

Modélisation du vieillissement des batteries Li-ion pour les applications spatiales

Lorenzo Chapel^{ab}, Antoine Picot^b, Fabien Lacressonnière^b, Julien Laurent^a, Didier Loup^a, Pascal Maussion^b

^a AIRBUS DEFENCE AND SPACE, Toulouse, France

^b LAPLACE, Université de Toulouse, CNRS, Toulouse INP, Toulouse, France

RESUME – Les batteries lithium-ion sont largement utilisées dans les applications spatiales pour stocker l'énergie et alimenter les satellites lors des éclipses, qui peuvent varier en durée et en fréquence. Ce régime de travail dynamique impose de définir des procédures de tests spécifiques afin de modéliser le vieillissement. L'objectif de cette étude est donc d'améliorer la prédiction du vieillissement des batteries des satellites grâce à une caractérisation des cellules plus proche des conditions nominales. Cela est obtenu par une comparaison entre le séquençage de protocoles de vieillissement en conditions constantes et dynamiques. Des profils accélérés de plusieurs missions sont testés pour vérifier la présence de phénomènes dépendant au chemin et l'étendue de leur impact sur le vieillissement global de la batterie.

Mots-clés — Batterie lithium-ion, Satellites, Vieillissement, Dépendance au chemin.

1. INTRODUCTION

Les batteries lithium-ion (Li-ion) sont de plus en plus utilisées comme systèmes de stockage d'énergie dans les satellites depuis leur première application en 1992. Leur haute densité énergétique et leur longue durée de vie offrent respectivement une faible masse et une grande fiabilité, deux qualités essentielles pour les applications spatiales. L'utilisation d'une batterie lithium-ion est nécessaire au bon fonctionnement du satellite lorsque ses panneaux solaires ne sont pas exposés au soleil, c'est-à-dire pendant les éclipses, ou lorsque le système a besoin de pics de puissance [1].

Pour comprendre le fonctionnement d'une batterie de satellite, on peut distinguer deux périodes : la phase d'ensoleillement et la phase d'ombre, ou éclipse. Une éclipse se produit lorsque la Terre se trouve entre le Soleil et le satellite : pendant cette phase, la batterie est en mode de décharge. Le mode de charge intervient dès que le satellite entre dans une phase d'ensoleillement. Le vieillissement qui se produit pendant les phases de charge/décharge est appelé vieillissement cyclage. Une fois chargée à la tension souhaitée, la batterie a accompli un cycle et reste en attente jusqu'à la prochaine éclipse. Le vieillissement pendant ces phases de repos est appelé vieillissement calendaire. Le vieillissement de la batterie est directement lié à la fréquence et à la durée des éclipses, lesquelles dépendent à la fois de facteurs constants définis avant la mission et de facteurs qui évoluent avec les saisons. Plusieurs catégories de satellites existent selon la hauteur de leur orbite. Les principales catégories qui feront l'objet de cette étude sont les suivantes : en orbite basse (*Low Earth Orbit* LEO) et en orbite géostationnaire (*Geostationary Earth Orbit* GEO) [2].

On peut diviser la durée de vie d'un satellite en deux phases, qui influencent fortement le vieillissement de sa batterie : le

stockage au sol et la mission en vol. Le stockage au sol correspond à la période entre l'achat des cellules électrochimiques et le début de la mission, pouvant durer plusieurs années. Durant cette phase, les cellules sont assemblées en modules, puis en batteries, et enfin intégrées aux satellites. Le vieillissement est principalement calendaire. Le vieillissement en vol dépend fortement du type de mission. En particulier, les satellites LEO subissent un cyclage intense et presque pas de phases calendaires. Ils effectuent 15 orbites par jour, chacune comprenant en moyenne 1 heure d'exposition au soleil et 30 minutes d'éclipse [3]. Le rapport entre ensoleillement et éclipse, et donc la profondeur de décharge (*Depth of Discharge DoD*), évoluent selon les saisons [4]. Les satellites GEO, en revanche, ont un cyclage moins intense que les LEO, mais également variable selon les saisons. Contrairement aux LEO, ils présentent de longues phases calendaires. Ils effectuent 45 cycles avec une *DoD* variable pendant chaque équinoxe (deux fois par an). La particularité des satellites GEO est qu'ils ont une période orbitale aussi longue qu'un jour terrestre (24h). La durée de l'éclipse est comprise entre 19 et 72 minutes. Le temps restant est passé en ensoleillement. Pendant les solstices (deux fois par an, durant en moyenne 136 jours chacun), des phases calendaires prolongées apparaissent. Donc, en plus du cyclage saisonnier, leur utilisation alterne cyclage et phases calendaires [5].

Malgré leurs excellentes performances, les batteries lithium-ion se dégradent inévitablement avec le temps (vieillissement calendaire) et leur utilisation (vieillissement cyclage) [6]. De nombreux facteurs peuvent affecter la batterie, tant sur le plan physique (contraintes mécaniques et thermiques) que chimique (réactions secondaires) [7] : temps, température, courant, etc. Pour les satellites LEO et GEO, ces facteurs dépendent du dimensionnement de la batterie. Un dimensionnement adéquat prend en compte la puissance demandée par le satellite, la durée de la mission et la prédiction du vieillissement de la batterie, qui dépend de la durée de stockage prévue et du plan de fonctionnement. Le Tableau 1 résume les informations clés concernant les spécifications de mission et exigences des batteries pour les satellites GEO et LEO.

