

Revue comparative des bases de données de vieillissement de batteries lithium-ion accessibles en ligne

Quentin MAYEMBA^{1,2,3}, Gabriel DUCRET², An LI¹, Rémy MINGANT², Pascal VENET³

1 : Siemens Digital Industries Software, 19 Boulevard Jules Carteret, 69007, Lyon, France

2 : IFP Energies Nouvelles, Rond-point de l'échangeur de Solaize – BP3 – 69360, Solaize, France

3 : Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, INSA Lyon, Ecole Centrale de Lyon, CNRS, Ampère, UMR5005, 69622 Villeurbanne, France

RESUME – Les batteries lithium-ion se dégradent en fonction du temps et de leur utilisation. Cela se traduit par une modification de leur spectre d'impédance électrochimique ainsi que par une diminution de leur capacité. De nombreuses études ont tenté de modéliser ces vieillissements par des méthodes de machine learning, en utilisant différentes bases de données. Parmi ces études, certaines ne font pas vieillir de batteries, mais reprennent des données issues de la littérature et/ou accessibles en ligne ; leurs auteurs doivent alors s'assurer de la qualité et de la robustesse des données. Les revues disponibles sur le vieillissement des batteries présentent généralement une liste de données disponibles ainsi qu'une brève description, mais ne proposent pas de comparaison entre les bases de données, ni la manière de les utiliser ensemble. La présente étude vise à combler ce manque en y ajoutant des descriptions précises des métadonnées comme par exemple des informations sur les batteries qui ont cyclé, ou l'objectif de la campagne.

Mots-clés— *Vieillissement, batteries lithium-ion, capacité, spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), bases de données*

1. INTRODUCTION

De nombreux phénomènes parasites peuvent prendre naissance dans les batteries lithium-ion selon leurs utilisations. Ces phénomènes, tels que le dépôt de lithium ou la croissance de la SEI (Solid Electrolyte Interface), engendrent une dégradation de la batterie [1]. Cette dégradation liée au vieillissement se traduit par une augmentation de la résistance interne et une diminution de la capacité. Ce vieillissement est qualifié de calendaire lorsqu'il se produit sans que du courant ne traverse la batterie, alors qu'il est dit de cyclage en présence de courant. Différents facteurs influencent les phénomènes de dégradation de la batterie notamment la température, son état de charge, le courant qui la traverse, etc. Compte tenu de l'utilisation massive des batteries lithium-ion et de leur durée de vie limitée, modéliser le vieillissement est nécessaire entre autres parce qu'il permet de dimensionner au plus juste les batteries telles que, par exemple, celles des objets électroniques portables ou des véhicules électriques. Pour réaliser cette modélisation, il est nécessaire d'avoir des observations ou des mesures du vieillissement des batteries sous certaines sollicitations. Le vieillissement peut être quantifié par la perte de capacité, qui est suivie grâce à des « check-up », c'est-à-dire des mesures de la charge électrique que la cellule peut stocker. Toutefois, réaliser ces mesures de vieillissement nécessite du temps et des ressources matérielles comme des bancs d'essais électriques et des enceintes climatiques. De plus, il est habituellement

nécessaire de tester plusieurs cellules par condition pour garantir la reproductibilité des résultats. Cela rend d'autant plus difficile le test d'un grand nombre de sollicitations lors d'une campagne de vieillissement. Pour faire face à la grande quantité de scénarios possibles pour étudier le vieillissement d'une batterie (courants de charges qui varient, alternances entre vieillissements calendaire et de cyclage, inhomogénéité des cellules dans un pack batterie, etc.), de nombreuses bases de données (BDD) de vieillissement des batteries lithium-ion ont été publiées dans la littérature [2] et la description de beaucoup d'entre elles a déjà été effectuée [3, 4]. Le présent travail propose la discussion d'une sélection de BDD selon les chimies des batteries lithium-ion, leurs vieillissements, les mesures effectuées mais également une comparaison des pertes de capacité et des spectroscopies d'impédance électrochimique (EIS) obtenues. Notons que les EIS sont usuellement réalisées dans des cas où le système est linéaire, stationnaire et causal. Le lecteur intéressé pourra se référer à [5]. L'utilisation de BDD différentes pour construire un unique modèle est également discutée, ce qui est, à la connaissance des auteurs, un travail original par rapport à la littérature et qui peut orienter le modélisateur dans ses choix de données de vieillissement pour construire un modèle. Dans la suite du document, nous effectuerons une présentation des BDD, puis une comparaison selon trois critères, qui sont les résultats d'EIS, les résultats à haute température et les remontées de capacité.

