THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

École doctorale : I-MEP² - Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production
Spécialité : MEP - Mécanique des fluides Energétique, Procédés
Unité de recherche : Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-Chimie des Matériaux et des Interfaces.

Développement d'une méthode de diagnostic de l'état de santé de cellule batterie basée sur l'utilisation de modèle multi-physique, en vue d'une utilisation en seconde vie

Development of a method for diagnosing the state of health of a battery cell based on the use of a multi-physics model, for use in second life

Présentée par :

Maxime DESPLANCHES

Direction de thèse :

Yann BULTEL PROFESSEUR DES UNIVERSITES, GRENOBLE INP - UGA	Directeur de thèse
Vincent HEIRIES INGENIEUR DOCTEUR, CEA-Leti	Co-encadrant de thèse

Rapporteurs :

Pascal VENET
PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Lyon 1 - Claude Bernard
Fei GAO
PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard

Thèse soutenue publiquement le **5 décembre 2025**, devant le jury composé de :

Christophe BERENGUER, PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Grenoble INP - UGA	Président
Yann BULTEL, PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Grenoble INP - UGA	Directeur de thèse
Pascal VENET, PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Lyon 1 - Claude Bernard	Rapporteur
Fei GAO, PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard	Rapporteur
Antoine SIMON, INGENIEUR DOCTEUR, Stellantis	Examinateur
Marion CHANDESRIS, DIRECTRICE DE RECHERCHE, CEA centre de Grenoble	Examinatrice

Invités :

Abdelhadi ASSEBAN

Remerciement

Avant de débuter, je souhaiterais remercier les personnes qui m'ont entourées et aidées le long de ces 3 ans.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma sincère gratitude à mon encadrant principal, Sébastien. Je le remercie en premier lieu pour la confiance qu'il m'a accordée en me permettant de m'engager dans ce travail de thèse. Tout au long de ces années, il a été la personne avec qui j'ai eu le plus d'échanges, toujours disponible pour discuter, orienter mes réflexions et partager des conseils précieux. J'ai particulièrement apprécié l'équilibre qu'il a su instaurer entre une grande rigueur scientifique et une dimension humaine très appréciable. Son sérieux, la pertinence de ses remarques et la qualité de son encadrement ont largement contribué à structurer ce travail, tandis que la bonne ambiance qu'il a su maintenir a rendu ces années de recherche particulièrement enrichissantes.

Je souhaite également remercier mon directeur de thèse, Yann. Je lui suis particulièrement reconnaissant pour les opportunités qu'il m'a offertes, notamment la possibilité de participer à une école d'été et à une conférence, qui ont été des expériences très enrichissantes. Je le remercie également pour ses retours et ses conseils sur les aspects liés à l'apprentissage automatique, qui ont contribué à approfondir certaines parties de ce travail et à orienter mes réflexions.

Je tiens également à remercier Vincent pour son accompagnement au cours de cette thèse. Je lui suis particulièrement reconnaissant pour les moyens et les infrastructures qu'il a su mettre à disposition afin de me permettre de réaliser les manipulations nécessaires à ce travail, ce qui a été très appréciable pour mener à bien la partie expérimentale de cette thèse. Je le remercie également pour les enseignements qu'il m'a dispensés ainsi que pour sa disponibilité et ses explications sur les sujets que je maîtrisais moins. Les discussions que nous avons eues ont contribué à approfondir ma compréhension de plusieurs aspects scientifiques abordés durant ce travail.

Je souhaite également remercier les membres de l'équipe avec qui j'ai eu le plaisir de partager ces années de thèse. Les échanges, l'entraide et l'ambiance de travail ont largement contribué à rendre cette expérience particulièrement enrichissante. Je

tiens notamment à remercier mes premiers co-bureaux, Alexis et Aurélien, avec qui j'ai partagé le quotidien du début de thèse et de nombreuses discussions. Je remercie également Wassim, qui a ensuite rejoint le bureau et avec qui j'ai également eu plaisir à travailler et échanger. Enfin, un merci particulier à Lucas et Pierrick pour les sorties course à pied hebdomadaires, qui ont constitué des moments précieux pour se changer les idées et garder un bon équilibre durant la thèse.

Enfin, je souhaite adresser des remerciements particuliers à ma famille proche, et tout spécialement à ma femme et à mes enfants. Même s'ils n'ont pas participé directement à ce travail, leur présence a été essentielle tout au long de ces années. Ils m'ont permis de préserver des moments pour autre chose que le travail, de prendre du recul lorsque cela était nécessaire et de garder un équilibre précieux entre la recherche et la vie personnelle. Ces moments partagés ont été une source importante de bien-être et d'énergie pour mener cette thèse jusqu'à son terme.

Résumé

La méthodologie développée dans cette thèse repose sur un jumeau numérique de cellule Li-ion fondé sur un modèle électrochimique P2D enrichi de différents mécanismes de vieillissement. Le modèle intègre la formation de la SEI, le lithium plating et son électro-réduction (stripping), l'obstruction des pores et la perte de matériau actif, avec un couplage thermique. Pour dépasser l'hypothèse d'homogénéité, une ouverture vers une représentation P3D est amorcée afin de rendre les hétérogénéités de courant liées aux collecteurs, déterminantes en conditions froides ou à forte intensité.

Dès la phase de modélisation, une analyse de sensibilité globale par indices de Sobol est appliquée au P2D. Elle hiérarchise les facteurs influents, révèle des interactions saillantes et oriente le choix des paramètres à surveiller. Ces résultats sont ensuite exploités pour paramétrer les inconnues du modèle par optimisation. Le calage est mené conjointement dans les domaines temporel (essais galvanostatiques) et fréquentiel (EIS), afin d'assurer une cohérence multi-échelle des réponses simulées.

Une fois le modèle calé et jugé performant, il est utilisé pour générer une base de données de signatures électriques simulées, en parallèle d'une base expérimentale acquise par tests de référence. Les EIS sont conduites comme des réponses à des sinusoïdes avec balayage fréquentiel afin de sonder les constantes de temps de transport et de charge d'interface. Des pulses de courant capturent la dynamique transitoire. Les décharges lente et rapide distinguent les régimes proches de l'équilibre des régimes polarisés. L'analyse de capacité incrémentale (ICA) condense l'information des plateaux de tension et de leurs décalages, utile notamment pour distinguer la perte de lithium cyclable (LLI) et la perte de matériau actif (LAM). Des séquences de décharge à haut régime (HRD) sollicitent la cellule pour exposer les limites de transport et éprouver la cohérence des interprétations.

À partir de ces tests, une régression est construite afin de relier les états internes aux différentes signatures électriques. L'apport de chaque signature est objectivé par une étude d'ablation en simulation contre simulation, qui isole la contribution marginale des familles d'indicateurs et évite les sur-interprétations. Pour l'estimation d'états et le pronostic de durée de vie restante, plusieurs régressions sont comparées : régressions à vecteurs support (SVR), processus gaussiens (GPR) et forêts aléatoires (RFR) servent de références robustes. La procédure est indépendante du chemin d'usage : elle n'exige pas l'historique détaillé de cyclage et s'attache à des états internes généraux. Enfin, une validation simulation–expérience est menée. La validation est réalisée en boucle fermée autour du jumeau numérique.

Après diagnostic des états internes, ceux-ci sont réinjectés dans le modèle, qui resimule l'ensemble des signaux des check-ups . En parallèle, une seconde chaîne est

évaluée : les check-ups sont d'abord simulés sur une cellule virtuelle, les états estimés par la méthodologie sont récupérés puis réinjectés pour resimuler les mêmes check-ups. La comparaison des deux erreurs obtenus permet de vérifier la cohérence interne du diagnostic et son pouvoir prédictif sur les signatures mesurées.

Abstract

The methodology developed in this thesis relies on a digital twin of a Li-ion cell based on an electrochemical P2D model enriched with various aging mechanisms. The model includes SEI formation, lithium plating and its electro-reduction (stripping), pore clogging, and loss of active material (LAM), together with a thermal coupling. To go beyond the homogeneity assumption, a move toward a P3D representation is initiated in order to capture current inhomogeneities induced by the current collectors, which are decisive under cold conditions or high-current operation.

From the modelling stage onward, a global sensitivity analysis (Sobol indices) is applied to the P2D. It ranks the influential factors, reveals salient interactions, and guides the selection of parameters to be monitored. These results are then exploited to identify the unknown model parameters by optimization. Calibration is carried out jointly in the time domain (galvanostatic tests) and in the frequency domain (EIS), so as to ensure multi-scale consistency of the simulated responses.

Once the model is calibrated and deemed performant, it is used to generate a database of simulated electrical signatures, in parallel with an experimental database acquired through reference tests. EIS are conducted as sinusoidal responses with frequency sweeps to probe transport and interfacial charge time constants. Current pulses capture transient dynamics. Slow and fast discharges separate near-equilibrium from strongly polarized regimes. Incremental capacity analysis (ICA) condenses information from voltage plateaus and their shifts, which is useful in particular for distinguishing loss of lithium inventory (LLI) from loss of active material (LAM). High-regime discharge (HRD) sequences stress the cell to expose transport limitations and to test the consistency of interpretations.

Based on these tests, a regression is built to link internal states to the various electrical signatures. The contribution of each signature is objectified by an ablation study in simulation-versus-simulation, which isolates the marginal contribution of indicator families and avoids over-interpretation. For state estimation and remaining useful life (RUL) prognosis, several regressors are compared : support vector regression (SVR), Gaussian process regression (GPR), and random forests (RFR) serve as robust references. The procedure is path-independent : it does not require the detailed usage

history and focuses on general internal states.

Finally, a simulation–experiment validation is carried out. Validation is performed in a closed loop around the digital twin. After diagnosing the internal states, these are reinjected into the model, which re-simulates all check-up signals. In parallel, a second chain is evaluated : the check-ups are first simulated on a virtual cell, the states estimated by the methodology are retrieved, then reinjected to re-simulate the same check-ups. Comparing the two resulting errors verifies the internal consistency of the diagnosis and its predictive power on the measured signatures.

Table des matières

Introduction générale **1**

1 État de l'art **4**

1.1 Positionnement vis-à-vis des approches de pronostic 5

1.1.1 Pronostic directement à partir des données d'usage 6

1.1.2 Pronostic basé sur une étape de diagnostic préalable 7

1.1.3 Résumé du positionnement 11

1.2 Modèles de simulations de batterie 12

1.2.1 Modèle de performance 12

1.2.2 Modèles de vieillissement 18

1.3 Outils d'analyse de données 28

1.3.1 Algorithmes de réduction de données 28

1.3.2 Algorithmes de régression 34

1.4 Conclusion de l'état de l'art et plan du manuscrit 40

2 Modèle P2D de Newman **42**

2.1 Modèle de performance et son implémentation 43

2.1.1 Principe du modèle à la base du jumeau numérique 43

2.1.2 Équations du modèle pseudo-2D model (P2D) 44

2.1.3 Modélisation de la croissance de la Solid Electrolyte Interphase (SEI) 48

2.1.4 Modélisation du Lithium Plating et d'électro-réduction 50

2.1.5 Obstruction des pores (Pore clogging) 53

2.1.6 Perte de matériaux actifs (Loss of Active Material (LAM)) . . . 53

2.1.7 Implémentation dans Simulink 55

2.1.8 Modèle thermique 59

2.2 Étude de sensibilité et paramétrage du modèle 62

2.2.1 Analyse de sensibilité et méthodologie 62

2.2.2 Analyse en décharge à courant constant 64

2.2.3 Calage des paramètres de la cellule par optimisation 70
2.2.4 Évolution des signaux en fonction des paramètres de vieillissement 80
2.3 Prise en compte des effets géométriques du collecteur de courant 85
2.3.1 Motivation et objectifs 85
2.3.2 Méthodologie de modélisation 86
2.3.3 Validation 88
2.3.4 Conclusion générale du modèle 92

3 Diagnostic **93**
3.1 Protocole de simulation et génération de données 94
3.1.1 Génération de la base de données 94
3.1.2 Intégration des mécanismes de vieillissement 94
3.1.3 Protocoles de check-up simulés 96
3.1.4 Objectif de la régression 97
3.1.5 Prétraitement des données pour la régression 97
3.1.6 Formulation des états internes 103
3.2 Validation de l'approche sur données synthétiques 106
3.2.1 Optimisation des hyperparamètres 106
3.2.2 Analyse des performances des modèles de régression 108
3.2.3 Analyse comparative des trois modèles de régression étudiés . . 113
3.2.4 Analyse de l'importance des signaux pour le diagnostic 114
3.3 Conclusion du chapitre 121

4 Validation de la méthodologie de jumeau numérique élaboré **123**
4.1 Introduction 124
4.2 Campagne expérimentale 124
4.2.1 Plan d'expérience 124
4.2.2 Check-ups 125
4.2.3 Qualité des données 126
4.2.4 Extraction des caractéristiques 128
4.2.5 Analyse préalable au diagnostic 128
4.2.6 Résultats par mécanisme 131
4.3 Validation par simulation 136
4.3.1 Protocole de validation 136
4.3.2 Critères d'évaluation 137
4.3.3 Analyse par type de signal 137
4.3.4 Validation par le calcul de la capacité 140
4.4 Conclusion du chapitre 141

5 Conclusion **143**
5.1 Synthèse . . . 143
5.2 Apports et avantages . . . 144
5.3 Limites . . . 144
5.4 Perspectives . . . 145
5.4.1 Pronostic de durée de vie restante après recalage . . . 145
5.4.2 Batteries plus stables et signaux moins contrôlés . . . 146
5.4.3 Intégration de nouvelles signatures de mesure . . . 146
5.4.4 Intégration et validation système . . . 146

A Caractérisation expérimentale ciblée **147**
A.1 Lois de diffusion . . . 147

B Hyperparamètres étudiés **152**

Liste des acronymes **156**

Nomenclature **159**

Liste des figures **166**

Liste des tableaux **174**

Introduction générale

La transition énergétique en cours s'appuie de manière croissante sur les systèmes de stockage électrochimique, en particulier les batteries lithium-ion (Li-ion), aujourd'hui devenues la technologie dominante pour la mobilité électrique et le stockage stationnaire. Leur diffusion touche un large spectre d'usages : véhicules électriques (VE), systèmes stationnaires résidentiels et réseaux, électronique portable, aéronautique légère, ainsi que des secteurs émergents comme le ferroviaire et le maritime. Cette dynamique en fait un élément structurant des stratégies de décarbonation et d'électrification [1, 2].

Dans le cas particulier de la mobilité, le poids économique de la batterie est considérable. Plusieurs études montrent qu'elle constitue une part majeure du coût d'un VE : jusqu'à 50% du coût total selon l'Indian Council for Research on International Economic Relations (ICRIER), tandis qu'au sein du pack lui-même, les cellules représentent typiquement 70 à 76% du coût [3, 4]. Parallèlement, le coût des packs a fortement baissé au cours de la dernière décennie : les estimations du Department of Energy (DOE) font état d'une baisse d'environ 90% entre 2008 et 2023 [5, 6]. Malgré ces avancées notables, il demeure essentiel de développer une compréhension plus approfondie de cette technologie afin d'en optimiser l'intégration.

Au-delà de l'aspect économique, la batterie concentre des enjeux de sécurité et de fiabilité. Des travaux récents soulignent qu'en cas d'accident, l'évaluation et la réparation des packs endommagés restent délicates : des véhicules peuvent être déclarés irréparables lorsqu'un diagnostic fiable de l'état du pack n'est pas possible ou lorsque les réparations sont jugées non viables économiquement [7, 8]. En filigrane apparaît une difficulté centrale : l'absence d'accès direct aux états internes de la batterie, alors même qu'ils conditionnent ses performances, sa sûreté et sa valeur résiduelle.

Au-delà des dimensions économiques et techniques, l'impact environnemental d'une batterie est largement concentré dans sa phase de production (extraction, raffinage, assemblage des matériaux actifs), avec un coût carbone estimé à plusieurs dizaines de kg de CO_2 par kWh, selon les procédés et mix énergétique de fabrication [9]. En revanche, sa phase d'utilisation est peu émissive, surtout lorsqu'elle s'inscrit dans un contexte électrique bas carbone comme en France. Selon une étude de la Fondation

pour la Nature et l'Homme, un VE en France génère en usage deux à trois fois moins de CO_2 intégrés que son équivalent à combustion sur l'ensemble de son cycle de vie [10]. Plus globalement, l'International Council on Clean Transportation (ICCT) estime que les émissions de cycle de vie des VE en Union européenne (UE) sont d'environ 73% inférieures à celles des voitures essence, la « dette carbone » initiale étant compensée après seulement 17 000 km de fonctionnement [11].

Dans ce contexte, prolonger la durée de vie des batteries via un diagnostic interne fiable devient un levier écologique fort : chaque cycle supplémentaire diminue les émissions moyennes par kilomètre et retarde le recours aux ressources critiques.

Afin d'éclairer ces enjeux de diagnostic et de vieillissement, rappelons brièvement le principe de fonctionnement d'une Li-ion (figure 1, sans lequel les mécanismes de dégradation ne peuvent être interprétés correctement. Les Li-ion reposent sur l'intercalation réversible des ions lithium entre deux électrodes au travers d'un électrolyte. Lors de la charge, les ions quittent la cathode pour s'intercaler dans l'anode ; le processus s'inverse à la décharge, fournissant l'énergie stockée au circuit externe. Appliqué aux Li-ion, ce mécanisme procure une densité énergétique élevée, un bon rendement et une grande flexibilité d'intégration, expliquant la domination de cette technologie face aux alternatives. En contrepartie, des phénomènes de vieillissement interviennent et peuvent, dans certains cas, dégrader la sûreté de fonctionnement.

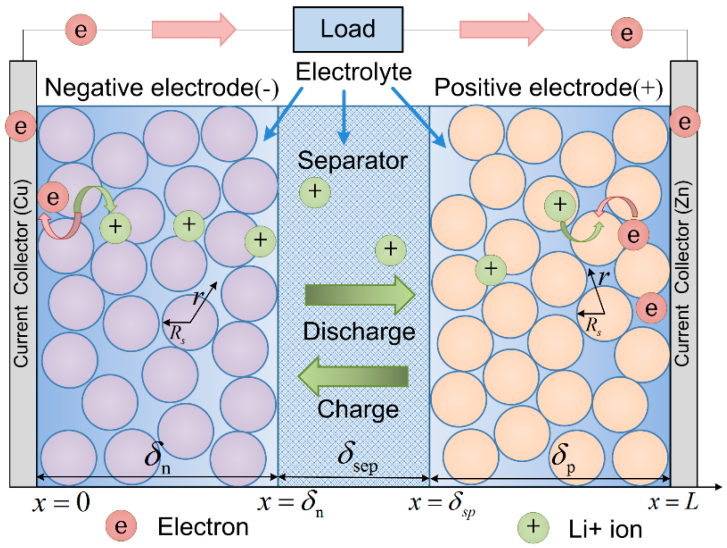


FIGURE 1 – Schéma d'une cellule lithium-ion (anode, séparateur, cathode, électrolyte, collecteurs). Reproduit de [12]

Ainsi, dans un contexte où les Li-ion sont à la fois stratégiques et coûteuses, leur durée de vie effective constitue un enjeu majeur, tant du point de vue économique qu'industriel. La compréhension et la modélisation des mécanismes de vieillissement

deviennent essentielles pour prolonger leur utilisation, fiabiliser leur évaluation et sécuriser leur intégration dans des applications critiques.

Afin d'optimiser le système, il paraît important d'adapter au mieux l'usage appliqué aux batteries en fonction de leur état de santé, et d'envisager à un certain point un changement d'usage de l'application de première vie vers une seconde utilisation. Cela requiert une compréhension opérationnelle de l'état de santé interne de la cellule qui n'est pas directement observable et doit être déduit de mesures externes et d'essais de caractérisation.

L'enjeu central de ce travail est de relier, par des méthodes de régression, les signaux mesurés (décharges, pulses, EIS, ICA/DVA) à des états de santé internes de la cellule. Ces états, une fois estimés, servent de base au pilotage : ajustement des fenêtres de fonctionnement et des stratégies de charge, et orientation vers l'usage le plus pertinent au regard de la dégradation observée.

Chapitre 1

État de l'art

Contents

1.1 Positionnement vis-à-vis des approches de pronostic . . . 5

1.1.1 Pronostic directement à partir des données d'usage 6

1.1.2 Pronostic basé sur une étape de diagnostic préalable 7

1.1.2.1 Diagnostics en usage 8

1.1.2.2 Approches basées sur les Reference Performance Testss (RPTs) 8

1.1.2.3 Techniques de mesure et signaux RPT typiques . . . 10

1.1.3 Résumé du positionnement 11

1.2 Modèles de simulations de batterie 12

1.2.1 Modèle de performance 12

1.2.1.1 Modèles électriques équivalents (ECM) 12

1.2.1.2 Modèles à deux électrodes 13

1.2.1.3 Modèle électrochimiques 14

1.2.1.4 Résumé des modèles de performance 17

1.2.2 Modèles de vieillissement 18

1.2.2.1 Mécanismes de dégradation primaires 20

1.2.2.2 Solid Electrolyte Interphase (SEI) 20

1.2.2.3 Lithium plating 21

1.2.2.4 Perte de matériau(x) actif(s) (LAM) 24

1.2.2.5 Mécanismes de dégradation secondaire 26

1.2.2.6 Obstruction de pores (pore clogging) 26

1.2.2.7 Perte de lithium cyclable (Loss of Lithium Inventory (LLI)) 27

1.3 Outils d'analyse de données 28

1.3.1 Algorithmes de réduction de données 28
1.3.1.1 L'analyse en composantes principales (ACP) 28
1.3.1.2 t-distributed stochastic neighbor embedding (t-SNE) 30
1.3.1.3 Autoencodeur 32
1.3.1.4 Caractéristiques comparées des méthodes de réduction 33
1.3.2 Algorithmes de régression 34
1.3.2.1 Régression par processus Gaussien 34
1.3.2.2 Régression par vecteurs supports 36
1.3.2.3 Régression par forêts aléatoires 38
1.3.2.4 Conclusion comparative 39
1.4 Conclusion de l'état de l'art et plan du manuscrit 40

1.1 Positionnement vis-à-vis des approches de pronostic

L'une des principales difficultés dans la gestion et la surveillance des batteries lithium-ion réside dans la prédiction de la fin de vie (End of Life (EOL)) d'une cellule. Les processus de vieillissement sont complexes, non linéaires et fortement dépendants de l'historique d'utilisation. En d'autres termes, deux cellules de même chimie et présentant un état initial identique peuvent évoluer vers des trajectoires de dégradation très différentes selon la combinaison de facteurs subie : intensité de courant, température, profondeur de décharge, durée et fréquence des phases de repos, etc. [13, 14, 15]. À l'inverse, deux cellules subissant les mêmes combinaisons de sollicitations (courant, température, ...) peuvent avoir des trajectoires très différentes si leurs états initiaux diffèrent légèrement. Cette dépendance rend la prédiction particulièrement difficile, car elle implique que la simple connaissance de l'état présent n'est pas suffisante pour estimer avec fiabilité l'évolution future [16].

Dans la littérature, l'état de santé est souvent réduit à des indicateurs globaux, comme la capacité résiduelle (State of Health (SoH)) ou la résistance interne. Bien que faciles à mesurer, ces métriques ne permettent pas de représenter toute la complexité de l'état interne d'une batterie. C'est pourquoi, Röder et al. [17] insistent sur le fait que cette dépendance au chemin suivi (*path dependence*) rend l'état actuel défini par ces indicateurs globaux non univoque, ce qui complexifie grandement la prédiction future. Yao et al. [18] soulignent également l'imprécision des définitions classiques du SoH, notamment leur variabilité selon les protocoles d'essai et les conditions de mesure. Même l'ajout d'indicateurs mécanistiques comme la perte de lithium actif (LLI) ou

la perte de matériau actif (LAM) ne suffit pas à capturer la dynamique complète du vieillissement, car ils restent statiques et partiels. Ces limites renforcent l'exigence d'une représentation plus riche de l'état de la cellule pour surmonter la *"path dependence"*.

Par ailleurs, la défaillance d'une batterie ne se manifeste pas toujours par un déclin progressif et prévisible de ses performances. Dans de nombreux cas, la cellule peut se dégrader silencieusement, puis présenter soudainement une chute importante de capacité ou de puissance. Ce comportement abrupt est souvent lié à des mécanismes tels que le *lithium plating*, la génération de gaz ou la formation de courts-circuits internes [19]. Dans certains cas, ces courts-circuits sont eux-mêmes la conséquence de la croissance de dendrites de lithium métallique traversant le séparateur, ce qui peut entraîner une perte de capacité soudaine. De telles évolutions remettent en cause l'efficacité des approches basées uniquement sur le suivi de seuils simples et compliquent la tâche des méthodes de pronostic.

Un objectif de plus en plus affirmé dans la communauté scientifique et industrielle est d'aller au-delà de la simple prédiction de durée de vie restante, pour adapter de manière proactive l'utilisation de la batterie en fonction de son état réel. Plusieurs scénarios d'usage peuvent en effet coexister (styles de conduite, protocoles de charge, stratégies de gestion énergétique), chacun imposant des contraintes spécifiques sur la cellule. Des travaux récents ont montré que des mesures précoces peuvent permettre d'anticiper la réponse d'une cellule à différents scénarios futurs [20], ouvrant la voie à des systèmes de gestion intelligents capables d'optimiser la durée de vie restante (Remaining Useful Life (RUL)) en fonction des contraintes opérationnelles [16, 15]. À partir d'un certain stade, on peut même envisager de les réaffecter vers de nouveaux usages très différents, ce qu'on appelle la seconde vie. Il est alors très important d'être capable de faire les bons choix pour affecter les batteries de manière optimale.

1.1.1 Pronostic directement à partir des données d'usage

Il existe des approches de pronostic direct visant à estimer le SoH ou la RUL d'une cellule à partir de ses historiques de fonctionnement, sans étape explicite de diagnostic intermédiaire. Ces méthodes exploitent directement des variables mesurées en usage (tension, courant, température) et appliquent des algorithmes d'apprentissage supervisés pour relier ces signaux aux indicateurs de vieillissement.

Parmi les travaux fondateurs, Severson et al. [21] ont démontré qu'il est possible de prédire la durée de vie d'une cellule dès les premiers cycles (≈ 100), en extrayant des indicateurs simples à partir des courbes de charge/décharge et en les corrélant à la capacité finale via un modèle de régression linéaire régularisé. Cette approche pionnière illustre le potentiel des méthodes d'*early prediction* lorsque les conditions de cyclage

sont contrôlées et strictement constantes tout au long du vieillissement, ce qui est un cas d'usage assez particulier.

De nombreuses revues se sont attachées à structurer et classifier ces méthodes. Hu et al. [22] présentent un panorama des techniques d'apprentissage profond (réseaux de neurones convolutionnels et récurrents, Convolutional Neural Network (CNN) et Recurrent Neural Network (RNN)), ainsi que des autoencodeurs, couplées à un traitement avancé des signaux, tandis que Oji et al. [23] analysent de manière critique les approches purement *data-driven*. Rauf et al. [24] proposent quant à eux une synthèse plus récente, intégrant les évolutions vers des systèmes embarqués et l'Internet des objets (Internet of Things (IoT)).

Outre les réseaux neuronaux profonds, des algorithmes d'apprentissage plus légers peuvent fournir d'excellentes performances. Par exemple, Song et al. [25] combinent un modèle eXtreme Gradient Boosting (XGBoost) pour l'estimation instantanée du SoH avec une chaîne de Markov afin d'assurer la cohérence temporelle des prédictions, montrant qu'une telle approche hybride améliore la précision sans nécessiter de grands volumes de données.

Cependant, ces méthodes restent sensibles à la variabilité des conditions d'usage et aux différences initiales entre cellules. Preger et al. [26] mettent en évidence, sur un large jeu de données multi-chimies, l'impact majeur des conditions de cyclage (température, fenêtre de SoC, intensité de courant) sur la trajectoire de dégradation. Par ailleurs, Baumhöfer et al. [27] montrent que des variations de fabrication induisent, dès l'état neuf, une dispersion mesurable des caractéristiques électriques, ce qui peut biaiser les modèles entraînés sur des lots spécifiques. Ces constats soulignent la difficulté à généraliser les modèles de pronostic direct à des scénarios réels, où les profils d'usage et les caractéristiques initiales peuvent différer sensiblement des conditions d'apprentissage.

En résumé, si les approches de pronostic direct démontrent un réel potentiel, elles se heurtent à des limites importantes de généralisation et d'interprétabilité. Une autre contrainte majeur est la connaissance du passé de la cellule et l'enregistrement de son activité au cours du fonctionnement. Pour dépasser ces contraintes, une autre voie consiste à intégrer une étape préalable de diagnostic, permettant d'accéder à des informations physiques plus riches et de mieux relier les mesures aux mécanismes internes de dégradation.

1.1.2 Pronostic basé sur une étape de diagnostic préalable

Cette section présente les principales approches de pronostic qui reposent sur l'intégration d'un diagnostic préalable de l'état interne de la batterie. Ces méthodes se distinguent des approches purement données par la mise en œuvre d'une étape de

diagnostic visant à identifier l'état actuel de la batterie, en vue d'améliorer la précision et l'interprétabilité des prédictions. Deux grandes familles sont distinguées : l'analyse des signaux en usage et l'analyse des signaux issus de protocoles de tests de référence (RPTs).

1.1.2.1 Diagnostics en usage

Les diagnostics en usage exploitent directement les signaux électriques et thermiques collectés pendant l'utilisation réelle de la batterie, tels que la tension, le courant et la température. Ces méthodes ne nécessitent aucune instrumentation supplémentaire ni interruption du fonctionnement, ce qui facilite leur déploiement en conditions réelles. Elles s'appuient généralement sur des modèles de traitement de données ou d'apprentissage automatique, capables d'extraire des indicateurs de santé à partir de séquences temporelles ou de caractéristiques dérivées de ces signaux.

Berecibar et al. [28] proposent une revue complète de ces approches, en mettant en avant leur caractère non intrusif et leur capacité à fonctionner en continu. Toutefois, l'absence de contrôle sur les signaux mesurés limite leur sensibilité aux mécanismes spécifiques de vieillissement. Sans excitation ciblée, il devient difficile d'isoler des phénomènes tels que la LLI, la LAM ou le *lithium plating*. De plus, la qualité des diagnostics obtenus dépend fortement de la richesse et de la représentativité des données historiques, ce qui peut poser des problèmes de généralisation à d'autres profils d'utilisation ou à d'autres chimies de cellules. Ces limitations motivent l'utilisation d'approches complémentaires basées sur des signaux contrôlés.

1.1.2.2 Approches basées sur les RPTs

Les tests de performance de référence (RPTs) consistent en des séquences de mesures standardisées, appliquées à la batterie au moment du diagnostic afin d'évaluer son état interne de manière répétable et contrôlée. Contrairement aux diagnostics en usage, les RPTs permettent de maîtriser les conditions d'excitation, ce qui améliore la sensibilité et la précision des indicateurs de santé obtenus. Trois grandes catégories méthodologiques peuvent être distinguées selon la manière dont les données RPT sont exploitées.

Approches purement données Ces méthodes se basent uniquement sur des caractéristiques extraites des signaux RPT, comme les courbes tension-capacité ou tension-courant, pour alimenter des algorithmes d'apprentissage automatique prédisant des indicateurs globaux tels que le SoH ou la RUL. Elles ne font intervenir aucun modèle physique et ne cherchent pas à calibrer de paramètres internes. Zhao et al. [29] utilisent

par exemple une régression par Gaussian Process Regression (GPR) sur des courbes de décharge partielle pour prédire la capacité avec un minimum d'informations. Hussain et al. [30] appliquent des réseaux de neurones profonds à de courtes séquences de décharge pour estimer la RUL, tandis que Yang et al. [31] combinent réseaux convolutionnels et forêts aléatoires pour le suivi du SoH. Richardson et al. [32] explorent quant à eux des modèles GPR non paramétriques pour capturer les tendances de vieillissement. Si ces approches sont attractives par leur simplicité et leur faible coût de calcul, elles ne permettent pas d'accéder directement à des variables internes telles que la LLI ou la LAM, ce qui limite leur interprétabilité.

Approches basées sur la calibration de modèle Dans cette catégorie, les données issues des RPTs servent à ajuster les paramètres d'un modèle électrochimique plus ou moins détaillé de la cellule. Les paramètres ainsi identifiés, porteurs de signification physique, peuvent être suivis dans le temps et utilisés comme indicateurs de dégradation. Montaru et al. [33] proposent ainsi de calibrer un modèle électrochimique sur des courbes de décharge périodiques pour extraire des variables latentes comme la LLI et la LAM. Cette approche offre une meilleure interprétation physique et une capacité accrue de généralisation, mais elle peut être sensible au bruit de mesure et aux approximations du modèle. Par ailleurs, un algorithme d'optimisation est ici utilisé pour identifier les états de la cellule, ce qui peut être consommateur de ressources informatiques et de temps lors du diagnostic, notamment si cette approche est appliquée avec un modèle plus élaboré.

Approches hybrides données–modèle Les stratégies hybrides combinent les avantages des deux catégories précédentes. Elles peuvent, par exemple, utiliser des variables internes issues de modèles physiques comme entrées d'algorithmes d'apprentissage automatique, ou bien intégrer des contraintes physiques lors de l'entraînement des modèles pour régulariser les prédictions. Khaleghi et al. [34], Navidi et al. [35] et Thelen et al. [36] ont mis en œuvre des cadres hybrides où les trajectoires de dégradation ou les évolutions de paramètres déduites de modèles sont exploitées pour améliorer la précision de prévisions à long terme. Birkl et al. [37] montrent que l'introduction de descripteurs issus de modèles peut sensiblement améliorer la fidélité des prédictions. Bien que prometteuses, ces approches requièrent des jeux de données soigneusement construits et une intégration fine des hypothèses physiques et statistiques.

1.1.2.3 Techniques de mesure et signaux RPT typiques

Les signaux utilisés dans les RPTs sont conçus pour exciter la batterie de manière à rendre observables certains mécanismes de dégradation. Les plus courants sont les suivants.

Décharge à faible courant Une décharge à courant constant et faible, réalisée dans des conditions quasi statiques, fournit un profil tension-capacité riche en informations. Le traitement par Incremental Capacity Analysis (ICA) (dérivée dQ/dV) ou Differential Voltage Analysis (DVA) (dérivée dV/dQ) permet de révéler des pics et plateaux liés aux transitions de phase dans les électrodes. Ces signatures sont sensibles à la LLI, la LAM et aux décalages d'électrodes. Dubarry et al. [38] ont été parmi les premiers à établir des liens systématiques entre les déplacements de pics ICA et des mécanismes spécifiques de dégradation. Dans un travail ultérieur, les mêmes auteurs [39] ont proposé un cadre automatisé pour interpréter ces signaux et quantifier les contributions respectives des différents mécanismes. Weng et al. [40] montrent quant à eux que ces indicateurs peuvent être intégrés dans des modèles de vieillissement à faible coût de calcul.

Pulses Les protocoles à base d'impulsions consistent à appliquer des séquences de courant ou de puissance, puis à analyser la réponse en tension et la relaxation subséquente. Ces transitoires permettent d'estimer la résistance interne et de détecter des limitations de diffusion. Richardson et al. [41] démontrent que la relaxation de tension après des impulsions courtes permet de suivre la résistance interne avec un effort computationnel minimal. Meng et al. [42] conçoivent des impulsions ciblant des constantes de temps spécifiques afin d'isoler les contributions de différents mécanismes.

Spectroscopie d'impédance électrochimique (Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)) L'EIS consiste à appliquer une perturbation sinusoïdale de faible amplitude sur une gamme de fréquences afin d'obtenir une signature fréquentielle de l'impédance de la cellule. Cette technique est sensible aux modifications des cinétiques de transfert de charge, aux limitations de diffusion et à la capacité de double couche. Galatro et al. [43] mettent en évidence des corrélations directes entre certaines caractéristiques d'impédance et des indicateurs de santé, tandis que Li et al. [44] soulignent sa sensibilité à la détection précoce de phénomènes comme le *lithium plating* et l'évolution de la couche SEI. Laue et al. [45] étudient l'évolution temporelle des spectres d'impédance en conditions de cyclage réalistes et confirment le potentiel de cette technique pour le suivi à long terme, sous réserve d'un traitement adapté des données.

1.1.3 Résumé du positionnement

En résumé, les approches de pronostic des batteries Li-ion se structurent autour de trois grandes familles : le pronostic direct, la détection de défauts et les approches fondées sur un diagnostic préalable. Comme illustré dans la Figure 1.1, ces dernières se déclinent en diagnostics réalisés en usage ou via des tests de référence (RPTs), exploitant divers signaux pour extraire des indicateurs de vieillissement. Cette cartographie permet de situer les différentes stratégies existantes et servira de base au positionnement du présent travail.

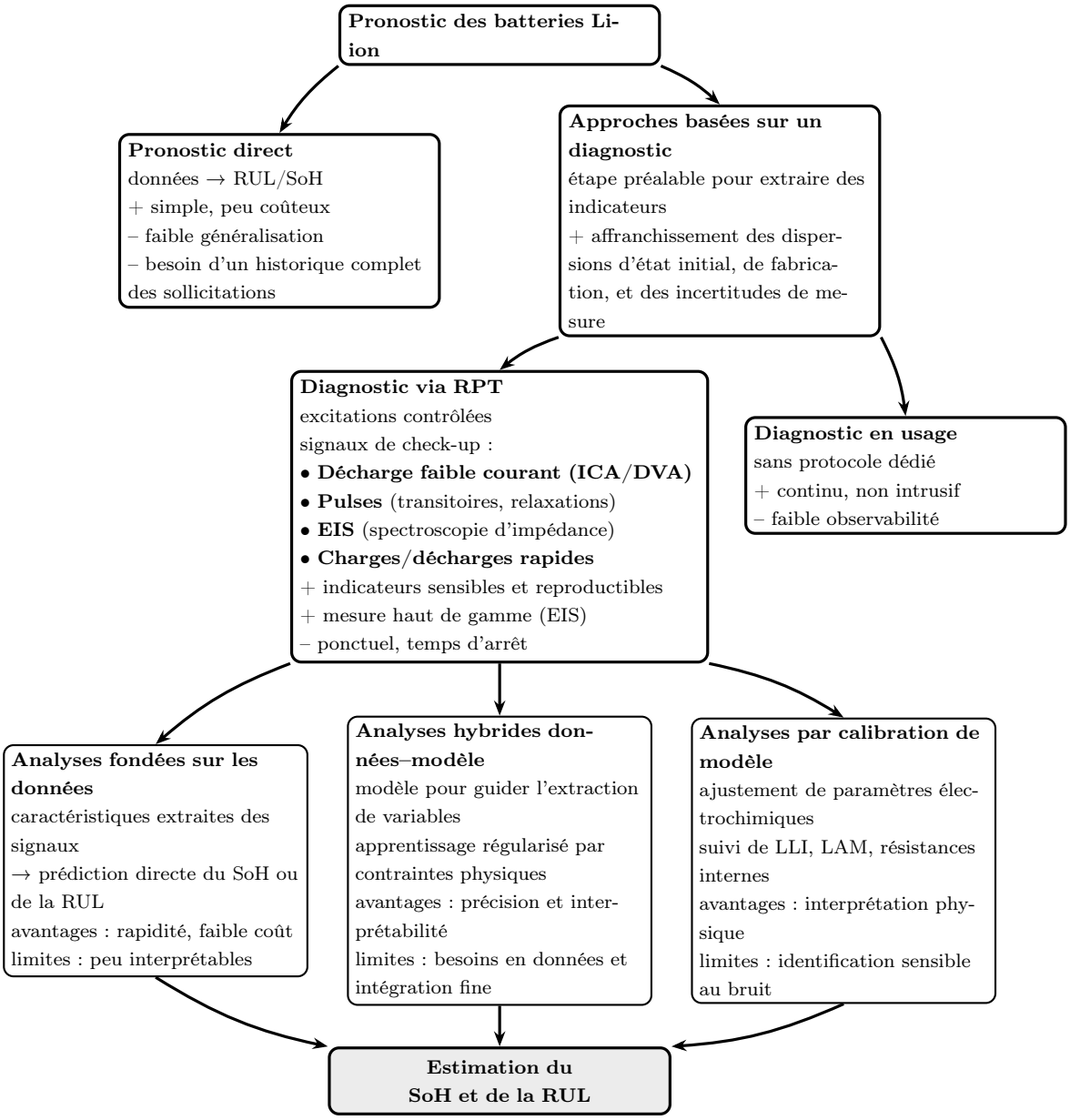


FIGURE 1.1 – Cartographie des familles d'approches pour le pronostic et le diagnostic des batteries Li-ion. Les analyse de RPT servent de base à trois grandes familles d'analyses, convergeant vers l'estimation du SoH et de la RUL.

À la lumière de ces éléments, nous orientons notre travail vers la mise en place d'un jumeau numérique complet de la batterie. Ce concept désigne une réplique virtuelle évolutive du système réel, mise à jour en parallèle grâce à des données expérimentales. Borah et al. [46] illustrent comment l'intégration de la physique et du machine learning permet de bâtir un tel jumeau numérique, aux fonctionnalités avancées de gestion de la santé. L'ambition de ce travail est d'aller plus loin en construisant un jumeau numérique basé sur un modèle électrochimique détaillé (P2D enrichi des principaux mécanismes de vieillissement), actualisé par des méthodes de Physics-Informed Machine Learning (PIML) telles que celles proposées par Singh et al. [47]. Cette stratégie vise à garantir une représentation fidèle et évolutive de l'état interne de la batterie, indispensable pour prédire, diagnostiquer et piloter sa vie restante.

Toutefois, un tel modèle, aussi complet soit-il, ne peut capturer parfaitement l'ensemble des états réels de la batterie. De faibles différences d'état initial peuvent en effet conduire à des trajectoires de vieillissement très divergentes, ce qui rend essentiel le développement d'une méthode de recalage du jumeau numérique afin de l'aligner en permanence sur l'état réel de la cellule. Cette fonction revient au processus de diagnostic, qui devient une étape centrale de la méthodologie. Le nombre important de paramètres à identifier rendant toute approche basée sur de l'optimisation lourde et coûteuse, nous privilégions une approche de type régression, mieux adaptée à un diagnostic rapide et robuste. Enfin, plutôt que de nous appuyer sur des historiques d'usage, dont l'accès et la représentativité posent souvent problème, nous fondons notre méthodologie sur l'utilisation de RPTs spécifiques, ces derniers offrant des informations plus ciblées et plus riches pour l'évaluation des mécanismes de vieillissement.

1.2 Modèles de simulations de batterie

1.2.1 Modèle de performance

1.2.1.1 Modèles électriques équivalents (ECM)

L'idée de représenter les phénomènes électrochimiques par des circuits électriques remonte aux années 1940, avec les travaux fondateurs de Grahame [48, 49] sur la double couche électrochimique. Ce formalisme a ensuite été adapté aux batteries modernes, notamment pour répondre aux contraintes de calcul temps réel dans les systèmes de gestion embarqués (Battery Management System (BMS)). Les modèles électriques équivalents (Equivalent Circuit Model (ECM)) se sont imposés comme une approche simple et robuste pour modéliser le comportement dynamique des cellules. Plett [50] a joué un rôle clé dans leur formalisation appliquée à l'estimation embarquée du State of Charge

(SoC).

Les principales architectures ECM incluent :

— le modèle Rint, limité mais suffisant à faible courant, introduit par He et al. [51],

— les modèles Thévenin, intégrant un ou plusieurs réseaux résistance–capacité (RC) pour capturer les dynamiques transitoires, développés notamment par Plett [50],

— le modèle Partnership for a New Generation of Vehicles (PNGV), proposé initialement dans le cadre du programme américain du même nom et popularisé en modélisation de batteries par Hu et al. [52], ajoute une composante lente permettant de mieux représenter la réponse à long terme,

— des modèles incluant des cascades de composants permettant de représenter les phénomènes de diffusion. Ces topologies peuvent être remplacées de manière compacte par des composants de type Warburg pour des modèles utilisables uniquement dans le domaine fréquentiel, décrit par Barsoukov et al. [53] et repris plus récemment par Chaouachi et al. [54].

En diagnostic, les ECM sont souvent associés à des observateurs d'état utilisant des filtres de Kalman étendus ou sans parfum (EKF, UKF) pour estimer le SoC, voire le SoH. L'évolution des paramètres du modèle (résistances, constantes de temps, capacités) est exploitée comme indicateur indirect de vieillissement, comme l'ont montré Hu et al. [52]. Selon eux, l'augmentation de la résistance série peut refléter la croissance de la SEI, tandis qu'une variation des constantes de temps peut signaler une altération de la cinétique électrochimique.

Certaines topologies, comme le modèle à deux réseaux RC, offrent un bon compromis entre précision et complexité, en particulier lorsqu'elles sont combinées à des algorithmes d'identification adaptative, comme l'ont proposé Farmann et al. [55]. Ces modèles restent une référence dans l'industrie automobile et les bancs d'essai.

Cependant, leur nature phénoménologique limite leur portée. Ils ne donnent pas accès aux états internes physiquement significatifs (concentration de lithium, potentiel d'électrode) et peinent à modéliser des phénomènes non linéaires tels que le lithium plating ou la perte de matériau actif. En conséquence, bien qu'efficaces pour des applications embarquées, les ECM sont inadaptés à un diagnostic mécanistique approfondi, ce qui motive l'usage de modèles électrochimiques plus détaillés.

1.2.1.2 Modèles à deux électrodes

Entre les modèles phénoménologiques de type ECM et les modèles électrochimiques complets, on trouve une catégorie de modèles à deux électrodes simplifiés. Ces modèles représentent explicitement l'électrode négative et positive, chacune décrite par

sa courbe de potentiel d'équilibre (Open-Circuit Voltage (OCV)) et sa capacité maximale, sans résoudre les équations de transport internes. La tension totale de la cellule est obtenue comme la différence entre les potentiels des deux électrodes pour un état de charge donné.

Leur utilisation est particulièrement adaptée aux courbes de décharge lentes (faible C-rate), dans lesquelles les effets rapides de diffusion et de surtensions sont négligeables. Ces conditions quasi-statiques permettent d'isoler l'influence des propriétés intrinsèques des électrodes et facilitent la comparaison avec des courbes issues de simulations.

Historiquement, Dubarry et al. [56] ont démontré que les signatures observées dans les analyses ICA et DVA pouvaient être associées à des modes de vieillissement spécifiques, tels que la LLI ou la LAM. Depuis, plusieurs travaux de Dubarry et collaborateurs [57, 39, 58] ont affiné cette approche pour différents formats de cellules et conditions d'usage, renforçant son applicabilité industrielle.

Montaru et al. [33] ont intégré un modèle à deux électrodes simplifié dans un cadre de modélisation hybride combinant approche physique et empirique pour le vieillissement calendaire. Bien que ce modèle ne prenne en compte que les mécanismes stationnaires, il permet de distinguer la LLI et la LAM à partir de mesures simples, illustrant ainsi l'intérêt des modèles à deux électrodes dans un contexte prédictif.

Plus récemment, Beck et Dubarry [59] ont développé un modèle mécanistique capable de traiter spécifiquement les électrodes composites (*blended electrodes*). Leur approche parallélise les contributions de chaque matériau actif au sein d'une même électrode, permettant de suivre séparément leur évolution et leur vieillissement respectif.

Enfin, Navidi et al. [35] ont proposé une évolution de cette méthodologie, intégrant des diagnostics complets sur des cellules de différentes chimies et optimisant l'identification des paramètres pour une exploitation plus automatisée.

En résumé, les modèles à deux électrodes simplifiés constituent un outil efficace pour interpréter les courbes de décharge lentes et extraire des indicateurs de vieillissement physiquement interprétables. Bien qu'ils soient inadaptés à la simulation dynamique, leur simplicité et leur pertinence pour les analyses hors-ligne en font un maillon important entre la mesure expérimentale et la modélisation électrochimique complète.

1.2.1.3 Modèle électrochimiques

Modèle pseudo-2D (P2D) de Doyle–Fuller–Newman

Le modèle P2D, introduit par Doyle, Fuller et Newman au milieu des années 1990 [60, 61], constitue aujourd'hui la référence pour la modélisation électrochimique détaillée des batteries lithium-ion. Il offre un cadre mathématique complet permet-

tant de représenter de manière couplée les phénomènes de transport, de diffusion et de réaction intervenant dans la cellule.

La structure du P2D repose sur une description multi-échelle :

— **À l'échelle macroscopique**, le milieu poreux des électrodes et du séparateur est représenté le long d'un axe normal à l'électrode. On y décrit le transport ionique dans l'électrolyte, la conduction électronique dans le solide et la conservation de la charge.

— **À l'échelle microscopique**, chaque volume élémentaire d'électrode se voit associer une particule sphérique représentative de matière active. La diffusion radiale du lithium dans ces particules permet de capturer les gradients de concentration internes.

Ce couplage multi-échelle est rendu possible par une approche de moyennage volumique développée par Fuller, Doyle et Newman [61], qui homogénéise la description du milieu poreux tout en préservant les grandeurs physiques essentielles. Les deux maillages interagissent par l'intermédiaire de la densité de courant interfaciale, régie par la cinétique électrochimique (loi de Butler–Volmer) et dépendante des concentrations et potentiels locaux.

Le P2D fournit ainsi un accès direct à des variables internes telles que les concentrations en sel de lithium dans l'électrolyte et en lithium dans la phase solide, les potentiels de phase solide et ionique, ou encore les densités de courant locales. Cette richesse physique en fait un outil privilégié pour la simulation et l'optimisation des performances, la conception des matériaux et architectures d'électrode, ou encore l'étude de l'impact des conditions de fonctionnement sur le comportement de la cellule. Il est aujourd'hui largement intégré dans de nombreux environnements de simulation, qu'ils soient commerciaux, comme LIONSIMBA sous Matlab présenté par Marquis et al. [62], ou open-source, comme PyBaMM sous Python proposé par Sulzer et al. [63]. Cette diffusion facilite son utilisation dans des contextes variés, allant de la recherche académique à l'ingénierie industrielle. Le modèle P2D a également été implémenté au CEA dans notre laboratoire, sous COMSOL Multiphysics dans la thèse de Nicolas Dufour [64], ainsi que sous Simulink par mes collègues et moi-même pour des applications de simulation électrochimique et de diagnostic.

En contrepartie, le P2D requiert un nombre important de paramètres physico-chimiques, souvent difficiles à mesurer directement, et un temps de calcul significatif lié à la résolution d'équations aux dérivées partielles fortement couplées. Ces limitations ont conduit au développement de modèles réduits, qui conservent la structure physique générale du P2D tout en allégeant sa complexité numérique. Plusieurs familles d'approches coexistent, dont un résumé est présenté dans le tableau 1.1.

Approche	Principe	Références typiques
Modèle à particule unique (Single Particle Model (SPM)) et variantes	Chaque électrode est représentée par une particule sphérique unique décrivant la diffusion solide. Les variantes (SPM+, eSPM) incluent partiellement la dynamique de l'électrolyte ou des corrections de chute ohmique.	[65, 66]
Collocation orthogonale / approximation polynomiale	Les profils de concentration dans les particules solides sont approchés par des polynômes de faible ordre, réduisant les EDP radiales en un petit système d'ODE.	[67, 68]
Réduction par projection (POD, Galerkin, etc.)	Les équations P2D sont projetées sur une base réduite construite à partir de "snapshots" numériques, ce qui diminue fortement la dimension du système.	[69, 70]
Modèles analytiques simplifiés	La concentration solide est remplacée par une concentration moyenne ou des formules analytiques approchées, adaptées aux contextes temps réel (BMS).	[71]

TABLE 1.1 – Principales approches de réduction du modèle P2D.

Modèle à particule unique (SPM)

Parmi les modèles électrochimiques existants, le modèle à particule unique (SPM) constitue une alternative plus simple mais fondé sur les même phénomènes physiques . Il conserve une structure mathématique relativement légère tout en introduisant des états internes pertinents pour le diagnostic, ce qui en fait un bon compromis pour des applications temps réel nécessitant un minimum de fidélité physique.

Le SPM repose sur une description simplifiée de la dynamique électrochimique, dans laquelle chaque électrode est modélisée comme une particule sphérique unique. Il néglige les effets de transport dans l'électrolyte et suppose une répartition uniforme du courant dans chaque électrode. Introduit pour réduire la complexité du modèle P2D de Doyle, Fuller et Newman, ce modèle permet néanmoins de capturer l'évolution des

concentrations de lithium dans les électrodes solides, comme détaillé par Newman et Thomas-Alyea [72].

Certains auteurs ont proposé des variantes intégrant des effets supplémentaires, tels que la résistance de l'électrolyte, une cinétique d'échange via une loi de Butler–Volmer simplifiée, ou encore un couplage thermique. Forman et al. [73] ont montré l'intérêt de coupler le SPM à un modèle thermique pour mieux représenter les comportements transitoires, tandis que Bizeray et al. [74] ont enrichi la formulation pour améliorer la précision dans des régimes de courant plus élevés, tout en conservant une complexité réduite.

Dans le contexte du diagnostic, le SPM offre un accès direct aux concentrations, facilitant l'estimation du SoC et l'identification de certains mécanismes de vieillissement. Zhang et al. [75] ont montré que la dérive des concentrations extrêmes pouvait indiquer de la LAM, tandis que des surpotentiels anormaux à faible SoC pouvaient refléter la présence de lithium métallique. Ces modèles peuvent ainsi être couplés à des observateurs d'état ou intégrés dans des cadres hybrides pour améliorer la robustesse du diagnostic.

Cependant, les hypothèses simplificatrices du SPM limitent son applicabilité. L'absence de représentation explicite de l'électrolyte empêche d'expliquer certains phénomènes liés aux gradients de potentiel ou aux interactions inter-électrodes. De plus, il reste impossible d'y intégrer naturellement certains mécanismes de vieillissement locaux, ce qui contraint son usage dans un cadre de diagnostic mécanistique approfondi.

En résumé, les modèles à particule unique constituent une passerelle entre les ECM et les modèles électrochimiques complets. Ils offrent un bon compromis entre complexité et fidélité physique, notamment pour des applications embarquées orientées diagnostic.

1.2.1.4 Résumé des modèles de performance

L'examen des différents modèles de performance pour batteries Li-ion met en évidence une progression claire entre simplicité de mise en œuvre et richesse physique.

Les modèles électriques équivalents (ECM) offrent une approche phénoménologique aisée à paramétrer et adaptée aux applications temps réel, mais leur manque de variables internes limite leur usage à des estimations globales de l'état de la cellule. Les modèles à deux électrodes simplifiés introduisent une séparation explicite entre électrode négative et positive, permettant une interprétation mécanistique des variations de tension lors de décharges lentes, tout en conservant une structure relativement légère. Le modèle à particule unique (SPM) franchit une étape supplémentaire en intégrant une représentation physique de la diffusion dans les particules actives, offrant ainsi un meilleur compromis entre précision et complexité. Enfin, le modèle pseudo-2D

(P2D) de Doyle–Fuller–Newman constitue la référence pour une description détaillée des phénomènes électrochimiques, au prix d'une complexité numérique et d'un besoin en paramètres plus importants.

Cette gradation reflète le compromis constant entre fidélité physique, effort de paramétrage et coût de calcul. Dans le cadre de ce travail, le choix s'est porté sur le P2D, dont la structure détaillée offre la possibilité de relier directement les conditions de fonctionnement de la cellule à des états internes utiles pour intégrer des lois de dégradation. Ce modèle servira ainsi de base au développement méthodologique présenté dans le chapitre dédié, où seront détaillées les adaptations et extensions mises en œuvre.

1.2.2 Modèles de vieillissement

Bien que les modèles de performance tels que le P2D décrits dans la section précédente constituent de puissants outils pour simuler le comportement électrochimique des batteries lithium-ion, ils n'intègrent pas directement les mécanismes de vieillissement. En effet, ces derniers résultent d'une multitude de phénomènes physico-chimiques couplés, complexes et non linéaires, qui doivent être ajoutés au formalisme de base. Néanmoins, le P2D offre un cadre particulièrement adapté à l'inclusion de lois de vieillissement illustré dans la figure 1.2, car il donne accès aux conditions locales de fonctionnement (potentiels, concentrations, densités de courant) au sein des électrodes, permettant de relier ces grandeurs aux cinétiques de dégradation. Parmi ces phénomènes, cinq sont particulièrement étudiés dans la littérature, car ils peuvent être modélisés explicitement tout en ayant un impact majeur sur les performances de la cellule : la formation de la SEI, le lithium plating, la perte d'inventaire en lithium (LLI), la perte de matériau actif (LAM) et la fermeture des pores (pore clogging).

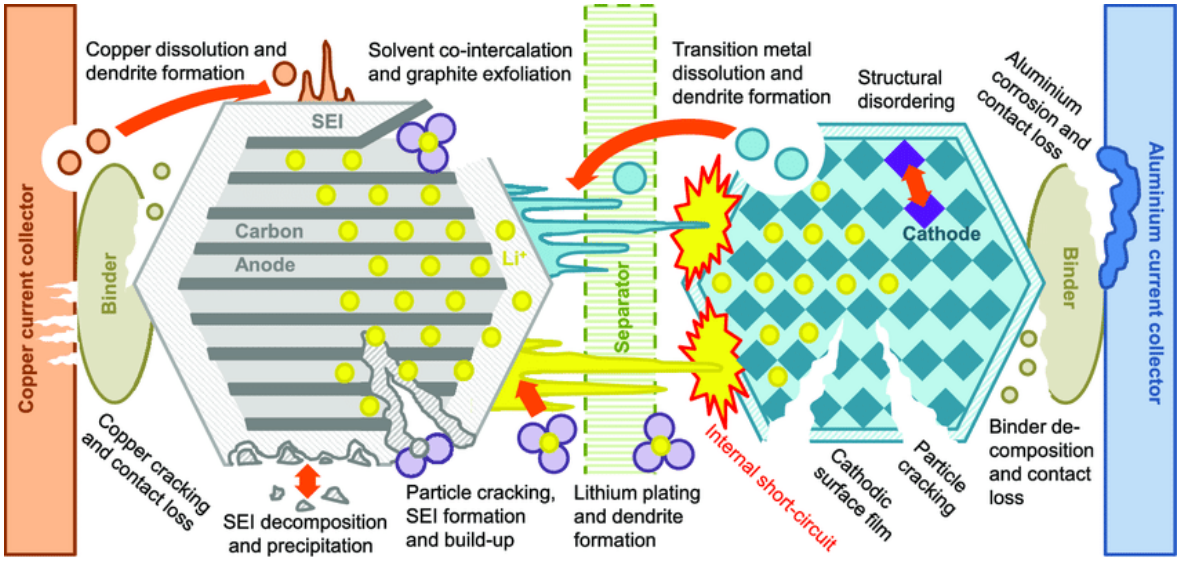


FIGURE 1.2 – Principaux mécanismes de dégradation dans une cellule Li-ion, d'après [37].