Le profil dynamique de la mission imposée à la batterie (alternances de phases de repos et d'utilisation) peut compromettre l'hypothèse habituellement adoptée selon laquelle ces événements peuvent être superposés ou séquencés sans considérer leurs interactions [8]. Par conséquent, les modèles de durée de vie résiduelle entraînés sur des expériences en laboratoire peuvent présenter d'importantes incertitudes si ces spécificités du vieillissement des satellites ne sont pas prises en compte. En effet, les tests de vieillissement contrôlés sont

Tableau 1. Spécifications de mission et exigences des batteries pour les satellites GEO et LEO [2]

Spécifications de mission et exigences des batteries	LEO	GEO
Altitude (km)	250-2000	36,000
Période orbitale (h)	1.5	24
Rapport moyen Soleil : Éclipse (h)	1 : 0.5	23 : 1 (équinoxe) Pas d'éclipses (solstice)
Durée de vie (ans)	2 – 15	Up to 18
Nombre de cycles par an	~5500	90
Taux de charge (C)	1/3 – 1/5	1/10 – 1/20
Profondeur de décharge (%)	5 – 40	15 – 80
Taux de décharge (C)	1/2 – 1/3	1/1.5 – 1/2
Plage de température (°C)	0 – 40	0 – 30 (périodes de solstice)
Exemple de mission	ISS ^a	OneSat

^aStation Spatiale Internationale

généralement effectués dans des conditions statiques irréalistes, très éloignées des conditions réelles d'utilisation. La dégradation résultant exclusivement de ce vieillissement dynamique est qualifiée de dépendante au chemin. Le sujet de la dépendance au chemin (*path dependence*) est connu depuis longtemps par la communauté scientifique, mais l'intérêt pour ses conséquences pratiques a récemment augmenté. Plusieurs études soulignent l'importance d'effectuer des tests de vieillissement dynamique pour tenir compte de cette dépendance [9][10]. Cependant, il n'existe pas encore de définition commune et établie de la dépendance au chemin. Pour les besoins de ce travail, la définition proposée par Röder et al. [8] se résume comme suit. Trois niveaux de dépendance au chemin sont distingués :

1. L'utilisation de la cellule a un impact sur les processus de dégradation.
2. La séquence des conditions pendant l'utilisation a un impact supplémentaire sur la dégradation, en plus des conditions cumulatives.
3. L'historique du chemin (utilisation passé) influence les processus de dégradation futurs. Ainsi, l'état actuel seul ne suffit pas à prédire le vieillissement de la cellule.

Afin de contribuer aux efforts de la communauté scientifique et de répondre aux besoins industriels, l'objectif de ce travail original est de présenter une méthodologie permettant d'améliorer la prédiction du vieillissement des batteries des satellites grâce à une caractérisation plus proche des conditions nominales et à une compréhension de la dépendance au chemin. Deux types de tests sont réalisés sur un ensemble de cellules électrochimiques dans le cadre de ce travail : des tests de vieillissement calendaire et de comparaison (LEO et GEO).

Ce document est organisé comme suit. La section 2 détaille la campagne expérimentale des tests de vieillissement calendaire et de comparaison et présente les méthodes additives utilisées. La section 3 présente les données expérimentales issues des tests de vieillissement et les résultats de l'application des méthodes

additives pour prédire l'état de santé. Enfin, les conclusions et perspectives sont discutées dans la section 4.

2. MATERIELS ET METHODES

2.1. Tests calendaires

Les essais de vieillissement calendaires sont réalisés à une température T_{cal} de 50°C et un état de charge (*State of Charge* SoC) de 50%. La température est utilisée pour accélérer le vieillissement et les valeurs des paramètres restent constantes tout au long du test. Deux groupes sont distingués :

Cal-S : Calendar-Successive measurements. Un premier groupe de 3 cellules Li-ion, dont leurs caractéristiques sont mesurées périodiquement chaque mois tout au long du test : test 1 (Tableau 2).

Cal-O : Calendar-One measurements. Un second groupe avec un plus grand nombre de cellules Li-ion, dont leurs caractéristiques sont mesurées périodiquement par groupes de 3, mais une seule fois, afin de limiter l'influence du protocole de caractérisation (composé de mesures de la capacité, de la résistance DC, d'une pseudo-OCV et d'une spectroscopie d'impédance) : test 2. Le protocole de caractérisation des cellules de ce groupe est réalisé tous les mois pendant les 6 premiers mois, puis tous les deux mois.