2. PRESENTATION DES BASES DE DONNEES DE VIEILLISSEMENT UTILISEES

Il existe plusieurs chimies de batteries lithium-ion. L'étude présente ici uniquement les résultats de campagne d'essais de 5 bases de données (BDD) disponibles en ligne (voir le Tableau 1). A l'heure actuelle, les BDD retenues sont : celle présentant le plus d'EIS (BDD1), celle la plus utilisée pour réaliser des modèles (BDD2), celle qui compte le plus de cellules en calendaire (BDD3), celle avec le plus de check-ups au moment de sa publication (BDD4) et celle qui compte le plus de chimies (BDD5).

Sur la BDD1, l'étude a été réalisée sur peu de cellules et sur une durée courte. Elle abonde de données EIS disponibles mais certaines cellules se sont peu dégradées, ce qui pourrait s'expliquer par une variabilité initiale importante entre les cellules. La capacité des cellules (45 mAh) utilisée est beaucoup plus faible que celle des autres BDD qui sont, quant à elles, plus proches des applications automobiles ou d'électronique portatif

(en général avec des capacités de l'ordre d'un Ah). De plus, les EIS ont été mesurés à différents états de charge ou SOC (de l'anglais « State Of Charge » qui signifie état de charge), avec ou sans temps de repos entre la charge (respectivement décharge) et la mesure d'impédance. Cette méthode a entraîné des variations dans les valeurs des spectres d'impédance pour une cellule donnée à un stade spécifique de son vieillissement. Il est possible de l'observer sur la figure 1. Pour cette cellule, il est possible de remarquer que la valeur de l'impédance à basse fréquence est différente selon l'état de charge de la cellule, ce qui est cohérent avec le fait que les matériaux sont différents. En effet, le graphite est complètement lithié dans un cas et complètement délithié dans l'autre. De plus, la concentration en lithium à l'électrode positive varie avec le SOC. Ici, la partie réelle en basse fréquence est plus faible à SOC=100% qu'à SOC=0%. Les spectroscopies sont répétées, comme il est possible de l'observer pour les SOC de 0%. Néanmoins, les impédances ne sont interprétables que lorsqu'elles sont réalisées sur des systèmes à l'équilibre, ce qui n'est pas le cas lorsque la mesure d'EIS est effectuée pendant le cyclage, ou encore en l'absence de temps de repos après cyclage. Sur la figure 1 se trouve une mesure d'impédance réalisée sans que la cellule ait été laissée au repos. Ainsi, bien qu'il n'y ait plus eu de courant continu qui passe dans la cellule, l'équilibre thermodynamique n'était pas atteint, et les phénomènes de relaxation liés à l'insertion et à la diffusion du lithium n'étaient pas encore terminés. C'est pourquoi la tension devait continuer à varier lorsque l'EIS a été effectuée, ce qui a perturbé la mesure d'impédance, notamment à basse fréquence où les phénomènes de diffusion sont prépondérants.

Tableau 1. Les bases de données présentées.

| Base de données (BDD) | Chimie | Paramètres testés |
|--|--|---|
| Cambridge EIS and capacity data (BDD1) [2] | 12 cellules LCO de 45 mAh | Température (3 valeurs possibles) → 3 conditions |
| NASA battery degradation (BDD2) [6] | 34 cellules NCA de 2 Ah | - Courants de décharge, - Températures - Profondeurs de décharge → 28 conditions |
| CALCE Pouch (BDD3) [7] | 160 cellules (144 en calendrier et 16 en cyclage) LCO de 1,5 Ah | - Température, - Etat de charge (SOC) calendrier - Courant de décharge (cyclage) - Plage de SOC (cyclage) → 8 conditions en cyclage → 12 conditions en calendrier avec 3 fréquences de check-up par conditions |
| Severson et al. (2019) (BDD4) [8] | 124 cellules (135 au total mais 11 écartées par les auteurs) LFP de 1,1 Ah | 72 protocoles de recharge testés : l'étude porte sur le courant et le seuil entre les courants lors d'une charge en multi CC (plusieurs paliers de courant) |
| Sandia National Laboratory (BDD5) [9] | 86 cellules : 30 LFP de 1,1 Ah 32 NMC de 3 Ah 24 NCA de 3,2 Ah | - Chimie de la cellule (3 valeurs) - Température (3 valeurs) - Courant de décharge (4 valeurs) - Fenêtre de SOC (3 valeurs) → 12 conditions par chimie (9 pour la NCA) |