Ces mécanismes de vieillissement agissent de façon conjointe mais à des échelles et par des voies distinctes. D'abord, la formation et l'épaississement de la SEI à l'électrode négative consomment irréversiblement du lithium et accroissent l'impédance de la cellule. Ensuite, le lithium plating correspond au dépôt de lithium métallique à la surface de l'anode ; une partie de ce lithium peut rester électriquement isolé lors de l'électro-réduction, contribuant à la perte de lithium cyclable et, dans les cas extrêmes, à des courts-circuits initiés par des dendrites. Puis, la LAM résulte de la perte ou de la déconnexion de matériau actif dans les électrodes, réduisant la capacité accessible.

Il résulte des deux premiers phénomènes, une diminution du lithium cyclable (LLI). Son appellation provient des modèles deux électrodes où elle décrit notamment les translations caractéristiques des courbes tension–capacité. Combinées à la LAM, ils induisent aussi une évolution du décalage des électrodes (offset de stœchiométrie), dont la trajectoire n'est pas nécessairement monotone en fonction du potentiel des électrodes au moment de ces transformations [33] : l'épaississement de la SEI, la contribution transitoire du plating (et sa possible re-intercalation partielle) et la progression de la LAM peuvent se compenser ou se renforcer selon l'historique d'usage. Enfin, l'obstruction progressive de la porosité (pore clogging) par la formation de la SEI et le dépôt de lithium dans les électrodes et le séparateur par des produits solides dégrade le transport ionique et accentue les hausses de résistance, modulant les signatures précédentes.

Ensemble, la SEI, le plating, la LAM et leurs conséquences constituent les principaux mécanismes responsables de la perte de performance et de capacité dans les cellules Li-ion, et leur modélisation est indispensable pour relier l'évolution interne de la cellule à ses signatures électrochimiques observables [37].

1.2.2.1 Mécanismes de dégradation primaires

1.2.2.2 Solid Electrolyte Interphase (SEI)

Dans l'électrode négative, la formation de la SEI est déclenchée par la réduction des solvants de l'électrolyte lorsque le potentiel de l'électrode devient suffisamment faible par rapport au potentiel de réduction de ces espèces. Cette réaction, consommant également du lithium cyclable, conduit à la précipitation de produits solides à l'interface entre la phase ionique et la phase solide, formant une couche de passivation appelée SEI. Ce mécanisme de vieillissement est l'un des premiers à avoir été identifié et modélisé. Le modèle fondateur proposé en 1979 par Peled *et al.* [76] décrit la SEI et sa croissance. Depuis cette première mise en équation, différents modèles de SEI se sont développés et coexistent. Ils peuvent être classés selon deux grandes catégories fondamentales :

- **Les modèles où la SEI est un isolant électronique**, permettant le transport ionique, notamment celui des ions lithium. La croissance de la SEI est alors limitée par la diffusion des solvants à travers la couche de passivation. Le modèle historique de Peled *et al.* [76] en est l'illustration fondatrice. D'autres travaux, comme ceux de Ploehn *et al.* [77] et de Pinson *et al.* [78], prolongent cette hypothèse en explorant différents mécanismes de transport, tels que la diffusion des solvants.
- **Les modèles où la SEI est partiellement perméable aux électrons**, ce qui permet à la réaction de réduction de l'électrolyte de se produire moins profondément dans la couche, y compris à l'interface liquide/SEI. Ce type d'approche est développé notamment par Christensen *et al.* [79], qui l'intègre dans un cadre P2D, ou encore par Das *et al.* [80] et Benitez *et al.* [81], qui étudient l'impact de la conductivité électronique sur le profil de croissance.

À ces distinctions s'ajoute la complexité intrinsèque de la SEI, dont la composition multi-couche, hétérogène et dynamique, rend difficile l'élaboration d'un modèle universel. Une revue exhaustive des efforts de modélisation, notamment en ce qui concerne la structure multicouche, la chimie interphasique et les propriétés de transport, est présentée par Wang *et al.* [82]. Par ailleurs, le modèle développé par Kolzenberg *et al.* [83] offre une description détaillée des interactions mécaniques, chimiques et morphologiques lors de la formation de la SEI sur les particules de silicium.

Mécanismes limitants dans les modèles de croissance de la SEI Les modèles de croissance de la SEI se distinguent principalement par le processus physique considéré comme limitant la vitesse de formation de la couche. Deux approches dominantes se retrouvent dans la littérature. La première, illustrée par les travaux de Ploehn *et al.* [77] et Pinson *et al.* [78], suppose que la croissance est contrôlée par la diffusion de

solvants neutres à travers la SEI jusqu'à la surface active de l'électrode, ce qui conduit à une loi de croissance en racine carrée du temps. La seconde, adoptée notamment par Christensen *et al.* [84], considère que le facteur limitant est le transport électronique à travers la SEI, ce qui conduit à une croissance logarithmique ou asymptotique dans le temps.

Modèles multicouches et complexité accrue Au-delà de ces hypothèses simplificatrices, des travaux récents visent à intégrer la structure interne complexe de la SEI. Le modèle développé par Kolzenberg *et al.* [85] représente la SEI comme une structure multicouche, avec plusieurs processus physico-chimiques couplés, tels que la formation de lithium neutre, la diffusion couplée à la migration ionique, et des variations locales de densité et de composition.

Ce modèle permet de reproduire différents régimes de croissance observés expérimentalement pendant le cyclage, notamment des comportements intermédiaires entre croissance limitée par la réaction ou par la diffusion. Il met en évidence la nécessité d'une approche multiphysique pour représenter de manière réaliste la dynamique de la SEI, la LLI et l'évolution de la résistance interfaciale.

Les travaux présentés ci-dessus illustrent la diversité des approches existantes pour modéliser la croissance de la SEI, qu'il s'agisse des lois cinétiques employées ou des mécanismes limitants considérés. Ces études offrent un cadre de réflexion riche, mais présentent également des hypothèses parfois spécifiques ou difficilement généralisables.

1.2.2.3 Lithium plating

Observabilité du phénomène L'un des principaux défis associés au lithium plating réside dans sa difficulté d'observation directe en fonctionnement. Plusieurs travaux récents ont proposé des stratégies pour détecter ou quantifier sa présence, avec des niveaux de précision et de complexité expérimentale très variables. Campbell *et al.* [86] proposent une méthode indirecte fondée sur l'analyse différentielle de la tension (DVA), appliquée aux courbes de décharge après une charge rapide à basse température. Cette approche permet d'inférer la création de lithium métallique par l'apparition d'un plateau de tension caractéristique du processus d'électrodissolution. Relativement simple à mettre en œuvre et non intrusive, elle repose toutefois sur des hypothèses fortes et peut manquer de précision lorsqu'il s'agit de quantifier finement la masse déposée. Un défaut majeur de cette méthode réside également dans le fait qu'elle nécessite de provoquer intentionnellement du lithium plating via une charge rapide à froid, ce qui dégrade la cellule et pose un risque pour sa sécurité. À l'inverse, Akchach *et al.* [87] s'appuient sur une méthode bien plus précise et moins dégradante, mais également beaucoup plus

coûteuse et peu transportable, basée sur de l'imagerie in-situ par tomographie à rayons X. Cette technique permet une visualisation directe du lithium métallique déposé à l'intérieur de la cellule. Bien qu'elle constitue une avancée majeure pour la validation des modèles physiques, son usage reste limité à un cadre expérimental et difficilement transposable à l'échelle industrielle. Ces travaux ont grandement contribué à la compréhension du lithium plating, et ont servi de fondation à l'élaboration de modèles cinétiques destinés à en simuler l'évolution en fonction des conditions d'opération.

Le dépôt et le retrait de lithium métallique ont des conséquences directes sur le comportement électrochimique observable de la cellule, notamment en termes de tension, de capacité et de stabilité au cyclage.

L'un des signes les plus caractéristiques de la présence de lithium métallique est l'apparition, lors de la décharge, d'un plateau de tension à un potentiel proche de 0 V vs. Li/Li^+. Ce plateau correspond à l'électrodissolution du lithium métallique déposé lors du cycle précédent. Comme le montrent [88] et [86], la durée de ce plateau est directement proportionnelle à la quantité de lithium métallique présente, et constitue un critère expérimental robuste pour l'inférence post-mortem du plating.

En conditions de cyclage prolongé ou de charges rapides répétées, le lithium métallique peut ne pas être totalement dissout. Ce lithium dit isolé ou inactif contribue à la LLI, provoquant un décalage progressif de la stœchiométrie des électrodes et une réduction de la capacité accessible.

Le lithium métallique peut également modifier le comportement de l'impédance : il peut baisser localement la conductivité ionique effective, mais surtout engendrer des interfaces instables susceptibles d'évoluer au fil des cycles. Dans les cas extrêmes, sa croissance dendritique peut percer le séparateur et provoquer un court-circuit interne.

La présence de plating accentue enfin l'asymétrie entre les profils de charge et de décharge, rendant plus difficile l'analyse de la tension comme indicateur de SoC. Ces distorsions doivent être prises en compte dans les modèles et les BMS, notamment pour les cellules soumises à des charges rapides.

Première modélisation intégrée du lithium plating L'une des premières modélisations quantitatives du lithium plating a été proposée par Arora *et al.* [89]. Dans ce travail fondateur, les auteurs développent un modèle mathématique décrivant la réaction de dépôt de lithium métallique en conditions de surcharge dans des cellules lithium-ion à électrode négative carbonée. Le modèle est intégré dans un cadre électrochimique complet (type Doyle–Fuller–Newman), et permet de simuler la compétition entre l'intercalation du lithium dans le graphite et le dépôt de lithium métallique à la surface de l'électrode. L'apparition du plating y est déclenchée lorsque le potentiel de

l'électrode négative descend en dessous de 0 V vs. Li/Li^+ à l'aide d'une loi de Butler–Volmer (cf. 1.1). Les auteurs comparent les comportements de cellules contenant des électrodes à base de graphite ou de coke, et analysent l'impact de paramètres tels que la taille des particules, l'épaisseur d'électrode ou le rapport massique.

$$i_{pl} = i_{plating}\left[\exp\left(\frac{\alpha_{pl}F\eta_{pl}}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha_{pl})F\eta_{pl}}{RT}\right)\right] \tag{1.1}$$

où $i_{plating}$ est la densité de courant d'échange, $\eta_{pl} = \phi_e - \phi_s - U_{Li}$ est la surtension associée à la réaction, α_{pl} le coefficient de transfert de charge, et U_{Li} le potentiel standard de l'électrode lithium métallique.

Ce travail met en évidence l'importance des conditions d'exploitation dans la prévention du plating, et constitue une base essentielle pour les modèles de sécurité et de vieillissement développés par la suite. Il a fortement contribué à étudier le phénomène de lithium plating, et ont permis de poser les bases des modèles cinétiques aujourd'hui utilisés pour simuler son apparition et son évolution.

Ces premières tentatives de modélisation remontent à la fin des années 1990. Elles visaient à intégrer le lithium plating dans des modèles électrochimiques complets, notamment dans des conditions extrêmes comme la surcharge. Ces travaux ont progressivement évolué vers des formulations plus raffinées, intégrant des mécanismes limitant l'électrodissolution, en utilisant par exemple le suivi de la masse de lithium métallique ou des critères de déclenchement. La section suivante retrace les principales étapes de cette évolution.

Cinétique électrochimique et évolution des modèles À l'instar de cette première mise en équation, les approches plus récentes intègrent le lithium plating comme un processus électrochimique réversible, gouverné par une loi de Butler–Volmer. Cette modélisation permet de prendre en compte à la fois le plating, lors de la réduction du lithium ionique en lithium métallique, et l'électrodissolution, correspondant à son oxydation inverse. Les différentes modélisations diffèrent majoritairement sur la question de la réversibilité et des mécanismes responsables de l'irréversibilité.

Une première approche repose sur une modélisation continue du lithium plating, sans recours à un seuil explicite de déclenchement. C'est notamment le cas dans les travaux de Keil *et al.*[90], qui intègrent le plating dans un modèle de vieillissement électrochimique. Le phénomène est alors régulé par les conditions locales (surtension, concentration), ce qui permet de capturer de manière fluide la transition entre dépôt et retrait de lithium. Cette formulation est bien adaptée à une intégration dans des modèles dynamiques à long terme, même si elle ne rend pas compte des effets seuils

parfois observés expérimentalement.

À l'inverse, von Lüders *et al.*[91] proposent un modèle macroscopique intégrant explicitement le lithium plating et son électrodissolution, en distinguant les contributions réversibles et irréversibles. Leur modèle permet de suivre l'évolution du lithium cyclable en tenant compte des pertes liées à une électrodissolution incomplète ou à l'isolement du lithium métallique. Cette approche repose également sur des lois cinétiques asymétriques, avec un rendement de Coulomb inférieur à 100%, afin de mieux représenter les phénomènes de dégradation observés lors de cycles sévères.

Enfin, le courant parasite i_{pl} est souvent intégré temporellement pour estimer la masse ou quantité de lithium métallique déposée dans la cellule, utilisée ensuite pour ajuster le comportement en tension ou en capacité. L'utilisation de cette loi de Butler–Volmer permet de coupler le plating à la LLI.

1.2.2.4 Perte de matériau(x) actif(s) (LAM)

Caractérisation expérimentale et modélisation de la LAM La LAM étant difficile à mettre en évidence directement par ouverture de cellule ou par des techniques d'imagerie post-mortem, elle est le plus souvent inférée à partir de signaux électrochimiques, bien qu'elle ne génère pas de signature spécifique facilement identifiable. Dubarry *et al.* [56] ont développé des approches diagnostiques non destructives pour identifier et quantifier la LAM en analysant les courbes tension-capacité des cellules Li-ion. Sa caractérisation repose souvent sur des approches indirectes basées sur l'ICA ou la DVA [56, 92, 93] ou encore en post-mortem [93]. Des méthodes comme la tomographie X à haute résolution, la microscopie électronique (Focused Ion Beam–Scanning Electron Microscopy (FIB-SEM)), ou encore la spectroscopie de masse post-cyclage permettent d'identifier des déconnexions de particules actives, des fissures ou des zones électrochimiquement inertes.

Observabilité expérimentale de la LAM L'observation directe de la LAM constitue un défi expérimental majeur. Contrairement à des mécanismes tels que la formation de la SEI ou le lithium plating, qui induisent des signatures électrochimiques spécifiques (comme une dérive des potentiels ou des courants parasites mesurables), la LAM se manifeste principalement par une diminution progressive de la capacité, sans altération directe des équilibres électrochimiques. Cette absence de signature immédiate rend sa détection plus complexe par les seules méthodes classiques.

Certaines approches expérimentales se basent sur l'imagerie 3D post-mortem des électrodes pour révéler les modifications structurelles associées à la LAM. Par exemple, Li *et al.* [94] combinent la tomographie à rayons X avec des mesures électrochimiques

afin d'établir une corrélation entre les pertes de capacité observées et la déconnexion de particules actives. Cette méthode permet de visualiser directement des phénomènes tels que la fragmentation ou l'isolement des particules, identifiés comme causes majeures de LAM.

Plus récemment, Quinn *et al.* [95] ont utilisé une technique de tomographie par faisceau d'ions focalisé (Plasma Focused Ion Beam (PFIB)) pour analyser l'évolution morphologique d'une électrode négative silicium soumise à un vieillissement calendaire. Leur étude met en évidence une restructuration significative de l'électrode, accompagnée d'une croissance hétérogène de la SEI et d'une dégradation mécanique du matériau actif. Ces résultats illustrent la puissance des techniques d'imagerie avancées pour caractériser la LAM à l'échelle microscopique. Toutefois, leur coût, leur durée de mise en œuvre et leur nature destructive en limitent l'usage dans des contextes industriels ou de surveillance à grande échelle, ce qui justifie le recours complémentaire à des modèles numériques capables de simuler la LAM à partir de données accessibles en fonctionnement.

Modélisation de la LAM Dans le domaine de la modélisation, l'un des premiers travaux à avoir formalisé la contribution de la LAM à la perte de capacité est celui de Christensen *et al.* [96]. Les auteurs y distinguent la LLI de la LAM et montrent leur rôle respectif dans la diminution de capacité. Cette distinction est essentielle pour interpréter correctement les signatures de vieillissement mesurées au niveau macroscopique. Birkl *et al.* [37] proposent quant à eux une revue approfondie des diagnostics de vieillissement des batteries Li-ion. Ils soulignent que la LAM peut se manifester par une réduction de la capacité accessible, une modification des courbes tension-capacité et une perte de surface réactive observable à travers l'évolution de la cinétique d'intercalation. Ces travaux ont permis de structurer les méthodologies d'identification de la LAM et de mieux orienter les efforts de modélisation. Plus récemment, plusieurs travaux ont mis en évidence le rôle des contraintes mécaniques dans la dégradation localisée des électrodes de silicium ou des matériaux nickel–manganèse–cobalt (NMC) riches en nickel, où la fissuration et la déconnexion des particules entraînent une perte de matériau actif. Ces études soulignent l'importance d'un couplage électrochimie–mécanique pour simuler la LAM, mais concluent qu'il manque encore un modèle prédictif complet capable de relier quantitativement ces observations à l'évolution de la capacité de la cellule [97]. C'est pourquoi dans le cas de la modélisation de la LAM, les modèles sont majoritairement empirique.

1.2.2.5 Mécanismes de dégradation secondaire

1.2.2.6 Obstruction de pores (pore clogging)

Phénoménologie et motivation Au cours du vieillissement d'une batterie lithium-ion, divers mécanismes peuvent altérer la structure poreuse des électrodes. Parmi eux, l'obstruction progressive des pores ou pore clogging constitue un phénomène critique pour la performance à long terme. Ce processus résulte principalement de la précipitation de sous-produits de réactions parasitaires, tels que les composés inorganiques issus de la croissance de la SEI via la réduction de l'électrolyte, mais peut également être accéléré par le dépôt de lithium *plating* à l'intérieur de la structure poreuse [98, 99].

La principale conséquence physique de ce mécanisme est une réduction locale de la porosité $\varepsilon(x,t)$, ce qui impacte directement les propriétés de transport de l'électrolyte dans les électrodes et le séparateur. En particulier, la diffusion et la conduction ionique s'en trouvent limitées, ce qui induit une élévation de la polarisation et une dégradation de la puissance disponible, notamment à courant élevé [99].

Modélisation dans un cadre P2D

Dans un modèle de type P2D, le *pore clogging* est généralement pris en compte par une évolution dynamique de la porosité locale, traduisant l'accumulation de produits solides dans le milieu poreux (croissance secondaire de la SEI, dépôts de lithium inactif). Une formulation classique consiste à relier cette évolution à un taux de formation volumique $r_{\text{clog}}(x,t)$, qui gouverne la vitesse de réduction de la porosité :

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = -\alpha_{\text{clog}} \cdot r_{\text{clog}}(x,t) \tag{1.2}$$

où α_{clog} est un facteur de conversion volumique reliant la quantité de produits formés à la perte de volume disponible pour l'électrolyte.

La diminution de la porosité ε affecte directement les propriétés de transport dans le milieu poreux. En particulier, la conductivité ionique effective et le coefficient de diffusion effectif s'écrivent :

$$\kappa_{eff} = \kappa \cdot \frac{\varepsilon}{\tau}, \quad D_{eff} = D \cdot \frac{\varepsilon}{\tau} \tag{1.3}$$

où τ est la tortuosité du milieu. Ce type d'approche, intégrant une porosité variable dans un cadre électrochimique spatialement résolu, a été mis en œuvre par Ashwin *et al.* [100].

Couplage avec d'autres mécanismes de vieillissement

L'obstruction des pores peut aussi résulter d'un enchevêtrement de phénomènes, en particulier la croissance non uniforme de la SEI et la précipitation de dépôts inorganiques. Par ailleurs, le lithium *plating* est un facteur aggravant : le lithium métallique formé en surface peut migrer à l'intérieur de la structure poreuse, la bloquant de manière irréversible. Yang *et al.* ont ainsi montré qu'un changement de régime de vieillissement — d'une phase linéaire à une phase non linéaire — pouvait être attribué à l'accumulation de dépôts solides dans l'électrode négative [101].

1.2.2.7 Perte de lithium cyclable (LLI)

Caractérisation expérimentale et modélisation de la LLI La LLI correspond à une diminution de la quantité totale de lithium cyclable dans la cellule, indépendamment de la capacité intrinsèque des électrodes. Elle résulte principalement de réactions parasites irréversibles, telles que la croissance de la couche SEI, la précipitation de sels de décomposition de l'électrolyte ou encore la formation de dépôts de lithium électrochimiquement inactifs. Sur le plan expérimental, la LLI peut être mise en évidence par un décalage de la courbe tension-capacité de la cellule ou par un déplacement des potentiels d'équilibre des électrodes lors de l'analyse incrémentale de capacité (ICA) et différentielle de tension (DVA) [56]. Elle constitue un facteur déterminant de la perte de capacité globale observée au cours du vieillissement.

Observabilité expérimentale de la LLI La LLI n'est pas directement observable par des techniques d'imagerie, de tomographie ou lors de l'ouverture post-mortem de la cellule, puisqu'elle ne correspond pas à une modification structurale localisée des électrodes. Elle se manifeste uniquement par sa signature électrochimique, notamment par un décalage progressif de l'offset de la cellule au cours du cyclage. Des approches basées sur l'ICA et la DVA permettent d'associer ces décalages à une consommation irréversible de lithium cyclable [39]. En complément, des analyses post-mortem de type titration ou Inductively Coupled Plasma–Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) peuvent confirmer la perte globale de lithium en mettant en évidence un déséquilibre entre les inventaires de lithium des deux électrodes.

Modélisation de la LLI La séparation entre LLI et LAM est essentielle, car elle permet d'interpréter correctement l'évolution des courbes tension-capacité et d'associer chaque phénomène à des mécanismes physico-chimiques distincts. Plus récemment, Montaru *et al.* [33] ont intégré la LLI dans un cadre de modélisation hybride combinant

une approche physique et empirique pour le vieillissement calendaire. La LLI est généralement implémentée dans les modèles P2D comme l'intégrale des courants parasites $i_{p,\text{sei}}$ et $i_{p,\text{LP}}$, modifiant l'équilibre entre les deux électrodes et induisant un décalage des potentiels. Cette modélisation constitue un élément clé pour reproduire la dérive de l'offset de la cellule observée expérimentalement. Une modélisation classique de la croissance de la LLI conssiste à intégrer les différents courants parasite (SEI et lithium plating). Cela revient à dire que le lithium perdu lors de la LAM ne participe pas à la LLI.

1.3 Outils d'analyse de données

La section précédente a présenté les mécanismes de vieillissement pris en compte dans le modèle, ainsi que la structure du modèle électrochimique utilisé pour simuler l'évolution de l'état de santé des cellules. Afin d'extraire de ces simulations (ou des mesures expérimentales) une information exploitable pour le diagnostic ou le pronostic, une phase d'analyse de données est nécessaire.

Cette analyse repose généralement sur deux étapes complémentaires : une réduction de la dimension des signaux pour en extraire une représentation compacte, suivie de l'application d'algorithmes de régression pour prédire les états internes. Les méthodes utilisées pour chacune de ces deux étapes sont détaillées dans les sections suivantes.

1.3.1 Algorithmes de réduction de données

Dans le cadre du diagnostic de l'état de santé des batteries, les signaux obtenus (ICA, DVA, *pulses* et décharge rapide) peuvent être de très grande dimension. Pour en faciliter l'exploitation par des algorithmes de régression ou de classification, il est préférable de projeter ces signaux dans un espace de dimension réduite tout en préservant les informations pertinentes liées au vieillissement. Trois méthodes sont explorées : ACP, t-SNE et autoencoder (autoencodeur).

1.3.1.1 L'ACP

Il s'agit d'une méthode de réduction de dimension linéaire qui consiste à projeter des données d'un espace initial $\mathbb{R}^d$ vers un sous-espace de plus faible dimension $k < d$, tout en maximisant la variance projetée. Il s'agit principalement de calculer la matrice de covariance des données, puis d'en faire une décomposition en vecteurs propres (singular value decomposition (SVD)). Cette méthode est non supervisée et s'appuie uniquement sur la structure des données. La figure 1.3 illustre le principe fondamental

de l'ACP en deux dimensions. Les données initialement distribuées selon deux dimensions sont projetées sur la direction de plus grande variance (composante principale). Cette projection permet de représenter l'information dominante dans un espace réduit, avec une perte minimale de contenu informatif.

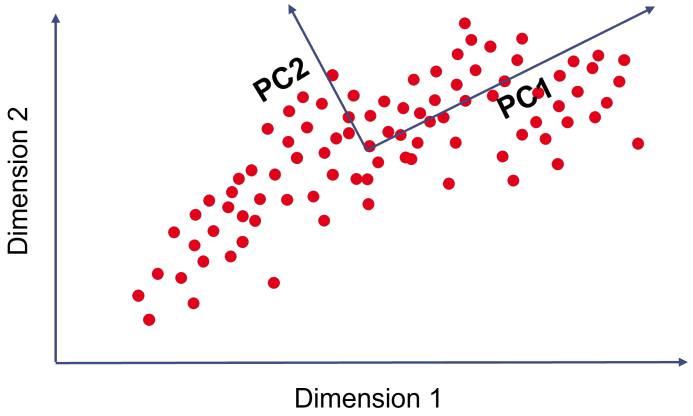


FIGURE 1.3 – Illustration du principe de la ACP. Les données sont projetées sur une direction maximisant la variance (composante principale), permettant ainsi une réduction de dimension linéaire.

Principe général Étant donné une matrice de données $\mathbf{X} \in \mathbb{R}^{n \times d}$, où chaque ligne représente une ou plusieurs observations (par exemple un signal d'ICA ou une EIS) et chaque colonne une variable (un point du signal), l'ACP vise à trouver un changement de base vers des composantes orthogonales $\mathbf{u}_1, \ldots, \mathbf{u}_k$ qui maximisent la variance projetée :

$$\mathbf{z}_i = \mathbf{X}\mathbf{u}_i, \quad \text{avec } \mathbf{u}_i^\top \mathbf{u}_j = \delta_{ij}$$

où δ_{ij} est le symbole de Kronecker.

Étapes de l'algorithme

1. **Centrer les données** : on soustrait la moyenne de chaque variable pour obtenir une matrice centrée $\mathbf{X}_c$:

$$\mathbf{X}_c = \mathbf{X} - \mathbf{1}_n \boldsymbol{\mu}^\top \tag{1.4}$$

   avec $\boldsymbol{\mu} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \mathbf{X}_i$.

2. **Calculer la matrice de covariance empirique** :

$$\mathbf{C} = \frac{1}{n-1} \mathbf{X}_c^\top \mathbf{X}_c \tag{1.5}$$

3. **Effectuer une décomposition en valeurs propres (ou SVD)** :

$$\mathbf{C}\mathbf{U} = \mathbf{U}\mathbf{\Lambda} \tag{1.6}$$

où $\mathbf{U}$ est la matrice des vecteurs propres (composantes principales) et $\mathbf{\Lambda}$ est la matrice diagonale contenant les valeurs propres (variances expliquées).

4. **Projeter les données** sur les k premières composantes :

$$\mathbf{Z}_k = \mathbf{X}_c\mathbf{U}_k \tag{1.7}$$

où $\mathbf{U}_k$ contient les k premiers vecteurs propres.

Application au diagnostic Dans le contexte du diagnostic de batteries, les signaux expérimentaux (courbes de tension, dérivées, etc.) sont représentés par des vecteurs de grande dimension. L'application de l'ACP permet :

— de condenser l'information utile liée au vieillissement dans quelques variables synthétiques,

— de visualiser les trajectoires de dégradation dans un espace latent de faible dimension,

— d'alimenter des modèles de régression avec des entrées compactes et débruitées.

La projection sur les premières composantes peut également révéler des phénomènes prépondérants ou des déviations caractéristiques de certains mécanismes de dégradation (par exemple : plating, croissance SEI, LAM, etc.).

1.3.1.2 t-SNE

Le t-SNE est une méthode de réduction de dimension non linéaire, principalement utilisée pour la visualisation de données complexes en 2 ou 3 dimensions. Contrairement à l'ACP, qui conserve la variance globale, le t-SNE vise à préserver la structure du voisinage dans l'espace original.

Principe général Étant donné un jeu de données $\{\mathbf{x}_1, \ldots, \mathbf{x}_n\} \in \mathbb{R}^d$, le t-SNE construit d'abord une distribution de probabilité P symétrique sur les paires de points dans l'espace initial, puis cherche une projection $\{\mathbf{y}_1, \ldots, \mathbf{y}_n\} \in \mathbb{R}^k$ (avec généralement $k = 2$) telle que la distribution des distances entre les points dans l'espace réduit (Q) soit aussi proche que possible de P.

Étapes de l'algorithme

1. **Calcul des similarités dans l'espace d'origine** : Pour chaque point $\mathbf{x}_i$, on définit une distribution gaussienne conditionnelle autour de celui-ci :

$$p_{j|i} = \frac{e^{-\|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j\|^2/2\sigma_i^2}}{\sum_{k \neq i} e^{-\|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_k\|^2/2\sigma_i^2}} \tag{1.8}$$

   puis on symétrise :

$$p_{ij} = \frac{p_{j|i} + p_{i|j}}{2n} \tag{1.9}$$

2. **Calcul des similarités dans l'espace projeté** : Une distribution q_{ij} est définie sur les points projetés $\mathbf{y}_i$ à l'aide d'une loi de Student à une seule liberté (Cauchy) :

$$q_{ij} = \frac{(1 + \|\mathbf{y}_i - \mathbf{y}_j\|^2)^{-1}}{\sum_k \sum_{l \neq k} (1 + \|\mathbf{y}_k - \mathbf{y}_l\|^2)^{-1}} \tag{1.10}$$

3. **Minimisation de la divergence de divergence de Kullback–Leibler (KL)** :

$$\mathrm{KL}(P\|Q) = \sum_{i \neq j} p_{ij} \log \frac{p_{ij}}{q_{ij}} \tag{1.11}$$

   Cette fonction est minimisée par descente de gradient sur les coordonnées $\mathbf{y}_i$.

Propriétés et limites Le t-SNE est particulièrement adapté pour :

— révéler des regroupements naturels (clusters) dans des données non linéaires,
— visualiser des familles de comportements dans un jeu de signaux complexes,
— explorer la diversité des mécanismes de vieillissement dans les batteries.

Cependant, contrairement à l'ACP, le t-SNE n'est pas adapté à une utilisation directe en régression ou en inférence, car :

— la projection n'est pas unique (résultats variables d'un tirage à l'autre),
— la méthode n'est pas paramétrique : elle ne fournit pas de fonction de projection réutilisable sur de nouvelles données,
— l'échelle des distances n'est pas conservée : méthode relative, seule la topologie locale est pertinente.

En pratique, le t-SNE est donc utilisé ici comme outil de visualisation exploratoire qui permet de traiter correctement des non-linéarités, afin de détecter visuellement des trajectoires de dégradation, des clusters de cellules similaires, ou des comportements atypiques.

1.3.1.3 Autoencodeur

Les autoencodeurs sont des réseaux de neurones artificiels conçus pour apprendre une représentation compacte (ou codée) dans un espace latent à partir de données en haute dimension. Contrairement à l'ACP, qui est linéaire, les autoencodeurs permettent de capturer des relations non linéaires complexes, ce qui les rend adaptés à des structures de données plus riches, avec des corrélations plus complexes.

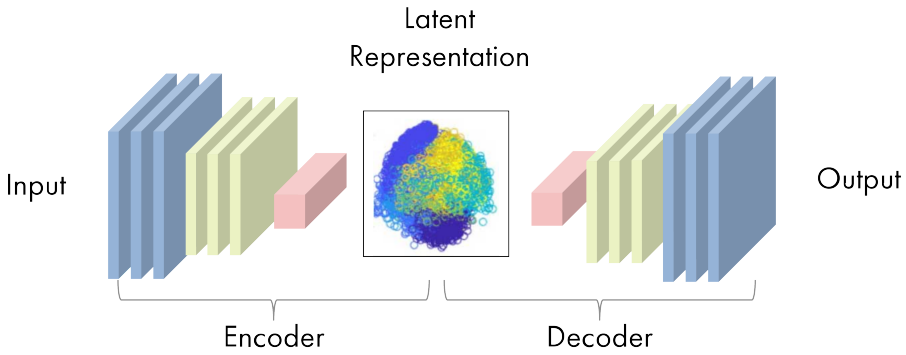


FIGURE 1.4 – Architecture typique d'un autoencodeur. Les données d'entrée sont compressées par l'encodeur en une représentation de plus faible dimension (valeurs latentes), puis reconstruites par le décodeur. Cette structure symétrique permet d'extraire automatiquement des représentations compactes et informatives à partir de signaux bruts. Source : [102].

Architecture Un autoencodeur se compose de deux parties :

— l'**encodeur** : il projette une entrée $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^d$ vers un espace latent de dimension réduite $\mathbf{z} \in \mathbb{R}^k$ avec $k < d$:

$$\mathbf{z} = f_\theta(\mathbf{x})$$

— le **décodeur** : il reconstruit l'entrée à partir du code latent :

$$\hat{\mathbf{x}} = g_\phi(\mathbf{z}) = g_\phi(f_\theta(\mathbf{x}))$$

L'entraînement consiste à minimiser l'erreur de reconstruction sur un ensemble de données $\{\mathbf{x}_i\}_{i=1}^n$, typiquement via une fonction de perte du type :

$$\mathcal{L}(\theta, \phi) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \|\mathbf{x}_i - \hat{\mathbf{x}}_i\|^2$$

où (θ, ϕ) désignent les paramètres des fonctions encodeur et décodeur (réseaux de neurones).

Fonctionnement Une fois entraîné, seul l'encodeur f_θ est conservé pour extraire une représentation compacte $\mathbf{z}$ des signaux, utilisable comme entrée dans un modèle de régression ou de classification. Contrairement à l'ACP, cette représentation peut capturer des dépendances non linéaires, adaptatives et spécifiques à la structure des signaux de batterie.

Avantages pour le diagnostic Les autoencodeurs permettent :

- d'apprendre une représentation non supervisée adaptée aux données complexes (ex. signaux bruités, non réguliers),
- de compresser les signaux tout en conservant l'information minimale nécessaire et suffisante à l'évaluation du vieillissement,
- de générer un espace latent structuré, directement exploitable pour le pronostic ou le *clustering*,
- d'intégrer une architecture flexible, incluant des variantes régularisées (ex. : *sparse*, *contractive*, *variational*).

Remarques L'efficacité d'un autoencodeur dépend fortement :

- du choix de la taille de l'espace latent k,
- de l'architecture et de la taille du réseau (type de couches, nombre de couches et de neurones),
- de la qualité des données d'apprentissage et du *feature engineering* en amont (prétraitement, normalisation, régularisation, etc.).

Dans ce travail, les autoencodeurs sont entraînés à reconstruire les signaux expérimentaux à partir de leur représentation latente, puis seule cette représentation est utilisée comme entrée pour la régression de l'état de santé ou de la durée de vie restante.

1.3.1.4 Caractéristiques comparées des méthodes de réduction

Les trois méthodes de réduction de dimension présentées précédemment ACP, t-SNE et autoencodeur présentent des caractéristiques et des usages complémentaires. Afin de guider leur choix selon le contexte (visualisation, régression, robustesse, etc.), le tableau 1.2 ci-dessous propose une synthèse comparative basée sur plusieurs critères clés : nature de la méthode, type d'information conservée, complexité de mise en œuvre, interprétabilité et réutilisabilité. Cette comparaison permet de mettre en évidence les points forts et les limites propres à chaque approche dans le cadre du diagnostic de batteries.

Critère	ACP	t-SNE	Autoencodeur
Nature	Linéaire	Non linéaire	Non linéaire
Type de méthode	Analytique	Itérative	Apprentissage
Interprétabilité	Haute	Faible	Moyenne à faible
Préservation des distances	Globales (variance)	Locales (voisinage)	Variable
Réutilisabilité	Oui	Non	Oui
Utilisation principale	Compression	Visualisation	Représentation compacte
Sensibilité au bruit	Modérée	Forte	Faible (si régularisé)
Complexité	Faible	Moyenne	Élevée

TABLE 1.2 – Comparaison des méthodes de réduction de dimension.

1.3.2 Algorithmes de régression

Une fois les données projetées dans un espace de dimension réduite à l'aide de l'une des méthodes précédemment décrites, elles peuvent être utilisées comme entrées dans un modèle de régression. Cette étape vise à établir une relation fonctionnelle entre les représentations compactes des signaux et les grandeurs d'intérêt liées à l'état de santé de la batterie. Plusieurs approches sont envisageables pour cette tâche, chacune offrant un compromis différent entre capacité de généralisation, robustesse au bruit, interprétabilité et possibilité de quantifier l'incertitude. Les principales méthodes utilisées dans ce travail sont détaillées dans la section suivante.

1.3.2.1 Régression par processus Gaussien

La formulation moderne des processus Gaussiens en tant qu'outil d'apprentissage supervisé a été popularisée par Carl Edward Rasmussen et Christopher K. I. Williams [103]. Leur ouvrage de référence, publié en 2005, synthétise une approche bayésienne non paramétrique dans laquelle une distribution est définie sur l'espace des fonctions, plutôt que sur un ensemble fini de paramètres. Bien que les fondements mathématiques des processus Gaussiens remontent à Kolmogorov et Wiener, leur usage pour la régression statistique s'est structuré dans le contexte du *machine learning* probabiliste.

La régression par processus Gaussien (GPR) modélise la fonction cible comme une réalisation d'un processus stochastique. Une illustration intuitive de cette démarche est présentée en figure 1.5. Ce schéma met en évidence trois étapes clés : (1) l'observation d'un ensemble limité de points d'apprentissage, (2) la définition d'un noyau (ici de type radial basis function (RBF)), et (3) l'estimation de la fonction cible par combinaison pondérée de ces bases, conduisant à une prédiction continue et régulière.

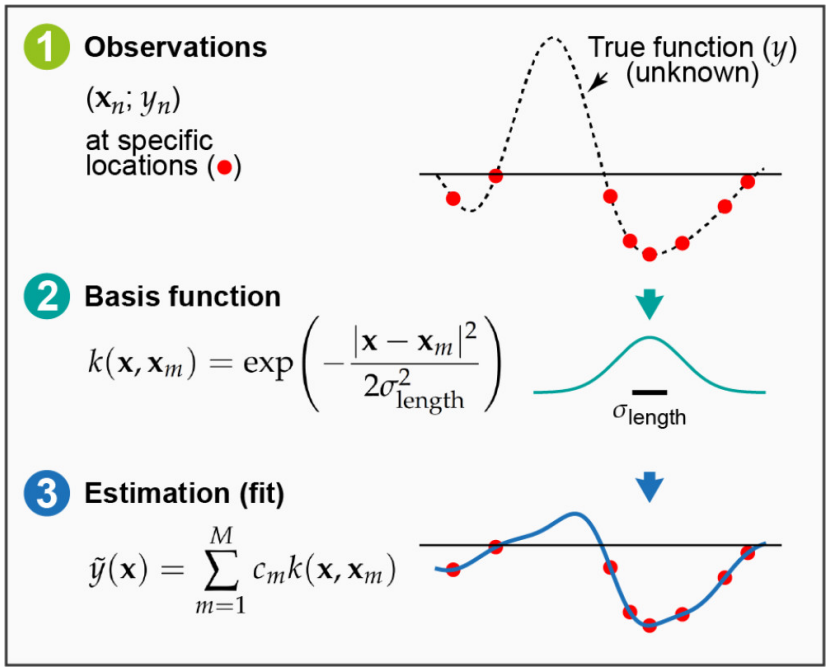


FIGURE 1.5 – Schéma de principe de la régression par processus Gaussien : de l'observation d'exemples (en rouge) à l'estimation d'une fonction cible par combinaison de noyaux centrés autour des points d'apprentissage. Image adaptée de [104].

Un processus Gaussien est un ensemble de variables aléatoires indexées par les entrées $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^d$, telles que toute combinaison finie suit une loi normale multivariée. Il est entièrement défini par :

— une fonction moyenne $m(\mathbf{x}) = \mathbb{E}[f(\mathbf{x})]$, souvent fixée à zéro pour simplifier les calculs,

— une fonction de covariance $k(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \mathbb{E}[(f(\mathbf{x}) - m(\mathbf{x}))(f(\mathbf{x}') - m(\mathbf{x}'))]$, qui encode la similarité entre deux entrées.

On suppose que les observations suivent le modèle :

$$y_i = f(\mathbf{x}_i) + \varepsilon_i, \quad \varepsilon_i \sim \mathcal{N}(0, \sigma_n^2), \tag{1.12}$$

où σ_n^2 est la variance du bruit d'observation.

Le vecteur des sorties $\mathbf{y} = [y_1, \ldots, y_n]^\top$ suit alors une distribution normale multivariée :

$$\mathbf{y} \sim \mathcal{N}(\mathbf{0}, \mathbf{K} + \sigma_n^2 \mathbf{I}), \tag{1.13}$$

où $\mathbf{K} \in \mathbb{R}^{n \times n}$ est la matrice des covariances, avec $K_{ij} = k(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j)$.

Pour prédire la sortie $f(\mathbf{x}_*)$ en un nouveau point $\mathbf{x}_*$, on conditionne la distribution jointe. On obtient :

$$f(\mathbf{x}_*) \mid \mathcal{D} \sim \mathcal{N}(\mu_*, \sigma_*^2), \tag{1.14}$$

où $\mathcal{D} = \{(\mathbf{x}_i, y_i)\}_{i=1}^n$ désigne l'ensemble des données d'apprentissage.

avec :

$$\mu_* = \mathbf{k}_*^\top (\mathbf{K} + \sigma_n^2 \mathbf{I})^{-1} \mathbf{y}, \tag{1.15}$$

$$\sigma_*^2 = k(\mathbf{x}_*, \mathbf{x}_*) - \mathbf{k}_*^\top (\mathbf{K} + \sigma_n^2 \mathbf{I})^{-1} \mathbf{k}_*, \tag{1.16}$$

$$\mathbf{k}_* = [k(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_*), \ldots, k(\mathbf{x}_n, \mathbf{x}_*)]^\top. \tag{1.17}$$

Un choix courant de fonction de covariance est le noyau exponentiel quadratique (RBF) :

$$k(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \sigma_f^2 \exp\left(-\frac{\|\mathbf{x} - \mathbf{x}'\|^2}{2\ell^2} \right), \tag{1.18}$$

où ℓ est la longueur caractéristique (contrôle la régularité de la fonction), σ_f^2 la variance de sortie du processus et σ_n^2 la variance du bruit d'observation.

Ces hyperparamètres, notés collectivement $\theta = \{\ell, \sigma_f^2, \sigma_n^2\}$, sont ajustés en maximisant la log-vraisemblance marginale :

$$\log p(\mathbf{y} \mid \mathbf{X}, \theta) = -\frac{1}{2} \mathbf{y}^\top (\mathbf{K} + \sigma_n^2 \mathbf{I})^{-1} \mathbf{y} - \frac{1}{2} \log |\mathbf{K} + \sigma_n^2 \mathbf{I}| - \frac{n}{2} \log 2\pi. \tag{1.19}$$

Cette approche permet d'obtenir, pour chaque prédiction, une estimation ponctuelle et un intervalle de confiance, ce qui est particulièrement utile pour quantifier la fiabilité du diagnostic de vieillissement.

1.3.2.2 Régression par vecteurs supports

La régression par vecteurs supports (support vector regression (SVR)) est une extension directe des machines à vecteurs supports (support vector machine (SVM)) développées dans les années 1990 par Vladimir Vapnik *et al.* [105]. Les SVMs ont initialement été conçues pour résoudre des problèmes de classification en maximisant une marge entre classes. L'adaptation au cas de la régression repose sur un principe similaire : chercher une fonction plate qui reste dans un voisinage de tolérance autour des données. Cette approche permet de contrôler la complexité du modèle et de garantir une bonne généralisation sur des ensembles bruités. Une illustration géométrique classique de la SVR est proposée en figure 1.6.

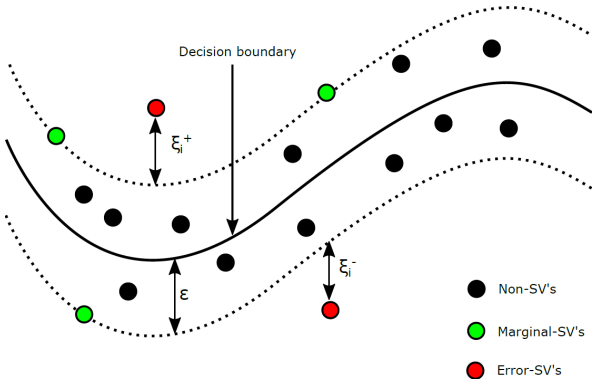


FIGURE 1.6 – Illustration du principe de la régression par vecteurs supports (SVR). La zone grisée représente le tube ε-insensible centré autour de la fonction prédite (en noir). Les points en dehors du tube (en rouge) sont les vecteurs supports, c'est-à-dire les seules observations qui influencent le modèle. Importé depuis [106].

La SVR repose sur la recherche d'une fonction $f(\mathbf{x}) = \langle \mathbf{w}, \phi(\mathbf{x}) \rangle + b$, linéaire dans un espace de caractéristiques, qui reste à une distance inférieure à ε des cibles y_i, sauf exceptions autorisées via des variables de relâchement. Le problème d'optimisation associé est :

$$\min_{\mathbf{w}, b, \xi_i, \xi_i^*} \frac{1}{2}\|\mathbf{w}\|^2 + C \sum_{i=1}^{n} (\xi_i + \xi_i^*), \tag{1.20}$$

sous les contraintes :

$$\begin{cases} y_i - \langle \mathbf{w}, \phi(\mathbf{x}_i) \rangle - b \leq \varepsilon + \xi_i, \\ \langle \mathbf{w}, \phi(\mathbf{x}_i) \rangle + b - y_i \leq \varepsilon + \xi_i^*, \\ \xi_i, \xi_i^* \geq 0. \end{cases} \tag{1.21}$$

où $\phi(\mathbf{x})$ est la projection dans un espace de caractéristiques, $\varepsilon \in \mathbb{R}^+$ la tolérance à l'erreur dans un voisinage insensible, $C \in \mathbb{R}^+$ la pénalisation des écarts au-delà de ε, et ξ_i, ξ_i^* les variables d'écart autorisant des erreurs.

En formulation duale, la fonction estimée s'écrit :

$$f(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{n} (\alpha_i - \alpha_i^*)\, k(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}) + b, \tag{1.22}$$

où α_i, α_i^* sont des multiplicateurs de Lagrange et $k(\cdot, \cdot)$ est un noyau. Seuls les vecteurs pour lesquels $|\alpha_i - \alpha_i^*| > 0$ participent à la prédiction : ce sont les vecteurs supports.

Un noyau couramment utilisé est le noyau RBF :

$$k(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \exp\left(-\gamma \|\mathbf{x} - \mathbf{x}'\|^2\right), \tag{1.23}$$

avec γ un paramètre qui régule la portée de l'influence d'un point.

Les trois hyperparamètres majeurs de la SVR sont :

— C : contrôle le compromis entre complexité et erreur d'approximation,

— ε : définit la zone de tolérance autour des prédictions,

— γ : détermine la flexibilité du noyau RBF.

Ils sont généralement optimisés par validation croisée afin de maximiser la capacité de généralisation du modèle.

1.3.2.3 Régression par forêts aléatoires

La régression par forêts aléatoires (Random Forest Regression, random forest regression (RFR)) est une méthode d'apprentissage supervisé introduite par Leo Breiman en 2001 [107], qui étend les arbres de décision par une approche d'ensemble. Cette méthode combine plusieurs arbres de régression entraînés de manière indépendante sur des sous-échantillons aléatoires des données. Les prédictions sont ensuite agrégées, typiquement par moyenne, pour produire une estimation plus robuste et moins sujette au surapprentissage.

Le fonctionnement général de cette approche est illustré en figure 1.7. Le jeu de données d'entrée est utilisé pour entraîner plusieurs arbres de décision indépendants, chacun sur un sous-échantillon différent. Les prédictions issues de chaque arbre sont ensuite moyennées pour produire une estimation finale plus stable.

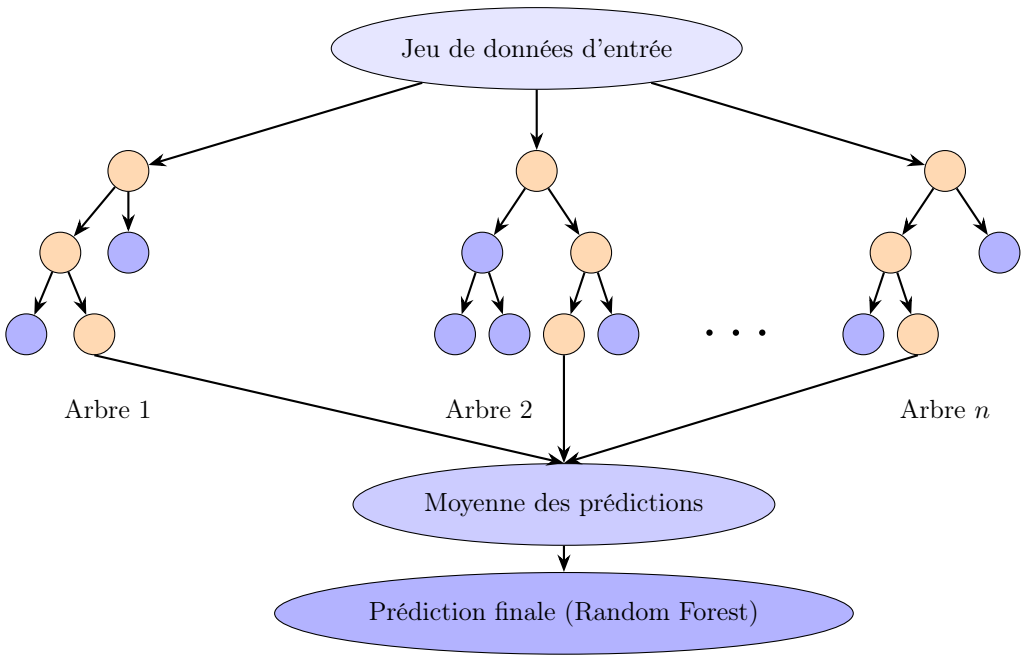


FIGURE 1.7 – Schéma de la régression par forêts aléatoires. Chaque arbre est construit sur un sous-échantillon du jeu de données, et leurs prédictions sont agrégées par moyenne.

La RFR repose sur deux éléments clés :

— le **bagging** (bootstrap aggregating), qui consiste à entraîner chaque arbre sur un échantillon aléatoire tiré avec remise de l'ensemble d'apprentissage,

— la **sélection aléatoire des attributs** à chaque nœud lors de la construction de l'arbre, ce qui augmente la diversité des arbres et réduit leur corrélation.

Contrairement à la GPR ou à la SVR, la RFR ne cherche pas à modéliser explicitement la forme de la fonction cible. Elle procède par partitionnement récursif de l'espace d'entrée, apprenant localement des règles de décision basées sur les variables les plus explicatives.

Pour un point $\mathbf{x}_*$, la prédiction finale est obtenue par moyenne des prédictions des T arbres :

$$\hat{f}(\mathbf{x}_*) = \frac{1}{T} \sum_{t=1}^{T} f^{(t)}(\mathbf{x}_*), \tag{1.24}$$

où $f^{(t)}(\cdot)$ est la prédiction de l'arbre t-ième.

Avantages principaux :

— **Robustesse au bruit et au surapprentissage** grâce à la moyenne des arbres,

— **Capacité à modéliser des relations non linéaires complexes** sans hypothèse paramétrique,

— **Importance des variables** estimable (réduction d'impureté moyenne, erreur out-of-bag (OOB)),

— **Peu sensible à la normalisation** et peu de réglages critiques.

Inconvénients :

— **Interprétabilité limitée** de l'ensemble,

— **Prédictions peu lissées** (constantes par morceaux),

— **Pas d'incertitude intrinsèque** (sauf variantes, ex. quantile regression forests).

Hyperparamètres importants :

— T : nombre d'arbres (stabilité/coût),

— `max_depth` : profondeur maximale (complexité),

— `min_samples_leaf` : échantillons min. par feuille (régularisation),

— `max_features` : variables testées par division.

Ces paramètres sont généralement optimisés par validation croisée.

1.3.2.4 Conclusion comparative

Les trois approches présentées offrent des compromis différents entre interprétabilité, précision, robustesse et incertitude.

— **GPR** : formalisme probabiliste avec intervalles de confiance ; utile quand l'incertitude est critique (diagnostic/pronostic). Limité à des tailles de données petites à moyennes.
— **SVR** : formulation déterministe robuste au bruit, bonne généralisation via contrôle de la marge ; pas d'incertitude native.
— **RFR** : robuste, non paramétrique, capte bien les non-linéarités, adaptée aux données de grande dimension/bruitées ; pas d'incertitude intrinsèque et interprétation plus difficile.

Critère	**GPR**	**SVR**	**RFR**
Type de modèle	Probabiliste	Déterministe	Ensemble d'arbres
Prédiction	Moyenne + variance	Valeur unique	Moyenne des arbres
Incertitude disponible	Oui	Non	Non
Fonction objectif	Vraisemblance marginale	Marge + erreur	Réduction d'impureté
Scalabilité	$\mathcal{O}(n^3)$	$\mathcal{O}(n^2)$	$\mathcal{O}(n \log n)$ par arbre
Taille de données adaptée	Petite à moyenne	Moyenne	Moyenne à grande
Robustesse au bruit	Bonne	Bonne	Très bonne
Interprétabilité	Moyenne	Bonne	Faible
Sensibilité aux hyperparamètres	Élevée	Élevée	Moyenne

TABLE 1.3 – Résumé comparatif entre la GPR, la SVR et la RFR.

1.4 Conclusion de l'état de l'art et plan du manuscrit

Cet état de l'art s'est construit en deux volets complémentaires. La première partie de ce manuscrit a dressé un panorama critique des approches de pronostic appliquées aux batteries lithium-ion, en mettant en évidence leurs principes, leurs apports et leurs limites. Cette analyse a montré que si les approches purement basées données offrent une grande simplicité d'utilisation, elles manquent de généricité et d'interprétabilité, tandis que les approches mécanistiques, plus fidèles à la physique, restent limitées par leur complexité et leurs besoins en paramètres. L'émergence d'approches hybrides, combinant modèles physiques et méthodes d'apprentissage, apparaît ainsi comme une voie prometteuse pour dépasser ces contraintes. Ce constat a guidé le positionnement méthodologique adopté dans ce travail, fondé sur l'utilisation d'un modèle électrochimique détaillé enrichi par des techniques de diagnostic et de réinjection de données.

La seconde partie a détaillé les outils mobilisés pour mettre en œuvre cette approche : modèles, description des mécanismes de vieillissement, techniques de réduction de dimension et méthodes de régression statistique. Ensemble, ces briques forment le socle de la stratégie proposée pour le diagnostic interne et le pronostic de l'état de santé des cellules Li-ion.

La suite de ce manuscrit s'articule de la manière suivante. Le chapitre 2 décrit le modèle à la base du jumeau numérique, son extension pour intégrer différents mécanismes de vieillissement et les étapes de calage associées. Le chapitre 3 expose la base de données expérimentales et les protocoles de diagnostic mis en œuvre. Le chapitre 4 développe quand à lui la stratégie de validation croisée entre simulation et expérience. Enfin, la conclusion synthétise les apports de ce travail et propose plusieurs perspectives de recherche et d'application.