L'objectif principal de cette série de tests est de mettre en évidence l'impact du protocole de caractérisation sur la dégradation des cellules [11]. En effet, un nombre élevé de phases de caractérisation pourraient d'avoir une contribution non négligeable sur la dégradation de la cellule vis-à-vis de l'effet du vieillissement calendaire pur. Le modèle issu de ces essais surestimerait le vieillissement par rapport à l'application (stockage au sol et phase de pause en vol). Étant donné l'absence de vieillissement cyclique lors du stockage au sol, le profil du test *Cal-O* est donc plus représentatif de la dégradation de l'état de santé (*State of Health* SoH) dans ce cas. D'un autre côté, le vieillissement calendaire pendant les saisons de solstice des missions GEO est périodiquement interrompu par des phases de cyclage. Le profil du *Cal-S* peut donc être plus représentatif de ce vieillissement calendaire en vol. La valeur de SoC a été choisie pour être représentative de la valeur nominale pendant les saisons de solstice GEO, et de la valeur moyenne nominale pendant la phase d'Assemblage, Intégration et Tests (AIT) des satellites lors du stockage au sol. Le Tableau 2 résume les informations clés pour cette partie des tests.

2.2. Tests de comparaison

Les tests de comparaison visent à comprendre l'impact de la dépendance au chemin dans les applications spatiales. Pour les satellites LEO et GEO, l'approche classique, consistant en la superposition et le séquençage de protocoles de vieillissement en conditions constantes, est comparée aux résultats de protocoles dynamiques plus proches des conditions nominales. La partie de tests dédiée aux satellites LEO étudie les effets de la *DoD* et leur éventuelle interaction sur la dégradation totale. La partie dédiée aux satellites GEO étudie l'alternance entre un profil en cyclage (représentatif de l'équinoxe) et en calendaire (représentatif du solstice).

Trois types de méthodes additives sont testés pour vérifier l'impact de la dépendance au chemin. Ces méthodes diffèrent dans la manière dont la perte de capacité est cumulée à partir

d'un profil alternant calendaire et cyclage, ou cyclages différents. Ces méthodes peuvent être distinguées en : *somme brute*, *alignement cumulatif sur l'axe X* et *alignement cumulatif sur l'axe Y*.

Somme brute : Dans cette méthode, la perte de capacité, pour chaque alternance, est additionnée sans alignement préalable des axes X (temps/cycles) ou Y (perte de capacité). Cette méthode suppose que les effets des conditions de vieillissement sont indépendants de l'ordre. La dépendance au chemin est donc ignorée et la séquence réelle des conditions dynamiques n'est pas modélisée.

Alignement cumulatif sur l'axe X (temps/cycles) : Dans cette méthode, l'axe X sert de référence. Lorsqu'un profil différent de vieillissement doit être additionné, le point final sur l'axe X du profil précédent sert de point de départ. Cette méthode peut représenter une séquence temporelle et simuler un vieillissement en phases successives. Néanmoins elle n'est applicable que dans les études où les protocoles expérimentaux subissent des transitions de vieillissement contrôlées.

Alignement cumulatif sur l'axe Y (perte de capacité) : Dans cette méthode, l'axe Y sert de référence. Lorsqu'un profil différent de vieillissement doit être additionné, le point final sur l'axe Y du profil précédent sert de point de départ. Cette méthode peut capturer l'impact cumulatif de la dégradation. Cette méthode est la plus complexe car elle nécessite une interpolation précise entre les points de données.

Les deux méthodes d'*Alignement cumulatif sur l'axe X* et *Y* ignorent la corrélation entre X et Y. La première (*Alignement cumulatif sur l'axe X*) ignore les variations de perte de capacité entre les phases. La deuxième (*Alignement cumulatif sur l'axe Y*) ignore le temps ou les cycles nécessaires pour atteindre un niveau de dégradation donné. Ces caractéristiques doivent être prises en compte lors de l'étude de la dépendance au chemin.

Pendant le vieillissement cyclique des satellites GEO, les valeurs de taux de charge et de décharge, exprimés en C-rate, sont constantes mais asymétriques en conditions nominales. Pour accélérer le vieillissement, la valeur du C-rate en charge est augmentée à C/2. La valeur de décharge reste nominale à C/2. La DoD évolue pendant les 45 cycles de chaque équinoxe entre 15% (premier et dernier cycle) et 60% (cycle intermédiaire). La température environnementale de cyclage T_{cyc} et la tension de fin

de charge (*End of Discharge Voltage EoCV*) sont définies et constantes pour les applications GEO. Elles ont respectivement les valeurs 25°C et 4,15V. Le test 3 (Tableau 2) effectue exclusivement des phases de cyclage d'équinoxe successivement. Pour simuler la phase calendaire de solstice qui suit chaque d'équinoxe, le test 4 effectue une phase de solstice accélérée de 10 jours. La valeur de T_{cal} pendant cette phase calendaire est de 50°C. Le SoC pendant cette phase est nominal, à 50%. Cette combinaison de valeurs a été choisie pour obtenir une perte de SoH similaire à celle qui est observée en moyenne pendant une phase de solstice nominale à 20°C sur 136 jours. Les valeurs de T_{cal} et SoC pour ce solstice accéléré sont égales à celles des tests calendaires. Cela permet de vérifier la présence d'une dépendance au chemin avec une approche additive entre phases cyclage et calendaire. La fréquence de caractérisation est de 90 cycles, donc toutes les deux saisons d'équinoxe.

