-Iglesias, Pascal Venet, Serge Pelissier. Modélisation du vieillissement calendaire de cellules lithium-ion (graphite/LiFePO<sub>4</sub>) avec prise en compte de la dérive de leur état de charge.. Symposium de Génie Électrique (SGE 2016), Jun 2016, GRENOBLE, France. 6 p. hal-01341121v1

**HAL Id: hal-01341121**

**<https://hal.science/hal-01341121v1>**

Submitted on 4 Jul 2016 (v1), last revised 20 Sep 2016 (v2)

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Modélisation du vieillissement calendaire de cellules lithium-ion (graphite/LiFePO<sub>4</sub>) avec prise en compte de la dérive de leur état de charge.

Eduardo REDONDO-IGLESIAS<sup>1,2</sup>Pascal VENET<sup>2</sup>Serge PELISSIER<sup>1</sup><sup>1</sup>Univ Lyon, IFSTTAR, AME, LTE, 69675 Bron Cedex, France<sup>2</sup>Univ Lyon, Université Lyon 1, AMPERE UMR CNRS 5005, 69622 Villeurbanne Cedex, France

**RÉSUMÉ** – La modélisation du vieillissement calendaire de batteries est réalisée typiquement sans prendre en compte la dérive de l'état de charge (SoC) en utilisant par exemple des lois d'Arrhenius. Or, l'état de charge de cellules mises en vieillissement dérive à cause de pertes de capacité. Dans ce travail nous avons pris en compte la dérive de l'état de charge des cellules pendant les essais de vieillissement. Pour ce faire, nous avons considéré comme facteur de vieillissement la quantité de charge disponible (Ah) au lieu de l'état de charge (%). Le modèle utilisé se base sur la loi d'Eyring, assez peu utilisé dans le domaine du stockage d'énergie électrochimique. La solution analytique du problème nous conduit à l'utilisation de la fonction  $W$  de Lambert. Ce nouveau modèle présente des meilleurs résultats et permet une réduction du nombre de paramètres à identifier.

**Mots-clés** – Stockage de l'énergie, batteries, lithium-ion, fiabilité, vieillissement accéléré, modélisation, loi d'Eyring, fonction  $W$  de Lambert.

## NOMENCLATURE

$SoC$	État de charge ( <i>State of Charge</i> )
$T$	Température
$Q_0$	Capacité initiale d'une batterie
$Q$	Capacité actuelle d'une batterie
$Q_a$	Quantité de charge disponible
$Q_d$	Quantité de charge utilisée
$Q_{sd}$	Autodécharge (perte réversible de capacité)
$Q_L$	Perte irréversible de capacité

## 1. INTRODUCTION

En France, dans la dernière décennie, l'immatriculation de véhicules neufs électriques et hybrides électriques est passée de 0.1 à 3% [1]. Cependant, la faible autonomie et le prix d'acquisition sont encore les principaux verrous à la pénétration des véhicules électriques sur le marché. Ces deux caractéristiques sont directement liées à la taille de la batterie du véhicule, le composant le plus coûteux. Les constructeurs automobiles ont trouvé un compromis prix/autonomie qui fixe dans la plupart des modèles une autonomie entre 100 et 200 km pour un prix d'acquisition (batterie comprise) entre 20 et 40 k€ en proposant une batterie avec une énergie embarquée de 16 à 24 kWh.

Le véhicule électrique peut contribuer à une mobilité plus propre à condition que leur cycle de vie soit optimisé pour être moins consommateur de ressources et moins producteur de déchets que les véhicules thermiques.

La gestion de l'énergie du véhicule est souvent optimisée dans l'objectif de minimiser sa consommation énergétique, mais elle pourrait également être gérée de façon à prolonger la longévité de la batterie. L'élaboration de ce type de stratégies d'utilisation des batteries nécessite des modèles de vieillissement fiables et précis.

Dans cet article nous avons modélisé le vieillissement calendaire de cellules lithium-ion LFP/C. Le vieillissement calendaire semble prédominant dans les utilisations du type véhicule électrique. Les cellules lithium-ion LFP/C présentent des avantages par rapport à d'autres technologies lithium-ion en termes de durabilité et de puissance. Ces caractéristiques sont d'un intérêt particulier pour les applications de type véhicule électrique et hybride électrique.

L'approche classique d'identification des paramètres du modèle consiste à réaliser une identification par étapes : Une première identification de l'influence de la température ( $T$ ) et une deuxième pour l'état de charge (SoC, *State of Charge*). Pour cela, chaque facteur ( $T$  et SoC) doit être considéré constant.

Dans le vieillissement calendaire la température est facilement maintenue constante parce que les éléments de batterie sont au repos, ils ne dégagent pas de chaleur. Or, l'état de charge (SoC) des éléments de batterie n'est pas constant : le SoC de chaque élément dérive à cause des pertes de capacité.