Chapitre 2

Modèle P2D de Newman

Contents

2.1 Modèle de performance et son implémentation 43

2.1.1 Principe du modèle à la base du jumeau numérique 43

2.1.2 Équations du modèle P2D 44

2.1.2.1 Équations du milieu poreux 44

2.1.2.2 Equation au sein de la particule 47

2.1.2.3 Equation à l'interface entre particule et électrolyte . 47

2.1.3 Modélisation de la croissance de la SEI 48

2.1.4 Modélisation du Lithium Plating et d'électro-réduction 50

2.1.5 Obstruction des pores (Pore clogging) 53

2.1.6 Perte de matériaux actifs (LAM) 53

2.1.7 Implémentation dans Simulink 55

2.1.7.1 Résolution des équations de transport et de migration 55

2.1.7.2 Gestion de la répartition des courants 56

2.1.8 Modèle thermique 59

2.1.8.1 Sources au sein des particules 59

2.1.8.2 Sources dans le milieu poreux 61

2.1.8.3 Modèle thermique global 61

2.2 Étude de sensibilité et paramétrage du modèle 62

2.2.1 Analyse de sensibilité et méthodologie 62

2.2.2 Analyse en décharge à courant constant 64

2.2.2.1 Décharge lente (D/20) 65

2.2.2.2 Décharge rapide (3D) 67

2.2.2.3 Extension à la réponse fréquentielle (EIS) 68

2.2.3 Calage des paramètres de la cellule par optimisation 70

2.2.3.1 Calages des paramètres de début de vie 71
2.2.3.2 Stratégie d'optimisation 74
2.2.3.3 Calage des mécanismes de vieillissement 78
2.2.4 Évolution des signaux en fonction des paramètres de vieillissement 80
2.2.4.1 Variation des signaux électriques en fonction de la SEI 81
2.2.4.2 Variation des signaux électriques en fonction du Lithium Plating 82
2.2.4.3 Variation des signaux de check-ups en fonction de la LAM 83
2.3 Prise en compte des effets géométriques du collecteur de courant 85
2.3.1 Motivation et objectifs 85
2.3.2 Méthodologie de modélisation 86
2.3.3 Validation 88
2.3.4 Conclusion générale du modèle 92

2.1 Modèle de performance et son implémentation

2.1.1 Principe du modèle à la base du jumeau numérique

Comme discuté dans la section 1.2.1.3, plusieurs approches existent pour modéliser les performances des batteries lithium-ion, allant des modèles électriques équivalents (ECM) aux modèles électrochimiques plus détaillés. Dans ce travail, notre objectif étant de relier les conditions de fonctionnement de la cellule à l'évolution de ses états internes, il est nécessaire de disposer d'un cadre capable de représenter explicitement les phénomènes de transport et de réaction à l'intérieur de la cellule qui nous permettront ensuite d'ajouter les différents mécanismes de vieillissement décrits dans la sous-section 1.2.2.

Le modèle pseudo-2D (P2D) de Doyle–Fuller–Newman répond à ce besoin. Contrairement aux modèles plus simples (ECM, deux électrodes, SPM), il permet de capturer les hétérogénéités spatiales dans le milieu poreux et au sein des particules actives, offrant ainsi un accès direct à des variables internes physiquement interprétables. Ce niveau de détail en fait un candidat particulièrement adapté pour la construction d'une base de données permettant d'établir une corrélation entre les états de vieillissement interne de la batterie et les signatures électriques externes mesurables durant les phases de diagnostic.

Le modèle retenu repose sur une représentation détaillée des phénomènes électrochimiques à travers la résolution couplée d'équations de conservation et de lois cinétiques, dans les phases solide et liquide de la cellule. La formulation combine une discrétisation unidimensionnelle selon l'axe normal à la cellule (x), décrivant le transport ionique et électronique dans le milieu poreux, et une modélisation radiale (r) au sein de particules sphériques représentatives du matériau actif, permettant de suivre la diffusion du lithium.

2.1.2 Équations du modèle P2D

Le modèle choisi s'appuie sur la résolution couplée d'équations décrivant la conservation de la charge, de la masse, ainsi que la cinétique des réactions électrochimiques, dans les phases solide et liquide du système.

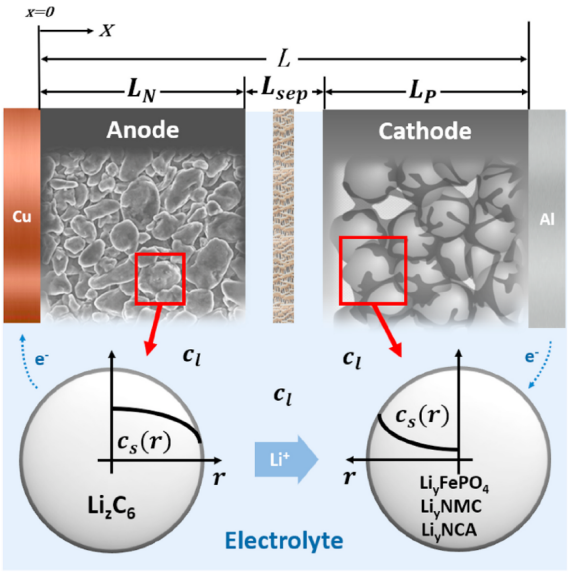


FIGURE 2.1 – Représentation de la géométrie à l'échelle électrode du modèle P2D et des variables physiques associées (image issue de l'article de Crawford et al. [108]).

2.1.2.1 Équations du milieu poreux

Courant dans la phase solide Dans les électrodes, la conduction électronique est assurée par la phase solide constituée du matériau actif conducteur. Le transport du courant y suit la loi d'Ohm :

$$i_s = -\sigma_{eff} \frac{\partial \Phi_s}{\partial x} \tag{2.1}$$

Où i_s désigne la densité de courant dans la phase solide (en A/m^2) et Φ_s le potentiel électrique dans cette phase (en V). La conductivité électrique effective du matériau actif

est notée σ_{eff} (en S/m) qui est différente de la conductivité électrique en raison de la structure poreuse du milieu, cette conductivité effective est réduite par un facteur $(1-\varepsilon)^{br}$, où ε est la porosité de l'électrode (fraction de volume occupée par l'électrolyte), et br est le coefficient de Bruggeman, utilisé pour modéliser les effets de tortuosité dus à la microstructure explicité dans l'équation 2.2.

$$\begin{aligned} \sigma_{eff} &= \sigma(1-\varepsilon)^{br} \\ \tau &= \varepsilon^{1-br} \end{aligned} \tag{2.2}$$

Où τ est la tortuosité de l'électrode.

Conditions aux limites : Aux interfaces électrode/collecteur, des conditions de continuité sur les flux et les potentiels sont imposées. A l'interface entre collecteurs et électrode, le courant fixent un flux de courant externe via une condition de Neumann sur le potentiel solide :

$$-\sigma_{eff}\frac{\partial \Phi_s}{\partial x} = \frac{I}{S} \tag{2.3}$$

où I est le courant appliqué à la cellule (en A) et S la surface de l'électrode (en m^2).

À l'interface entre l'électrode et le séparateur, ce dernier joue le rôle d'isolant électronique, empêchant tout contact direct entre les deux électrodes. La condition de continuité sur les flux impose alors l'équation suivante :

$$\frac{\partial \Phi_s}{\partial x} = 0 \tag{2.4}$$

Courant dans la phase liquide Dans l'électrolyte liquide présent dans les pores de l'électrode et du séparateur, le courant i_e (en A/m^2) est transporté par les ions dissous. Ce transport dépend à la fois du champ électrique et des gradients de concentration, et il est influencé par les propriétés physico-chimiques du milieu. L'expression du courant ionique dans l'électrolyte s'écrit :

$$i_e = \kappa\varepsilon^{br}\left(\frac{2RT}{F}(1-t^+)\left(1-\frac{d\ln(f_+)}{d\ln(c)}\right)\frac{\nabla \ln c_e}{c_e} - \frac{\partial \Phi_e}{\partial x}\right) \tag{2.5}$$

Où, i_e désigne la densité de courant dans la phase liquide (en A/m^2), κ est la conductivité de l'électrolyte (en S/m), R la constante universelle des gaz parfaits (en $J/mol \cdot K$), T la température (en K), F la constante de Faraday (en C/mol), t^+ le nombre de transport des cations, f_+ le coefficient d'activité du cation, c_e la concentration molaire d'ion lithium dans l'électrolyte (en mol/m^3) et Φ_e le potentiel dans l'électrolyte (en V). Comme pour la phase solide, la tortuosité du milieu poreux est

prise en compte par le facteur de correction ε^{br} appliqué à la conductivité.

Conditions aux limites : Aux interfaces électrode/collecteur, le courant circule uniquement par la phase solide. Le courant i_e s'annule donc :

$$i_e = 0 \tag{2.6}$$

Aux interfaces électrode/séparateur, à l'inverse, le courant circule uniquement par la phase ionique. Le courant i_s s'annule donc :

$$i_s = 0 \tag{2.7}$$

Conservation des courants La conservation globale du courant dans la cellule impose que la somme des densités de courant dans les phases solide et liquide est constante. Ce principe conduit à :

$$\frac{\partial i_e}{\partial x} = -\frac{\partial i_s}{\partial x} = a i_t \tag{2.8}$$

où i_t représente le courant surfacique résultante de toutes les réactions à l'interface entre électrolyte et matière active (en A/m^2) et a la surface spécifique interfaciale (en m^2/m^3)

Conservation de la matière dans l'électrolyte La concentration des ions lithium dissous dans l'électrolyte évolue sous l'effet de la diffusion le long de l'axe x, ainsi que des réactions électrochimiques se produisant à l'interface avec le matériau actif. L'équation de conservation dans la phase liquide s'écrit :

$$\varepsilon \frac{\partial c_e}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x}\left(D_e \varepsilon^{br} \frac{\partial c_e}{\partial x} \right) = \frac{a(1-t^+)}{F} i_t \tag{2.9}$$

où D_e est le coefficient de diffusion de l'électrolyte (en m^2/s) et t^+ le nombre de transport cationique.

Conditions aux limites : Les équations de transport dans l'électrolyte doivent être complétées par des conditions aux limites adaptées aux interfaces de la cellule. A l'interface entre l'électrode et le collecteur de courant, aucun flux net de matière ne traverse la frontière solide, le courant étant uniquement assuré par la conduction ionique dans l'électrolyte. Une approximation est donc prise :

$$-D_e \varepsilon^{br} \frac{\partial c_e}{\partial x} = 0 \tag{2.10}$$

2.1.2.2 Equation au sein de la particule

Diffusion du lithium dans la matière active Au sein des particules sphériques de matériau actif, le lithium se diffuse radialement. Cette diffusion, gouvernée par une équation de Fick en coordonnée sphérique, permet de suivre l'évolution de la concentration c_s (en mol/m^3) du lithium en fonction du rayon r et du temps t :

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial c_s}{\partial r}\right) \tag{2.11}$$

où D_s est le coefficient de diffusion du lithium dans la phase solide (en m^2/s).

Conditions aux limites : En surface de particule nous avons le la cinétique d'insertion qui est défini par le courant interfacial i_n selon l'équation suivante :

$$-D_s\frac{\partial c_s}{\partial x} = \frac{i_n}{F} \tag{2.12}$$

Alors qu'au cœur de la particule, le lithium a fini de s'insérer sa variation s'annule donc :

$$-D_s\frac{\partial c_s}{\partial x} = 0 \tag{2.13}$$

2.1.2.3 Equation à l'interface entre particule et électrolyte

Cinétique des réactions électrochimiques Les réactions d'intercalation et de désintercalation du lithium à l'interface électrode/électrolyte sont décrites par la loi de Butler-Volmer. Cette expression relie la densité de courant réactionnel i_n à la surtension η :

$$i_n = i_0(x_{Li}, C_e)\left[\exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT}\eta\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c F}{RT}\eta\right)\right] \tag{2.14}$$

où i_0 est la densité de courant d'échange (en A/m^2) dépendant du taux de lithiation de la particule et de la concentration d'ion lithium dans l'électrolyte, et α_a, α_c sont les coefficients de transfert de charge anodique et cathodique. La surtension η, quantifiant l'écart entre les potentiels réels et l'équilibre thermodynamique, est définie par :

$$\eta = \Phi_{ei} - \Phi_s - E_0 \tag{2.15}$$

où, Φ_{ei} est le potentiel de l'électrolyte à l'interface entre l'électrolyte et la particule de matière active, E_0 le potentiel d'équilibre de l'électrode issu de l'open-circuit potential (OCP) (en V), dépendant de la concentration locale de lithium dans la phase solide. Cette relation peut aussi s'écrire en utilisant la capacité de double couche qui

est comprise dans notre implémentation du modèle :

$$\begin{aligned} U_{dl} &= -\eta - E_0 \\ U_{dl} &= \Phi_s - \Phi_{ei} \end{aligned} \tag{2.16}$$

2.1.3 Modélisation de la croissance de la SEI

Sur la base de l'état de l'art présenté dans la Section 1.2.2.2, nous avons décidé d'opter ici pour une approche où la croissance de la SEI est contrôlée par la diffusion des solvants à travers une couche poreuse, et où la cinétique de formation est régie par une loi de Tafel. Les effets de cette couche sur les propriétés électrochimiques locales sont également pris en compte à travers une résistance interfaciale croissante proportionnellement à son épaisseur δ_{sei}.

La réaction parasite est modélisée par un courant parasitaire $i_{p,sei}$, qui dépend de la surtension locale η_{sei} entre la phase solide et la phase électrolytique. La relation suit une loi de Tafel :

$$\begin{aligned} i_{p,sei} &= F k_{sei} \left(\frac{C_x}{C_x^0} \right)^{\alpha_{sei}} \exp\left(\frac{-(1-\alpha_{sei}) F \eta_{sei}}{RT} \right) \\ \eta_{sei} &= \Phi_{ei} - \Phi_s - E_{0,sei} \end{aligned} \tag{2.17}$$

où C_x désigne la concentration locale en espèces réactives impliquées dans la formation de la SEI, généralement des solvants électrolytiques, C_x^0 est la concentration initiale de solvant dans l'électrolyte et $E_{0,sei}$ représente le potentiel d'équilibre de la réaction de formation de la SEI, c'est-à-dire le potentiel auquel la réaction peut se produire.

La croissance de la couche SEI dépend notamment de la diffusion d'espèces réactives (telles que les solvants) à travers cette couche. Dans le cadre de notre modélisation, la SEI est considérée comme une couche poreuse au sein de laquelle les mécanismes de diffusion peuvent être décrits à l'aide de la loi de Fick. Cette loi établit que le flux diffusif $\vec{J}$ d'une espèce chimique est proportionnel au gradient de sa concentration :

$$\frac{\partial C_x}{\partial t} = \nabla \cdot \vec{J} = -\nabla \cdot (D \vec{\nabla} C_x) \tag{2.18}$$

où $\vec{J}$ est le flux diffusif de solvant et D le coefficient de diffusion effectif du solvant dans la SEI. Cette équation exprime que l'évolution temporelle de la concentration est liée à la divergence du flux diffusif, conformément à la seconde loi de Fick.

Le taux de croissance de la couche de sei est alors proportionnel au courant parasite $i_{p,sei}$ selon la relation 2.19 :

$$\frac{\partial \delta_{sei}}{\partial t} = K_{sei}\, i_{p,sei} \tag{2.19}$$

où la constante K_{sei}, homogène à des m^3/C, permet de convertir un flux de charge en vitesse de croissance d'épaisseur. Elle dépend des propriétés du matériau formant la SEI. Elle est définie par :

$$K_{sei} = \frac{M_{sei}}{z_{sei}\, \rho_{sei}\, F} \tag{2.20}$$

où M_{sei} est la masse molaire du produit de réaction formant la SEI, ρ_{sei} sa masse volumique et z_{sei} le nombre d'électrons échangés par mol.

Enfin, pour modéliser l'impact de cette couche sur les performances électrochimiques (telles que l'impédance électrochimique et la résistance interne), nous introduisons une résistance R_{sei}, proportionnelle à son épaisseur δ_{sei}, et à la conductivité ionique κ_{sei} des ions lithiums :

$$R_{sei} = \frac{\delta_{sei}}{\kappa_{sei}} \tag{2.21}$$

Cette résistance de SEI permet de réécrire les surtensions d'électrode de l' équation 2.15 et l'équation 2.17 en ajoutant ce terme de résistance de SEI selon la relation 2.22, ce qui nous permet de d'expliquer la différence entre les termes Φ_{ei} et Φ_e qui seraient égaux si δ_{SEI} était nul.

$$\begin{aligned} \eta &= \Phi_e - \Phi_s - E_0 - i_{sei} R_{sei} \\ \eta_{sei} &= \Phi_e - \Phi_s - E_{0,sei} - i_{sei} R_{sei} \end{aligned} \tag{2.22}$$

où i_{sei} est le courant surfacique passant par la couche de SEI comme présenté sur le schéma électrique 2.2

Afin de capturer plus finement l'impact de la croissance de la SEI sur la réponse électrochimique de la cellule, notamment en impédance, nous avons également introduit une capacité supplémentaire associée à l'interface, connectée à la fois au circuit d'insertion du lithium et à celui de formation de la SEI. Cette capacité représente la double couche locale et permet de faire apparaître une **seconde boucle capacitive** dans les spectres d'impédance, typiquement associée au processus de formation de la SEI.

Lorsque la croissance de la SEI est active, cette boucle secondaire se distingue de celle de l'insertion par sa position fréquentielle et son amplitude. Ce comportement permet d'expliquer à la fois l'apparition d'une seconde boucle à haute fréquence en phase

de vieillissement actif, et son absence dans les cas où le dépôt de SEI est négligeable.

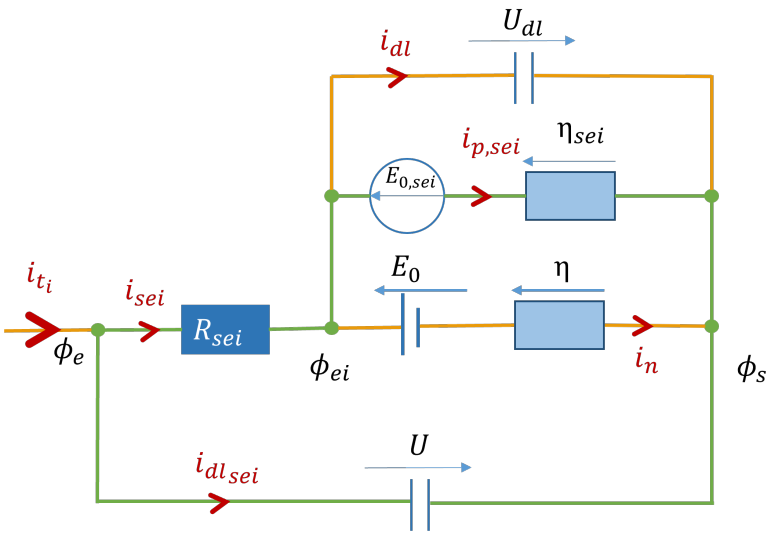


FIGURE 2.2 – Schéma électrique équivalent de l'interface électrode/électrolyte incluant les effets de la couche de SEI. La branche orange correspond au circuit d'insertion du lithium, avec sa résistance de transfert et la capacité interfaciale. La branche verte représente la formation de la SEI, incluant la cinétique parasitaire, la résistance croissante R_{sei} associée à l'épaisseur de la couche, ainsi qu'une capacité propre à ce processus. L'ensemble permet de rendre compte de l'apparition éventuelle d'une seconde boucle d'impédance, caractéristique d'une croissance active de la SEI.

Une seconde contribution directe de la croissance de cette SEI est sa contribution à la LLI du fait du courant de fuite $i_{p,sei}$ qui consomme du lithium ce qui provoque donc un décalage des électrodes et une baisse de capacité totale.

2.1.4 Modélisation du Lithium Plating et d'électro-réduction

Afin d'implémenter le lithium plating, à l'instar des modèles présentés dans la sous-sous-section 1.2.2.3, nous avons opté pour l'utilisation d'une loi de Butler-Volmer dont la partie responsable de la réversibilité du lithium plating est limitée par une fonction porte. Cette fonction $\Pi(\delta_{LP} - \delta_{LP,irr})$ permet d'interdire tout l'électro-réduction si l'épaisseur de lithium métallique atteint un seuil minimal fixé, représentant la part irréversible ou isolée. Ce terme assure non seulement une interprétation physique du lithium inactif, mais il permet également de prévenir l'apparition d'un courant parasite négatif dans le modèle, qui correspondrait à une électro-réduction non justifiée physiquement, en particulier lorsque δ_{LP} est nul ou presque nul.

$$i_{p,LP} = i_{0,LP}\left(\frac{c_e}{c_e^0}\right)^{\alpha_{LP}}\left[\max\left(0, \exp\left(\frac{-(1-\alpha_{LP})F\eta_{LP}}{RT} - 1\right)\right)\right.$$
$$\left. + \Pi(\delta_{LP} - \delta_{LP,\text{irr}})\min\left(0, -\exp\left(\frac{\alpha_{LP}F\eta_{LP}}{RT} + 1\right)\right)\right] \tag{2.23}$$

où, $i_{0,LP}$ est la densité de courant d'échange associée au lithium métallique, α_{LP} est le coefficient de transfert de charge et η_{LP} est la surtension obtenue comme sur le schéma électrique 2.3, définie comme suit :

$$\eta_{LP} = \Phi_e - \Phi_s - E_{0,LP} \tag{2.24}$$

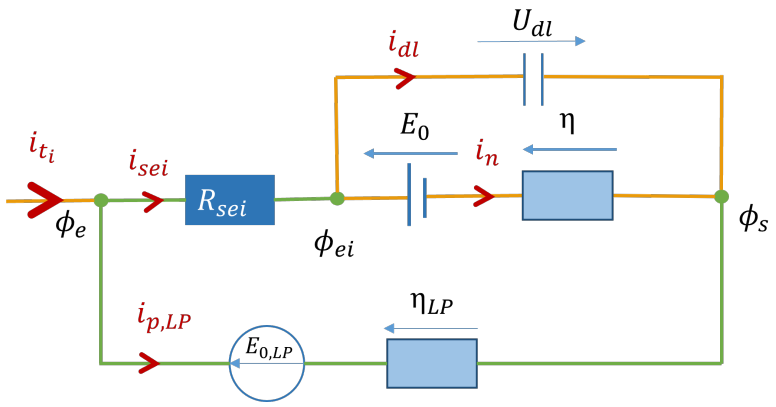


FIGURE 2.3 – Schéma électrique équivalent de l'interface électrode/électrolyte avec en orange le circuit d'insertion du lithium et en vert le circuit de formation de de lithium plating

Cette expression de η_{LP} inclut la chute ohmique à travers la couche SEI, traduite par $i_{sei}R_{sei}$, afin de tenir compte de l'impact de la résistance interfaciale sur le déclenchement du plating.

L'évolution de l'épaisseur de la couche de lithium métallique déposée, notée δ_{LP}, est directement liée au flux de courant de plating $i_{p,LP}$, selon :

$$\frac{\partial \delta_{LP}}{\partial t} = K_{LP}\, i_{p,LP} \tag{2.25}$$

Le coefficient K_{LP}, homogène à des m^3/C, assure la conversion du courant surfacique (A/m^2) en une vitesse de croissance d'épaisseur (m/s). Il est défini par :

$$K_{LP} = \frac{M_{Li}}{\rho_{Li}F} \tag{2.26}$$

où, M_{Li} est la masse molaire du lithium métallique g/mol et ρ_{Li} est sa masse volumique g/m^3 .

Cette formulation permet de suivre en chaque point de l'électrode l'accumulation temporelle de lithium métallique sous l'effet du courant local. En cas d'électro-réduction ($i_{p,LP} < 0$), l'épaisseur diminue, tant que la contrainte irréversible $\delta_{LP} > \delta_{LP,\text{irr}}$ est satisfaite.

A l'instar de la SEI, le courant de formation $i_{p,LP}$ contribue aussi à une perte de lithium cyclable et donc de capacité.

Soit i_{t_i} le courant volumique local extrait de la phase liquide, il alimente d'une part la réaction d'insertion du lithium dans la ou les particules actives i_{n_i}, et d'autre part les courants de charge des capacités de doubles couches i_{dl} et $i_{dl_{sei}}$ respectivement les doubles couches de la particule de matière active et celle supposée de la SEI. En parallèle, une fraction de ce courant est consommée par les phénomènes de vieillissement, sous forme de courants parasites liés à la formation de la couche de SEI $i_{p,SEI}$ et au lithium plating $i_{p,LP}$.

Le schéma électrique présenté en figure 2.4 illustre le circuit équivalent que nous utilisons pour représenter ces différents processus à l'échelle d'une particule unique. Ce formalisme repose sur une modélisation inspirée du cadre de Newman, adaptée pour intégrer à la fois les contributions électrochimiques classiques et les mécanismes de vieillissement.

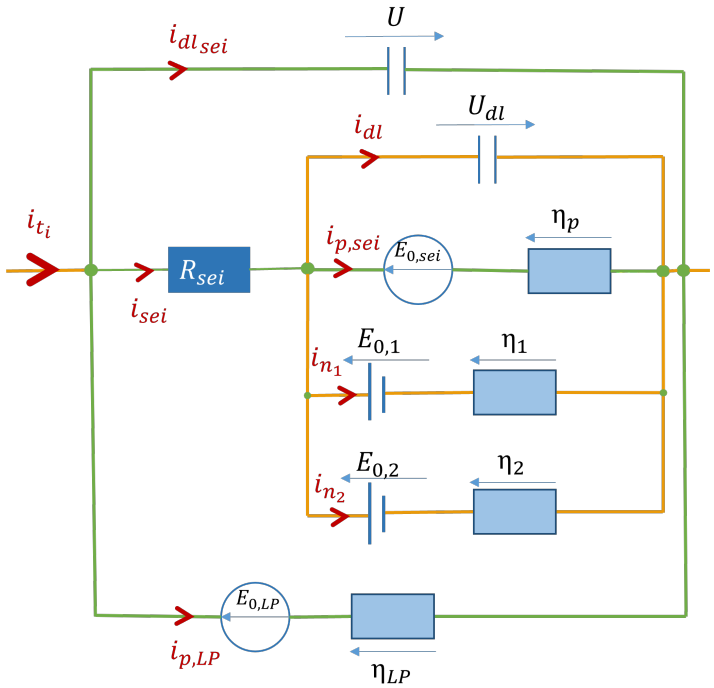


FIGURE 2.4 – Circuit équivalent représentant une particule de Newman, incluant les contributions du courant parasitaire de formation de SEI i_p, du lithium plating i_{Li}, de la SEI déjà présente (via R_{sei} et cette capacité de double couche de SEI en parallèle de toutes les autres réaction), et des composants capacitifs et résistifs associés. Dans cet exemple, nous avons considéré un mélange de 2 matériaux actifs.

2.1.5 Obstruction des pores (Pore clogging)

Intégration dans notre modèle

Conformément à ce qui a été présenté en 1.2.2.6, dans notre modèle, le pore clogging est représenté par un état dynamique supplémentaire décrivant l'évolution temporelle de la porosité locale ε au sein des électrodes. Cette diminution progressive de porosité résulte de l'accumulation continue de couches de SEI et de lithium métallique, lesquelles obstruent progressivement les pores de la matrice active. Toutefois, dans notre approche, la variation de porosité $\Delta\varepsilon$ n'est pas évaluée par rapport à un état vierge (sans SEI ni lithium métallique), mais relativement à un état de référence correspondant à la fin de la phase de formation de la cellule. En effet, dès le début de vie, une quantité non négligeable de SEI est déjà présente, formée lors du procédé de fabrication. Cette couche initiale est nécessaire au bon fonctionnement de la cellule, en assurant la passivation de l'électrode négative. Ces valeurs initiales sont estimées par un calage préalable. Ainsi, seule l'évolution supplémentaire de ces couches au cours du vieillissement est considérée comme responsable d'une perte effective de porosité. Le phénomène est alors formulé par :

$$\Delta\varepsilon = -a\,\Delta(\delta_{\mathrm{LP}} + \delta_{\mathrm{sei}}) \tag{2.27}$$

où $\Delta(\delta_{\mathrm{LP}} + \delta_{\mathrm{sei}})$ représente l'évolution cumulée du dépôt de lithium métallique et de la couche de SEI, mesurée par rapport à leur épaisseur post-formation.

où a est un coefficient de conversion volumique, δ_{LP} et δ_{sei} représentant respectivement les épaisseurs de lithium métallique déposé et de SEI formée.

La porosité ε ainsi obtenue est recalculée à chaque pas de temps, et ses effets sont intégrés dans les équations de transport de l'électrolyte à travers la modification de la tortuosité, selon la loi de Bruggeman de l'équation 2.2

La modélisation conjointe de la croissance de la SEI et du lithium plating permet de représenter deux des principaux mécanismes de vieillissement affectant l'électrode négative. Ces phénomènes induisent non seulement une perte de lithium cyclable, mais également une altération progressive des propriétés de transport dans les pores. Leur intégration cohérente dans le modèle P2D permet d'évaluer leur impact respectif et cumulé sur la performance de la cellule lors de sollicitations rapides ou prolongées.

2.1.6 Perte de matériaux actifs (LAM)

Dans le modèle P2D, seule la matière active (par exemple le graphite dans l'électrode négative) participe aux réactions électrochimiques, tandis que le liant et les autres

composants inactifs sont considérés comme électrochimiquement neutres. Afin de représenter la perte progressive de matière active au cours du vieillissement, nous introduisons un facteur x_{LAM} représentant la fraction de matière initialement active devenue électrochimiquement inactive.

L'évolution des proportions de matériaux actifs et inactifs est alors décrite comme suit :

$$\begin{aligned} W_{Act} &= W_{Act_0} \cdot (1 - x_{LAM}) \\ W_{Inact} &= W_{Inact_0} + W_{Act_0} \cdot x_{LAM} \end{aligned} \tag{2.28}$$

où W_{Act} et W_{Inact} représentent respectivement la proportion de matériau actif et inactif à un intant de temps t et W_{Act_0} et W_{Inact_0} représentent respectivement la proportion de matériau actif et inactif en début de vie.

Cette perte de matière active réduit la surface spécifique interfaciale a selon l'équation 2.29 :

$$a = \frac{3}{r}(1 - \varepsilon)\frac{\rho_{tot}}{\rho_{ma}} W_{Act} \tag{2.29}$$

où ρ_{tot} et ρ_{ma} sont respectivement la masse volumique de l'électrode et la masse volumique du matériau actif.

Ce paramètre intervient ensuite dans les équations de conservation, notamment l'équation 2.9 et l'équation 2.8, qui dépendent directement de cette surface d'échange.

L'évolution temporelle de x_{LAM} est modélisée à l'aide d'une loi empirique inspirée de travaux expérimentaux menés au CEA. Elle dépend de plusieurs paramètres physicochimiques tels que l'état de charge local x_{Li}, la porosité ε et la température T, par le biais d'une loi de type Arrhenius :

$$\frac{dx_{LAM}}{dt} = \frac{\frac{K_{LAM}^2}{t_{ref}}(1 - x_{Li})^2 \exp\left(-2\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right)}{x_{LAM} + K_{LAM}(1 - x_{Li})\sqrt{\varepsilon}\exp\left(-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right)} \tag{2.30}$$

Cette formulation permet de capturer la non-linéarité du phénomène, avec une accélération de la perte de matière active dans certaines conditions (par exemple à haute température ou à faible état de charge). Bien que purement empirique, ce modèle reproduit efficacement l'évolution de la capacité observée expérimentalement, notamment la chute rapide en fin de vie de la cellule.

2.1.7 Implémentation dans Simulink

Pour mettre en œuvre les systèmes d'équations électrochimiques, nous avons choisi l'environnement de modélisation Simulink, largement utilisé dans le domaine du contrôle-commande et particulièrement adapté aux applications liées aux systèmes de gestion de batterie (Battery Management Systems, BMS). Cet environnement impose une exécution *causale*, ce qui interdit la présence de boucles algébriques dans les schémas d'exécution du modèle et nécessite donc une reformulation appropriée des équations.

2.1.7.1 Résolution des équations de transport et de migration

Le modèle P2D repose sur une représentation spatio-temporelle des phénomènes de transport qui gouvernent la dynamique interne de la cellule. Parmi ceux-ci, la diffusion des espèces constitue un processus fondamental affectant à la fois les performances et le vieillissement de la batterie. Trois équations de transport distinctes sont considérées dans notre modèle, chacune décrivant le transport d'une espèce dans un milieu spécifique :

- Le transport des ions Li^+ dans l'électrolyte liquide, sous l'effet des gradients de concentration et de potentiel électrique. Elle est gouvernée par une forme couplée des lois de Nernst–Planck et de Fick.
- La diffusion du lithium dans la matière active solide, généralement modélisée par une équation de diffusion sphérique, représentant le transport radial du lithium dans les particules d'électrode.
- La diffusion des solvants réactifs à travers la couche de SEI, qui conditionne la cinétique de croissance de cette couche passivante en limitant l'accès des réactifs au substrat.

Toutes les équations de diffusion sont dérivées du principe fondamental de conservation de la matière et de la loi de Fick. Chaque équation est ensuite résolue par la méthode des volumes finis.

Ainsi, en reprenant :

$$\frac{\partial C_x}{\partial t} = \nabla \cdot \vec{J} = -\nabla \cdot (D\vec{\nabla} C_x) \tag{2.31}$$

On applique une intégrale volumique à gauche et à droite, dans le cadre de la méthode des volumes finis, où l'on suppose que la concentration C_x est uniformément répartie à l'intérieur de chaque cellule de volume V_i. Après une application du théorème de la divergence à droite, cette relation s'exprime pour un volume V_i donné avec S_i la surface contour du volume V_i :

$$\frac{\partial C_x}{\partial t} V_i = \oiint_{S_i} D\vec{\nabla}(C_x) \cdot d\vec{S_i} \tag{2.32}$$

L'équation (2.32) décrit alors le couplage entre la variation de concentration dans une maille et le flux diffusif net traversant sa surface.

2.1.7.2 Gestion de la répartition des courants

La répartition du courant entre les différentes réactions électrochimiques est obtenue à partir du **modèle en ligne de transmission** (Transmission Line Model, TLM), représenté en figure 2.5. Ce modèle discrétise spatialement l'électrode en un réseau de mailles couplant :

— la conduction électronique dans la phase solide (en orange), modélisée par une résistance effective. La forme discrète de équation 2.1 s'écrit :

$$i_{s,i} = -\frac{\sigma(1-\varepsilon)^{br}}{\Delta x} \Delta\Phi_s \tag{2.33}$$

— la conduction ionique dans l'électrolyte (en bleu). À partir de équation 2.5, le gradient de potentiel dans la phase liquide est donné par :

$$\frac{\partial \Phi_e}{\partial x} = -\frac{i_e}{\kappa \varepsilon^{br}} + \frac{2RT}{F}(1-t^+)\left(1 + \frac{d\ln(f_+)}{d\ln(c)}\right)\frac{\nabla \ln c_e}{c_e} \tag{2.34}$$

La différence de potentiel entre deux mailles Φ_i et Φ_{i+1} peut alors s'écrire :

$$\Phi_{e,i} - \Phi_{e,i+1} = u_{i,i+1} + e_{i,i+1} \tag{2.35}$$

avec

$$\begin{aligned} u_{i,i+1} &= \frac{\Delta x\, i_e}{\kappa \varepsilon^{br}}, \\ e_{i,i+1} &= \Delta x \cdot \frac{2RT}{F}(1-t^+)\left(1 + \frac{d\ln(f_+)}{d\ln(c)}\right)\frac{\nabla \ln c_e}{c_e}. \end{aligned} \tag{2.36}$$

— les courants faradiques locaux i_{t_i}, décrits par des lois cinétiques de type Butler–Volmer ou Tafel. Le terme $\frac{\nabla \ln c_e}{c_e}$ est discrétisé à l'aide des valeurs de concentration c_e obtenue avec les équations de diffusion.

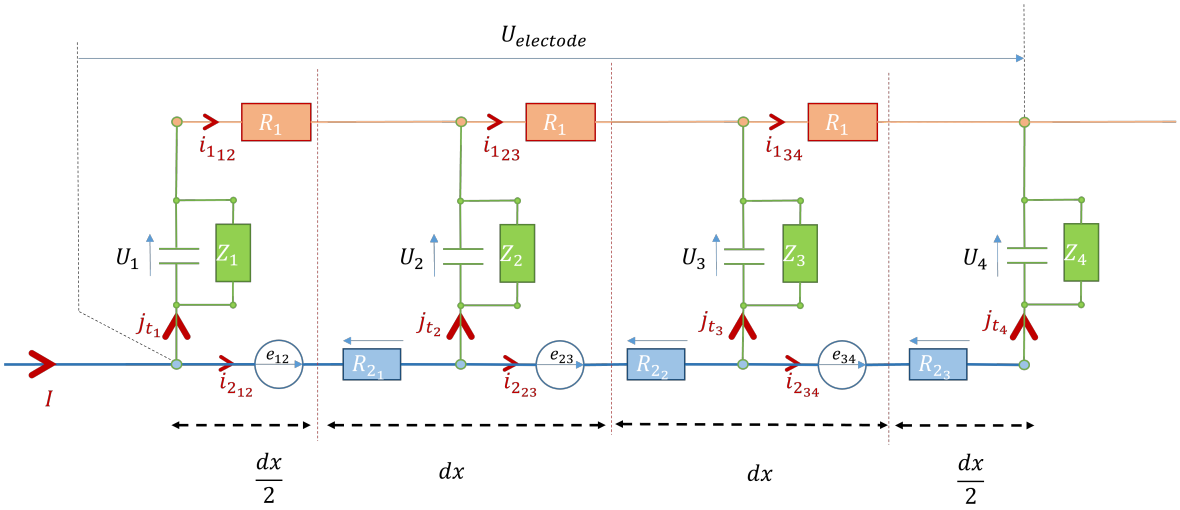


FIGURE 2.5 – Schéma électrique du modèle TLM dans une électrode discrétisée en quatre mailles. La phase solide est représentée en orange, la phase liquide en bleu, et les liaisons verticales (en vert) modélisent la capacité de double couche et les réactions électrochimiques locales.

Ce formalisme conduit à un système d'équations différentielles-algébriques qui n'est pas causal par nature, mais qui reste linéaire et donc solvable en appliquant les lois de Kirchhoff. La présence de la capacité de double couche assure la continuité C^1 du problème et permet sa reformulation sous la forme d'un circuit équivalent.

On définit d'abord la distance entre mailles Δx, et les résistances effectives :

$$R_1 = \frac{\Delta x}{\sigma_{\text{eff}}}, \qquad R_{2,i} = \frac{\Delta x}{\kappa_{\text{eff},i}} \tag{2.37}$$

où R_1 correspond à la résistance électronique surfacique et $R_{2,i}$ à la résistance ionique surfacique évaluée à chaque interface entre mailles.

Les équations de conservation s'écrivent alors, pour une maille i :

$$\frac{i_{1_{i-1,i}} - i_{1_{i,i+1}}}{\Delta x} = -y_{t_i}, \qquad \frac{i_{2_{i-1,i}} - i_{2_{i,i+1}}}{\Delta x} = y_{t_i} \tag{2.38}$$

où i_1 et i_2 désignent respectivement les courants solides et ioniques, et y_t le courant faradique local.

Dans le cas d'une électrode discrétisée en $N = 4$ mailles, on obtient sept lois des

nœuds :

$$\begin{aligned}
\frac{\Delta x}{2} y_{t1} + i_{2_{12}} &= i \\
\Delta x\, y_{t2} - i_{2_{12}} + i_{2_{23}} &= 0 \\
\Delta x\, y_{t3} - i_{2_{23}} + i_{2_{34}} &= 0 \\
\frac{\Delta x}{2} y_{t4} - i_{2_{34}} &= 0 \\
-\frac{\Delta x}{2} y_{t1} + i_{1_{12}} &= 0 \\
-\Delta x\, y_{t2} - i_{1_{12}} + i_{1_{23}} &= 0 \\
-\Delta x\, y_{t3} - i_{1_{23}} + i_{1_{34}} &= 0
\end{aligned} \tag{2.39}$$

Auxquelles s'ajoutent les lois des mailles reliant les potentiels des capacités de double couche :

$$\begin{aligned}
R_1 i_{1_{12}} - R_{2,1} i_{2_{12}} &= U_1 - U_2 - e_{12} \\
R_1 i_{1_{23}} - R_{2,2} i_{2_{23}} &= U_2 - U_3 - e_{23} \\
R_1 i_{1_{34}} - R_{2,3} i_{2_{34}} &= U_3 - U_4 - e_{34}
\end{aligned} \tag{2.40}$$

Enfin, l'ensemble de ces équations peut être réécrit sous forme matricielle compacte :

$$A\, b = X \tag{2.41}$$

où A est la matrice des coefficients du système, b le vecteur des courants inconnus, et X le vecteur des sources (tensions et termes diffusifs).

Dans le cas d'une électrode discrétisée en quatre mailles, ces matrices peuvent s'écrire :

$$A = \left[\begin{array}{cccc|cccccc}
\frac{\Delta x}{2} & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & \Delta x & 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & \Delta x & 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & \frac{\Delta x}{2} & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\
-\frac{\Delta x}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\
0 & -\Delta x & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & 0 \\
0 & 0 & -\Delta x & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 \\
\hline
0 & 0 & 0 & 0 & R_{2,1} & 0 & 0 & -R_1 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & R_{2,2} & 0 & 0 & -R_1 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & R_{2,3} & 0 & 0 & -R_1
\end{array}\right]$$

$$\mathbf{b} = \begin{bmatrix} y_{t1} \\ y_{t2} \\ y_{t3} \\ y_{t4} \\ i_{2,12} \\ i_{2,23} \\ i_{2,34} \\ i_{1,12} \\ i_{1,23} \\ i_{1,34} \end{bmatrix} \qquad \mathbf{X} = \begin{bmatrix} i \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ U_2 - U_1 + e_{12} \\ U_3 - U_2 + e_{23} \\ U_4 - U_3 + e_{34} \end{bmatrix}$$

2.1.8 Modèle thermique

Dans le cadre de notre modèle couplé électrochimique–thermique, nous distinguons deux grandes catégories de sources thermiques générées dans la cellule : les sources irréversibles, liées à des phénomènes dissipatifs, et les sources réversibles, associées à l'entropie des réactions électrochimiques. Ces sources sont considérées à la fois au sein des particules de matière active et dans le milieu poreux.

2.1.8.1 Sources au sein des particules

Sources interfaciales Ces sources correspondent à la dissipation énergétique due à la surtensions η induites par les réactions d'intercalation/désintercalation. La densité de courant réactionnel i_n est déterminée à partir de la loi de Butler–Volmer introduite précédemment (équation 2.15) :

$$Q_{\text{interface}} = \eta \cdot i_n \cdot a \tag{2.42}$$

où i_n est la densité de courant faradique (en A/m^2) et a la surface spécifique interfaciale (en m^2/m^3).

Sources de diffusion dans la phase solide Lorsque le lithium se diffuse dans la particule, une dissipation apparaît, liée à l'écart en valeur absolue entre les OCP calculés en surface et sur la concentration moyenne de la particule :

$$Q_{\text{diff,s}} = |E^0(x_{\text{Li,avg}}) - E^0(x_{\text{Li,surf}})| \cdot i_n \cdot a \tag{2.43}$$

où $E^0(x_{\text{Li,surf}})$ est le potentiel d'équilibre de surface et $E^0(x_{\text{Li,avg}})$ celui associé à la concentration moyenne.

Sources réversibles Les sources réversibles proviennent de l'effet entropique des réactions d'intercalation/désintercalation. Elles dépendent à la fois de la température et du gradient entropique du potentiel d'équilibre (OCV) :

$$Q_{\text{rev}} = T \cdot F \cdot \frac{\partial E^0}{\partial T}(x_{\text{Li}}) \cdot \frac{\partial c}{\partial t} \tag{2.44}$$

où T est la température locale (en K), E^0 le potentiel d'équilibre (en V), et c la concentration locale de lithium dans la particule (en mol/m^3). Le calcul est effectué dans chaque maille au sein de la particule, puis intégré sur le rayon.

Homogénéisation des sources réversibles au niveau de l'électrode Les sources calculées localement sont ensuite moyennées pour fournir une densité de puissance dissipée par unité de volume d'électrode poreuse. Dans le cas d'électrodes constituées d'un mélange de plusieurs matériaux actifs (*blend*), la moyenne pondérée suivante est utilisée :

$$Q_{rev_{moy}} = \rho_{solid} \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \sum_{i=1}^{n} Q_{rev_i} \cdot \frac{w_i}{\rho_i} \tag{2.45}$$

où $Q_{rev_{moy}}$ est la puissance moyenne (en W/m^3), ρ_{solid} la densité moyenne de la phase solide (en kg/m^3), ε la porosité de l'électrode, w_i la fraction massique du matériau actif i, ρ_i sa densité (en kg/m^3), et Q_{rev_i} la puissance volumique générée dans le matériau i (en W/m^3).

2.1.8.2 Sources dans le milieu poreux

Sources ohmiques dans la phase solide La conduction électronique dans le réseau solide s'accompagne de sources résistives proportionnelles au carré du courant :

$$Q_{\text{ohmique,s}} = \frac{i_{s_i}^2}{\sigma_{\text{eff}}} \tag{2.46}$$

avec i_{s_i} le courant dans la phase solide de la maille i (en A/m^2) et σ_{eff} la conductivité effective de la phase solide (en S/m).

Sources ohmiques dans la phase liquide Le transport ionique dans l'électrolyte contenu dans le milieu poreux induit également des sources thermiques par effet ohmique et par effet diffusif :

$$Q_{\text{ohmique,e}} = -\nabla\Phi_e \cdot i_{e_i} \tag{2.47}$$

où i_{e_i} est la densité de courant ionique de la maille i (en A/m^2) et Φ_e le potentiel électrolytique.

2.1.8.3 Modèle thermique global

Toutes les sources de chaleur détaillées précédemment sont ensuite considérées dans un modèle thermique simplifié, adimensionnel (0D). L'ensemble de ces contributions est additionné pour former le terme source total Q_{total}, intégré dans l'équation de diffusion thermique de la cellule dans l'équation 2.48.

$$Q_{\text{ohmique,e}} + Q_{\text{ohmique,s}} + Q_{rev_{moy}} + Q_{\text{diff,s}} + Q_{\text{interface}} = Q_{\text{total}} \tag{2.48}$$

Le modèle ne prend pas en compte de changement de milieu ni d'hétérogénéités de transmission de chaleur. La dynamique thermique est décrite par une unique équation différentielle reliant l'évolution de la température interne T à la température ambiante T_{ext} et à la puissance générée Q_{total} :

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{T - T_{\text{ext}}}{R \cdot C} + \frac{Q_{\text{total}}}{C} \tag{2.49}$$

où R est la résistance thermique globale (en K/W), représentant les transferts de chaleur vers l'extérieur, et C est la capacité calorifique équivalente de la cellule (en J/K), caractérisant son inertie thermique. Ces paramètres R et C ne sont pas fixés a priori : ils seront ajustés par optimisation afin de reproduire le plus fidèlement possible le comportement thermique observé expérimentalement.

2.2 Étude de sensibilité et paramétrage du modèle

L'ensemble du travail de modélisation, incluant à la fois l'analyse de sensibilité et la phase de calibration, s'appuie sur une cellule lithium-ion cylindrique au format 18650, fournie par le fabricant BAK Battery, fabricant de cellules Li-ion (BAK). Cette cellule, à base de NMC811 en électrode positive et de graphite/silicium en électrode négative, a été caractérisée en profondeur dans le cadre du projet européen Trusted Ecosystem for Electrochemical Safety, Modelling and Analytics (projet UE) (TEESMAT). Les données expérimentales disponibles proviennent de campagnes menées au Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA), chez Flemish Institute for Technological Research (VITO), à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), ainsi que des essais personnels au Laboratoire d'Électrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI) couvrant une large gamme de sollicitations (*Galvanostatic Intermittent Titration Technique* (GITT), EIS, décharges galvanostatiques...).

2.2.1 Analyse de sensibilité et méthodologie

Cette étude de sensibilité vise à mieux comprendre la hiérarchie des mécanismes électrochimiques représentés, à orienter les efforts de recalage ciblé, et à anticiper les paramètres critiques dans une perspective de réduction de modèle ou d'incertitude.

La cellule BAK constitue le référentiel unique de notre étude. Elle a été utilisée pour l'analyse de sensibilité globale, en maintenant constants certains éléments structurels du modèle notamment les courbes de potentiel d'équilibre (OCP) et les lois de diffusion qu'elles soient solides ou ionique afin de garantir une cohérence physico-chimique. Quand bien même les paramètres ont été librement explorés dans leurs plages de variation respectives, ils l'ont été autour d'un socle commun représentatif de cette chimie réelle retrouvable en section A.1. Ainsi, afin de ne pas recalibrer toute la courbe, seule son amplitude est ajustée via un coefficient multiplicateur global. Ce choix permet de préserver la forme physique réaliste de la loi tout en autorisant une adaptation à la cellule considérée.

Le choix de la méthode de Sobol, associée à l'échantillonnage de Saltelli, repose sur sa capacité à fournir une décomposition quantitative et exhaustive de la variance de la sortie du modèle. Elle permet d'attribuer cette variance à chaque paramètre d'entrée, en tenant compte à la fois des effets individuels et des interactions, sans faire d'hypothèse de linéarité ou d'additivité. Contrairement aux approches locales (telles que les dérivées partielles ou les variations élémentaires), cette méthode explore globalement l'espace des paramètres, ce qui est essentiel pour un modèle fortement non linéaire et multi-

échelle comme le P2D.

La formulation introduite par Saltelli [109, 110] permet une estimation efficace des indices de Sobol de premier ordre et totaux, en optimisant la réutilisation des échantillons. Pour un modèle à d paramètres et un nombre d'échantillons de base N, la méthode nécessite $N \times (2d + 2)$ évaluations du modèle. Dans notre cas, avec $d = 17$ paramètres et $N = 500$, cela représente 8500 simulations.

L'indice de Sobol de premier ordre S_i, qui quantifie la contribution directe du paramètre X_i à la variance de la sortie Y, est défini par :

$$S_i = \frac{\mathrm{Var}_{X_i}\left[\mathbb{E}_{X_{\sim i}}(Y \mid X_i)\right]}{\mathrm{Var}(Y)} \tag{2.50}$$

où $X_{\sim i}$ désigne l'ensemble des paramètres autres que X_i, et $\mathrm{Var}(Y)$ la variance totale de la sortie.

L'indice total S_{Ti}, qui mesure l'effet global de X_i en incluant toutes ses interactions avec les autres paramètres, est défini par :

$$S_{Ti} = 1 - \frac{\mathrm{Var}_{X_{\sim i}}\left[\mathbb{E}_{X_i}(Y \mid X_{\sim i})\right]}{\mathrm{Var}(Y)} \tag{2.51}$$

Une forme alternative et pratique pour l'estimation numérique de l'indice total S_{Ti}, introduite par Saltelli [109], repose sur une structure d'échantillonnage qui implique trois matrices principales :

— une matrice $\mathbf{A} \in \mathbb{R}^{N \times d}$, contenant N échantillons indépendants des d paramètres ;

— une matrice $\mathbf{B} \in \mathbb{R}^{N \times d}$, également générée indépendamment de $\mathbf{A}$;

— une famille de matrices intermédiaires $\mathbf{I}^{(i)} \in \mathbb{R}^{N \times d}$, dans lesquelles seule la i-ième colonne de $\mathbf{A}$ est remplacée par celle de $\mathbf{B}$, c'est-à-dire :

$$\mathbf{I}^{(i)}_{:,j} = \begin{cases} \mathbf{B}_{:,j} & \text{si } j = i \\ \mathbf{A}_{:,j} & \text{sinon} \end{cases}$$

Cette structure permet une estimation efficace de deux types d'indices :

— **Indice de Sobol de premier ordre** S_i, basé sur la corrélation entre $f(\mathbf{B})$ et $f(\mathbf{I}^{(i)})$, donné par :

$$S_i = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^{N} f(\mathbf{A}_k) \left(f(\mathbf{I}^{(i)}_k) - f(\mathbf{B}_k) \right) \Big/ \mathrm{Var}(Y) \tag{2.52}$$

— **Indice total** S_{Ti}, qui mesure l'effet global de X_i, direct et via interactions, est donné par :

$$S_{Ti} = \frac{1}{2N} \sum_{k=1}^{N} \left(f(\mathbf{A}_k) - f(\mathbf{I}_k^{(i)}) \right)^2 \Big/ \mathrm{Var}(Y) \tag{2.53}$$

Le calcul nécessite donc :

$$N \text{ évaluations de } \mathbf{A}, \quad N \text{ de } \mathbf{B}, \quad N \times d \text{ de } \mathbf{I}^{(i)},$$

soit un total de $N \times (2d + 2)$ simulations.

Cette stratégie est bien adaptée aux modèles fortement non linéaires comme le P2D, car elle permet de quantifier efficacement l'influence des paramètres, y compris leurs interactions, à partir d'un nombre limité de simulations.

2.2.2 Analyse en décharge à courant constant

Une première analyse a été réalisée sur des essais de décharge galvanostatique à deux régimes contrastés :

— une décharge lente à D/20, sensible aux équilibres thermodynamiques,

— une décharge rapide à 3D, dominée par les effets ohmiques et les limitations de transport dans l'électrolyte et les particules.

L'analyse de sensibilité porte sur un ensemble de paramètres physiques regroupés par milieux fonctionnels : électrodes, électrolyte et assemblage de cellule (notamment la LLI). Chaque paramètre est supposé incertain dans une plage définie, indiquée dans le tableau 2.1, et est échantillonné à l'aide d'un plan d'expérience de type Saltelli. Les bornes minimales et maximales de ces plages sont issues de valeurs rapportées dans la littérature. Afin de conduire une étude générique, ces intervalles ont été définis indépendamment du matériau considéré ; ainsi, bien que certaines propriétés puissent différer sensiblement entre matériaux (par exemple la conductivité électronique du graphite généralement plus élevée que celle des matériaux de type NMC), les mêmes plages de variation ont été appliquées à l'ensemble des matériaux étudiés. Cette méthode permet d'estimer les indices de Sobol de premier ordre S_i, qui quantifient la part de variance de la sortie due au paramètre i seul et les indices de Sobol totaux S_{Ti} qui représentent toutes les variations couplées.

Un point notable et que nous nous comparons à un essai réalisé en condition controlé. Ainsi nous disposons de la température des essais à chaque instant ce qui évite des erreurs liées à une mauvaise représentation des conditions de cyclage. Le fait que la temprérature expérimentale de la cellule est intégré signifie que le modèle thermique n'a pas été étudié ici.

La sortie du modèle considérée ici est l'erreur quadratique moyenne (*Root Mean*

Square Error (erreur quadratique moyenne) (RMSE), 2.54) entre la tension simulée et la tension mesurée au cours d'un essai galvanostatique donné. Cette métrique est choisie car elle reflète directement la qualité du calage du modèle sur les données expérimentales.

$$Erreur = \frac{\mathrm{Var}\left[\mathbb{E}(Y \mid X_i)\right]}{\mathrm{Var}(Y)} \tag{2.54}$$

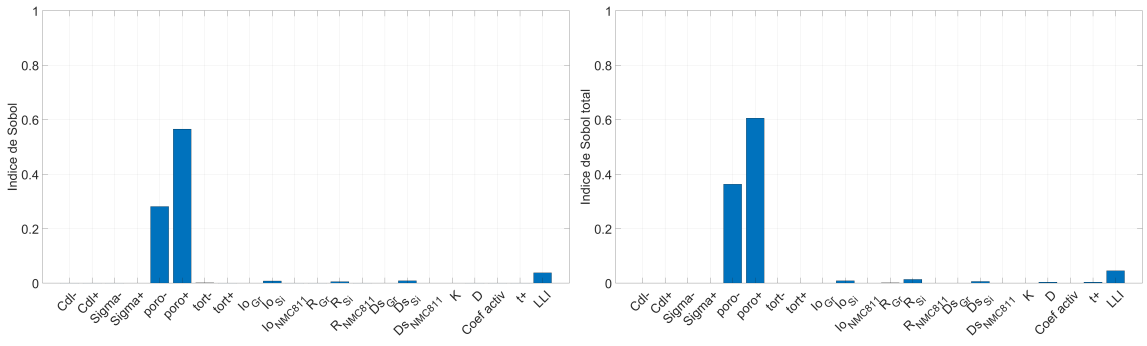
Les différents paramètres du modèle varient selon les plages du tableau 2.1.

Milieu	**Paramètre**	**Borne min**	**Borne max**
Électrode	Capacité de double couche	0.1 $\mathrm{F.m^{-2}}$	10 $\mathrm{F.m^{-2}}$
	Conductivité électronique	0.01 $\mathrm{S.m^{-1}}$	1 $\mathrm{S.m^{-1}}$
	Porosité	0.1	0.5
	Tortuosité	1.1	10
	Courant d'échange	0.8 $\mathrm{A.m^{-2}}$	10 $\mathrm{A.m^{-2}}$
	Rayon de particule	0.8 μm	10 μm
	Diffusivité solide (facteur multiplicatif)	0.1	10
Électrolyte	Conductivité ionique (facteur multiplicatif)	0.1	10
	Diffusivité ionique (facteur multiplicatif)	0.1	10
	Coefficient d'activité	0	10
	Nombre de transport	0.01	1
Assemblage cellule : LLI (%)		1	10

TABLE 2.1 – Plages de variation des paramètres utilisés dans l'analyse de sensibilité. Les courbes des différentes lois de diffusions et de conductivités sont en section A.1.

2.2.2.1 Décharge lente (D/20)

Résultats Les indices de Sobol calculés pour un régime de décharge lente (D/20) sont présentés dans la figure 2.6, qui montre les indices de premier ordre (2.6a) et d'ordre total (2.6b). Cette configuration correspond à un fonctionnement proche de l'équilibre thermodynamique, dans lequel les phénomènes diffusifs ou cinétiques ne sont pas limitants.



(a) (b)

FIGURE 2.6 – Indices de Sobol du premier ordre (2.6a) et d'ordre total (2.6b) pour la décharge à D/20

Analyse L'analyse met en évidence le rôle dominant de la porosité des électrodes, en particulier celle de l'électrode positive (`poro+`), suivie de la porosité de l'électrode négative (`poro-`). Ces deux paramètres influencent directement la quantité de matière active présente dans l'électrode, et donc la capacité théorique accessible. En effet, cette dernière peut s'exprimer, pour une électrode donnée, selon la relation suivante :

$$Q = \mathrm{Rq} \cdot L \cdot \rho \cdot (1 - \varepsilon) \cdot S \tag{2.55}$$

où Q est la capacité théorique massique du matériau actif (Ah/g), ρ sa masse volumique (kg/m^3), L l'épaisseur de l'électrode, et S la surface de l'électrode.