Dans les BDD2 et 3, il est possible d'observer que le vieillissement varie avec la plage de SOC. Cependant, aucune corrélation n'est observée entre la tension minimale appliquée à la cellule lors du vieillissement et la perte de capacité dans la BDD2, ni entre la perte de capacité et le SOC moyen dans la BDD3.

Spectres d'impédances mesurés pour la cellule 25C06 au cycle 25 et à différents états

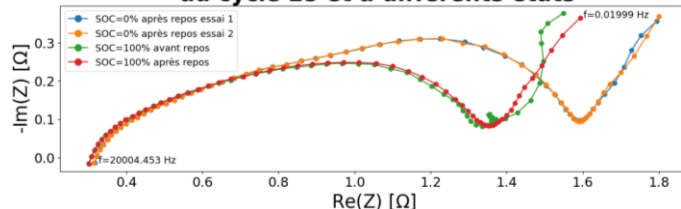


Fig. 1. Mesures d'impédance à différents états pour une cellule à un vieillissement donné

La Figure 2 illustre les dégradations finales des cellules ainsi que le nombre de cellules pour toutes les BDD.

Répartition du Q_{loss} pour différentes BDD

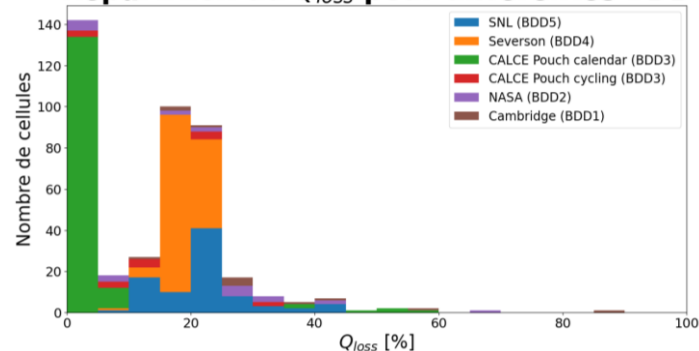


Fig. 2. Histogramme de la capacité perdue par les cellules au moment de la fin des campagnes de tests pour les différentes bases de données

Sur la Figure 2, il est possible d'observer que la perte de capacité dans la BDD4 est autour de 20% pour la plupart des cellules, ce qui est cohérent avec les objectifs de l'étude qui étaient d'étudier en combien de temps et en combien de cycles les cellules atteindraient ce seuil pour des profils de recharges rapides. Pour mieux caractériser les phénomènes de dégradation, des décharges à un courant constant de C/10 ont été appliquées à certaines cellules de Severson et al. 2019 (BDD4). Ainsi, des analyses de la capacité incrémentale ou de la tension différentielle peuvent être menées.

Au total, 416 cellules ont été étudiées dans les différentes BDD. Leur répartition se trouve sur la Figure 3. Plus des deux tiers des cellules proviennent des BDD 3 et 4.

