

Introduction au vieillissement des batteries Lithium-ion et aux protocoles expérimentaux de test de durée de vie

SERGE PELISSIER

IFSTTAR – Laboratoire Transport et Environnement - 25 avenue MITTERRAND 69675 Bron cedex

serge.pelissier@ifsttar.fr

Résumé :

La maîtrise du vieillissement des batteries Lithium-ion est un point clé dans le développement des applications embarquées et notamment automobiles. Cet article donne certaines bases nécessaires pour comprendre les enjeux et interpréter les résultats annoncés pour le vieillissement des batteries. Il apparaît que la forte influence des conditions d'usage dicte les spécificités des tests nécessaires à caractériser le vieillissement d'une batterie. Les méthodologies appliquées lors des tests de vieillissement sont présentées et illustrées principalement par des exemples appliqués aux batteries de traction.

1. Préliminaires - Définitions

Il est utile de définir quelques notions indispensables pour décrire et caractériser le vieillissement des batteries et décrypter les divers documents que l'on peut lire sur le sujet.

En premier lieu il faut garder à l'esprit que l'appellation « batterie Lithium-ion » regroupe une large famille de batteries qui se différencient par leur composition électrochimique. Par exemple on parlera de LFP pour une batterie Lithium Fer Phosphate, de NCA pour une batterie Lithium Nickel Cobalt Aluminium, etc....

Une « batterie » est en fait constituée d'assemblages en série (pour augmenter la tension) ou en parallèle (pour augmenter le courant). On appelle usuellement « élément » le composant élémentaire électrochimique constitué d'une paire d'électrodes. Un « module » est un ensemble de quelques éléments (de l'ordre de la dizaine) reliés entre eux et généralement contrôlés par un dispositif électronique qui assure la surveillance de la tension et de la température de chaque élément. L'équilibrage des éléments peut être géré au niveau de ce module. Un « pack » rassemble plusieurs modules. La surveillance des différents modules et la gestion de leur énergie est assurée par ce qui est couramment appelé le « BMS » (Battery Management System).

On définit la capacité nominale d'une batterie en « Ah » comme la quantité de charge que cette batterie peut délivrer en une heure. Ainsi une batterie Lithium de 8Ah se décharge en 1h sous un courant de 8A. A partir de cette valeur de capacité nominale on construit le régime de courant qui est une valeur normalisée du courant. Un courant de 1C pour une batterie de 8Ah est 8A ; un courant de C/2 est 4A ; etc...

Il est important de différencier le vieillissement de l'autodécharge d'une batterie. L'autodécharge se traduit par une baisse de l'énergie stockée qu'il suffit de recharger pour que la batterie retrouve son niveau

initial ; le vieillissement correspond à une détérioration irréversible des performances. Ce vieillissement est soit « calendaire » ou « en cyclage ». Le vieillissement calendaire intervient lorsque la batterie est au repos ou en stockage. Les paramètres qui influent ce mode de vieillissement sont la température et l'état de charge.

Lorsque la batterie est utilisée en décharge ou en recharge, on parle de vieillissement en cyclage. Ce dernier peut être influencé par de nombreux paramètres : température, variation de l'état de charge, forme de courant, Le vieillissement en cyclage dépend donc très fortement de l'usage.

Enfin le choix du modèle équivalent utilisé pour la batterie doit être abordé en fonction des objectifs. Si l'on s'intéresse aux mécanismes physico-chimiques en œuvre il est nécessaire de considérer un modèle complet qui comprend généralement une partie résistive et une partie dynamique composée de plusieurs impédances. Ces impédances peuvent être de simples R/C en nombre plus ou moins important (de 1 à 10) ou des composants plus complexes comportant par exemple une ou plusieurs impédances de Warburg [$Z(p) = (Qp)^{-0.5}$] ou des CPE (Constant Phase Element) [$Z(p) = (Qp)^{-\alpha}$ avec $0 < \alpha < 1$]. Le suivi de l'évolution de certains des composants du modèle permet de remonter aux causes des détériorations des performances. Si par contre on ne s'intéresse qu'aux effets du vieillissement sur la réponse de la batterie à une sollicitation, il suffit généralement d'un modèle plus simple comportant une ou deux cellules dynamiques (R/C ou Warburg). Dans ce cas on peut faire « vieillir » le modèle en modifiant les valeurs des paramètres du modèle en fonction de l'état de la batterie.