Pendant le vieillissement cyclique des satellites LEO, les valeurs du C-rate, sont constantes mais asymétriques dans des conditions nominales. Pour accélérer le vieillissement (trop lent autrement), la valeur du C-rate est augmentée à 1C pour la charge et la décharge. La valeur étudiée dans cette partie des tests est la DoD, qui évolue en fonction de la durée des éclipses. Les valeurs de 5%, 10% et 15% correspondent à des durées d'éclipse croissantes (respectivement les tests 5, 6, 7 dans le Tableau 2). Pour simuler la variation saisonnière de ces éclipses, l'alternance 5-10-15-10-5% est étudiée (test 8). À chaque DoD correspond une phase de 550 cycles où cette dernière est temporairement constante. 10 de ces phases (5500 cycles) correspondent à deux évolutions complètes de la DoD, et à une année de mission LEO. La T_{cyc} et l'EoCV sont définies et constantes pour les applications LEO, avec les valeurs respectives de 25°C et 4,10V. La fréquence de caractérisation est de 275 cycles pour chaque profil, ce qui permet d'observer en détail l'impact de la variation de DoD sur le SoH.

La DoD est définie ici comme le pourcentage de capacité déchargée par rapport à sa capacité initiale. D'un point de vue pratique, ce facteur est proche des valeurs nominales, car un satellite nécessite un courant spécifique dans un intervalle de temps bien défini (éclipses). Deux cellules sont testées pour chaque condition afin d'étudier la reproductibilité. Le Tableau 2 résume les informations clés pour cette partie des tests.

Tableau 2. Résumé des tests calendaires et de comparaison

N.	Type	t_{cal} (jours)	C-rate (C)	DoD (%)	n_{cyc} (cycles)	T (°C)	SoC (%)	N. cellules	Fréquence des caractérisations
1	Cal.	/	/	/	/	50	50	3	3 cellules mesurées chaque mois
2	Cal.	/	/	/	/	50	50	3	Sous-groupes de 3 cellules mesurés périodiquement à tour de rôle, une seule fois
3	GEO	/	0.5	15-60-15 ^a	/	25	/	2	Tous les 90 cycles (deux équinoxes)
4	GEO	10	0.5	15-60-15 ^a	45	25	/	2	
5	LEO	/	1	5	/	25	/	2	Tous les 275 cycles
6	LEO	/	1	10	/	25	/	2	
7	LEO	/	1	15	/	25	/	2	
8	LEO	/	1	5-10-15-10-5	550 par DoD	25	/	2	

^a Les valeurs augmentent et diminuent discrètement pour chaque cycle entre 15 et 60%

2.3. Description complémentaire des tests

Les cellules Li-ion testées sont des cellules cylindriques commerciales haute énergie de type 18650, avec une électrode positive en NMC₈₁₁. L'électrode négative est à base de graphite dopé au silicium. Pour des raisons de confidentialité industrielle, il n'est pas possible de partager davantage d'informations sur les spécifications de ces cellules. Toutes les cellules utilisées pour les tests appartiennent au même lot de production. Pendant cette étude, pour chaque cellule, la capacité résiduelle et la résistance DC sont mesurées périodiquement. Le *SoH* est calculé comme le rapport entre la capacité de décharge actuelle et initiale de la cellule, mesurée à C/5 et 25 °C. Tous les 4% de *SoH* perdus, les cellules qui subissent du vieillissement par cyclage (test 3→8) effectuent un protocole de caractérisation complet (composé de mesures de la capacité, de la résistance DC, d'une pseudo-OCV et d'une spectroscopie d'impédance) comme les cellules qui vieillissent en calendaire (test 1 et 2). Aucune dispersion significative des caractéristiques n'a été détectée entre les cellules qui ont subi le même protocole de vieillissement : la moyenne des caractéristiques est donc prise en compte pour l'analyse.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. Tests calendaires

La figure 1 présente l'évolution du *SoH* en fonction du temps pour les essais *CAL-O* et *CAL-S* (tests 1 et 2). Les différences de *SoH* entre les tests *Cal-S* et *Cal-O* ne sont pas négligeables. Les lignes en pointillés correspondent à la réponse du modèle mathématique $SoH = 100 - At^B$, loi couramment utilisée pour décrire le vieillissement des cellules Li-ion [6]. Après 8 mois de mesures, les deux groupes ont respectivement un *SoH* de 90.72% et de 94.31%, soit un écart de 3.59%. A ce jour, la dégradation due aux phases de caractérisations périodiques (*Cal-S*) a augmenté de plus de 50% le vieillissement calendaire par rapport aux cellules qui n'ont vu qu'un seul protocole de caractérisation complet (*Cal-O*). Cela doit être pris en compte lors du séquençage des profils de vieillissement calendaire et cyclage.

La comparaison du profil de vieillissement du *Cal-S* avec un profil de vieillissement calendaire en conditions nominales de solstice (réalisé avant cette étude) confirme la validité des hypothèses d'accélération avec la température. Ainsi, 10 jours à 50 °C induisent une perte de *SoH* équivalente à 136 jours à 20 °C (à 50 % de *SoC*).