De ce fait, pour améliorer la précision du modèle de vieillissement, la dérive de SoC doit être prise en compte dès la phase d'identification des paramètres. La formulation choisie pour ce modèle de vieillissement repose sur la loi d'Eyring [2]. Cette loi nous permet d'avoir une approche globale où l'influence de tous les facteurs sont identifiées au même temps.

## 2. VIEILLISSEMENT CALENDRAIRE

Le vieillissement calendaire d'un élément de batterie est la dégradation des caractéristiques de cet élément lorsqu'il

est au repos, c'est-à-dire qu'aucun courant n'est fourni ni absorbé par cet élément. Ce type de vieillissement doit être considéré dans les applications transport parce qu'un véhicule est stationné 95% du temps [3].

Le vieillissement calendaire repose sur des mécanismes provoqués par des réactions parasites entre les espèces présentes au sein des composants de la batterie (électrodes, électrolyte, etc.). Les mécanismes de vieillissement des cellules lithium-ion sont nombreux, complexes et peuvent interagir [4].

Nous travaillerons avec les résultats des cellules A123 du projet SIMCAL [5], d'une capacité nominale de 2.3 Ah, avec une électrode négative en graphite et une positive en  $LiFePO_4$  (LFP/C). Dans ce type de cellules le principal mécanisme de vieillissement calendaire est la formation de SEI (Solid Electrolyte Interface) [6]. Ce mécanisme de vieillissement a pour conséquence la diminution de la capacité par perte de lithium cyclable.

Pour faciliter la comparaison de résultats, dans cet article toutes les mesures de capacité ainsi que les pertes ont été rapportées à la capacité initiale (p.u.).

### 2.1. Essais de vieillissement accéléré

Pour révéler les mécanismes de vieillissement et être en mesure d'élaborer une loi de durée de vie des batteries, des essais de vieillissement accéléré ont été mis en œuvre. Ces essais consistent à soumettre des éléments de batterie à différents niveaux de contraintes d'utilisation.

Dans le cas du vieillissement calendaire, deux facteurs ont été identifiés comme impactant le vieillissement : la température (T) et l'état de charge (SoC, *State of Charge*). Dans le projet SIMCAL, chaque couple de valeurs (T, SoC) a été assigné à trois cellules pour améliorer la représentativité des résultats. Les valeurs cible des facteurs sont 30, 45 et 60 °C pour la température et 30, 65 et 100% pour le SoC.

Périodiquement les caractéristiques (capacité et impédance) des cellules étaient mesurées avec un test de caractérisation appelé RPT (*Reference Performance Test*) à 25°C.

La [figure 1](#) montre l'évolution de la perte de capacité ( $Q_L$ ) des cellules A123 du projet SIMCAL suite à des vieillissements calendaires. Dans cette figure, l'influence de la température est clairement identifié : à chaque niveau de SoC (30, 65, 100) la dégradation est d'autant plus importante que la température est élevée.

Néanmoins, l'affirmation réciproque n'est pas respectée. À 30 °C la dégradation est plus importante lorsque le SoC est plus élevé. Par contre, le vieillissement de cellules SoC100 est similaire à celui des cellules SoC65 à 45 °C voire inférieur à 60 °C. Ce comportement semble atypique et montre une interaction forte des deux facteurs de vieillissement (T et SoC).

### 2.2. Dérive de l'état de charge lors des essais

Lorsqu'une cellule de batterie est au repos, ses caractéristiques d'énergie (capacité) et de puissance (impédance) évoluent à cause du vieillissement. L'état de charge de la

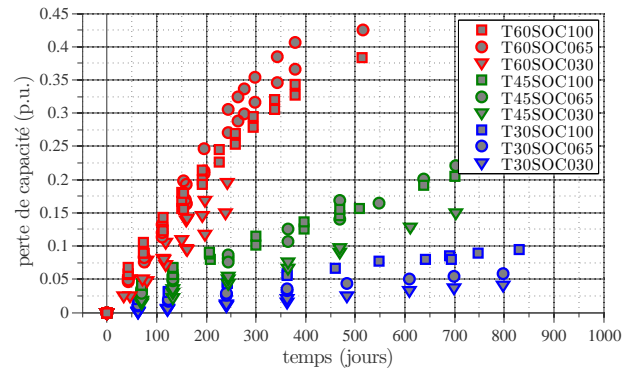


Fig. 1. Perte de capacité des cellules A123 du projet SIMCAL.

cellule évolue aussi. La dérive de l'état de charge d'une cellule au repos est causée par les pertes de capacité. Ces pertes de capacité peuvent être réversibles, dues à l'auto-décharge ; ou irréversibles, dues aux mécanismes de dégradation (vieillissement).