Répartition des cellules entre les BDD (total: 416 cellules)

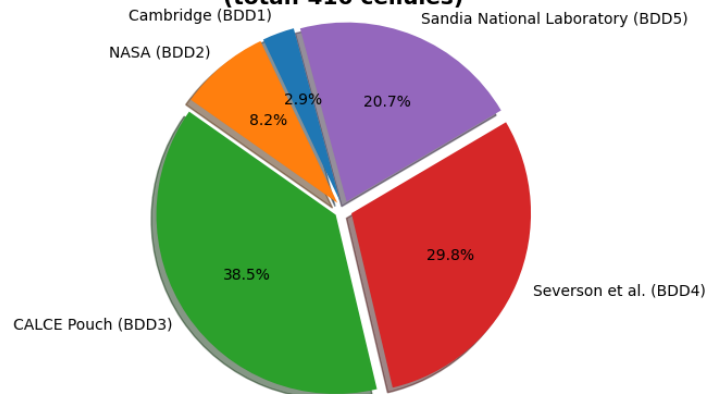


Fig. 3. Cellules testées par BDD

Dans la BDD4, la perte de capacité et l’augmentation de la résistance interne, toutes deux exprimées en pourcent de leurs valeurs initiales, sont corrélées, comme illustré sur la figure 3.

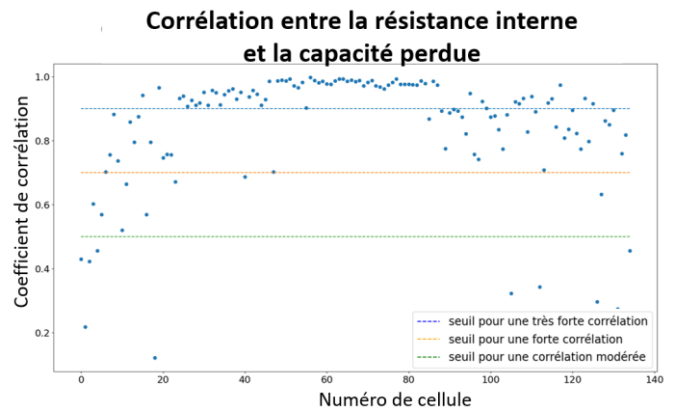


Fig. 4. Corrélation entre l’augmentation de résistance interne et la capacité perdue pour la BDD 4 (Severson et al.)

Une telle corrélation est aussi présente dans la BDD1, bien que parfois négative, comme l’indique la Figure 5. Cette corrélation négative signifie que pour ces cellules, la résistance diminue au cours de la campagne de vieillissement, ce qui est contraire à ce qui pourrait être attendu. Aucune hypothèse n’a été formulée quant aux causes de ce comportement.

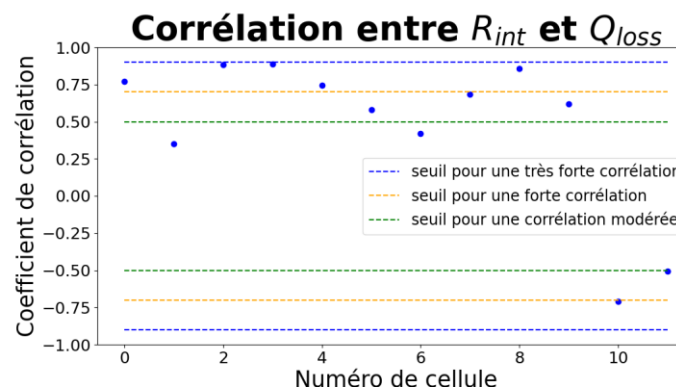


Fig. 5. Corrélation entre l’augmentation de résistance interne et la capacité perdue pour la BDD1 (Cambridge)

Aucune mesure de la résistance interne n'a été effectuée dans les autres BDDs.

Les résultats de perte de capacité en fonction du temps de la BDD5 nous confirment qu’il n’est pas judicieux de mélanger les chimies de cellules, notamment les chimies LFP, NCA et NMC, car les dégradations de cellules dépendent de la composition chimique de leurs constituants.

À noter que les pertes de capacité avec le vieillissement pour la BDD4 présentent des coudes, c’est-à-dire des points d’inflexion. Avant un point d’inflexion, le vieillissement est assez peu important et après ce point d’inflexion, le vieillissement est accéléré. Ce phénomène est illustré par la figure 6, où le vieillissement s’accélère autour du 550^{ème} cycle. La présence de ce coude peut s’expliquer par le changement des mécanismes de dégradation dominant [10].