Enjeux et spécificité

Le vieillissement des batteries en limitant leur durée de vie est un inconvénient pour tous les dispositifs alimentés par des batteries : téléphonie, informatique, jouet, véhicule, alimentation secourue, outillage...

Mais toutes les applications ne sont pas concernées au même niveau. En effet dans certains cas, soit le renouvellement de l'appareil peut intervenir avant la fin de vie de la batterie, soit le prix de la batterie n'est pas un investissement important. Il n'en est pas de même pour les applications automobiles : d'une part le prix d'un pack peut atteindre plusieurs milliers d'euros et d'autre part la durée de vie attendue est idéalement d'une dizaine d'années. Il faut aussi signaler que certaines applications peuvent avoir des exigences différentes au niveau des performances. Ainsi une batterie d'applications automobiles pourra être considérée en fin de vie pour des raisons de perte de puissance ou de capacité massique mais convenir pour des applications stationnaires moins exigeantes en poids et en puissance disponible. On parle actuellement de seconde vie potentielle des batteries de véhicules électriques, mais un tel schéma pose, outre les questions scientifiques sur le vieillissement, des questions de perspectives économiques qui sont loin d'être simples.

Une particularité importante des batteries Lithium est la relative non maturité industrielle des technologies et leur évolution rapide. Cela rend difficiles les études de vieillissement qui nécessitent par nature du temps. Il peut arriver qu'un produit connaisse plusieurs versions et améliorations pendant les 1 ou 2 ans que dure une campagne de test de vieillissement. Une autre spécificité des batteries lithium-ion est la difficulté d'approvisionnement liée à des questions de confidentialité ou d'exclusivité. Cela est en particulier vrai dans le domaine de l'automobile où les enjeux commerciaux sont potentiellement importants.

Mécanismes de vieillissement

Le fonctionnement d'une batterie Lithium-ion repose sur le transfert d'ions Lithium entre ses deux électrodes à travers un séparateur et un électrolyte. Ces ions s'insèrent dans l'électrode positive lors de la décharge et dans l'électrode négative lors de la charge. Le vieillissement d'une batterie se manifeste soit par une perte d'énergie en Wh (ou de capacité en Ah) soit par une augmentation de l'impédance interne qui entraîne une diminution de la puissance disponible en charge ou en décharge. Cette augmentation d'impédance induit également une perte de capacité lors d'une utilisation à fort courant. Les mécanismes de vieillissement des batteries Lithium-ion sont nombreux et complexes [1]. De façon simplifiée, ils peuvent être regroupés en deux catégories :

- une perte d'ions Lithium mobilisables pour les transferts de charge ; cette perte peut être provoquée par exemple par des réactions parasites qui consomment des ions Lithium. Dans ce cas le vieillissement intervient surtout au niveau de la perte de capacité.
- l'altération directe des matériaux d'électrode à cause de phénomènes divers tels que la dissolution partielle, des transitions de phase, des pertes de contact ou la passivation des particules de matière active de l'électrode ou encore la modification des propriétés

électroniques. Ces phénomènes peuvent influencer directement la capacité ou bien l'impédance.

Sur la figure 1 on voit par exemple les fractures apparues après cyclage sur une électrode de Titanate-Silicium. Les pistes d'amélioration sont autant dans la composition chimique que dans les procédés de réalisation des électrodes. Ainsi la nano-structuration

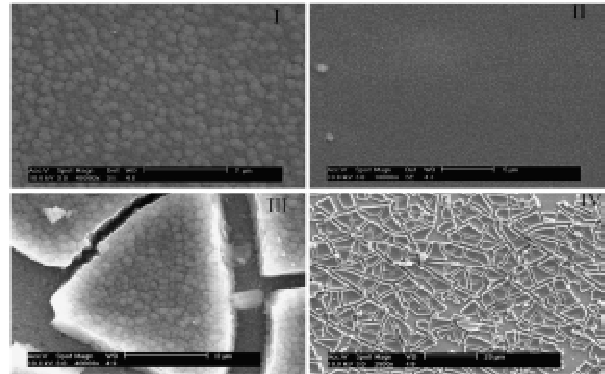


Figure 1 : surface d'une électrode négative vue au microscope électronique à balayage (I et II : batterie neuve ; III et IV : batterie vieillie)- source [1]

des matériaux d'électrodes, qui permet de réduire les contraintes mécaniques lors de l'insertion, est-elle une voie explorée pour augmenter la durée de vie. Des matériaux poreux (figure 2-a) peuvent être utilisés pour bénéficier d'une surface spécifique très grande. La figure 2-b représente une électrode réalisée avec des nanotubes. Actuellement de très nombreuses équipes de recherche de par le monde travaillent à améliorer les matériaux d'électrodes et obtenir le meilleur compromis entre puissance, énergie et durée de vie.