Le SoC (exprimé en p.u.) est défini dans l'équation (1) comme le rapport entre la quantité de charge disponible ( $Q_a$ ) et la capacité actuelle ( $Q$ ) à un instant de vieillissement ( $t$ ) donné :

$$SoC(t) = \frac{Q_a(t)}{Q(t)} \quad (1)$$

Nous pouvons exprimer  $Q_a$  en fonction de la quantité de charge qui a été utilisée ( $Q_d$ ) depuis la dernière charge complète et de l'autodécharge de la batterie ( $Q_{sd}$ ) (équation (2)).

$$Q_a(t) = Q(t) - Q_d(t) - Q_{sd}(t) \quad (2)$$

D'autre part, la capacité de la batterie évolue en fonction de son état de vieillissement (équation (3)),  $Q_0$  et  $Q_L$  étant respectivement la capacité initiale de la batterie et la perte de capacité irréversible :

$$Q(t) = Q_0 - Q_L(t) \quad (3)$$

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

$$SoC(t) = \left( 1 - \frac{Q_d(t) + Q_{sd}(t)}{Q_0 - Q_L(t)} \right) \quad (4)$$

L'équation (4) met en évidence que non seulement l'auto-décharge ( $Q_{sd}$ ) produit la dérive de SoC pendant les essais de vieillissement : les pertes de capacité ( $Q_L$ ) en sont aussi responsables. Pour le cas de cellules lithium-ion, la dérive de SoC est principalement due à  $Q_L$ , sachant que  $Q_{sd}$  est relativement faible (souvent négligeable) pour ce type de batterie.

La [figure 2](#) montre la dérive du SoC des cellules de batterie en fonction des pertes irréversibles de capacité ( $Q_L$ ) et en absence d'autodécharge ( $Q_{sd}$ ). Dans cette figure, trois cellules sont laissées au repos aux niveaux de SoC prévus dans le plan d'expérience de SIMCAL (30, 65 et 100%),  $Q_d$  étant respectivement 0.7, 0.35 et 0 p.u. Pendant le repos  $Q_d$  est constante ( $I = 0$ ). L'état de charge des cellules s'éloigne inévitablement de l'état de charge souhaité

par l'expérimentateur. Cette dérive de SoC est une source d'imprécision si elle n'est pas prise en compte dans l'identification des paramètres du modèle.

La dérive de SoC est minimale lorsque le SoC de stockage est 100%. Pour ces cellules la perte de capacité a une faible influence sur la dérive de SoC parce que  $Q_d = 0$ . Pour ces cellules, la dérive de SoC est seulement due à l'autodécharge. Les données expérimentales révèlent que la dérive de SoC à été inférieure à 3% pour toutes les cellules SoC100.

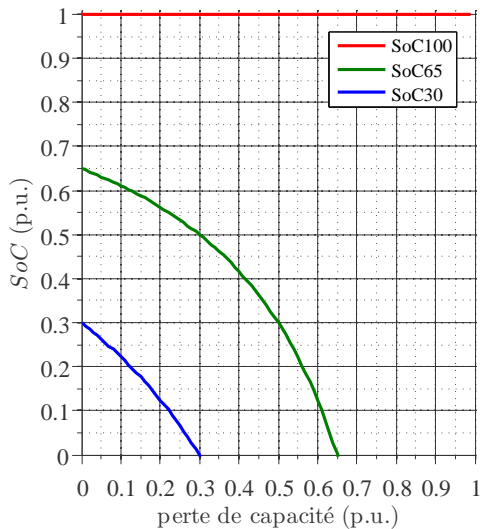


Fig. 2. Dérive de SoC en suivant l'expression (4) lorsque  $Q_{sd} = 0$ .

### 3. MODÉLISATION DU VIEILLISSEMENT

Comme expliqué précédemment, le vieillissement de batteries lithium-ion dépend principalement du couple (T, SoC). Lors des essais de vieillissement, chaque cellule a été stockée à un couple de valeurs (T, SoC), mais le SoC a dérivé principalement à cause des pertes de capacité ( $Q_L$ ).

Pour la modélisation du vieillissement, nous devons d'abord choisir une variable qui reflète la dégradation de la batterie. Cette variable peut être, par exemple, l'impédance de la cellule [7, 8] ou la dérivée de la capacité en fonction du temps ( $\frac{dQ_L}{dt}$ ) [9]. Dans ce travail nous avons choisi de modéliser l'évolution des pertes de capacité ( $Q_L$ ).

L'équation (5) est un exemple générique de modèle de vieillissement de  $Q_L$  en fonction de t, T et SoC. où les facteurs de vieillissement (T, SoC) sont découplés du temps [10] :

$$Q_L(t, T, SoC) = C_A(T, SoC) \cdot f(t) \quad (5)$$

Cette équation implique que l'évolution de  $Q_L$  pour chaque cellule soumise à un couple de facteurs (T, SoC) aura la même forme ( $f(t)$ ), et que les facteurs (T, SoC) agiront sur la taille de cette forme avec un coefficient d'accélération ( $C_A$ ). Toutes les cellules soumises à de facteurs de vieillissement constants auront alors la même forme.

Typiquement,  $f(t)$  est choisie comme une puissance du temps ( $t^z$ ) [7], une fonction exponentielle [8] ou une composition de fonctions temporelles [11], par exemple ( $t + \sqrt{t}$ ).