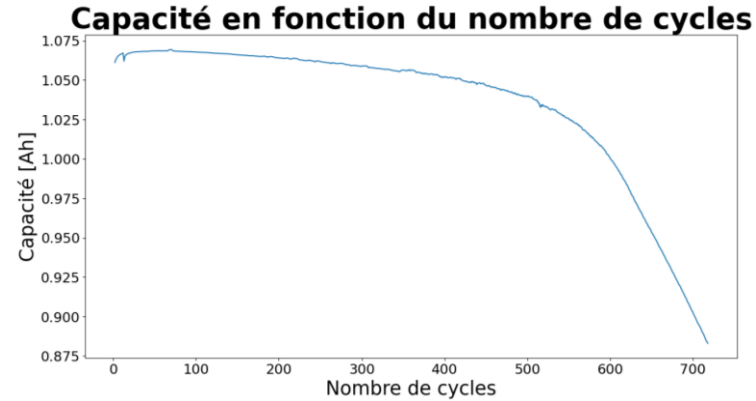


Fig. 6. Exemple de coude dans le vieillissement (cellule b1c15), le coude se produit à environ 550 cycles.

3. COMPARAISON DES BASES DE DONNEES DE VIEILLISSEMENT

3.1. Comparaison des EIS

Des mesures d’EIS sont incluses dans la BDD1, la BDD2, et la BDD3. Le Tableau 2 compare les fréquences balayées lors des mesures d’impédance de chaque BDD.

| | BDD1 | BDD2 | BDD3 |
|--------------------|--------|--------|------------|
| Fréquence minimale | 20 mHz | 10 mHz | 12,5 mHz |
| Fréquence maximale | 20 kHz | 10 kHz | 1,6384 kHz |

La BDD3 n’ayant pas d’impédance mesurée à plus de 2 kHz (voir Tableau 2), on ne peut pas retrouver dans les EIS d’informations sur la SEI ou sur la résistance interne à la résonance de la cellule car généralement, on utilise des impédances à plus hautes fréquence que 2 kHz. Les résultats de la BDD2 sont très bruités, tandis que ceux de la BDD1 offrent une exploitation plus aisée des EIS. Dans la BDD1, les cellules dont la capacité diminue légèrement sur de nombreux cycles présentent également peu d’évolution dans leurs EIS. Cela signifie que ces cellules se dégradent très peu pendant ces cycles. Cela peut être observé à 25 °C pour certaines cellules, bien que d’autres, dans les mêmes conditions, voient leurs EIS et leurs capacités évoluer fortement à cause de dégradation importante. Les EIS des différentes BDD peuvent être utilisées séparément, mais les gammes de fréquences balayées et les impédances mesurées sont trop différentes pour pouvoir utiliser des spectroscopies de différentes BDD pour construire un unique modèle.

Les figures 7 et 8 illustrent des spectroscopies d’impédances électrochimiques réalisées avant la campagne vieillissement (pour des cellules neuves). Les deux mesures d’impédances ont été effectuées à 25 °C. Il est possible d’observer ici l’influence de la gamme de fréquence balayée sur la forme de la courbe de spectroscopie d’impédance électrochimique. La BDD3 ne permet pas de représenter les phénomènes liés à la SEI, la résistance ohmique et le comportement inductif, car comme indiqué plus haut, les fréquences qui permettent de les caractériser sont plus élevées que celles étudiées. La BDD1 quant à elle permet de les caractériser. La différence d’ordre de

grandeur entre les spectres d'impédances est notable et dépend de la cellule étudiée.

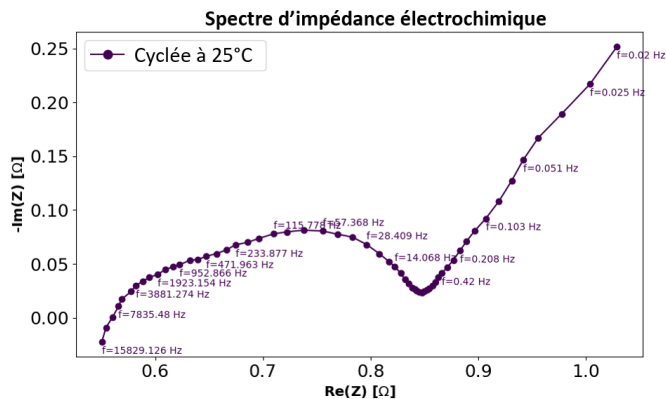


Fig. 7. Exemple d'EIS d'une cellule Cambridge (BDD1)

