HAL
open science

Contribution à la modélisation thermique de packs batteries LiFePO4 pour véhicules décarbonés.

Nicolas Damay

To cite this version:

Nicolas Damay. Contribution à la modélisation thermique de packs batteries LiFePO4 pour véhicules décarbonés.. Energie électrique. Université de Technologie de Compiègne, 2015. Français. NNT : . tel-01310498

HAL Id: tel-01310498

https://theses.hal.science/tel-01310498v1

Submitted on 2 May 2016

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

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

HAL
archives-ouvertes.fr

Contribution à la modélisation thermique de packs batteries LiFePO4 pour véhicules décarbonés.

Nicolas Damay

To cite this version:

Nicolas Damay. Contribution à la modélisation thermique de packs batteries LiFePO4 pour véhicules décarbonés.. Énergie électrique. Université de Technologie de Compiègne, 2015. Français. <tel-01310498>

HAL Id: tel-01310498

https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01310498

Submitted on 2 May 2016

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

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

Université de Technologie de Compiègne

Thèse pour obtenir le grade de Docteur

Spécialité : Génie Électrique

Contribution à la modélisation thermique de packs batteries $LiFePO_4$ pour véhicules décarbonés.

par Nicolas DAMAY

Thèse soutenue le 11 décembre 2015 devant le jury composé de :

Rapporteurs	Jean-Michel VINASSA	Bordeaux Institut National Polytechnique, IMS
	Hamid GUALOUS	Université de Caen Basse-Normandie, LUSAC
Examinateurs	Daniel HISSEL	Université de Franche-Comté, Institut FEMTO-ST
	Stéphane VIVIER	Université de Technologie de Compiègne, LEC
	Marie-Pierre BICHAT	Société E4V
Co-Directeur	Christophe FORGEZ	Université de Technologie de Compiègne, LEC
Co-Directeur	Guy FRIEDICH	Université de Technologie de Compiègne, LEC

Remerciements

Mes premiers remerciements vont à la société E4V, qui a financé cette thèse de doctorat avec le soutien de l'ANRT, puis à l'UTC et au Laboratoire d'Electromécanique de Compiègne (LEC) où MM. Christophe Forgez et Guy Friedrich m'ont encadré.

Christophe, je te remercie de m'avoir laissé la liberté d'explorer les pistes que j'ai jugées pertinentes au cours de mes travaux. Mes détours par les travaux des électrochimistes m'ont permis de mieux comprendre les mécanismes intrinsèques de la batterie et ils m'ont guider vers des modèles électriques plus performants. Nos nombreuses discussions m'ont aidé à garder le cap tout au long de mes travaux.

Je remercie Guy, dont l'esprit de synthèse m'a aidé à faire la part des choses ainsi qu'à positionner mes travaux par rapport à la littérature. Guy comme Christophe ont toujours été extrêmement disponibles et je ne les remercierais jamais assez pour cela.

Je tiens à adresser des remerciements tous particuliers à Yves Chabre (consultant batteries pour E4V), qui a été un guide indéfectible. Tu as vite remarqué que j'aimais apprendre et je crois que tu prends toi-même beaucoup de plaisir à enseigner. Le courant est vite passé entre nous : les « leçons » sur la physique du solide ont commencées dès mon entretien d'embauche avec toi et se sont poursuivies jusque par dessus les pizzas de nos soirées mancelles (plus jamais de frites avec les pizzas !). Merci infiniment d'avoir poursuivi ton activité jusqu'à ma soutenance : ce fut un plaisir de travailler avec toi. Je te souhaite une très heureuse retraite.

Marie-Pierre Bichat a été ma responsable côté E4V, je la remercie de tous les efforts qu'elle a fait pour intégrer mes travaux et pour continuer de les faire vivre au sein d'E4V. Cela représente une tâche considérable, notamment parce que nous sommes issus de domaines très différents. Je lui souhaite de pouvoir s'approprier mes résultats le plus complètement possible et de les améliorer.

Je remercie également Loïc Flandre, nommé Responsable des Développements chez E4V au cours de mon doctorat. Sa connaissance complète des besoins de la R&D ainsi que sa culture du génie électrique ont rendu nos échanges très fructueux. Il m'a souvent permis d'adapter mes résultats aux besoins d'E4V de manière efficace et innovante.

Mes rapporteurs, les professeurs Jean-Luc Vinassa et Hamid Gualous, ont également contribué à ce travail. Je les remercie tous deux d'avoir pris le temps de lire l'intégralité de mon manuscrit et de l'avoir validé au travers de leurs rapports de pré-soutenance. J'ai

apprécié leurs remarques et questions, ainsi que celles de MM. Daniel Hissel et Stéphane Vivier au cours de ma soutenance.

J'aimerais remercier l'UTC en personne pour cette ouverture d'esprit qu'elle prodigue au travers de ses enseignements. Mes études m'ont appris à travailler en synergie avec des collègues de multiples domaines et cela m'a été fort utile au cours de mon doctorat. En effet, j'ai baigné dans des milieux à la fois universitaires et industriels où se mélangeaient les cultures du génie électrique, de l'électrochimie et de la physique du solide. Cette pluridisciplinarité m'a forcé à adopter différents langages et différentes contraintes. En intégrant ces différences (ou plutôt cette richesse) dans ma démarche, je crois que j'ai réussi à rendre mes résultats généralistes et utilisables par tous.

Naturellement, je dois beaucoup à mes parents qui sont très certainement à l'origine de mon insatiable curiosité. Petit, ils ont toujours patiemment répondu à mes questions sur le monde qui m'entourait, encourageant mon envie de tout comprendre. Je crois que ma passion pour la science en a découlée tout naturellement, tout comme ma décision de me lancer dans la recherche.

Néanmoins, je n'ai pas pris cette décision seul. Ma femme Clémence m'a donné de l'énergie et son soutien jusqu'au jour de ma soutenance. Cet effort et ce dévouement sont d'autant plus exceptionnels qu'ils se sont poursuivis après la naissance de notre fille Moïra. Malgré notre profonde fatigue à cette époque, je garde un souvenir précieux de la finalisation de ce manuscrit : ma petite fille d'un côté et le stylo de l'autre pour permettre à ma femme de prendre un peu de repos. Merci Clémence pour cette belle unité que nous avons construite.

Table des matières

Glossaire **7**

Introduction générale **9**

1 Modélisation thermique d'une cellule électrochimique **13**
1.1 Justification du choix d'une modélisation par constantes localisées 14
1.2 Modèle thermique d'une cellule 16
1.2.1 Modèle à constantes localisées 16
1.2.2 Application à une cellule quelconque 17
1.2.3 Modélisation fine d'une cellule prismatique 20
1.2.4 Sources de chaleur 22
1.3 Détermination des paramètres thermiques 24
1.3.1 Montage forçant le refroidissement par le fond du boîtier 24
1.3.2 Dimensions de la cellule étudiée 26
1.3.3 Relations analytiques pour le calcul de composants thermiques . . 26
1.3.4 Propriétés thermo-physiques du cœur de la cellule 27
1.3.5 Calculs analytiques de résistances thermiques 30
1.3.6 Mesure de la capacité thermique 33
1.3.7 Mesure de la résistance de contact avec le support 37
1.3.8 Détermination de la variation d'entropie 37
1.4 Validation du modèle thermique 45
1.4.1 Conditions expérimentales 45
1.4.2 Résultats et discussions 45
1.5 Conclusion sur la modélisation thermique d'une cellule 49

2 Modélisation pour l'estimation des pertes électriques **51**
2.1 Justification du choix de modélisation par un circuit électrique équivalent 52
2.2 Modèle électrique d'une cellule électrochimique 53
2.2.1 De la constitution de la cellule au modèle de Randles 53
2.2.2 Mise en évidence et modélisation de la diffusion limitée 58
2.2.3 Modélisation de l'OCV 63
2.3 Obtention d'une courbe continue d'OCV 71
2.4 Caractérisation temporelle d'impédance de diffusion limitée 78
2.4.1 Evolution de l'état de la cellule durant la mesure 83
2.4.2 Post-traitement des mesures des paramètres 86
2.5 Conclusion sur la modélisation électrique 91

3 Qualité de détermination et variabilités des paramètres de l'impédance 93
3.1 Qualité de détermination des paramètres de l'impédance 94
3.1.1 Présentation du matériel utilisé 94
3.1.2 Qualité des essais réalisés pour la CTIDL 95
3.1.3 Précision de l'extraction des paramètres 99
3.2 Variabilité des paramètres de l'impédance 105
3.2.1 Dépendance à l'état de charge 105
3.2.2 Dépendance au courant et à la température 112
3.2.3 Effet du vieillissement sur la résistance de diffusion 118
3.2.4 Synthèse des résultats et de leur exploitation 120
3.3 Conclusion sur les résultats de la caractérisation électrique 122

4 Confrontation des modèles couplés à l'expérience 125
4.1 Validation expérimentale des modèles couplés sur cellule 126
4.2 Simulation d'un profil de roulage appliqué à un pack batterie 129
4.2.1 Identification des chemins thermiques au sein du pack batterie . . 129
4.2.2 Simulation d'un pack batterie soumis à un cycle de roulage 131
4.3 Conclusion sur les prédictions des modèles couplés 138

Conclusion générale et perspectives 139

Glossaire

- **BMS** : « *Battery Management System* ». Il s'agit du système embarqué qui surveille et pilote la batterie.
- **La CTIDL** est la Caractérisation Temporelle d'Impédance de Diffusion Limitée. Il s'agit d'une méthode développée au cours de ces travaux.
- **EIS** signifie « *Electrochemical Impedance Spectroscopy* ». Il s'agit d'une mesure d'impédance complexe faite à l'aide de signaux sinusoïdaux.
- **GITT** signifie « *Galvanostatic Intermittent Titration Technique* ». Cela consiste en une charge ou une décharge à courant constant, interrompue régulièrement par des phases en circuit ouvert.
- **HEV** signifie « *Hybrid Electric Vehicle* ».
- **NEDC** signifie *New European Driving Cycle*. Il s'agit d'un profil de vitesse théorique représentatif de l'utilisation d'une voiture en Europe, défini dans l'accord UNECE R101 sur la réglementation des véhicules.
- **OCP** signifie « *Open Circuit Potential* » (Potentiel de circuit ouvert). Il s'agit du potentiel électrique d'une électrode lorsque celle-ci est à l'équilibre thermodynamique.
- **OCV** signifie « *Open Circuit Voltage* » (Tension de circuit ouvert). Il s'agit de la différences entre les OCP des électrodes de la batterie.
- **PHEV** signifie « *Plug-in Hybrid Electric Vehicle* ».
- **SEI** signifie « *Solid Electrolyte Interphase* ».
- **SoC** signifie « *State of Charge* ». Il s'agit de l'état de charge de la batterie.
- **VE** est l'acronyme de « Véhicule Electrique ».

Introduction générale

Un peu plus de 10000 véhicules électriques (VE) ont été immatriculés en France en 2014 (www.LesEchos.fr). Bien qu'il s'agisse d'une hausse de 20 % par rapport à 2013, ces ventes ne représentent que 0.6 % du marché de l'automobile. Ces ventes restent donc anecdotiques, malgré des incitations financières importantes offertes par le gouvernement. On peut donc encore s'étonner du peu d'engouement des automobilistes pour ce genre de véhicule, d'autant que les autonomies sont compatibles avec une majorité de trajets journaliers (environ 25 km par jour en moyenne sur l'année selon www.planetoscope.com).

Le manque d'infrastructures permettant de recharger les VE pourrait être un frein pour les consommateurs, mais celles-ci fleurissent sur les territoires grâce aux investissements des gouvernements. Si quelques pionniers osent passer à l'électrique, la durée de vie de la batterie semble être une source d'inquiétude chez les particuliers. En effet, par manque de retours d'expérience, dans l'imaginaire collectif, rien ne permet d'affirmer que la durée de vie d'une batterie pour un VE soit supérieure à celle d'un smartphone ou d'un ordinateur portable. L'un des challenges des industriels est donc de rassurer les consommateurs en leur garantissant une durée de vie de la batterie qui soit compatible avec celle du véhicule.

Le vieillissement est lié à de nombreux mécanismes qui sont pour la plupart accélérés à haute température. La maîtrise de cette dernière est donc indispensable pour minimiser les dégradations de la batterie. Elle nécessite l'utilisation d'un système de refroidissement adapté au type de véhicule électrique considéré et à la façon dont la batterie est utilisée [Vetter 05].

Le véhicule hybride (HEV : *Hybrid Electric Vehicle* en anglais) a été développé dans le but de garantir une autonomie équivalente à celle du véhicule thermique tout en profitant des intérêts du moteur électrique (possibilité de fonctionner en mode générateur). Il dispose d'un système de stockage d'énergie (SSE) de dimensions réduites, qui permet au moteur électrique d'assister le moteur à combustion interne pendant les phases d'accélération. Le SSE est rechargé lors de freinages récupératifs ou par le moteur à combustion interne lui-même. Si ces véhicules peuvent être rechargés à partir du réseau électrique, on parle alors de Plug-in Hybride (PHEV : *Plug-in Hybrid Electric Vehicle* en anglais). Le SSE d'un PHEV offre une autonomie de quelques dizaines de kilomètres en mode pur électrique, ce qui correspond à une majorité des trajets journaliers effectués par les particuliers.

De nombreuses technologies de batterie peuvent répondre aux exigences de ces différents types de véhicules. Une représentation classique consiste à les comparer sur un diagramme de Ragone en fonction des puissances et énergies spécifiques qu'elles peuvent offrir (figure 0.1). La plupart d'entre elles sont représentées sous la forme d'une bande, car elles peuvent être conçues en étant plutôt orientées « puissance », « énergie » ou encore selon un compromis entre les deux.

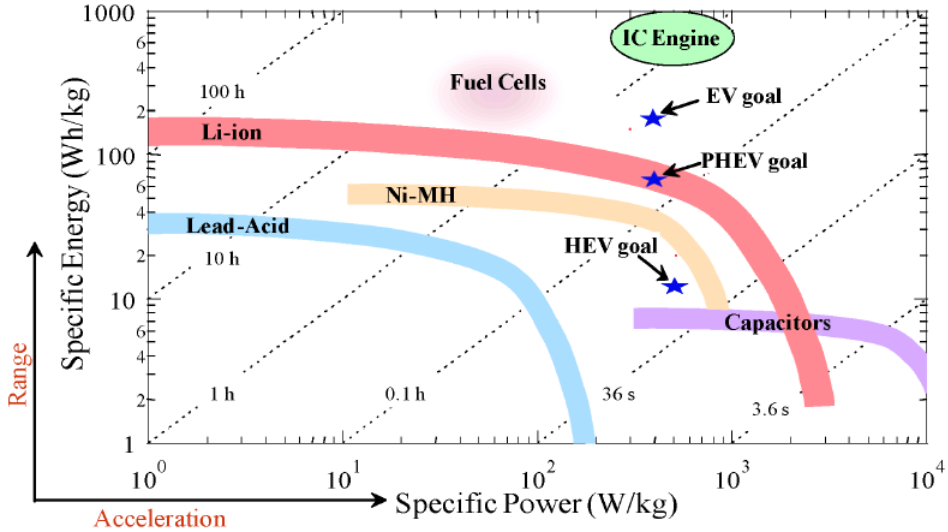

FIGURE 0.1 – Diagramme de Ragone présentant les principales technologies de batteries, ainsi que les capacités, les piles à combustibles et le moteur à combustion interne.

La batterie d'un véhicule purement électrique (VE) doit disposer à la fois d'une grande réserve d'énergie pour offrir une bonne autonomie. Elle doit aussi être capable de fournir (resp. d'accepter) de forts courants lors des phases d'accélération (resp. de freinage récupératif). Ses sollicitations permanentes en courant conduisent à un échauffement significatif de la batterie, qu'il est essentiel de maîtriser. En effet, la batterie se dégrade durant son fonctionnement (perte de capacité, augmentation de résistance) et une température élevée accélère ce vieillissement.

Une batterie de PHEV doit répondre aux mêmes contraintes que celle d'un VE, mais ses dimensions réduites font qu'elle voit passer des régimes de courant plus importants. Les régimes de courants sont encore plus importants dans le cas du HEV, ce qui entraîne des échauffements très élevés. Un système de refroidissement adapté est indispensable pour contrôler la température de la batterie, mais il représente un coût et un poids supplémentaires, voire une réduction d'autonomie si il a besoin d'énergie pour fonctionner.