#### 3.1. Modèle de vieillissement sans prise en compte de la dérive de SoC

L'approche classique à la modélisation consiste à exprimer  $C_A$  avec une expression d'Arrhenius [7, 12]. Le facteur pré-exponentiel ( $A$ ) et l'énergie d'activation ( $E_a$ ) de la loi d'Arrhenius peuvent varier en fonction des autres facteurs de vieillissement. Pour le cas du vieillissement calendaire, ces deux paramètres sont mis en fonction du SoC :  $A = A(SoC)$ ,  $E_a = E_a(SoC)$ .

Dans ce travail la fonction de forme  $f(t)$  choisie est  $t^z$  avec  $z$  fixe. Nous avons étudié le modèle avec deux valeurs de  $z$  : 0.5 et 1. L'équation (6) est l'équation générale du modèle de vieillissement,  $k$  étant la constante de Boltzmann.

$$Q_L(t, T, SoC) = A(SoC) \cdot e^{\left(-\frac{E_a(SoC)}{k \cdot T}\right)} t^z \quad (6)$$

Une fois établie l'équation générale du modèle, l'étape suivante consiste à identifier les paramètres  $A$  et  $E_a$  pour chaque niveau de SoC. Ceci est possible uniquement si on considère que le SoC est constant pour chaque cellule (100, 65 ou 30 dans notre cas). Cette étape équivaut à modéliser séparément les cellules correspondant à chaque SoC, c'est-à-dire, à trouver un modèle de vieillissement par niveau de SoC.

La figure 3 montre les trois couples de valeurs ( $A$ ,  $E_a$ ) issus des identifications pour les deux valeurs de  $z$ .

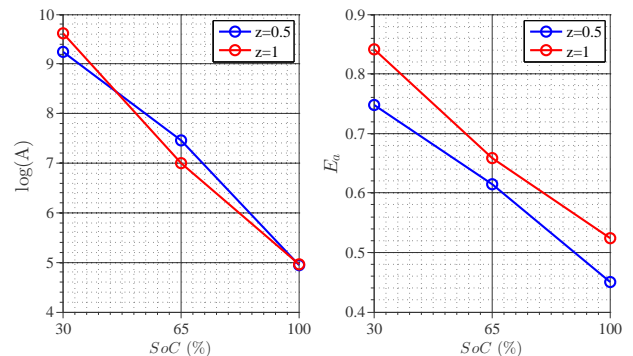


Fig. 3. Identification des paramètres de l'équation d'Arrhenius en fonction des niveaux de SoC.

À l'issue de la première étape, nous avons donc trois modèles de vieillissement dépendants de la température ; un modèle par niveau de SoC (30, 65, 100), caractérisé par les valeurs des paramètres : ( $A_{30}$ ,  $E_{a30}$ ), ( $A_{65}$ ,  $E_{a65}$ ) et ( $A_{100}$ ,  $E_{a100}$ ).

La deuxième étape consiste à rassembler ces trois modèles en un seul et à extrapoler dans le domaine de variation du SoC (0 - 100). La figure 3 montre que  $\log(A)$  et  $E_a$  suivent des évolutions à composante principalement linéaire avec le SoC. Nous réalisons alors une régression linéaire qui nous donnera les paramètres  $A_0$ ,  $B_s$ ,  $E_{a0}$  et  $C_s$  :

$$\log(A(SoC)) = \log(A_0) + B_s \cdot SoC \quad (7)$$

$$A(SoC) = A_0 e^{B_s \cdot SoC} \quad (8)$$

$$E_a(SoC) = E_{a0} + C_s \cdot SoC \quad (9)$$

En substituant (8) et (9) dans (6), nous obtenons l'équation (10) :

$$Q_L(t, T, SoC) = A_0 e^{B_s \cdot SoC} \cdot e^{-\frac{E_{a0} + C_s \cdot SoC}{k \cdot T}} t^z \quad (10)$$

Les résultats des identifications sont compilés dans le tableau (1), (modèle 1 :  $z = 0.5$  et modèle 1' :  $z = 1$ ). Tous les coefficients de détermination ( $r^2$ ) des régressions linéaires ont été supérieurs à 0.99, indépendamment de la valeur de  $z$ .

La figure 4 montre les évolutions temporelles des simulations de ce modèle de vieillissement par rapport aux mesures. Lorsque une évolution de type  $\sqrt{t}$  est choisie ( $z = 0.5$ , figure 4a), le modèle tend à sous-estimer le vieillissement ; au contraire, les simulations sont plutôt divergentes lorsque  $z = 1$  (évolution linéaire de la capacité avec le temps, figure 4b).