En retranchant les valeurs de *SoH* des tests *Cal-S* et *Cal-O*, il est possible d'isoler la contribution du protocole de caractérisation complet. L'évolution de la dérivée de ce profil n'est pas linéaire : l'impact du protocole de caractérisation complet sur le *SoH* est plus marqué durant les phases initiales non linéaires, aussi appelé *burn-in*. Cela suggère que non

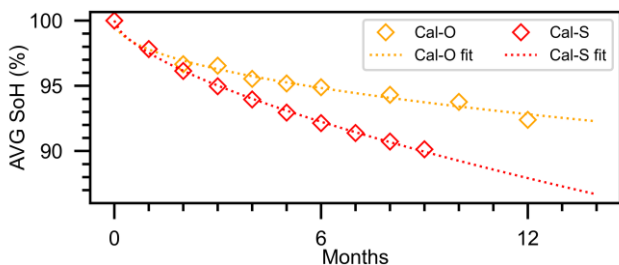


Fig. 1. Tests calendaires *Cal-S* (test 1, rouge) et *Cal-O* (test 2, orange).

seulement la fréquence du protocole de caractérisation, mais aussi le moment de sa mesure influence la dégradation totale. Cela peut révéler la contribution de la dépendance au chemin de niveau 2 et donc mettre en évidence l'impact de la séquence des conditions (sous-section 2.2).

3.2. Test de comparaison

3.2.1. GEO

La figure 2(a, b, c, d) présente les résultats de l'étude de la dépendance au chemin pour une mission GEO utilisant la méthode de *somme brute* et d'*alignement cumulatif sur l'axe Y*, respectivement. Fig. 2(a) présente les résultats pour le profil GEO de cyclage équinoxe (test 3). En raison d'une fréquence de mesure élevée, une interpolation linéaire a été préférée au *fit*. Fig. 2(b) (et Fig. 2(c)) présente les résultats pour le profil dynamique GEO alternant phases cyclages (équinoxe) et phases calendaires accélérées (solstice) : test 4. Les résultats de la méthode *somme brute* entre profil cyclage et profils calendaires *CAL-S* et *CAL-O* y sont comparés dans la Fig. 2(b). Les résultats de la méthode d'*alignement cumulatif sur l'axe Y* entre profil cyclage et profils calendaires *CAL-S* et *CAL-O* y sont comparés dans la Fig. 2(c). L'échelle X de ces graphiques étant en cycles, les pertes calendaires sont verticales, donc pour des valeurs de cycles constants. Fig. 2(d) présente l'évolution de la différence de perte de *SoH* (delta *SoH* %) entre les valeurs obtenues avec les méthodes additives (*somme brute* et *alignement cumulatif sur l'axe Y*) et les valeurs expérimentales en conditions dynamiques (test 4) pour les deux profils calendaires (*CAL-S* et *CAL-O*). En particulier, la méthode de *somme brute* avec le profil *CAL-O* produit une dégradation comparable au vieillissement dynamique. En revanche, l'utilisation du profil *CAL-S* surestime le vieillissement. Dans les deux cas, la méthode d'*alignement cumulatif sur l'axe Y* avec les profils *CAL-S* et *CAL-O* sous-estime le vieillissement, surtout pour ce dernier. Pour les missions GEO, la méthode d'*alignement cumulatif sur l'axe X* n'est pas applicable, car les échelles (temps pour le calendaire, cycles pour le cyclage) ne sont pas homogènes.

Le fait que la *somme brute* des profils *CAL-O* et cyclage reproduise mieux le profil dynamique que la méthode d'*alignement cumulatif sur l'axe Y* (avec *CAL-O* ou *CAL-S*) peut sembler contre-intuitif. En effet, cette dernière méthode additive est pourtant indiquée pour décrire l'alternance de phases de vieillissement différentes, en tenant compte de l'impact cumulatif de la dégradation. Cela peut être justifié comme suit. Conformément à la littérature, la perte de capacité lors du vieillissement est principalement attribuable à la croissance de l'interphase électrolyte solide (*Solid Electrolyte Interphase* SEI) [12]. La croissance auto-limitante de cette couche explique la perte de capacité rapide en début de vie, suivie d'une phase quasi linéaire. Si cette hypothèse s'applique aux profils calendaires et cyclages de cette étude, cela signifierait que la méthode de *somme brute* additionne la formation totale de deux SEI distinctes, ce qui n'est pas cohérent physiquement. Cela est confirmé par le fait que cette méthode, bien qu'efficace pour modéliser le vieillissement global, surestime la phase initiale où la SEI se développe. À l'inverse, la méthode d'*alignement cumulatif sur l'axe Y* décrit mieux cette phase non linéaire initiale. D'un point de vue physique, cette méthode considère la SEI comme unique et partagée entre les deux profils de vieillissement en conditions constantes puisque le *SoH* est pris comme référence. Une fois la SEI formée et la phase de