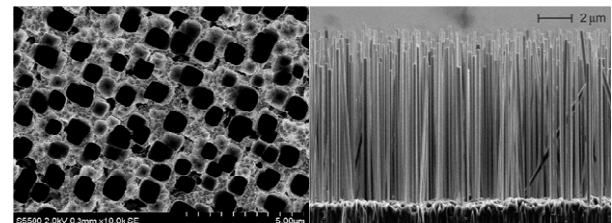


Figure 2 électrodes nanostructurées : a) (à droite) matériau nano-poreux (source : Rice University). b) (à gauche) nanotubes de silicium (source : Amprius)

Les essais de vieillissement

Les constructeurs de batteries sont les premiers à effectuer des tests de vieillissement et il est donc légitime de regarder les résultats annoncés avant d'envisager de faire ses propres essais.

Malheureusement les résultats fournis par les constructeurs sont difficilement exploitables. D'une part les résultats ne sont pas toujours documentés correctement, notamment pour les conditions de test, et d'autre part si les conditions de test sont précisées, elles peuvent différer d'un constructeur à l'autre et donc rendre toute comparaison délicate. Ainsi sur les figures 3 et 4, extraites de documents fournis par des constructeurs, apparaissent correctement la température

des essais, les courants continus de charge et de décharge ainsi que la plage de variation de l'état de charge. Cependant cette variation est de 100% dans un cas et de 20% dans l'autre.

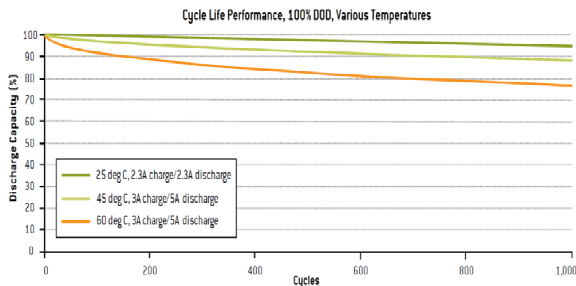


Figure 3 : exemple de données « constructeur » sur la durée de vie avec des variations de l'état de charge de 100%

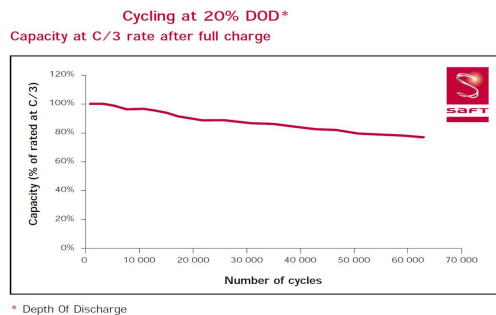


Figure 4 : exemple de données « constructeur » sur la durée de vie avec des variations de l'état de charge de 20%

Enfin, comme précédemment signalé, le vieillissement en cyclage est par nature dépendant de l'usage. Les valeurs de durée de vie annoncées par les constructeurs sont déterminées pour un usage particulier dans lequel l'état de charge varie régulièrement entre deux limites. Dans la réalité, en fonction de l'usage le profil de l'état de charge peut être très variable en fonction de l'application. La figure 5 donne des exemples de profils temporels d'état de charge pour des applications automobiles (HEV pour un véhicule hybride électrique ; EV pour un électrique ou PHEV pour un hybride électrique rechargeable). On constate la grande variabilité des profils d'usage et on imagine la difficulté de passer facilement des résultats fournis par les constructeurs à des prévisions pour une application donnée.