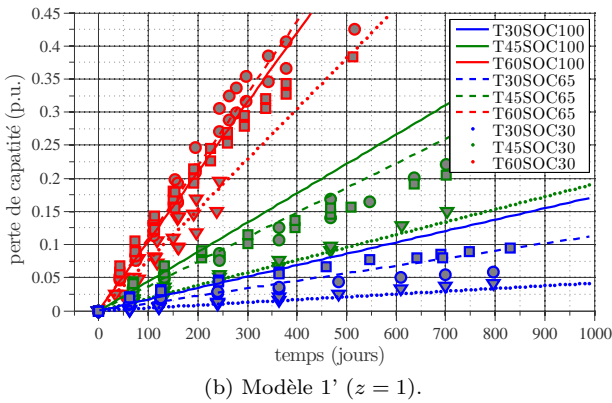
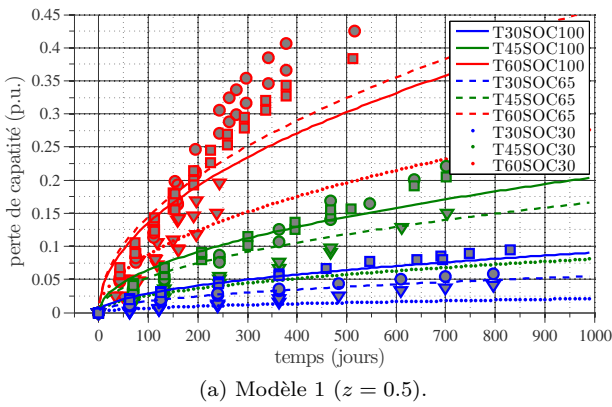


Fig. 4. Résultats de la simulation du modèle sans prise en compte de la dérive de SoC (facteurs :  $T$ ,  $SoC$ ). La légende des points expérimentaux est celle de la figure 1.

Tableau 1. Valeurs des paramètres identifiés : modèles 1 et 1'.

modèle	$z$ (sans unité)	$A_0$ (p.u./jour $^z$ )	$B_s$ (sans unité)	$E_{a0}$ (eV)	$C_s$ (eV)
1	0.5	$1.65 \cdot 10^{11}$	$-6.16 \cdot 10^{-2}$	0.880	$-4.24 \cdot 10^{-3}$
1'	1	$3.22 \cdot 10^{11}$	$-6.64 \cdot 10^{-2}$	0.969	$-4.52 \cdot 10^{-3}$

### 3.2. Modèle de vieillissement avec prise en compte de la dérive de SoC

Lorsqu'un des facteurs d'accélération du vieillissement, le SoC, est variable avec le temps, l'identification des paramètres du modèle ne peut plus se réaliser en plusieurs

étapes comme précédemment. Pour être en mesure de réaliser une identification des paramètres en une seule étape, l'équation générale du modèle doit être exprimé en fonction de tous les paramètres avant l'identification. Pour cela, nous avons décidé d'utiliser un modèle d'Eyring.

La loi d'Eyring [2] est une extension de la loi d'Arrhenius [13] -dépendant de la température- à d'autres contraintes  $S_i$  (stress). La formulation d'Eyring, déjà utilisé pour la modélisation de la durée de vie des matériaux et des composants mécaniques [14], est peu utilisée pour les systèmes électrochimiques de stockage d'énergie. Les travaux utilisant le modèle d'Eyring pour la formulation de lois de vieillissement de supercondensateurs [15, 16] et des batteries [10, 17] sont relativement récents.

Pour les supercondensateurs et d'autres composants électriques le choix des facteurs de vieillissement se porte majoritairement sur la température et la tension ( $T$ ,  $U$ ) tandis que la modélisation du vieillissement de batteries se fait typiquement en prenant l'état de charge (SoC) au lieu de la tension.

Dans ce travail nous proposons de choisir plutôt la capacité disponible ( $Q_a$ ) au lieu du SoC comme facteur de vieillissement car sa relation avec la perte de capacité  $Q_L$  est linéaire (équations (2) et (3)). Nous avons fixé la même fonction de forme  $f(t)$  que dans le paragraphe précédent :  $t^z$ .

En reprenant l'équation (5) avec la loi d'Eyring pour modéliser  $C_A$  et  $Q_a$  comme facteur d'accélération du vieillissement, nous obtenons l'équation (11) qui est l'équation générale de ce modèle de vieillissement. Nous allons néanmoins utiliser un cas particulier de la loi d'Eyring avec  $n$  et  $C$  nuls (équation (12)).

$$Q_L(t, T, Q_a) = A \cdot T^n \cdot e^{-\frac{E_a}{k \cdot T} + (B + \frac{C}{kT}) \cdot Q_a} t^z \quad (11)$$

$$Q_L = A \cdot e^{-\frac{E_a}{k \cdot T} + B \cdot Q_a} t^z \quad (12)$$

La démarche globale d'identification des paramètres du modèle consiste à réaliser une régression linéaire (moindres carrés) en appliquant la fonction logarithme à l'équation (12) :

$$\log(Q_L) = \log(A) - \frac{E_a}{k \cdot T} + B \cdot Q_a + z \cdot \log(t) \quad (13)$$

Cette équation représente l'équation d'un hyperplan  $w = m + nx + py + qv$  avec  $w = \log(Q_L)$ ,  $x = \frac{1}{T}$ ,  $y = Q_a$  et  $v = \log(t)$ . Les paramètres peuvent ensuite être identifiés par régression linéaire multiple des résultats expérimentaux des pertes de capacité. Les résultats de l'identification pour  $z = 1$  se trouvent dans le tableau 2 (modèle 2).