La présente étude a été financée par la société E4V, qui conçoit et réalise des packs batteries pour véhicules électriques. Afin d'améliorer la maîtrise de la durée de vie de

ses produits, la prédiction des échauffements de la batterie est envisagée dès la phase de conception. Les cellules au centre des packs batteries étant *a priori* les plus chaudes, ce travail a été focalisé sur leur modélisation.

Le modèle thermique d'une cellule doit fournir les prédictions nécessaires au dimensionnement optimal de la batterie en fonction de ses conditions d'utilisation (profil de roulage, température extérieure, etc.). De plus, la compréhension et la modélisation des trajets des calories dans la cellule et vers son environnement doit aider à concevoir et à dimensionner un système de refroidissement adapté.

La modélisation des sources de chaleur est l'un des points clés de ce travail. Plus particulièrement, l'estimation des pertes électriques fait l'objet d'une modélisation fine. Ces pertes sont issues de différents phénomènes électrochimiques qui peuvent être modélisés par des impédances équivalentes [Kuhn 04, Raël 13, Illig 14, Heubner 15]. Cette approche a été privilégiée car elle conduit à des modèles qui nécessitent peu de puissance de calcul. Cela autorise leur utilisation dans des routines d'optimisation ou dans des applications embarquées comme un BMS (*Battery Management System*).

Le premier chapitre débute avec une étude fine de la constitution de la cellule étudiée, afin d'identifier les chemins qu'emprunte la chaleur entre le cœur de la cellule et son environnement. L'objectif recherché est d'en déduire un modèle thermique qui soit simple et qui puisse fournir des températures-clés d'une cellule de pack batterie. Les paramètres thermiques sont déterminés à l'aide de méthodes analytiques et expérimentales.

Il a été choisi d'utiliser le modèle de génération de chaleur proposé par K.E. Thomas et J. Newman [Thomas 03] pour calculer la chaleur générée par variation d'entropie, ainsi que les pertes générées par effet Joule. Une méthode est développée dans ce chapitre pour fournir une estimation rapide de la variation d'entropie, dont la mesure par la méthode potentiométrique nécessite plusieurs jours, voire semaines [Reynier 04, Reynier 07]. Quant aux pertes Joule, deux approches ont été étudiées pour leur estimation.

Une première manière d'estimer les pertes électriques, validée à la fin du chapitre 1, nécessite d'estimer la surtension à partir de la tension de fonctionnement de la batterie. Cela nécessite la connaissance de la tension d'équilibre en circuit ouvert (OCV pour « *Open Circuit Voltage* ») de la cellule en fonction de l'état de charge (SoC pour » *State of Charge* ») [Forgez 10]. Une méthode de détermination fine de cette courbe d'OCV est proposée dans le chapitre 2.

L'essentiel du second chapitre est consacré à une seconde approche de l'estimation des pertes électriques, qui utilise les prédictions d'un modèle de l'impédance de la cellule. Celui-ci permet de simuler l'évolution de sa surtension au cours du temps à partir d'un profil de courant et de la température de la cellule. Les modèles thermique, d'impédance et de génération de chaleur sont donc couplés, car chacun utilise des informations fournies par les autres modèles pour fonctionner (figure 0.2).

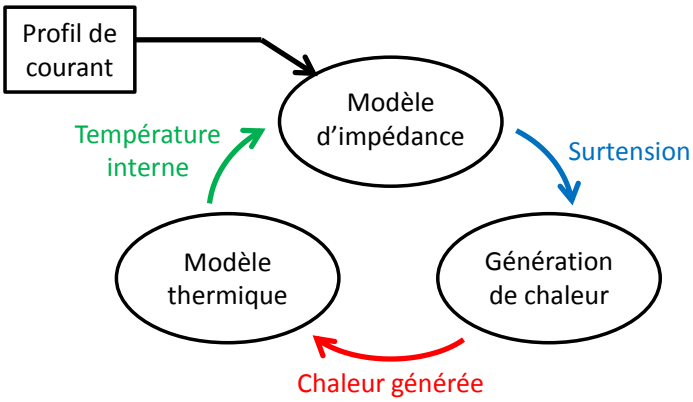

FIGURE 0.2 – Couplage entre les modèles thermique, d'impédance et de génération de chaleur.

Le modèle d'impédance est basé sur un modèle de Randles classique [Mauracher 97, Heubner 15]. Après avoir rappelé la façon dont est construit ce modèle électrique, un effort particulier est porté sur le choix de l'impédance modélisant le phénomène de diffusion [Kuhn 04, Gagneur 13]. Il est démontré que celle-ci est assimilable à un cas de diffusion limitée et une méthode est développée pour sa caractérisation. Ce deuxième chapitre se termine sur la prise en compte des variations de SoC et de température pendant la caractérisation, qui ont un impact fort sur la qualité des résultats obtenus à forts courants et à basse température [Damay 15]. Cette prise en compte anticipe la caractérisation de batteries orientées « puissance », qui fonctionnent à des régimes de courant très élevés.

La méthode de caractérisation électrique proposée précédemment est appliquée à la cellule étudiée dans le troisième chapitre. La qualité de ses résultats est discutée, puis les paramètres obtenus pour le modèle d'impédance de la cellule sont présentés. Leurs dépendances au SoC, au courant et à la température sont discutées, ainsi que l'évolution de la composante résistive de la diffusion avec le vieillissement. Des propositions sont faites pour simplifier l'expression des paramètres dans le modèle d'impédance et pour réduire au maximum les temps nécessaires à la caractérisation électrique.

Les simulations des modèles couplés sont confrontées à l'expérience dans le dernier chapitre. Les modèles thermiques, d'impédance et de génération de chaleur sont d'abord validés sur la cellule étudiée. Il est montré que les simulations sont précises lors de longues sollicitations à courant constant, lors desquelles la partie diffusive de l'impédance a un rôle important dans la génération de chaleur. Les prédictions des modèles adaptés au cas d'une cellule centrale de pack sont finalement comparées à un essai représentatif d'un roulage de VE effectué sur un pack batterie E4V.

1 Modélisation thermique d'une cellule électrochimique

Le modèle thermique recherché doit être capable de tenir compte des chemins principaux que peuvent emprunter les calories au sein d'une cellule. Ceci est essentiel pour qu'il puisse servir à l'étude et au dimensionnement de différents types de refroidissement. Néanmoins, il doit aussi être suffisamment simple pour être utilisable dans des routines d'optimisation ou dans une application embarquée ayant une puissance de calcul limitée. La justification de la méthode de modélisation sélectionnée est l'objet d'une première section.

Les géométries de cellule disponibles sur le marché étant variées, l'identification des transferts thermiques est détaillée pour plusieurs d'entre elles dans une seconde section. Une modélisation plus fine est proposée pour une cellule prismatique, mais la démarche et les méthodes proposées pour la détermination des paramètres thermiques ont été conçues de manière à être applicables à d'autres types de batteries.

Dans ce but, un maximum des méthodes de détermination de paramètres présentées dans la troisième section sont analytiques. Cependant, les incertitudes liées à la composition de la cellule et de son cœur actif peuvent rendre une détermination expérimentale incontournable. Le choix a été fait d'utiliser la génération de chaleur de la cellule pour sa caractérisation thermique, bien que les fortes dépendances à la température des sources de chaleur puissent entraîner des erreurs sur les valeurs des paramètres. Les méthodes proposées permettent de contourner cet obstacle sans nécessiter de connaissances préalables sur la génération de chaleur.

Enfin, les prédictions du modèle fin développé pour une cellule prismatique sont évaluées en les comparant à des mesures expérimentales dans une dernière section. Là aussi, l'approche proposée pour l'estimation de la génération de chaleur est faite dans un soucis de minimisation des connaissances nécessaires à une étude rigoureuse.

1.1 Justification du choix d'une modélisation par constantes localisées

La modélisation thermique des batteries a été abondamment traitée dans la littérature. Il existe trois grandes approches, qui sont les modèles à constantes localisées [Al Hallaj 99, Onda 06, Machado 13, Cordoba-Arenas 15], la méthode des éléments finis [Lin 09, Pruteanu 12] et la résolution d'équations aux dérivées partielles (PDE : *Partial Differential Equations*) [Smyshlyaev 11, Chen 14]. Cette dernière consiste à utiliser les relations physiques qui existent entre la température et les transferts d'énergie locaux et à les appliquer à des systèmes macroscopiques. Elle s'applique généralement à des géométries simples et elle suppose que les milieux considérés soient homogènes pour pouvoir aboutir à des solutions analytiques.

La modélisation par constantes localisées considère le système étudié comme un ensemble de volumes dont les propriétés physiques sont homogènes, ce qui permet d'aborder des géométries plus complexes et de les représenter sous la forme de circuits électriques équivalents [K&K Associates 99]. Cette approche est bien adaptée à la description d'un fonctionnement global, mais elle est moins adaptée à la description de phénomènes locaux.

La méthode des éléments finis combine ces deux approches en résolvant des équations aux dérivées partielles en un grand nombre de points, entre lesquels les grandeurs physiques sont interpolées de manière plus ou moins complexe (selon le type d'éléments utilisés). Elle permet de modéliser des géométries complexes et d'obtenir des solutions ayant une très bonne résolution spatiale, mais la puissance de calcul nécessaire est considérable et certains phénomènes peuvent nécessiter l'utilisation d'autres techniques comme la CFD pour la convection (*Computational Fluid Dynamics*) [Smyshlyaev 11, Hu 12], ce qui complexifie encore le modèle.

Les modèles développés dans cette étude n'ont pas pour objectif de fournir d'image précise du gradient interne de la cellule, ce qui serait utile pour l'analyse de points chauds [Lin 09] ou la prédiction de défaillances comme un emballement thermique [Smyshlyaev 11]. Ils sont destinés à la prédiction des échauffements en vue d'un dimensionnement optimal de la batterie et de son système de refroidissement [Alaoui 03, Mi 07], ou encore pour la gestion de la batterie dans des applications embarquées [Alaoui 13]. Les modèles à constantes localisées répondent bien à ce besoin, tout en nécessitant une puissance de calcul réduite. C'est donc cette approche qui a été sélectionnée.

La détermination des paramètres d'un modèle thermique à constantes localisées peut être faite de manière analytique [Lin 09, K&K Associates 99], expérimentale [Forgez 10] ou encore par spectroscope d'impédance thermique [Barsoukov 02, Fleckenstein 13].

Le couplage avec un modèle de génération de chaleur est nécessaire pour la simulation de l'évolution de la température. Les pertes électriques, plus particulièrement, peuvent être aussi modélisées par des circuits électriques équivalents [Watrin 12,

Samba 14, Lin 14, Damay 15] ou par des PDE [Thomas 03, Li 14, Amiribavandpour 15]. Elles peuvent également être estimées à partir de la tension de la cellule [Forgez 10, Lin 12]. C'est cette dernière solution qui est utilisée dans ce chapitre.

1.2 Modèle thermique d'une cellule

L'analyse des chemins thermiques principaux entre le cœur actif d'une cellule et son environnement est proposée. Celle-ci est appliquée à différentes géométries de cellules. Un modèle thermique à constantes localisées est ensuite développé pour le cas d'une cellule prismatique. Le modèle proposé vise à être utilisable dans un modèle de pack complet, où plusieurs répliques de lui-même pourront être utilisées comme autant de cellules connectées les unes aux autres.

Enfin, le modèle utilisé pour les sources de chaleur est présenté, en mettant en avant les termes principaux et ceux qui peuvent être raisonnablement négligés.

1.2.1 Modèle à constantes localisées

Principe de la méthode

Cette méthode consiste à modéliser un objet comme un ensemble de volumes isothermes. Ces derniers sont représentés par des nœuds où sont condensées leurs propriétés physiques. L'inertie thermique d'un volume isotherme est représentée par une capacité thermique C_{th}. Ce composant permet d'établir un lien entre le flux thermique stocké par le volume de matière et sa variation de température T (Eq. 1.1).

$$\phi = C_{th} \times \frac{dT}{dt} \tag{1.1}$$

Au sein d'un circuit électrique équivalent, les nœuds voisins sont reliés par une résistance thermique R_{th}, qui modélise le transfert de chaleur par conduction. Le flux de chaleur ϕ qui transite entre deux nœuds est proportionnel à leur différentiel de température ΔT comme le décrit la relation 1.2.

$$\Delta T = R_{th} \times \phi \tag{1.2}$$

Certaines parties de l'objet modélisé peuvent générer de la chaleur. Dans ce cas, une source de courant équivalente est connectée entre les nœuds correspondants et la masse du circuit. Par analogie avec un circuit électrique, cette dernière correspond à un nœud de référence, dont la température est constante et par rapport à laquelle les autres températures sont définies. Si l'unité utilisée est le degré Celsius, ce nœud est à 0 °C (à 0 K dans le cas des degrés Kelvin). Le calcul de la chaleur générée par les sources est toujours spécifique à l'objet considéré, car leurs origines sont multiples : pertes électriques, réaction chimique, création ou relaxation de gradients internes. Le calcul du flux de chaleur qu'elles génèrent doit souvent faire l'objet d'une modélisation spécifique.

L'ensemble de ces nœuds interconnectés forment un circuit thermique représentant l'objet étudié. Il convient alors de compléter ce modèle avec les transferts thermiques ayant lieu entre les frontières de l'objet et son environnement. Ils sont régis par les équations 1.3 (convection) et 1.4 (rayonnement), avec T_s la température de surface, T_e la température de l'environnement, h un coefficient de convection, S l'aire de la surface considérée, ϵ le facteur d'émission de surface (dépend du matériau) et σ la constante de Stefan-Boltzmann.

$$\phi = h\,S\,(T_s - T_e) = \frac{(T_s - T_e)}{R_{th}} \tag{1.3}$$

$$\phi = S\,\epsilon\,\sigma\,\left(T_s^4 - T_e^4\right) \tag{1.4}$$

Ces deux phénomènes sont non linéaires, ce qui les rend particulièrement difficile à modéliser. Notamment, le coefficient de convection dépend de la géométrie de la surface, de la nature et de l'état du fluide en jeu, etc. La température de l'environnement T_e est généralement considérée comme étant un thermostat, ce qui est représenté par une source de tension équivalente entre un nœud et la masse.

Un modèle à constantes localisées est donc un ensemble de composants thermiques : à savoir des capacités et résistances thermiques, ainsi que des sources de courant ou de tension équivalentes (qui permettent respectivement d'imposer un flux thermique ou une température en un nœud). La partie suivante concernera l'application de ce formalisme à une cellule électrochimique quelconque.

1.2.2 Application à une cellule quelconque

La modélisation thermique d'une cellule nécessite d'abord d'identifier les chemins thermiques entre son cœur actif (où la chaleur est générée) et son environnement. Pour cela, il est important de comprendre comment est constitué ce cœur et de quelle nature est sa « connexion thermique » avec le boîtier (ou avec son sachet dans le cas d'une cellule-poche).

Le cœur actif est composé d'un empilement d'électrodes, alternant positives et négatives (figure 1.1). Pour rappel, chaque électrode est constituée d'un collecteur de courant en cuivre (négative) ou en aluminium (positive), dont les deux faces sont enduites d'une couche de « slurry »: mélange de matière active et de différents additifs (liants, conducteurs électriques ou ioniques, etc.). Un séparateur est placé entre chaque électrode : il constitue une isolation électrique tout en permettant le passage des ions. Enfin, l'ensemble est imprégné d'un électrolyte dans lequel les ions transitent.

Sur la figure 1.1, seul l'empilement des électrodes est représenté sans le boîtier de la cellule. Les collecteurs sont tous prolongés d'une languette permettant de les relier à la

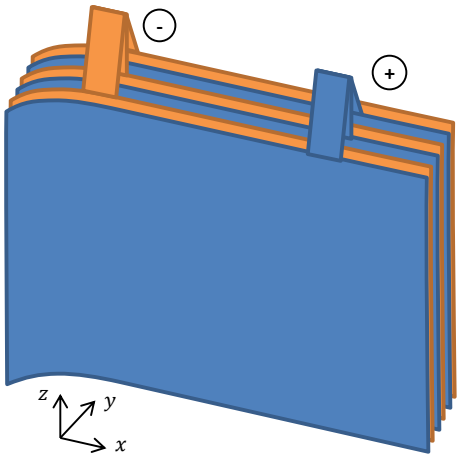

FIGURE 1.1 – Empilement d'électrodes d'une cellule sans boîtier.

future borne de la cellule. Les électrodes sont soit gardées à plat (boîtiers prismatique, pile-bouton ou cellule-poche), soit enroulées sur elles-mêmes (boîtier cylindrique), soit bobinées sous la forme d'une ellipse aplatie (boîtier prismatique).