vieillesse linéaire atteinte, l'épaisseur de la SEI se stabilise. La principale source de perte de *SoH* devient alors la décomposition et régénération des fractures de la SEI, causées par les variations de volume des électrodes lors du cyclage. Ce phénomène est accentué dans les applications GEO, où des phases calendaires prolongées alternent avec des phases de cyclage. Dans ce contexte, la méthode d'*alignement cumulatif sur l'axe Y* s'est avérée inadaptée, ce qui pourrait indiquer la présence de phénomènes de dépendance au chemin une fois la phase linéaire atteinte. Preuve de cela, l'évolution de la différence entre les valeurs de *SoH* du profil dynamique et du profil construit avec la méthode additive d'*alignement cumulatif sur l'axe Y* avec cyclage et *CAL-O* après le *burn-in* (donc après 90 cycles environ) présente une tendance linéaire avec une pente de perte de *SoH* par binôme solstice-équinoxe d'environ 0,29%. Ainsi, la méthode de la *somme brute* décrit bien l'ensemble du profil dynamique car ces pertes supplémentaires dues à la dépendance au chemin sont compensées par la somme de la totalité des deux *burn-in*. Si cette hypothèse s'avérait correcte pour les stades plus avancés du vieillissement, il s'agirait de dépendance au chemin de niveau 2 (sous-section 2.2).

3.2.2. LEO

La figure 3(a, b) présente les résultats de l'étude de la dépendance au chemin pour une mission LEO utilisant respectivement la méthode d'*alignement cumulatif sur l'axe X* et d'*alignement cumulatif sur l'axe Y*. Fig. 3(a) présente les résultats pour les profils cyclages à *DoD* de 5, 10 et 15% (tests 5, 6, et 7). Fig. 3(b) présente les résultats pour le profil dynamique LEO alternant phases cyclages comme suit : 5-10-15-10-5%, 550 cycles par *DoD* (test 8). Les lignes en arrière-plan montrent l'évolution progressive de la valeur de *DoD*. Les résultats des méthodes d'*alignement cumulatif sur l'axe X* et *Y* entre profils cyclages sont affichés et comparés dans la Fig. 3(b). La méthode de *somme brute* entraîne des pertes de capacité excessives : plus de 5% de différence à 8250 cycles par rapport au profil dynamique proche du nominale. Elle n'est donc pas adaptée à ce type d'application.

Les résultats des protocoles plus proches des conditions nominales montrent des phénomènes de régénération de capacité lors de la transition de *DoD* profondes vers des *DoD* moins dégradantes. Les profils construits selon les deux méthodes d'*alignement cumulatif* ne peuvent pas reproduire ce phénomène. Il s'agit donc de dépendance au chemin de niveau 2 (sous-section 2.2). Les méthodes d'*alignement cumulatif sur l'axe X* et d'*alignement cumulatif sur l'axe Y* décrivent toutes deux très fidèlement le profil dynamique. Cela confirme que cette régénération de capacité n'a pas d'influence sur le vieillissement total et qu'il s'agit probablement d'un simple phénomène transitoire [13]. Sur l'ensemble du profil dynamique, la méthode d'*alignement cumulatif sur l'axe X* a une erreur absolue moyenne sur le *SoH* de 0.178%, et un écart-type de 0.152%. La méthode d'*alignement cumulatif sur l'axe Y* quant à elle, a une erreur absolue moyenne sur le *SoH* de 0.183%, et un écart-type de 0.143%. L'efficacité des deux méthodes est donc quasi équivalente sur l'ensemble du profil dynamique. Néanmoins, il est possible d'observer une meilleure description, bien que minimale, de la zone de *burn-in* (données entre 0 et 2750 cycles inclus) par la méthode d'*alignement cumulatif sur l'axe Y*. Ce gain de précision s'explique par la cohérence physique intrinsèque de cette méthode. Elle modélise fidèlement