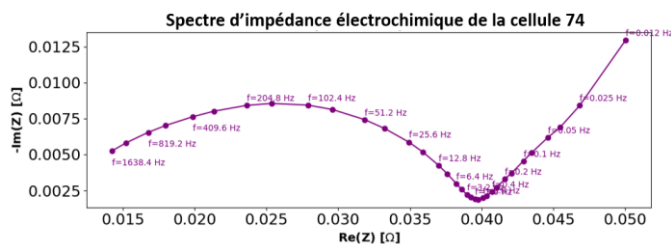


Fig. 8. Exemple d'EIS d'une cellule CALCE Pouch en calendrier (BDD3)

Les EIS de la BDD2 sont plus difficilement exploitables car les mesures sont plus bruitées que pour les BDD 1 & 3. Des informations telles que l'évolution de la résistance ohmique globale et sa corrélation avec la capacité perdue pourraient néanmoins en être tirées.

3.2. Comparaison des vieillissements à haute température

Les BDD1, BDD2, et BDD3 concernent des vieillissements à haute température ($T \geq 40^\circ\text{C}$). Dans la BDD3, il est possible d'observer une très forte dépendance du vieillissement au SOC en calendrier à 50°C , avec une perte de capacité de l'ordre de 3% en 6 mois pour les cellules complètement déchargées contre plus de 30% sur la même période pour des cellules complètement chargées. Pour les vieillissements à moins de 40°C , la perte de capacité sur la même période ne dépasse jamais les 4% (quel que soit le SOC). Il est possible de retrouver ces informations sur la figure 9.

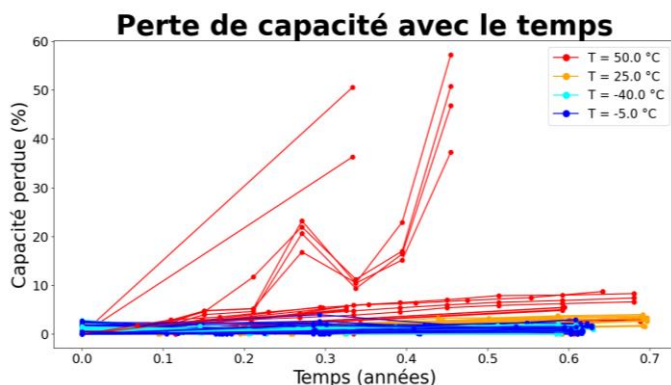


Fig. 9. Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles et de la température pour la BDD3

Le comportement de la perte de capacité dans la BDD1 semble particulier et surprenant, puisque les cellules à 45°C ont pendant toute la durée du vieillissement une perte de capacité inférieure aux cellules à 25°C et 35°C pour un nombre de cycles égal (cf. figure 10).

Un vieillissement accéléré par la température est cohérent avec la loi d'Arrhenius qui précise que les cinétiques des réactions chimiques sont accélérées lorsque la température augmente. Néanmoins, le comportement de la BDD1 (Cambridge) n'est pas expliqué ici.

Evolution de la capacité avec le nombre de cycles Données Cambridge

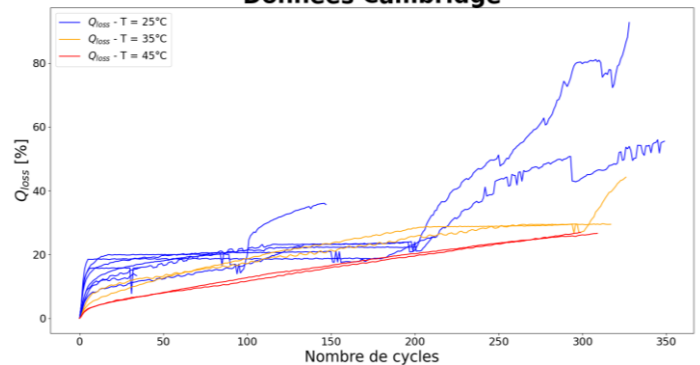


Fig. 10. Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles et de la température pour la BDD1