La façon dont sont agencées les électrodes a une influence sur les directions dans lesquelles le transfert de la chaleur sera favorisé. La conductivité thermique du cœur est plus grande dans les directions parallèles aux électrodes (en x et en z sur la figure 1.1) que dans la direction perpendiculaire à celles-ci (en y) [Lin 09]. Ceci est dû à la bonne conduction thermique des collecteurs métalliques.

Quant au boîtier, il est généralement métallique, avec des propriétés thermiques homogènes et isotropes. Il a donc tendance à répartir la chaleur qu'il reçoit du cœur actif sur l'ensemble de sa surface. Il est important de noter que celui-ci n'est pas nécessairement en contact avec l'ensemble de la surface du cœur, ce qui peut créer des « goulots d'étranglement thermiques ».

Dans le cas d'une cellule cylindrique, l'enroulement d'électrodes est maintenu en place par un adhésif, puis placé dans le tube du boîtier (figure 1.2). Il y a un espace réduit à chaque extrémité du cylindre où les languettes des collecteurs sont fixées aux bornes (plus rarement, les deux bornes sont du même côté). Par conséquent, la chaleur du cœur ne peut se transmettre au boîtier que dans la direction radiale. Dans la direction axiale, en revanche, elle est transmise aux bornes, puis à l'environnement (câbles de puissance, autres cellules, etc.). Tout phénomène de convection ou rayonnement à l'intérieur de la cellule est négligé.

Dans le cas d'un boîtier prismatique (et d'une cellule poche) : le contact se fait essentiellement sur les grandes faces, car l'épaisseur de l'empilement d'électrodes est ajustée à la largeur du boîtier (figure 1.3). La face du boîtier qui est du côté des bornes n'est pas non plus en contact avec le cœur actif à cause de l'espace laissé pour que les

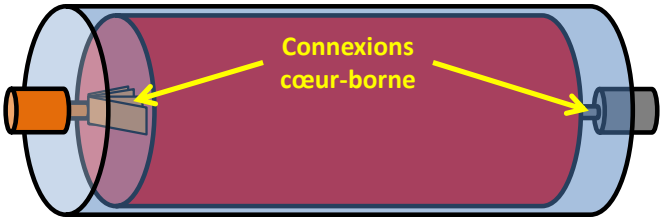

FIGURE 1.2 – Schéma d'un cœur actif enroulé dans un boîtier cylindrique. Mise en évidence de la connexion entre le cœur et les bornes.

languettes des collecteurs rejoignent les bornes. Du fait de ces mauvais contacts, il est envisageable de négliger les transferts thermiques entre le cœur et les quatre petites faces du boîtier par rapport aux transferts avec ses grandes faces.

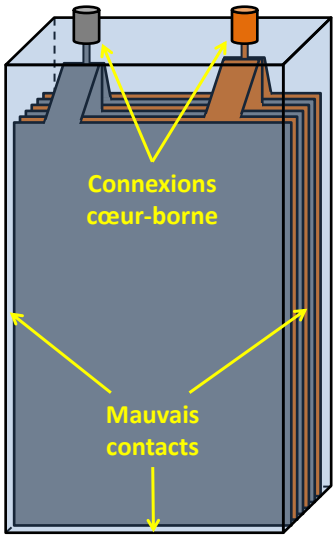

FIGURE 1.3 – Schéma d'un cœur actif dans un boîtier prismatique. Mise en évidence de la connexion entre le cœur et les bornes, ainsi que des mauvais contacts thermiques avec le boîtier.

Il faut noter que dans le cas prismatique comme dans le cas cylindrique, la connexion thermique entre les bornes et le boîtier n'est pas directe, car ils sont isolés électriquement. Ainsi, il faut distinguer les transferts du cœur vers le boîtier de ceux avec les bornes. Un premier modèle peut alors être esquissé, où la cellule est découpée en trois éléments : son cœur actif (de température T_{coeur}), son boîtier ($T_{boîtier}$) et ses bornes (T_{borne}), chacun étant lié à une capacité thermique (figure 1.4). Le cœur actif dispose également d'une source de chaleur $\dot{Q}$. Enfin, il convient de placer des résistances thermiques depuis le cœur vers le boîtier et vers les bornes, puis des bornes et du boîtier vers leurs environnements respectifs (autres cellules, câble de puissance, relais, atmosphère d'un pack batterie,

système de refroidissement, etc.).

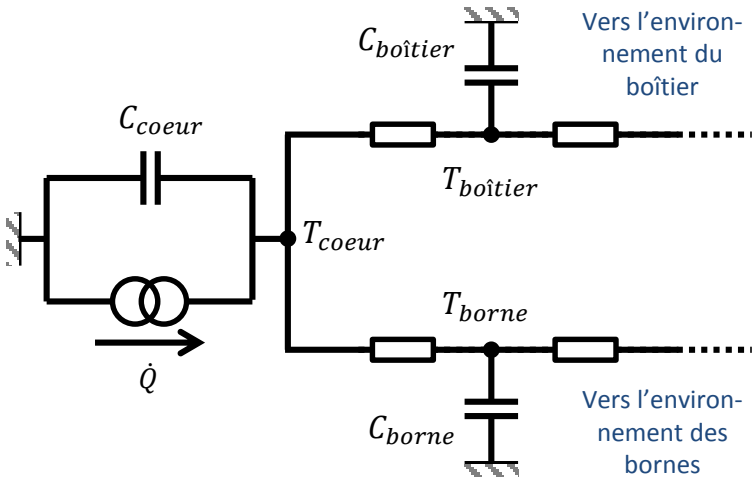

FIGURE 1.4 – Modèle thermique minimaliste d'une cellule, considérant les transferts par le boîtier et par la connectique.

1.2.3 Modélisation fine d'une cellule prismatique

Les packs batterie de E4V utilisent des cellules prismatiques. Ainsi, la suite de l'étude se focalise sur cette géométrie. Le modèle minimal de la figure 1.4 n'est pas suffisant vis-à-vis de l'objectif recherché, car il doit anticiper la modélisation d'un pack complet, de différents types de refroidissement et autoriser la comparaison des simulations avec les résultats expérimentaux. Par conséquent, le modèle attendu doit pouvoir être connecté à plusieurs répliques de lui-même pour arriver au pack complet et des capteurs doivent pouvoir être placés aux emplacements de ses nœuds.

Un modèle fin de cellule prismatique est représenté sur la figure 1.5. Des nœuds ont été ajoutés pour chacune des six faces du boîtier, ainsi que pour ses deux bornes, soit un total de neuf nœuds. Ces nœuds ont pour but de faciliter la connexion de plusieurs modèles de cellule les uns aux autres pour simuler un pack complet.

Contrairement aux autres nœuds, celui représentant le cœur actif est associé à une capacité thermique et à une source de chaleur. Les capacités thermiques du boîtier et des bornes ont été négligées face à celle du cœur actif. Des sources de chaleur auraient pu être ajoutées au niveau des bornes de la cellule pour tenir compte des pertes Joule dans les conducteurs métalliques. Cependant, il a été choisi que l'ensemble des pertes électriques seraient générées au sein du cœur actif.

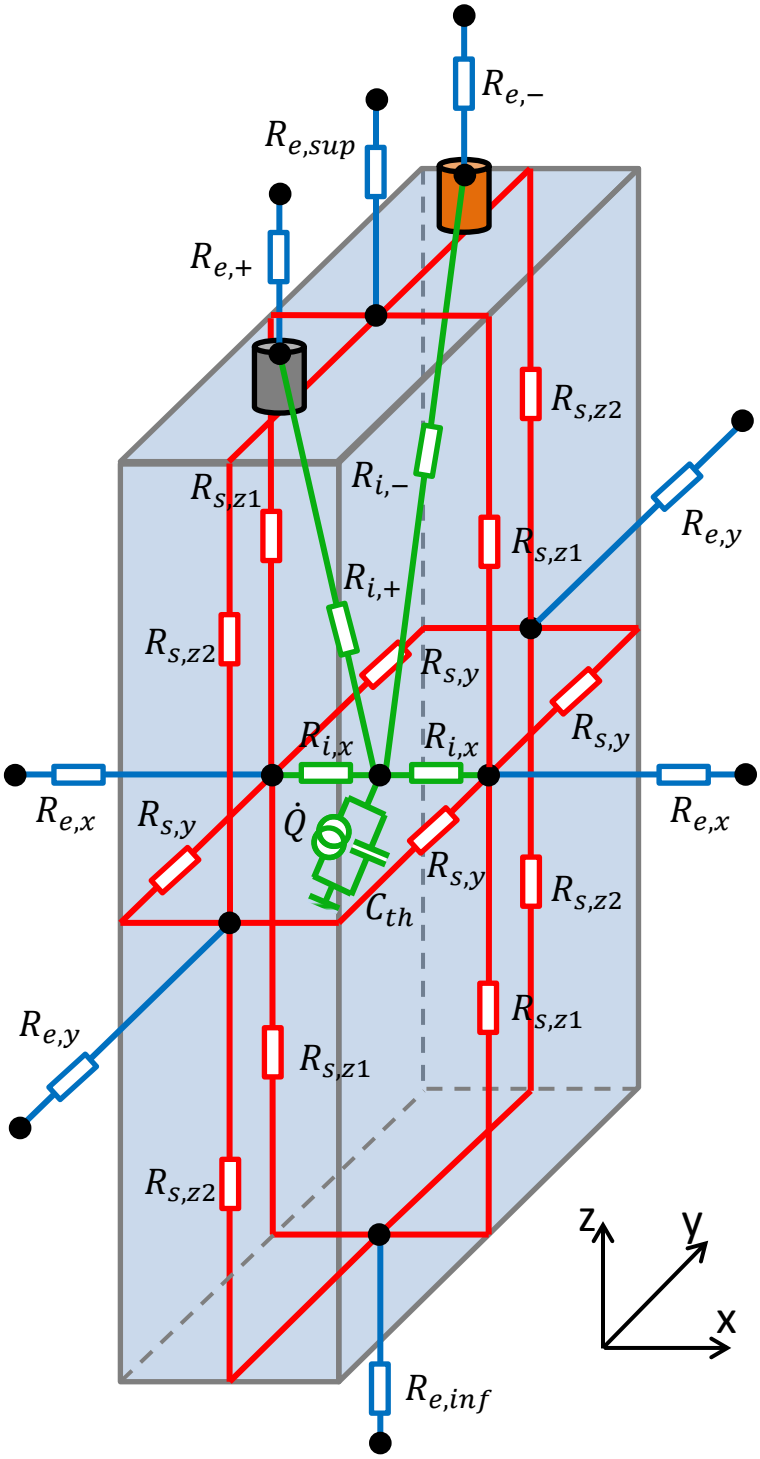

FIGURE 1.5 – Modèle thermique complet de la cellule étudiée.

A cause des mauvais contacts entre certaines faces du boîtier et le cœur actif (figure 1.3), seuls les transferts entre ce dernier et les grandes faces de la cellule ont été modélisés par deux résistances de conduction $R_{i,x}$. Cela suppose que le gradient thermique du cœur est uniquement dans la direction x, ce qui a pu être confirmé expérimentalement grâce à des mesures de températures internes à la batterie réalisées par le fabriquant de cellule. Malheureusement, ces essais ne peuvent être présentés pour des raisons de confidentialité. Le cœur actif est également relié à chacune des bornes à travers les résistances de conduction $R_{i,+}$ et $R_{i,-}$.

La conduction thermique du boîtier le long de ses parois a été modélisée par des résistances de conduction : $R_{s,y}$, $R_{s,z1}$ et $R_{s,z2}$. Enfin, les transferts du boîtier et des bornes vers l'extérieur ont été représentés par des résistances qui dépendent de l'environnement de la cellule. Celles-ci seront définies dans la prochaine section, après la présentation d'un montage expérimental permettant de favoriser l'extraction de la chaleur par le fond du boîtier.

En dehors de la source de chaleur, qui est traitée ci-après, ce modèle thermique contient un maximum de quinze paramètres à déterminer : quatre pour le cœur, trois pour le boîtier et jusqu'à huit pour l'environnement. Ces paramètres peuvent être déterminés de manière analytique ou expérimentale, à l'aide de méthodes qui seront présentées dans la section 1.3.

1.2.4 Sources de chaleur

Il y a quatre sources de chaleur à considérer pour une batterie : les pertes électriques, la chaleur entropique, la chaleur générée par d'éventuelles réactions secondaires et la chaleur de mélange [Forgez 10]. Dans le cas de batteries lithium-ion, les réactions secondaires sont essentiellement des réactions liées au vieillissement, qui sont suffisamment lentes pour que la chaleur qu'elles génèrent puisse être négligée.

Quant à la chaleur de mélange, elle est liée à la création et à la relaxation de gradients de concentration internes. La création d'un tel gradient est une forme de stockage d'énergie potentielle, à laquelle correspond une absorption d'énergie thermique (soit une génération de chaleur négative). Lorsqu'un gradient de concentration disparaît, l'énergie qu'il représentait est redispersée sous forme de chaleur. Le cumul des absorptions et libérations de chaleur est toujours nul, ce qui conduit souvent le modélisateur à négliger ce terme. Ce choix est encore motivé par le fait que la caractérisation des gradients de concentration interne est une tâche difficile.

Seules les deux sources principales sont conservées dans l'équation 1.5, qui servira de modèle de génération de chaleur dans cette étude. Cette relation considère la cellule comme un ensemble homogène. Les pertes Joule sont calculées comme étant le produit du courant I par la surtension ΔU (différence entre la tension de la cellule U_{cell} et de l'OCV U_{oc}). La chaleur entropique est le produit du courant, de la température absolue

T (en Kelvin) et de la variation d'entropie ΔS, divisés par la constante de Faraday F et par le nombre n d'électrons impliqués dans la réaction (ici, un seul). De manière équivalente, ces trois derniers termes sont généralement remplacés par la variation de l'OCV par rapport à la température $\partial U_{oc}/\partial T$. Ce terme est souvent appelé « variation d'entropie » par extension.

$$\dot{Q} = I\ (U_{cell} - U_{oc}) + I\,T\,\frac{\Delta S}{nF} = I\,\Delta U + I\,T\,\frac{\partial U_{oc}}{\partial T} \tag{1.5}$$

Les pertes électriques dépendent de l'état de charge, la température, la valeur du courant et par le vieillissement. Leur estimation fait l'objet d'une modélisation à part entière, qui sera traitée dans le chapitre 2. La chaleur entropique ne nécessite pas de modélisation particulière, car il suffit de connaître la valeur de la variation d'entropie en fonction du SoC, les valeurs du courant et de la température étant obtenues par ailleurs.

La section suivante traite de la détermination des paramètres du modèle thermique proposé.

1.3 Détermination des paramètres thermiques

Les paramètres du modèle thermique ont été déterminés à l'aide de méthodes analytiques et expérimentales, présentées dans cette section. Les méthodes analytiques sont bien adaptées lorsque les dimensions et les propriétés thermo-physiques des volumes modélisés sont bien connues. Dans le cas du cœur actif, ces dernières ne sont pas connues car il s'agit d'un empilement de nombreux matériaux différents. Toutefois, elles ont pu être estimées grâce à la littérature et à quelques hypothèses. Il en a été de même pour certaines dimensions qui étaient inconnues, notamment au sein du cœur actif.

Afin de pouvoir comparer les prédictions du modèle thermique avec des mesures expérimentales, un montage expérimental a été réalisé. Il a été choisit de favoriser un refroidissement de la cellule par le fond de son boîtier en plaçant celle-ci sur un support thermo-régulé et en isolant ses autres faces et ses câbles d'alimentation. La résistance de contact entre la cellule et ce système de refroidissement a été mesurée expérimentalement.

La capacité thermique a été estimée par des méthodes analytiques, puis la valeur obtenue est comparée à une mesure expérimentale. Les valeurs déterminées pour les paramètres du modèle thermique sont récapitulées dans la table 1.1, ainsi que les équations utilisées pour les déterminer.

	Valeur	**Type**	**Equation**
$\dot{Q}$	Variable	Modèle	(1.5)
C	$1185\,J.K^{-1}$	Expérimental	(1.6)
$R_{i,x}$	$1.9\,K.W^{-1}$	Analytique	(1.7)
$R_{i,+}$	$5.0\,K.W^{-1}$	Analytique	(1.7)
$R_{i,-}$	$5.5\,K.W^{-1}$	Analytique	(1.7)
$R_{s,y}$	$3.1\,K.W^{-1}$	Analytique	(1.7)
$R_{s,z1}$	$9.0\,K.W^{-1}$	Analytique	(1.7)
$R_{s,z2}$	$37.1\,K.W^{-1}$	Analytique	(1.7)
$R_{e,x}$	$141.4\,K.W^{-1}$	Analytique	(1.7) & (1.3)
$R_{e,y}$	$441.9\,K.W^{-1}$	Analytique	(1.7) & (1.3)
$R_{e,sup}$	$85.1\,K.W^{-1}$	Analytique	(1.7) & (1.3)
$R_{e,+/-}$	$19.8\,K.W^{-1}$	Analytique	(1.7) & (1.3)
$R_{e,inf}$	$2.0\,K.W^{-1}$	Expérimental	

TABLE 1.1 – Valeurs et méthodes de détermination des composants du modèle thermique.