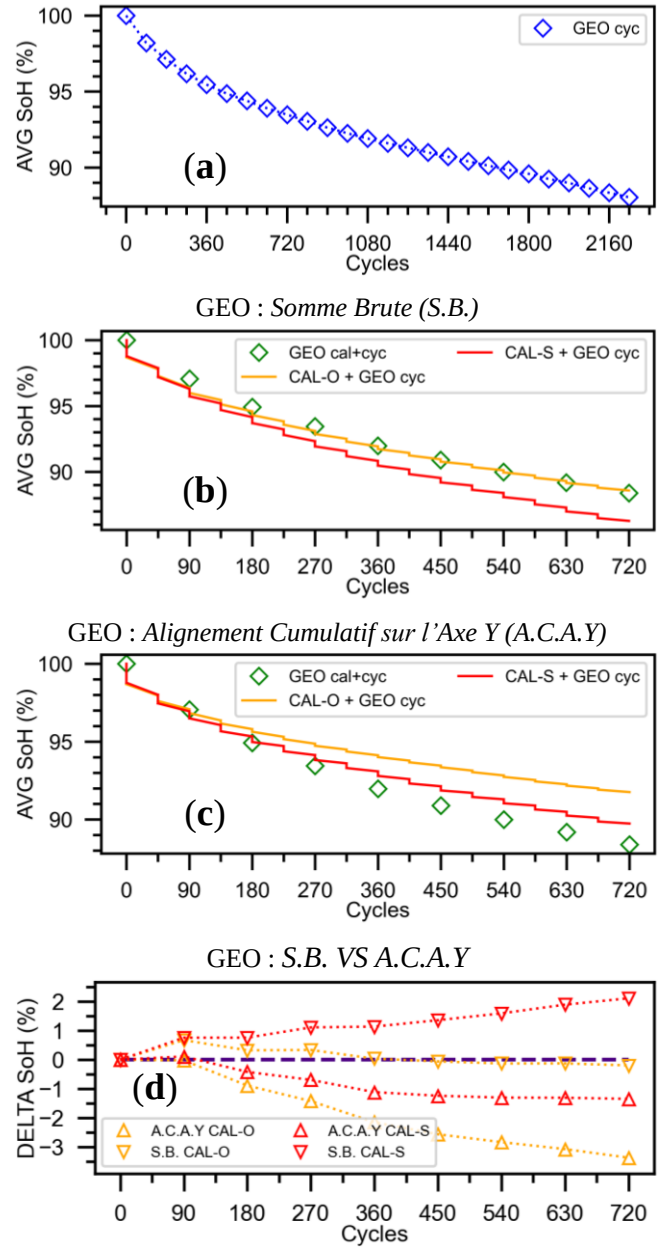


Fig. 2. De haut en bas, respectivement : (a) test cyclage GEO (test 3, bleu) ; test calendrier+cyclage GEO (test 4, vert) avec application des méthodes additives *somme brute* (b) et d'*alignement cumulatif sur l'axe Y* (c) en utilisant les deux calendriers *Cal-S* (test 1, rouge) et *Cal-O* (test 2, orange) ; (d) évolution de la différence de perte de *SoH* entre les valeurs obtenues avec les méthodes additives et les valeurs expérimentales en conditions dynamiques (test 4) pour les deux profils calendaires.

la croissance de la *SEI* et la consommation d'ions lithium associée, responsables de la perte de *SoH*. Au contraire, la méthode d'*alignement sur l'axe X*, indépendante du *SoH*, omet des segments de vieillissement non linéaire et sous-estime donc la dégradation durant le *burn-in*. Toutefois, ces différences semblent être compensées par les fenêtres de données ultérieures, après 2750 cycles. Il reste à évaluer si ces conclusions sont valables pour les stades plus avancés du vieillissement et en présence de nouvelles dégradations non linéaires en fin de vie (phénomène du coude) [6] [7].

4. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Pour la première fois, cette étude explore les effets de la dépendance au chemin dans le contexte des applications spatiales. L'impact de la fréquence de mesure lors des tests

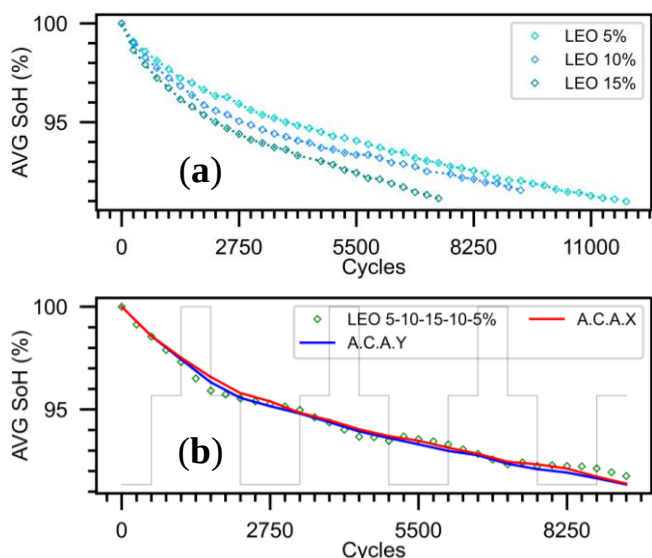


Fig. 3. De haut en bas, respectivement : (a) tests cyclages LEO avec DoD 5, 10 et 15% (test 5, 6, 7, avec des nuances de bleu de plus en plus foncées respectivement) ; (b) test cyclage LEO avec DoD dynamique 5-10-15-10-5% (test 8, vert) avec application de la méthode additive d'alignement cumulatif sur l'axe X (A.C.A.X, rouge) et d'alignement cumulatif sur l'axe Y (A.C.A.Y, bleu).

calendaires a été analysé, révélant une évolution non linéaire de cette contribution : maximale durant la phase non linéaire en début de vie, puis convergeant vers une valeur plus faible en régime linéaire. Cela démontre que le moment des mesures influence également la dégradation, validant la présence de la dépendance au chemin pour des séquences de conditions différentes. Ces résultats soulignent la nécessité de prendre conscience de l'impact de la méthode avec laquelle les tests calendaires sont menés. Un vieillissement proche des conditions de stockage au sol nécessite une réduction du nombre des protocoles de caractérisation pour limiter l'impact de ces derniers. Un vieillissement calendaire reflétant les phases de repos en vol à haute altitude est au contraire moins sensible à ces mesures. De plus, les profils de mission GEO et LEO ont été réalisés à la fois avec une méthodologie classique en conditions constantes et dynamique plus proche des conditions nominales. La dépendance au chemin a été vérifiée via trois méthodes de somme : *somme brute*, *alignement cumulatif sur l'axe X* et *alignement cumulatif sur l'axe Y* . Concernant les tests GEO, la sous-estimation du vieillissement total par la méthode d'alignement sur l'axe Y indique une dépendance au chemin, éventuellement causée par la décomposition et régénération des fractures de la SEI lors de l'alternance saisonnière. La *somme brute*, en additionnant deux phases de burn-in, compense l'absence de cette contribution. Concernant les tests LEO, les méthodes d'alignement sur X et Y décrivent correctement le vieillissement total. Par contre, la méthode d'alignement sur l'axe Y , plus cohérent physiquement, modélise mieux la phase non linéaire initiale. La dépendance au chemin est négligeable pour les missions LEO, car le rétablissement de capacité périodique pendant la transition des grandes DoD aux petites est temporaire.