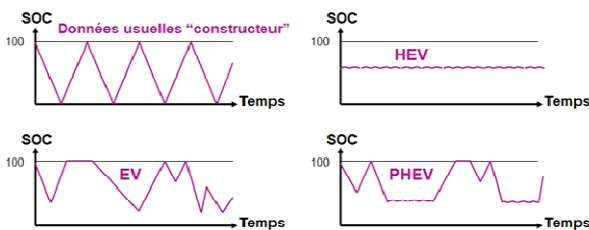


Figure 5 : profils de variation de l'état de charge usuel lors des tests « constructeur » et exemples de profils d'usage pour des applications automobiles (HEV = hybride – EV = électrique – PHEV = hybride rechargeable)

La conception d'essais de vieillissement doit être adaptée à l'application visée (véhicule électrique, véhicule hybride, téléphonie, alimentation de secours,

stockage d'énergie photovoltaïque, etc...). Dans chacun des cas les profils de vieillissement doivent correspondre aux profils d'usage réels. Ainsi, pour une batterie de sauvegarde ou d'alimentation de secours le vieillissement sera presque exclusivement calendaire. Par contre pour une application embarquée, le cyclage doit être considéré même si le calendrier est souvent important (un ordinateur portable peut rester de nombreuses heures relié à un chargeur et un véhicule électrique peut ne rouler qu'une heure par jour). Il faut aussi définir le niveau d'intégration du test. Un essai sur un élément ne sera pas le même que sur un pack complet. Dans ce dernier cas, la thermique à l'intérieur du pack devra être considérée ainsi que la dispersion entre les éléments. Un test de vieillissement sur un pack sera également influencé par les lois de gestion des éléments imposées par le BMS qui peut limiter un courant, délester certains modules en parallèle, etc... Enfin tout test de vieillissement introduit des facteurs d'accélération. Ces facteurs peuvent être la température, la suppression des temps de repos et l'augmentation du niveau de courant ou de puissance. Cela est indispensable pour conserver une durée acceptable aux tests mais il faut faire attention à ne pas introduire des mécanismes de vieillissement différents de ceux existant dans les conditions réelles. Dans l'absolu, il faudrait pouvoir disposer d'essais de validation en durée réelle. Une dernière question sur la conception des séquences de test de vieillissement de batteries est celle du choix du profil de courant. Soit on utilise un profil issu d'un relevé expérimental soit on utilise un profil simplifié par exemple constitué de quelques créneaux ou triangles. Dans un cas on peut attendre un vieillissement représentatif de l'usage mais on aura éventuellement des difficultés à extrapoler ce résultat à d'autres profils et d'autres usages ou encore à séparer l'effet des différents motifs du profil. Dans l'autre, il sera plus aisé de mettre en évidence l'effet de tel ou tel motif pris isolément, de tel ou tel paramètre (amplitude du courant, durée d'impulsions, température,...) mais l'effet d'une combinaison de motifs sera délicat à extrapoler même avec des essais de validations.

Exemples de protocoles

Les essais de vieillissement doivent donc être conçus avec attention et certaines communautés scientifiques ont défini sinon des normes au moins des standards pour que les tests et les résultats obtenus soient comparables. Dans le domaine des applications automobiles les constructeurs se sont regroupés au sein de consortium afin de s'entendre sur des standards. C'est le cas aux USA avec le consortium FreedomCar qui regroupe les principaux constructeurs américains et le Département Américain de l'Energie (DOE). FreedomCar et son prédécesseur le PNGV (Partnership for New Generation of Vehicles) ont rédigé de très nombreux standards qui sont largement et gratuitement diffusés sur le site du consortium [3]. Au niveau européen, il existe un consortium équivalent (EUCAR) mais dont les documents sont réservés aux membres. De la même façon l'ISO est en train de finaliser une

norme internationale sur les tests de batteries pour véhicules électriques et hybrides (ISO 12405), mais l'accès à ces documents sera payant. Dans la suite du texte, seules les applications automobiles seront détaillées, en particulier les standards « FreedomCar ».

Un essai de vieillissement comprend des phases de caractérisation alternant avec des périodes de vieillissement. Les critères de fin de vie dépendent de l'application. Cela peut être une limite de la perte en énergie (correspondant à une perte d'autonomie d'un véhicule électrique par exemple) ou de l'augmentation de l'impédance (correspondant à une perte de puissance d'un véhicule hybride par exemple).