1.3.1 Montage forçant le refroidissement par le fond du boîtier

Un montage a été réalisé pour favoriser l'extraction des calories par le fond du boîtier de la cellule (figure 1.6). La cellule étudiée a été posée sur un support thermorégulé,

réalisé à l'aide de modules Peltier montés sur un radiateur et asservis en température. Un gel thermique a été utilisé pour améliorer le contact thermique entre ces éléments.

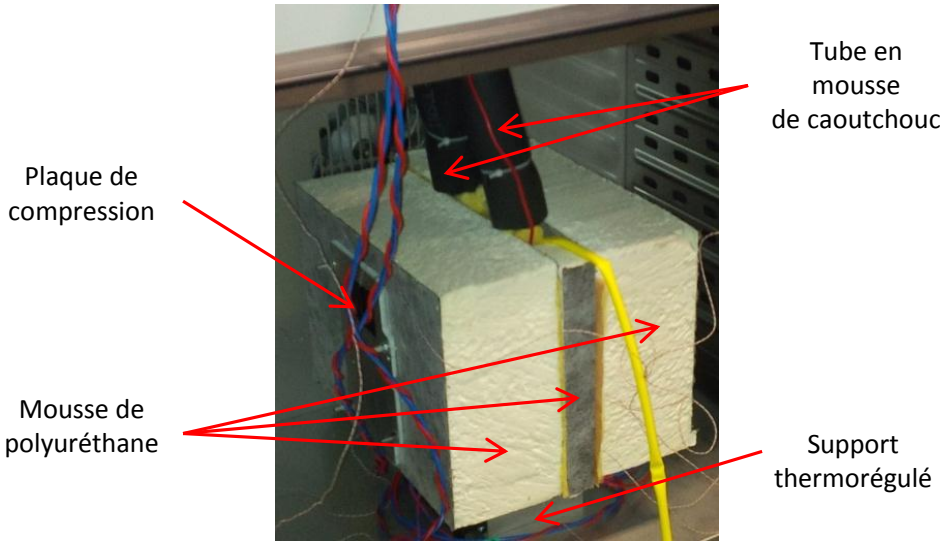

FIGURE 1.6 – Montage expérimental approchant les conditions d'une cellule centrale de pack batterie.

Les faces latérales ont été couvertes de plaques de mousse de polyuréthane de 10 cm d'épaisseur (conductivité thermique de 0.04 $W.m^{-1}.K^{-1}$). Quant à la connectique, les échanges par les câbles ont été limités au maximum en les entourant de tubes de mousse de caoutchouc de 1 cm d'épaisseur (conductivité thermique de 0.035 $W.m^{-1}.K^{-1}$). De la laine de verre a été placée sur la face supérieure et autour des bornes de la cellule (environ 1 cm d'épaisseur et une conductivité thermique de 0.04 $W.m^{-1}.K^{-1}$). Enfin, deux plaques d'aluminium assurent le maintien en compression de l'ensemble.

Le montage expérimental étant défini, il est désormais possible de modéliser les échanges entre la cellule et son environnement. Toutes les faces bu boîtier, en dehors de la face inférieure qui en contact avec le support thermorégulé, évacuent leur calories à travers les isolants thermiques vers l'air ambiant de la salle de test qui est climatisée. Les transferts entre l'air ambiant et chaque face sont décomposés en trois résistances : une de contact entre le boîtier et l'isolant, une de conduction à travers l'isolant et une de convection entre l'isolant et l'ambiant. La même règle sera appliquée pour les câbles de puissance, mais la conduction thermique le long de ceux-ci sera également prise en compte. Enfin, le transfert de la face inférieure vers le support thermorégulé est modélisé par une résistance de contact.

La détermination des valeurs de ces paramètres est détaillée plus loin dans cette section. Avant cela, les dimensions de la cellule et de son cœur actif sont détaillées et les relations analytiques permettent de calculer les valeurs des composants thermiques sont rappelées.

1.3.2 Dimensions de la cellule étudiée

La cellule étudiée est prismatique. Son boîtier a une hauteur L_z de 180 mm, une largeur L_y de 100 mm et une profondeur L_x de 33 mm. Son épaisseur E a été mesurée en plusieurs points, avec une valeur moyenne de $0.5mm$.

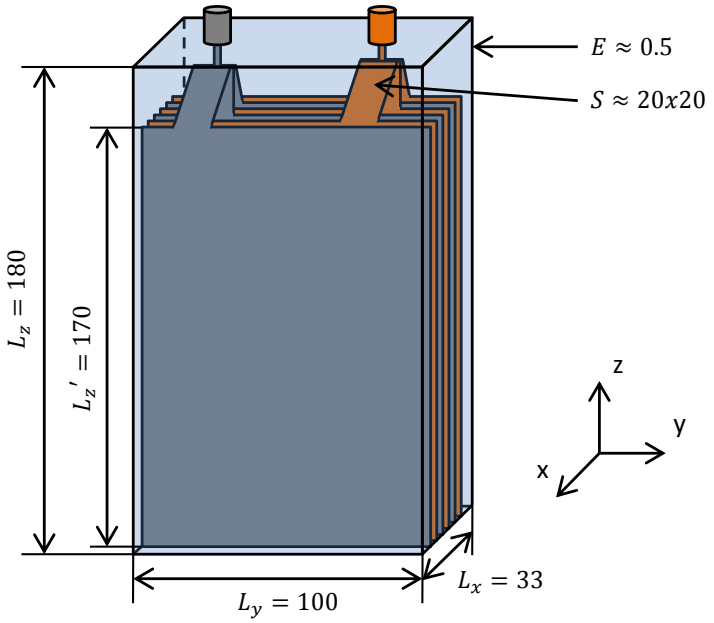

FIGURE 1.7 – Détails des résistances thermiques des faces latérales et inférieure.

Les dimensions du cœur actif sont supposées être les dimensions intérieures du boîtier par soucis de simplicité, sauf pour sa hauteur $L_z{}'$ qui est fixée à 170 mm. Enfin, d'après des informations du fabriquant de cellule, les languettes des collecteurs sont supposées faire 2 cm de long et 2 cm de large.

1.3.3 Relations analytiques pour le calcul de composants thermiques

Bon nombre de valeurs de composants thermiques peuvent être déterminées à l'aide de relations analytiques, qui se basent sur la géométrie et sur les propriétés des matériaux utilisés [K&K Associates 99].

Une capacité thermique C_{th} est le produit de la chaleur spécifique C_p par la masse M du volume auquel elle est associée (Eq. 1.6). Dans le cas des batteries, la chaleur spécifique est difficile à estimer, car elle dépend des constituants de la matière active et de leurs proportions, qui sont souvent gardés secrets par les fabricants de cellules.

$$C_{th} = M \times C_p \tag{1.6}$$

Une résistance de conduction entre deux plans s'exprime par la relation 1.7, où L est la distance séparant les deux plans, S l'aire des plans et λ la conductivité thermique du matériau traversé.

$$R_{th} = \frac{L}{\lambda.S} \tag{1.7}$$

Dans le cas d'une conduction thermique entre deux cylindres coaxiaux, de longueur L et de rayons R_{in} et R_{ex}, la résistance thermique se calcule à l'aide de l'équation 1.8.

$$R_{th} = \frac{ln\left(R_{ex}/R_{in}\right)}{\lambda.2\pi.L} \tag{1.8}$$

Pour les autres composants, extrêmement variables, il faut se référer à la littérature spécialisée pour y trouver les relations correspondant le mieux à la situation à modéliser. Il est proposé au lecteur de consulter le livre de [K&K Associates 99], ainsi que l'article de [Bertin 99], qui donnent un rapide et bon aperçu des solutions existantes.

1.3.4 Propriétés thermo-physiques du cœur de la cellule

Par conception, le cœur de la cellule est un milieu hétérogène, composé de couches de matériaux aux propriétés thermiques différentes. Néanmoins, les électrodes sont suffisamment fines (de l'ordre de la centaine de microns) pour que l'on puisse considérer le cœur comme un méta-matériau ayant des propriétés homogènes [Lin 09]. Le calcul des valeurs de ses propriétés doit tenir compte de la porosité des matières actives et du séparateur, qui permettent à l'électrolyte de les traverser. La table 1.2 regroupe les propriétés des différents composants du cœur actif. Elles sont toutes issues de [Lin 09], sauf celles du $LiFePO_4$ qui viennent de [Wu 11, Nanda 14].

Chaleur spécifique du cœur actif

La chaleur spécifique du cœur actif peut être calculée à partir des données de la table 1.2. Il s'agit de calculer la moyenne des chaleurs spécifiques de ses composants, en les pondérant par leurs masses respectives. Etant donné que certains des matériaux sont poreux, ils sont combinés avec de l'électrolyte. Cela est pris en compte dans l'équation 1.9 en laissant apparaître la masse M_i et la chaleur spécifique $C_{p,i}$ de chacun des matériaux et celles de l'électrolyte qu'ils contiennent $M_{e,i}$ et $C_{p,e}$.

$$C_p = \frac{\sum_i \left[M_{e,i} \times C_{p,e} + M_i \times C_{p,i}\right]}{\sum \left[M_{e,i} + M_i\right]} \tag{1.9}$$

Propriétés	Electro-lyte	Collecteur cuivre	Graphite	Sépa-rateur	$LiFePO_4$	Collecteur aluminium
Epaisseur (µm)	n/a	10	120	40	180	20
Epaisseur relative (%)	n/a	2.7	32.4	10.8	48.6	5.4
Masse volumique ($g.cm^{-3}$)	1.22	8.93	1.35	1.40	3.5	2.71
Chaleur spécifique ($J.g^{-1}.K^{-1}$)	1.8	0.39	1.44	1.55	0.7	0.90
Porosité (%)	n/a	0	30	47	25	0
Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	0.59	398	1.04	0.35	0.27	237
Conductivité thermique avec électrolyte ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	n/a	398	0.91	0.46	0.35	237

Table 1.2 – Caractéristiques des composants du cœur actif de la cellule étudiée, selon des éléments issus de [Lin 09, Wu 11, Nanda 14].

N'ayant pas directement accès aux masses de ses éléments, il faut utiliser leurs propriétés géométriques. Ainsi, l'équation 1.9 peut être ré-écrite en utilisant les porosités P_i des composants du cœur actif, leur volumes V_i et leurs masses volumiques ρ_i (Eq. 1.10). La masse volumique de l'électrolyte ρ_e apparaît également. Enfin, les aires des composants étant les mêmes au numérateur et au dénominateur, leurs volumes V_i peuvent être remplacés par leurs épaisseurs e_i. Cela permet d'écrire l'équation 1.11, à l'aide de laquelle la chaleur spécifique équivalente du cœur actif est estimée à 0.96 $J.g^{-1}.K^{-1}$.

$$C_p = \frac{\sum [P_i \times V_i \times \rho_e \times C_{p,e} + (1 - P_i) \times V_i \times \rho_i \times C_{p,i}]}{\sum [P_i \times V_i \times \rho_e + (1 - P_i) \times V_i \times \rho_i]} \tag{1.10}$$

$$C_p = \frac{\sum [P_i \times e_i \times \rho_e \times C_{p,e} + (1 - P_i) \times e_i \times \rho_i \times C_{p,i}]}{\sum [P_i \times e_i \times \rho_e + (1 - P_i) \times e_i \times \rho_i]} \tag{1.11}$$

Ce résultat conduit à une capacité thermique de 1150 $J.K^{-1}$. Cependant, au vu des incertitudes sur les épaisseurs des matériaux considérés, sur leurs porosités et sur les valeurs exactes de leurs propriétés thermiques, il est préférable de confirmer cette valeur par une mesure expérimentale. La méthode employée pour cette mesure et ses résultats sont détaillés dans la sous-section 1.3.6.

Conductivité thermique du cœur actif

La conductivité thermique du cœur actif dans les directions des feuillets est calculée selon la formule 1.12 [Lin 09]. Celle-ci considère que les résistances thermiques associées à chacun des éléments du cœur sont en parallèles. Quant à la conductivité thermique dans la direction perpendiculaire aux feuillets, celle-ci est calculée selon la même démarche, mais en considérant des résistances thermiques en série, ce qui mène à l'équation 1.13.

$$\lambda_y = \lambda_z = \frac{\sum \lambda_i e_i}{\sum e_i} \tag{1.12}$$

$$\lambda_x = \frac{\sum e_i}{\sum \frac{e_i}{\lambda_i}} \tag{1.13}$$

Les valeurs de conductivités thermiques estimées sont de 24.1 $W.m^{-1}.K^{-1}$ dans les directions des feuillets et de 0.50 $W.m^{-1}.K^{-1}$ perpendiculairement aux feuillets, soit un ratio proche de 50 entre les deux conductivités. Ces propriétés ayant été définies, le calcul des résistances thermiques du cœur peut être effectuée à l'aide des relations décrites plus tôt.

1.3.5 Calculs analytiques de résistances thermiques

Résistances thermiques du cœur actif

La résistance thermique entre le cœur et l'une des grandes faces de la cellule est obtenue grâce à l'équation 1.14.

$$R_{i,x} = \frac{L_x/2}{\lambda_x \, L_y \, L_z{}'} = 1.9 \ K.W^{-1} \tag{1.14}$$

Les résistances du cœur actif vers les bornes de la cellule ont chacune été décomposées en deux termes. Le premier correspond à la conduction à travers la moitié du cœur actif et le second à la conduction à travers les languettes des collecteurs de courant qui rejoignent les bornes (équations 1.15 et 1.16). L'épaisseur cumulée de ces dernières est calculée comme étant le produit de l'épaisseur relative par l'épaisseur du cœur actif (voir données du tableau 1.2). Leur longueur et largeur ont été définies dans la sous-section 1.3.2.

$$R_{i,+} = \frac{L_z{}'/2}{\lambda_z L_x L_y/2} + \frac{0.02}{\lambda_{Al} \times 0.054 \times L_x \times 0.02} = 5.0 \ K.W^{-1} \tag{1.15}$$

$$R_{i,-} = \frac{L_z{}'/2}{\lambda_z L_x L_y/2} + \frac{0.02}{\lambda_{Cu} \times 0.027 \times L_x \times 0.02} = 5.5 \ K.W^{-1} \tag{1.16}$$

Résistances thermiques du boîtier

Les résistances thermiques du boîtier sont calculées en utilisant la distance entre deux nœuds le long du boîtier, ce qui conduit aux trois relations suivantes.

$$R_{s,y} = \frac{L_x/2 + L_y/2}{\lambda_{Al} \, L_z \, E} = 3.1 \ K.W^{-1} \tag{1.17}$$

$$R_{s,z1} = \frac{L_z/2 + L_x/2}{\lambda_{Al} \, L_y \, E} = 9.0 \ K.W^{-1} \tag{1.18}$$

$$R_{s,z2} = \frac{L_z/2 + L_y/2}{\lambda_{Al} \, L_x \, E} = 37.1 \ K.W^{-1} \tag{1.19}$$

Résistances thermiques entre les faces et l'air ambiant

La figure 1.8 illustre la façon dont la résistance $R_{e,x}$ (d'une grande face vers l'extérieur) est décomposée. Trois éléments apparaissent : une résistance de contact $R_{e,x1}$, une résistance de conduction à travers l'isolant $R_{e,x2}$ et une résistance de convection naturelle vers l'air ambiant $R_{e,x3}$.

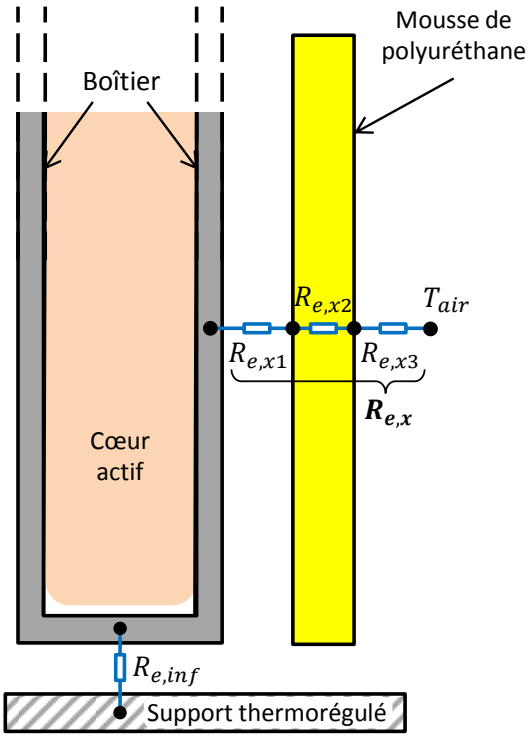

FIGURE 1.8 – Détails des résistances thermiques des faces latérales et inférieure.