Dans un régime lent, où les limitations de transport sont négligeables, l'effet de la porosité s'exprime principalement via sa contribution au volume de solide actif, sans qu'il soit nécessaire d'invoquer des effets diffusifs.

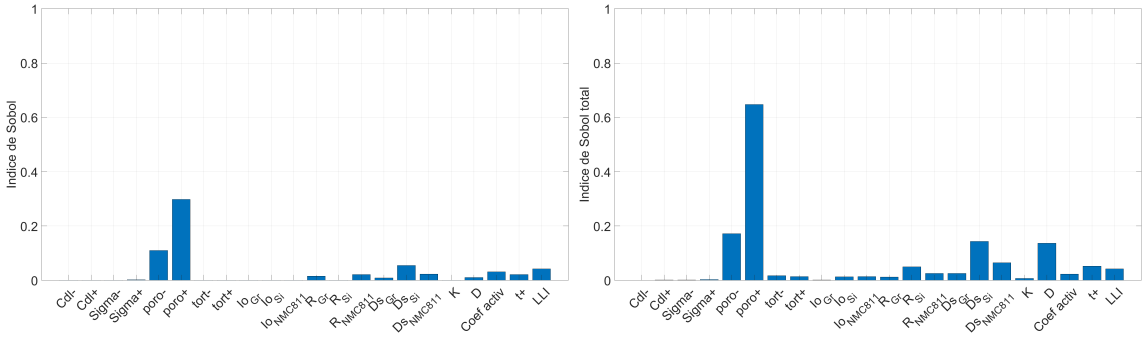
Le paramètre `LLI`, représentant une translation des OCP, présente une influence modérée. Il agit sur le décalage global de la courbe de tension simulée en réduisant la quantité de lithium cyclable, ce qui affecte la position effective des potentiels d'équilibre des deux électrodes.

Tous les autres paramètres, notamment ceux liés au transport ionique (conductivité et diffusivité de l'électrolyte), à la cinétique d'interface (courant d'échange), aux propriétés capacitives (`Cdl`), ou encore à la structure du réseau poreux (tortuosité), présentent une influence négligeable. Ce résultat est cohérent avec la faible sollicitation dynamique du système dans ce régime.

En résumé, cette analyse montre que dans un régime de décharge lente, seuls les paramètres affectant directement la capacité active (porosité, LLI) sont significatifs. Les phénomènes dynamiques n'induisent pas d'écart de tension notable, ce qui permet une simplification importante dans le cadre du calage du modèle sur ces conditions spécifiques.

2.2.2.2 Décharge rapide (3D)

Résultats Les indices de Sobol obtenus pour une décharge rapide à 3D sont présentés dans la figure 2.7, avec les indices de premier ordre (2.7a) et d'ordre total (2.7b).



(a) (b)

FIGURE 2.7 – Indices de Sobol du premier ordre (2.7a) et d'ordre total (2.7b) pour la décharge à 3D

Analyse Contrairement à la configuration à faible intensité, ce régime sollicite fortement les phénomènes de transport et de cinétique, ce qui se reflète dans la diversité des paramètres influents. Pour faciliter l'interprétation, l'analyse est structurée par milieu physique.

Milieu électrode — Les paramètres les plus influents demeurent les porosités des électrodes, en particulier celle de la électrode positive (`poro+`), dont l'indice total dépasse 0,6. Comme en régime lent, cette influence est liée à la quantité de matière active disponible, via la relation 2.55,mais à cela s'ajoute aussi l'influence sur les coefficients de diffusion effectifs.

En revanche, plusieurs paramètres électrochimiques deviennent désormais significatifs :

- Les *courants d'échange* (i_0) des matériaux actifs (notamment le graphite et le silicium) présentent une contribution non négligeable, en raison des limitations cinétiques à fort courant.
- Les *rayons de particules* influencent la capacité de diffusion intra-particulaire ainsi que sur la surface effective d'échange, et donc sur la polarisation liée à l'équation de Butler-Volmer.
- La *diffusivité solide* influence elle aussi de manière significative

Milieu électrolyte — Contrairement au régime lent, les paramètres liés au transport ionique deviennent ici critiques :

- la *diffusivité de l'électrolyte* (`D`) est parmi les variables les plus influentes après la porosité.

— Le *nombre de transport cationique* (t^+) a une contribution notable, via son impact sur le gradient de potentiel dans l'électrolyte.
— Le *coefficient d'activité* intervient de manière indirecte dans les lois de Nernst–Planck, et apparaît ici comme légèrement influent.

Assemblage cellule — Le paramètre `LLI` conserve un effet modéré. Il agit principalement comme un décalage fixe de la courbe de tension, dont l'influence reste perceptible quel que soit le régime.

En résumé, dans un régime de décharge rapide, la sensibilité du modèle est plus répartie entre différents milieux physiques. La porosité reste un paramètre dominant, mais les phénomènes de transport ionique (conductivité, diffusivité, nombre de transport) ainsi que les cinétiques d'intercalation (via les courants d'échange i_0) deviennent des leviers essentiels pour la précision de la simulation.

Contrairement à la décharge lente, on observe ici un écart significatif entre les indices de Sobol de premier ordre et les indices totaux, indiquant que de nombreuses variables agissent essentiellement par interactions. Ce constat renforce l'idée que les comportements non linéaires et les couplages entre paramètres deviennent prépondérants à fort régime, et qu'un calage rigoureux nécessite une méthodologie de calage globale et non une identification indépendante des paramètres.

2.2.2.3 Extension à la réponse fréquentielle (EIS)

Pour compléter cette analyse, une étude de sensibilité a été conduite en régime dynamique via la simulation d'impédance électrochimique (EIS). Ce type de sollicitation permet de sonder le modèle sur un large spectre de fréquences, révélant les contributions des mécanismes électrochimiques à différentes échelles de temps.

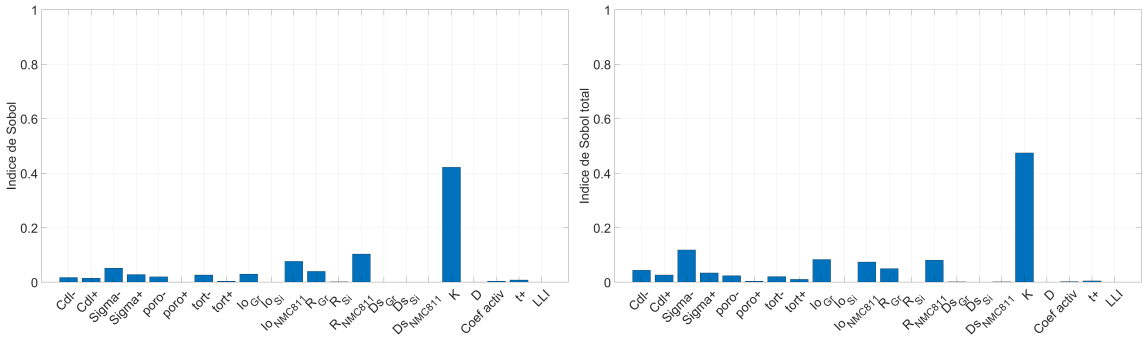
Dans cette extension, l'ensemble des paramètres a été étudié de la même manière que pour les essais galvanostatiques 2.1.

Les simulations sont effectuées autour de $3.7V$, soit un état de charge d'environ 50%, sur cellule neuve, à température constante. L'excitation appliquée est une perturbation sinusoïdale en courant, et la sortie considérée est la tension simulée. Celle-ci permet de reconstruire l'impédance complexe selon la relation $Z = \frac{\mathcal{F}(V)}{\mathcal{F}(I)}$, pour chaque fréquence imposée. L'évaluation du modèle repose ensuite sur le calcul de l'erreur quadratique moyenne entre la réponse d'impédance simulée et une réponse de référence, généralement issue de mesures expérimentales :

$$Erreur = \int_{\omega_{\min}}^{\omega_{\max}} \|Z_{\text{sim}}(\omega) - Z_{\text{ref}}(\omega)\|^2 \, \mathrm{d}\omega \tag{2.56}$$

La figure 2.8 présente les indices de Sobol d'ordre 1 (sous-figure 2.8a) et totaux

(sous-figure 2.8b) obtenus à partir des simulations de réponse fréquentielle (EIS). Ce type de données, basé sur une perturbation linéaire autour d'un point de fonctionnement, permet de sonder les dynamiques locales internes de la cellule. L'analyse est ici structurée par milieu physique.



(a) (b)

FIGURE 2.8 – Indices de Sobol du premier ordre 2.8a et d'ordre total 2.8b pour l'étude de la réponse fréquentielle

Milieu électrode — Plusieurs paramètres propres aux électrodes deviennent significatifs :

- La conductivité électronique de l'électrode négative (`Sigma-`) montre un indice total supérieur à 0,1, ce qui s'explique par son rôle direct sur la résistance ohmique visible à haute fréquence.
- Les *capacités de double couche* (`Cdl`) et les courants d'échange (i_0) des matériaux influencent modérément la réponse capacitive et l'arc de charge de transfert.
- Les rayons de particules, en particulier ceux de l'électrode négative, participent à la diffusion intra-solide et affectent les composantes basse fréquence du spectre.

Milieu électrolyte — Les paramètres dynamiques du liquide sont ici prépondérants :

- La conductivité ionique (`K`) est le paramètre le plus influent de cette analyse, avec un indice total avoisinant 0,45. Elle gouverne la résistance série, clairement identifiable avant même la première boucle de transfert de charge.
- La diffusivité ionique (`D`) est également significative : elle affecte la dynamique de transport sur les plus basses fréquences.
- Le nombre de transport cationique (t^+) et le coefficient d'activité sont ici négligeables, leur impact étant dilué à l'échelle locale et dans le cadre d'une linéarisation autour d'un point fixe.

Assemblage cellule — Le paramètre global `LLI` n'influence pas la réponse fréquentielle. Cela est attendu, car ce paramètre agit à long terme sur la capacité disponible, mais n'intervient pas dans la dynamique instantanée autour d'un point de consigne.

Tableau récapitulatif des sensibilités par régime Afin de synthétiser l'ensemble des résultats issus des différentes analyses de sensibilité, le tableau 2.2 regroupe les principaux paramètres physiques du modèle P2D en les classant par milieu (électrode, électrolyte et cellule). Pour chaque paramètre, son niveau d'influence relatif est estimé dans trois contextes expérimentaux distincts : la décharge lente (D/20), la décharge rapide (3D) et la réponse fréquentielle (EIS).

Ce tableau met en évidence la complémentarité des sollicitations expérimentales pour la caractérisation des mécanismes internes. Alors que la décharge lente permet de contraindre efficacement les paramètres structuraux (porosité, LLI), les régimes rapides révèlent l'importance croissante des phénomènes de transport et de cinétique. Enfin, l'EIS isole finement les dynamiques locales.

Milieu	**Paramètre**	**Décharge lente**	**Décharge rapide**	**EIS**
Électrode	Capacité double couche	négligeable	négligeable	modéré
	Conductivité électronique	négligeable	négligeable	**fort**
	Porosité	**dominant**	**dominant**	faible
	Tortuosité	négligeable	négligeable	faible
	Courant d'échange	négligeable	modéré	modéré
	Rayon de particule	négligeable	modéré	modéré
	Diffusivité solide	négligeable	**fort**	négligeable
Électrolyte	Conductivité ionique	négligeable	négligeable	**dominant**
	Diffusivité	négligeable	**fort**	modéré
	Nombre de transport	négligeable	modéré	négligeable
	Coefficient d'activité	négligeable	faible	négligeable
Cellule	LLI	modéré	modéré	négligeable

TABLE 2.2 – Paramètres influents identifiés par l'analyse de Sobol selon le régime de sollicitation

Conclusion Ce tableau constitue une base précieuse pour orienter la stratégie de calage du modèle. Il montre que l'identifiabilité des paramètres dépend fortement du régime expérimental choisi. En particulier, les essais à faible courant sont adaptés à la calibration des quantités de matière active et de la perte de lithium, tandis que les mesures EIS ou les régimes à fort courant permettent de cibler finement les paramètres de transport et de cinétique. Cette complémentarité justifie une approche de calage multi-essais, en exploitant chaque configuration à son plein potentiel.

2.2.3 Calage des paramètres de la cellule par optimisation

La phase de calibration vise désormais à ajuster finement les paramètres du modèle P2D de manière à représenter fidèlement le comportement de cette cellule dans les

différentes conditions expérimentales étudiées.

2.2.3.1 Calages des paramètres de début de vie

Après avoir obtenu des approximations sur les valeurs de i_0, de tortuosité et sur la caractérisation des différents élément de l'électrolyte à l'aide des essais expérimentaux montrés dans l'figure A.1. Nous utiliserons les résultats de l'analyse de sensibilité afin d'utiliser les bons essais afin de calibrer chaque paramètre. nous pouvons maintenant calibrer le modèle P2D de manière à représenter fidèlement la chimie de la cellule utilisée dans cette étude. Cette étape de calibration du modèle constitue la base du travail de modélisation, assurant la cohérence entre les prédictions du modèle et les observations expérimentales.

Utilisation de données expérimentales Afin de calibrer les différents paramètres du modèle de notre cellule, trois types de configurations expérimentales ont été réalisés à partir de nos cellules :

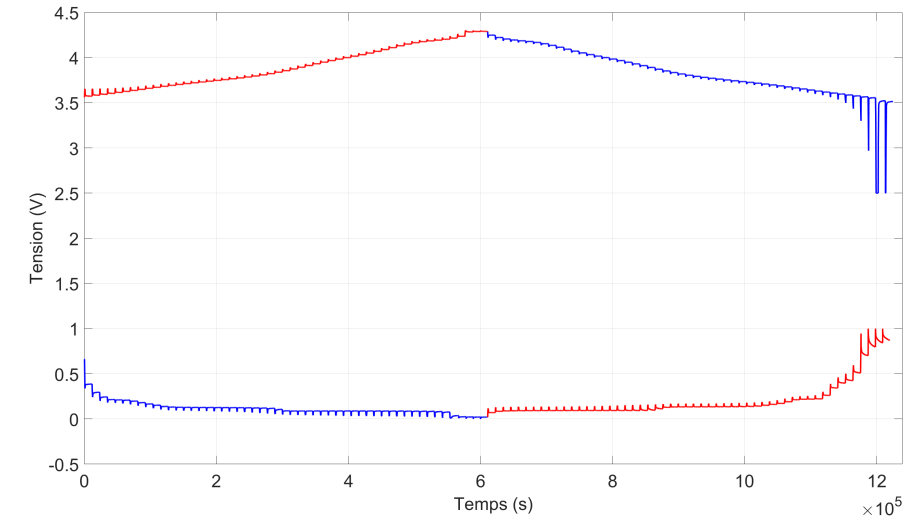
1. **Les demi-piles** : une cellule de type "coin cell" est assemblée en utilisant, d'un côté, le matériau d'électrode à caractériser, et de l'autre, une électrode de lithium métallique jouant le rôle d'électrode de référence et de contre-électrode. Ce montage permet d'isoler le comportement électrochimique d'un seul matériau.
2. **Les piles symétriques** : le matériau étudié est utilisé à la fois comme électrode négative et comme électrode positive. Ce montage permet d'analyser les propriétés dynamiques (par exemple en EIS) sans influence du contre-électrode au lithium.
3. **La cellule complète** : il s'agit de la cellule commerciale (ici une cellule cylindrique BAK). Ce montage permet de valider le comportement global du modèle dans des conditions réelles de fonctionnement.

Le calage repose ainsi sur un jeu de données expérimental complet, couvrant plusieurs échelles (matériau, électrode, cellule) et conditions de fonctionnement, ce qui permet d'identifier les paramètres électrochimiques et dynamiques de manière cohérente et hiérarchisée.

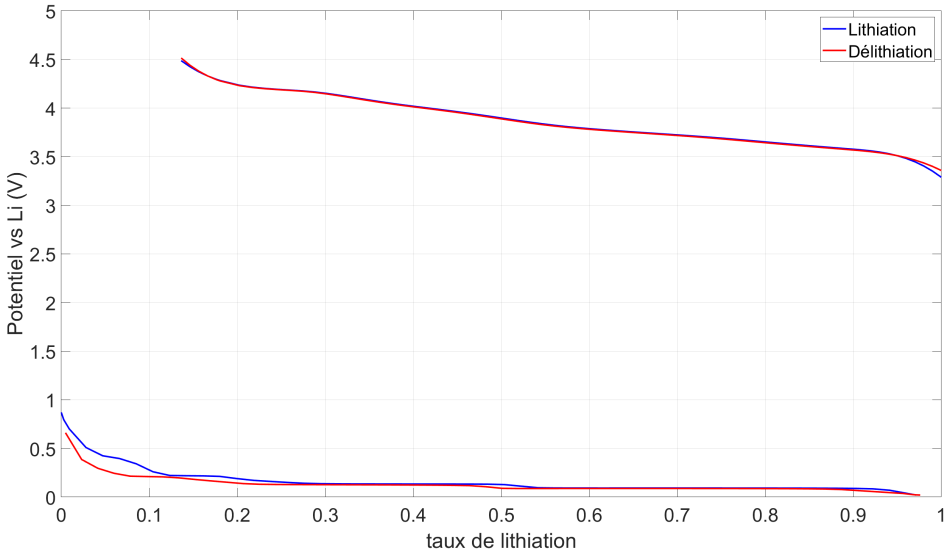
— Des mesures de GITT réalisées sur des **demi-piles**, permettant d'accéder aux courbes de potentiel d'équilibre (OCP) des électrodes positive et négative séparément. Ce protocole consiste à appliquer des impulsions de courant, suivies de phases de repos durant lesquelles la tension relaxe vers un état quasi-équilibré.

En ne conservant que les tensions mesurées en fin de repos, il est possible de reconstruire les courbes $U_{\text{eq}}(x)$ des matériaux actifs.

Les profils ainsi obtenus permettent d'ajuster directement et de manière indépendante les potentiels d'équilibre du graphite/silicium (électrode négative) et du NMC811 (électrode positive), utilisés dans le modèle. La sous-figure a montre les tensions mesurées lors des impulsions et repos successifs appliqués aux demi-piles. La sous-figure b présente les courbes de potentiel d'équilibre (*Open Circuit Potential*) extraites à partir des points stabilisés, utilisés comme entrées du modèle pour chaque matériau actif.



(a)



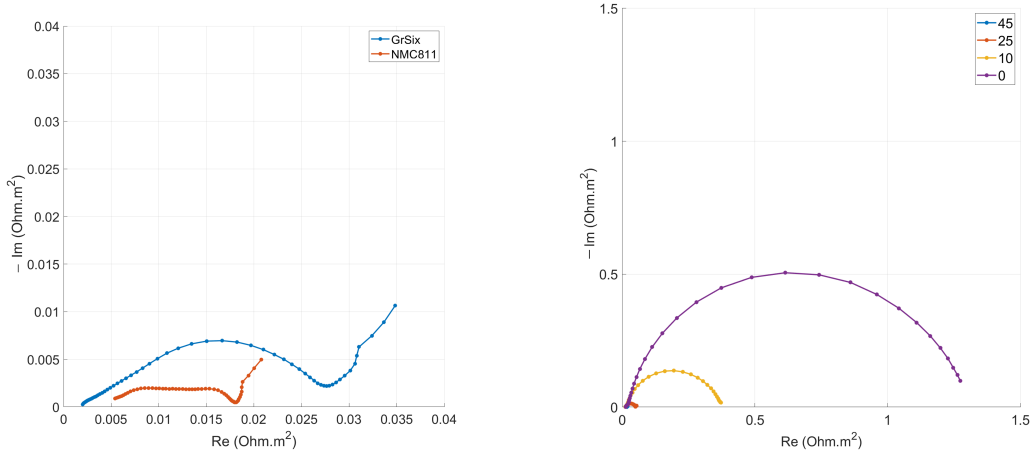
(b)

FIGURE 2.9 – Détermination des potentiels d'équilibre électrode par électrode à partir d'un protocole GITT.

On peut observer sur la figure 2.9b que l'hystérésis entre les phases de lithiation et de délithiation est négligeable pour l'électrode positive, ce qui autorise l'utilisation d'une courbe moyenne unique pour modéliser son potentiel d'équilibre $U_{\text{eq}}(x)$. En revanche, l'électrode négative qui est un mélange de matériaux présente une hystérésis marquée à cause de la présence de silicium. Cette dissymétrie justifie, l'utilisation de deux courbes distinctes (lithiation/délithiation) dans un modèle d'hystérésis dédié pour la description de l'OCP de l'électrode négative.

— Des mesures EIS sur piles symétriques sur la figure 2.10a(GrSiO/GrSiO et NMC811/NMC811) sont utilisées pour identifier les paramètres dynamiques propres à chaque électrode, L'électrolyte ayant été remplacé par un électrolyte du CEA lors de la création des piles, il n'a donc pas été calibré ici.

— Des mesures EIS en pile complète (figure 2.10b), à différentes températures, permettent de compléter le calage dynamique du système complet.



(a) (b)

FIGURE 2.10 – Mesures d'EIS réalisées sur des cellules symétriques à 25°C (a) et sur la cellule complète dont la température varie entre 35°C et 10°C (b).

— Des essais de charge et décharge galvanostatique à D/20 en cellules complètes permettent de paramétrer les variables tels que l'offset initial ou la capacité totale des matériaux

— Des essais en charge et décharge galvanostatique à régimes plus élevés 2.11 ($1C$, $C/3$, $C/2$, $C/5$, $3D$, $1D$, $D/2$, $D/3$) toujours en cellules complètes permettent d'identifier des paramètres dynamiques tels que le coefficient d'activité (dont l'ordre de grandeur avait été estimé à l'aide de Mehrotra et al., Stexart *et al.* et Abbas *et al.* [111, 112, 113])

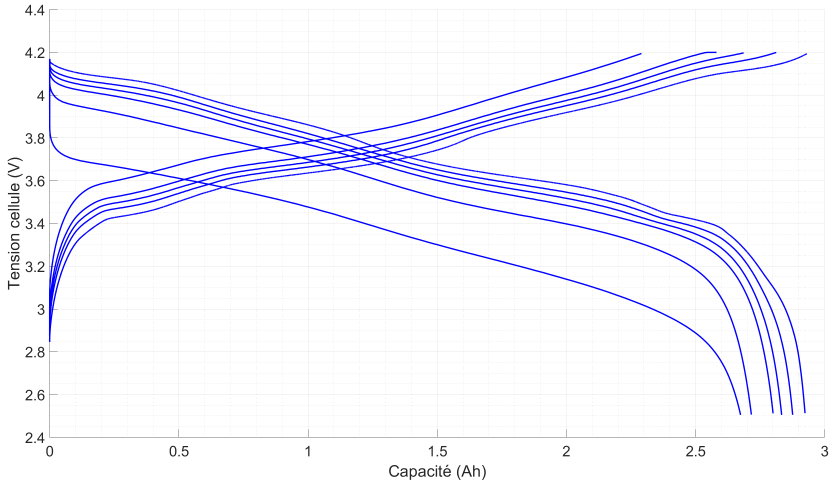


FIGURE 2.11 – Ensemble des charges et décharges galvanostatiques en cellule complète disponible pour l'optimisation. Pour les décharges les régimes vont de D/20 à 3D. Pour les charges, les régimes vont de C/20 à 1C.

Ce protocole permet d'identifier séparément les propriétés électrochimiques de chaque électrode, tout en assurant une validation globale du comportement simulé.

2.2.3.2 Stratégie d'optimisation

La procédure d'optimisation des paramètres du modèle P2D a été menée en deux temps, combinant une recherche globale et un raffinement local.

Phase 1 – Optimisation globale par essaim de particules (*Particle Swarm Optimization* (optimisation par essaim de particules) (PSO)). Une optimisation globale a d'abord été effectuée à l'aide de la méthode d'optimisation par essaim de particules (Particle Swarm Optimization, PSO), proposée par Kennedy et Eberhart [114]. Cette méthode s'inspire du comportement collectif observé dans les groupes d'animaux sociaux (oiseaux, poissons...) pour explorer efficacement des espaces de solutions complexes et non convexes.

Chaque particule de l'essaim représente un vecteur de paramètres $\theta_i \in \mathbb{R}^d$, décrit par une position θ_i^t et une vitesse associée $\mathbf{v}_i^t$. À chaque itération, ces quantités sont mises à jour selon les équations suivantes :

$$\mathbf{v}_i^{t+1} = \omega\, \mathbf{v}_i^t + c_1\, r_1\, (\mathbf{p}_i - \theta_i^t) + c_2\, r_2\, (\mathbf{g} - \theta_i^t) \tag{2.57}$$

$$\theta_i^{t+1} = \theta_i^t + \mathbf{v}_i^{t+1} \tag{2.58}$$

où $\mathbf{p}_i$ est la meilleure position trouvée par la particule i, $\mathbf{g}$ la meilleure position

globale atteinte par l'ensemble de l'essaim, ω le facteur d'inertie, c_1 et c_2 les coefficients d'attraction personnelle et sociale, et $r_1, r_2 \sim \mathcal{U}[0,1]$ deux tirages aléatoires indépendants.

L'objectif de chaque particule est de minimiser une même fonction de coût $J(\theta)$, qui mesure l'écart entre les sorties simulées et les données expérimentales. Cette stratégie permet d'identifier une zone prometteuse de l'espace des paramètres, tout en évitant les minima locaux grâce à la diversité de l'essaim.

Phase 2 – Optimisation locale par descente de gradient. Une fois une solution initiale identifiée par le PSO, une procédure d'optimisation locale est mise en œuvre afin d'affiner les paramètres. Elle repose sur une descente de gradient, visant également à minimiser la fonction de coût $J(\theta)$, par mise à jour itérative du vecteur de paramètres :

$$\theta^{k+1} = \theta^k - \eta \nabla J(\theta^k) \tag{2.59}$$

où η est le taux d'apprentissage (ou pas de descente), et $\nabla J(\theta^k)$ le gradient de la fonction objectif par rapport aux paramètres à l'itération k.

Dans la pratique, le gradient est approximé numériquement par la méthode des différences finies :

$$\frac{\partial J}{\partial \theta_i} \approx \frac{J(\theta + \varepsilon \mathbf{e}_i) - J(\theta)}{\varepsilon} \tag{2.60}$$

où $\mathbf{e}_i$ est le vecteur unitaire selon la i-ième direction et ε un petit pas d'incrément.

L'algorithme est interrompu lorsque l'évolution du coût devient négligeable, que le gradient est suffisamment faible ou qu'un nombre maximal d'itérations est atteint.

Cette stratégie combinée permet d'exploiter les avantages complémentaires des deux méthodes : la robustesse exploratoire du PSO face à la non-linéarité du modèle P2D, et la précision d'ajustement offerte par la descente de gradient. Elle est particulièrement bien adaptée à des modèles électrochimiques complexes, dont l'espace des paramètres est fortement couplé et multi-échelle.

Critère d'erreur et stratégie de calage Le critère retenu pour l'optimisation des paramètres est comme pour l'étude de sensibilité la RMSE entre la tension simulée et la tension mesurée, évaluée sur un ensemble d'essais galvanostatiques couvrant différents régimes de charge et de décharge. Ce critère permet de quantifier l'écart global entre la réponse du modèle et les données expérimentales, tout en capturant la dynamique de la tension sur l'ensemble du profil.

Afin de tenir compte de la diversité des régimes testés, des pondérations peuvent être appliquées au sein du critère, par exemple pour valoriser davantage les décharges

rapides ou certaines plages de SoC spécifiques. Cela permet d'orienter l'optimisation vers les phénomènes physiques les plus critiques selon les objectifs visés.

La procédure d'optimisation aboutit à un jeu de paramètres physiquement cohérents et représentatifs de la cellule commerciale BAK étudiée. Le figure 2.12 illustre la qualité du calage obtenu sur plusieurs profils de tension expérimentaux à 25°C (D/20, 1D et 3D en décharge et C/20, C/3 et 1C en charge). Comme pour l'analyse de sensibilité, les températures utilisées sont les températures des essais le modèle thermique n'est donc pas calé ici.

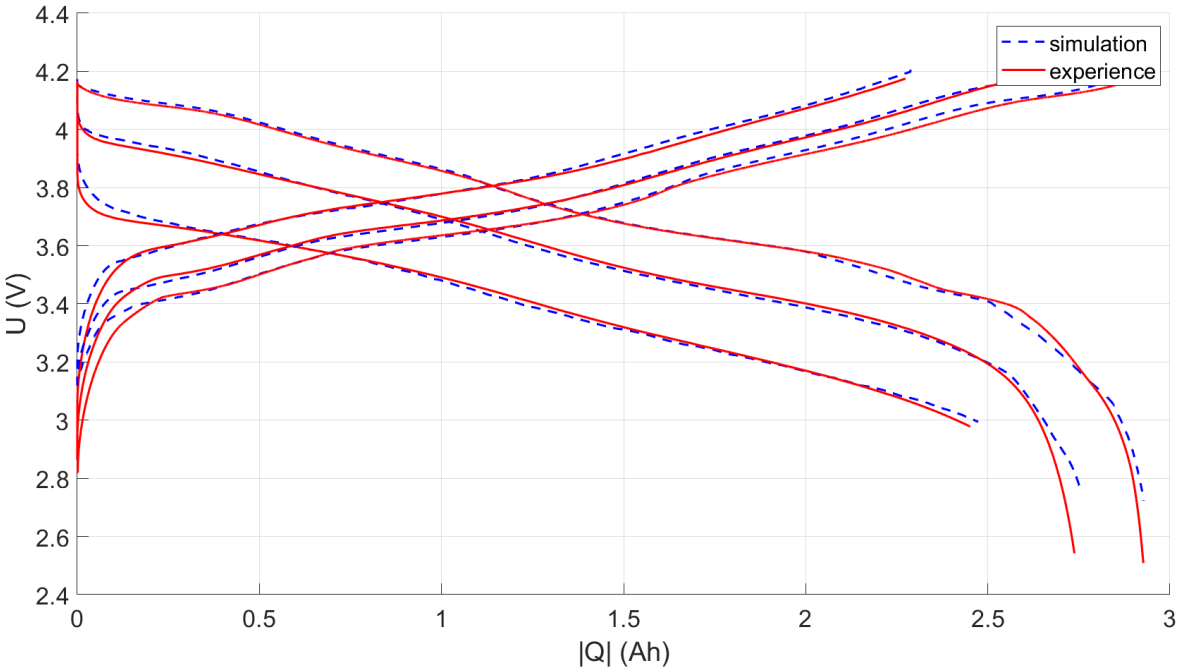


FIGURE 2.12 – Résultat du calage sur les charges et décharges galvanostatiques pour les différents régimes ayant été utilisés pour le calage des paramètres

On observe une bonne concordance entre les profils simulés et mesurés, y compris pour des régimes de courant élevés, ce qui témoigne de la robustesse du modèle calibré. Les écarts de tension restent faibles, sans déviation systématique, et la dynamique globale est correctement capturée.

Ce premier calage basé sur les profils galvanostatiques permet de contraindre efficacement les paramètres liés à la capacité (porosité, LLI), à la structure des électrodes et à certains phénomènes diffusifs solides. Toutefois, il reste peu sensible aux mécanismes dynamiques à court terme, notamment ceux liés au transport ionique ou à la cinétique d'interface.

Pour compléter cette identification, une seconde phase de calage a été menée à partir des données d'EIS, présentée dans la section suivante. Ces mesures sont particulièrement adaptées pour contraindre les paramètres dynamiques locaux du modèle,

et s'avèrent complémentaires des profils de décharge à courant constant.

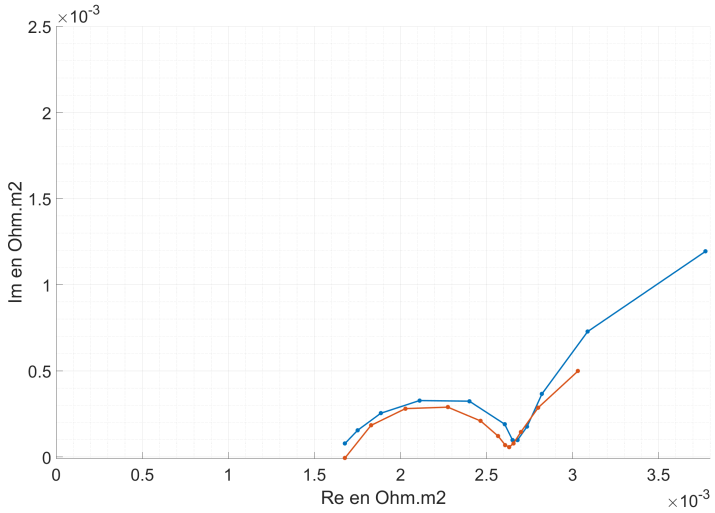


FIGURE 2.13 – Résultat de simulation après le calage des paramètres du modèle de Newman pour les EIS en cellules complètes à 25°C.

Les paramètres optimisés correspondant à ce calage sont regroupés dans le tableau 2.3. Ils couvrent l'ensemble des milieux physiques modélisés : électrodes, électrolyte, et cellule. Les valeurs obtenues restent dans des plages réalistes, ce qui garantit l'interprétabilité physique du modèle. Pour rappel les courbes des différentes lois de diffusions et de conductivités sont en section A.1.

Milieu	Paramètre	Valeur retenue
Électrode négative	Capacité de double couche	1 $F.m^{-2}$
	Conductivité électronique	100 $S.m^{-1}$
	Porosité	0.29
	Tortuosité	6
	Courant d'échange	1.5 $A.m^{-2}$ et 2.8 $A.m^{-2}$
	Rayon de particule	2.5 μm et 3 μm
	Diffusivité solide (coefficient multiplicateur)	6
Électrode positive	Capacité de double couche	0.5 $F.m^{-2}$
	Conductivité électronique	0.17 $S.m^{-1}$
	Porosité	0.3
	Tortuosité	4
	Courant d'échange	0.8 $A.m^{-2}$
	Rayon de particule	9 μm
	Diffusivité solide (coefficient multiplicateur)	7
Électrolyte	Conductivité ionique (coefficient multiplicateur)	3
	Diffusivité ionique (coefficient multiplicateur)	0.8
	Coefficient d'activité	4.1
	Nombre de transport	0.363
Assemblage cellule	LLI	6%

TABLE 2.3 – Paramètres retenus après l'optimisation sur les essais galvanostatiques

2.2.3.3 Calage des mécanismes de vieillissement

La calibration des différents mécanismes de vieillissement a été réalisée à partir d'un nouveau jeu de données expérimentales couvrant différentes conditions de vieillissement. Trois types d'essais ont été mobilisés pour discriminer les contributions respectives des mécanismes :

— Vieillissement calendaire à 40°C : des cellules ont été stockées sans cyclage, en état de charge contrôlé. Ces conditions favorisent la croissance de la couche SEI et de l'apparition de LAM, en éliminant l'influence des courants de cyclage.

— Cyclages à basse température (5°C) : à cette température, la cinétique électrochimique est fortement ralentie, ce qui augmente le risque de lithium plating lors de la charge. Ces essais sont de manière générale assez courts et ne permettent pas d'avoir des mécanismes lents comme l'apparition de SEI ou de la perte de matériaux actif. Ces essais permettent donc de cibler spécifiquement le lithium plating.

— Cyclages à température ambiante (25°C) : ces protocoles sont représentatifs d'un usage classique. Ils sont utilisés pour calibrer conjointement les différents mécanismes dans des conditions réalistes et avec une autre condition de température, qui nous permet ainsi de calibrer les différentes énergies d'activation présentes

dans les différents Arrhenius.

Stratégie de calibration Une démarche incrémentale a été mise en place afin d'isoler autant que possible chaque contribution :

1. Étape 1 : Afin de détecter la présence de perte de matériau actif (LAM) et de croissance de la couche SEI, nous avons analysé les courbes de DVA à l'aide d'un modèle à deux électrodes inspiré des travaux de Dubarry et al. [56]. Ce choix se justifie dans le cadre du vieillissement calendaire, où les mécanismes de dégradation effectivement activés dans le modèle sont limités à la croissance de la SEI et à la LAM. En l'absence de cyclage, la LLI est ainsi entièrement attribuée à la croissance de la SEI (aucun effet du plating), ce qui permet d'isoler l'effet de chacun des mécanismes sur les électrodes.
2. Étape 2 : les paramètres du lithium plating ont ensuite été calibrés sur les cyclages à 5°C, en considérant la SEI comme déjà fixée.
3. Étape 3 : les paramètres associés à la LAM et à l'obstruction des pores ont été ajustés à partir des essais à 20°C. Cette étape tient compte des effets croisés entre mécanismes déjà activés.

Cette méthodologie permet d'éviter les phénomènes de compensation entre paramètres, fréquents lorsqu'un calage est effectué globalement sans hiérarchisation des mécanismes. Elle garantit également une meilleure robustesse du modèle dans des régimes de fonctionnement variés.

Après avoir appliqué cette méthodologie pour calibrer les mécanismes de vieillissement, nous avons simulé les protocoles de *Short Check-Ups* (SCU) qui avaient été réalisés expérimentalement sur les cellules soumises à un vieillissement calendaire. La comparaison entre les résultats simulés et les mesures expérimentales est présentée en figure 2.14. La figure 2.14a correspond à l'état initial, tandis que la figure 2.14b montre l'évolution après 265 jours de vieillissement calendaire à température constante.,Dans chaque cas la courbe rouge représente le résultat de la simulation et la courbe bleu est la courbe expérimentale.

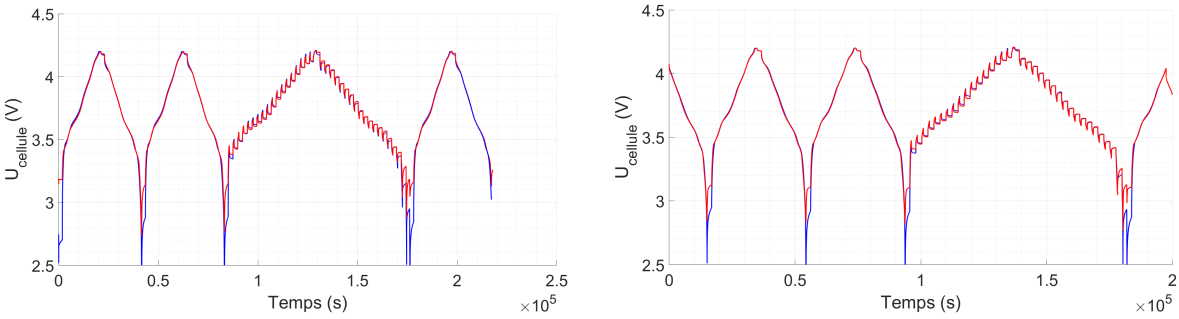


FIGURE 2.14 – Résultats de simulation des *Short Check-Ups* sur une cellule soumise à un vieillissement calendaire en comparaison avec les essais.

Une autre validation a été de vérifier, toujours sur les essais calendaires, capacité de la cellule sur les décharges à D/20 présentes dans les check-ups. Cette capacité est ensuite comparé au début de vie de la cellule afin d'en extraire le SoH. En comparant le SoH retrouvé sur les essais et ceux obtenus par simulation, on obtient les résultats suivants 2.15.

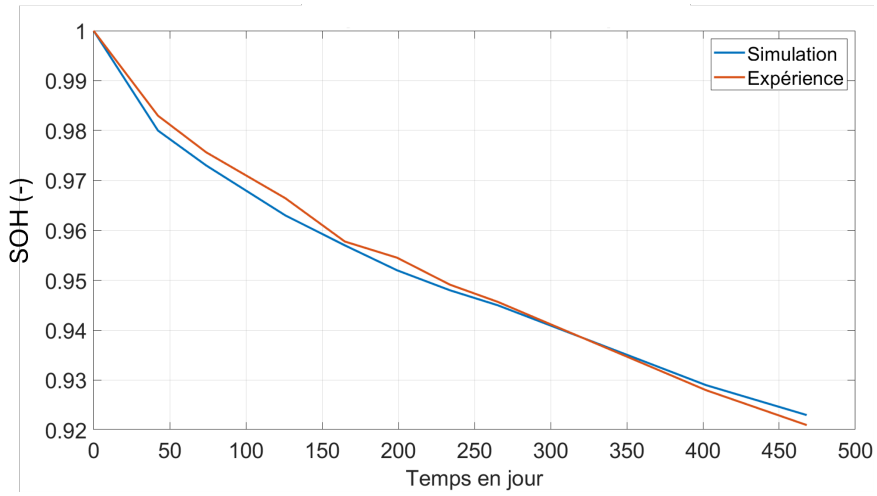


FIGURE 2.15 – Reconstruction du SoH par le modèle sur des décharges lentes

2.2.4 Évolution des signaux en fonction des paramètres de vieillissement

Maintenant qu'un modèle de performance incluant le vieillissement a été calé sur les différents essais disponibles, nous allons maintenant étudier et observer la variation des différentes réponses aux différents signaux de check-up.

2.2.4.1 Variation des signaux électriques en fonction de la SEI

L'influence de la croissance de la couche SEI sur les différents signaux de diagnostic électrochimiques est illustrée dans la figure 2.16.

L'épaississement progressif de la SEI induit une augmentation notable de l'arc capacitif dans les fréquences comprisent entre 1000 et $1Hz$ dans les spectres d'EIS figure 2.16a. Cette évolution est directement liée à l'augmentation de la résistance introduite par la couche de passivation.

Les réponses impulsionnelles figure 2.16b mettent en évidence une augmentation progressive de la chute de tension lors des paliers de courant, révélant une hausse des pertes ohmiques internes.

Les courbes issues de l'analyse des décharges lentes d'ICA figure 2.16c présentent également des modifications substantielles : on observe une translation des pics ainsi qu'une diminution de leur amplitude. Ces variations traduisent une forte perte de lithium cyclable.

Enfin, les mesures de décharges rapides figure 2.16d montrent une baisse généralisée des tensions observées en tout point de la courbe, ce qui reflète une augmentation des limitations de transport ainsi qu'une hausse de la résistance interne globale de la cellule.

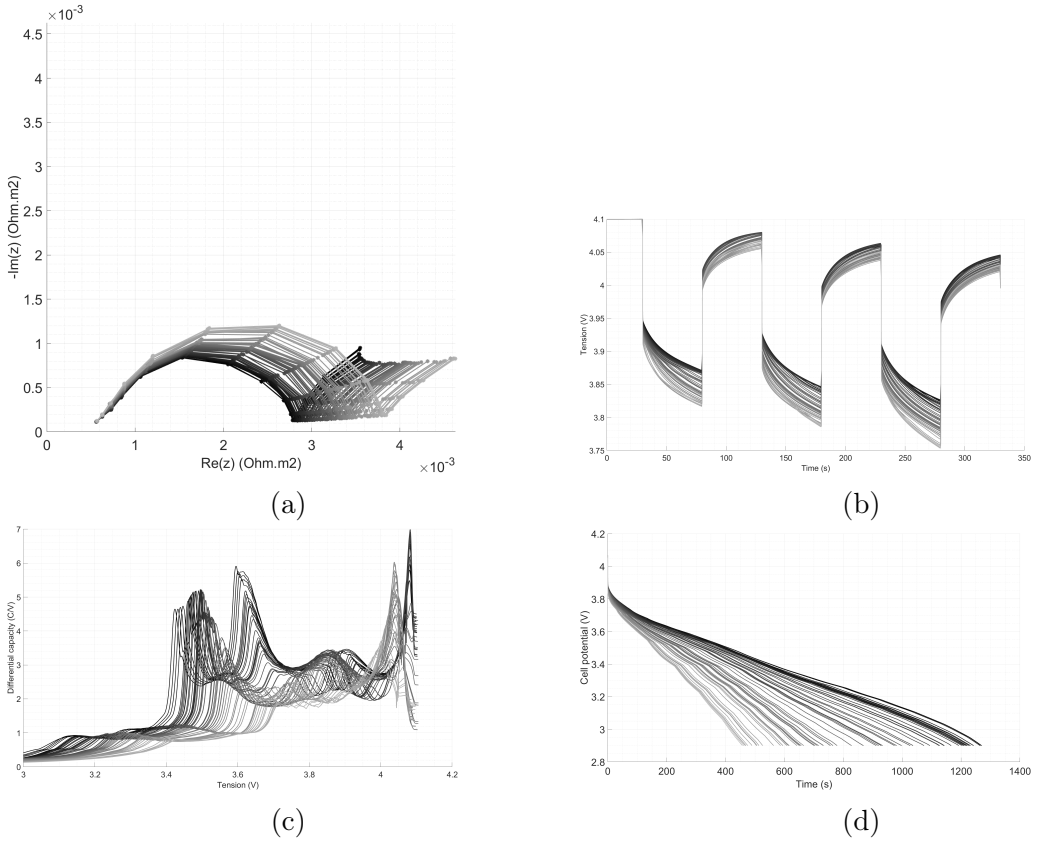


FIGURE 2.16 – Illustration de l'impact de la croissance de la SEI sur différents types de signaux électrochimiques simulés, pour une variation de l'épaisseur de la SEI sur la plage suivante : $[1 \cdot 10^{-9}m,\ 1.5 \cdot 10^{-7}m]$.(a) Réponse en impédance électrochimique (EIS). (b) Tension de relaxation après impulsions de courant (pulses). (c) Analyse de capacité différentielle (ICA). (d) Courbes de décharge rapide (HRD).

2.2.4.2 Variation des signaux électriques en fonction du Lithium Plating

Le lithium plating a quand à lui un effet bien moins significatif que la SEI sur les différens signaux de diagnostic, comme le montre la figure 2.17.

Les spectres d'EIS présentés en figure 2.17a montrent une légère augmentation de l'impédance interfaciale au niveau de l'électrode négative. Cette évolution est compatible avec la formation de lithium plating, qui introduit des interfaces supplémentaires à faible conductivité électronique et perturbe les mécanismes d'intercalation, contribuant ainsi à une hausse globale de la résistance mesurée.

Les signaux impulsionnels figure 2.17b montrent une légère diminution de la diffusion : après chaque palier de courant, le potentiel retourne plus rapidement à sa valeur initiale, ce qui suggère une réduction des effets diffusifs due au pore clogging et non une diminution forte de la capacité.

En revanche, les courbes d'ICA figure 2.17c ne présentent que peu ou pas de modification, ce qui rend ce signal peu pertinent dans le cas du plating seul, quand bien

même il prouve le fait qu'il n'y ait pas de diminution significative de la capacité.

Enfin, les mesures HRD figure 2.17d indiquent une faible diminution des performances à fort régime, traduisant l'obstruction partielle des sites actifs par le lithium métallique déposé, réduisant la porosité et augmentant la tortuosité.

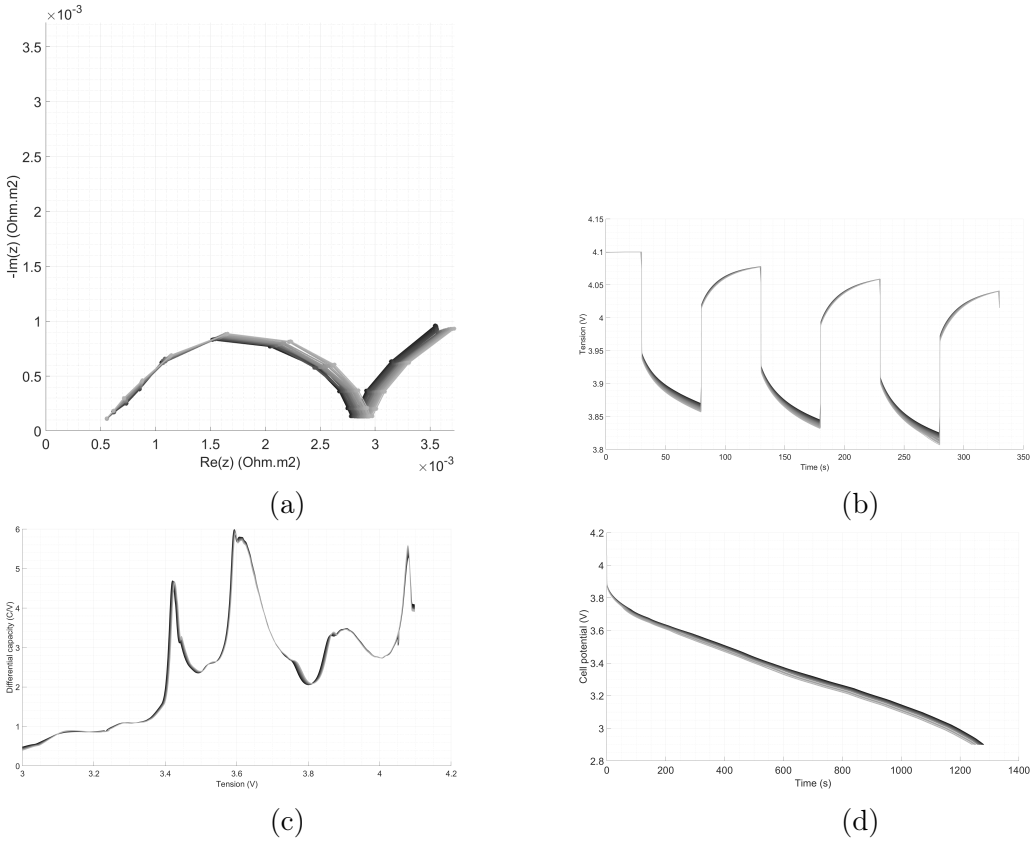


FIGURE 2.17 – Illustration de l'impact de l'accumulation de lithium plating sur différents types de signaux électrochimiques simulés, pour une variation de l'épaisseur de lithium plating sur la plage suivante : $[1{\cdot}10^{-9}m, 1.5{\cdot}10^{-7}m]$. (a) Réponse en impédance électrochimique (EIS). (b) Tension de relaxation après impulsions de courant (pulses). (c) Analyse de capacité différentielle (ICA). (d) Courbes de décharge rapide (HRD).

2.2.4.3 Variation des signaux de check-ups en fonction de la LAM

Les effets de la LAM sur les signaux électrochimiques sont présentés dans la figure 2.18.

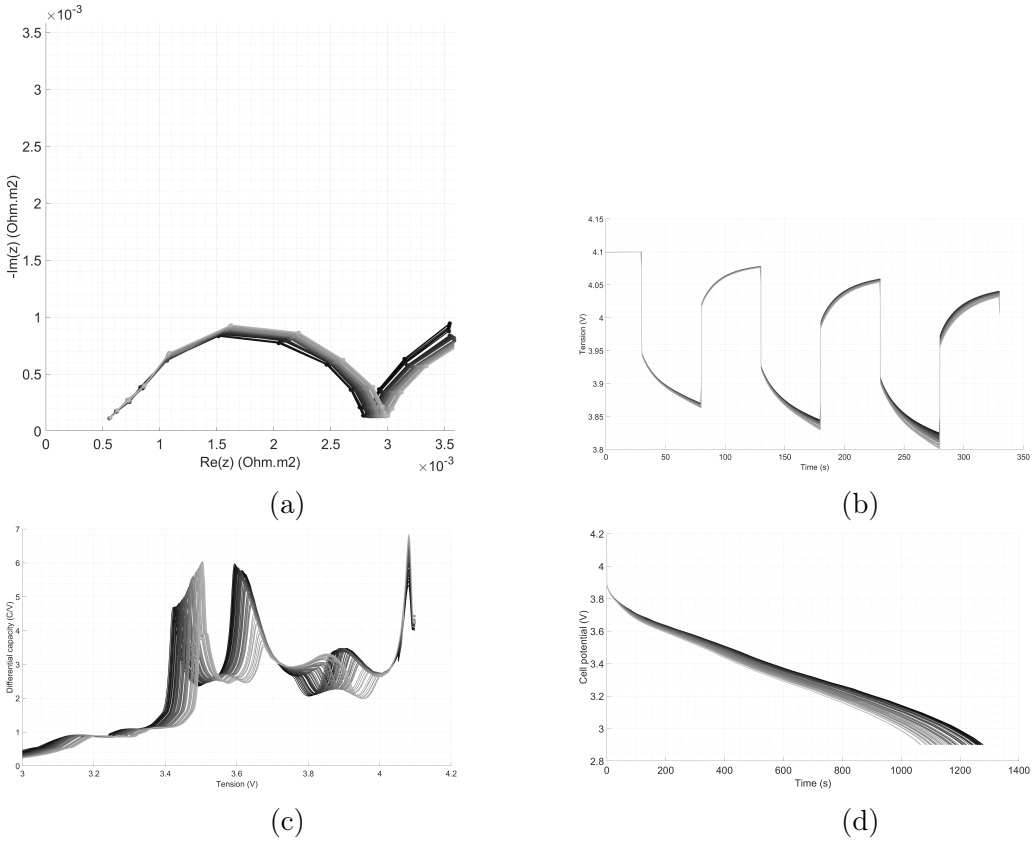
Dans l'EIS figure 2.18a, la LAM se manifeste par des modifications dans les zones de fréquence intermédiaire et basse, ce qui est dû à une diminution de la surface active.

La réponse aux impulsions (figure 2.18b) met en évidence une légère augmentation de la résistance, mais surtout une perte de capacité significative. Cette diminution de capacité se manifeste notamment par une baisse progressive du potentiel en fin de chaque phase de relaxation, indiquant que la cellule atteindra plus rapidement sa

tension limite.

Les courbes d'ICA figure 2.18c montrent une translation des différents pics vers les hauts potentiels. Par contre on peut constater qu'en ce qui concerne la variation de l'intensité des pics, certains croissent tandis que d'autre diminuent indiquant une perte des pics liés uniquement à un seul matériau.

Enfin, les mesures de décharges rapide figure 2.18d affichent une chute marquée, directement corrélée à la diminution de la quantité de matériau actif encore mobilisable pour soutenir un fort courant.



(a) (b) (c) (d)

FIGURE 2.18 – Illustration de l'impact de la perte de matériau actif (LAM) sur différents types de signaux électrochimiques simulés, pour une variation du paramètre associé à la LAM sur la plage suivante : [0%, 20%]. (a) Réponse en impédance électrochimique (EIS). (b) Tension de relaxation après impulsions de courant (pulses). (c) Analyse de capacité différentielle (ICA). (d) Courbes de décharge rapide (HRD).

2.3 Prise en compte des effets géométriques du collecteur de courant

2.3.1 Motivation et objectifs

Dans les modèles classiques de type P2D, les collecteurs de courant sont supposés parfaits, et la densité de courant est considérée comme uniformément répartie le long des électrodes. Cette hypothèse, bien qu'acceptable pour des cellules de petite taille ou symétriques, devient limitante lorsqu'on s'intéresse à des configurations réalistes de type pouch ou cylindriques, où la géométrie des collecteurs et la disposition des tabs induisent une distribution de courant non homogène à la surface des électrodes.

Afin d'illustrer concrètement cette problématique, la figure 2.19 présente une vue déroulée de l'enroulement d'une cellule cylindrique typique. On y distingue clairement les couches constitutives (électrode positive, séparateur, électrode négative) ainsi que la position des tabs. Ces derniers sont implantés localement sur le collecteur, en supprimant localement la matière active sur une zone englobant largement le tabs, ce qui a potentiellement un impact direct sur la distribution du courant injecté dans les électrodes.

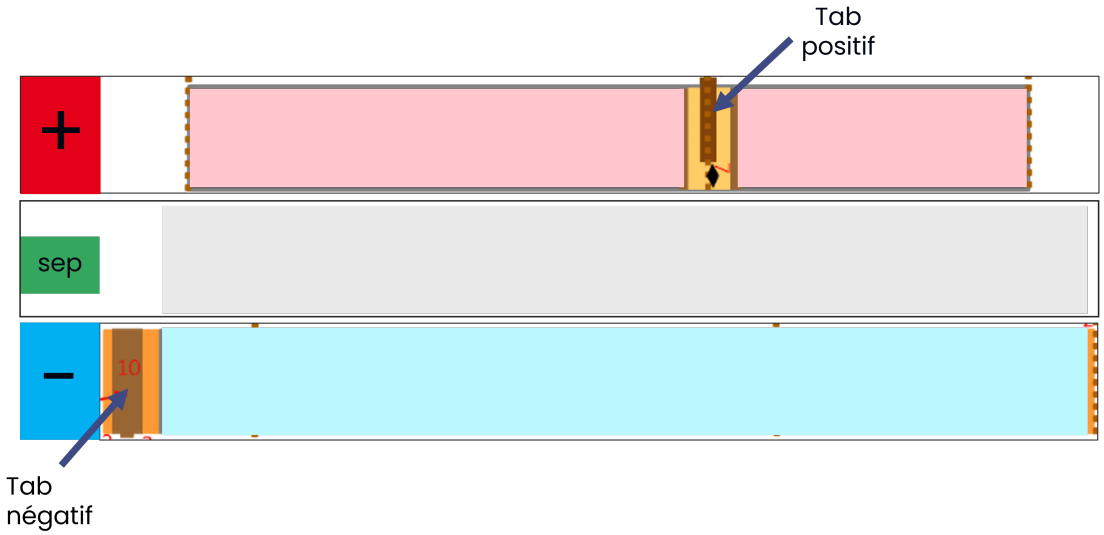


FIGURE 2.19 – Vue éclatée d'une cellule Li-ion illustrant les collecteurs (en rouge pour le positif, en bleu pour le négatif), le séparateur, les électrodes actives, et la position des tabs.

Les hétérogénéités de courant in-plane résultent directement de la géométrie des collecteurs et de la position des connexions, qui conditionnent la distribution réelle du courant injecté dans les électrodes. Une modélisation réaliste de ces effets nécessite donc

d'intégrer explicitement la dimension *in-plane*, orthogonale à la direction de transport *through-plane* des ions dans les électrodes. Ce besoin est conforté par plusieurs travaux ayant mis en évidence le rôle critique du design des tabs dans la génération de gradients de courant et l'activation localisée de mécanismes de vieillissement, tels que le lithium plating [115, 116].