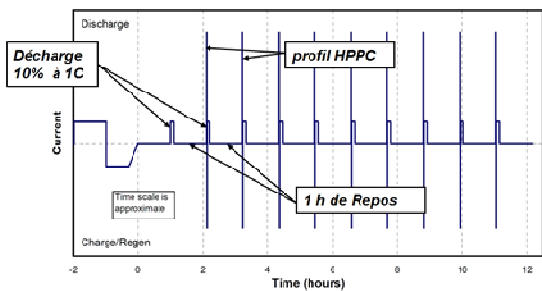


Figure 6 : séquence RPT de caractérisation pour une batterie de véhicule hybride (FreedomCar)

Dans le cas des standards « FreedomCar » la phase de caractérisation (RPT pour « Reference Performance Test ») comprend principalement une séquence d'impulsions de puissance destinées à évaluer l'impédance équivalente de la batterie et d'en déduire une puissance admissible. Dans le cas de batteries pour véhicules hybrides, la phase RPT est représentée figure 6. Elle comprend une décharge/charge de la batterie puis des profils impulsionnels tous les 10% de SOC séparés par des repos d'une heure.

Le profil impulsionnel en courant appelé HPCC (Hybrid Pulse Power Characterization) est indiqué figure 7. Il est constitué d'impulsions de 10s en charge et en décharge et permet d'évaluer les impédances équivalentes en charge et en décharge à partir des formules suivantes :

$$R_{10s_ch} = V_{ch}/I_{ch} \quad \text{et} \quad R_{10s_rech} = V_{rech}/I_{rech}$$

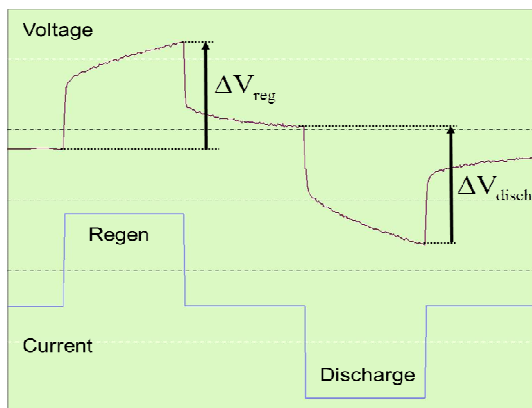


Figure 7 : chronogrammes de la tension et du courant lors d'un profil « HPCC » (FreedomCar)

Ensuite des puissances admissibles sont déterminées pour chaque valeur de SOC par les formules :

$$P \text{ max en charge} = V_{max}(V_{max}-OCV)/R_{10s_ch}$$

$$P \text{ max en décharge} = V_{min}(OCV- V_{min})/R_{10s_rech}$$

V_{min} et V_{max} sont les valeurs fournies par le constructeur de la batterie. Soulignons que ces résistances ainsi déterminées n'ont pas de réalité physique. Elles correspondent à la valeur de l'impédance de la batterie après une durée déterminée d'impulsion. La puissance associée est elle aussi « fictive » mais elle permet de donner un indicateur comparatif. On trouve parfois des calculs comparables avec les grandeurs mesurées après 0.2s, 1s ou 20s.

Une fois la caractérisation initiale effectuée, la phase de vieillissement proprement dite peut commencer. Pour un test de vieillissement calendaire le protocole recommandé par les standards « FreedomCar » est le suivant : la batterie est mise au SOC et à la température souhaités pour l'essai ; pendant 25 jours une seule impulsion quotidienne (figure 8) est appliquée. La batterie est alors caractérisée et si le critère de fin de vie n'est pas atteint, un nouveau cycle de 25 jours est relancé.

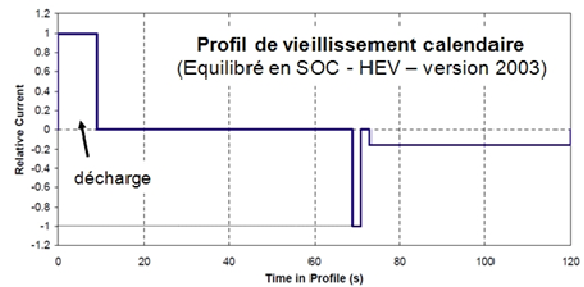


Figure 8 : impulsion quotidienne à appliquer durant les tests de vieillissement calendaire (FreedomCar)

Pour un test de vieillissement en cyclage, la batterie est soumise à une succession de profils de cyclage différents suivant l'application.

Pour un véhicule électrique, le profil de décharge DST (Dynamic Stress Test - figure 9) est répété jusqu'à décharge complète de la batterie. Après recharge, le cycle de décharge est de nouveau appliqué.