La résistance de contact $R_{e,x1}$ est estimée à l'aide des données fournies par [Bertin 99]. En supposant que le contact entre le boîtier et la plaque isolante est médiocre, soit une résistance surfacique d'environ 8.10^{-3} $m^2.K.W^{-1}$, la résistance thermique obtenue est de 0.4 $K.W^{-1}$. La résistance de conduction à travers l'isolant est calculée *via* la relation 1.7, qui donne une valeur de 138.9 $K.W^{-1}$.

La résistance de convection $R_{e,x3}$ est calculée à l'aide de l'équation 1.3. Le coefficient de convection h a été estimé grâce aux relations fournies par [K&K Associates 99], pour le cas d'une surface verticale infinie, soit 27 $W.m^{-2}.K^{-1}$. La valeur de $R_{e,x3}$ est donc de 2.1 $K.W^{-1}$. Comme attendu, cette résistance de convection est très petite face à celle de conduction à travers l'isolant. Ceci a l'avantage de diminuer l'impact d'une erreur sur

la valeur de h. Dans le cas des petites faces latérales, la valeur obtenue pour $R_{e,y}$ est de 441.9 $K.W^{-1}$.

La même démarche est employée pour la face supérieure de la cellule. La conduction à travers la laine de verre équivaut à une résistance thermique de 78.1 $K.W^{-1}$. Le coefficient de convection est estimé à 45 $W.m^{-2}.K^{-1}$, ce qui conduit à une résistance de convection de 6.9 $K.W^{-1}$. Ainsi, la résistance totale $R_{e,sup}$ vaut 85.1 $K.W^{-1}$.

Résistances thermiques entre les bornes et l'air ambiant

Les câbles côté positive et côté négative sont les mêmes : les valeurs des résistances thermiques correspondantes seront donc identiques. En prenant l'exemple de $R_{e,+}$, la résistance thermique entre les bornes et l'air ambiant est la somme de deux termes : la résistance de contact entre la borne et le câble, puis la dissipation de la chaleur du câble dans l'air ambiant. La résistance de contact est calculée à l'aide d'une valeur typique de conductance surfacique pour un contact cuivre-cuivre, soit 6000 $W.m^{-1}.K^{-1}$, ce qui donne une valeur de $R_{e,+1}$ de 1.7 $K.W^{-1}$ [Bertin 99].

Au vu de la longueur du câble, un gradient thermique est susceptible d'y apparaître, ce qui complique le calcul de ses échanges thermiques avec l'air ambiant. Un modèle simple a été créé pour déterminer la valeur d'une résistance thermique équivalente. Le câble a été discrétisé en 20 éléments de 10 cm (figure 1.9). Chacun d'eux est connecté à l'élément suivant par une résistance de conduction R_{cond}, ainsi qu'à l'air ambiant à travers une résistance de fuite R_{fuite}. Les sources de chaleur dues aux pertes Joule dans les câbles ont été négligées, tout comme les capacités thermiques des éléments, afin de simplifier le problème.

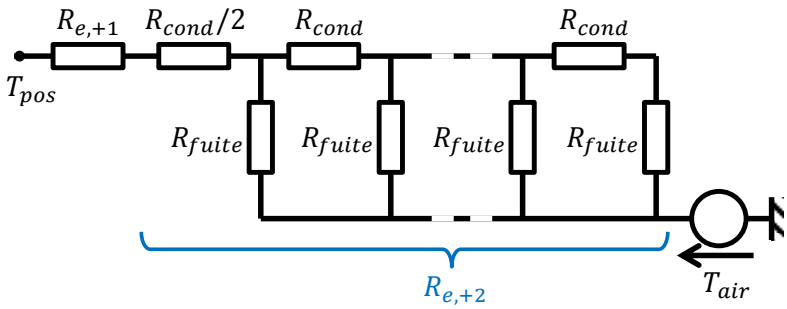

FIGURE 1.9 – Modèle thermique d'un câble de puissance plongé dans l'air ambiant et connecté à une borne de cellule.

La résistance R_{cond} est calculée à l'aide de la relation 1.7, en utilisant la conductivité thermique du cuivre et la section du câble (soit 34 mm²). La résistance de fuite prend en compte la conduction à travers l'isolant en mousse de caoutchouc, calculée à l'aide de l'équation 1.8 (diamètres interne de 2 cm et externe de 4 cm), puis la convection

naturelle dans l'air ambiant. Le coefficient de convection a été estimé à 50 $W.m^{-2}.K^{-1}$, en choisissant le cas d'un cylindre de petit diamètre dans [K&K Associates 99].

La résistance équivalente $R_{e,+2}$ tend vers une valeur constante de 18.1 $K.W^{-1}$ pour un câble de plus de 1 m. En combinant ce résultat avec la valeur de la résistance de contact, on obtient une valeur de 19.8 $K.W^{-1}$ pour $R_{e,+}$.

1.3.6 Mesure de la capacité thermique

Cadre théorique

Pour la détermination expérimentale de la capacité thermique, la cellule est représentée par un modèle thermique simple à deux nœuds avec : une température de cœur T_{in} et une température de peau T_{surf}, séparées par une résistance thermique interne R_{in}. Une seconde résistance thermique R_{ex} modélise les échanges entre la surface de la cellule et l'extérieur, dont la température est imposée à la valeur T_{ex}. Enfin, une capacité thermique C_{th} et une source de chaleur $\dot{Q}$ sont reliées au cœur de la cellule. Ce circuit thermique est régi par l'équation différentielle 1.20.

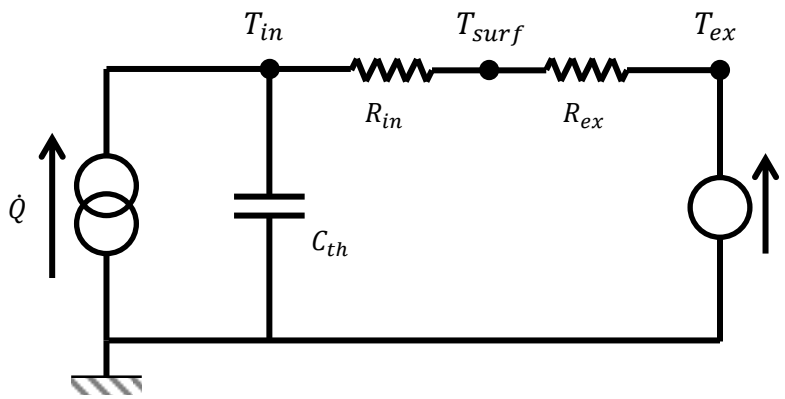

FIGURE 1.10 – Modèle thermique à deux nœuds.

$$C_{th}\,\dot{T}_{in} + \frac{T_{in} - T_{surf}}{R_{in}} = C_{th}\,\dot{T}_{in} + \frac{T_{surf} - T_{ex}}{R_{ex}} = \dot{Q} \tag{1.20}$$

La relation ci-dessus laisse apparaître plusieurs inconnues, à savoir : C_{th} (que l'on veut obtenir), T_{in} (que l'on ne peut pas mesurer facilement), R_{ex} et $\dot{Q}$. Les températures T_{surf} et T_{ex} sont mesurées. Une première simplification est effectuée en supposant que $R_{ex} \gg R_{in}$, ce qui est approché en enveloppant la cellule de matériaux isolants. R_{in} peut alors être négligée, ce qui implique que la cellule soit homogène en température, soit $T_{in} \approx T_{surf}$. Le modèle thermique devient alors un modèle à un nœud (figure 1.11), régi par l'équation 1.21.

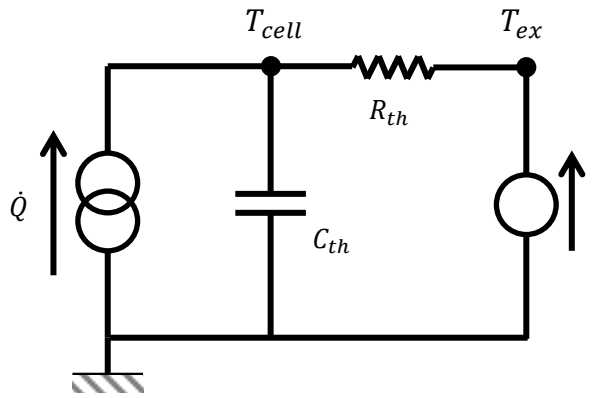

FIGURE 1.11 – Modèle thermique à un nœud.

$$C_{th}\,\dot{T}_{cell} + \frac{T_{cell} - T_{ex}}{R_{th}} = \dot{Q} \tag{1.21}$$

Quelques éléments ont été renommés : T_{cell} est la température de la cellule et R_{th} sa résistance thermique avec l'air ambiant. Il ne reste alors plus que trois inconnues : C_{th}, R_{th} et $\dot{Q}$. La résistance R_{th} peut-être négligée en se plaçant dans des conditions expérimentales particulières. L'idée est de soumettre la cellule à un échelon de génération de chaleur alors que celle-ci est à l'équilibre thermique. On obtient alors la réponse en température théorique représentée sur la figure 1.12. Dans la zone linéaire, repérée au début de l'essai, la différence $(T_{cell} - T_{ex})$ est faible. La température augmente alors selon une rampe, telle que le décrit l'équation 1.22.

$$C_{th}\,\dot{T}_{cell} = \dot{Q} \tag{1.22}$$

La dernière étape consiste à générer un échelon de chaleur au cœur de la cellule. Ceci n'est pas trivial, car les sources de chaleur sont fortement non linéaires (cf. sous-section 1.2.4). Il a été trouvé que l'application d'un profil de courant carré ayant une période suffisamment courte résulte en une génération de chaleur quasi-constante au début de l'essai. Au-delà, T_{cell} augmente de manière significative, ce qui entraîne une diminution de l'impédance et de la chaleur générée.

Ce profil de courant maintient la cellule a un même état de charge moyen, ce qui permet d'estimer facilement la tension de circuit ouvert U_{oc} tout en limitant ses variations. De plus, le fait que le courant moyen soit nul implique que la chaleur entropique moyenne est également nulle. Il ne subsiste donc que la contribution des pertes Joule, qui peut se mesurer sur un intervalle de temps $[t_1,\, t_2]$ à l'aide de la relation 1.23.

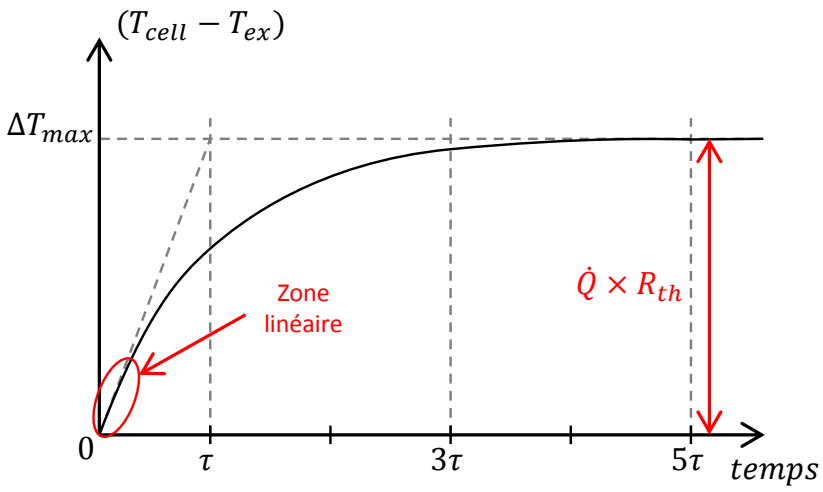

FIGURE 1.12 – Réponse en température théorique d'un modèle thermique à un nœud à un échelon de chaleur, en fonction d'une durée relative à sa constante de temps τ.

$$\dot{Q}_{moy} = \int_{t_1}^{t_2} (U_{cell} - U_{oc})\, I\, dt \tag{1.23}$$

En s'assurant que la période du signal est très petite face à la constante de temps thermique, on peut considérer que les variations de génération de chaleur sont trop rapides pour avoir une influence sur la température de la cellule. Cette dernière ne « voit » alors que la valeur moyenne de la génération de chaleur $\dot{Q}_{moy}$. On peut finalement estimer la capacité thermique C_{th} en renversant l'équation 1.22 et en mesurant la vitesse d'échauffement $\dot{T}_{cell}$ sur l'intervalle de temps considéré à l'aide d'une régression linéaire.

Résultats expérimentaux

La cellule a été préparée comme décrit précédemment avant d'être soumise à un courant carré d'une amplitude de ±40 A et de période 20 s pendant 1 h. Sa réponse en température a été reportée sur la figure 1.13.

Cette courbe correspond bien à la courbe théorique de la figure 1.12, mais le courant a été coupé avant que la cellule puisse atteindre l'équilibre thermique. Cela n'était de toute façon pas nécessaire, puisque la zone où la capacité thermique peut être mesurée est située dans les premières centaines de secondes de l'essai (zone entourée sur la figure 1.13). Les pertes électriques et leur valeur moyenne ont été calculées respectivement à l'aide des équations 1.5 et 1.23 et ont été reproduites sur la figure 1.14.

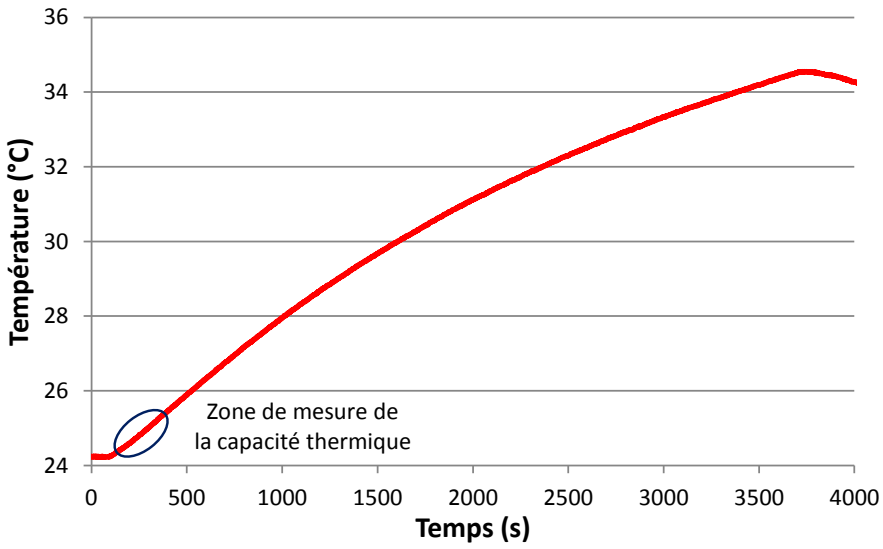

FIGURE 1.13 – Réponse en température de la cellule étudiée à un courant carré d'une amplitude de ±40 A et de période 20 s appliqué pendant 1 h.

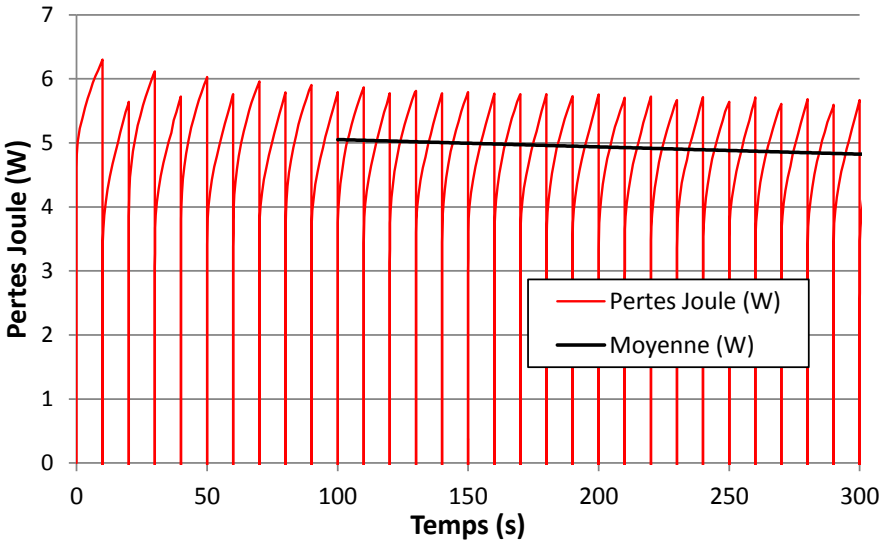

FIGURE 1.14 – Pertes électriques instantanées et moyennes résultantes d'un courant carré d'une amplitude de ±40 A et de période 20 s.