Ce travail valide l'intérêt scientifique et industriel de l'étude de la dépendance au chemin pour les applications spatiales. Ces premiers résultats contribueront à optimiser le dimensionnement des batteries et leur planification d'utilisation de manière optimale en tenant compte de l'impact des conditions

dynamiques sur la dégradation globale, améliorant ainsi la durée de vie et réduisant les coûts.

La prochaine étape dans la compréhension de la dépendance au chemin est de quantifier son impact via une modélisation avancée et identifier les facteurs qui contribuent à son apparition [14]. Enfin, l'utilisation de techniques d'analyses complémentaires, telles que l'analyse incrémentale de la capacité (ICA) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), peuvent être utilisées pour étudier des indicateurs de santé supplémentaires au SoH afin d'étudier la dépendance au chemin de manière exhaustive et mieux comprendre les phénomènes électrochimiques impliqués.

REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier chaleureusement Gwenaëlle Courbaron, Xavier Leturmy, Willy Brevet et Gabriel Beulaguet d'Airbus Defence and Space, pour leur aide précieuse lors de la campagne expérimentale et de la rédaction de cet article.

5. REFERENCES

- [1] A.D. Pathak, S. Saha, V.K. Bharti, M.M. Gaikwad and C.S. Sharma, "A review on battery technology for space application", *Journal of Energy Storage*, vol. 61, 2023.
- [2] Y. Borthomieu, "Satellite Lithium-Ion Batteries", *Lithium-Ion Batteries: Advances and Applications*, pp.311-344, 2014.
- [3] V. Knap, L. Vestergaard and D. Stroe, "A Review of Battery Technology in CubeSats and Small Satellite Solutions", *Energies*, vol. 13, 2020.
- [4] R. M. Sumanth, "Computation of Eclipse Time for Low-Earth Orbiting Small Satellites", *International Journal of Aviation, Aeronautics, and Aerospace*, 2019.
- [5] D. Zhao, Z. Zhou, S. Tang, Y. Cao, J.e Wang, P. Zhang and Y. Zhang, "Online estimation of satellite lithium-ion battery capacity based on approximate belief rule base and hidden Markov model", *Energy*, vol. 256, 2022.
- [6] W. Vermeer, G.R. Chandra Mouli and P. Bauer, "A Comprehensive Review on the Characteristics and Modeling of Lithium-Ion Battery Aging", *IEEE Transactions on Transportation Electrification*, vol. 8, 2022.
- [7] J. Edge, S. O'Kane, R. Prosser, N. Kirkaldy, A. Patel, A. Hales, A. Ghosh, W. Ai, J. Chen, J. Jiang, S. Li, M. Pang, L. Bravo Diaz, A. Tomaszewska, M. Marzook, K. Radhakrishnan, H. Wang, Y. Patel, B. Wu and G. Offer, "Lithium ion battery degradation: What you need to know", *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 23, 2021.
- [8] F. Röder, S. Ramasubramanian, "A Review and Perspective on Path Dependency in Batteries", *Energy Technology*, vol. 10, 2022.
- [9] T. Raj, A. A. Wang, C. W. Monroe, D. A. Howey, "Investigation of path-dependent degradation in lithium-ion batteries", *Batteries & Supercaps*, vol. 3, 2020.
- [10] A. Karger, L. Wildfeuer, De. Aygöl, A. Maheshwari, J. P. Singer, A. Jossen, "Modeling capacity fade of lithium-ion batteries during dynamic cycling considering path dependence", *Journal of Energy Storage*, vol. 52, 2022.
- [11] A. Krupp, R. Beckmann, T. Diekmann, E. Ferg, F. Schuldt, C. Agert, "Calendar aging model for lithium-ion batteries considering the influence of cell characterization", *Journal of Energy Storage*, vol. 45, 2022.
- [12] A. Wang, S. Kadam, H. Li, S. Shi and Y. Qi, "Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase (SEI) for lithium-ion batteries", *npj Comput Mater* 4, 15, 2018.
- [13] R. Burrell, A. Zulke, P. Keil and H. Hoster, "Communication—Identifying and Managing Reversible Capacity Losses that Falsify Cycle Ageing Tests of Lithium-Ion Cells", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 167, 2020.
- [14] L.A. Roman-Ramírez, J. Marco, "Design of experiments applied to lithium-ion batteries: A literature review", *Applied Energy*, 2022