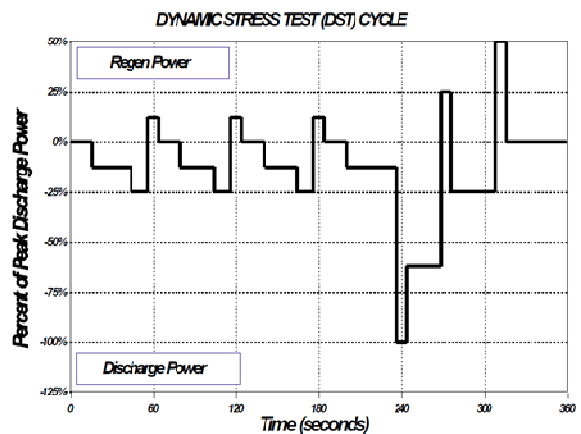


Figure 9 : profil de cyclage pour un véhicule électrique (FreedomCar - 1996)

Pour un véhicule hybride, le profil (figure 10), équilibré en charge, est répété 30 000 fois avant qu'une phase de caractérisation intermédiaire soit effectuée.

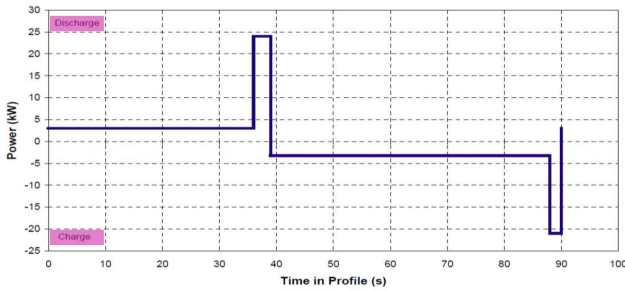


Figure 10 : profil de cyclage pour un véhicule hybride (FreedomCar – 2003)

Pour un véhicule hybride rechargeable, une combinaison de profils équilibrés (figure 10) et de profils de décharge (figure 11) est appliquée.

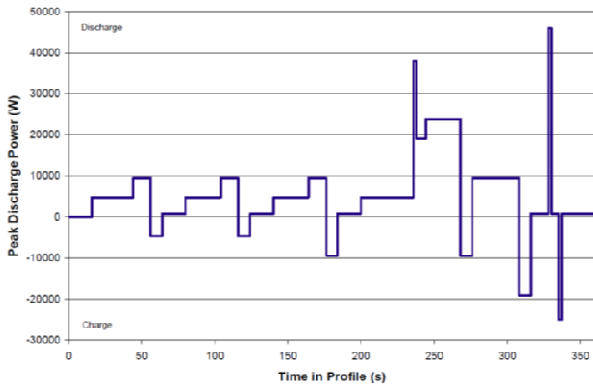


Figure 11 : profil de cyclage pour un véhicule hybride rechargeable (FreedomCar – 2007)

Il convient de préciser qu'une étude complète de vieillissement doit comporter des essais combinant des phases de calendaires et des phases de cyclage pour correspondre aux conditions réelles d'usage.

Power batteries: Current Profile P1 for Life Cycle Test

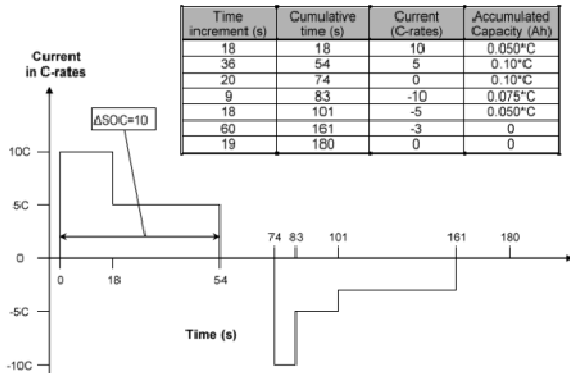


Figure 12 : exemple de profil de cyclage du standard « EUCAR » version « puissance » (source[5])

Le consortium EUCAR (European Council for Automotive R&D) [4] a proposé des standards pour tester les batteries. Celui destiné à des batteries de

puissance consiste en des profils de décharge comprenant une impulsion de charge et une de décharge (figure 12) qui est appliqué dans une plage de SOC de 60-50% ou 70-50%. Quand le SOC bas est atteint la batterie est rechargée par un courant continu. Une caractérisation est effectuée toutes les 6 semaines. Un autre profil destiné aux batteries typées « énergie » est donné par la figure 13. Les niveaux de courants sont moins élevés et la variation de SOC à chaque microcycle est moindre (-2%).