Une diminution des pertes moyennes au cours du temps apparaît déjà entre 100 et 300 s, certainement à cause de l'échauffement du cœur actif. La zone de calcul de la capacité thermique a été restreinte à la plage [100; 200] s. La chaleur générée moyenne y est de 4.99 W pour une élévation de température de 15.2 $°C.h^{-1}$. Ces valeurs conduisent à une capacité thermique de 1185 $J.K^{-1}$ (Eq. 1.1). Ce résultat est très proche des 1150 $J.K^{-1}$ estimés de manière analytique (3 % de différence). La valeur de 1185 $J.K^{-1}$ est donc réaliste et sera conservée.

1.3.7 Mesure de la résistance de contact avec le support

Il ne reste plus qu'à déterminer la valeur de la résistance de contact entre le fond du boîtier et le support thermorégulé. Cette résistance étant à la fois difficile à déterminer analytiquement et cruciale pour la qualité des simulations, $R_{e,inf}$ est déterminée expérimentalement.

Pour ce faire, la cellule a été placée dans son montage expérimental, le support étant régulé à 15 °C (figure 1.6). Elle a ensuite été échauffée à l'aide d'un courant alternatif de forme carrée (comme pour la détermination de la capacité thermique). Celui-ci a été appliqué pendant 3 h pour que la cellule atteigne l'équilibre thermique. La chaleur générée durant cet essai a été estimée grâce à l'équation 1.5.

Lorsque cet équilibre est atteint, l'ensemble de la chaleur générée est dissipée vers l'environnement. Les écarts de température aux bornes de chacune des résistances thermiques du modèle sont alors maximaux, ce qui augmente la précision avec laquelle elles peuvent être déterminées. Les températures mesurées et simulées durant cet essai ont été reportées sur la figure 1.15, avec :

— T_{coeur} pour le centre du cœur actif (simulée) ;
— T_{surf} pour le centre des grandes faces du boîtier (mesurée et simulée) ;
— T_{air} pour l'air ambiant (mesurée) ;
— $T_{support}$ pour le support thermorégulé (mesurée) .

La valeur de la résistance $R_{e,inf}$ a été ajustée à l'aide d'une routine d'optimisation jusqu'à ce que les températures de surface T_{surf} mesurée et simulée soient au plus proche. Cela a conduit à estimer une résistance $R_{e,inf}$ de 2.0 $K.W^{-1}$. La vitesse de refroidissement simulée est légèrement plus faible que celle mesurée après coupure du courant. Cela peut être dû à une légère surestimation de la capacité thermique ou encore à une erreur de répartition entre les chaleurs évacuées vers l'air ambiant et vers le support thermorégulé. Les résultats obtenus sont tout de même satisfaisants, puisque l'erreur reste inférieure à 1 °C.

1.3.8 Détermination de la variation d'entropie

La chaleur entropique a une influence significative sur la génération de chaleur totale de la batterie. Sa modélisation est relativement simple, car elle est fonction d'un terme

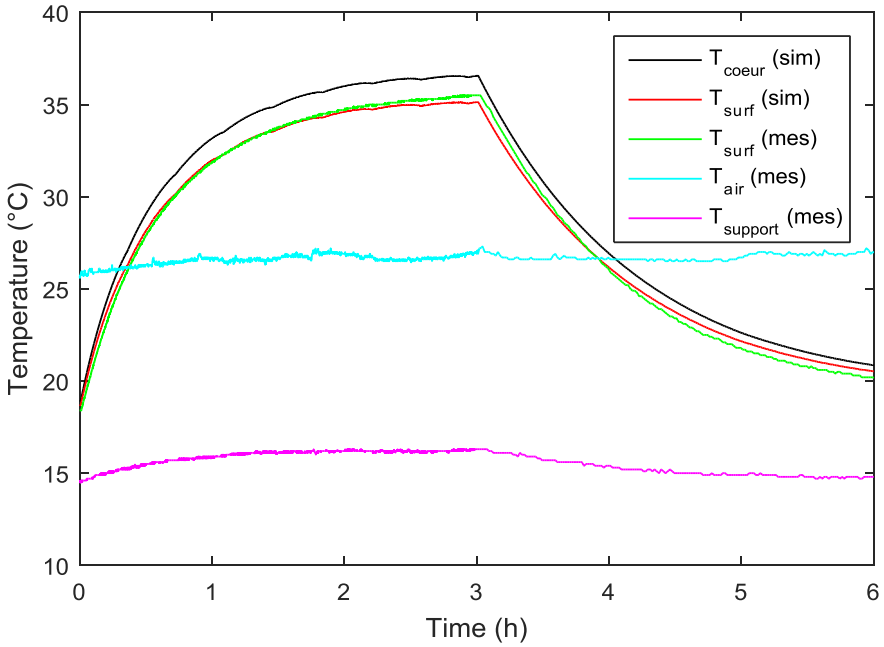

FIGURE 1.15 – Réponse en température de la cellule étudiée à un courant carré d'une amplitude de ±40 A et de période 20 s appliqué pendant 3 h.

qui ne dépend que du SoC et, dans une moindre mesure, du sens du courant [Schmidt 14]. La difficulté réside dans la mesure de la variation d'entropie. En effet, la méthode de référence pour sa mesure est une méthode potentiométrique présentée ci-après, qui nécessite plusieurs jours, voire semaines de caractérisation. Il est également possible de la déterminer à l'aide de méthodes calorimétriques, qui cherchent à estimer la chaleur entropique dégagée par la cellule pour en déduire la variation d'entropie.

Après avoir brièvement rappelé le principe de la méthode potentiométrique, une méthode calorimétrique sera présentée. Elle a été développée durant cette thèse avec pour objectif une estimation rapide de la variation d'entropie qui puisse être mise en œuvre facilement dans un contexte industriel.

Méthode potentiométrique

La méthode potentiométrique exploite la relation qui existe entre la variation d'entropie ΔS et la variation de l'OCV avec la température $\partial U_{oc}/\partial T$ (Eq. 1.24) [Thomas 03, Reynier 04]. Pour rappel, F est la constante de Faraday et n est le nombre d'électron(s) échangé(s) durant l'insertion ou la désinsertion d'un ion, soit 1 dans le cas du $LiFePO_4$/graphite.

$$\frac{\Delta S}{nF} = \frac{\partial U_{oc}}{\partial T} \tag{1.24}$$

En pratique, la cellule est placée dans une enceinte climatique et préparée à l'état de charge auquel le terme $\partial U_{oc}/\partial T$ doit être mesuré. Puis, une fois que celle-ci est à l'équilibre électrochimique (après environ 24 h en OCV), elle est soumise à un cycle de température pendant lequel la variation de sa tension d'OCV est enregistrée. Le processus est répété à chaque état de charge auquel doit être mesurée la variation d'entropie [Forgez 10].

Estimation rapide par une méthode calorimétrique

La méthode potentiométrique présentée ci-avant à un inconvénient majeur : elle nécessite de l'ordre d'une journée par points mesurés. Une méthode d'estimation rapide de variation d'entropie ne nécessitant que quelques heures est développée ci-après. Il s'agit d'une méthode calorimétrique qui se base sur la comparaison des chaleurs générées en charge et en décharge pour en extraire la chaleur entropique, puis la variation d'entropie.

Les chaleurs générées en charge ($\dot{Q}_{Ch}$) et en décharge ($\dot{Q}_{Dch}$) peuvent être exprimées de la manière suivante. Toutes les grandeurs sont exprimées en fonction du SoC et non pas en fonction du temps pour pouvoir les comparer par la suite.

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{Ch}(SoC) &= I^2 \times R_{Ch}(SoC) + |I|\ T_{Ch}(SoC)\ \frac{\partial U_{oc}}{\partial T}(SoC) \\ \dot{Q}_{Dch}(SoC) &= I^2 \times R_{Dch}(SoC) - |I|\ T_{Dch}(SoC)\ \frac{\partial U_{oc}}{\partial T}(SoC) \end{aligned} \tag{1.25}$$

I est le courant, R_{Ch} et Z_{Dch} sont les impédances en charge et en décharge et T_{Ch} et T_{Dch} sont les températures en charge et en décharge. En faisant la différence entre les deux équations ci-dessus, on obtient la relation 1.26. Deux termes apparaissent : la différence entre les pertes Joule $\Delta\dot{Q}_{Elec}$ et la somme des chaleurs entropiques $2 \times \dot{Q}_{\Delta S}$.

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{Ch}(SoC) - \dot{Q}_{Dch}(SoC) = {} & \overbrace{I^2 \times (Z_{Ch}(SoC) - Z_{Dch}(SoC))}^{\Delta\dot{Q}_{Elec}} + \\ & \underbrace{|I|\ (T_{Ch}(SoC) + T_{Dch}(SoC))\ \frac{\partial U_{oc}}{\partial T}(SoC)}_{2\times\dot{Q}_{dS}} \end{aligned} \tag{1.26}$$

Enfin, en supposant que le terme $\Delta\dot{Q}_{Elec}$ est négligeable face au terme $2 \times \dot{Q}_{dS}$, l'approximation ci-dessous peut être écrite.

$$\frac{\partial U_{oc}}{\partial T}(SoC) \approx \frac{\dot{Q}_{Ch}(SoC) - \dot{Q}_{Dch}(SoC)}{|I|\ (T_{Ch}(SoC) + T_{Dch}(SoC))} \tag{1.27}$$

Il y a plusieurs façons de rendre cette approximation aussi juste que possible : en augmentant la température et en diminuant le courant utilisé. En effet, une température plus élevée permet à la fois de réduire les pertes Joule et d'augmenter la chaleur entropique, ce qui augmente la sensibilité avec laquelle cette dernière est mesurée. En diminuant le courant, l'impact relatif des pertes électriques sur la génération de chaleur est affaibli par rapport à celui de la chaleur entropique. Néanmoins, il doit rester suffisamment élevé pour que la réponse en température de la cellule soit mesurable avec précision. Dans cette étude, plusieurs essais ont été réalisés avec différents courants, dont les résultats seront comparés.

La mesure de la chaleur générée peut être faite par calorimétrie ou elle peut être estimée en inversant un modèle thermique. Seule cette seconde option sera développée ici, car elle nécessite moins de matériel et d'efforts pour sa mise en œuvre. Comme cela a été détaillé dans la section précédente, la cellule peut être considérée comme homogène en température si elle est fortement isolée thermiquement. Il est alors possible de la représenter par un modèle thermique à un nœud (figure 1.11). De plus, il est intéressant de noter que le refroidissement est une source d'erreur non négligeable dans l'estimation de la chaleur générée. En isolant la cellule, l'impact de cette source d'erreur est réduit.

Résultats de l'estimation rapide de la variation d'entropie

La cellule étudiée a été insérée dans le montage isolé utilisé pour la mesure de la capacité thermique (voir sous-section 1.3.6) et cet ensemble a été placé dans une enceinte climatique à 40 °C. La cellule a ensuite été soumise à un cycle comprenant : une décharge complète, une phase de refroidissement en circuit ouvert, une charge complète et une phase de refroidissement en circuit ouvert. Ce cycle a été effectué à trois régimes différents (à 0.5C, 0.75C et 1C) afin de comparer la qualité des résultats obtenus (figure 1.18), mais seul le cas à 0.75C sera détaillé. Son évolution en température a été reproduite sur la figure 1.16.

La cellule était à l'équilibre thermique avant que l'essai ne débute. Au lieu d'être à la température de l'enceinte, celle-ci était à un peu moins de 37 °C. Ceci s'explique par la présence des câbles de puissance, qui constituent un pont thermique entre la cellule et l'air à l'extérieur de l'enceinte (environ 20 °C). Afin que ceci n'impacte pas les calculs, la température extérieure de l'équation de la chaleur 1.21 a été remplacée par la température d'équilibre thermique de la cellule T_{eq}, ce qui mène à la relation 1.28.

$$\dot{Q} = C_{th}\,\dot{T}_{cell} + \frac{T_{cell} - T_{eq}}{R_{th}} \tag{1.28}$$

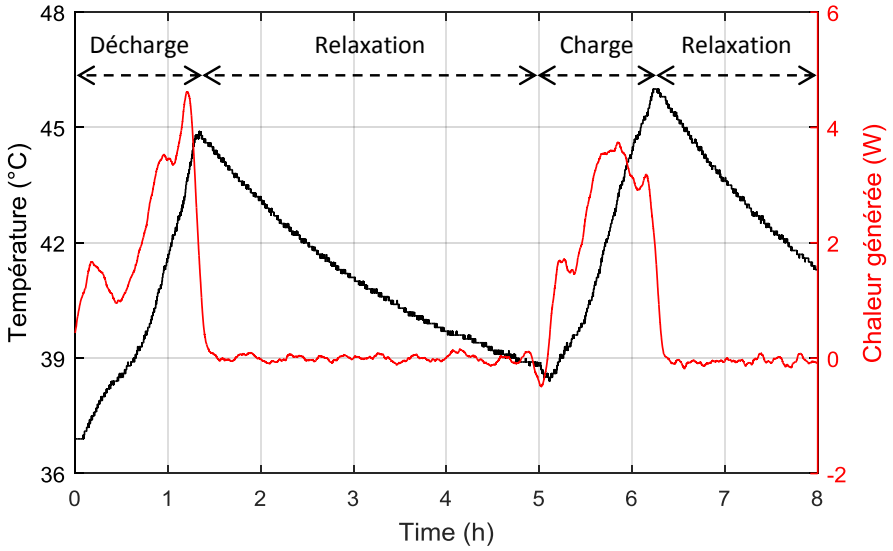

FIGURE 1.16 – Réponse en température et chaleur générée estimée de la cellule étudiée à un cycle de décharge-charge à 0.75C, entrecoupé de phases de relaxation.

L'estimation de la chaleur générée durant le cycle a été superposée au relevé en température de la figure 1.16. Le terme $\dot{T}_{cell}$ a été obtenu à l'aide d'une régression linéaire, effectuée sur une plage de temps de 400 s centrée sur le point de calcul. La résistance thermique globale R_{th} a été déterminée entre 2 h et 4 h à l'aide d'une routine d'optimisation, qui a mené à une valeur de 8.02 $K.W^{-1}$.

La courbe de chaleur générée (en rouge) varie de manière importante. Elle est globalement positive durant les phases de charge et de décharge. Il y a une phase où la chaleur est nettement négative en début de charge, où le refroidissement s'accélère. Elle est bien nulle en moyenne durant les phases de relaxation, ce qui était attendu. Durant ces dernières, il y a un bruit d'environ 0.1 W, ce qui est faible comparé aux valeurs obtenues, qui sont de l'ordre du Watt.

La courbe de génération est toujours continue, ce qui se voit tout particulièrement au début des phases de relaxation. En effet, alors que l'arrêt du courant est quasi-instantané, la génération de chaleur ne chute pas brutalement. Cela s'explique par le fait que la dérivée de la température $\dot{T}_{cell}$ est calculée sur une plage de temps de 400 s, ce qui a pour effet de lisser les résultats. La chaleur de mélange peut également avoir cet effet, à cause de la circulation de courants de ré-équilibrages internes qui génèrent des pertes.

Les chaleurs générées en charge et en décharge ondulent de manière marquée à cause de la variation d'entropie. Cela apparaît plus nettement sur la figure 1.17, où $\dot{Q}_{Ch}$ (carrés jaunes) et $\dot{Q}_{Dch}$ (ronds rouge) ont été tracés en fonction du SoC.