Une fois identifiées les valeurs des paramètres de l'équation (13), il ne reste qu'à vérifier les résultats en comparant la simulation avec les mesures. Cependant, du fait de la dérive de SoC, il existe un couplage entre  $Q_L$  et  $Q_a$  qui empêche d'utiliser l'équation (12) pour la simulation de résultats. Il est donc nécessaire de découpler ces deux variables.

En utilisant les relations (2) et (3),  $Q_a$  peut être exprimée en fonction de  $Q_L$  (équation (14)). En substituant (14) dans (12) l'évolution de  $Q_L$  n'est plus dépendante de  $Q_a$  (équation (15)).

$$Q_a = Q_0 - Q_L - Q_d - Q_{sd} \quad (14)$$

$$Q_L = A \cdot T^n \cdot e^{(-\frac{E_a}{k \cdot T} + B \cdot (Q_0 - Q_L - Q_d - Q_{sd}))} t^z \quad (15)$$

Enfin, en prenant comme hypothèse  $Q_{sd} = 0$  et en rassemblant les termes qui dépendent de  $Q_L$ , nous arrivons à l'expression (16), avec  $A' = A \cdot B \cdot e^{BQ_0}$ .

$$B \cdot Q_L(t) \cdot e^{B \cdot Q_L(t)} = A' \cdot e^{(-\frac{E_a}{k \cdot T} - B \cdot Q_d)} t^z \quad (16)$$

La résolution de l'équation (16) nécessite l'utilisation de la fonction  $W$  de Lambert qui, par définition [18], est la solution de l'équation  $x \cdot e^x = y$  avec  $x, y \in \mathbb{C}$ . Lorsque  $y$  est un nombre réel supérieur à  $-1/e$ , on doit utiliser la branche  $W_0$  de la fonction  $W$  de Lambert :

$$Q_L(t) = \frac{W_0 \left( A' \cdot e^{(-\frac{E_a}{k \cdot T})} \cdot e^{(-B \cdot Q_d)} \cdot t^z \right)}{B} \quad (17)$$

L'équation (17) nous permet d'effectuer la simulation du vieillissement des cellules laissées au repos en suivant les trajectoires de SoC montrées sur la figure 2. La figure 5a montre les résultats de ces simulations. La forme de la fonction  $W$  de Lambert se situe entre celle d'une fonction  $\sqrt{t}$  et l'évolution linéaire ( $t$ ).

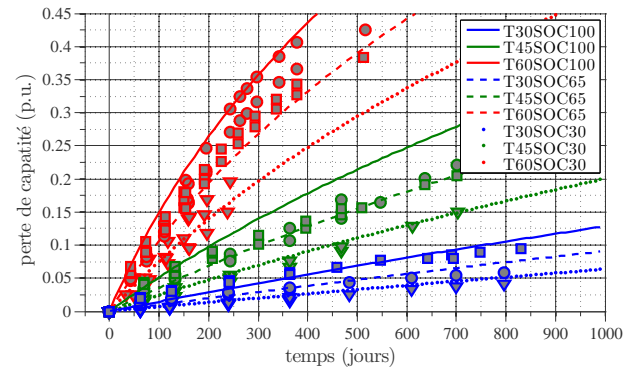
Néanmoins, le comportement atypique des cellules SoC100 ne peut pas être pris en compte avec ce modèle parce que la loi d'Eyring a été considérée sans interaction entre les facteurs d'accélération du vieillissement  $T$  et  $Q_a$  (équation (11) avec  $C = 0$ ).

### 3.3. Prise en compte de la spécificité du vieillissement à SOC100

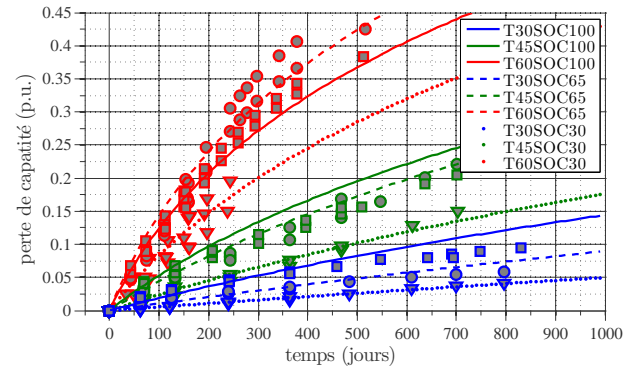
Pour améliorer la précision de ce modèle il faut prendre en compte le changement du comportement du vieillissement à SoC100 en fonction de la température : à 30 °C le vieillissement des cellules SoC100 est supérieur à celui des cellules SoC65, à 45 °C il est similaire et à 60 °C le vieillissement est plus lent à SoC100 qu'à SoC65.