Current Profile for Life Cycle Test E1- Energy Batteries

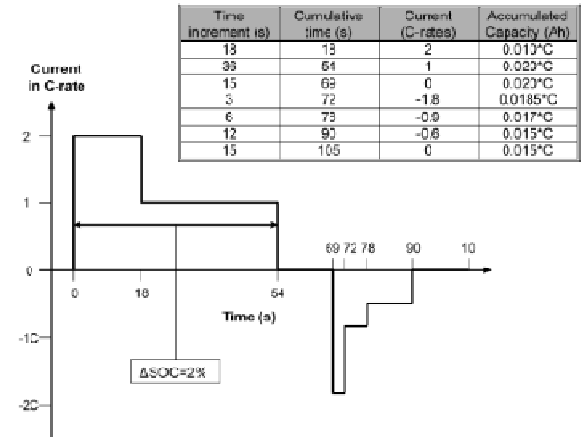


Figure 13 : exemple de profil de cyclage du standard « EUCAR » version « puissance » (source[5])

Le projet de norme ISO 12405 préconise d'utiliser un profil constitué de microcycles de décharge et de charge pour obtenir un balayage de SOC entre 80% et 30%.

Pour les applications de stockage stationnaire (en lien avec le photovoltaïque notamment) il existe également plusieurs standards qui essaient de représenter les usages eux aussi très diversifiés. La procédure IEC 61427 (figure 14) correspond à une application photovoltaïque pour laquelle la batterie fonctionnerait tantôt à faible SOC (entre 5% et 35%), tantôt à fort SOC (entre 75% et 100%) en fonction des variations saisonnières.

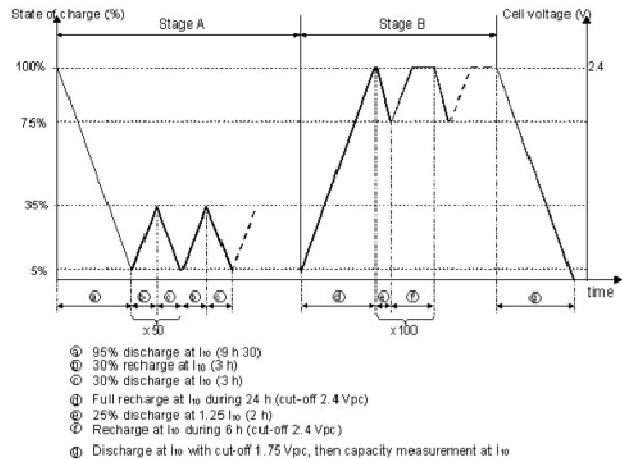


Figure 14 : procédure IEC 61427 de test pour de batteries de stockage utilisées dans les applications photovoltaïques [6].

Les mêmes considérations « saisonnières » dans la procédure NF C 58-510 donnent le profil de la figure 15. Enfin la procédure PPER (figure 16) prend en considération un fonctionnement où les batteries sont

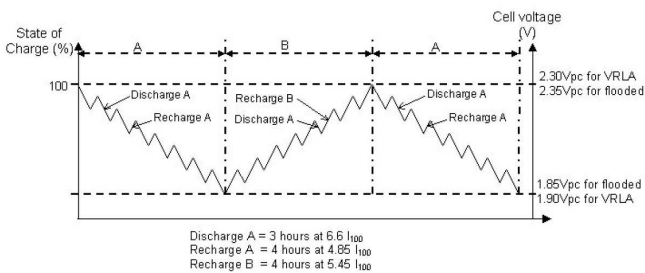


Figure 15 : procédure NFC58-510 de test de batteries de stockage utilisées dans les applications photovoltaïques [6].

profondément déchargées et le restent durant plusieurs heures avant une recharge. Toutes ces procédures sont essentiellement calibrées pour des batteries au plomb car jusqu'à présent cette technologie était prépondérante dans ces applications. Plus de précisions peuvent être trouvées dans la référence [6].