3.3. Comparaison des régénérations observées

On observe des régénérations (ou augmentation) de capacité dans les BDD 1, 2 et 3 ainsi qu'une diminution de la résistance interne avec le vieillissement dans certains cas dans la BDD1. Ce pouvoir de régénération a été observé (notamment pour les cellules LCO) dans un grand nombre de profils de vieillissement. Ces régénérations étant assez faibles, elles pourraient être dues à des erreurs de mesures. Quoi qu'il en soit, pour construire des modèles de vieillissement, il paraît judicieux de ne pas prendre en compte ces régénérations, tout en gardant à l'esprit qu'elles pourraient correspondre à un réel phénomène physique. La part des régénérations dans les check-ups ainsi que la valeur moyenne de ces régénérations peut être lue sur la figure 11.

Comparaison des vieillissements des BDD

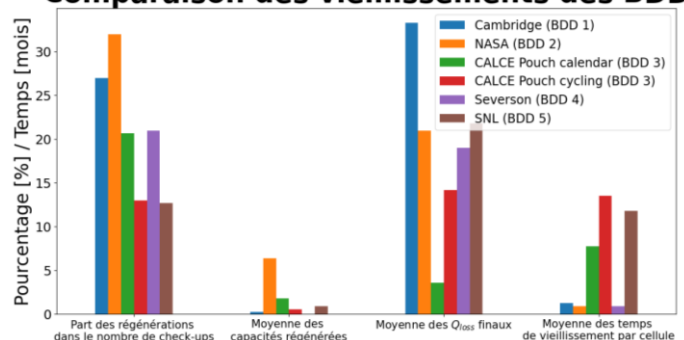


Fig. 11. Comparaison du vieillissement dans les différentes BDD

Sur la figure 11, il est possible de constater que pour la BDD 1 (Cambridge), la perte de capacité finale (Q_{loss} finale) a une valeur moyenne qui est supérieure de plus de 10% aux autres

BDD, mais cela est dû à la forte dispersion entre les Q_{loss} finaux (l'écart-type est de 19,5% en unité de Q_{loss}).

La base de la NASA (BDD2) a été réalisée avec des vieillissements rapides pour les cellules, mais compte beaucoup de régénérations dont la part n'est pas négligeable devant la moyenne des capacités perdues finales de cette BDD.

Par ailleurs, la BDD 4 compte beaucoup de régénérations, mais comme elles sont négligeables devant les capacités perdues, la BDD reste de bonne qualité. Néanmoins, le temps de vieillissement moyen des cellules est plus faible que celui des autres BDD. Ainsi, cette BDD compte un nombre important de check-ups et de cellules, mais contient des informations sur des vieillissements en charge rapide (qui sont donc très sollicitants), à une seule température ambiante de consigne (sur l'ensemble des essais, la température de peau moyenne de cellules varie entre 29 °C et 36 °C [8]). La seule utilisation de ces données ne permet donc pas d'élaborer un modèle de vieillissement performant sur des temps plus longs ou à différentes températures.

Les Figures 2 et 12 montrent que la plupart des cellules des BDD 4 et 5 atteignent la fin de leur vie autour des 20% ou 30% de capacité perdue, ce qui correspond au seuil usuellement choisi comme fin de vie pour les utilisations liées au transport (vélo à assistance électrique ou véhicule électrique par exemple). Les durées de vieillissement de chaque cellule correspondant à la durée des tests sont détaillées sur la figure 12.