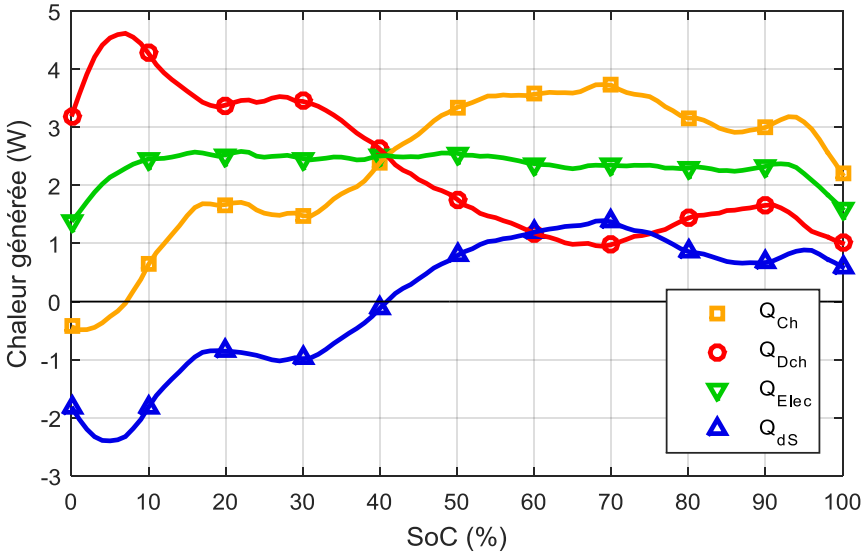

FIGURE 1.17 – Chaleurs générées en charge et en décharge exprimées en fonction du SoC. Estimation des pertes électriques et de la chaleur entropique correspondantes.

Les chaleurs générées en charge et en décharge sont symétriques, sauf en dessous de 10 % de SoC et au-delà de 90 % de SoC. Cela est confirmé par la courbe $\dot{Q}_{elec}$ (triangles verts pointants vers le bas), qui est la moyenne de $\dot{Q}_{Ch}$ et $\dot{Q}_{Dch}$. En effet, celle-ci est quasiment constante sur cette plage d'état de charge. Cette courbe correspond aux pertes électriques moyennes, qui sont de 2.5 W en moyenne. Elles sont donc du même ordre que la chaleur entropique moyenne $\dot{Q}_{\Delta S}$, qui est estimée en calculant la différence $\left(\dot{Q}_{Ch} - \dot{Q}_{Dch}\right)$ (triangles bleus pointants vers le haut).

La chaleur entropique obtenue est typique d'une cellule $LiFePO_4$/graphite [Eddahech 13, Damay 15]. La variation d'entropie correspondante a été reportée sur la figure 1.18, ainsi que les résultats obtenus pour les cycles aux régimes C/2 et 1C. Des mesures de la variation d'entropie par la méthode potentiométrique ont été ajoutées sur la 1.18 pour comparaison.

Les trois résultats donnés par la méthode proposée sont proches les uns des autres entre 10 et 90% SoC. En dehors de cette plage, ils sont biaisés par la façon dont est calculée la dérivée dT/dt, comme cela a déjà été précisé plus tôt. Ces résultats ne sont pas en accord total avec ceux de la méthode potentiométrique : les ordres de grandeurs sont bien respectés, mais il y a une divergence à 80% SoC et sur la plage entre 15 et 35% SoC. L'écart à 80% SoC pourrait être causé lui aussi par le calcul de la dérivée dT/dt, qui a tendance à lisser les résultats. En effet, d'après les résultats de [Schmidt 14], la variation d'entropie passe rapidement d'environ 0.4 $mV.K^{-1}$ à 1.5 $mV.K^{-1}$ dans cette zone, ce qui n'a pas été observé ici.

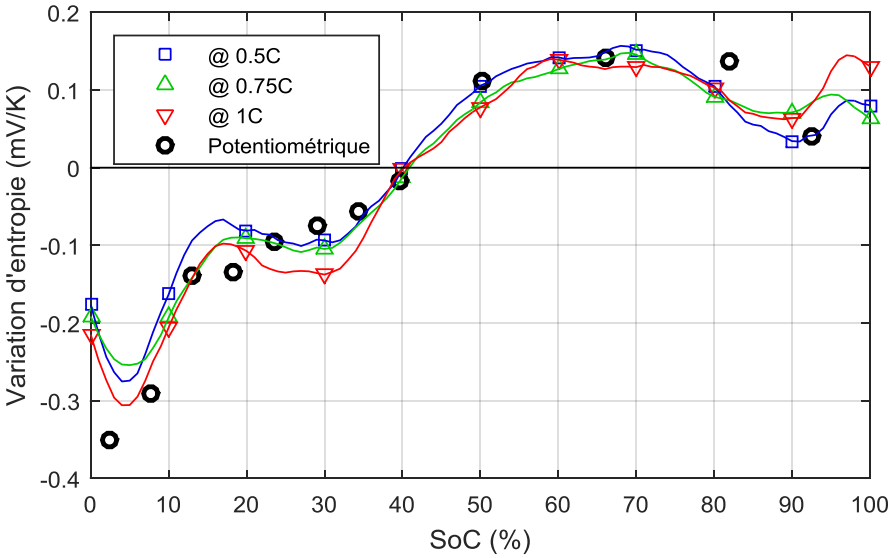

FIGURE 1.18 – Variation d'entropie obtenues par la méthode proposée à 0.5C, 0.75C et 1C et par la méthode potentiométrique.

Les divergences dans la zone entre 15 et 35% SoC sont plus étonnantes. Les résultats obtenus par la méthode proposée et par celle de [Schmidt 14] présentent une remontée de $\partial U_{oc}/\partial T$ autour de 15-20% SoC, ce qui n'apparaît pas clairement sur les résultats par méthode potentiométrique [Thomas 03, Reynier 04, Viswanathan 10, Schmidt 14]. Cette différence se produit dans la zone où l'hystérésis de l'OCP du graphite est la plus forte (figure 2.10 du chapitre 2), ce qui n'est peut-être pas qu'une coïncidence. Les mesures potentiométriques étaient rendues particulièrement difficiles dans cette zone, car l'OCV évoluait durant les cycles de température pour tendre vers une valeur moyenne entre les OCV de charge et de décharge. Cela pourrait signifier que l'organisation des ions lithium au sein du graphite a été modifiée par les changements de température, ce qui affecterait la variation d'entropie de l'électrode. Avec une méthode calorimétrique, en revanche, l'électrode travaille durant la mesure, ce qui conduit à penser que les résultats obtenus sont plus proches de ceux qui seraient observés durant le fonctionnement réel d'un pack batterie.

Il y a de légères différences entre les résultats obtenus à différents régimes. Notamment, les valeurs obtenues à 1C sont significativement plus basses que les autres en dessous de 40% SoC (resp. plus haut au dessus de 80% SoC). Cela est certainement dû à l'augmentation des pertes électriques en fin de décharge (resp. de charge), qui est plus marquée lorsque le courant est élevé. Cette augmentation a tendance à décaler les valeurs obtenues, car cela affecte l'hypothèse comme quoi la différence entre les pertes électriques en charge et en décharge est négligeable. Cette hypothèse est mieux respectée à faible régime, ce qui fait que les résultats à C/2 sont *a priori* les plus fiables.

La précision des résultats de cette méthode pourrait être améliorée en réduisant la

plage de temps sur laquelle la dérivée dT/dt est calculée. Ici, la résolution de la mesure de température n'était que de 0.1 °C, ce qui a créé un effet « marches d'escalier ». Il a alors fallu garder une plage de calcul assez large pour éviter que les résultats ne soient trop bruités. En disposant d'une mesure de température avec une résolution de l'ordre du centième de degré, l'estimation de la dérivée de la température dT/dt et les résultats seraient plus nets.

Enfin, il semble que l'utilisation d'un modèle thermique simple et d'une cellule bien isolée thermiquement permettent d'estimer sa génération de chaleur avec une précision satisfaisante. De plus, la qualité des résultats obtenus confirme que la valeur de la capacité thermique est précise.

Grâce à cette méthode, l'une des deux sources de chaleur du modèle thermique a pu être caractérisée. La chaleur entropique peut désormais être simulée au sein du modèle thermique proposé. Comme cela a été précisé en introduction, les pertes électriques sont estimées par deux approches dans cette étude : à partir d'une mesure de tension ou à l'aide d'un modèle d'impédance. La prochaine section traite de la validation du modèle thermique en utilisant la première approche.

1.4 Validation du modèle thermique

Le modèle thermique proposé peut être utilisé sans être couplé à un modèle de pertes électriques, car ces dernières peuvent être estimées à partir de la tension de fonctionnement de la cellule (cf. équation 1.5). Cette section présente la validation du modèle proposé, en utilisant les paramètres thermiques et la courbe de variation d'entropie déterminés dans la section précédente.

Après avoir détaillé les conditions expérimentales de l'essai de validation, la réponse en température de la cellule sera comparée aux résultats de simulation. Enfin, la qualité du modèle sera discutée afin de mettre en avant ses apports et ses limitations.

1.4.1 Conditions expérimentales

La cellule étudiée est une cellule $LiFePO_4$/graphite prismatique de 40 Ah. Elle a été placée dans le montage expérimental présenté plus tôt permettant de favoriser le refroidissement par le fond de son boîtier (figure 1.6). La température du support thermorégulé a été fixée à 5 °C. Des thermocouples ont été placés pour mesurer :

— T_{surf} : la température de l'une des grandes faces de la cellule ;
— T_{air} : la température ambiante de la pièce de test ;
— $T_{support}$: la température réelle du support thermorégulé.

La cellule a été préparée en la chargeant à 100% selon le protocole CCCV (3.7 V, régime C/10). Après l'avoir laissée revenir à sa température et à sa tension d'équilibre, elle été soumise au protocole suivant :

— décharge complète à 2C ;
— repos en circuit ouvert pendant 30 min ;
— charge complète à C/2 selon le protocole CCCV (3.7 V, régime C/10) ;
— repos en circuit ouvert pendant 1 h.

Cet essai a été reproduit à l'aide du modèle thermique développé dans ce chapitre. Les mesures des températures de l'air et du support thermorégulé ont été utilisées pour imposer celles des nœuds correspondants. La chaleur générée durant l'essai a été estimée à l'aide de la formule 1.5. Les courbes d'OCV et de variation d'entropie ont été déterminées au préalable, selon les méthodes proposées dans les sous-sections 1.3.8 et 2.3. La tension de la cellule a été enregistrée par le Digatron (BTS-600).

1.4.2 Résultats et discussions

Les pertes électriques ont été calculées à chaque pas de calcul et ont été reportées sur la figure 1.19 en fonction du temps (en rouge). La génération de chaleur totale, qui

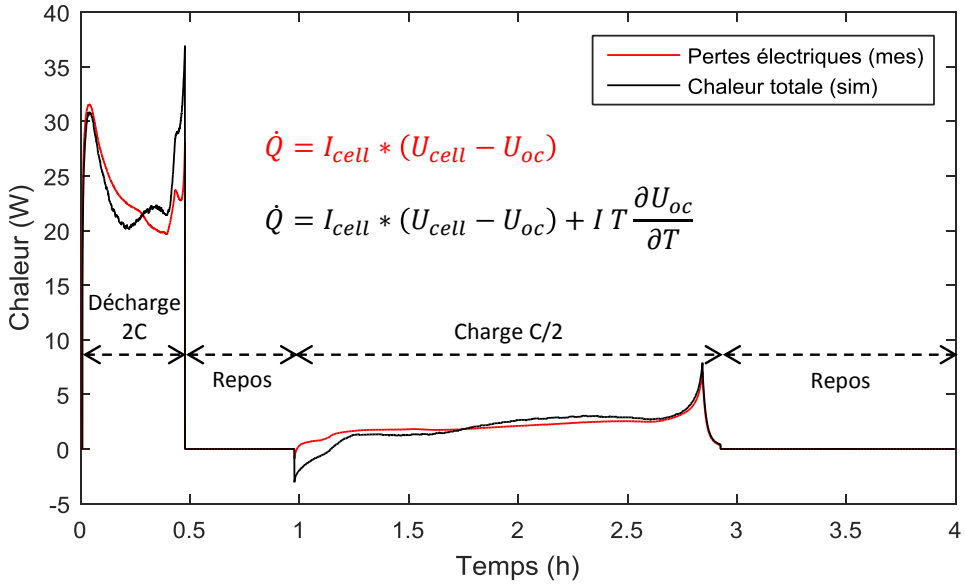

FIGURE 1.19 – Pertes électriques et chaleur générée totale durant le profil de validation.

a été injectée dans le nœud central du modèle thermique, a été reproduite sur la même figure (en noir).

La chaleur générée durant la décharge à 2C est très nettement supérieure à celle de la charge à C/2. Les pertes Joule augmentent très rapidement en début de décharge, alors que la cellule se polarise, pour atteindre 31 W. Ensuite, elles diminuent au fur et à mesure que la température de la cellule augmente avant de ré-augmenter en toute fin de décharge (figure 1.20). En revanche, les pertes électriques sont quasiment constantes pendant la charge, parce que la température évolue peu. Tout comme à la fin de la décharge, les pertes augmentent significativement à la fin de la charge. La variation d'entropie vient modifier l'allure de la génération de chaleur, notamment en accentuant encore le pic de pertes de la fin de décharge. En début de charge, celle-ci consomme plus de chaleur que les pertes n'en produisent, ce qui fait refroidir la cellule.

En réponse à ce profil de génération de chaleur, la température de surface de la cellule passe de 13 à 40 °C durant la décharge. Cette phase d'échauffement est bien reproduite par le modèle, ce qui valide la valeur de la capacité thermique. La cellule refroidit rapidement durant la première phase de repos. Là aussi, le modèle et les mesures sont proches, ce qui valide la modélisation du refroidissement dans sa globalité.

La cellule continue de refroidir au début de la charge, à cause de la consommation d'énergie par la chaleur entropique. A partir du milieu de la charge, à environ 2 h, un quasi-équilibre thermique est atteint, où la température simulée (en vert) de la grande face du boîtier est légèrement inférieure à la température mesurée (en rouge). Cela reflète un léger déséquilibre entre les refroidissements vers le support et vers l'air ambiant, dû à

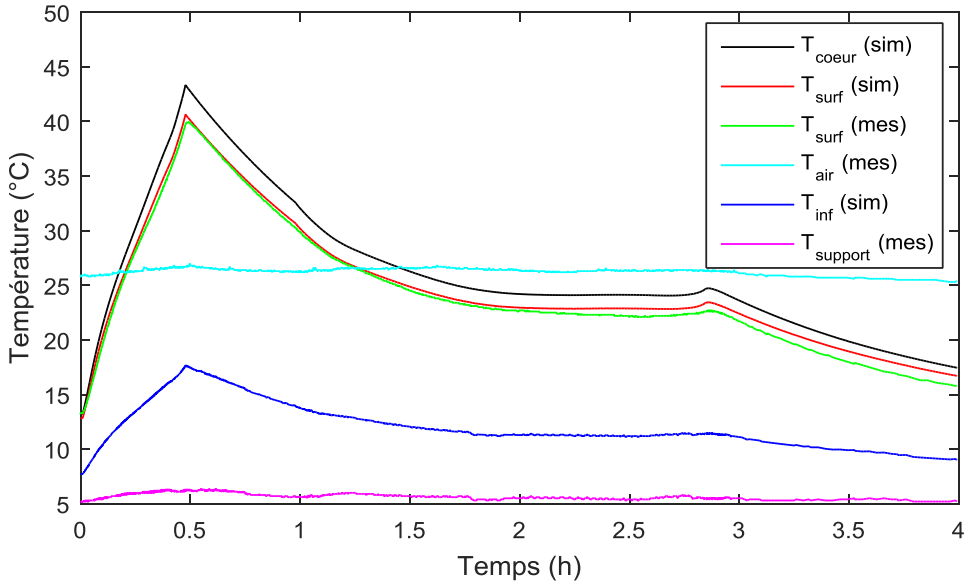

FIGURE 1.20 – Réponses en température de la cellule au profil de validation (mesurée et simulée).

des erreurs sur les valeurs de certaines résistances thermiques. Malheureusement, il n'est pas trivial de détecter où sont ces erreurs. Cet écart se creuse encore durant la dernière phase de repos, après $t = 3\ h$. La qualité de la simulation est néanmoins satisfaisante, puisque l'erreur quadratique moyenne entre les températures mesurées et simulées est de 0.6 °C sur l'ensemble de l'essai.

Les prédictions du modèle fournissent des informations intéressantes sur le comportement thermique de la cellule. L'écart de température entre une grande face du boîtier T_{surf} et le cœur T_{coeur} de la cellule atteint 2.7 °C à la fin de la décharge. Ainsi, le cœur actif ne serait pas soumis à un trop fort gradient de température, qui risquerait d'affecter ses performances électrochimiques. En revanche, la différence entre les températures de la grande face et du fond du boîtier T_{inf} atteint 23.0 °C, ce qui reflète une forte conduction de chaleur à travers le boîtier. En effet, le modèle prédit un flux de chaleur important du cœur vers le support thermorégulé (figure 1.21), qui transite nécessairement par le boîtier.