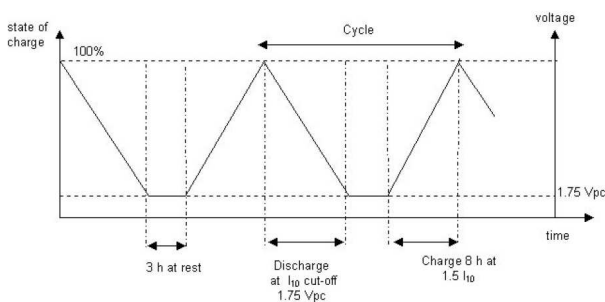


Figure 16 : procédure PPER de test de batteries de stockage utilisées dans les applications photovoltaïques [6].

Enfin, signalons une étude sur des batteries de secours [7] qui contient des tests de vieillissement calendaires. Contrairement au protocole préconisé par « FreedomCar » la batterie est maintenue sous tension à SOC 100. Après un mois de test, il est procédé à une caractérisation de la capacité. Un tel protocole (figure 17), qui correspond à une réalité de l'usage de la batterie dans une application de secours, impose des conditions de vieillissement calendaire différentes de celles si la batterie est laissée en autonomie. En effet l'autodécharge est alors compensée et le SOC est rigoureusement conservé pendant la durée de l'essai.

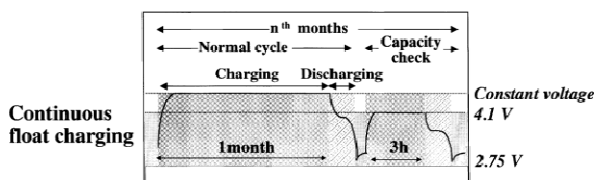


Figure 17 : protocole de test de vieillissement calendaire pour des batteries de sauvegarde [7].

Conclusions

Le vieillissement des batteries se manifeste par une perte de capacité et/ou une augmentation de

l'impédance interne. Cela se traduit au niveau des fonctionnalités par une perte d'autonomie et/ou de puissance. Les mécanismes physico-chimiques qui interviennent sont nombreux et sont étroitement liés aux conditions d'usage de la batterie. Si le vieillissement calendaire est « uniquement » dépendant de la température et du SOC, le vieillissement en cyclage dépend en plus des caractéristiques du profil de sollicitation (forme de courant, variation de SOC,...). Chaque application (véhicule électrique, véhicule hybride, stockage d'énergie photovoltaïque, alimentation de secours, téléphonie,...) a un profil spécifique d'usage et nécessiterait a priori un test de vieillissement spécifique. Ainsi plusieurs protocoles de test de vieillissement ont été standardisés voire normalisés. Une étude complète doit considérer les deux modes de vieillissement (calendaire et en cyclage) pour prendre en compte un éventuel couplage. De très importants programmes de recherche sont menés dans le monde pour comprendre et modéliser les mécanismes physico-chimiques de ces vieillissements. En effet en connaissant ces mécanismes, on peut espérer pouvoir modéliser et prévoir la durée de vie d'une batterie dans une application donnée sans avoir recours à des tests longs et spécifiques. Soyons patients, la maîtrise des conditions du vieillissement des « batteries du futur » prendra encore un peu de temps.

Remerciements :

Cet article doit beaucoup aux nombreux échanges avec les partenaires des projets SIMSTOCK (ADEME) et SIMCAL (ANR VTT) sur le vieillissement des batteries.

Références

- [1] "Ageing mechanisms in lithium-ion batteries" J. Vetter et al. - Journal of Power Sources vol. 147 (2005) pp. 269-281
- [2] "Investigation of crack patterns and cyclic performance of Ti-Si nano-composite thin film anodes for lithium ion batteries" Y.H. Wang et al. - Journal of Power Sources, vol. 202 (2012) pp. 236-245
- [3] <http://www.uscar.org/guest/publications.php>
- [4] <http://www.eucar.be/>
- [5] "Ageing Testing Procedures on Lithium Batteries in an International Collaboration Context" Mario CONTE et al. - EVS25, Nov 2010
- [6] "Testing of batteries used in Stand Alone PV Power Supply Systems -Test procedures and examples of test results" Report IEA PVPS T3, October 2002
- [7] "Study of life evaluation methods for Li-ion batteries for backup applications" K. Asakura et al. - Journal of Power Sources, Vol. 119-121 (2003) pp. 902-905