L'objectif du modèle développé ici est de lever l'hypothèse de distribution uniforme en introduisant une représentation résistive des collecteurs, qui permet de simuler la répartition réelle du courant injecté dans les électrodes. Le modèle est structuré autour des objectifs suivants :

— **Représenter la distribution de courant dans le collecteur métallique**, en prenant en compte la résistivité propre aux matériaux (cuivre pour l'anode, aluminium pour la cathode), les dimensions géométriques de la cellule, et la position des points de contact (tabs). La modélisation s'étend dans les directions *in-plane*, couvrant toute la surface active.

— **Identifier les zones de vieillissement localisé**, induites par les hétérogénéités de courant. Ces déséquilibres peuvent générer localement des surtensions, une surchauffe, ou encore favoriser la précipitation de lithium métallique. Ce phénomène a été étudié par Erhard et al., qui ont montré que la distribution du courant dépend fortement de la configuration des tabs [117], ainsi que par Sturm et al., qui ont observé, lors de charges rapides, des gradients de potentiel et de température menant à du lithium plating dans des cellules 18650 à haute densité énergétique [118].

2.3.2 Méthodologie de modélisation

Le modèle repose sur une discrétisation spatiale du collecteur dans la direction *in-plane*, c'est-à-dire le long de la longueur de l'électrode. Le collecteur est ainsi découpé en une série de segments, chacun représenté par une résistance électronique linéaire connectée en série. À chaque nœud de cette chaîne résistive est associé un sous-modèle P2D, simulant localement le comportement électrochimique de la fraction d'électrode située sous ce point. Cette approche permet de relier spatialement les P2D via le collecteur, et de simuler une distribution non uniforme du courant injecté, en fonction de la géométrie et de la position des connexions.

Les équations physiques continues sous-jacentes à ce couplage sont les suivantes :

$$\varepsilon_2 \nabla \cdot \vec{i_2} = i = -\varepsilon_1 \nabla \cdot \vec{i_1}$$

où ε_1 et ε_2 désignent respectivement les épaisseurs des collecteurs négatif et positif, i est

le courant injecté localement dans la cellule, et $\vec{i}_1$, $\vec{i}_2$ sont les densités de courant dans les collecteurs. En appelant Φ_1 et Φ_2 respectivement les potentiels dans le collecteur négatif et positif, alors, les densités de courant sont reliées au potentiel électronique via les lois de conduction :

$$\vec{i}_1 = -\sigma_1 \nabla \phi_1, \qquad \vec{i}_2 = -\sigma_2 \nabla \phi_2$$

La tension appliquée au modèle électrochimique local est ensuite donnée par :

$$U_{P2D} = \phi_2 - \phi_1$$

Ces équations, non discrétisées, décrivent la distribution continue du courant dans le plan des collecteurs. Leur mise sous forme discrète permet ensuite la résolution du réseau équivalent.

Par ailleurs, dans les zones où un tab est positionné, la matière active est retirée pour faire place à la connexion électrique. Ces zones sont modélisées en supprimant simplement le P2D correspondant : la maille associée au tab conserve une largeur fixe (égale à celle du tab), mais ne contient pas de dynamique électrochimique. Le courant y transite uniquement à travers le collecteur, sans réaction locale.

— **Discrétisation du collecteur** : chaque portion du collecteur est modélisée par une résistance calculée à partir des propriétés géométriques et du matériau :

$$R_i = \frac{l_i}{\sigma_i A_i}$$

où l_i est la longueur du segment, A_i sa section, et σ_i la conductivité électronique.

— **Modèle couplé** : chaque sous-modèle P2D est indépendant et reçoit un courant local i_i, issu de la résolution du circuit équivalent (cf. figure 2.20). Ce courant dépend de la position des tabs et de la répartition du potentiel électronique dans les collecteurs. Le couplage permet de relier directement les hétérogénéités de courant aux effets électrochimiques locaux (surtension, surchauffe, lithium plating, etc.).

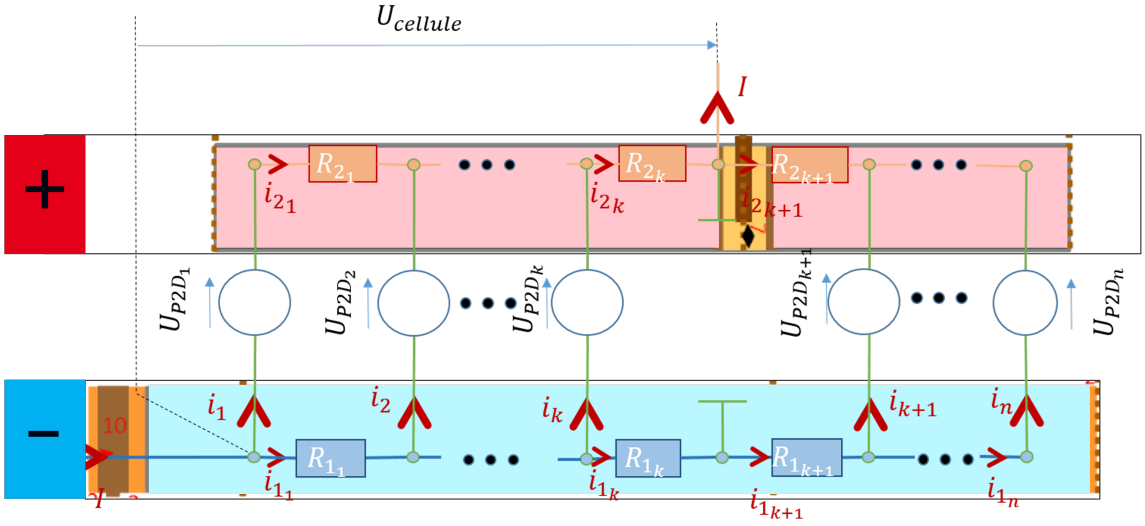


FIGURE 2.20 – Schéma représentatif de la cellule et de sa modélisation : le collecteur négatif (en bleu) et le collecteur positif (en rouge) sont discrétisés spatialement, comme illustré par le schéma électrique, et connectés à une série de sous-modèles P2D indépendants.

2.3.3 Validation

La validation du modèle s'appuie à la fois sur des simulations de référence et sur des résultats expérimentaux obtenus à partir d'un jeu de données dédié, incluant des analyses post-mortem.

La validation expérimentale a été réalisée à basse température (5°C) sur un ensemble de cellules qui ont été cyclées à 5°C dans des conditions contrôlées. Il a pu être observé sur ces cellules un comportement de vieillissement hétérogène, avec notamment une localisation particulière du lithium plating.

Après cyclage, les cellules ont été analysées à l'aide de cartes de distribution spatiale des phases Li_xC obtenues par post-traitement d'imageries tomographiques, illustrées en figure 2.21. Ces cartes ont été construites sur des cellules préalablement chargées, ce qui permet d'identifier les zones atteignant ou non un état de lithiation complet (formation de LiC_6) dans l'électrode négative.

La cellule encadrée en rouge présente une anomalie marquée : on y observe un anneau périphérique, dans la zone d'enroulement située en face du tab positif, dans lequel le graphite n'a pas pu être entièrement lithié. Cette zone de non-lithiation indique que le courant n'a pas été injecté efficacement à cet endroit lors de la charge. Cette sous-utilisation locale du matériau actif est cohérente avec l'apparition de lithium plating

dans cette même région, observée après ouverture physique de la cellule (figure 2.22).

Le dépôt de lithium métallique en surface agit comme une barrière bloquant l'intercalation du lithium, empêchant la formation de LiC_6 sous-jacent. Ce phénomène illustre l'impact direct d'une distribution de courant non homogène, causée par la géométrie du collecteur et la position des onglets, sur les mécanismes de vieillissement localisés.

À titre de comparaison, la cellule 1582 (visible également sur la figure) montre une distribution uniforme des phases lithiées, sans zone d'ombre ni anneau de non-lithiation, ce qui correspond à un fonctionnement électrochimique homogène et sans plating détecté. Les deux cellules ayant un anneau de non lithiation sont les cellules 1400 et 1409 ayant subi le même protocole de vieillissement.

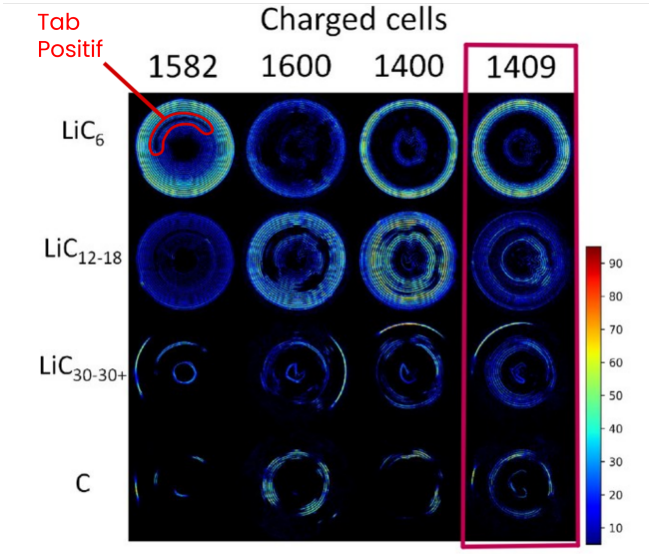


FIGURE 2.21 – Cartes de distribution spatiale des différentes phases Li_xC observées dans les cellules chargées. Chaque image a été normalisée selon les lignes, c'est-à-dire indépendamment pour chaque espèce chimique.

Ensuite comme évoqué précédemment, la figure 2.22 montre l'analyse post-mortem de la cellule. La zone encadrée en rouge correspond à la région de l'électrode négative située en face du tab positif. Une présence visible de lithium plating est observée à cet endroit, confirmant une localisation du vieillissement. Cette observation est cohérente avec les résultats de simulation montrant une faible polarisation dans cette zone, défavorable à une lithiation normale et propice à la précipitation de lithium.

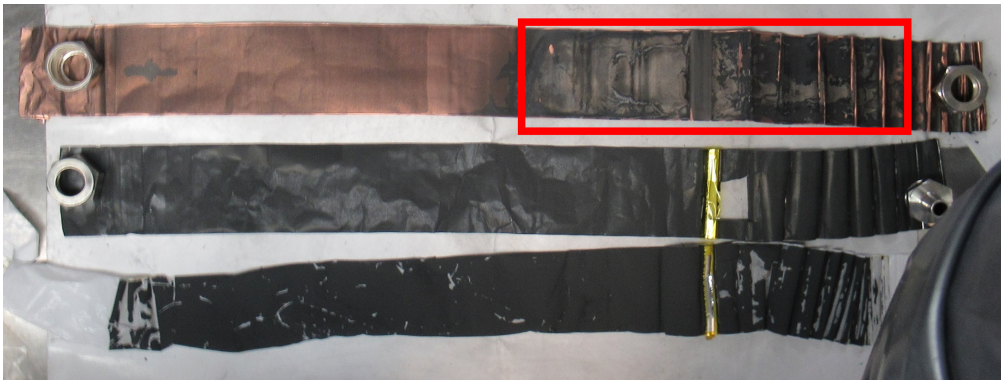


FIGURE 2.22 – Photographie d'une cellule ouverte après cyclage à 5°C.

Validation par simulation du modèle couplé Un modèle P2D a été instancié dans chaque segment discret de l'électrode, et relié via un réseau de résistances représentant le collecteur. Les dimensions exactes de la cellule (longueur, position, largeur des tabs) ont été intégrées dans une géométrie réaliste (cf. Fig. 2.20).

Les résultats de la simulation de charge à 1C à 5°C montrent une distribution de densité de courant surfacique hétérogène, dans la direction normale au collecteur. En particulier, une densité de courant plus élevée est observée dans les segments situés à proximité immédiate du tab positif, traduisant une sollicitation électrochimique plus importante dans ces zones (figure 2.23).

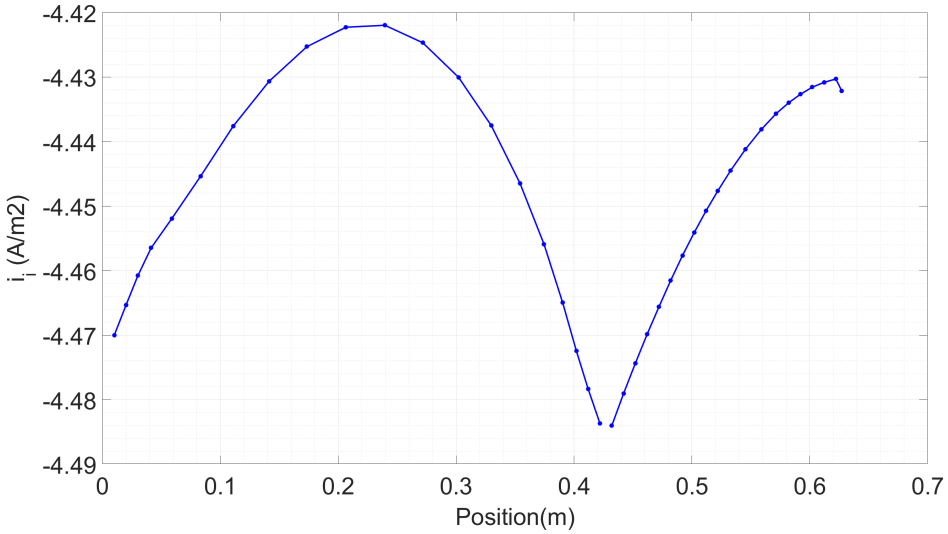


FIGURE 2.23 – Distribution in-plane de la densité de courant injectée dans chaque segment du collecteur. La zone située près des onglets est la plus sollicitée électrochimiquement.

Cette inhomogénéité de distribution se répercute directement sur la tension locale de chaque sous-modèle P2D. La figure suivante montre que les segments proches des

tabs présentent des tensions plus élevées, reflet d'une polarisation plus marquée dans cette région (figure 2.24).

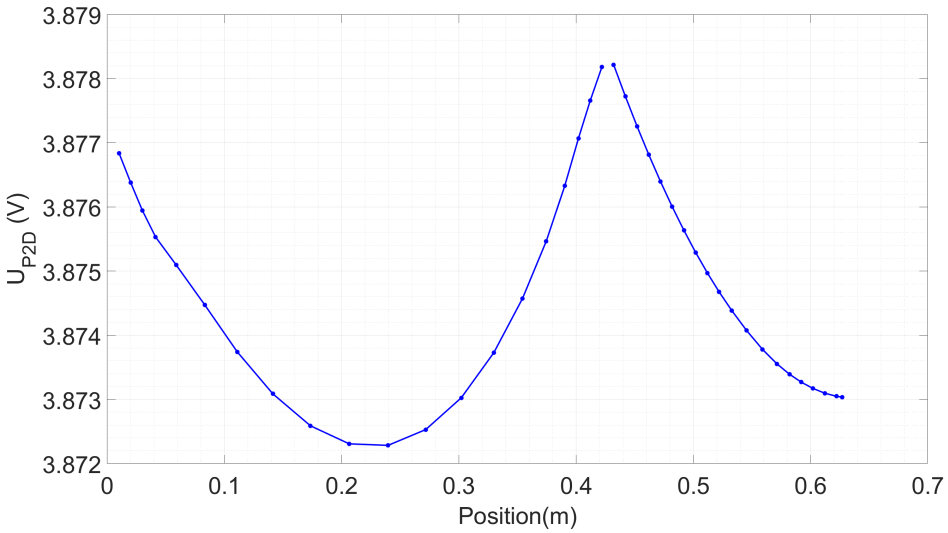


FIGURE 2.24 – Répartition des tensions locales issues des sous-modèles P2D selon la position in-plane.

Enfin, la distribution spatiale de la surtension η_{LP} associée au lithium plating met en évidence une chute brutale de potentiel dans cette même zone, atteignant localement une surtension négative. Cela rend le lithium plating thermodynamiquement favorable, confirmant que la géométrie du collecteur et la position des tabs peuvent induire localement des conditions critiques de vieillissement (figure 2.25).

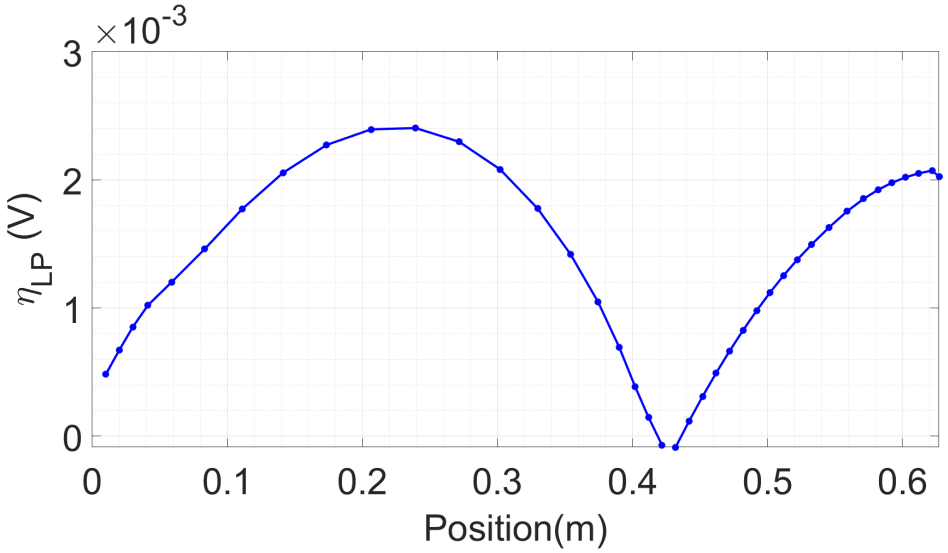


FIGURE 2.25 – Surtension η_{LP} liée au lithium plating selon la position dans le plan du collecteur.

Ces résultats simulés sont cohérents avec les observations expérimentales, confir-

mant la capacité du modèle à prédire des phénomènes de vieillissement localisé induits par la géométrie du collecteur. En particulier, le couplage entre les P2D locaux et le réseau résistif du collecteur permet de reproduire qualitativement la non-uniformité du courant injecté dans les électrodes, ainsi que ses conséquences électrochimiques. Le modèle parvient ainsi à anticiper des zones sous-polarisées, susceptibles d'accumuler du lithium métallique ou de rester partiellement inactives, comme cela a été observé par tomographie. Cette validation renforce la pertinence de l'approche multi-échelle proposée pour identifier, par simulation, les configurations géométriques critiques à l'origine de dégradations prématurées.

2.3.4 Conclusion générale du modèle

Ce chapitre a présenté le modèle électrochimique P2D qui sera utilisé comme base pour le diagnostic, ainsi que les principaux mécanismes de vieillissement intégrés (SEI, LAM, plating, obstruction des pores). Dans un second temps, le modèle a été utilisé pour réaliser une analyse de sensibilité, un calage sur données expérimentales, et une étude de l'impact de chaque mécanisme sur les signaux typiques de check-up.

Enfin, un modèle étendu (modèle pseudo-3D (réseau de P2D couplés par le collecteur) (P3D)) a été proposé pour intégrer la géométrie du collecteur de courant, montrant que la distribution non uniforme du courant pouvait expliquer certaines dégradations localisées observées expérimentalement. Toutefois, ce modèle ne sera pas conservé pour l'instant dans la suite de ce travail en raison de son coût de calcul élevé et de sa pertinence limitée dans un cadre de diagnostic réaliste, où les effets de géométrie sont, dans des usages communs, généralement inaccessibles par des mesures globales. Malgré cela, ce type de modèle pourrait à terme constituer une base pertinente pour estimer les hétérogénéités de vieillissement au sein de la cellule.

Chapitre 3

Diagnostic

Contents

3.1 Protocole de simulation et génération de données 94

3.1.1 Génération de la base de données 94

3.1.2 Intégration des mécanismes de vieillissement 94

3.1.3 Protocoles de check-up simulés 96

3.1.4 Objectif de la régression 97

3.1.5 Prétraitement des données pour la régression 97

3.1.6 Formulation des états internes 103

3.2 Validation de l'approche sur données synthétiques 106

3.2.1 Optimisation des hyperparamètres 106

3.2.2 Analyse des performances des modèles de régression 108

3.2.2.1 Régression par processus gaussien 108

3.2.2.2 Régression par vecteur support 110

3.2.2.3 Régression par forêt aléatoire 112

3.2.3 Analyse comparative des trois modèles de régression étudiés . 113

3.2.4 Analyse de l'importance des signaux pour le diagnostic 114

3.2.4.1 Contribution des indicateurs diagnostics par analyse de l' ACP 114

3.2.4.2 Analyse d'ablation des signaux 116

3.2.4.3 Étude d'ablation sans considérer de variation sur le rayon de particule 116

3.2.4.4 Étude d'ablation avec prise en compte de la perte de rayon de particule 119

3.3 Conclusion du chapitre 121

3.1 Protocole de simulation et génération de données

3.1.1 Génération de la base de données

Afin de constituer une base de données synthétique dédiée à l'entraînement du diagnostic des mécanismes de vieillissement pour les cellules BAK considérées dans cette thèse, un protocole de simulation a été mis en place à partir du modèle P2D enrichi décrit dans la section 2.1. Bien que ce modèle intègre explicitement les principaux mécanismes de dégradation — formation de la couche SEI, lithium plating/stripping, LAM à l'électrode positive uniquement et obstruction des pores (pore clogging) — il est important de noter que la génération de cette base ne repose pas sur la modélisation dynamique du vieillissement. L'objectif est de positionner la cellule à divers états internes réalistes, puis d'observer les signatures électriques correspondantes lors de check-ups.

La base de données résultante est constituée de 600 cas indépendants. Chaque cas représente un état de vieillissement donné, défini par un ensemble d'états internes (quantité de SEI, taux de LAM, niveau de lithium plating, quantité d'offset) initialisés aléatoirement dans des bornes jugées réalistes à partir d'essais expérimentaux. Toutes les simulations sont réalisées en fixant une température extérieure de 25 °C. Le modèle thermique 0D (sous-section 2.1.8) calcule ensuite les variations internes de température dans la cellule, assurant ainsi une cohérence avec les protocoles expérimentaux de référence.

Chaque simulation correspond donc à un point donné dans l'espace des états de vieillissement, indépendamment de son historique. Cette approche permet d'échantillonner rapidement une grande variété de configurations, sans dépendre d'une trajectoire temporelle particulière.

3.1.2 Intégration des mécanismes de vieillissement

Après avoir observé une baisse de résistance interne lors du vieillissement de la cellule BAK (cf. sous-section 4.2.3), le rayon de particule a été pris en compte dans la base de donnée comme un cinquième paramètre d'état. En effet, ce comportement est étayé par la littérature, par exemple la thèse de Nina Kircheva [119] et l'étude de Tranchot et al. [120], qui mettent en évidence, via des mesures in operando (dilatométrie, émission acoustique), l'impact de la taille des particules de Si sur la stabilité mécanique des électrodes. À noter que l'ajout de ce mécanisme ne nécessite pas de loi dédiée d'évolution dans le modèle.

Nous appelons offset un décalage des potentiels d'électrodes pour un même SoC,

observable sur les courbes de tension. Dans notre protocole, cet offset est interprété comme la combinaison de deux effets complémentaires : la LLI, qui modifie l'inventaire de lithium cyclable, et la LAM, qui réduit la surface ou la quantité de matière active. Ensemble, ils induisent un glissement de potentiel à SoC identique : la LLI se manifeste principalement par un décalage horizontal de l'OCP négative, tandis que la LAM positive se traduit par une contraction de l'OCP positive autour d'un point de référence.

Afin de choisir les valeurs d'offset en cohérence avec les quatre autres paramètres d'état, nous définissons un point pivot sur l'OCP de l'électrode positive. Celui-ci permet de calculer l'offset à partir de la valeur de la LLI et de la LAM. Ce choix s'inspire de Koné [121], qui propose de caractériser l'offset à partir d'un point commun de tension dans un cadre par réservoirs. Dans notre approche, ce point pivot est tiré aléatoirement selon une loi χ^2 appliquée à la fraction de lithiation de l'électrode positive, afin de refléter deux considérations :

1. la probabilité d'apparition de l'offset est plus élevée en zones délithiées
2. ces zones sont moins sollicitées en usage standard

En pratique, le maximum de la distribution est situé autour de 30 % de lithiation, avec une décroissance marquée sous 20 %, seuil en-deçà duquel le NMC811 est réputé instable.

Ce comportement est illustré schématiquement en figure 3.1 : la LLI induit un décalage horizontal de l'OCP négative, tandis que la LAM contracte l'OCP positive autour du point pivot. Cette lecture est en accord avec les interprétations proposées par Dubarry et al. [56] et Montaru et al. [33].

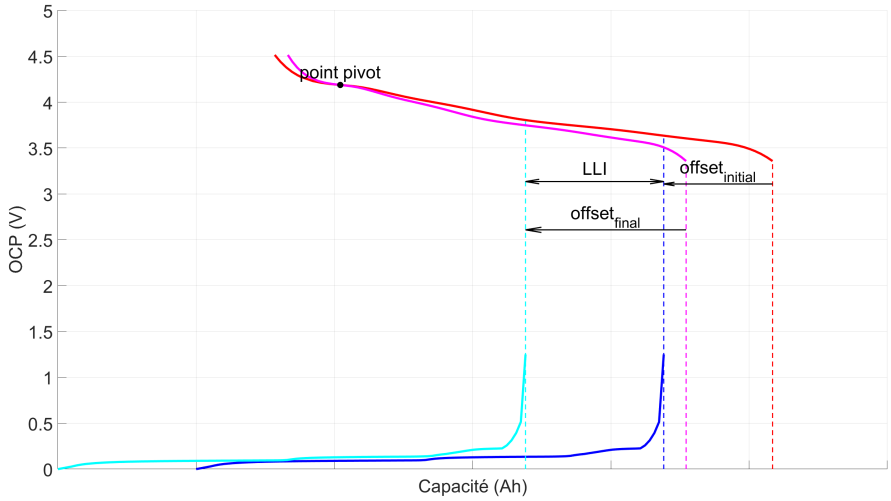


FIGURE 3.1 – Illustration schématique de l'offset. La perte de lithium cyclable (LLI) se traduit par un décalage horizontal de l'OCP négative, tandis que la LAM induit une contraction de l'OCP positive autour d'un point pivot correspondant à l'intersection des courbes positives initiale et modifiée.

Tous les mécanismes mentionnés sont supposés actifs simultanément dans chaque simulation. Le modèle est piloté par cinq degrés de liberté choisis pour capturer les effets dominants du vieillissement : le rayon moyen des particules, l'épaisseur de SEI, l'épaisseur de lithium plating, la fraction de matière active perdue et le point pivot gouvernant la contraction d'OCP liée à la LAM (défini selon la procédure ci-dessus). Ces cinq paramètres sont échantillonnés aléatoirement dans des bornes issues de campagnes exploratoires, de manière à garantir la cohérence physique des états internes générés. Chaque cas de la base représente ainsi une configuration interne physiquement plausible.

3.1.3 Protocoles de check-up simulés

Afin d'extraire des signaux informatifs pour le diagnostic, les différentes phases potentielles d'un checkup sont simulées : pulses, décharges lentes, décharges rapides et les EIS. Tous ces check-ups sont initialisés à une tension de départ fixée à 4.05 V, ce qui permet de contourner les effets du vieillissement sur le SoC et d'assurer une cohérence des conditions de départ. Pour l'EIS, une tension de 3.7 V est utilisée, correspondant à une transition de phase du graphite en début de vie. Les pulses consistent en trois cycles successifs de 400 s chacun à un courant de 1.5C, suivis chacun d'une phase de repos de 400 s. Les autres tests sont effectués à courant constant, défini à partir des caractéristiques de début de vie et conservé tout au long du vieillissement afin d'éviter d'introduire une estimation implicite de l'état de santé.

Les check-ups sont considérés comme faiblement influents sur l'état de la cellule :

bien que leur contribution au vieillissement soit négligeable, les modèles de vieillissement sont actifs lors de la simulation des check-ups. Les sorties enregistrées lors des simulations se limitent aux signaux bruts de courant et tension. Le feature engineering (ingénierie des prédicteurs), incluant par exemple l'analyse par ICA, DVA ou la reconstruction d'impédance, sera réalisé dans une phase ultérieure.

3.1.4 Objectif de la régression

L'objectif de cette étude est de développer un modèle de régression capable d'estimer certains états internes de la cellule à partir des signaux mesurés lors des check-ups. Plus précisément, les variables ciblées par la régression sont l'épaisseur de la couche SEI, la quantité de lithium piégé sous forme de plating, la quantité de LAM, la quantité d'offset et la variation de rayon de particule. Ces mécanismes, bien qu'expérimentalement difficiles à quantifier, ont une influence majeure sur la durée de vie et les performances des cellules. Il est donc essentiel de pouvoir les estimer de manière indirecte à partir de mesures accessibles non-invasivement.

Le schéma présenté en figure 3.2 synthétise l'ensemble de la démarche proposée, depuis la génération des signaux simulés jusqu'à leur exploitation pour inférer (estimation) les états internes à partir des données expérimentales. En haut, les signaux simulés (EIS, pulses, ICA, DVA, High-Rate Discharge (décharge à fort courant) (HRD)) sont réduits par une méthode de type ACP avant d'être utilisés comme entrée d'un modèle de régression visant à estimer les états internes simplifiés (épaisseur de SEI, quantité de lithium plating, etc.). En bas, le même pipeline est appliqué à des signaux expérimentaux pour effectuer l'inférence des états internes et permettre leur utilisation dans de futures simulations (par exemple un pronostic).

3.1.5 Prétraitement des données pour la régression

Les signaux de check-ups bruts obtenus lors des simulations contiennent des informations riches, mais nécessitent un travail de préparation avant d'être utilisés comme entrée dans les algorithmes de régression. Le prétraitement a été conçu pour extraire des descripteurs physiquement pertinents tout en éliminant les effets numériques indésirables, notamment dans les signaux dérivés.

Le traitement appliqué dépend du type de check-up considéré. Un résumé des étapes d'extraction appliquées par signal illustrant les opérations effectuées est présenté.

— **EIS (pseudo-impédance)** : les courbes d'impédance complexe ont été recalées de manière à ce que le point correspondant à la fréquence la plus élevée soit ramené à l'origine (0,0) du plan complexe (Figure 3.3). Cette opération

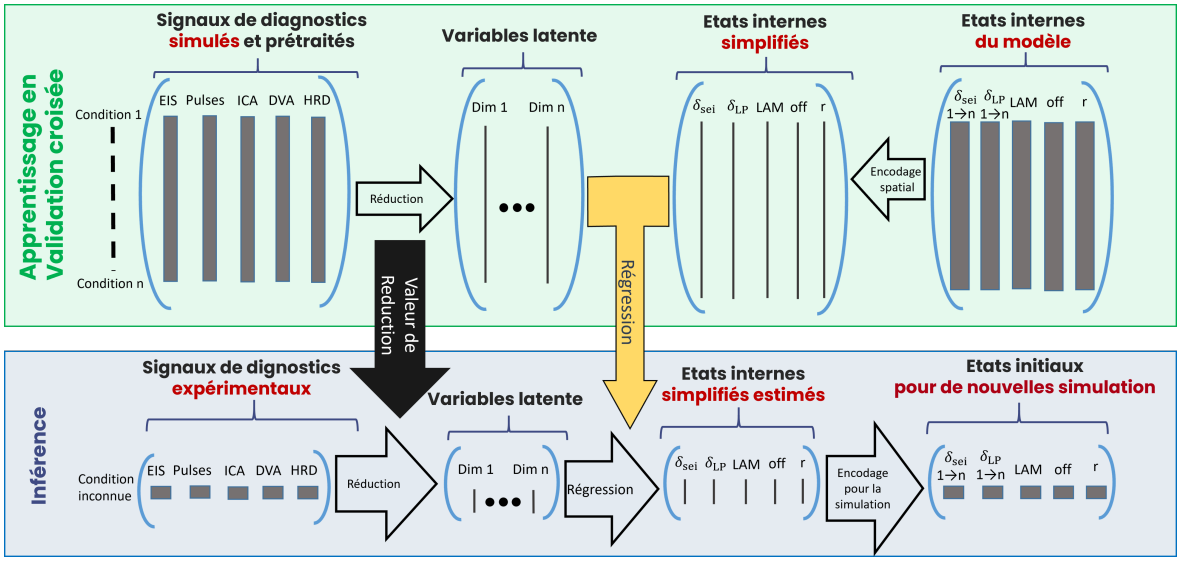


FIGURE 3.2 – Schéma du protocole de régression proposé.

permet de comparer entre elles les formes globales des spectres sans biais de translation qui est aussi observable à l'aides des pulses de courant. En effet, l'analyse de sensibilité a mis en évidence une forte influence de la conductivité de l'électrolyte : l'indice de Sobol associé à ce paramètre étant largement dominant, indiquant que la position de la courbe à très haute fréquence constitue l'information prépondérante par rapport aux autres variations.

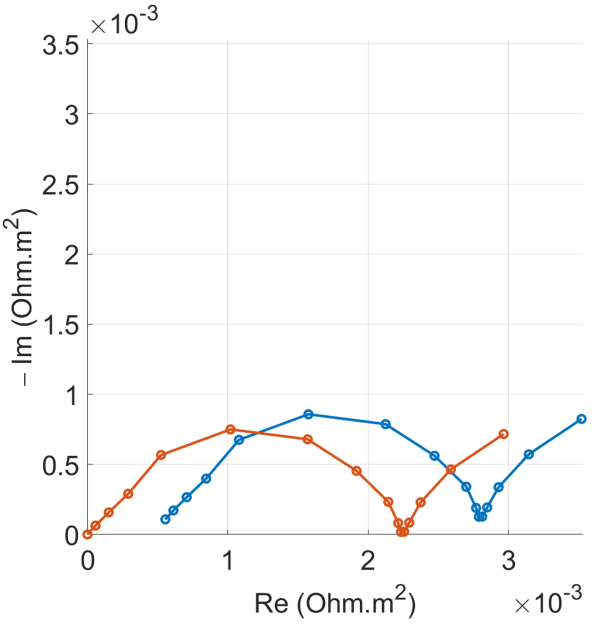


FIGURE 3.3 – Recentrage du spectre d'impédance pour ramener le point haute fréquence à l'origine en rouge par rapport au signal originel en bleu,

— **Pulses de courant (1.5C)** : trois cycles de pulse sont appliqués dans chaque

simulation. Pour chacun de ces pulses, des points d'intérêt sont extraits à des temps spécifiques sur les phases de mise sous courant et de relaxation. Plus précisément, sont retenues les valeurs de tension juste avant la mise sous courant, puis à 1 s, 10 s et 100 s après le début du pulse. Les mêmes temps caractéristiques sont retenus pour la phase de repos qui suit l'arrêt du courant. Ces points permettent de capturer à la fois la réponse dynamique initiale et les phénomènes de relaxation (Figure 3.4).

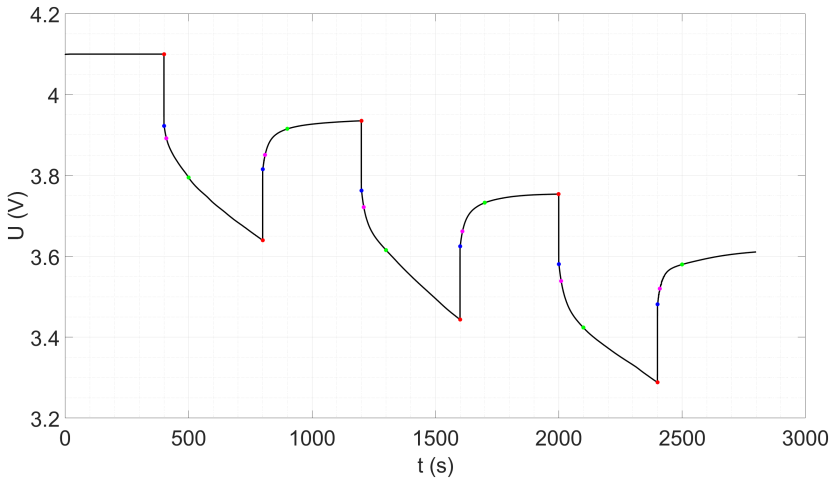


FIGURE 3.4 – Sélection de points caractéristiques lors des pulses de courant,

— **ICA (analyse incrémentale)** : les courbes dQ/dV sont obtenues à partir des données de décharge par dérivation numérique de la capacité par rapport à la tension. Afin d'éviter l'amplification du bruit liée à une dérivation directe, celle-ci est réalisée à l'aide d'un filtre polynômial de Savitzky-Golay. Ce filtre effectue un ajustement local par moindres carrés d'un polynôme sur une fenêtre glissante, ce qui permet de calculer simultanément une version lissée du signal et sa dérivée première. L'avantage de cette méthode est de conserver les structures fines caractéristiques des transitions électrochimiques, tout en limitant les artefacts numériques.

L'analyse des pics caractéristiques repose ensuite sur plusieurs étapes successives, résumées comme suit :

— **Détection initiale des pics** à l'aide de la fonction matlab `findpeaks` sur la courbe lissée, en inversant l'axe des abscisses pour respecter l'ordre naturel de décharge. Des seuils sur la *prominence minimale* et la *distance minimale entre pics* permettent d'éliminer les bosses bruitées.

— **Filtrage des pics dominés localement** : un pic est retenu uniquement s'il n'existe pas de pic plus haut dans son voisinage immédiat (fenêtre de ±0,12 V). Ce critère est progressivement assoupli si le nombre de pics retenus

est trop faible.

— **Évaluation de la forme locale** : une approximation de la dérivée seconde permet de quantifier la concavité autour de chaque pic. Les bosses fortement concaves (valeur négative marquée) sont favorisées.

— **Mesure de l'isolement** : pour chaque pic, la distance minimale en tension avec les pics voisins est utilisée comme indicateur d'isolement. Cela permet de privilégier les pics bien séparés.

— **Calcul d'un score global pondéré** combinant plusieurs critères normalisés : hauteur, largeur, concavité locale, et isolement. Chaque critère est pondéré via des coefficients ajustables (α, β, γ, δ).

— **Sélection finale** : les quatre pics présentant les meilleurs scores sont retenus comme représentants caractéristiques de la courbe. Pour chacun, on conserve : la position, la hauteur, la largeur, la prominence, et le score global.

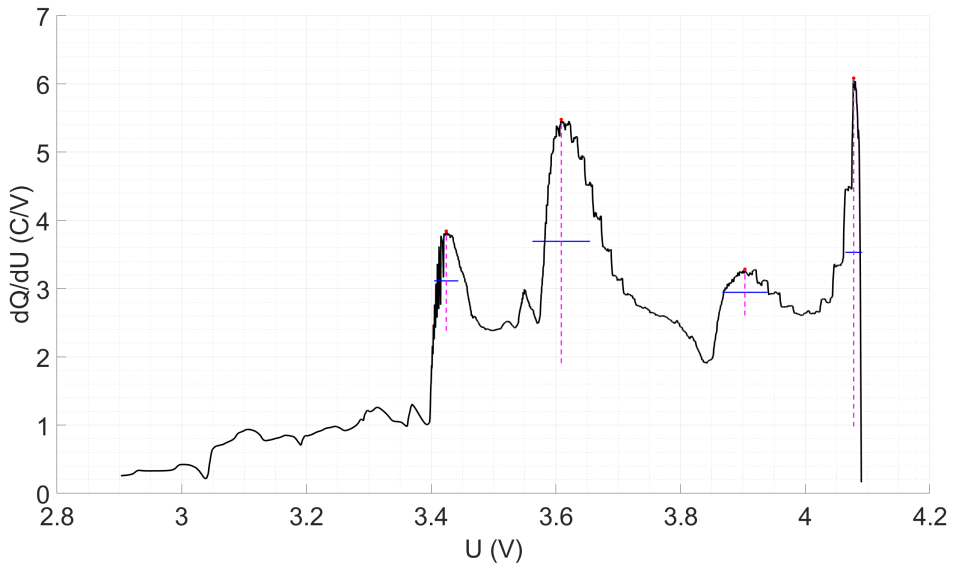


FIGURE 3.5 – Extraction de la hauteur,la préminence, la largeur et la position des pics ICA

— **Décharge rapide (1.5C)** : au cours de la décharge, des points sont échantillonnés régulièrement tous les 0.1 V. Cela permet d'obtenir une représentation compacte et homogène du profil de décharge, tout en conservant une résolution suffisante pour suivre les effets du vieillissement (Figure 3.6).

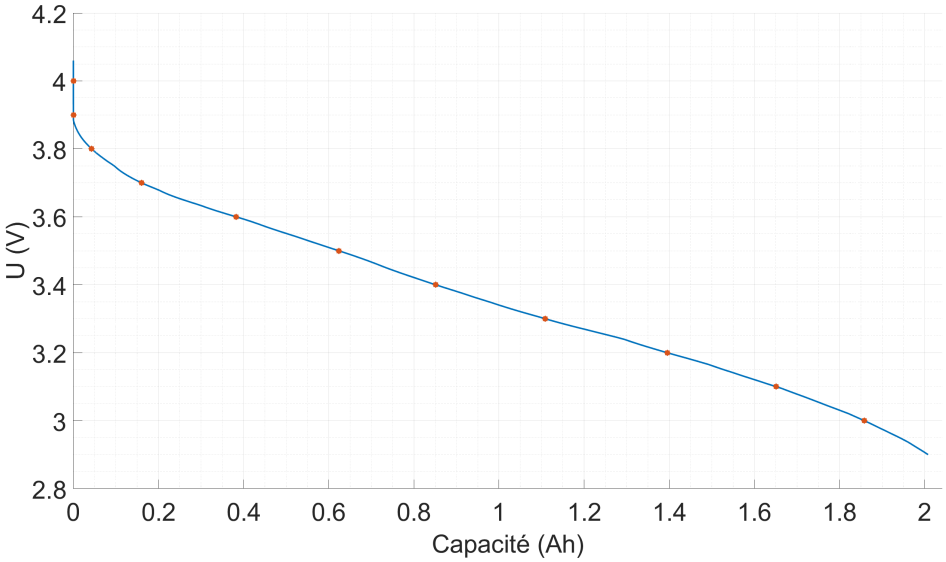


FIGURE 3.6 – Échantillonnage fixe sur la courbe de décharge rapide.

Une fois les points d'intérêt extraits pour chaque simulation, l'ensemble des données est structuré sous forme matricielle : chaque ligne correspond à un état de vieillissement donné, et chaque colonne à une variable extraite d'un des signaux. La Figure 3.7 propose une illustration schématique de cette organisation. La matrice est ensuite normalisée afin de préparer l'étape de réduction de dimensionnalité (décrite dans la section suivante).

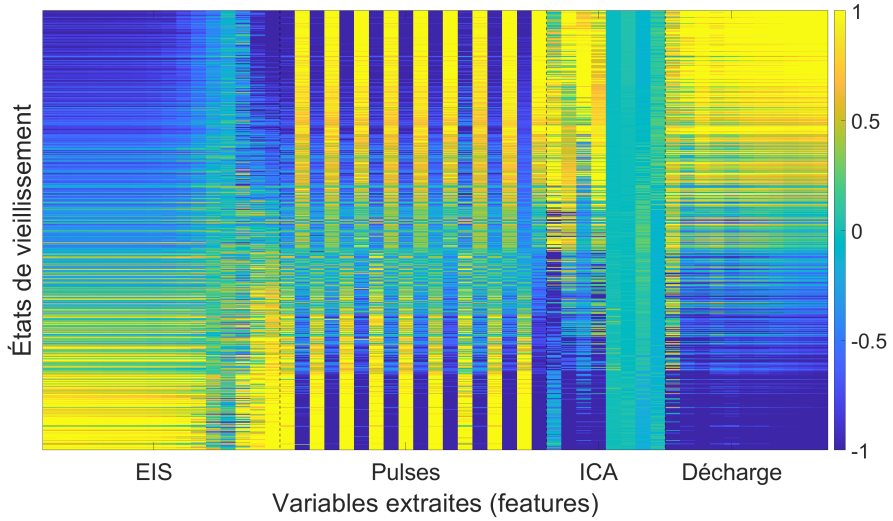


FIGURE 3.7 – Structure matricielle des données simulées après normalisation par z-score. Chaque ligne correspond à un état de vieillissement, et chaque colonne à une variable extraite des signaux de check-up. Les variables sont regroupées par type de signal : EIS (colonnes 1 à 16), pulses (17 à 34), ICA (35 à 42) et décharge rapide (43 à 52). Les valeurs sont centrées et réduites pour préparer la réduction de dimensionnalité.

À ce stade, aucun découpage n'est effectué entre données d'entraînement et de

test. Cette segmentation sera réalisée après la réduction, afin de préserver la structure géométrique des données dans l'espace réduit. Après cette première analyse, il est utile d'examiner les relations linéaires entre les différentes variables conservées. Pour cela, nous avons construit la matrice de corrélation de Pearson, qui permet d'évaluer les dépendances statistiques entre indicateurs et d'identifier d'éventuelles redondances ou complémentarités.

Le coefficient de corrélation de Pearson entre deux variables x_i et x_j est défini par

$$r_{ij} = \frac{\mathrm{cov}(x_i, x_j)}{\sigma_{x_i}\,\sigma_{x_j}},$$

et mesure l'intensité et le sens d'une liaison linéaire. La matrice obtenue est symétrique, avec $r_{ii} = 1$ sur la diagonale. Le calcul a été effectué après retrait des colonnes constantes et avec gestion *pairwise* des valeurs manquantes.

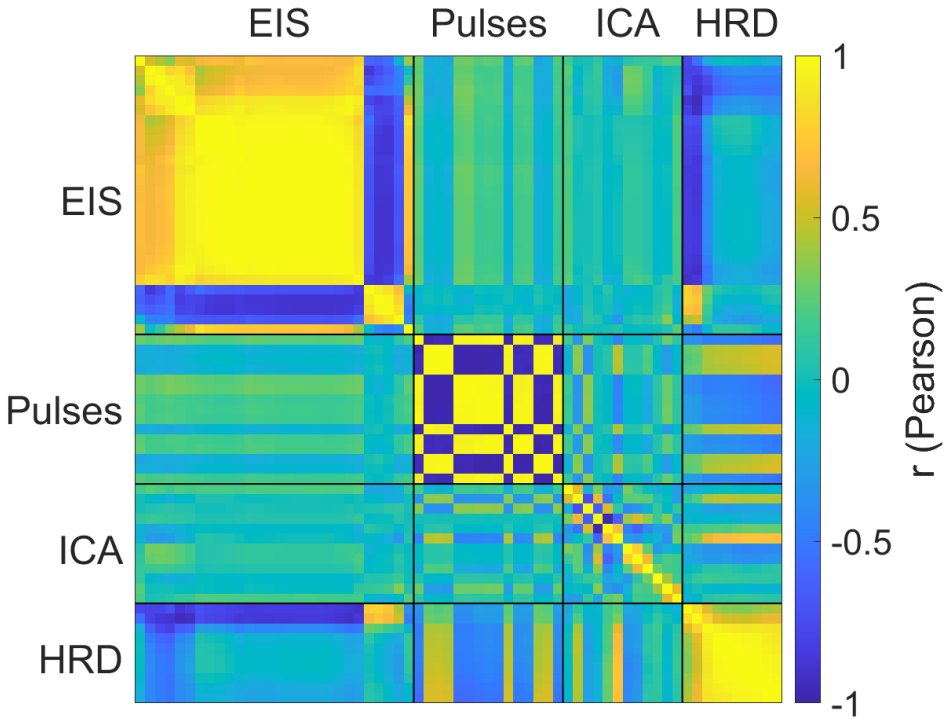


FIGURE 3.8 – Matrice de corrélation de Pearson réordonnée par groupes de variables (EIS, pulses, ICA, HRD). Les valeurs proches de 1 indiquent une liaison linéaire fortement positive, proches de -1 une liaison fortement négative, et proches de 0 l'absence de relation linéaire.

La lecture par blocs met en évidence plusieurs structures. Les variables EIS présentent de fortes corrélations positives, traduisant la redondance entre composantes réelle et imaginaire. Les pulses montrent un motif cohérent avec les temps caractéristiques retenus (1 s, 10 s, 100 s), partiellement redondants mais non identiques. Les

indicateurs ICA sont corrélés de manière modérée, ce qui suggère une complémentarité d'information entre position, hauteur, largeur et proéminence des pics. Enfin, les capacités issues des décharges rapides apparaissent fortement corrélées entre elles, ce qui était attendu.

Entre groupes, plusieurs tendances se dégagent. Les corrélations EIS–Pulses sont globalement positives, suggérant une co-variation entre signatures fréquentielles et réponses impulsionnelles. Les corrélations EIS–HRD sont plutôt négatives, indiquant une relation inverse entre signatures fréquentielles et performances en décharge rapide. Les liaisons Pulses–ICA et ICA–HRD restent faibles à modérées, traduisant un recouvrement d'information limité. Ces résultats confirment que certains groupes contiennent des informations redondantes, tandis que d'autres apportent des signaux complémentaires utiles pour la régression.

3.1.6 Formulation des états internes

Dans le modèle P2D, les mécanismes de vieillissement tels que la formation de SEI ou le lithium plating sont décrits par des états internes distribués selon la profondeur de l'électrode négative. Cette répartition discrétisée spatialement est un choix qui est la conséquence directe des gradients de potentiel et de concentration présents dans la cellule. Toutefois, cette discrétisation fine rend difficile leur exploitation directe dans des approches de régression, car elle introduit une dépendance forte au maillage utilisé dans le modèle.

Afin de garantir une utilisation cohérente et physiquement significative des états internes dans les tâches de diagnostic, nous cherchons à construire une représentation de leur distribution compacte et invariante au maillage . Cette démarche vise à éviter que la description du vieillissement ne dépende artificiellement du niveau de discrétisation choisi dans le modèle. Pour cela, une série de simulations a été menée dans des conditions contrôlées.

Méthodologie Des cyclages prolongés à 1C–1D ont été simulés sur un large horizon temporel, dans différentes conditions de température. L'objectif était de forcer l'émergence d'éventuelles hétérogénéités spatiales, en laissant les mécanismes de vieillissement s'exprimer de façon différenciée à travers l'électrode. L'analyse porte alors sur les profils finaux des états internes tels que l'épaisseur de la couche SEI, notée $\delta_{\mathrm{SEI}}(x)$, ou encore l'épaisseur de lithium plating, notée $\delta_{\mathrm{LP}}(x)$,où x est la position au sein de l'électrode, variant ici du collecteur ($x = 0$) vers le séparateur ($x = L$).

Observations Les résultats obtenus dépendent fortement du modèle de cellule utilisé. Dans un modèle calibré pour une autre cellule, les profils présentaient une hétérogénéité marquée, avec des états de SEI plus dégradés du côté séparateur. Ces profils nécessitaient alors une représentation par un polynôme d'ordre 2 pour capturer correctement la courbure du profil en fonction de la position spatiale. En revanche, les simulations réalisées avec la cellule BAK, dotée d'un calage des paramètres différent, montrent une répartition beaucoup plus uniforme, rendant possible une représentation simplifiée à une seule variable moyenne.

Vers une représentation compacte Selon le degré d'hétérogénéité observé, deux approches sont envisagées pour résumer les états internes :

— Lorsque la répartition est homogène, une simple moyenne de l'état suffit :

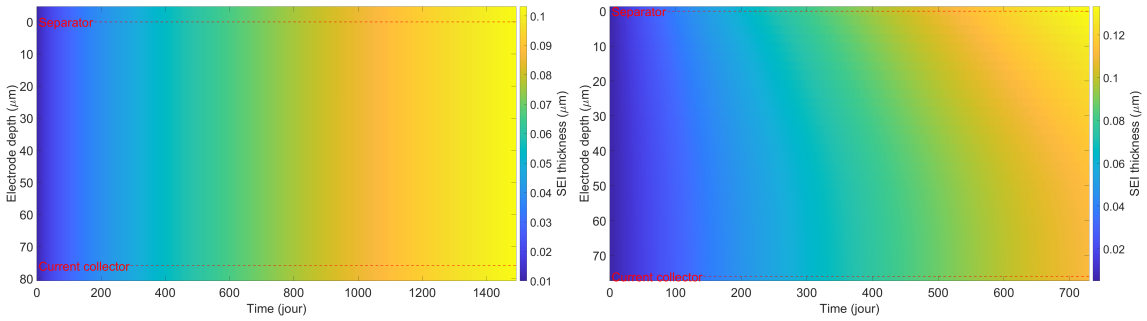
$$\bar{\delta}_i(t) = \frac{1}{L} \int_0^L \delta_i(x,t)\, dx$$

— En cas d'hétérogénéité significative, une approximation par un polynôme de degré 2 permet de capturer la structure du profil :

$$\delta_i(x,t) \approx a_0(t) + a_1(t) \cdot x + a_2(t) \cdot x^2$$

Les coefficients $a_i(t)$ deviennent alors les variables représentatives utilisées pour la régression.

Illustration des profils obtenus La figure 3.9 illustre deux exemples typiques de répartition de l'épaisseur de la couche SEI selon la profondeur de l'électrode. Le premier correspond à la cellule la plus récente, où la répartition est quasiment uniforme. Le second montre un cas issu d'un modèle plus ancien, où la formation de SEI est fortement accentuée côté séparateur. Ces profils justifient les différentes stratégies d'encodage proposées.



(a) (b)

FIGURE 3.9 – Répartition spatiale de l'épaisseur de la couche SEI après cyclage à 1C–1D. 3.9a : profil uniforme (cellule BAK). 3.9b : profil parabolique (modèle calé sur une autre cellule).

Cas particulier du lithium plating Dans la cellule BAK actuellement étudiée, le lithium plating présente un comportement spatial encore plus localisé que la formation de SEI. Les simulations montrent que ce phénomène ne se manifeste que très localement, principalement sur la première maille située du côté du séparateur ($x = L$). Ce résultat est cohérent avec l'hypothèse selon laquelle le lithium plating est favorisé dans les zones où le potentiel chute fortement, typiquement en fin de charge, et où la température locale peut accentuer la surtension. Lorsque la cinétique d'intercalation devient limitante, notamment à basse température ou sous fort courant, le dépôt de lithium métallique devient thermodynamiquement plus favorable que l'intercalation, entraînant une précipitation localisée du lithium en surface de l'anode [122].

Compte tenu de cette forte localisation, il est pertinent de représenter l'état de lithium plating non pas par un profil continu ou un vecteur, mais simplement par une valeur scalaire $s_{\text{plating}}(t)$ correspondant à la maille frontière :

$$s_{\text{plating}}(t) = s(x_{n_x}, t)$$

où $x_{n_x} \approx L$ désigne la maille la plus proche du séparateur.

Cette approche permet de construire une représentation vectorielle de l'état interne qui reste cohérente d'un maillage à l'autre, tout en conservant l'essentiel de l'information utile au diagnostic. Elle permet également de limiter les erreurs de régression en évitant que le modèle ne s'appuie sur des artefacts numériques liés à la discrétisation, ce qui pourrait autrement conduire à des prédictions physiquement incohérentes ou dénuées de sens.

3.2 Validation de l'approche sur données synthétiques

Pour cette étude, trois algorithmes de régression ont été sélectionnés. Ils ont été décrits dans la sous-section 1.3.2. Les trois algorithmes sont donc la SVR, la GPR et la RFR.

3.2.1 Optimisation des hyperparamètres

L'évaluation des modèles et l'optimisation de leurs hyperparamètres ont été menées de manière rigoureuse afin de garantir de bonnes performances prédictives tout en maîtrisant le risque de surapprentissage. Pour cela, une procédure systématique de *validation croisée* (*cross-validation*) a été utilisée. Celle-ci vise à estimer de manière fiable la capacité de généralisation du modèle, en divisant les données en K blocs (ici, $K = 5$) : le modèle est entraîné successivement sur $K-1$ blocs et évalué sur le bloc restant. Le processus est répété K fois, en changeant à chaque itération le bloc de test, et la performance finale est obtenue par moyenne des scores.

Cette stratégie permet de réduire l'effet d'un découpage arbitraire des données et d'exploiter l'ensemble de l'échantillon à la fois pour l'entraînement et la validation. Sur cette base, une optimisation des hyperparamètres a ensuite été conduite afin de sélectionner, parmi un espace de configurations possibles, celle maximisant la performance moyenne estimée par validation croisée. Cette dissociation entre évaluation et optimisation garantit un cadre expérimental rigoureux et reproductible.

Cette validation croisée a été intégrée dans une boucle d'optimisation des hyperparamètres, réalisée à l'aide d'un algorithme à base d'*essaim particulaire* (PSO), dont le principe est détaillé en section 2.2.3.2. Cette approche d'optimisation continue et dérivée de l'intelligence collective permet d'explorer efficacement l'espace des hyperparamètres, même lorsque celui-ci est non convexe ou peu différentiable. Pour chaque configuration candidate proposée par le PSO, les performances sont évaluées par l'étude de la corrélation de Pearson 3.1.

La corrélation linéaire de Pearson r mesure la force de la relation linéaire entre deux ensembles de données : les valeurs observées y_i et les valeurs prédites $\hat{y}_i$. Elle est définie par :

$$r = \frac{\sum_{i=1}^{n}(y_i - \bar{y})(\hat{y}_i - \bar{\hat{y}})}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n}(y_i - \bar{y})^2}\,\sqrt{\sum_{i=1}^{n}(\hat{y}_i - \bar{\hat{y}})^2}} \tag{3.1}$$

où $\bar{y}$ et $\bar{\hat{y}}$ désignent les moyennes des valeurs réelles et prédites, respectivement, et n est le nombre de points.

La corrélation de Pearson est insensible aux transformations linéaires (biais additifs

ou multiplicatifs constants), ce qui en fait un critère adapté à la détection de correspondance de forme entre deux séries.