Théoriquement, l'ajout du terme d'interaction  $\frac{C}{kT}$  de la loi d'Eyring donnerait un degré de liberté supplémentaire qui améliorerait le résultat. Dans les faits, les résultats de simulation n'ont pas été satisfaisants : l'amélioration n'a pas été jugée suffisante.

En fait, la tension en fonction de l'état de charge (SoC) présente une discontinuité importante aux environs du SoC70 [19]. Cette discontinuité est le reflet d'un changement de phase dans l'électrode négative. Cela expliquerait qu'une seule loi d'Eyring ne peut être utilisé, même avec un terme d'interaction, pour modéliser en même temps le vieillissement des cellules aux SoCs inférieurs à 70% (SoC30 et SoC65) et supérieurs (SoC100). Nous avons donc modélisé séparément les cellules SoC100 d'une part puis les cellules SoC65 et SoC30 ensemble.



(a) Modèle 2, paragraphe 3.2.



(b) Modèles 3 et 3', paragraphe 3.3.

Fig. 5. Résultats de la simulation de modèle avec prise en compte de la dérive de SoC (facteurs :  $T$ ,  $Q_a$ ). La légende des points expérimentaux est celle de la figure 1.

Les valeurs des paramètres des modèles se trouvent dans le tableau 2. Le modèle 3 correspond au modèle pour les cellules SoC65 et SoC30, le modèle 3' correspond aux cellules SoC100. La figure 5b montre les résultats de la simulation.

Tableau 2. Valeurs des paramètres identifiés : modèle 2 (paragraphe 3.2), modèles 3 et 3' (paragraphe 3.3).

modèle	$z$ (sans unité)	$A$ (p.u./jour)	$B$ (sans unité)	$E_a$ (eV)
2	1	$4.35 \cdot 10^7$	1.104	0.719
3	1	$2.31 \cdot 10^9$	1.887	0.834
3'	1	$3.35 \cdot 10^5$	2.154	0.611

## 4. DISCUSSION DES RÉSULTATS

Les tableaux 3a et 3b illustrent la précision des modèles présentés dans la partie précédente. Les erreurs absolues moyennes (tableau 3a) montrent que le modèle 3 apporte une amélioration de la précision (40% par rapport au modèle 1 et 20% par rapport au modèle 1'). Quant au modèle 2, il apporte une amélioration de 20% par rapport au modèle 1, mais il ne semble pas apporter d'amélioration par rapport au modèle 1'.

Cependant, en analysant les maximums des écarts de chaque condition d'essai (tableau 3b), on observe une réelle amélioration. Par exemple, à 30 °C aucun écart de la simulation du modèle 2 ne dépasse le 2% tandis que l'imprécision du modèle 1' peut atteindre à 4.8%. De plus, pour tous les essais sauf T30SOC30 l'erreur maximale du modèle 2 est inférieure à celle du modèle 1'. Enfin, le modèle 2 utilise un paramètre de moins que les modèles 1 et 1'.

Tableau 3. Calcul des erreurs de simulation pour les quatre modèles présentés. Modèles 1 et 1' (paragraphe 3.1), modèle 2 (paragraphe 3.2), modèles 3 et 3' (paragraphe 3.3). Les valeurs minimales de chaque ligne sont soulignées et les valeurs maximales sont en gras.

(a) Erreurs absolues moyennes (en p.u. de la capacité nominale).

(T,SOc)	1 (z=0.5)	1' (z=1)	2 (z=1)	3 et 3' (z=1)
(30,30)	<b>0.007</b>	0.003	0.005	<u>0.002</u>
(30,65)	<u>0.003</u>	0.008	0.005	0.005
(30,100)	<u>0.004</u>	<b>0.017</b>	0.010	0.012
(45,30)	<b>0.026</b>	<u>0.006</u>	<u>0.006</u>	<u>0.006</u>
(45,65)	<b>0.024</b>	0.015	<u>0.008</u>	0.011
(45,100)	<u>0.011</u>	<b>0.033</b>	0.030	0.021
(60,30)	<b>0.021</b>	<u>0.015</u>	<u>0.015</u>	0.016
(60,65)	<b>0.052</b>	<u>0.017</u>	0.034	0.024
(60,100)	0.032	0.023	<b>0.049</b>	<u>0.012</u>
moyenne	<b>0.020</b>	0.015	0.018	<u>0.012</u>

(b) Erreurs absolues maximales (en p.u. de la capacité nominale).