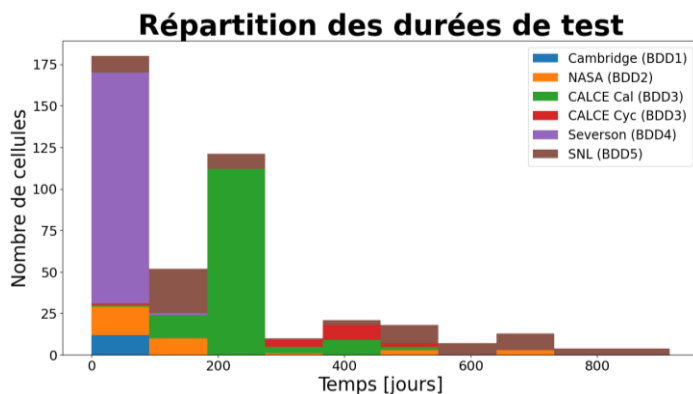


Fig. 12. Répartition de la durée de vie des cellules par BDD

4. CONCLUSION

Avant d'exploiter les différentes bases de données (BDD) de dégradation de batteries disponibles en ligne, il est crucial de les comparer et d'examiner leurs points communs et leurs divergences. Dans le contexte de la chimie LCO, la BDD1 recense davantage de spectres d'impédance électrochimique (EIS) que les autres et plusieurs cas de régénération y ont été observés. La température accélère le vieillissement dans le cas général, mais ce n'est pas ce comportement qui est observé dans la BDD1. En ce qui concerne les EIS, il semble préférable de ne pas élaborer un modèle qui combine les différentes bases de

données, même pour des chimies identiques (étant donné des fréquences de balayage et des potentielles connexions électriques différentes). Il paraît également pertinent de ne pas mélanger les BDD de différentes chimies, que ce soit pour les vieillissements calendaire ou en cyclage. De même, différentes chimies ne doivent pas être combinées pour construire un modèle d'apprentissage automatique sans que la composition de l'électrode positive ne soit intégrée comme une entrée du modèle.

Par ailleurs, certaines BDD présentent des biais, comme l'absence de tests à différentes températures ou des durées d'essais inférieures à la durée de vie prévue d'un accumulateur au lithium-ion. Un modèle construit à partir de données biaisées reproduira ces mêmes biais.

L'ensemble des BDD étudiées ici ont des défauts et des limitations qui ont été mis en lumière, mais elles peuvent également s'avérer très utiles pour construire des modèles, selon l'objectif du modèle construit.

Ces bases de données peuvent être utilisées pour optimiser des modèles empiriques mais aussi des modèles d'apprentissage automatique, qui peuvent continuer leur apprentissage au cours du temps.

5. REFERENCES

- [1] Birkel, Christoph R.; Roberts, Matthew R.; McTurk, Euan; Bruce, Peter G.; Howey, David A. (2017) Degradation diagnostics for lithium ion cells. In : Journal of Power Sources, vol. 341, n° 1, p. 373–386. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.12.011.
- [2] Y, Tang Q, Zhang Y et al. (2020) "Identifying degradation patterns of lithium ion batteries from impedance spectroscopy using machine learning." Nat Commun 11(1):1706. doi: 10.1038/s41467-020-15235-7. <https://www.nature.com/articles/s41467-020-15235-7/>
- [3] Dos Reis G, Strange C, Yadav M et al. (2021) "Lithium-ion battery data and where to find it. Energy and AI" 5:100081. <https://doi.org/10.1016/j.egyai.2021.100081>.
- [4] Hasib SA, Islam S, Chakraborty RK et al. (2021) "A Comprehensive Review of Available Battery Datasets, RUL Prediction Approaches, and Advanced Battery Management." IEEE Access 9:86166–86193. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2021.3089032>
- [5] Hallemans, Noël; Howey, David; Battistel, Alberto; Sanjeev, Nessa; Fereshteh; Scarpioni, Federico; Wouters, Benny et al. (2023) Electrochemical impedance spectroscopy beyond linearity and stationarity - a critical review. En ligne : <https://arxiv.org/pdf/2304.08126v2.pdf>
- [6] Goebel, K., Saha, B., Saxena, A., Celaya, J.R. and Christophersen, J.P., 2008. Prognostics in battery health management. IEEE instrumentation & measurement magazine, 11(4), pp.33-40.
- [7] Saurabh Saxena, Christopher Hendricks, Michael Pecht, Cycle life testing and modeling of graphite/LiCoO2 cells under different state of charge ranges, Journal of Power Sources, Volume 327, 2016, Pages 394-400, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.07.057>
- [8] Severson et al. Data-driven prediction of battery cycle life before capacity degradation. Nature Energy volume 4, pages 383–391 (2019), <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0356-8>
- [9] Yuliya Preger et al 2020 J. Electrochem. Soc. **167** 120532 <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abae37>
- [10] Peter M. Attia et al. 2022 J. Electrochem. Soc. **169** 060517 doi:10.1149/1945-7111/ac6d13