Les hyperparamètres optimisés varient selon le modèle considéré :

— **Régression par processus gaussien (GPR)** : le modèle repose sur une formulation probabiliste définie par trois fonctions fondamentales : la fonction de moyenne `[meanfun]`, la fonction de covariance `[covfun]` (ou noyau), et la fonction de vraisemblance `[likfun]`, toutes trois sont décrites en annexe B. Pour chaque triplet `(meanfun, covfun, likfun)` fixé, une optimisation ciblée des hyperparamètres internes est effectuée. Ce découplage structure/fonction permet de comparer rigoureusement les familles de modèles, indépendamment de leur calibration.

— **Régression par vecteurs de support (SVR)** : les types de noyaux utilisés, et les solveurs d'optimisation employés sont décrits en annexe B. Pour chaque couple `(solveur, noyau)` fixé, une optimisation séparée des autres hyperparamètres est réalisée. Cette stratégie permet de comparer de manière équitable les performances associées à chaque type de configuration, sans biais induit par une variation simultanée de la structure et des paramètres.

— **Régression par forêts aléatoires (RFR)** : les principaux hyperparamètres concernent la structure des arbres et leur agrégation. Le nombre d'arbres utilisés `[NumTrees]` contrôle la variance du modèle, la taille minimale des feuilles `[MinLeafSize]` agit sur la granularité des prédictions locales, tandis que la complexité maximale des arbres, via `[MaxNumSplits]`, permet de limiter leur profondeur. Tous ces paramètres influent sur le compromis entre biais et variance, et leur choix optimal dépend fortement de la structure des données.

La combinaison d'un algorithme d'optimisation par essaim particulaire et d'une validation croisée systématique, appliquée à chaque configuration structurelle fixe (type de noyau, solveur, fonction de moyenne, etc.), constitue une stratégie robuste pour identifier des modèles à la fois performants, généralisables et stables face aux variations de données.

Dans ce cadre, les plages de variation des hyperparamètres ont été définies spécifiquement pour chaque algorithme, de façon à explorer un espace de recherche pertinent tout en maintenant une cohérence avec l'échelle des données. Le tableau 3.1 en présente une synthèse.

Algorithme	Paramètre	Borne min	Borne max
SVR	Coût de régularisation	10^{-2}	10^{2}
	Paramètre d'un noyau RBF/poly	10^{-3}	10
	Zone d'insensibilité	10^{-3}	1
GPR	Moyenne	10^{-2}	10
	Covariance	10^{-2}	10
	Vraissemblance	10^{-4}	1
RFR	Nombre d'arbres	10	500
	Taille min. des feuilles	1	20
	Complexité max.	10	1000

TABLE 3.1 – Plages d'exploration des hyperparamètres pour chaque modèle lors de l'optimisation par PSO

3.2.2 Analyse des performances des modèles de régression

Les performances des modèles GPR, SVR et RFR ont été évaluées dans un protocole de validation croisée à K segments, combiné à une optimisation des hyperparamètres via PSO. Chaque configuration repose sur un couple {modèle de régression, méthode de réduction}, avec trois techniques testées en entrée décrites dans la sous-section 1.3.1 : ACP, t-SNE et autoencodeur . Les résultats sont analysés selon quatre métriques : corrélation linéaire, R^2, RMSE et Mean Absolute Percentage Error (MAPE).

Les performances sont reportées selon trois métriques principales : la racine de l'erreur quadratique moyenne (RMSE) et l'erreur relative moyenne (MAPE) qui sont effectuées sur l'intégralité des signaux de sortie (épaisseurs de SEI, épaisseurs de Lithium plating,valeur de LAM, d'offset et de rayon de particule), et par ailleurs le coefficient de détermination (R^2) réalisé sur chaque signal indépendamment. Bien que l'optimisation ait été conduite sur la corrélation linéaire (cf. équation 3.1), les autres indicateurs sont essentiels pour quantifier l'adéquation globale des prédictions.

La suite de cette section propose :

— un tableau comparatif des meilleures performances par famille de modèles ;

— une synthèse des performances obtenues par validation croisée sur les configurations retenues.

3.2.2.1 Régression par processus gaussien

Le modèle **GPR** (Gaussian Process Regression) constitue une approche probabiliste non paramétrique, particulièrement adaptée aux contextes où l'incertitude sur les prédictions est importante. La Table 3.2 présente les résultats obtenus pour les

trois méthodes de réduction testées, après optimisation des fonctions de covariance, de moyenne et de vraisemblance. Cette sous-section explore la capacité du modèle à capturer les dynamiques complexes des mécanismes de vieillissement à partir d'une représentation comprimée des signaux diagnostics.

Réduction	**R2 Scores**					**MAPE**	**RMSE**
	SEI	**lithium plating**	**LAM**	**Offset**	**Rayon**		
ACP	1	0.98	0.96	1	0.97	4.2	0.03
t-SNE	0.98	0.86	0.73	0.97	0.80	10.1	0.10
Autoencoder	0.97	0.80	0.90	0.96	0.89	6.2	0.09

TABLE 3.2 – Résultats des différentes erreurs de régression par processus gaussien selon les différentes méthodes de data featuring

Prédiction globale Le modèle GPR dont on peut observer les résultats en Table 3.2 obtient avec les meilleurs jeux d'hyperparamètres et de réduction de données un R^2 moyen de **0.98**, indiquant une très bonne qualité de prédiction, tant en forme qu'en dispersion. Les erreurs relative moyenne et quadratiques restent faibles (respectivement $4,2\%$ et 0.03, attestant de la précision globale du modèle.

Stabilité du modèle La MAPE présente une variance de $0,5$ sur une configuration donnée (écart-type $\approx 0,7$), ce qui reflète une stabilité modérée du modèle. Cette variation provient du changement de répartition des données au sein des partitions lors de la validation croisée : à chaque itération, le modèle est entraîné et évalué sur des sous-ensembles différents du jeu de données. Ainsi, la sensibilité observée suggère que les performances du modèle peuvent légèrement varier selon la composition exacte des ensembles d'entraînement et de test. Cela indique une certaine dépendance aux caractéristiques spécifiques des échantillons, sans toutefois remettre en cause la robustesse globale de la régression.

Configurations dégradées Un léger affaiblissement est observé dans certaines configurations spécifiques (ex. : GPR avec t-SNE), où le R^2 de la LAM chute à **0.73** avec la RMSE qui monte à **0.1**. Cela démontre une forte sensibilité aux différentes transformations non linaires.

Impact de la méthode de réduction La réduction par ACP permet globalement de bonnes performances avec des R^2 qui arrivent à être bon pour tous les mécanismes

de vieillissements. L'autoencodeur conserve de bons résultats pour la RMSE et les différents R^2, en raison de sa capacité à capter des structures non linéaires mais peine à retrouver tous les différents mécanismes en une seule régression. En revanche, l'application de t-SNE engendre une perte de performance et une instabilité, du fait de la non-conservation des distances globales utiles en régression.

Synthèse Le modèle GPR s'illustre par sa précision et sa stabilité. Il tolère bien la réduction linéaire (ACP), et bénéficie modérément d'un autoencodeur. Son usage conjoint avec t-SNE est déconseillé.

Structure optimale Suite à la phase d'optimisation des hyperparamètres, un point remarquable concernant la GPR est que, quelle que soit la méthode de réduction utilisée (ACP, t-SNE ou autoencodeur), la meilleure configuration identifiée repose systématiquement sur une fonction de covariance RQ (Rational Quadratic) couplée à une fonction de moyenne constante. Cette combinaison semble offrir un excellent compromis entre flexibilité et régularisation, capable de modéliser à la fois les régularités globales et les variations locales des données. En revanche, la fonction de vraisemblance optimale dépend des cas : à performances comparables, tant la vraisemblance gaussienne que la laplacienne peuvent être sélectionnées, ce qui suggère une sensibilité variable au traitement des résidus, possiblement liée à la distribution des erreurs propres à chaque mécanisme de vieillissement.

3.2.2.2 Régression par vecteur support

Le modèle de **régression par vecteur support (SVR)** est ici évalué selon le même protocole que pour la GPR, en combinant différentes méthodes de réduction (ACP, t-SNE, autoencodeur) avec une optimisation ciblée des hyperparamètres. Le tableau 3.3 présente les résultats obtenus sur l'ensemble des mécanismes de vieillissement, permettant d'apprécier la capacité du SVR à modéliser la diversité des dynamiques d'altération électrochimique.

Réduction	R2 Scores					MAPE	RMSE
	SEI	lithium plating	LAM	Offset	Rayon		
ACP	0.99	0.97	0.92	0.99	0.95	7.0	0.05
t-SNE	0.98	0.85	0.70	0.97	0.69	11.9	0.10
Autoencoder	0.96	0.78	0.38	0.96	0.45	16	0.15

TABLE 3.3 – Résultats des différentes erreurs de régression par support vector selon les différentes méthodes de data featuring

Prédiction globale Le modèle SVR, dont les résultats sont présentés en Table 3.3, atteint un R^2 moyen maximal de **0.96** avec une MAPE de **7.0%** et une RMSE de **0.05** lorsque la réduction de dimension repose sur une analyse en composantes principales (ACP). Cela démontre une excellente capacité de prédiction sur l'ensemble des mécanismes de vieillissement, avec des performances proches de celles du modèle GPR.

Stabilité du modèle La stabilité reste globalement satisfaisante : la MAPE varie modérément d'un bloc à l'autre (écart-type estimé $\approx 1\%$ sur les meilleures configurations), traduisant une certaine robustesse face aux divisions de données en validation croisée. Toutefois, l'instabilité augmente sensiblement dès que l'on quitte les configurations optimales, notamment avec les méthodes de réduction non linéaires.

Configurations dégradées Dans les configurations sous-optimales, en particulier avec t-SNE et plus encore avec l'autoencodeur, les performances chutent sensiblement : le R^2 du mécanisme de LAM tombe à **0.70** voire **0.38**, et la RMSE atteint jusqu'à **0.15**. La MAPE monte quant à elle à **16%**, montrant que certains mécanismes ne sont plus correctement identifiés.

Impact de la méthode de réduction La méthode de réduction joue un rôle crucial dans la performance de la SVR. L'ACP reste la plus efficace, permettant une bonne restitution de tous les mécanismes. En revanche, bien que l'autoencodeur capte certaines non-linéarités utiles, il dégrade fortement la prédiction de plusieurs sorties (notamment LAM et Rayon). La t-SNE compromet la qualité de régression, probablement à cause de sa mauvaise conservation des structures globales nécessaires à la modélisation.

Synthèse Le modèle SVR montre de très bonnes performances en configuration linéaire réduite (ACP), mais se révèle bien plus sensible que la GPR aux méthodes de réduction non supervisées. Si l'ACP garantit une bonne généralisation, les approches

plus complexes comme les autoencodeurs ou t-SNE nécessitent un encadrement rigoureux pour éviter la perte d'information structurelle critique.

3.2.2.3 Régression par forêt aléatoire

Le modèle de régression par forêts aléatoires (RFR) repose sur un agrégat d'arbres de décision entraînés sur des sous-échantillons aléatoires des données, ce qui lui confère une forte robustesse aux variations locales. Le tableau 3.4 présente les résultats obtenus pour l'ensemble des sorties, en mettant en lumière les capacités d'estimation du modèle dans ce contexte multivarié non linéaire.

Réduction	**R2 Scores**					**MAPE**	**RMSE**
	SEI	**lithium plating**	**LAM**	**Offset**	**Rayon**		
ACP	0.98	0.91	0.76	0.97	0.76	10.6	0.08
t-SNE	0.97	0.82	0.63	0.97	0.55	13.6	0.12
Autoencoder	0.97	0.81	0.66	0.96	0.42	15	0.12

TABLE 3.4 – Résultats des différentes erreurs de régression par forêt aléatoire selon les différentes méthodes de data featuring

Prédiction globale Le modèle RFR, dont les résultats sont présentés en Table 3.4, atteint un R^2 moyen de **0.88** dans sa configuration optimale basée sur l'ACP, avec une MAPE de **10.6%** et une RMSE de **0.08**. Bien que légèrement moins performant que la SVR ou la GPR sur les meilleurs cas, il reste tout à fait compétitif, en particulier pour les prédictions sur SEI, Offset et lithium plating.

Stabilité du modèle Le modèle présente une variabilité modérée sur les différentes découpes de validation croisée, notamment pour les mécanismes plus complexes comme LAM et le rayon de particule. L'écart-type de la MAPE est estimé autour de 1.5% sur les configurations ACP, ce qui reste acceptable pour des tâches de régression multi-sorties.

Configurations dégradées En présence de méthodes de réduction non linéaires (t-SNE ou autoencodeur), la qualité prédictive diminue nettement : le R^2 pour le rayon chute jusqu'à **0.42**, et pour LAM jusqu'à **0.63**, avec une MAPE qui atteint **15%** et une RMSE de **0.12**. Ces résultats traduisent une perte d'information structurelle non compensée par l'architecture non paramétrique du modèle.

Impact de la méthode de réduction La Random Forest est moins sensible que la SVR aux variations structurelles dans les données, mais reste dépendante du type de réduction appliquée. L'ACP assure des performances robustes sur l'ensemble des sorties. La t-SNE, malgré une certaine cohérence sur SEI et Offset, nuit aux prédictions des autres mécanismes, tandis que l'autoencodeur dégrade fortement la prédiction du rayon, suggérant que la nature des représentations apprises n'est pas pleinement exploitable par un modèle ensembliste comme la RFR.

Synthèse La RFR constitue une alternative simple et robuste, notamment avec des réductions linéaires comme l'ACP. Moins sensible que la SVR à la complexité des entrées, elle conserve de bonnes performances sur les mécanismes dominants, mais montre ses limites dès lors que des dépendances non linéaires complexes doivent être appréhendées sans supervision explicite.

3.2.3 Analyse comparative des trois modèles de régression étudiés

Cette section vise à comparer les performances globales des trois approches de régression testées : GPR, SVR et RFR en s'appuyant sur les résultats précédemment détaillés et résumés dans les Tables 3.2, 3.3 et 3.4.

Précision globale. La GPR se distingue par la meilleure précision moyenne, atteignant des R^2 supérieurs à 0.95 sur toutes les sorties dans sa configuration optimale. La SVR suit de près avec de très bonnes performances sous ACP, mais souffre d'une plus grande instabilité dans les configurations non optimales. La RFR obtient des performances honorables sur les sorties les plus prédictibles (SEI, Offset) mais peine davantage sur les mécanismes complexes comme LAM ou le rayon de particule.

Robustesse aux variations de données. Les modèles GPR et RFR montrent une bonne stabilité entre les différentes partitions de la validation croisée, avec des écarts-types de MAPE relativement faibles. La SVR est quant à elle plus sensible aux fluctuations de la composition des ensembles d'apprentissage et de test, notamment dans les configurations impliquant des réductions non linéaires.

Sensibilité à la réduction de dimension. La GPR tolère bien les transformations linéaires comme la ACP et tire un avantage modéré des autoencodeurs, tout en étant pénalisée par t-SNE. La SVR présente un profil similaire mais avec des pertes plus marquées lorsque la représentation n'est pas adaptée. La RFR, bien que moins sensible

aux transformations globales, ne parvient pas à compenser les effets des réductions non linéaires lorsqu'elles masquent des interactions importantes dans les données.

Spécificité selon les mécanismes de vieillissement. Tous les modèles arrivent à capturer correctement les tendances globales pour les mécanismes dominants (SEI, Offset). En revanche, seuls la GPR et la SVR permettent une estimation fiable du **rayon de particule**, particulièrement sensible à la qualité des données d'entrée. La RFR échoue à capturer correctement ce paramètre dans la majorité des cas, notamment en autoencodeur ou t-SNE.

Complexité et interprétabilité. La RFR étant d'une complexité en $\mathcal{O}(n \log n)$, elle est rapide à entraîner, et naturellement interprétable grâce à la notion d'importance des variables. La SVR offre un bon compromis entre précision et flexibilité, au prix d'un réglage plus délicat des hyperparamètres. La GPR, bien qu'exigeante en termes de complexité computationnelle ($\mathcal{O}(n^3)$, fournit une prédiction probabiliste enrichissante, notamment dans le cadre d'une incertitude explicite sur le diagnostic.

Synthèse. En résumé, la GPR apparaît comme la méthode la plus précise et robuste pour des données bien préparées, avec une forte capacité à capter l'ensemble des mécanismes étudiés. La SVR constitue une alternative efficace, notamment en combinaison avec une réduction linéaire, à condition d'un réglage précis. La RFR, enfin, se montre utile pour une exploration rapide et une compréhension grossière, mais atteint ses limites dès lors qu'une finesse prédictive est requise, notamment sur des mécanismes complexes ou faiblement représentés.

3.2.4 Analyse de l'importance des signaux pour le diagnostic

3.2.4.1 Contribution des indicateurs diagnostics par analyse de l' ACP

Lors de l'ACP qui a été menée, nous avons pris soin d'évaluer l'influence relative de divers indicateurs diagnostic, l'EIS, les tests de pulse, l'ICA et la capacité de décharge à fort courant (HRD), dans l'explication de la variance présente dans l'ensemble des données. Les contributions de chaque type de mesure aux composantes principales (PC) permettent de quantifier leur pertinence pour la caractérisation de l'état de santé des cellules.

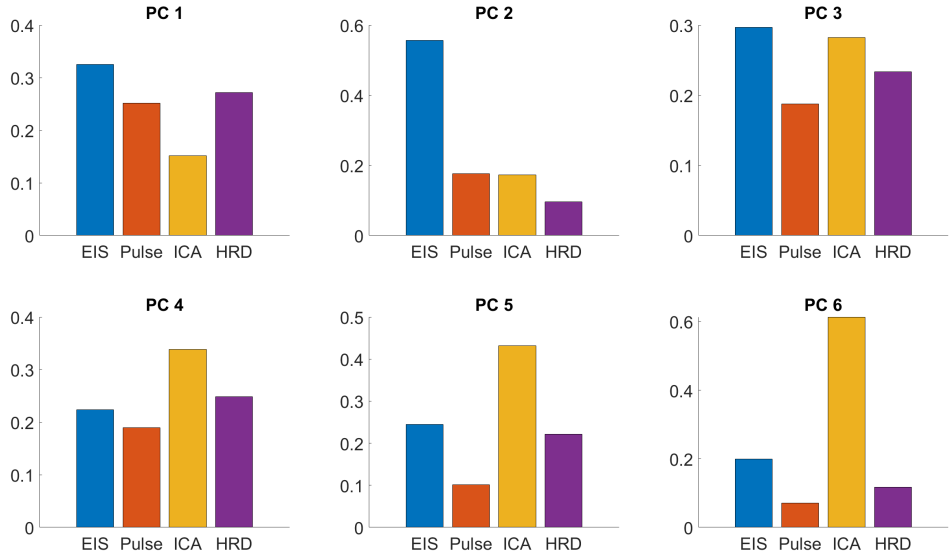


FIGURE 3.10 – Poids normalisés des différentes familles d'indicateurs diagnostiques dans les trois premières composantes principales.

La Figure 3.10 présente les poids normalisés des différentes familles d'indicateurs dans les trois premières composantes principales.

— **EIS** : L'impédance électrochimique est dominante dans les composantes principales PC1 et PC2. Cette forte contribution traduit sa capacité à capturer les principales sources de variance, probablement liées à l'augmentation de la résistance interne, à la limitation du transfert de charge, ou à des phénomènes diffusifs à l'échelle de l'électrode.

— **Tests de pulse** : Ils présentent des contributions significatives sur l'ensemble des composantes, soulignant leur aptitude à refléter les réponses dynamiques de court terme à différents état de SoC. Leur présence dans plusieurs composantes principales suggère qu'ils combinent à la fois une sensibilité au vieillissement global et à des phénomènes transitoires.

— **ICA** : L'analyse de capacité différentielle se distingue par une influence marquée à partir de PC3 jusqu'à PC6. Cela indique que l'ICA apporte des informations complémentaires, notamment sur la perte d'inventaire en lithium (LLI) et les mécanismes de vieillissement affectant directement la capacité, qui ne sont pas nécessairement captés par l'EIS.

— **HRD** : La capacité mesurée à fort courant contribue fortement aux composantes PC1 et PC3. Cela montre qu'elle est sensible à la fois aux grandes tendances de vieillissement global, et à des signatures plus spécifiques de dégradation affectant la capacité disponible lors de sollicitations intensives.

Ces résultats confirment que l'ACP permet de séparer efficacement les contributions respectives des méthodes de diagnostic. Alors que l'EIS domine la structure de variance globale, l'ICA et la HRD révèlent des aspects complémentaires, souvent liés à des voies de vieillissement spécifiques. Les tests de pulse, quant à eux, offrent une vision transversale précieuse du comportement électrique de la cellule.

3.2.4.2 Analyse d'ablation des signaux

Protocole. Afin d'affiner les conclusions précédentes et d'évaluer la contribution de chaque type de signal diagnostic à l'estimation des mécanismes de vieillissement spécifiques, deux études d'ablations ont été menées. Le protocole consiste à retirer un ou plusieurs signaux à la fois, puis à réoptimiser les hyperparamètres comme dans la procédure initiale. Pour chaque configuration, la performance retenue correspond à celle obtenue avec les meilleurs hyperparamètres, et l'analyse est centrée sur le minimum des scores R^2 obtenus sur les différents mécanismes de vieillissement.

La seule différence entre ces deux études concerne l'inclusion ou non d'un mécanisme de réduction du rayon des particules actives dans le modèle électrochimique. Il convient ainsi de souligner que dans la première étude présentée dans les chapitres précédents, le rayon des particules n'était ni modélisé comme une variable dynamique, ni intégré aux cibles de la régression. En conséquence, la comparaison qui suit introduit le rayon de particule comme indicateur de vieillissement à part entière et le résultat de cette régression sera conservé pour le chapitre suivant.

3.2.4.3 Étude d'ablation sans considérer de variation sur le rayon de particule

La Figure 3.11 illustre les résultats obtenus lorsque chaque signal est utilisé seul (HRD, ICA, Pulses ou EIS). Il apparaît clairement que seul le signal d'impédance électrochimique (EIS) permet d'atteindre des performances satisfaisantes dans un contexte de régression multivariable. Les autres signaux, pris isolément, aboutissent à une forte dégradation du R^2 minimal, ce qui montre leur pouvoir prédictif limité lorsqu'ils sont utilisés seuls. La couleur des barres indique le mécanisme de vieillissement le moins bien estimé pour chaque configuration : le bleu correspond au lithium plating, le rouge à la LAM. Quand bien même les épaisseurs de SEI et l'offset de tension sont considérés dans cette étude d'ablation, ils ne sont jamais les moins bien prédits. Ainsi donc nous ne leur associons pas de couleur.

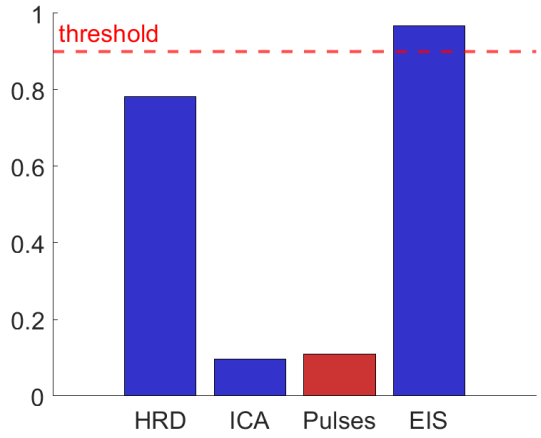


FIGURE 3.11 – Scores R^2 minimaux obtenus sur les quatre mécanismes de vieillissement pour les configurations n'utilisant qu'un seul signal (HRD, ICA ou Pulses). La couleur de la barre indique le mécanisme le moins bien prédit (bleu : plating, rouge : LAM).

Ces résultats confirment l'importance centrale de l'EIS, qui reste capable, à elle seul, d'assurer une régression de bonne qualité sur l'ensemble des mécanismes. Sur cette base, nous avons évalué l'effet d'ajouter un ou plusieurs signaux complémentaires à l'EIS. Comme illustré en Figure 3.12, les configurations contenant l'EIS atteignent systématiquement un haut niveau de performance, avec des scores R^2 supérieurs à 0.95 sur l'ensemble des mécanismes, confirmant ainsi que ce signal contient l'essentiel de l'information sur les résistances internes et l'évolution des phénomènes électrochimiques à long terme.

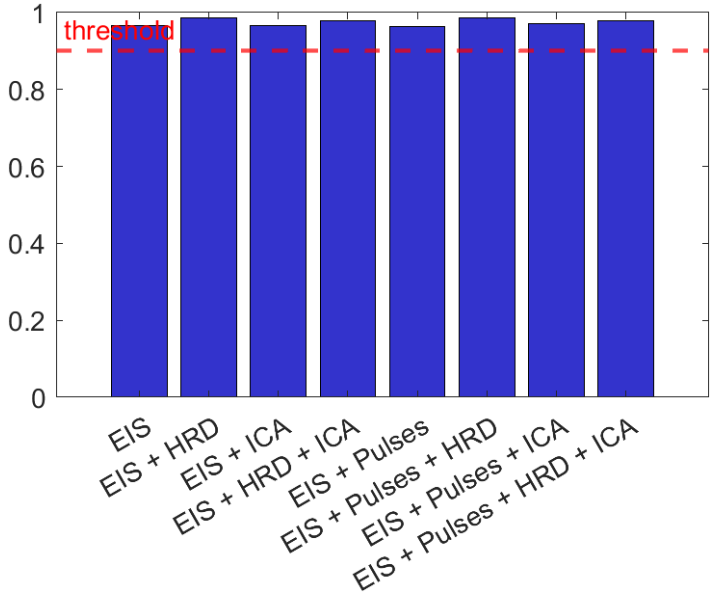


FIGURE 3.12 – Scores R^2 minimaux obtenus pour les configurations incluant l'EIS. La couleur de la barre indique le mécanisme le moins bien prédit (bleu : plating, rouge : LAM).

Pour tester la robustesse de la méthodologie en l'absence de données EIS, nous avons ensuite combiné différents couples de signaux sans inclure l'EIS. Comme montré en Figure 3.13, plusieurs combinaisons à deux signaux permettent une remontée significative des performances. Notamment, le couple `ICA + Pulses` permet d'atteindre un R^2 minimal supérieur à **0.9**, ce qui montre qu'une partie de l'information est redondante ou compensée par d'autres signaux lorsque ceux-ci sont associés.

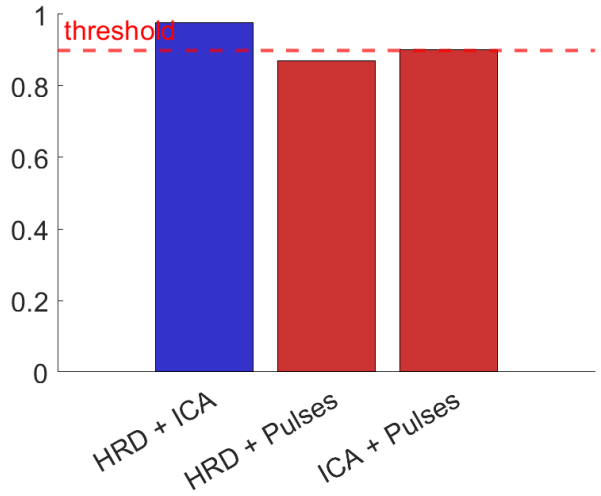


FIGURE 3.13 – Scores R^2 minimaux pour des combinaisons de deux signaux excluant l'EIS. La couleur indique le mécanisme le plus mal estimé (bleu : plating, rouge : LAM).

Analyse par mécanisme de vieillissement Bien que l'EIS soit globalement le plus informatif, chaque mécanisme réagit différemment à l'ablation des signaux. Voici une synthèse des tendances observées :

- **Épaisseur de SEI** : Les performances chutent nettement en l'absence des données EIS et de pulses, ce qui confirme leur rôle dans la caractérisation de l'évolution résistive liée à la croissance de la SEI.
- **Lithium plating** : Le signal HRD est particulièrement utile ici, probablement en raison de sa sensibilité aux pertes d'inventaire en lithium (LLI) induites par le plating. Les pulses apportent également de l'information dynamique utile en l'absence de l'EIS.
- **LAM (perte de matériau actif)** : L'association ICA + EIS est la plus efficace, l'ICA capturant bien les réductions de surface active. Le HRD apporte une information cinétique complémentaire, tandis que les pulses s'avèrent moins pertinents pour ce mécanisme.
- **Offset de tension** : Cet indicateur global dépend principalement de l'EIS et de l'ICA, qui reflètent les changements à la fois dynamiques (résistance interne) et statiques (OCV).

Conclusion L'ablation ciblée des signaux permet de mettre en évidence des interactions complexes entre les sources de données et les phénomènes de vieillissement. Cette étude montre que, si l'EIS est irremplaçable pour une prédiction précise de tous les mécanismes, certaines combinaisons comme `ICA + Pulses` offrent une alternative prometteuse lorsque les mesures d'impédance sont indisponibles.

3.2.4.4 Étude d'ablation avec prise en compte de la perte de rayon de particule

Pour compléter l'analyse précédente, une seconde étude d'ablation a été conduite en intégrant cette fois-ci le mécanisme de réduction du rayon des particules actives au sein des électrodes. Contrairement à la première étude, le rayon devient ici une variable de sortie à part entière, incluse dans l'ensemble des cibles du modèle de régression.

Protocole L'approche adoptée reste identique à celle décrite précédemment : validation croisée systématique, optimisation des hyperparamètres par essaim particulaire (cf. Section 2.2.3.2), et évaluation de la performance à l'aide du minimum des scores R^2 sur l'ensemble des mécanismes (SEI, LAM, lithium plating, offset de tension et désormais, rayon de particule).

Résultats pour les signaux pris isolément La Figure 3.14 présente les résultats obtenus lorsque chaque signal est utilisé seul. Contrairement à l'étude sans perte de rayon, l'EIS ne permet plus à lui seul de capturer efficacement tous les mécanismes : bien qu'il conserve des performances globalement élevées, la prédiction de la LAM en plus des autres reste insuffisante sans données complémentaires. Les autres signaux utilisés seuls (HRD, ICA, Pulses) présentent une dégradation marquée sur plusieurs mécanismes, avec des scores R^2 faibles, en particulier pour le rayon et le lithium plating.

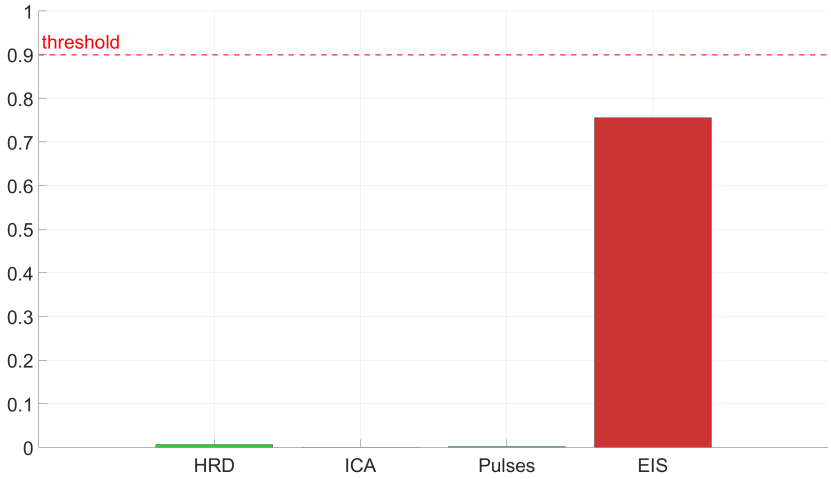


FIGURE 3.14 – Score R^2 minimal obtenu pour chaque mécanisme de vieillissement lorsque les signaux sont utilisés individuellement. La couleur de la barre indique le mécanisme le moins bien prédit (bleu : plating, rouge : LAM, vert : Rayon de particule).

Effet combiné de l'EIS et d'un second signal Comme le montre la Figure 3.15, l'ajout d'un second signal à l'EIS permet de rétablir une qualité de prédiction élevée sur l'ensemble des mécanismes. Toutes les combinaisons EIS + (ICA, HRD ou Pulses) permettent d'obtenir des scores R^2 supérieurs à 0.9, y compris pour le rayon de particule. Cela indique que l'EIS est indispensable pour détecter la réduction géométrique, mais qu'il doit être associé à un signal complémentaire pour capter l'ensemble des dynamiques.

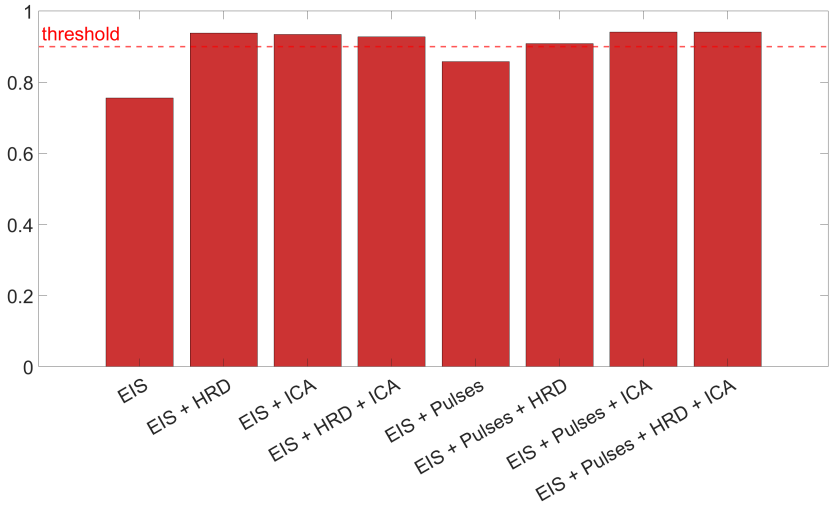


FIGURE 3.15 – Score R^2 minimal obtenu pour chaque mécanisme lorsque l'EIS est combiné à un second signal. La couleur de la barre indique le mécanisme le moins bien prédit (bleu : plating, rouge : LAM, vert : Rayon de particule).

Performances sans EIS Enfin, la Figure 3.16 montre que les combinaisons de deux signaux sans EIS ne permettent plus d'atteindre des performances acceptables pour tous les mécanismes. En particulier, le rayon de particule devient systématiquement le moins bien prédit, avec un R^2 souvent inférieur à 0.5. Ces résultats soulignent l'importance critique de l'impédance pour la détection de la baisse du rayon de particule.

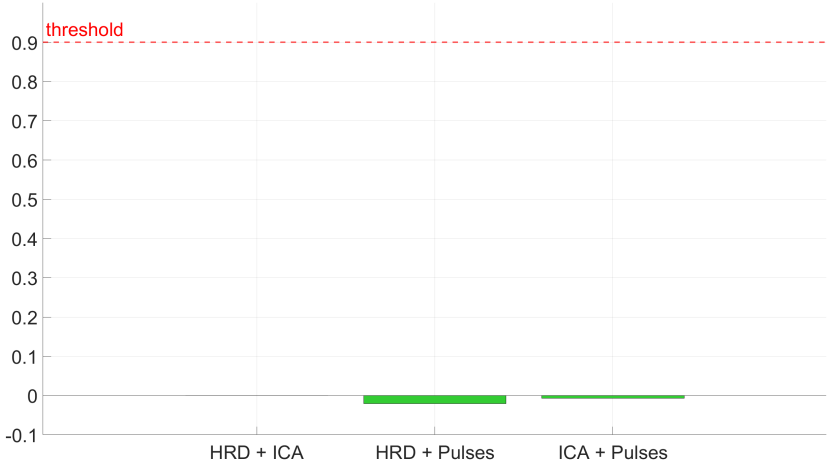


FIGURE 3.16 – Score R^2 minimal pour chaque mécanisme lorsque deux signaux sont utilisés sans inclure l'EIS. La couleur de la barre indique le mécanisme le moins bien prédit (bleu : plating, rouge : LAM, vert : Rayon de particule).

Synthèse L'activation du mécanisme de perte de rayon redistribue l'information disponible dans les signaux : alors que plusieurs combinaisons sans EIS suffisaient auparavant, ce signal devient ici indispensable. Le rayon de particule, nouvellement modélisé, est particulièrement sensible à sa présence. L'EIS s'impose donc comme un signal critique dès lors que l'on cherche à détecter des phénomènes géométriques internes liés à la dégradation des matériaux actifs.

3.3 Conclusion du chapitre

Ce chapitre a présenté l'approche méthodologique retenue pour le diagnostic interne des cellules lithium-ion. Une base de données simulée a été générée à l'aide d'un modèle P2D enrichi de plusieurs mécanismes de vieillissement (SEI, LAM, plating, offset, rayon). Les signaux issus des check-ups (pulses, décharges, ICA, EIS) ont été transformés en descripteurs pertinents, puis compressés par différentes techniques de réduction (ACP, t-SNE, autoencodeur).

Trois modèles de régression supervisée (GPR, SVR et RFR) ont été comparés dans un cadre rigoureux combinant validation croisée et optimisation par essaim particulaire. La GPR s'est révélée la plus précise et la plus stable, surtout avec une réduction linéaire.

L'EIS s'est imposé comme signal le plus informatif, bien que certaines combinaisons de diagnostics permettent d'obtenir de bonnes performances sans lui, sauf dans le cas du rayon de particule où sa présence est indispensable.

Ces travaux constituent une base robuste pour l'estimation des états internes, en vue de leur intégration au sein d'un jumeau numérique opérationnel en conditions réelles d'usage.

Chapitre 4

Validation de la méthodologie de jumeau numérique élaboré

Contents

4.1 Introduction 124
4.2 Campagne expérimentale 124
4.2.1 Plan d'expérience 124
4.2.2 Check-ups 125
4.2.3 Qualité des données 126
4.2.4 Extraction des caractéristiques 128
4.2.5 Analyse préalable au diagnostic 128
4.2.6 Résultats par mécanisme 131
4.2.6.1 Croissance de la SEI 131
4.2.6.2 Lithium plating 132
4.2.6.3 Perte de matériau actif (LAM) 133
4.2.6.4 Offset de tension 134
4.2.6.5 Évolution du rayon des particules 135
4.3 Validation par simulation 136
4.3.1 Protocole de validation 136
4.3.2 Critères d'évaluation 137
4.3.3 Analyse par type de signal 137
4.3.3.1 Synthèse transversale 139
4.3.4 Validation par le calcul de la capacité 140
4.4 Conclusion du chapitre 141

4.1 Introduction

Les méthodes de diagnostic et de pronostic développées dans les chapitres précédents sont ici confrontées à des données expérimentales réelles, issues d'une campagne conçue spécifiquement dans ce but. L'objectif est de démontrer la capacité des modèles à estimer, à partir de signaux observables, des états internes de vieillissement non directement mesurables : épaisseur de la couche SEI, LAM, quantité de lithium métallique (plating), l'offset et le rayon moyen des particules.

La validation de ces états repose sur une approche indirecte. Les états diagnostiqués à partir des mesures sont injectés dans un modèle électrochimique de type P2D modifié, qui simule ensuite la réponse de la cellule aux sollicitations expérimentales. La comparaison entre signaux simulés et mesurés permet d'évaluer la cohérence des états internes estimés, en l'absence de mesure directe.

4.2 Campagne expérimentale

4.2.1 Plan d'expérience

La campagne expérimentale a été conçue pour générer une base de données riche en signaux informatifs, tout en maintenant un contrôle précis des conditions de vieillissement. Huit cellules identiques ont été mises en test en parallèle, initialement réparties selon quatre conditions combinant température et intensité de cyclage. Cependant, les cellules cyclées à $1C$ en charge et en décharge ont rencontré des instabilités précoces, réduisant effectivement la campagne à trois conditions exploitables.

Les trois configurations retenues sont :

- Cyclage à 15 °C, avec une décharge à $1C$ jusqu'à $3V$ et une charge en Courant constant – Tension constante (CC-CV) limitée à $1.5C$ et 3.9 V,
- Cyclage à 25 °C, mêmes conditions de cyclage : décharge à $1C$ jusqu'à $3V$, charge CC-CV à $1.5C$ et 3.9 V,
- Cyclage à 25 °C, avec une décharge à $1C$ jusqu'à $3V$ et une charge CC-CV limitée à $2C$ et 3.8 V.

Le protocole repose sur un cyclage suffisamment intensif pour favoriser l'apparition de lithium métallique, tout en conservant un contrôle thermique stable. Les cycles parcourent une plage de fonctionnement étendue, correspondant à environ 65 % de la capacité totale de la cellule Depth of Discharge (profondeur de décharge) (DoD), afin de solliciter les électrodes sur une large gamme de potentiel.

Chaque cycle est suivi d'une phase de repos prolongée à haut SoC. Les cellules restent ainsi majoritairement chargées au cours de leur vie, ce qui favorise la croissance

progressive de la couche SEI. Cette configuration permet de faire coexister deux dynamiques de vieillissement : la formation de SEI induite par le stockage à haute tension, et l'apparition potentielle de lithium métallique favorisée par les régimes de courant soutenus.

Bien que ce plan ne repose pas sur une méthode de design d'expériences formelle, il a été construit à partir de simulations préalables destinées à anticiper les durées de vie, les zones critiques de non-linéarité, et les mécanismes de vieillissement attendus. L'objectif n'était pas de couvrir systématiquement l'espace des paramètres, mais de générer des trajectoires réalistes, différenciées et physiquement informatives pour la validation du diagnostic et du pronostic.

Par ailleurs, la reproductibilité expérimentale obtenue dans des conditions de cyclage identiques permet d'exploiter les différences entre cellules comme indicateurs d'évolution interne. La qualité imparfaite des cellules utilisées conduit à des dispersions significatives, mais ces variations sont précisément ce que l'algorithme de diagnostic apprend à interpréter. Cela permet une reconstruction des états internes indépendante de la connaissance exacte de l'état initial, souvent difficile à caractériser expérimentalement.

4.2.2 Check-ups

Afin de suivre l'évolution des cellules tout au long du vieillissement, des check-ups périodiques ont été réalisés à intervalles irréguliers, mais globalement espacés d'environ deux semaines. Leur déclenchement n'a pas suivi une fréquence fixe, dans le but de simuler un contexte réaliste d'observation partielle, comme celui rencontré dans une application embarquée. Les checks-ups exploités sont au nombre de 5 par cellule soit un total de 30.

Chaque check-up repose sur une séquence standardisée de tests électrochimiques, visant à capturer différents aspects de l'état de la cellule :

- **Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)** : réalisée à l'état de charge nominal ($3.7V$, elle permet d'extraire des informations sur les dynamiques lentes et rapides, ainsi que sur l'évolution de la résistance interfaciale et de diffusion.
- **Décharge lente à courant constant** : utilisée pour estimer précisément la capacité disponible et suivre l'évolution du SoH.
- **Séquence de pulses de courant** : permet d'évaluer la résistance dynamique de la cellule, l'évolution des pertes ohmiques et la réponse transitoire.
- **Décharge rapide** : test représentatif d'un usage applicatif, permettant de valider les prédictions du modèle dans un scénario réaliste.

L'ensemble de ces tests génère une variété de signaux riches et complémentaires, exploitables pour le diagnostic. Leur diversité permet de croiser plusieurs indicateurs et d'estimer des mécanismes différents, avec un bon pouvoir discriminant. Une illustration typique de cette séquence expérimentale est présentée dans le tableau 4.1.

Les check-ups jouent également un rôle central dans la validation des prédictions : leur protocole étant parfaitement contrôlé, ils peuvent être reproduits en simulation pour comparer la réponse du modèle à celle observée expérimentalement.

Test	**Grandeurs observées**	**But**
Pause	Aucune	Attente de 30 minutes pour homogénéiser la température avant l'EIS.
EIS à SoC nominal	Impédance	Analyser les dynamiques fréquentielles à température stabilisée.
CC-CV à C/2 jusqu'à 4.1 V	I, V	Préparer la cellule à une nouvelle décharge
Décharge lente (C/20)	V, Q, $\frac{dQ}{dV}$	Extraire les pics ICA et suivre l'évolution de la capacité.
CC-CV à C/2 jusqu'à 4.1 V	I, V	Préparer la cellule à une nouvelle décharge
Pulses de courant	ΔV, I	Quantifier la réponse rapide de la cellule à des sollicitations brusques.
CC-CV à C/2 jusqu'à 4.1 V	I, V	Préparer la cellule à une nouvelle décharge
Décharge rapide	V, Q	Comparer la réponse réelle à celle simulée en condition applicative.

TABLE 4.1 – Résumé des étapes d'un check-up et des informations associées

4.2.3 Qualité des données

Les signaux collectés lors des check-ups révèlent plusieurs tendances expérimentales notables, observées de manière cohérente sur l'ensemble des cellules. Ces évolutions, mesurées à intervalles réguliers tout au long de la campagne, constituent un socle pertinent pour l'inférence des états internes.

Une diminution de la résistance interne est observée sur la majorité des cellules, et ce de manière cohérente à travers plusieurs types de mesure. Les spectres d'impédance électrochimique (EIS) montrent une réduction progressive de la partie réelle en

haute fréquence, indicatrice d'une diminution de la résistance ohmique globale. Cette tendance est également visible dans les relaxations suivant les pulses de courant, réalisées à tension quasi constante. Ces dernières permettent une estimation sensible de la résistance dynamique, notamment à l'interface, et confirment une baisse régulière au fil du vieillissement (voir figure 4.1).

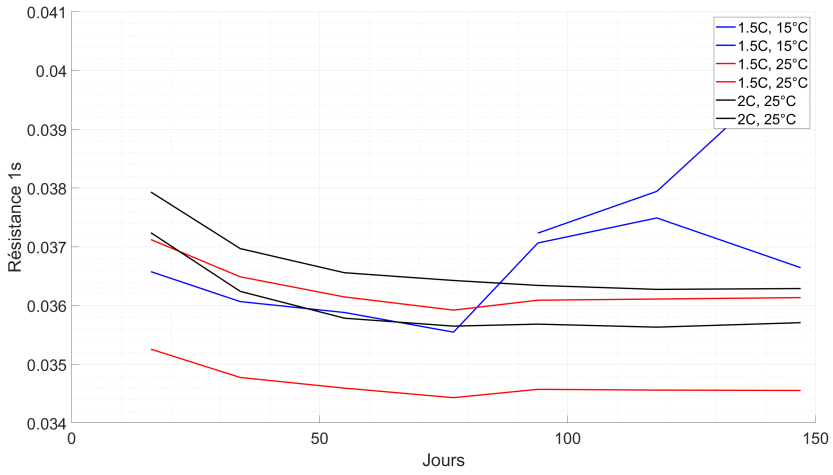
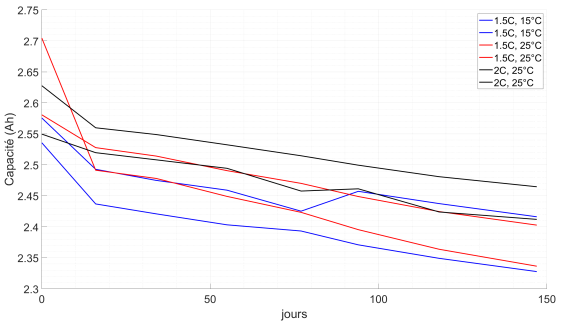
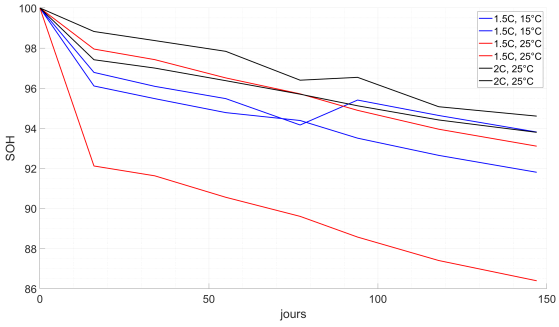


FIGURE 4.1 – Exemple de diminution de la résistance dynamique observée sur les relaxations post-pulse pour une cellule cyclée à 25°C.

Une seconde tendance marquante est la baisse de la capacité extraite lors des décharges lentes (réalisées à C/20). Cette diminution, relativement régulière au fil des cycles, se manifeste par un raccourcissement progressif de la durée de décharge ou une variation du profil tension-capacité, comme illustré en figure 4.2.



(a) Capacité extraite lors des décharges lentes successives.



(b) Évolution du SoH estimé à partir de la capacité mesurée.

FIGURE 4.2 – Suivi de la capacité et du SoH au cours du vieillissement par décharges lentes.

Ces observations expérimentales, bien qu'elles ne constituent pas en elles-mêmes une preuve, confirment la richesse et la sensibilité des signaux acquis. Elles motivent

l'utilisation conjointe de ces mesures dans le cadre du diagnostic proposé dans la suite du chapitre.

4.2.4 Extraction des caractéristiques

Les caractéristiques utilisées pour le diagnostic sont issues des signaux collectés lors des check-ups et ont été extraites selon la procédure détaillée dans le chapitre précédent. Ce travail de préparation a permis de transformer les signaux bruts (ICA, EIS, pulses, décharges rapides) en des indicateurs synthétiques, directement exploitables par les modèles de régression.

Les vecteurs caractéristiques incluent notamment :

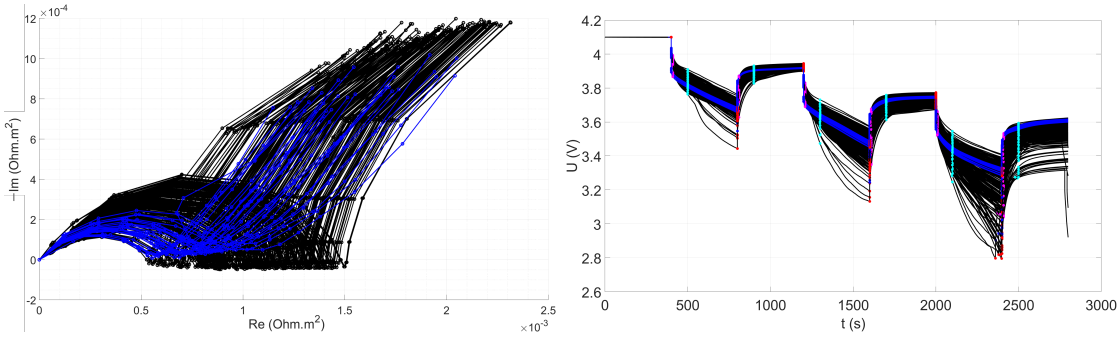
— des indicateurs issus de l'analyse ICA (position, hauteur, nombre de pics) ;
— des valeurs d'impédance à des fréquences sélectionnées dans les spectres EIS ;
— des estimations de résistance dynamique extraites des phases de relaxation post-pulse ;
— des métriques associées au profil de décharge rapide (chute de tension, pente finale).

Ces descripteurs sont utilisés tels quels pour l'inférence, sans transformation supplémentaire. Ils sont identiques à ceux employés lors de l'entraînement des modèles sur données simulées.

4.2.5 Analyse préalable au diagnostic

Avant d'estimer les états internes à partir des données expérimentales, il est nécessaire de vérifier que les signaux mesurés se situent bien dans le domaine couvert par la base simulée utilisée pour l'entraînement. Cette comparaison garantit que le diagnostic ne repose pas sur une extrapolation hors domaine.

Pour les EIS, les signatures expérimentales se superposent aux courbes simulées : les formes globales et les valeurs en haute fréquence sont bien comprises dans la base de données. Les pulses donnent un constat similaire : la dynamique de relaxation et les valeurs de résistance mesurées correspondent à celles couvertes par la base comme on peut le voir figure 4.3.



(a) (b)

FIGURE 4.3 – Comparaison des signatures électriques expérimentales en bleu et simulées en noir pour les EIS en a et les pulses en b.

Pour les courbes ICA, une bonne cohérence générale est observée, mais un léger décalage subsiste : le pic apparaissant à la tension la plus basse se situe à environ 3.4 V dans le cas réel, alors qu'il est positionné à 3.5 V dans les simulations. Cette différence reste limitée, mais mérite d'être signalée.

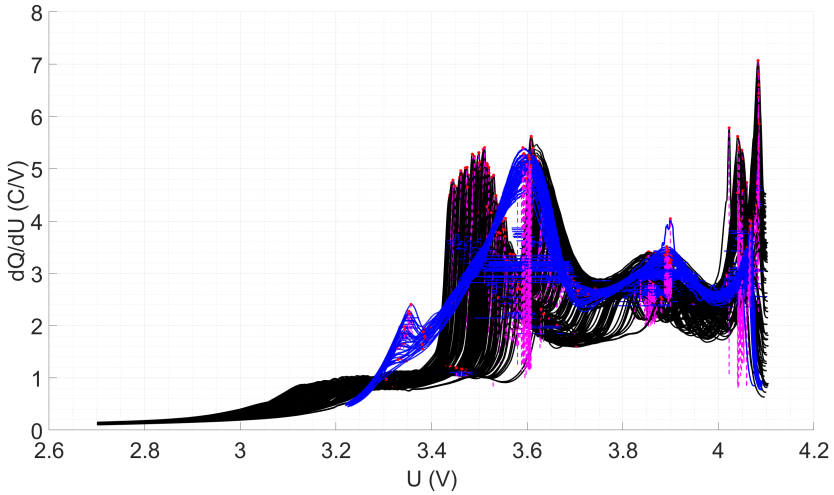


FIGURE 4.4 – Comparaison des courbes ICA expérimentales en bleu et simulées en noir.

Enfin, les décharges rapides présentent des profils de tension bien compris dans la base simulée. Leur forme cependant est différente, comme on peut l'observer en début de décharge qui est plus abrupt que dans le modèle.

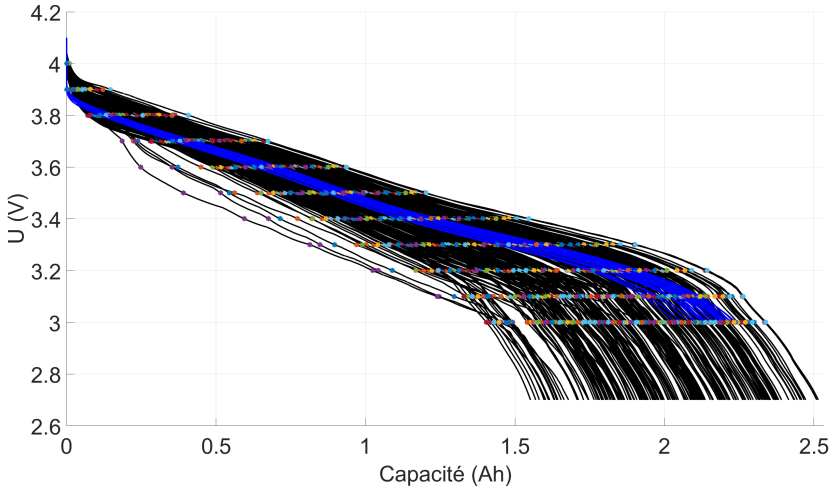
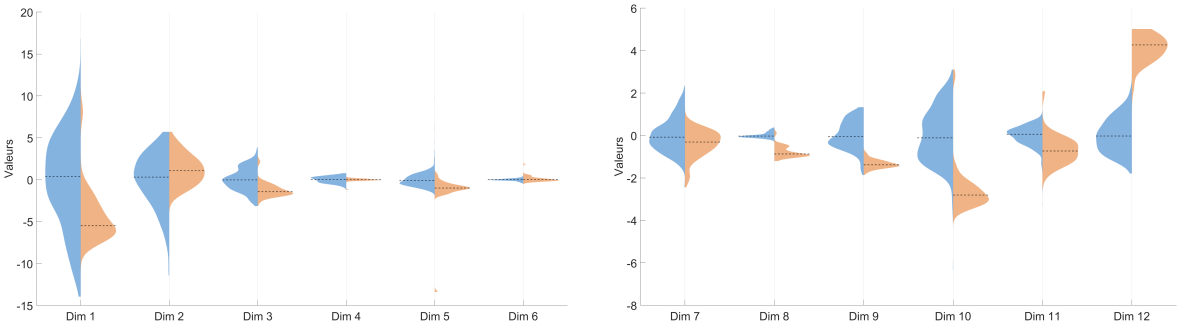


FIGURE 4.5 – Comparaison des courbes de décharge rapide expérimentales en bleu et simulées en noir. Les points retenus comme données d'entrée pour établir la régression sont les différents point colorés.

Ces résultats confirment que les signatures expérimentales sont correctement représentées dans l'espace de configuration de la base simulée, avec des écarts faibles et localisés, sans remise en cause de la validité de l'inférence.

Par la suite, une analyse de la distribution des projections sur les douze premières composantes principales confirme que les données expérimentales se situent bien dans l'espace couvert par la base simulée. Les diagrammes en violon présentés en figure 4.6 permettent de comparer la forme et le centrage des distributions sur chaque dimension : la largeur du violon indique la densité de probabilité (zones plus larges = valeurs plus fréquentes), tandis que la symétrie et le centrage traduisent la similarité globale des données. Pour la majorité des composantes, les densités expérimentales et simulées se superposent à un écart négligeable près. Seules les dixième et douzième composantes présentent un dépassement en queue de distribution, sans remise en cause de la bonne couverture globale de l'espace des caractéristiques.



(a) (b)

FIGURE 4.6 – Diagrammes en violon des distributions projetées sur les douze premières composantes principales. Les distributions issues de la base simulée sont représentées en bleu, tandis que les données réelles apparaissent en rouge.

L'analyse des diagrammes en violon (figure 4.6) montre que, sur les douze premières composantes principales, les distributions expérimentales (rouge) et simulées (bleu) présentent des formes globalement comparables, mais ne sont pas centrées de la même manière. Des décalages de médiane sont visibles sur plusieurs dimensions, avec des écarts plus prononcés sur les composantes 8,9, 10 et 12. Malgré ces différences, les densités restent largement chevauchantes, indiquant que les données expérimentales demeurent dans le domaine couvert par la base simulée.

4.2.6 Résultats par mécanisme

Une fois cette phase d'analyse préalable effectuée, le protocole de diagnostique est appliqué aux essais et les résultats de ce diagnostic seront analysés dans la suite de cette sous-section.