(T,SOc)	1 (z=0.5)	1' (z=1)	2 (z=1)	3 et 3' (z=1)
(30,30)	<b>0.022</b>	0.008	0.010	<u>0.004</u>
(30,65)	<u>0.009</u>	0.032	0.015	0.015
(30,100)	<u>0.012</u>	<b>0.048</b>	0.014	0.030
(45,30)	<b>0.082</b>	0.016	0.016	<u>0.015</u>
(45,65)	<b>0.081</b>	0.040	<u>0.023</u>	0.028
(45,100)	<u>0.034</u>	<b>0.106</b>	0.074	0.041
(60,30)	<b>0.059</b>	0.033	0.031	<u>0.030</u>
(60,65)	0.124	<b>0.138</b>	0.089	<u>0.045</u>
(60,100)	0.080	<b>0.155</b>	0.130	<u>0.031</u>
maximum	0.124	<b>0.155</b>	0.130	<u>0.045</u>

## 5. CONCLUSIONS

Lors des essais de vieillissement accéléré, il convient de maintenir les facteurs responsables du vieillissement constants. En vieillissement calendaire les deux facteurs sont la température (T) et l'état de charge (SoC). Pendant les essais de vieillissement calendaire, les cellules sont mises au repos (déconnectées) à une température et à un état de charge déterminés.

Lorsque T et SoC sont constants, une démarche par étapes peut être menée. Par exemple : on peut commencer par regrouper tous les essais de chaque température pour réaliser une première identification de paramètres du modèle. On peut ensuite étudier la dépendance de chaque paramètre en fonction du SoC.

À cause des pertes de capacité ( $Q_{sd}$  et  $Q_L$ ) le SoC n'est pas constant : il dérive. Cette dérive doit être considérée dès la phase d'identification du modèle.

La prise en compte de la dérive du SoC implique la considération de tous les facteurs (t, T, SoC) en même temps. La démarche globale a pour conséquence la nécessité de développer des équations et de trouver une solution analytique au problème préalablement à l'identification paramétrique.

L'équation choisie dans ce travail est la loi d'Eyring avec le couple (T,  $Q_a$ ) comme facteurs d'accélération du vieillissement. Dans notre cas, la solution analytique d'une équation de type  $x \cdot e^x = y$  implique l'utilisation de la fonction  $W$  de Lambert.

Cette nouvelle approche aboutit à une amélioration notable de la précision du modèle par rapport à l'approche classique.

## 6. REMERCIEMENTS

Ce travail utilise des données issues du projet SIMCAL. Le projet SIMCAL (2009-2012) a été financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR). Les partenaires du consortium SIMCAL sont CEA, EDF, EIGSI, IFPEN, IFSTTAR, IMS, LEC, LMS-Imagine, LRCS, PSA, RE-NAULT, SAFT, et VALEO.

## 7. RÉFÉRENCES

- [1] MEDDE, « Immatriculations de véhicules neufs et d'occasion en 2014 », 2015. [http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/transports/r/immatriculations.html?cHash=dba439ca0c990d713bbfbbd716c06395&tx\\_ttnews\[tt\\_news\]=23978](http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/transports/r/immatriculations.html?cHash=dba439ca0c990d713bbfbbd716c06395&tx_ttnews[tt_news]=23978).
- [2] M. NATRELLA et al., *NIST/SEMATECH e-handbook of statistical methods*. NIST/SEMATECH, 2010.
- [3] MEDDE, « enquête nationale transports et déplacements », 2008. <http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/sources-methodes/enquete-nomenclature/1543/139/enquete-nationale-transports-deplacements-entd-2008.html>.
- [4] J. VETTER et al. *Journal of Power Sources*, vol. 147, no. 1 - 2, p. 269 - 281, 2005.
- [5] A. DELAILLE et al. dans *ECS Meeting Abstracts*, vol. MA2013-02, (San Francisco), The Electrochemical Society, oct. 2013.
- [6] M. KASSEM et al. *Journal of Power Sources*, vol. 235, p. 159 - 171, 2013.
- [7] I. BLOOM et al. *Journal of Power Sources*, vol. 101, no. 2, p. 238 - 247, 2001. PNGV.
- [8] A. EDDAHECH. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 2013.
- [9] S. GROLLEAU et al. *Journal of Power Sources*, vol. 255, p. 450-458, 2014.
- [10] E. REDONDO-IGLESIAS et al. dans *Ecological Vehicles and Renewable Energies (EVER), 2015 Tenth International Conference on*, mars 2015.
- [11] M. ECKER et al. *Journal of Power Sources*, vol. 215, p. 248 - 257, 2012.
- [12] M. BROUSSELY et al. *Journal of Power Sources*, vol. 97-98, p. 13 - 21, 2001. Proceedings of the 10th International Meeting on Lithium Batteries.
- [13] IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology. Gold book*. IUPAC, fév. 2014.
- [14] O. TEBBI. Thèse de doctorat, Université d'Angers, 2005.
- [15] P. KRECZANIK et al. *Industrial Electronics, IEEE Transactions on*, vol. 61, p. 4895-4902, sept. 2014.
- [16] R. GERMAN et al. dans *Industrial Electronics (ISIE), 2014 IEEE 23rd International Symposium on*, juin 2014.
- [17] H. DAI et al. dans *Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC), 2013 IEEE*, oct. 2013.
- [18] R. CORLESS et al. *Advances in Computational Mathematics*, vol. 5, no. 1, p. 329-359, 1996.
- [19] M. A. ROSCHER et al. *International Journal of Electrochemistry*, vol. 2011, 2011.