4.2.6.1 Croissance de la SEI

Les estimations de l'épaisseur de la SEI présentent une croissance globalement linéaire avec une dispersion relativement faible entre cellules. La majorité des échantillons semble former une quantité similaire de SEI, ce qui traduit une tendance robuste du modèle. Une cellule soumise à un cyclage plus sévère (charge à 2C et tension maximale réduite) présente toutefois une croissance nettement supérieure, environ deux fois plus élevée que les autres. Ce comportement particulier pourrait être lié à des échauffements plus importants lors des charges rapides, favorisant ainsi la formation de SEI.

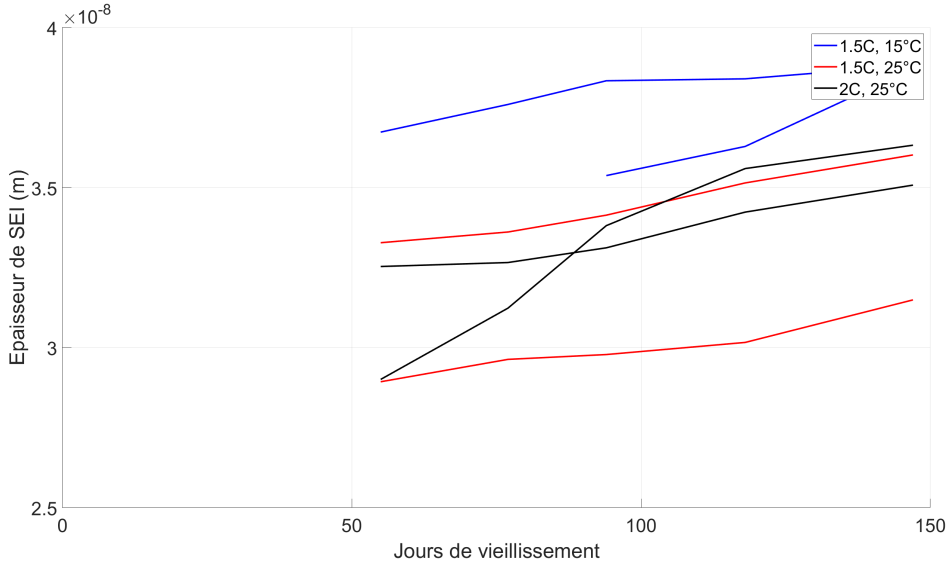


FIGURE 4.7 – Évolution de l'épaisseur estimée de la SEI en fonction du temps de vieillissement, obtenue à partir des check-ups expérimentaux. Chaque couleur correspond à une cellule différente.

4.2.6.2 Lithium plating

Les estimations du lithium plating restent globalement faibles, ce qui est cohérent avec les signaux expérimentaux, puisque ce mécanisme exerce un impact limité sur les courbes électriques dans le modèle retenu. Néanmoins, une cellule cyclée à 2C se distingue par des valeurs légèrement supérieures, reflétant une possible sensibilité accrue aux régimes sévères. De manière générale, les courbes apparaissent désordonnées et centrées autour de la moyenne de la base de données, ce qui traduit sans doute une difficulté du modèle de régression à extraire ce mécanisme de manière fiable, malgré une représentation correcte de sa formation dans le P2D.

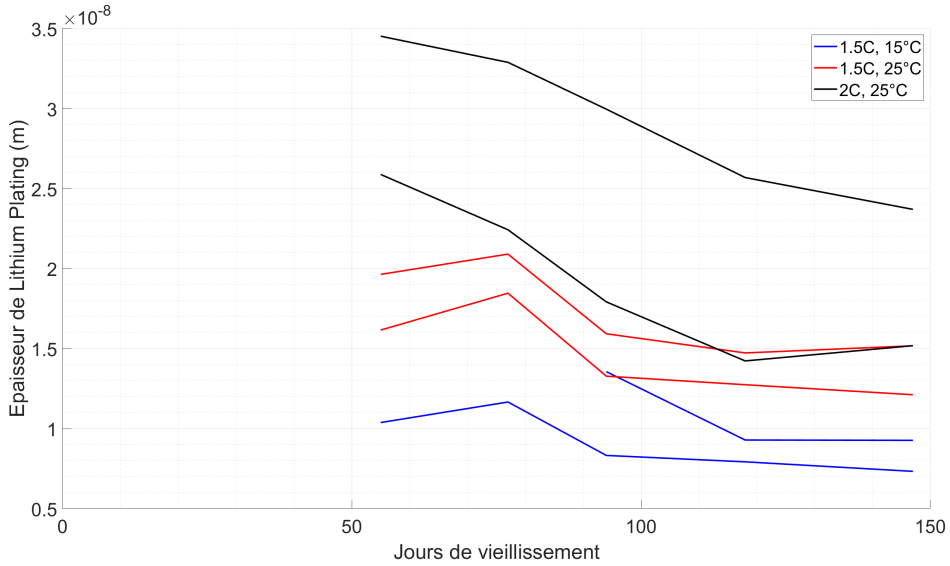


FIGURE 4.8 – Évolution estimée du lithium plating au cours du vieillissement. Chaque couleur correspond à une cellule différente.

4.2.6.3 Perte de matériau actif (LAM)

Les estimations de la LAM révèlent une croissance lente et bruitée. La dispersion entre cellules est ici plus marquée, et les différences entre conditions de cyclage sont difficiles à distinguer. Cette variabilité rend le signal plus délicat à interpréter que pour la SEI. Néanmoins, la tendance générale reste orientée à la hausse, en accord avec les pertes de capacité observées expérimentalement, ce qui confirme une certaine cohérence du modèle sur ce mécanisme.

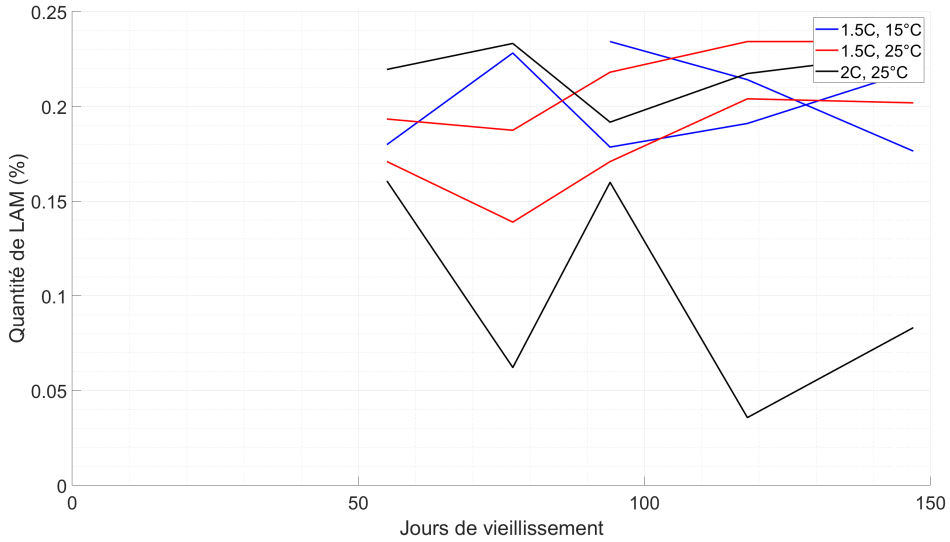


FIGURE 4.9 – Évolution estimée de la LAM au cours du vieillissement. Chaque couleur correspond à une cellule différente.

4.2.6.4 Offset de tension

L'évolution de l'offset de tension présente des comportements différents selon les conditions expérimentales. Pour les deux essais réalisés à 25°C, une croissance relativement régulière peut être observée. À 15°C et 1.5C, les courbes présentent des variations de forme similaire entre les différents essais. En revanche, dans le cas du cyclage à 2C, l'évolution apparaît plus irrégulière, avec des fluctuations plus marquées. Il apparaît ainsi comme un indicateur synthétique regroupant l'effet de plusieurs mécanismes car le potentiel auquel reste la cellule semble influer sur l'offset.

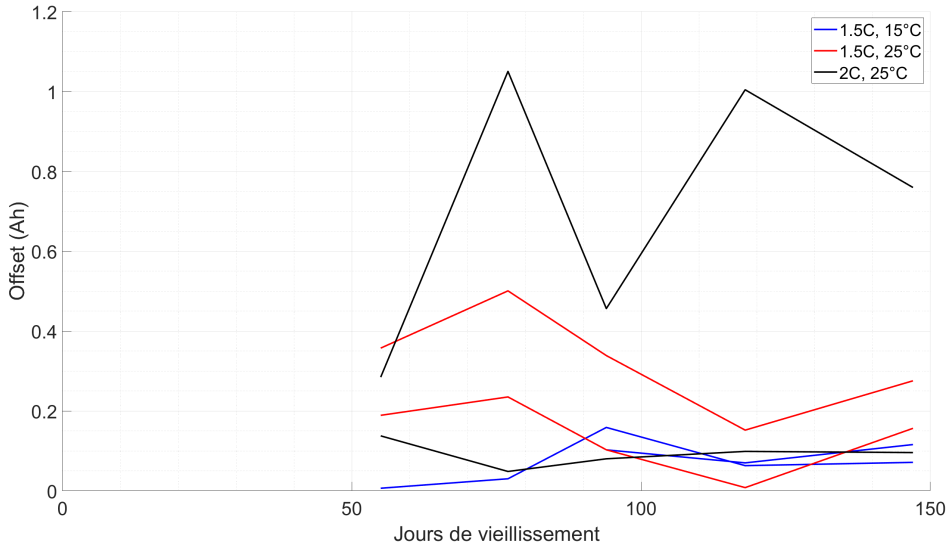


FIGURE 4.10 – Évolution estimée de l'offset de tension au cours du vieillissement. Chaque couleur correspond à une cellule différente.

4.2.6.5 Évolution du rayon des particules

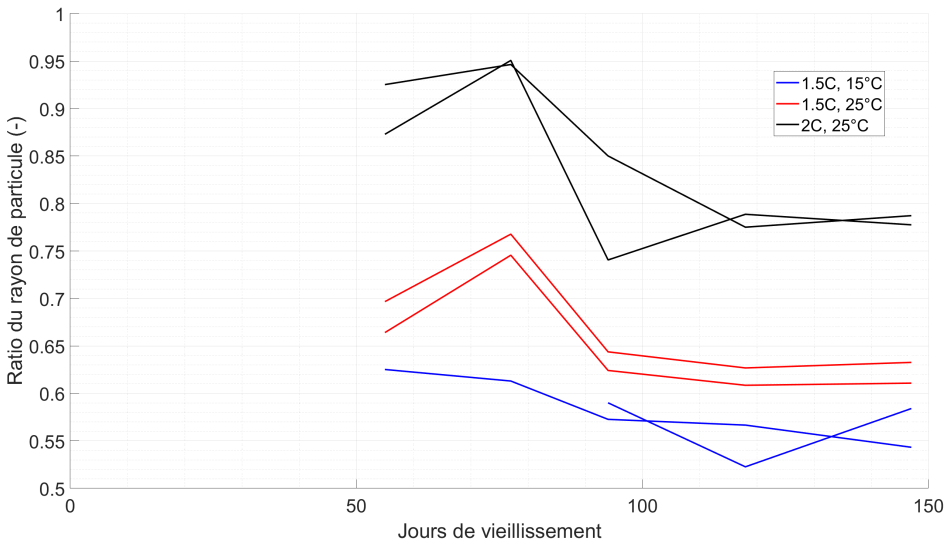


FIGURE 4.11 – Évolution estimée du rayon moyen des particules actives au cours du vieillissement. Chaque couleur correspond à une cellule différente.

Les estimations du rayon moyen des particules montrent une dynamique en deux phases : une chute initiale relativement rapide, suivie d'une diminution plus progressive au cours du vieillissement. Cette tendance est observée pour l'ensemble des cellules, avec une bonne cohérence entre celles soumises à des conditions identiques. Ces résultats suggèrent que le modèle parvient à restituer l'impact des régimes de cyclage sévères sur l'évolution de la morphologie des particules. La diminution globale du rayon s'accorde avec une amélioration apparente de la diffusion, en cohérence avec les résultats obtenus sur les décharges rapides.

Synthèse des résultats

Afin de synthétiser les résultats présentés séparément pour chaque mécanisme, la figure 4.12 propose une représentation conjointe de l'évolution estimée des cinq états internes : croissance de la SEI, lithium plating, LAM, offset de tension et rayon des particules. Les valeurs initiales et finales sont indiquées respectivement en pointillés et en traits pleins. Cette représentation permet de visualiser la contribution relative de chaque mécanisme au vieillissement global de chaque cellule et d'identifier les différences entre conditions expérimentales.

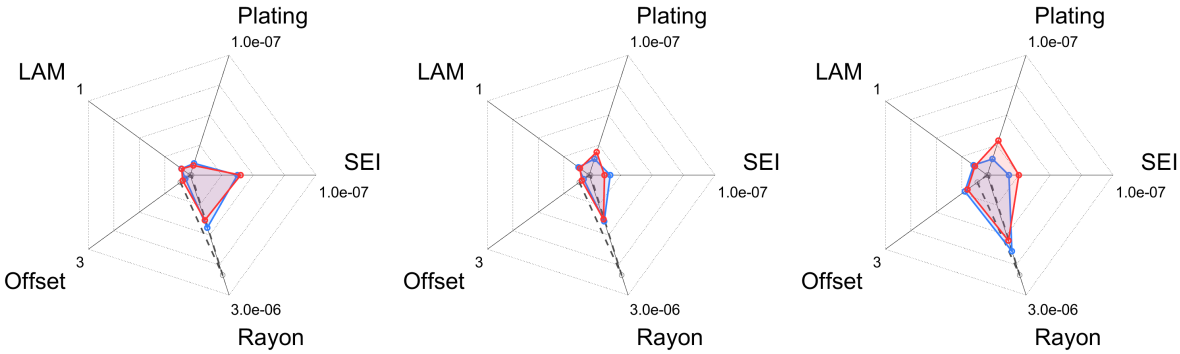


FIGURE 4.12 – Graphes araignée représentant les valeurs initiales supposées (traits pointillés) et finales (traits pleins rouge ou bleu correspondant aux deux cellules ayant suivi le même protocole) des cinq mécanismes estimés : croissance de la SEI, lithium plating, LAM, offset de tension et rayon des particules. Chaque sous-figure correspond respectivement à a 1.5C–15 °C, b 1.5C–25 °C et c 2C–25 °C.

Cette figure constitue une vue d'ensemble synthétique, complémentaire aux analyses détaillées précédentes. Elle met en évidence l'importance relative de chaque mécanisme selon les conditions de cyclage et fournit un support intuitif pour comparer les cellules. Elle servira enfin de base à la validation par re-simulation présentée dans la section suivante.

4.3 Validation par simulation

4.3.1 Protocole de validation

Les états internes estimés à partir des check-ups ont été réinjectés dans le modèle électrochimique P2D modifié. Chaque simulation reproduit fidèlement le protocole expérimental de check-up correspondant : EIS, pulses de courant, décharges lentes et rapides, ainsi que courbes différentielles (ICA). Cette approche permet une comparaison directe entre les signaux de check-up simulés sans recalage et mesurés, dans des conditions identiques à celles appliquées aux cellules expérimentales.

L'intérêt de cette démarche est double. D'une part, elle permet de vérifier la cohérence des états internes estimés vis-à-vis des réponses électriques observées. D'autre part, elle constitue une validation plus discriminante que les simples cycles galvanostatiques, car les check-ups sollicitent la cellule selon des régimes variés et mettent en évidence une gamme plus large de phénomènes électrochimiques et diffusifs.

4.3.2 Critères d'évaluation

La qualité de la reconstruction est quantifiée à l'aide du coefficient de détermination R^2 dont l'expression est la suivante :

$$R^2 = 1 - \frac{\sum(y^{\text{exp}} - y^{\text{sim}})^2}{\sum(y^{\text{exp}} - \bar{y}^{\text{exp}})^2},$$

où y^{exp} et y^{sim} désignent respectivement les signaux expérimentaux et simulés. Une valeur proche de 1 traduit une excellente adéquation, tandis qu'une valeur négative indique une reconstruction moins précise qu'une simple moyenne.

Afin de comparer les performances, nous considérons deux simulations dont on calculera le R^2 avec la courbe expérimentale que l'on souhaite retrouver :

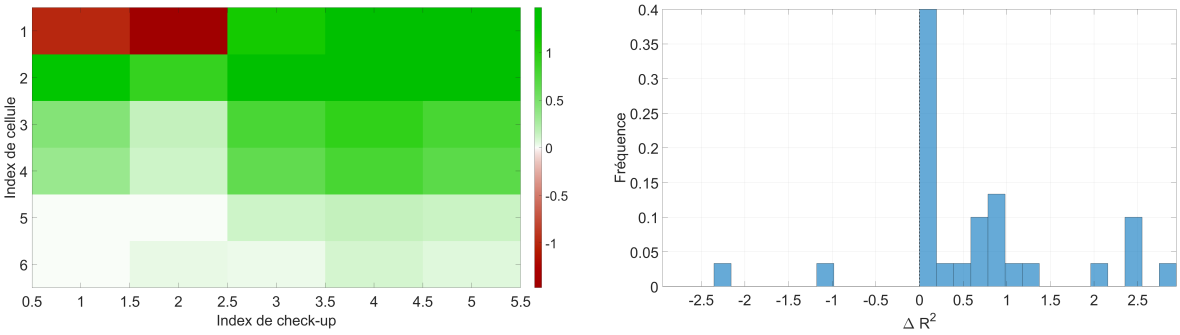
- **diagnostic**, utilisant les états internes estimés par régression à partir des check-ups,
- **jumeau**, basé sur le modèle numérique non recalé. Cette configuration a été obtenu après une simulation des cycles de vieillissement par le modèle électrochimique P2D.

Dans la figure 4.13a, on introduit alors l'écart $\Delta R^2 = R^2_{\text{diag}} - R^2_{\text{jumeau}}$. Une valeur positive de ΔR^2 (en vert) indique que les états diagnostiqués permettent une meilleure reconstruction du signal expérimental que le jumeau, tandis qu'une valeur négative (en rouge) traduit l'inverse.

4.3.3 Analyse par type de signal

Spectres EIS. Les résultats pour les spectres d'impédance sont présentés figure 4.13. La cartographie 4.13a montre que la majorité des cellules et des check-ups sont mieux reconstruites par le diagnostic que par le jumeau numérique non recalé (zones vertes). L'histogramme global 4.13b confirme cette tendance avec une distribution centrée autour de valeurs légèrement positives (0 à 0.1).

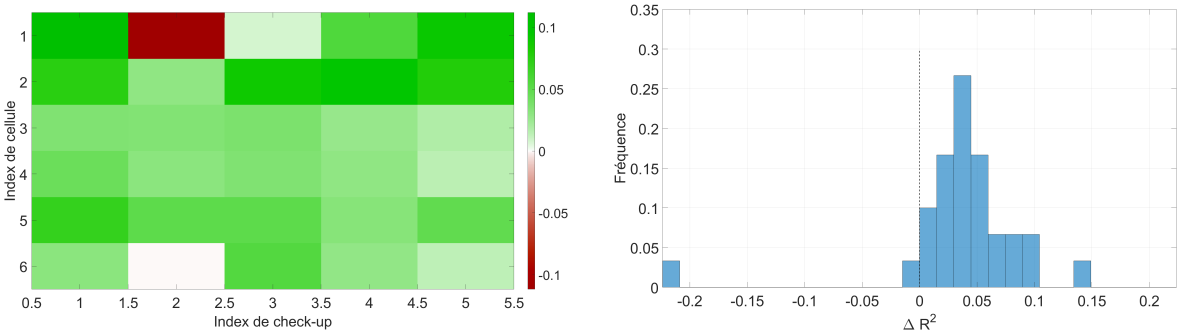
Les deux premiers essais (en haut à gauche de la cartographie) apparaissent dégradés en raison d'un problème de branchement, ce qui explique la mauvaise qualité de reconstruction. De plus, les deux dernières cellules (cyclées à 2C) présentent des reconstructions certes positive mais avec des gains moins important, ce qui est cohérent avec le diagnostic : ces cellules ont subi une baisse plus faible du rayon de particule et se rapprochent davantage d'un scénario dominé par la croissance de SEI, de LAM et de lithium plating, bien représentés dans le modèle de vieillissement. Quand bien même le modèle représente plus fidèlement ces mécanismes, il est à noter que le diagnostic améliore toujours le résultat final.



(a) (b)

FIGURE 4.13 – Résultats pour les spectres EIS : cartographie de ΔR^2 (a) et histogramme global des valeurs de ΔR^2 sur les essais(b). Une valeur positive (en vert) indique une meilleure reconstruction par le diagnostic que par le jumeau numérique, une valeur négative (en rouge) indique une reconstruction moins précise par le diagnostic. Chaque ligne correspond à une cellule en particulier et chaque colonne correspond à un check-ups.

Pulses La figure 4.14 montre les résultats obtenus sur les pulses. La cartographie 4.14a présente une prédominance de valeurs positives, signe d'une meilleure reconstruction par le diagnostic. Cette observation est renforcée par l'histogramme global 4.14b, qui montre une distribution centrée autour de 0.1, traduisant une amélioration notable de la restitution des relaxations de tension. La dispersion est toutefois un peu plus large que pour l'EIS, ce qui traduit une variabilité plus importante d'un essai à l'autre. Encore une fois le seul diagnostic ayant réellement dégradé le R^2 est dans les essais impliquant des cellules mal branchées.

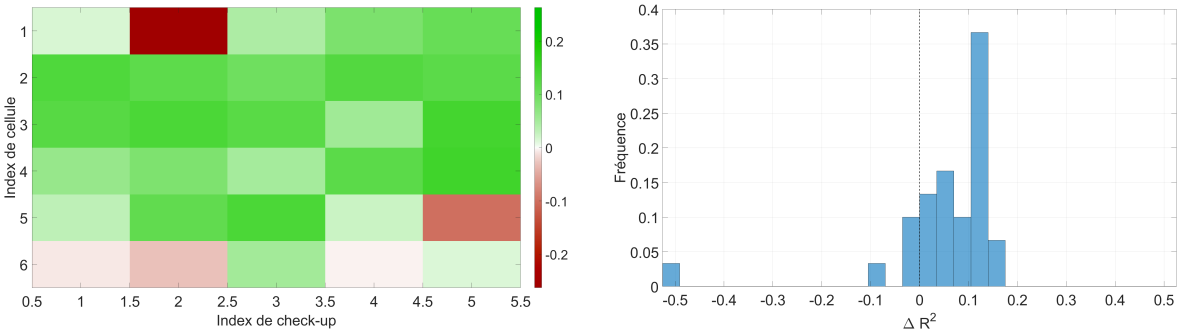


(a) (b)

FIGURE 4.14 – Résultats pour les pulses : cartographie de ΔR^2 (a) et histogramme global (b).

ICA Les résultats pour les courbes différentielles (ICA) sont présentés en figure 4.15. La cartographie (4.15a) révèle une répartition hétérogène, avec des zones positives et négatives. L'histogramme (4.15b) indique néanmoins une tendance globale légèrement

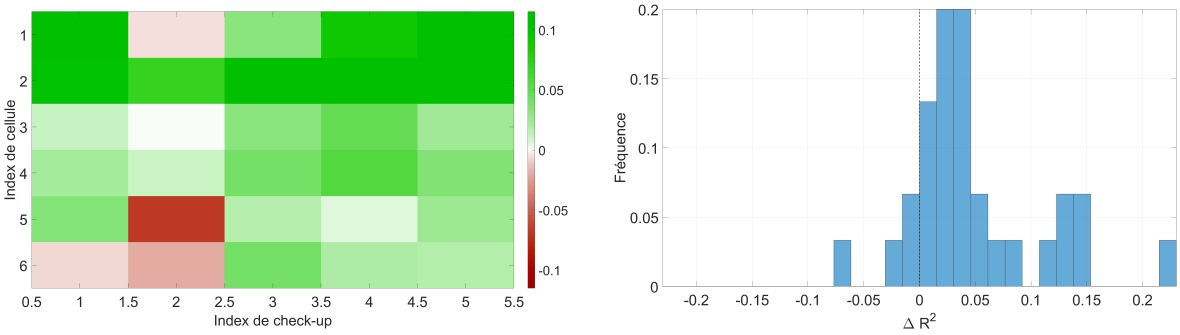
positive, signe que l'approche apporte un gain moyen, mais plus modéré et variable que pour l'EIS ou les pulses. Comme pour les EIS, les deux premières mesures sont affectées par le problème de branchement, et les cellules cyclées à 2C se démarquent par une reconstruction moins bonne.



(a) (b)

FIGURE 4.15 – Résultats pour les ICA : cartographie de ΔR^2 (a) et histogramme global (b).

HRD Enfin, les résultats pour les décharges rapides (HRD) sont présentés en figure 4.16. La cartographie (4.16a) met en évidence une forte disparité entre essais, avec certaines zones très positives et d'autres franchement négatives. L'histogramme (4.16b) reflète cette variabilité plus marquée : plusieurs cas présentent des gains importants ($\Delta R^2 > 1$), mais quelques échecs notables sont aussi présents. Comme précédemment, les cellules cyclées à 2C sont globalement moins bien reconstruites, ce qui s'explique par leur comportement plus atypique vis-à-vis du modèle.



(a) (b)

FIGURE 4.16 – Résultats pour les décharges rapides (HRD) : cartographie de ΔR^2 (a) et histogramme global (b).

4.3.3.1 Synthèse transversale

L'ensemble des résultats met en évidence des comportements différenciés selon le type de signal. Les spectres EIS apparaissent comme les plus robustes : la majorité

des essais présentent une amélioration claire et régulière avec le diagnostic basé sur EIS, confirmée par des distributions centrées autour de valeurs positives. Les diagnostic basés sur pulses suivent une tendance similaire, avec des gains notables mais légèrement plus dispersés. Les diagnostic basés sur ICA montrent une amélioration plus modérée et moins homogène, tout en restant globalement bénéfiques. Enfin, les signaux HRD se distinguent par une forte variabilité : certains essais affichent des gains importants, mais d'autres révèlent une dégradation de la reconstruction. Dans tous les cas, les cellules cyclées à 2C constituent un point sensible, avec des reconstructions systématiquement moins performantes, tandis que les problèmes de branchement identifiés sur les deux premiers essais expliquent naturellement les écarts observés. Ces constats soulignent à la fois la pertinence globale du diagnostic et la nécessité de prudence pour les régimes de cyclage sévères ou les mesures entachées d'erreurs expérimentales.

4.3.4 Validation par le calcul de la capacité

Afin de vérifier le bon recalage des différents paramètres, en repartant des même simulations de check-ups et des essais expérimentaux, la capacité est extraite des décharges à C/20. et sont comparé cellule par cellule dans la figure 4.17.

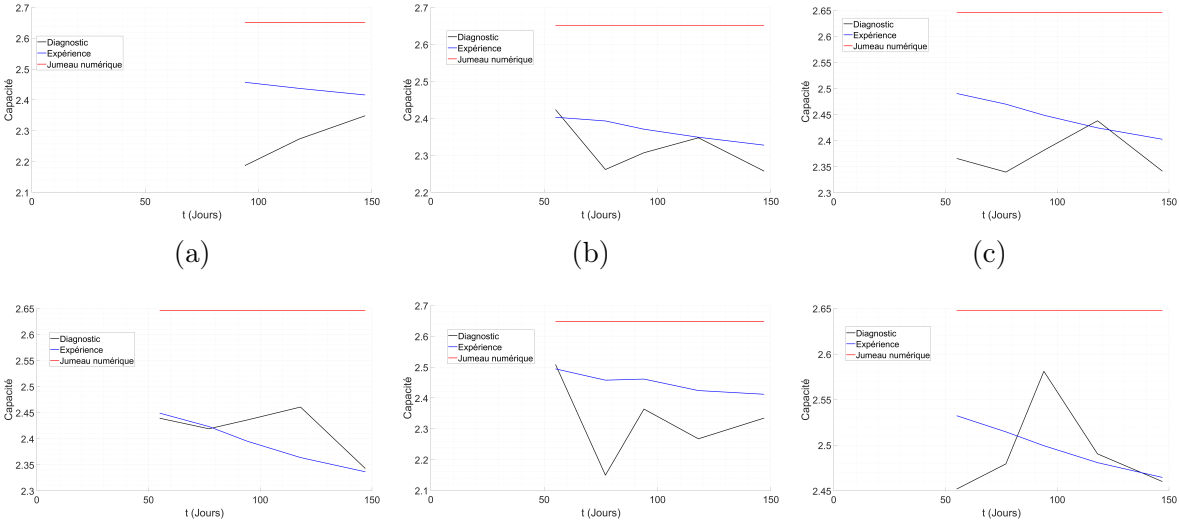


FIGURE 4.17 – Évolution de la capacité restante mesurée lors des check-ups C/20 pour les six cellules étudiées : diagnostic (noir), mesures expérimentales (bleu) et jumeau numérique non recalé (rouge). Les sous-figures (a)–(f) correspondent respectivement aux cellules 1 à 6.

Analyse des résultats. Les résultats de la figure 4.17 mettent en évidence plusieurs tendances notables. Premièrement, le *jumeau numérique* non recalé c'est à dire la simu-

lation que l'on arrête et dont on récupère les états internes afin de simuler des check-ups (courbes rouges) reste globalement stable au cours du temps et ne reflète pas la dégradation observée expérimentalement, ce qui confirme que ce modèle de vieillissement ne permet pas, en l'état, de capturer correctement la perte de capacité. À l'inverse, les trajectoires issues du *diagnostic* (courbes noires) présentent une dynamique plus proche de la réalité expérimentale (courbes bleues), mais avec une dispersion importante selon les cellules et parfois des artefacts (par exemple les chutes abruptes de capacité visibles en a et e).

Deuxièmement, on constate que, malgré cette variabilité, la tendance globale de décroissance de la capacité est bien reproduite par le diagnostic pour plusieurs cellules (c, d, f). Enfin, certaines divergences ponctuelles (comme les hausses artificielles de capacité apparentes en a) traduisent probablement des effets de bruit et de dispersion des cellules lors de l'estimation des états internes.

En résumé, la comparaison souligne que le diagnostic fournit une reconstruction plus proche de l'expérience que le jumeau numérique non recalé, mais qu'il reste encore perfectible en termes de robustesse et de cohérence physique.

4.4 Conclusion du chapitre

Ce chapitre a présenté la campagne expérimentale mise en place pour valider l'approche de diagnostic. Après avoir détaillé le protocole de vieillissement et les différents check-ups réalisés, nous avons confronté les estimations issues du diagnostic aux mesures expérimentales et aux simulations d'un jumeau numérique P2D non recalé. Les résultats ont montré que, pour la majorité des signaux étudiés (EIS, pulses, ICA et décharges rapides), le diagnostic permet une meilleure reconstruction et offre donc une solution pertinente de recalage du jumeau numérique. Cette amélioration est particulièrement marquée pour les EIS et les pulses, qui apparaissent comme des signaux robustes et discriminants. Les ICA apportent également un gain, quoique plus modeste, tandis que les HRD révèlent une variabilité importante avec des réussites significatives mais aussi des échecs notables. Deux facteurs expliquent les cas les moins bien reconstruits : d'une part, des erreurs expérimentales liées aux branchements lors de certains essais ; d'autre part, les conditions de cyclage sévères à 2C, qui conduisent à des comportements moins bien représentés par le modèle.

En parallèle, la validation sur la capacité restante mesurée à C/20 a confirmé la pertinence de l'approche en se basant sur des données tangibles mesurables. Contrairement au jumeau numérique non recalé, qui évolue peu au cours du temps, le diagnostic parvient à capturer la tendance globale de décroissance de la capacité et donc à com-

penser en quelques sorte les imperfections des modèles de vieillissement. Cependant, des oscillations locales et des comportements non monotones persistent, reflétant les incertitudes associées à l'estimation des états internes et aux limites du modèle de régression.

Dans l'ensemble, ces validations démontrent la capacité du diagnostic à fournir une information fiable sur les mécanismes de vieillissement et leurs impacts sur les performances globales, tout en mettant en évidence les limites actuelles liées à la robustesse et à la cohérence physique des reconstructions. Ces validations démontrent aussi la pertinence de cette approche de diagnostic afin de recaler le jumeau numérique, afin de le rendre plus représentatif de l'état actuel d'une cellule, sans aucune information sur son passé.

Elles ouvrent ainsi la voie à plusieurs pistes d'amélioration, notamment l'intégration de filtres statistiques ou bayésiens pour lisser les trajectoires estimées, ainsi qu'un enrichissement de la base de données simulées afin de couvrir plus finement les régimes extrêmes. Ces éléments constituent les perspectives principales de ce travail et seront discutés plus en détail dans la conclusion générale de la thèse.

Chapitre 5

Conclusion

5.1 Synthèse

Cette thèse a développé une chaîne de pronostic de durée de vie restante fondée sur un jumeau numérique de la cellule Li-ion. L'élément central de ce jumeau numérique s'appuie sur un modèle électrochimique de type P2D enrichi par des mécanismes de vieillissement pertinents pour les applications : formation de SEI, lithium plating/stripping, obstruction de pores et perte de matériau actif (LAM). L'impact des différents paramètres de ce modèle a été étudié à l'aide d'une analyse de sensibilité globale de type Sobol. Cette analyse a par la suite mené à un calage en profondeur au chapitre 2. Une représentation distribuée des collecteurs a été engagée en vue d'un passage futur vers un modèle P3D capable de saisir les hétérogénéités de courant.

Au chapitre 3, la méthodologie de diagnostic proposée a été décrite en vue de recaler le jumeau numérique à partir de tests RPT exploitable en pratique (EIS, pulses, ICA/DVA, HRD). Cette méthodologie a été évaluée en simulation contre simulation et au moyen d'une étude d'ablation. Nous avons pu constater qu'elle permet de diagnostiquer des mécanismes dont la loi d'évolution n'est pas connue a priori, comme la diminution du rayon de particule, grâce à des indicateurs physiquement motivés et à des régressions adaptées (GPR, SVR, RFR).

Au chapitre 4, la chaîne complète a été validée avec le recalage du jumeau numérique, montrant un gain tangible pour la cohérence des états internes estimés et pour le pronostic de durée de vie. Les processus gaussiens ont été retenus pour la qualité de calibration des incertitudes. Une séparation claire entre erreurs de diagnostic et de pronostic a été mise en place, facilitant la lecture critique des résultats et leur comparaison.

5.2 Apports et avantages

Les contributions proposées présentent plusieurs atouts pratiques et scientifiques.

- **Chaîne unifiée de la physique à la décision** : du P2D calé au pronostic, avec gestion explicite des incertitudes (notamment via GPR) pour des décisions robustes.
- **Diagnostic de mécanismes sans loi d'évolution formalisée** (par exemple diminution du rayon de particule), étayé par l'étude d'ablation et des indicateurs physiquement informés.
- **Exploitabilité pratique via des RPT** (EIS, pulses, ICA/DVA, HRD) facilitant la réplicabilité en laboratoire et en contexte industriel.
- **Cadre modulaire et extensible** à d'autres chimies et formats, sous réserve d'une recalibration du modèle de performance P2D.
- **Indépendance vis-à-vis du chemin de cyclage** : le diagnostic s'appuie sur des mesures de diganostic, sans information sur le passé des cellules ce qui le rend applicable à une grande variété d'usages et qui vise à minimiser l'effet "path dependance" souvent évoqué lors de diagnostics basés sur des indicateurs macroscopiques.

5.3 Limites

Coût de calage

L'identification du jumeau (P2D ou pour l'ouverture au P3D) demeure la contrainte majeure.

- **Exigence en données** : besoin de campagnes multi-conditions (courant, température, SoC, repos) et d'essais dédiés (GITT, EIS sur piles symétriques, RPT complets).
- **Temps/coût expérimental** : répétabilité inter-bancs et inter-lots nécessaire pour stabiliser le calage.
- **Coût numérique** : optimisation lourde (P2D/P3D couplé thermique), exploration d'espace hyperparamétrique et besoins en calcul accrus.

Autres limites (secondaires)

- **Événements hors-modèle et défauts de mesure** : des incidents non pris en compte par le modèle (p. ex. problèmes de branchement, dérives capteurs) peuvent ne pas être identifiables par l'analyse standard et biaiser le diagnostic,

modifiant les états internes estimés.

— **Dépendance au protocole de mesure** : sensibilité résiduelle aux choix RPT (fréquences EIS, profils de pulses, températures), malgré les normalisations.
— **Extrapolation hors domaine** : baisse de performance pour charges très rapides, températures extrêmes, ou chimies/formats
— **Instrumentation partielle** : observation limitée des champs thermique/spatial, compliquant la validation fine des hétérogénéités.

5.4 Perspectives

Changement de paradigme de modélisation : vers les Model-Integrated Neural Networkss (MINNs)

Au-delà des réductions de modèle structurelles, une piste est d'adopter des MINNs pour accélérer la résolution des DAE issues du P2D tout en conservant des états interprétables et des invariants physiques. Le principe, développé par Huang et al. [123], consiste à approximer les variables algébriques par un module appris inséré dans une cellule récurrente qui intègre explicitement les équations différentielles, ce qui court-circuite la recherche de racines à chaque pas de temps. Les travaux récents indiquent une précision comparable au modèle de référence, une meilleure généralisation hors profils vus et des gains de temps de calcul significatifs, ouvrant la voie à l'embarqué (BMS), surtout pour l'aspect prédictif.

5.4.1 Pronostic de durée de vie restante après recalage

Le recalage du jumeau numérique ouvre directement la voie au pronostic de RUL. À partir des états internes estimés, on projette l'évolution de la cellule sous des scénarios d'usage (profils de courant, température, contraintes) jusqu'à un critère de fin de vie. Cette étape exige cependant de multiples simulations, souvent longues et coûteuses si l'on conserve un P2D détaillé (a fortiori avec une brique P3D). Il pourrait donc être intéressant de combiner réduction de modèle et IA : des MINNs accélèrent la partie algébrique tout en préservant invariants et lisible les états internes, permettant d'explorer efficacement les différents scénarios d'usage, de propager l'incertitude du diagnostic vers le pronostic, et de définir des critères d'arrêt robustes à des coûts de calcul compatibles avec l'opérationnel.

5.4.2 Batteries plus stables et signaux moins contrôlés

Une seconde perspective consiste à étendre la méthodologie à des chimies et formats plus stables afin de renforcer la robustesse du diagnostic, tout en intégrant des signaux moins contrôlés représentatifs du terrain (profils d'usage réels). Concrètement :

- ingestion de données terrain hétérogènes (densité temporelle variable, capteurs partiels), avec contrôles de qualité et recalages légers ;
- apprentissage path-independent centré sur des états internes généraux plutôt que sur l'historique détaillé, avec détection d'échantillons hors distribution et d'anomalies ;
- adaptation de domaine et transfert inter-bancs et inter-plateformes pour réduire le coût de recalage lors des changements d'équipement ou de protocole ;
- boucles d'apprentissage actif pour sélectionner des séquences courtes mais informatives maximisant l'identifiabilité tout en minimisant le coût expérimental.

5.4.3 Intégration de nouvelles signatures de mesure

Pour améliorer l'identifiabilité et la détection d'événements hors-modèle, l'intégration de capteurs additionnels est envisagée :

- signatures thermiques internes ou de surface, avec estimation des flux et couplage au modèle électro-thermique pour contraindre les pertes réversibles et irréversibles ;
- capteurs de pression et de gonflement pour suivre les phénomènes mécano-électrochimiques (accumulation de gaz, plating, évolution d'épaisseur d'électrodes), avec indicateurs dédiés et corrélations aux états internes.

5.4.4 Intégration et validation système

Afin de rendre l'approche opérationnelle à l'échelle système :

- déploiement de modèles réduits temps réel (ou MINNs) dans le BMS, avec garanties de stabilité et bornes d'erreur ;
- protocoles de validation croisée simulation–terrain, incluant des cellules sentinelles instrumentées pour ancrer les champs thermique et mécanique ;
- standardisation de jeux de données et de métriques (précision, calibration d'incertitude, détection d'anomalies) afin de comparer de manière équitable les approches physiques, hybrides et apprenantes.

Annexe A

Caractérisation expérimentale ciblée

A.1 Lois de diffusion

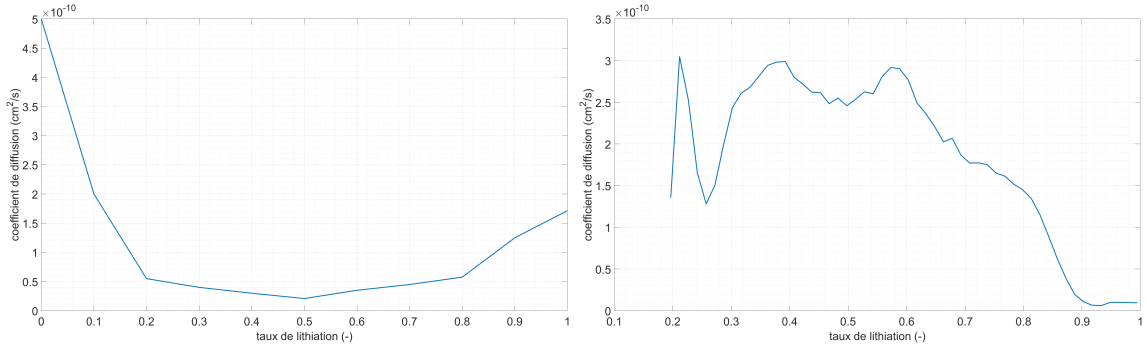
Diffusivité L'équation de diffusivité de l'électrolyte provient d'une équation de Arora :

$$D_e(c_e, T) = 1.5(23.2702c_e - 18.2683c_e^2 + 5.1708c_e^3 - 0.4977c_e^4) \\ e^{(-19000/R)\cdot(1/T-1/298)} \frac{kB \cdot T}{NA \cdot e^2 \cdot c_e} \tag{A.1}$$

De la même manière, la conductivité :

$$K = 0.6(23.2702c_e - 18.2683c_e^2 + 5.1708c_e^3 - 0.4977c_e^4) \cdot \frac{T}{298} \cdot \\ e^{-16000/R\cdot(1/T-1/298)} \tag{A.2}$$

Pour ce qui est de la diffusion dans le solide, les résultats proviennent de test expérimentaux et les courbes ont été obtenue pour le NMC811 en figure A.1b et pour le blend de Gr/Six, la courbe en figure A.1a est commune aux 2 matériaux.



(a) (b)

FIGURE A.1 – Courbes de diffusivité dans la phase solide obtenues à partir de résultats expérimentaux. (a) Diffusivité solide utilisée pour le blend graphite/silicium (Gr/Si_x), commune aux deux matériaux actifs de l'électrode négative. (b) Diffusivité solide mesurée pour l'électrode positive en NMC811.

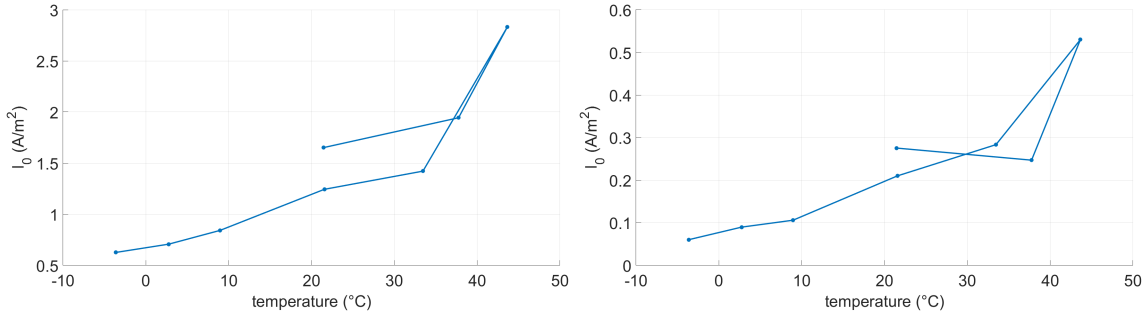
En amont du calage du modèle que j'ai pu réaliser, plusieurs campagnes de caractérisation ont été menées dans le cadre du projet TEESMAT, spécifiquement pour la cellule commerciale de type 18650 étudiée. Ces campagnes visaient à déterminer expérimentalement certains paramètres électrochimiques structurants du modèle P2D.

Caractérisation du courant d'échange i_0 en fonction de la température Une méthode innovante a été mise en œuvre pour déterminer la dépendance thermique du courant d'échange $i_0(T)$ de chaque électrode. Des demi-piles ont été préparées à différents états de charge, puis désassemblées pour construire des cellules symétriques à électrodes identiques. Des mesures d'impédance électrochimique (EIS) ont été réalisées à plusieurs températures (de 5°C à 45°C) et niveaux de SoC (0, 50 et 100%). À partir des résistances de transfert de charge R_{ct} mesurées, le courant d'échange a été estimé en utilisant la relation classique :

$$i_0 = \frac{RT}{z_{\mathrm{Li}} F S R_{ct}}$$

où R est la constante des gaz parfaits, T la température, z_{Li} le nombre d'électrons transférés, F la constante de Faraday, S la surface active de l'électrode, et R_{ct} la résistance de transfert.

Les courants d'échange obtenus ont ensuite été modélisés par une loi de type Arrhenius. Les résultats sont présentés en figure A.2, pour les électrodes positive et négative. On y observe une nette augmentation de i_0 avec la température, ainsi qu'un écart significatif entre les deux électrodes.



(a) (b)

FIGURE A.2 – Évolution du courant d'échange i_0 en fonction de la température, pour les électrodes positive (a) et négative (b), estimé à partir de mesures EIS sur cellules symétriques.

Caractérisation de la tortuosité La tortuosité effective des électrodes a été déterminée à partir de mesures EIS en configuration bloquante, empêchant l'insertion des ions dans la matière active. Deux méthodes ont été testées :

- l'utilisation d'électrodes dans un état non intercalant (entièrement lithiées ou délithiées),
- l'utilisation d'un électrolyte non intercalant.

La seconde méthode a offert une meilleure reproductibilité. Les résultats sont présentés en figure A.3, avec une valeur moyenne de tortuosité de $\tau \approx 4{,}1$ obtenue pour l'électrode négative.

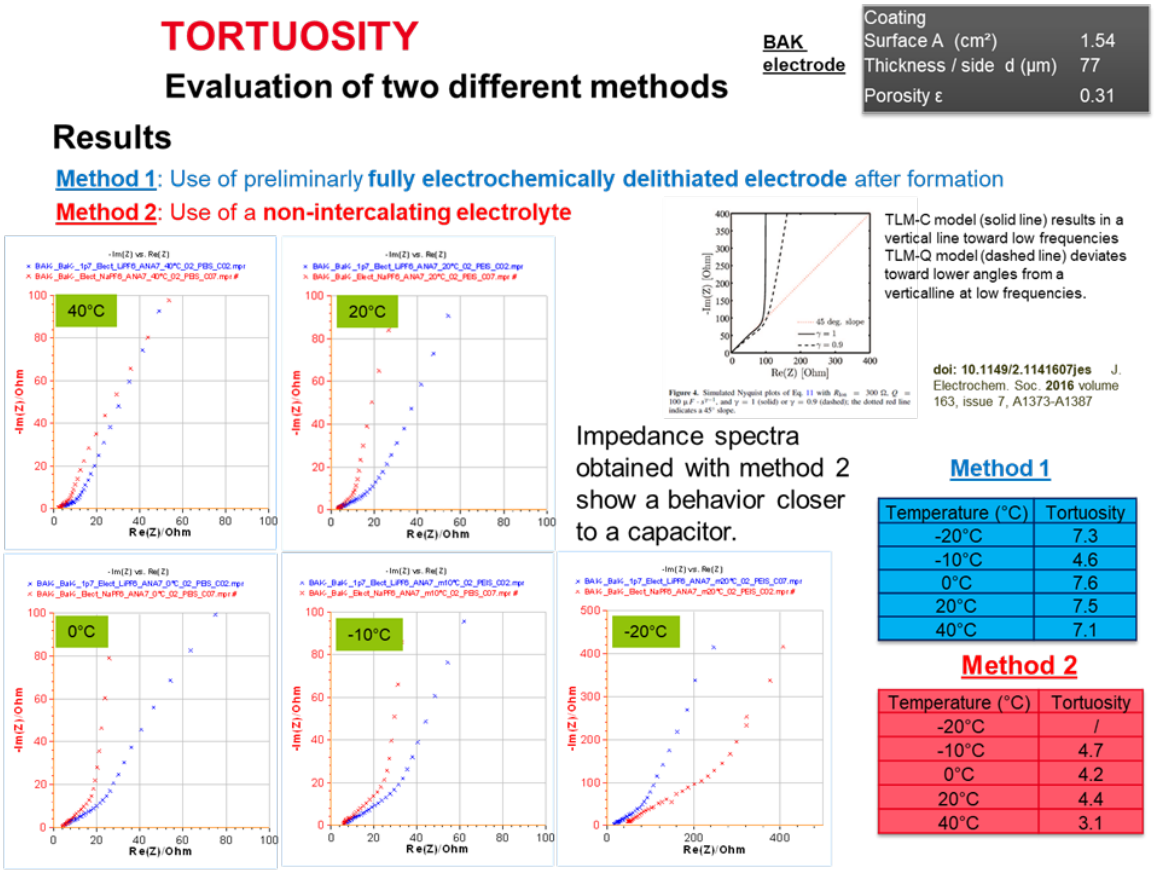


FIGURE A.3 – Évaluation de la tortuosité de l'électrode négative à partir de mesures EIS en configuration bloquante. Deux méthodes sont comparées : électrode dans un état non intercalant, et électrolyte non intercalant. La seconde méthode offre une meilleure stabilité, avec une tortuosité moyenne de 4,1. (image extraite du délivrable No. 2.4)

Caractérisation des composants de l'électrolyte L'électrolyte extrait de la cellule a été analysé par chromatographie. La composition exacte n'a pas pu être totalement déterminée en raison du faible volume récupéré, mais plusieurs solvants et additifs ont pu être identifiés. La table A.1 présente un résumé des principaux composants détectés et leur rôle attendu.

TABLE A.1 – Composants identifiés dans l'électrolyte extrait des cellules commerciales (analyse chromatographique).

Composant	**Fraction estimée (% vol)**
EC (éthylène carbonate)	33
DMC (diméthyl carbonate)	49
EMC (éthyl méthyl carbonate)	13
VC (vinylène carbonate)	non quantifié
FEC (fluoroéthylène carbonate)	4.3
1,3-PS, SN, DEGx...	–

Par ailleurs, les électrolytes LP10 et LPX utilisés dans les cellules coin ont également été caractérisés en conductivité. Bien que l'électrolyte extrait n'ait pas pu être mesuré directement, les données issues de ces formulations ont été utilisées pour calibrer les lois de transport ionique $\kappa(c, T)$ et $D_e(c, T)$ dans le modèle.

Annexe B

Hyperparamètres étudiés

Cette annexe présente les expressions mathématiques des objets intervenant dans la construction et l'optimisation des modèles GPR (Gaussian Process Regression) et SVR (Support Vector Regression), tels que les fonctions de moyenne, de covariance (noyaux), de vraisemblance, ainsi que les fonctions de coût associées.

Régression par processus gaussien (GPR)

Un processus gaussien est défini par une fonction de moyenne $m(\mathbf{x})$ et une fonction de covariance $k(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$:

$$f(\mathbf{x}) \sim \mathcal{GP}(m(\mathbf{x}), k(\mathbf{x}, \mathbf{x}'))$$

Fonctions de moyenne

- **Zéro** : $m(\mathbf{x}) = 0$
- **Constante** : $m(\mathbf{x}) = c$
- **Linéaire** : $m(\mathbf{x}) = \mathbf{w}^\top \mathbf{x} + b$

Fonctions de covariance (noyaux)

- **SEiso (Squared Exponential Isotropic)** :

$$k(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \sigma_f^2 \exp\left(-\frac{1}{2\ell^2}\|\mathbf{x} - \mathbf{x}'\|^2\right)$$

- **RQiso (Rational Quadratic Isotropic)** :

$$k(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \sigma_f^2 \left(1 + \frac{\|\mathbf{x} - \mathbf{x}'\|^2}{2\alpha\ell^2}\right)^{-\alpha}$$

— **LIN (linéaire)** :

$$k(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \mathbf{x}^\top \mathbf{x}' + c$$

Fonctions de vraisemblance

— **Gaussienne** (bruit additif) :

$$y = f(\mathbf{x}) + \varepsilon, \quad \varepsilon \sim \mathcal{N}(0, \sigma_n^2)$$

— **Laplace** (robuste aux outliers) :

$$p(y|f(\mathbf{x})) = \frac{1}{2b} \exp\left(-\frac{|y - f(\mathbf{x})|}{b}\right)$$

— **Expectation Propagation** : méthode d'approximation numérique utilisée pour traiter des vraisemblances non gaussiennes.

Régression par vecteurs de support (SVR)

La régression par vecteurs de support vise à approximer une fonction $f(\mathbf{x})$ telle que :

$$f(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{N} \alpha_i k(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}) + b$$

avec un objectif de minimisation de la perte ϵ-insensible :

$$\min_{\mathbf{w}, \xi, \xi^*} \frac{1}{2}\|\mathbf{w}\|^2 + C \sum_{i=1}^{N} (\xi_i + \xi_i^*)$$

sous les contraintes :

$$\begin{cases} y_i - f(\mathbf{x}_i) \leq \epsilon + \xi_i \\ f(\mathbf{x}_i) - y_i \leq \epsilon + \xi_i^* \\ \xi_i, \xi_i^* \geq 0 \end{cases}$$

Noyaux testés

— **Linéaire** : $k(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \mathbf{x}^\top \mathbf{x}'$

— **Polynomial** : $k(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = (\gamma \mathbf{x}^\top \mathbf{x}' + r)^d$

— **RBF (Radial Basis Function)** : $k(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \exp\left(-\gamma \|\mathbf{x} - \mathbf{x}'\|^2\right)$

Solveurs L'entraînement d'un modèle de Support Vector Regression (SVR) consiste à résoudre un problème d'optimisation quadratique sous contraintes. Plusieurs algo-

rithmes ont été développés pour résoudre ce type de problème de manière efficace, chacun avec des hypothèses ou stratégies numériques différentes. Voici une description des principaux solveurs :

— **SMO (Sequential Minimal Optimization)** : Le solveur SMO divise le problème d'optimisation global en une série de sous-problèmes d'optimisation à deux variables, qui peuvent être résolus analytiquement à chaque itération. L'idée est de sélectionner à chaque étape deux multiplicateurs de Lagrange, notés α_i et α_j, et de mettre à jour leurs valeurs en respectant les contraintes de Karush–Kuhn–Tucker (KKT). Cette approche réduit considérablement la complexité computationnelle, notamment pour les grands ensembles de données. Le problème résolu est issu de la formulation duale :

$$\min_{\boldsymbol{\alpha},\boldsymbol{\alpha}^*} \quad \frac{1}{2}(\boldsymbol{\alpha}-\boldsymbol{\alpha}^*)^\top K(\boldsymbol{\alpha}-\boldsymbol{\alpha}^*) + \varepsilon \sum_{i=1}^{n}(\alpha_i+\alpha_i^*) - \sum_{i=1}^{n} y_i(\alpha_i-\alpha_i^*) \tag{B.1}$$

sous contraintes :

$$0 \le \alpha_i, \alpha_i^* \le C, \quad \sum_{i=1}^{n}(\alpha_i-\alpha_i^*) = 0 \tag{B.2}$$

où K est la matrice noyau, C est le paramètre de régularisation, et ε le seuil d'insensibilité.

— **ISDA (Iterative Single Data Algorithm)** : Contrairement à SMO qui travaille sur des paires de variables, ISDA met à jour un seul multiplicateur de Lagrange à chaque itération, tout en maintenant les contraintes d'optimalité. C'est une méthode de type coordinate descent, qui peut être plus rapide que SMO dans certains cas car elle évite les comparaisons de paires. Elle repose sur une approximation de la mise à jour de chaque α_i en résolvant un problème quadratique unidimensionnel tout en maintenant les autres fixés. L'ISDA est généralement utilisé dans des contextes où la taille des données reste modérée et que la convergence rapide est prioritaire.

— **L1QP (L1-regularized Quadratic Programming)** : Ce solveur s'appuie sur la résolution directe du problème d'optimisation primal ou dual via un programme quadratique (QP), avec une régularisation de type L^1. Dans ce cas, l'objectif primal de la SVR peut s'écrire :

$$\min_{\mathbf{w},b,\boldsymbol{\xi},\boldsymbol{\xi}^*} \frac{1}{2}\|\mathbf{w}\|^2 + C\sum_{i=1}^{n}(\xi_i+\xi_i^*) \tag{B.3}$$

sous contraintes :

$$\begin{cases} y_i - \mathbf{w}^\top \phi(\mathbf{x}_i) - b \leq \varepsilon + \xi_i \\ \mathbf{w}^\top \phi(\mathbf{x}_i) + b - y_i \leq \varepsilon + \xi_i^* \\ \xi_i, \xi_i^* \geq 0 \end{cases} \tag{B.4}$$

où les slack variables ξ_i, ξ_i^* permettent les dépassements de la marge ε.

Cette formulation permet une résolution directe via des solveurs de QP standards, mais elle peut devenir coûteuse pour de très grands ensembles de données car elle ne repose pas sur des mises à jour incrémentales comme SMO ou ISDA.

Liste des acronymes

ACP analyse en composantes principales.

autoencodeur autoencoder.

BAK BAK Battery, fabricant de cellules Li-ion.

BMS Battery Management System.

CC-CV Courant constant – Tension constante.

CEA Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives.

CNN Convolutional Neural Network.

DoD Depth of Discharge (profondeur de décharge).

DOE Department of Energy.

DVA Differential Voltage Analysis.

ECM Equivalent Circuit Model.

EIS Electrochemical Impedance Spectroscopy.

EOL End of Life.

ESRF European Synchrotron Radiation Facility.

FIB-SEM Focused Ion Beam–Scanning Electron Microscopy.

GITT *Galvanostatic Intermittent Titration Technique*.

GPR Gaussian Process Regression.

HRD High-Rate Discharge (décharge à fort courant).

ICA Incremental Capacity Analysis.

ICCT International Council on Clean Transportation.

ICP-OES Inductively Coupled Plasma–Optical Emission Spectroscopy.

ICRIER Indian Council for Research on International Economic Relations.

IoT Internet of Things.

KL divergence de Kullback–Leibler.

LAM Loss of Active Material.

LEPMI Laboratoire d'Électrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces.

Li-ion batterie lithium-ion.

LLI Loss of Lithium Inventory.

MAPE Mean Absolute Percentage Error.

MINN Model-Integrated Neural Networks.

NMC nickel–manganèse–cobalt.

OCP open-circuit potential.

OCV Open-Circuit Voltage.

OOB out-of-bag.

P2D pseudo-2D model.

P3D modèle pseudo-3D (réseau de P2D couplés par le collecteur).

PFIB Plasma Focused Ion Beam.

PIML Physics-Informed Machine Learning.

PNGV Partnership for a New Generation of Vehicles.

PSO *Particle Swarm Optimization* (optimisation par essaim de particules).

RBF radial basis function.

RC résistance–capacité.

RFR random forest regression.

RMSE *Root Mean Square Error* (erreur quadratique moyenne).

RNN Recurrent Neural Network.

RPT Reference Performance Tests.

RUL Remaining Useful Life.

SCU *Short Check-Ups*.

SEI Solid Electrolyte Interphase.

SoC State of Charge.

SoH State of Health.

SPM Single Particle Model.

SVD singular value decomposition.

SVM support vector machine.

SVR support vector regression.

t-SNE t-distributed stochastic neighbor embedding.

TEESMAT Trusted Ecosystem for Electrochemical Safety, Modelling and Analytics (projet UE).

UE Union européenne.

VE véhicule électrique.

VITO Flemish Institute for Technological Research.

XGBoost eXtreme Gradient Boosting.

Nomenclature

α_a, α_c Coefficients de transfert anodique/cathodique (–)

$\alpha_i,\ \alpha_i^*$ Multiplicateurs de Lagrange (formulation duale)

α_{LP} Coefficient de transfert de charge pour le plating (–)

α_{sei} Coefficient de transfert de charge pour la SEI (–)

α_{clog} Facteur de conversion volumique [-]

$\bar{\delta}_i(t)$ Épaisseur moyenne (sur $x \in [0, L]$) de l'état interne i au temps t [m]

$\bar{y}^{\mathrm{exp}}$ Moyenne du signal expérimental [u. signal]

$\boldsymbol{\mu}$ Vecteur des moyennes des variables

χ^2 Loi du khi-deux utilisée pour échantillonner $p^\star$ [-]

$\Delta\varepsilon$ Variation de porosité (–)

ΔR^2 Gain de reconstruction : $R^2_{\mathrm{diag}} - R^2_{\mathrm{jumeau}}$ [-]

Δx Pas spatial de discrétisation (m)

$\delta_{\mathrm{LP,irr}}$ Épaisseur irréversible (lithium isolé) (m)

δ_{LP} Épaisseur de lithium métallique déposé (m)

δ_{sei} Épaisseur de la couche SEI (m)

η Surtension (V)

η Taux d'apprentissage (descente de gradient)

η_{LP} Surtension associée au plating (V)

η_{LP} Surtension locale associée au lithium plating [V]

η_{sei} Surtension de la réaction SEI (V)

η_{pl} Surtension associée à la réaction de *plating* [V]

$\frac{dQ}{dV}$ Capacité différentielle utilisée en ICA [$\mathrm{Ah\,V^{-1}}$]

$\hat{\mathbf{x}}$ Reconstruction

$\hat{f}(\mathbf{x}_*)$ Prédiction agrégée de la forêt

κ Conductivité de l'électrolyte (S/m)

κ_{sei} Conductivité ionique de la SEI (S/m)

$\mathbb{E}[\cdot]$ Espérance

$\mathbf{1}_n$ Vecteur colonne de n uns

$\mathbf{\Lambda}$ Matrice diagonale des valeurs propres

$\mathbf{A}, \mathbf{B}$ Matrices d'échantillons ($N \times d$)

$\mathbf{b}$ Vecteur des inconnues (courants)

$\mathbf{C}$ Matrice de covariance empirique

$\mathbf{e}_i$ Vecteur unitaire de la i-ème direction

$\mathbf{g}$ Meilleure position globale de l'essaim

$\mathbf{I}$ Matrice identité

$\mathbf{I}^{(i)}$ Matrice $\mathbf{A}$ avec la colonne i remplacée par celle de $\mathbf{B}$

$\mathbf{K}$ Matrice de covariance entre points d'apprentissage

$\mathbf{k}_*$ Covariances entre $\mathbf{x}_*$ et les points d'apprentissage

$\mathbf{p}_i$ Meilleure position personnelle de la particule i

$\mathbf{U}$ Matrice des vecteurs propres (composantes principales)

$\mathbf{u}_i$ i-ème composante principale

$\mathbf{U}_k$ k premiers vecteurs propres

$\mathbf{v}$ Vitesse d'une particule PSO

$\mathbf{w}$, b Poids et biais du modèle linéaire en feature space

$\mathbf{X}$ Matrice des entrées d'apprentissage

$\mathbf{X}$ Vecteur des sources (tensions/termes diffusifs)

$\mathbf{x} \in \mathbb{R}^d$ Entrée (signal haute dimension)

$\mathbf{X} \in \mathbb{R}^{n \times d}$ Matrice de données (n échantillons, d variables)

$\mathbf{X}_c$ Matrice centrée

$\mathbf{x}_i$ Point dans l'espace original

$\mathbf{y}$ Vecteur des sorties observées

$\mathbf{y}_i$ Point projeté

$\mathbf{z} \in \mathbb{R}^k$ Code latent ($k < d$)

$\mathbf{z}_i$ Projection sur la composante $\mathbf{u}_i$

$\mathbf{Z}_k$ Données projetées sur k composantes

$\mathcal{L}(\theta, \phi)$ Perte de reconstruction (MSE)

$\mathrm{Q_m}$ Capacité massique du matériau actif (Ah/g)

∇J Gradient de J

ω Pulsation angulaire (rad/s)

ω_{PSO} Poids d'inertie (PSO)

$\phi(\mathbf{x})$ Projection dans l'espace de caractéristiques

ϕ_1 Potentiel électronique du collecteur négatif [V]

ϕ_2 Potentiel électronique du collecteur positif [V]

Φ_e Potentiel dans l'électrolyte (V)

Φ_s Potentiel de la phase solide (V)

Φ_{ei} Potentiel de l'électrolyte au sein de la SEI (V)

$\Pi(\cdot)$ Fonction porte/Heaviside pour la réversibilité (–)

ρ_{tot} Masse volumique effective de l'électrode ($\mathrm{kg/m^3}$)

ρ_x Masse volumique du composant x (SEI,Lithium,solide,...) ($\mathrm{kg/m^3}$)

σ Conductivité intrinsèque du solide (S/m)

σ_1 Conductivité électronique du collecteur négatif [$\mathrm{S\,m^{-1}}$]

σ_2 Conductivité électronique du collecteur positif [$\mathrm{S\,m^{-1}}$]

σ_i Écart-type local pour les similarités

σ_{x_i} Écart-type de la variable x_i [u_{x_i}]

τ Tortuosité du milieu poreux [-]

θ Vecteur des paramètres à optimiser

ε Largeur du tube insensible de la SVR

ε Porosité (–)

ε_1 Épaisseur du collecteur négatif (in-plane) [m]

ε_2 Épaisseur du collecteur positif (in-plane) [m]

$\varepsilon_{\mathrm{FD}}$ Pas de différence finie pour l'approximation du gradient

$\xi_i,\ \xi_i^*$ Variables de relâchement (écarts au tube)

A Matrice des coefficients (système linéaire TLM)

a Surface spécifique interfaciale ($\mathrm{m}^2/\mathrm{m}^3$)

a_0, a_1, a_2 Coeffs du dev. quadratique $\delta_i(x) \approx a_0 + a_1 x + a_2 x^2$ [m]

A_i Section conductrice du segment i [m^2]

C Coefficient de pénalisation des erreurs

C Taux de charge/décharge (C-rate) [h^{-1}]

C (thermique) Capacité calorifique équivalente (J/K)

c_1, c_2 Coefficients d'attraction (personnelle/sociale) (PSO)

c_e Concentration en Li^+ dans l'électrolyte ($\mathrm{mol}/\mathrm{m}^3$)

c_s Concentration de Li^+ dans la particule ($\mathrm{mol}/\mathrm{m}^3$)

C_x Concentration d'espèce réactive (solvant) dans/à travers la SEI ($\mathrm{mol}/\mathrm{m}^3$)

C_x^0 Concentration de référence du solvant ($\mathrm{mol}/\mathrm{m}^3$)

D Coefficient de diffusion intrinsèque [$\mathrm{m}^2\,\mathrm{s}^{-1}$]

d Nombre de paramètres d'entrée (–)

D_e Coefficient de diffusion de l'électrolyte (m^2/s)

D_s Diffusivité solide (m^2/s)

E_0 Potentiel d'équilibre (V)

E_a Énergie d'activation (J/mol)

$e_{i,i+1}$ Terme diffusif (concentration) entre mailles (V)

f Fréquence [Hz]

$f(\cdot)$ Modèle évalué en un vecteur de paramètres

$f^{(t)}(\cdot)$ Prédiction de l'arbre t

f_+ Coefficient d'activité du cation (–)

f_θ, g_ϕ Encodeur / décodeur (paramètres θ, ϕ)

I Courant imposé [A]

i Courant (ou densité de courant) injecté localement dans le sous-modèle P2D [A ou $\mathrm{A\,m^{-2}}$]

i_0 Courant d'échange ($\mathrm{A/m^2}$)

i_1 Densité de courant dans le collecteur négatif [$\mathrm{A\,m^{-2}}$]

i_2 Densité de courant dans le collecteur positif [$\mathrm{A\,m^{-2}}$]

i_e Densité de courant dans l'électrolyte ($\mathrm{A/m^2}$)

i_i Courant (ou densité) affecté au sous-modèle P2D du segment i [A ou $\mathrm{A\,m^{-2}}$]

i_n Courant interfacial ($\mathrm{A/m^2}$)

i_s Densité de courant dans la phase solide ($\mathrm{A/m^2}$)

i_t Courant surfacique total des réactions ($\mathrm{A/m^2}$)

$i_{0,\mathrm{LP}}$ Courant d'échange pour le plating ($\mathrm{A/m^2}$)

$i_{1_{i,j}}$ Courant solide entre nœuds i et j (A/m)

$i_{2_{i,j}}$ Courant ionique entre nœuds i et j (A/m)

i_{sei} Courant surfacique à travers la SEI ($\mathrm{A/m^2}$)

$i_{p,\mathrm{LP}}$ Courant parasite associé au lithium plating [$\mathrm{A\,m^{-2}}$]

$i_{p,\mathrm{sei}}$ Courant parasite associé à la croissance de la SEI [$\mathrm{A\,m^{-2}}$]

$i_{plating}$ Densité de courant d'échange pour le *plating* [$\mathrm{A\,m^{-2}}$]

i_{pl} Densité de courant de *plating* [$\mathrm{A\,m^{-2}}$]

$J(\theta)$ Fonction de coût (critère d'optimisation)

$k(\cdot,\cdot)$ Fonction noyau (ex. RBF)

K_{LP} Coef. conversion charge→épaisseur de Li ($\mathrm{m^3/C}$)

K_{sei} Coef. conversion charge→épaisseur SEI ($\mathrm{m^3/C}$)

k_{sei} Constante cinétique de formation de la SEI

K_{LAM} Paramètre empirique de LAM (–)

L Épaisseur d'électrode (m)

l_i Longueur du segment i (maillage in-plane) [m]

M_{Li} Masse molaire du lithium (kg/mol)

M_{sei} Masse molaire du produit solide SEI (kg/mol)

N Taille d'échantillonnage de base (–)

$p^\star$ Point pivot (fraction de lithiation cathodique) pour la contraction d'OCP (LAM) [-]

Q Capacité théorique de l'électrode

$Q_{\mathrm{diff,s}}$ Puissance liée aux gradients (diffusion solide) ($\mathrm{W/m^3}$)

$Q_{\mathrm{interface}}$ Puissance dissipée aux interfaces ($\mathrm{W/m^3}$)

$Q_{\mathrm{ohmique,e}}$ Puissance ohmique phase liquide ($\mathrm{W/m^3}$)

$Q_{\mathrm{ohmique,s}}$ Puissance ohmique phase solide ($\mathrm{W/m^3}$)

Q_{rev} Puissance réversible (entropie) ($\mathrm{W/m^3}$)

Q_{total} Puissance totale injectée au modèle thermique ($\mathrm{W/m^3}$)

$Q_{C/20}$ Capacité mesurée lors d'une décharge à C/20 [Ah]

q_{ij} Similarités dans l'espace projeté

r Coordonnée radiale dans la particule (m)

R (thermique) Résistance thermique globale (K/W)

R^2 Coefficient de détermination de la régression [-]

R_1 Résistance surfacique de la phase solide ($\Omega \cdot \mathrm{m^2}$)

r_1, r_2 Variables aléatoires uniformes sur $[0, 1]$

R_i Résistance du segment i du collecteur ($R_i = \frac{l_i}{\sigma_i A_i}$) [$\Omega$]

$R_{2,i}$ Résistance surfacique de la phase liquide (maille i) ($\Omega \cdot \mathrm{m^2}$)

R_{sei} Résistance de film SEI ($\delta_{\mathrm{sei}}/\kappa_{\mathrm{sei}}$) ($\Omega \cdot \mathrm{m^2}$)

$r_{\mathrm{clog}}(x,t)$ Taux volumique de formation de produits solides [$\mathrm{s^{-1}}$]

r_{ij} Coefficient de corrélation de Pearson entre x_i et x_j [-]

S Surface d'électrode ($\mathrm{m^2}$)

S_i Indice de Sobol d'ordre 1 du paramètre i

S_i Surface de contrôle de la maille i (m^2)

$s_{\text{plating}}(t)$ État scalaire de plating retenu (épaisseur locale en maille frontière) [m]

S_{Ti} Indice de Sobol total du paramètre i

T Nombre d'arbres de la forêt

T Température expérimentale [°C]

t Temps [s]

t^+ Nombre de transport cationique (–)

T_{ext} Température ambiante (K)

T_{ref} Température de référence (K)

t_{ref} Temps de référence (s)

U_k Tension de double couche (maille k) (V)

U_{P2D} Tension appliquée au sous-modèle P2D ($\phi_2 - \phi_1$) [V]

U_{dl} Tension de double couche ($\Phi_s - \Phi_{ei}$) (V)

$u_{i,i+1}$ Chute ohmique liquide entre mailles (V)

U_{Li} Potentiel standard de l'électrode Li/Li^+ [V]

V Tension mesurée [V]

V, I Tension / courant (pour calcul d'impédance)

V_i Volume de la maille i (m^3)

w_i Fraction massique du matériau actif i (–)

W_{Act_0}, W_{Inact_0} Fractions massiques initiales active/inactive (–)

W_{Act}, W_{Inact} Fractions massiques de matière active/inactive (–)

x Coordonnée axiale à travers la cellule (m)

x Fraction de lithiation (générique, OCP)

X_i Paramètre i (variable aléatoire)

$X_{\sim i}$ Ensemble des paramètres sauf X_i

X_{eff} Valeur efficace

x_{LAM} Fraction de matière initialement active devenue inactive (–)

x_{Li} Fraction stœchiométrique de Li dans la particule (–)

x_{n_x} Position de la maille la plus proche du séparateur ($x_{n_x} \approx L$) [m]

Y Sortie du modèle

y^{exp} Signal expérimental (référence) [u. signal]

y^{sim} Signal simulé (modèle) [u. signal]

y_{t_i} Courant faradique local dans la maille i ($\mathrm{A/m^2}$)

$Z(\omega)$ Impédance complexe à la pulsation ω [Ω]

z_{sei} Électrons échangés par mole de produit SEI (–)

$Z_{\mathrm{sim}}, Z_{\mathrm{ref}}$ Impédances simulée / de référence

ℓ Longueur caractéristique du noyau

γ Paramètre d'échelle du noyau RBF

σ_f^2 Variance de sortie du processus

σ_n^2 Variance du bruit d'observation

θ Hyperparamètres du noyau et du bruit

br Exposant de Bruggeman (–)

F Constante de Faraday [$\mathrm{C\,mol^{-1}}$]

R Constante des gaz parfaits [$\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$]

T Température absolue [K]

Table des figures

1 Schéma d'une cellule lithium-ion (anode, séparateur, cathode, électrolyte, collecteurs). Reproduit de [12] 2

1.1 Cartographie des familles d'approches pour le pronostic et le diagnostic des batteries Li-ion. Les analyse de RPT servent de base à trois grandes familles d'analyses, convergeant vers l'estimation du SoH et de la RUL. 11

1.2 Principaux mécanismes de dégradation dans une cellule Li-ion, d'après [37]. 19

1.3 Illustration du principe de la ACP. Les données sont projetées sur une direction maximisant la variance (composante principale), permettant ainsi une réduction de dimension linéaire. 29

1.4 Architecture typique d'un autoencodeur. Les données d'entrée sont compressées par l'encodeur en une représentation de plus faible dimension (valeurs latentes), puis reconstruites par le décodeur. Cette structure symétrique permet d'extraire automatiquement des représentations compactes et informatives à partir de signaux bruts. Source : [102]. 32

1.5 Schéma de principe de la régression par processus Gaussien : de l'observation d'exemples (en rouge) à l'estimation d'une fonction cible par combinaison de noyaux centrés autour des points d'apprentissage. Image adaptée de [104]. 35

1.6 Illustration du principe de la régression par vecteurs supports (SVR). La zone grisée représente le tube ε-insensible centré autour de la fonction prédite (en noir). Les points en dehors du tube (en rouge) sont les vecteurs supports, c'est-à-dire les seules observations qui influencent le modèle. Importé depuis [106]. 37

1.7 Schéma de la régression par forêts aléatoires. Chaque arbre est construit sur un sous-échantillon du jeu de données, et leurs prédictions sont agrégées par moyenne. 38

2.1 Représentation de la géométrie à l'échelle électrode du modèle P2D et des variables physiques associées (image issue de l'article de Crawford et al. [108]). 44
2.2 Schéma électrique équivalent de l'interface électrode/électrolyte incluant les effets de la couche de SEI. La branche orange correspond au circuit d'insertion du lithium, avec sa résistance de transfert et la capacité interfaciale. La branche verte représente la formation de la SEI, incluant la cinétique parasitaire, la résistance croissante R_{sei} associée à l'épaisseur de la couche, ainsi qu'une capacité propre à ce processus. L'ensemble permet de rendre compte de l'apparition éventuelle d'une seconde boucle d'impédance, caractéristique d'une croissance active de la SEI. 50
2.3 Schéma électrique équivalent de l'interface électrode/électrolyte avec en orange le circuit d'insertion du lithium et en vert le circuit de formation de de lithium plating 51
2.4 Circuit équivalent représentant une particule de Newman, incluant les contributions du courant parasitaire de formation de SEI i_p, du lithium plating i_{Li}, de la SEI déjà présente (via R_{sei} et cette capacité de double couche de SEI en parallèlle de toutes les autres réaction), et des composants capacitifs et résistifs associés. Dans cet exemple, nous avons considéré un mélange de 2 matériaux actifs. 52
2.5 Schéma électrique du modèle TLM dans une électrode discrétisée en quatre mailles. La phase solide est représentée en orange, la phase liquide en bleu, et les liaisons verticales (en vert) modélisent la capacité de double couche et les réactions électrochimiques locales. 57
2.6 Indices de Sobol du premier ordre (2.6a) et d'ordre total (2.6b) pour la décharge à D/20 66
2.7 Indices de Sobol du premier ordre (2.7a) et d'ordre total (2.7b) pour la décharge à 3D 67
2.8 Indices de Sobol du premier ordre 2.8a et d'ordre total 2.8b pour l'étude de la réponse fréquentielle 69
2.9 Détermination des potentiels d'équilibre électrode par électrode à partir d'un protocole GITT. 72
2.10 Mesures d'EIS réalisées sur des cellules symétriques à 25°C (a) et sur la cellule complète dont la température varie entre 35°C et 10°C (b). . . . 73
2.11 Ensemble des charges et décharges galvanostatiques en cellule complète disponible pour l'optimisation. Pour les décharges les régimes vont de D/20 à 3D. Pour les charges, les régimes vont de C/20 à 1C. 74

2.12 Résultat du calage sur les charges et décharges galvanostatiques pour les différents régimes ayant été utilisés pour le calage des paramètres . . . 76
2.13 Résultat de simulation après le calage des paramètres du modèle de Newman pour les EIS en cellules complètes à 25°C. 77
2.14 Résultats de simulation des *Short Check-Ups* sur une cellule soumise à un vieillissement calendaire en comparaison avec les essais. 80
2.15 Reconstruction du SoH par le modèle sur des décharges lentes 80
2.16 Illustration de l'impact de la croissance de la SEI sur différents types de signaux électrochimiques simulés, pour une variation de l'épaisseur de la SEI sur la plage suivante : $[1 \cdot 10^{-9}m, 1.5 \cdot 10^{-7}m]$.(a) Réponse en impédance électrochimique (EIS). (b) Tension de relaxation après impulsions de courant (pulses). (c) Analyse de capacité différentielle (ICA). (d) Courbes de décharge rapide (HRD). 82
2.17 Illustration de l'impact de l'accumulation de lithium plating sur différents types de signaux électrochimiques simulés, pour une variation de l'épaisseur de lithium plating sur la plage suivante : $[1 \cdot 10^{-9}m, 1.5 \cdot 10^{-7}m]$. (a) Réponse en impédance électrochimique (EIS). (b) Tension de relaxation après impulsions de courant (pulses). (c) Analyse de capacité différentielle (ICA). (d) Courbes de décharge rapide (HRD). . 83
2.18 Illustration de l'impact de la perte de matériau actif (LAM) sur différents types de signaux électrochimiques simulés, pour une variation du paramètre associé à la LAM sur la plage suivante : [0%, 20%]. (a) Réponse en impédance électrochimique (EIS). (b) Tension de relaxation après impulsions de courant (pulses). (c) Analyse de capacité différentielle (ICA). (d) Courbes de décharge rapide (HRD). 84
2.19 Vue éclatée d'une cellule Li-ion illustrant les collecteurs (en rouge pour le positif, en bleu pour le négatif), le séparateur, les électrodes actives, et la position des tabs. 85
2.20 Schéma représentatif de la cellule et de sa modélisation : le collecteur négatif (en bleu) et le collecteur positif (en rouge) sont discrétisés spatialement, comme illustré par le schéma électrique, et connectés à une série de sous-modèles P2D indépendants. 88
2.21 Cartes de distribution spatiale des différentes phases Li_xC observées dans les cellules chargées. Chaque image a été normalisée selon les lignes, c'est-à-dire indépendamment pour chaque espèce chimique. 89
2.22 Photographie d'une cellule ouverte après cyclage à 5°C. 90

2.23 Distribution in-plane de la densité de courant injectée dans chaque segment du collecteur. La zone située près des onglets est la plus sollicitée électrochimiquement. 90
2.24 Répartition des tensions locales issues des sous-modèles P2D selon la position in-plane. 91
2.25 Surtension η_{LP} liée au lithium plating selon la position dans le plan du collecteur. 91

3.1 Illustration schématique de l'offset. La perte de lithium cyclable (LLI) se traduit par un décalage horizontal de l'OCP négative, tandis que la LAM induit une contraction de l'OCP positive autour d'un point pivot correspondant à l'intersection des courbes positives initiale et modifiée. 96
3.2 Schéma du protocole de régression proposé. 98
3.3 Recentrage du spectre d'impédance pour ramener le point haute fréquence à l'origine en rouge par rapport au signal originel en bleu, . . . 98
3.4 Sélection de points caractéristiques lors des pulses de courant, ... 99
3.5 Extraction de la hauteur,la préminence, la largeur et la position des pics ICA 100
3.6 Échantillonnage fixe sur la courbe de décharge rapide. 101
3.7 Structure matricielle des données simulées après normalisation par z-score. Chaque ligne correspond à un état de vieillissement, et chaque colonne à une variable extraite des signaux de check-up. Les variables sont regroupées par type de signal : EIS (colonnes 1 à 16), pulses (17 à 34), ICA (35 à 42) et décharge rapide (43 à 52). Les valeurs sont centrées et réduites pour préparer la réduction de dimensionnalité. 101
3.8 Matrice de corrélation de Pearson réordonnée par groupes de variables (EIS, pulses, ICA, HRD). Les valeurs proches de 1 indiquent une liaison linéaire fortement positive, proches de -1 une liaison fortement négative, et proches de 0 l'absence de relation linéaire. 102
3.9 Répartition spatiale de l'épaisseur de la couche SEI après cyclage à 1C–1D. 3.9a : profil uniforme (cellule BAK). 3.9b : profil parabolique (modèle calé sur une autre cellule). 105
3.10 Poids normalisés des différentes familles d'indicateurs diagnostiques dans les trois premières composantes principales. 115
3.11 Scores R^2 minimaux obtenus sur les quatre mécanismes de vieillissement pour les configurations n'utilisant qu'un seul signal (HRD, ICA ou Pulses). La couleur de la barre indique le mécanisme le moins bien prédit (bleu : plating, rouge : LAM). 117

3.12 Scores R^2 minimaux obtenus pour les configurations incluant l'EIS. La couleur de la barre indique le mécanisme le moins bien prédit (bleu : plating, rouge : LAM). 117
3.13 Scores R^2 minimaux pour des combinaisons de deux signaux excluant l'EIS. La couleur indique le mécanisme le plus mal estimé (bleu : plating, rouge : LAM). 118
3.14 Score R^2 minimal obtenu pour chaque mécanisme de vieillissement lorsque les signaux sont utilisés individuellement. La couleur de la barre indique le mécanisme le moins bien prédit (bleu : plating, rouge : LAM, vert : Rayon de particule). 120
3.15 Score R^2 minimal obtenu pour chaque mécanisme lorsque l'EIS est combiné à un second signal. La couleur de la barre indique le mécanisme le moins bien prédit (bleu : plating, rouge : LAM, vert : Rayon de particule).120
3.16 Score R^2 minimal pour chaque mécanisme lorsque deux signaux sont utilisés sans inclure l'EIS. La couleur de la barre indique le mécanisme le moins bien prédit (bleu : plating, rouge : LAM, vert : Rayon de particule).121

4.1 Exemple de diminution de la résistance dynamique observée sur les relaxations post-pulse pour une cellule cyclée à 25°C. 127
4.2 Suivi de la capacité et du SoH au cours du vieillissement par décharges lentes. 127
4.3 Comparaison des signatures électriques expérimentales en bleu et simulées en noir pour les EIS en a et les pulses en b. 129
4.4 Comparaison des courbes ICA expérimentales en bleu et simulées en noir.129
4.5 Comparaison des courbes de décharge rapide expérimentales en bleu et simulées en noir. Les points retenus comme données d'entrée pour établir la régression sont les différents point colorés. 130
4.6 Diagrammes en violon des distributions projetées sur les douze premières composantes principales. Les distributions issues de la base simulée sont représentées en bleu, tandis que les données réelles apparaissent en rouge.131
4.7 Évolution de l'épaisseur estimée de la SEI en fonction du temps de vieillissement, obtenue à partir des check-ups expérimentaux. Chaque couleur correspond à une cellule différente. 132
4.8 Évolution estimée du lithium plating au cours du vieillissement. Chaque couleur correspond à une cellule différente. 133
4.9 Évolution estimée de la LAM au cours du vieillissement. Chaque couleur correspond à une cellule différente. 133

4.10 Évolution estimée de l'offset de tension au cours du vieillissement. Chaque couleur correspond à une cellule différente. 134
4.11 Évolution estimée du rayon moyen des particules actives au cours du vieillissement. Chaque couleur correspond à une cellule différente. . . . 135
4.12 Graphes araignée représentant les valeurs initiales supposées (traits pointillés) et finales (traits pleins rouge ou bleu correspondant aux deux cellules ayant suivi le même protocole) des cinq mécanismes estimés : croissance de la SEI, lithium plating, LAM, offset de tension et rayon des particules. Chaque sous-figure correspond respectivement à a 1.5C–15 °C, b 1.5C–25 °C et c 2C–25 °C. 136
4.13 Résultats pour les spectres EIS : cartographie de ΔR^2 (a) et histogramme global des valeurs de ΔR^2 sur les essais(b). Une valeur positive (en vert) indique une meilleure reconstruction par le diagnostic que par le jumeau numérique, une valeur négative (en rouge) indique une reconstruction moins précise par le diagnostic. Chaque ligne correspond à une cellule en particulier et chaque colonne correspond à un check-ups. . . . 138
4.14 Résultats pour les pulses : cartographie de ΔR^2 (a) et histogramme global (b). 138
4.15 Résultats pour les ICA : cartographie de ΔR^2 (a) et histogramme global (b). 139
4.16 Résultats pour les décharges rapides (HRD) : cartographie de ΔR^2 (a) et histogramme global (b). 139
4.17 Évolution de la capacité restante mesurée lors des check-ups C/20 pour les six cellules étudiées : diagnostic (noir), mesures expérimentales (bleu) et jumeau numérique non recalé (rouge). Les sous-figures (a)–(f) correspondent respectivement aux cellules 1 à 6. 140

A.1 Courbes de diffusivité dans la phase solide obtenues à partir de résultats expérimentaux. (a) Diffusivité solide utilisée pour le blend graphite/silicium (Gr/Si_x), commune aux deux matériaux actifs de l'électrode négative. (b) Diffusivité solide mesurée pour l'électrode positive en NMC811. 148
A.2 Évolution du courant d'échange i_0 en fonction de la température, pour les électrodes positive (a) et négative (b), estimé à partir de mesures EIS sur cellules symétriques. 149

A.3 Évaluation de la tortuosité de l'électrode négative à partir de mesures EIS en configuration bloquante. Deux méthodes sont comparées : électrode dans un état non intercalant, et électrolyte non intercalant. La seconde méthode offre une meilleure stabilité, avec une tortuosité moyenne de 4,1. (image extraite du délivrable No. 2.4) 150

Liste des tableaux

1.1 Principales approches de réduction du modèle P2D. 16
1.2 Comparaison des méthodes de réduction de dimension. 34
1.3 Résumé comparatif entre la GPR, la SVR et la RFR. 40

2.1 Plages de variation des paramètres utilisés dans l'analyse de sensibilité. Les courbes des différentes lois de diffusions et de conductivités sont en section A.1. 65
2.2 Paramètres influents identifiés par l'analyse de Sobol selon le régime de sollicitation 70
2.3 Paramètres retenus après l'optimisation sur les essais galvanostatiques . 78

3.1 Plages d'exploration des hyperparamètres pour chaque modèle lors de l'optimisation par PSO 108
3.2 Résultats des différentes erreurs de régression par processus gaussien selon les différentes méthodes de data featuring 109
3.3 Résultats des différentes erreurs de régression par support vector selon les différentes méthodes de data featuring 111
3.4 Résultats des différentes erreurs de régression par forêt aléatoire selon les différentes méthodes de data featuring 112

4.1 Résumé des étapes d'un check-up et des informations associées 126

A.1 Composants identifiés dans l'électrolyte extrait des cellules commerciales (analyse chromatographique). 151

Bibliographie

[1] International Energy Agency. Global ev outlook 2024. Technical report, International Energy Agency, Paris, 2024.

[2] International Energy Agency. Batteries and secure energy transitions. Technical report, International Energy Agency, Paris, 2024.

[3] Himanshu Shekhar, Rajat Kathuria, et al. Exploring cost-reduction strategies for electric vehicle batteries. Technical report, ICRIER ; Shakti Sustainable Energy Foundation, 2023.

[4] Nic Lutsey and Michael Nicholas. Update on electric vehicle costs in the united states through 2030. Technical report, International Council on Clean Transportation (ICCT), 2019.

[5] U.S. Department of Energy, Vehicle Technologies Office. Fotw #1272 : Electric vehicle battery pack costs in 2022 are nearly 90% lower than in 2008. https://www.energy.gov/eere/vehicles/articles/fotw-1272-january-9-2023-electric-vehicle-battery-pack-costs-2022-are-nearly, January 2023. Accessed : 2025-09-23.

[6] U.S. Department of Energy, Vehicle Technologies Office. Electric vehicle battery pack costs for a light-duty vehicle in 2023 are 90% lower than in 2008. https://www.energy.gov/eere/vehicles/articles/fotw-1354-august-5-2024-electric-vehicle-battery-pack-costs-light-duty, August 2024. Accessed : 2025-09-23.

[7] Nick Carey and Paul Lienert. Scratched ev battery ? your insurer may have to junk the whole car. https://www.reuters.com/business/autos-transportation/scratched-ev-battery-your-insurer-may-have-junk-whole-car-2023-03-20/, March 2023. Reuters. Accessed : 2025-09-23.

[8] Insurance Europe. Call for sustainable solutions : navigating the repair challenges of electric cars. https://insuranceeurope.eu/news/3258/

call-for-sustainable-solutions-navigating-the-repair-challenges-of-electric-ca
2023. Accessed : 2025-09-23.

[9] IVL Swedish Environmental Research Institute. Life cycle energy consumption and greenhouse gas emissions from lithium-ion batteries. Technical report, IVL, 2017. Évalue l'impact carbone des batteries à 150–200 kg CO2/kWh selon le mix énergétique.

[10] Fondation pour la Nature et l'Homme & European Climate Foundation. Analyse comparative du cycle de vie du véhicule électrique versus thermique en france, 2018. Le VE émet 2 à 3 fois moins de CO2 que le véhicule thermique sur l'ensemble du cycle de vie.

[11] International Council on Clean Transportation. Life-cycle greenhouse gas emissions of battery electric vehicles in the european union. *ICCT Report*, 2025. Émissions 73

[12] Yong Li, Jue Yang, Wei Long Liu, and Cheng Lin Liao. Multi-level model reduction and data-driven identification of the lithium-ion battery. *Energies*, 13(15) :3791, 2020. Figure 1 "Schematic of the lithium-ion battery". Licence : CC BY 4.0.

[13] Kandler Smith and Chao-Yang Wang. Power and thermal characterization of a lithium-ion battery pack for hybrid-electric vehicles. *Journal of Power Sources*, 160(1) :662–673, September 2006.

[14] Anthony Barré, Benjamin Deguilhem, Sébastien Grolleau, Mathias Gérard, Frédéric Suard, and Delphine Riu. A review on lithium-ion battery ageing mechanisms and estimations for automotive applications. *Journal of Power Sources*, 241 :680–689, November 2013.

[15] Simon E. J. O'Kane, Weilong Ai, Ganesh Madabattula, Diego Alonso Alvarez, Robert Timms, Valentin Sulzer, Jacqueline Sophie Edge, Billy Wu, Gregory J. Offer, and Monica Marinescu. Lithium-ion battery degradation : how to model it. *arXiv*, 2021. Publisher : arXiv Version Number : 2.

[16] Trishna Raj, Andrew A. Wang, Charles W. Monroe, and David A. Howey. Investigation of Path-Dependent Degradation in Lithium-Ion Batteries**. *Batteries & Supercaps*, 3(12) :1377–1385, December 2020.

[17] Johannes Roeder, Md F. Rahman, Yijie Li, Sascha Hein, and Andreas Jossen. Path dependence of lithium-ion cell degradation. *Energy Technology*, 10(12) :2200627, 2022.

[18] Kun Yao, Xinhua Guo, Jiangfeng Wang, Yuxin Gao, Yu Sun, Yuxin Guo, and Xiaohui Wei. A critical review on state of health estimations of lithium-ion batteries. *World Electric Vehicle Journal*, 12(3) :113, 2021.

[19] Thomas Waldmann, Björn-Ingo Hogg, and Margret Wohlfahrt-Mehrens. Li plating as unwanted side reaction in commercial Li-ion cells – A review. *Journal of Power Sources*, 384 :107–124, April 2018.

[20] Tingkai Li, Zihao Zhou, Adam Thelen, David Howey, and Chao Hu. Predicting Battery Lifetime Under Varying Usage Conditions from Early Aging Data. *Energy & Environmental Science*, 2023. Publisher : arXiv Version Number : 2.

[21] K. A. Severson, P. M. Attia, N. Jin, N. Perkins, B. Jiang, Z. Yang, M. H. Chen, M. A. Aykol, P. K. Herring, D. Fraggedakis, et al. Data-driven prediction of battery cycle life before capacity degradation. *Nature Energy*, 4 :383–391, 2019.

[22] X. Hu, Y. Zheng, and Z. Li. Battery health prediction and management via deep learning and advanced signal processing. *Journal of Power Sources*, 422 :220–234, 2019.

[23] T. Oji, Y. Zhou, S. Ci, F. Kang, X. Chen, and X. Liu. Data-driven methods for battery soh estimation : Survey and a critical analysis. *IEEE Access*, 2021.

[24] H. Rauf, M. Khalid, and N. Arshad. Machine learning in state of health and remaining useful life estimation : Theoretical and technological development in battery degradation modelling. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022.

[25] Zhenbo Song, Meng Li, Xiaosong Han, Xiaoshuai Zhang, and Minggao Ouyang. A novel health indicator for on-line lithium-ion batteries remaining useful life prediction. *Energies*, 13(1) :74, 2020.

[26] Y. Preger, H. M. Barkholtz, A. Fresquez, D. L. Campbell, B. W. Juba, J. Romàn-Kustas, S. R. Ferreira, J. C. Hewson, and T. M. Anderson. Degradation of commercial lithium-ion cells as a function of chemistry and cycling conditions. *Journal of The Electrochemical Society*, 167(12) :120532, 2020.

[27] Tobias Baumhöfer, Markus Brühl, Sascha Rothgang, and Dirk Uwe Sauer. Production caused variation in capacity aging trend and correlation to initial cell performance. *Journal of Power Sources*, 247 :332–338, 2014.

[28] M. Berecibar et al. Critical review of state of health estimation methods for lithium-ion batteries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 56 :572–587, 2016.

[29] C. Zhao, P. B. Andersen, C. Træholt, and S. Hashemi. Data-driven battery health prognosis with partial-discharge information. *Journal of Energy Storage*, 65 :107151, 2023.

[30] M. Hussain, A. Zeb, M. Khalil, S. Ahmad, and T. Saeed. Prediction of remaining useful life of battery using partial discharge data. *Electronics*, 13(17) :3475, 2024.

[31] Z. Yang, Y. Zhang, Y. Wang, and M. Chen. Robust state of health estimation of lithium-ion batteries using convolutional neural network and random forest. *arXiv preprint arXiv :2010.10452*, 2020.

[32] R. R. Richardson, M. A. Osborne, and D. A. Howey. Gaussian process regression for forecasting battery state of health. *Journal of Power Sources*, 357 :209–219, 2017.

[33] M. Montaru, S. Fiette, J.L. Kone, and Y. Bultel. Calendar ageing model of li-ion battery combining physics-based and empirical approaches. *Journal of Energy Storage*, 2022.

[34] A. Khaleghi, B. Ruj, T. Sen, A. Bouscayrol, and A. Chandra. Towards machine-learning driven prognostics and health management of li-ion batteries : A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 178 :114224, 2024.

[35] N. Navidi et al. Comprehensive electrochemical diagnostics of lithium-ion batteries using differential analysis and dual-electrode modeling. *Energy Storage Materials*, 64 :103343, 2024.

[36] A. Thelen, Y. H. Lui, S. Shen, S. Laflamme, and S. Hu. Integrating physics-based modeling and machine learning for degradation diagnostics of lithium-ion batteries. *Energy Reports*, 2022.

[37] Christoph R. Birkl, Matthew R. Roberts, Euan McTurk, Peter G. Bruce, and David A. Howey. Degradation diagnostics for lithium ion cells. *Journal of Power Sources*, 341 :373–386, 2017.

[38] M. Dubarry, B. Y. Liaw, M. S. Chen, and S. S. Chyan. Identifying battery aging mechanisms in large format li-ion cells. *Journal of Power Sources*, 196(7) :3420–3425, 2011.

[39] Mathieu Dubarry and et al. Battery durability and reliability under electric utility grid operations : An experimental assessment. *Journal of Power Sources*, 453 :227787, 2020.

[40] C. Weng, J. Sun, and H. Peng. A unified open-circuit-voltage model of lithium-ion batteries for state-of-charge estimation and state-of-health monitoring. *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, 65(6) :4001–4011, 2014.

[41] R. Richardson. *Impedance-based battery temperature monitoring*. Ph.d. thesis, University of Oxford, 2016.

[42] J. Meng, L. Cai, G. Luo, D. I. Stroe, and R. Teodorescu. Lithium-ion battery state of health estimation with short-term current pulse test and support vector machine. *Measurement*, 116 :408–418, 2018.

[43] D. Galatro, C. Da Silva, D. A. Romero, and Z. Gong. Battery health diagnosis approach integrating physics-based modeling with electrochemical impedance spectroscopy. *Energy Technology*, 2022.

[44] D. Li, D. Yang, L. Li, L. Wang, and K. Wang. Electrochemical impedance spectroscopy based on the state of health estimation for lithium-ion batteries. *Energies*, 15(18) :6665, 2022.

[45] V. Laue, F. Röder, and U. Krewer. Practical identifiability of electrochemical p2d models for lithium-ion batteries. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2021.

[46] Dhrubajyoti Borah, Partha Pratim Roy, Himadri Sekhar Kalita, Saibal Bandyopadhyay, et al. Physics-informed machine learning enabled digital twin for lithium-ion batteries. *Nature Communications : Engineering*, 3 :63, 2024.

[47] Shakti Singh, Rohit Khanna, Navdeep Singh, Nitin Tripathi, and Bhupendra Soni. Physics-informed neural networks for state of health estimation of lithium-ion batteries. *Batteries*, 9(6) :301, 2023.

[48] David C. Grahame. The electrical double layer and the theory of electrocapillarity. *Chemical Reviews*, 41(3) :441–501, 1947.

[49] David C. Grahame. The electrical double layer and its structure. *Journal of the American Chemical Society*, 74(11) :2909–2914, 1952.

[50] Gregory L. Plett. Extended Kalman filtering for battery management systems of LiPB-based HEV battery packs. Part 1. Background. *Journal of Power Sources*, 134(2) :252–261, 2004.

[51] Hongwen He, Rui Xiong, Xiaosong Zhang, and Fengchun Sun. State-of-charge estimation of the lithium-ion battery using an adaptive extended Kalman filter based on an improved Thevenin model. *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, 60(4) :1461–1469, 2011.

[52] Xiaosong Hu, Shengbo Eben Li, and Huei Peng. A comparative study of equivalent circuit models for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 198 :359–367, 2012.

[53] Evgenij Barsoukov and John R. Macdonald. *Impedance Spectroscopy : Theory, Experiment, and Applications*. John Wiley & Sons, 2005.

[54] Oumaima Chaouachi. *Up-scaling methodology for lithium-ion battery modelling*. PhD Thesis, Université Grenoble Alpes, 2021.

[55] Arne Farmann and Dirk Uwe Sauer. Comparative study of reduced order equivalent circuit models for on-board state-of-available-power prediction of lithium-ion batteries in electric vehicles. *Applied Energy*, 225 :1102–1122, 2018.

[56] Matthieu Dubarry, Cyril Truchot, and Bor Yann Liaw. Synthesize battery degradation modes via a diagnostic and prognostic model. *Journal of Power Sources*, 219 :204–216, December 2012.

[57] Mathieu Dubarry, Arnaud Devie, and Katherine McKenzie. Durability and reliability of electric vehicle batteries under electric utility grid operations : Bidirectional charging impact analysis. *Journal of Power Sources*, 274 :1204–1212, 2015.

[58] Mathieu Dubarry and et al. Mechanistic analysis of battery degradation for ev applications. *Journal of Energy Storage*, 35 :102315, 2021.

[59] Felix Beck and Mathieu Dubarry. Physics-based modeling of blended electrodes for lithium-ion batteries : Current distribution, degradation tracking, and dataset generation. *Journal of Energy Storage*, 82 :110681, 2024.

[60] Marc Doyle, Thomas F. Fuller, and John Newman. Modeling of galvanostatic charge and discharge of the lithium/polymer/insertion cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 140(6) :1526–1533, 1993.

[61] T. F. Fuller, M. Doyle, and J. Newman. Simulation and optimization of the dual lithium ion insertion cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 141(1) :1–10, 1994.

[62] Scott G. Marquis, Valentin Sulzer, S. Jon Chapman, Charles P. Please, and David A. Howey. An open-source battery model for lithium-ion battery simulations. *Journal of The Electrochemical Society*, 166(6) :A3693–A3706, 2019.

[63] Valentin Sulzer, Scott B. G. O'Kane, Robert Timms, Martin Z. Bazant, and S. Jon Chapman. Python battery mathematical modelling (pybamm). *Journal of Open Research Software*, 9(1) :14, 2021.

[64] Nicolas Dufour. *Physics-based modeling of graphite electrodes inside lithium-ion battery : Study of lithiation heterogeneities and aging mechanisms.* PhD thesis, Université Grenoble-Alpes, February 2019.

[65] S. Santhanagopalan, Q. Guo, P. Ramadass, and R. E. White. Review of models for predicting the cycling performance of lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 156(2) :620–628, 2006.

[66] G. Ning and B. N. Popov. Cycle life modeling of lithium-ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(10) :A1584–A1591, 2004.

[67] V. R. Subramanian, V. Boovaragavan, V. Ramadesigan, and M. Arabandi. Approximate solutions for galvanostatic discharge of batteries with particle-size distributions. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(10) :A2002–A2008, 2005.

[68] M. Safari and C. Delacourt. Modeling of a commercial graphite/lifepo4 cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 158(12) :A1436–A1447, 2011.

[69] R. Krishnan, P. W. C. Northrop, and V. R. Subramanian. Proper orthogonal decomposition based reduced order models for battery design. *Journal of Power Sources*, 233 :134–148, 2013.

[70] P. W. C. Northrop, B. Suthar, V. Ramadesigan, R. D. Braatz, and V. R. Subramanian. Efficient simulation and model reformulation of two-dimensional electrochemical thermal behavior of lithium-ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(6) :A940–A951, 2015.

[71] D. Di Domenico, G. Fiengo, and A. G. Stefanopoulou. Lithium-ion battery state of charge estimation with a reduced-order physics-based model. *IEEE Transactions on Control Systems Technology*, 18(3) :689–696, 2010.

[72] John Newman and Karen E. Thomas-Alyea. *Electrochemical Systems*. Wiley-Interscience, 2004.

[73] Joel C. Forman, Scott J. Moura, Jacob L. Stein, and Hosam K. Fathy. Genetic identification and fisher identifiability analysis of the doyle–fuller–newman model from experimental cycling of a lfp cell. *Journal of Power Sources*, 210 :263–275, 2012.

[74] Andrew Bizeray, Shuangyi Zhao, Stephen Duncan, and David A. Howey. Lithium-ion battery thermal-electrochemical model-based state estimation using orthogonal collocation and a modified extended kalman filter. *Journal of Power Sources*, 296 :400–412, 2015.

[75] Zheng Zhang, Ahhyun Lee, Kandler Smith, and Christopher D. Rahn. Reduced-order electrochemical model parameter identification and state-of-charge estimation for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 447 :227370, 2020.

[76] Emanuel Peled. The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems—the solid electrolyte interphase model. *Journal of The Electrochemical Society*, 126(12) :2047–2051, 1979.

[77] Harry J. Ploehn, Prakash Ramadass, and Ralph E. White. Simulation of capacity fade in lithium-ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(3) :A456–A462, 2004.

[78] Matthew B. Pinson and Martin Z. Bazant. Theory of sei formation in rechargeable batteries : Capacity fade, accelerated aging and lifetime prediction. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(2) :A243–A250, 2013.

[79] John Christensen and John Newman. A mathematical model of stress generation and fracture in lithium manganese oxide. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(11) :A1977–A1988, 2004.

[80] Sayantan Das, Jun Li, Kandler Smith, Shriram Santhanagopalan, and Ahmad Pesaran. Modeling the formation and growth of the solid electrolyte interphase layer on graphite electrodes in lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 304 :27–41, 2019.

[81] L. M. Benitez and J. M. Seminario. Charge transport through solid-electrolyte interphase layers on silicon anodes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(1) :194–202, 2014.

[82] 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 Computational Materials*, 4 :15, 2018.

[83] Lukas von Kolzenberg, Arnulf Latz, and Birger Horstmann. A multiphysical theory of interphase growth on silicon electrodes. *ChemSusChem*, 14(1) :190–207, 2021.

[84] John Christensen and John Newman. A mathematical model of the lithium-ion negative electrode solid electrolyte interphase. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(4) :A818–A829, 2005.

[85] Lukas von Kolzenberg, Arnulf Latz, and Birger Horstmann. Solid–electrolyte interphase during battery cycling. *ChemSusChem*, 13(15) :3901–3910, 2020.

[86] Ian D. Campbell, Mohamed Marzook, Monica Marinescu, and Gregory J. Offer. How observable is lithium plating ? differential voltage analysis to identify and quantify lithium plating following fast charging of cold lithium-ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 166(4) :A725–A739, 2019.

[87] Soufiane Akchach. *Méthodes de diagnostic et pronostic du lithium plating sur batteries Li-ion à partir de données externes*. Thèse de doctorat, Université Gustave Eiffel, 2024.

[88] Xiao-Guang Yang, Shanhai Ge, Teng Liu, Yongjun Leng, and Chao-Yang Wang. A look into the voltage plateau signal for detection and quantification of lithium plating in lithium-ion cells. *Journal of Power Sources*, 395 :251–261, 2018.

[89] Pankaj Arora, Marc Doyle, and Ralph E. White. Mathematical modeling of the lithium deposition overcharge reaction in lithium-ion batteries using carbon-

based negative electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 146(10) :3543–3553, 1999.

[90] Jonas Keil and Andreas Jossen. Electrochemical modeling of linear and nonlinear aging of lithium-ion cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 167(11) :110535, 2020.

[91] Christoph von Lüders, Juliette Reniers, Stephan Hein, and Arnulf Latz. Modeling and simulation of lithium plating and stripping in lithium ion batteries : An extended open source model. *Journal of The Electrochemical Society*, 166(14) :A3181–A3194, 2019.

[92] Ying Zhang, Siyang Li, Binbin Mao, Jihao Shi, Xiankai Zhang, and Liang Zhou. A multi-level early warning strategy for the LiFePO4 battery thermal runaway induced by overcharge. *Applied Energy*, 347 :121375, October 2023.

[93] Cun Wang, Da Lin, Bo Zhao, Xuesong Zhang, Yinfei Wang, Yiwei Wang, Wenjiong Cao, and Fangming Jiang. State estimation and aging mechanism of 2nd life lithium-ion batteries : Non-destructive and postmortem combined analysis. *Electrochimica Acta*, 443 :141996, March 2023.

[94] Lifu Li and Junwei Hou. Capacity detection of electric vehicle lithium-ion batteries based on X-ray computed tomography. *RSC Advances*, 8(45) :25325–25333, 2018.

[95] Joseph Quinn, Pavan Badami, Qian Huang, Chongmin Wang, and Daniel P. Abraham. Quantifying silicon anode restructuring during calendar aging of lithium-ion batteries by plasma focused ion beam tomography and chemical mapping. *EES Batteries*, page 10.1039.D5EB00036J, 2025.

[96] John Christensen and John Newman. Cyclable lithium and capacity loss in li-ion cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(4) :A818–A829, 2005.

[97] Z. Tan, Y. Zhang, R. Zhao, B. Xu, J. Wang, and P. Liu. Electrochemical–mechanical coupling failure of ni-rich layered cathodes. *Energy Storage Materials*, 68 :104747, 2024.

[98] Guoqing Luo, Yongzhi Zhang, and Aihua Tang. Capacity Degradation and Aging Mechanisms Evolution of Lithium-Ion Batteries under Different Operation Conditions. *Energies*, 16(10) :4232, May 2023.

[99] Jacqueline S. Edge, Simon O'Kane, Ryan Prosser, Niall D. Kirkaldy, Anisha N. Patel, Alastair Hales, Abir Ghosh, Weilong Ai, Jingyi Chen, Jiang Yang, Shen Li, Mei-Chin Pang, Laura Bravo Diaz, Anna Tomaszewska, M. Waseem Marzook, Karthik N. Radhakrishnan, Huizhi Wang, Yatish Patel, Billy Wu, and Gregory J.

Offer. Lithium ion battery degradation : what you need to know. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23(14) :8200–8221, 2021.

[100] T.R. Ashwin, A. McGordon, and P.A. Jennings. Electrochemical modelling of Li-ion battery pack with constant voltage cycling. *Journal of Power Sources*, 341 :327–339, February 2017.

[101] Xiao-Guang Yang, Yongjun Leng, Guangsheng Zhang, Shanhai Ge, and Chao-Yang Wang. Modeling of lithium plating induced aging of lithium-ion batteries : Transition from linear to nonlinear aging. *Journal of Power Sources*, 360 :28–40, August 2017.

[102] MathWorks. Autoencoder. `https://fr.mathworks.com/discovery/autoencoder.html`, 2024.

[103] Carl Edward Rasmussen and Christopher K. I. Williams. *Gaussian Processes for Machine Learning*. The MIT Press, November 2005.

[104] Volker L. Deringer, Albert P. Bartók, Noam Bernstein, David M. Wilkins, Michele Ceriotti, and Gábor Csányi. Gaussian process regression for materials and molecules. *Chemical Reviews*, 121(16) :10073–10141, 2021. PMID : 34398616.

[105] Corinna Cortes and Vladimir Vapnik. Support-vector networks. *Machine Learning*, 20(3) :273–297, September 1995.

[106] Trivusi. Algoritma support vector regression (svr) : Jenis svm untuk regresi, 2022. Consulté en septembre 2025.

[107] Leo Breiman. Random forests. *Machine Learning*, 45(1) :5–32, 2001.

[108] A. Crawford, D. Choi, P. Balducci, V. Subramanian, and V. Viswanathan. Lithium-ion battery physics and statistics-based state of health model. *Journal of Power Sources*, 501 :230001, 2021.

[109] Andrea Saltelli. Making best use of model evaluations to compute sensitivity indices. *Computer Physics Communications*, 145(2) :280–297, 2002.

[110] Andrea Saltelli, Stefano Tarantola, Francesca Campolongo, and Marco Ratto. *Global Sensitivity Analysis : The Primer*. John Wiley & Sons, 2008.

[111] Amal Mehrotra and Venkat Srinivasan. Transport Property Measurements for $LiPF_6$ in EC :DEC (1 :1). *ECS Meeting Abstracts*, MA2013-02(14) :1152–1152, October 2013.

[112] Sarah Stewart and John Newman. Measuring the Salt Activity Coefficient in Lithium-Battery Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, 155(6) :A458, 2008.

[113] Zareen Abbas and Elisabet Ahlberg. Activity Coefficients of Concentrated Salt Solutions : A Monte Carlo Investigation. *Journal of Solution Chemistry*, 48(8-9) :1222–1243, September 2019.

[114] J. Kennedy and R. Eberhart. Particle swarm optimization. In *Proceedings of ICNN'95 - International Conference on Neural Networks*, volume 4, pages 1942–1948. IEEE, 1995.

[115] Xing-Yan Yao and Michael G. Pecht. Tab design and failures in cylindrical li-ion batteries. *IEEE Access*, 7 :26434–26443, 2019.

[116] Antonin Baazouzi, Nicolas Jacquet, Johan Jacquet, Guillaume Grelier, and Bruno Lenouvel. Design, properties, and manufacturing of cylindrical li-ion battery cells—a generic overview. *Batteries*, 9(6) :309, 2023.

[117] S. V. Erhard, P. J. Osswald, P. Keil, E. Höffer, M. Haug, A. Noel, J. Wilhelm, et al. Simulation and measurement of the current density distribution in lithium-ion batteries by a multi-tab cell approach. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(1) :A6324–A6333, 2017.

[118] J. Sturm, A. Rheinfeld, I. Zilberman, F. B. Spingler, S. Kosch, F. Frie, and A. Jossen. Modeling and simulation of inhomogeneities in a 18650 nickel-rich, silicon-graphite lithium-ion cell during fast charging. *Journal of Power Sources*, 412 :204–223, 2019.

[119] Nina Encheva Kircheva. *Contribution de l'émission acoustique pour la gestion et la sécurité des batteries Li-ion.* Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2013. ⟨NNT : 2013GRENI014⟩.

[120] A. Tranchot, C. Martin, A. Droniou, N. Dupré, B. Delobel, A. Carré, and N. Guillet. Influence of the si particle size on the mechanical stability of si-based electrodes evaluated by in-operando dilatometry and acoustic emission. *Electrochimica Acta*, 209 :278–288, 2016.

[121] Joël Louis Koné. *Modeling and monitoring of the aging of Li-ion accumulators by coupling with a dual-tank model.* Thèse de doctorat, Université de Grenoble Alpes, 2021. ⟨NNT : 2021GRALI028⟩.

[122] Junais Habeeb Mokkath, Anton S. Ivanov, and Jason R. Croy. Modeling and mitigation strategies of lithium plating in lithium-ion batteries : A review. *Batteries*, 11(8) :281, 2025. Consulté en septembre 2025.

[123] Yicun Huang, Changfu Zou, Yang Li, and Torsten Wik. MINN : Learning the Dynamics of Differential-Algebraic Equations and Application to Battery Modeling. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, 46(12) :11331–11344, December 2024.