A la fin de la décharge ($t = 0.5h$), la chaleur évacuée à travers le boîtier vers le support est de 6.4 W, contre 1.3 W par les câbles de puissance et 0.4 W à travers les isolants des faces du boîtier. Ainsi, 79% du refroidissement est estimé être dû au support, 16% par les câbles de puissance et seulement 5% par les faces du boitier. Le montage permet donc bien de favoriser le refroidissement de la cellule par le fond. Toutefois, les fuites thermiques par les câbles restent importantes, ce qui peut être une source d'erreur majeure. Cela doit encourager le modélisateur à y accorder le plus grand soin.

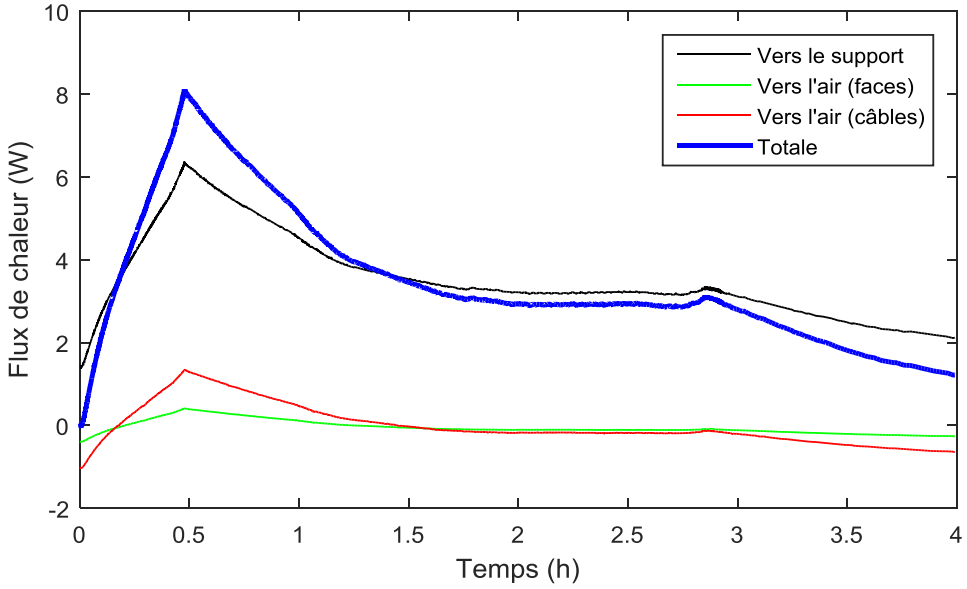

FIGURE 1.21 – Flux de chaleur vers le support et vers l'air ambiant, passant par les câbles de puissance et par les faces du boîtier à travers les isolants thermiques.

1.5 Conclusion sur la modélisation thermique d'une cellule

La modélisation thermique de cellules électrochimiques de différentes géométries a été proposée dans ce chapitre, en se basant sur leurs constitutions. Notamment, les contacts thermiques entre leurs cœurs actifs et leurs boîtiers sont détaillés, ainsi que les transferts entre leurs cœurs et leurs bornes.

Un modèle plus fin a été réalisé pour une cellule $LiFePO_4$/graphite prismatique de 40 Ah. Un montage expérimental a été réalisé pour forcer le refroidissement de cette cellule par le fond de son boîtier. Elle a été posée à la verticale sur un support thermorégulé et toutes ses autres faces, ainsi que ses câbles de puissance, ont été couverts de matériaux isolants. L'objectif était de forcer le passage des calories par la résistance de contact entre la cellule et le support, ce qui favorise sa détermination précise. De plus, la convection est une source d'incertitude importante dans tout modèle thermique, c'est pourquoi son impact a été réduit au maximum.

Ce montage expérimental a permis de caractériser la cellule en tenant compte de tous ses modes de refroidissement (par le fond du boîtier, par les câbles et, dans une moindre mesure, par ses autres faces). Les paramètres du modèle thermique ont été déterminés à l'aide de méthodes analytiques et expérimentales. La capacité thermique, notamment, a été estimée par des méthodes analytique et expérimentale, qui ont mené à des résultats similaires. Ce modèle a été validé avec une précision de 0.6 °C, ce qui est satisfaisant pour une prédiction en vue d'un dimensionnement.

La simulation a permis de mettre en avant qu'une part non négligeable du refroidissement se faisait par les câbles de puissance, ce qui peut être une source majeure d'erreur. Ce modèle est une brique élémentaire qui ouvre la voie à la caractérisation d'autres modes de refroidissement que celui par le fond, tels que des refroidissements par convection sur une ou plusieurs faces ou encore par la connectique.

Le modèle thermique proposé est utilisable à condition d'estimer les pertes électriques à partir d'une mesure de tension. La chaleur entropique, quant à elle, est estimée à partir d'une table de variation d'entropie. Une méthode a été proposée dans ce chapitre pour estimer cette grandeur de manière simple et rapide. En l'état, ce modèle est déjà utilisable dans un BMS pour la prédiction de l'échauffement de la cellule, de sa température interne, pour le pilotage d'un système de refroidissement actif, etc.

En couplant ce modèle thermique avec un modèle de pertes électriques, il devient possible de simuler le comportement thermique de la cellule hors ligne, à partir uniquement d'un profil de courant. Ces modèles couplés sont utilisables dans un outil de dimensionnement d'un pack batterie et de son système de refroidissement. Cependant, la caractérisation et la simulation des pertes électriques présentent de nombreuses difficultés, c'est pourquoi les deux chapitres suivants sont consacrés à leur modélisation et à la détermination de leurs paramètres. Le quatrième chapitre est dédié à la validation des modèles couplés sur cellule, puis sur un pack batterie.

2 Modélisation pour l'estimation des pertes électriques

Les pertes électriques ont une contribution majeure dans la génération de chaleur d'une batterie, c'est pourquoi leur estimation fait partie intégrante d'un modèle thermique. Celles-ci ont été déduites d'une mesure de tension pour la validation du modèle thermique à la fin du chapitre précédent. Afin de pouvoir simuler la température d'une cellule sans réaliser d'essais, une solution consiste à estimer la surtension de la cellule à l'aide d'un modèle d'impédance.

Les phénomènes électrochimiques en jeu sont complexes et fortement non-linéaires (dépendances à l'état de charge, au courant et à la température), ce qui les rend difficiles à modéliser de manière simple. Notamment, la modélisation du phénomène de diffusion représente une difficulté considérable. Sa caractérisation précise est nécessaire à la qualité des simulations lors de sollicitations longues (comme le roulage d'un VE sur autoroute). Cela nécessite de caractériser la batterie sur des temps longs pouvant conduire à des variations importantes de son état physique (SoC ou température).

Le modèle proposé dans ce chapitre permet de représenter le comportement électrique de la cellule sur des durées importantes. La méthode développée pour la détermination des paramètres de son impédance tient compte des variations de température et de SoC durant la mesure, dont l'impact sur les résultats est discuté.

2.1 Justification du choix de modélisation par un circuit électrique équivalent

Comme pour la modélisation thermique, les phénomènes électrochimiques peuvent être simulés à l'aide de modèles physiques (équations aux dérivées partielles (PDE) [Farkhondeh 13]) ou de modèles comportementaux (modèle à constantes localisées [Buller 05, Kuhn 06, Raël 13]). Les modèles à base de PDE décrivent chacun des phénomènes électrochimiques ayant lieu au sein de la batterie et permettent de calculer l'évolution de ses grandeurs physiques. Cette méthode tient compte de l'ensemble de la physique du système, ce qui nécessite une grande quantité de paramètres difficiles à déterminer expérimentalement [Edouard 15].

Les modèles à base de PDE peuvent aider à la compréhension des mécanismes impliqués dans le fonctionnement d'une batterie, tels que l'insertion des ions dans la matière active [Newman 03, Malik 13, Sasaki 13], des phénomènes d'hystérésis [Dreyer 10, Moskon 13] ou encore les mécanismes liés au vieillissement [Prada 13, Eddahech 14, Lawder 14].

En revanche, une modélisation par constantes localisées, ou circuit électrique équivalent, s'attache à représenter la dynamique électrique globale de la batterie sans qu'il soit nécessaire de la relier à des phénomènes physiques [Huria 12, Gandolfo 15]. Elle nécessite une puissance de calcul réduite ainsi qu'un nombre limité de paramètres, ce qui en fait une méthode bien adaptée à la problématique de cette étude. Des approches intermédiaires visent à améliorer les circuits électriques équivalents en établissant un lien entre leurs composants et la physique qui leur est associée [Kuhn 04, Raël 13, Illig 14, Heubner 15].

Les circuits électriques équivalents peuvent également permettre de comprendre certains mécanismes associés à la dynamique électrique de la batterie comme l'hystérésis de l'OCV [Roscher 11] ou la création et la persistance de gradients de SoC en circuit ouvert [Fleckenstein 11]. Néanmoins, ces modèles sont plus souvent utilisés pour optimiser le fonctionnement global d'un système incluant une batterie [Buller 05, Kuhn 04, Raël 13] et pour des observateurs d'état de charge [Do 12, Rahimi-Eichi 14] ou d'état de santé [Gholizadeh 14]. Leurs paramètres peuvent être déterminés dans le domaine fréquentiel par impédancemétrie [Gagneur 13, Heubner 15] ou encore dans le domaine temporel par une série de créneaux de courant [Mihet-Popa 13, Damay 15] ou par DRT (*Distribution of Relaxation Times*) [Schmidt 13, Hentunen 14].

2.2 Modèle électrique d'une cellule électrochimique

2.2.1 De la constitution de la cellule au modèle de Randles

Une batterie est un assemblage de deux électrodes, isolées électriquement par un séparateur (figure 2.1). Ces éléments sont mouillés par un électrolyte qui permet aux ions de transiter d'une électrode à l'autre. Chaque électrode est faite d'une couche de matière active déposée sur un collecteur de courant. Ce dernier permet aux électrons de transiter entre la matière active et sa borne. En branchant une charge (moteur, lampe, radiateur, etc.) aux deux bornes de la cellule, on obtient alors un circuit fermé où circule un courant.

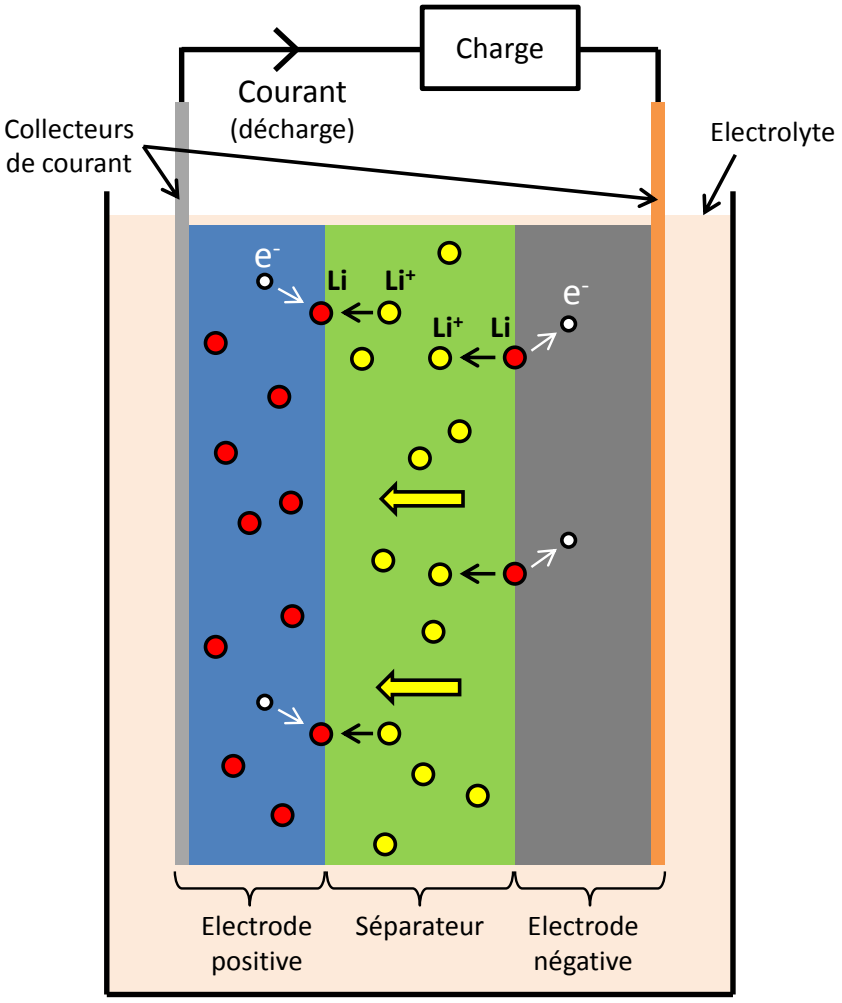

FIGURE 2.1 – Schéma du fonctionnement d'une batterie lithium-ion en décharge.

Le comportement électrique de cette cellule peut être modélisé par le circuit électrique équivalent de la figure 2.2 [Kuhn 04]. On y retrouve les différents éléments de la figure 2.1 qui sont détaillés ci-après en prenant pour exemple une cellule $LiFePO_4$/graphite.

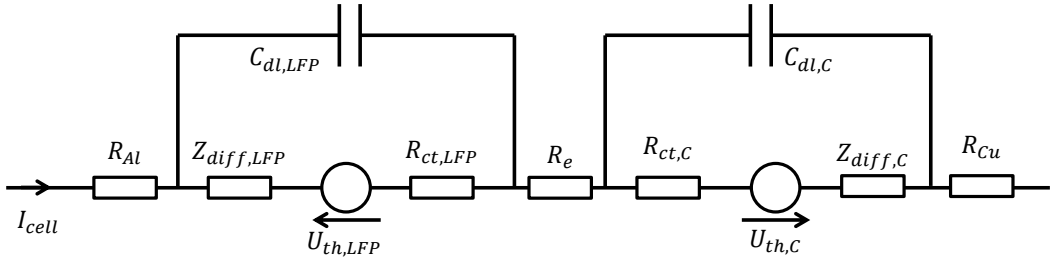

FIGURE 2.2 – Modèle électrique à 2 électrodes.

Les collecteurs de courant - en aluminium pour l'électrode positive et en cuivre pour la négative - sont représentés par des résistances pures R_{Al} et R_{Cu}. De la même manière, l'électrolyte est modélisé par une simple résistance R_e correspondant à la mobilité ionique.

Les autres éléments à modéliser sont le siège de phénomènes dynamiques qui sont décrits succinctement ci-après. Pour pouvoir entrer dans la matière active, un ion Li^+ de l'électrolyte doit se combiner avec un électron. Avant cela, ces deux éléments se rapprochent l'un de l'autre à l'interface (matière active) - (électrolyte). Physiquement, il y a alors une accumulation de charges positives et négatives de part et d'autre de l'interface, ce qui se traduit par un effet capacitif. Celui-ci est appelé « effet de double couche » (*double layer* en anglais) et il est modélisé par une capacité C_{dl} en parallèle de la matière active. L'insertion (ou la désinsertion) de l'ion dans la matière active est appelée « transfert de charge » (*charge transfer* en anglais), auquel on fait correspondre une résistance électrique appelée R_{ct}.

Une fois insérés dans la matière active, les ions migrent sous la pression des autres ions et ils se répartissent progressivement de manière à minimiser l'énergie de l'ensemble du système. Ce phénomène est appelé diffusion et il est décrit par les équations de Fick. Pour un cas unidimensionnel, celles-ci prennent la forme des équations 2.1, avec D un coefficient de diffusion, C la concentration en ion et J le flux. La première équation établit le lien entre le flux d'ions et le gradient spatial de concentration. La seconde relie l'évolution temporelle de la concentration au gradient spatial du flux d'ions. Ces deux équations peuvent être combinées pour obtenir l'Équation 2.2. Celle-ci est complétée par des conditions aux limites, qui permettent de déterminer l'évolution du gradient de concentration dans l'espace et dans le temps.

$$J(x,t) = -D\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \qquad \frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial J(x,t)}{\partial x} \tag{2.1}$$

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \tag{2.2}$$

Deux cas particuliers de diffusion sont représentés sur les figures 2.3 et 2.4. Dans les deux cas, le flux d'ions est imposé au début de la longueur de diffusion (en $x = 0$), ce qui équivaut à imposer un courant. Des images du gradient de concentration à différents instants sont représentées afin de comprendre comment celui-ci évolue dans l'espace (selon x) et dans le temps. Le cas de la diffusion limitée a été représenté sur la figure 2.3a. La valeur de la concentration y est imposée constante à la fin de la longueur de diffusion (ici, on a choisit $C(x = 1, t) = 0$).

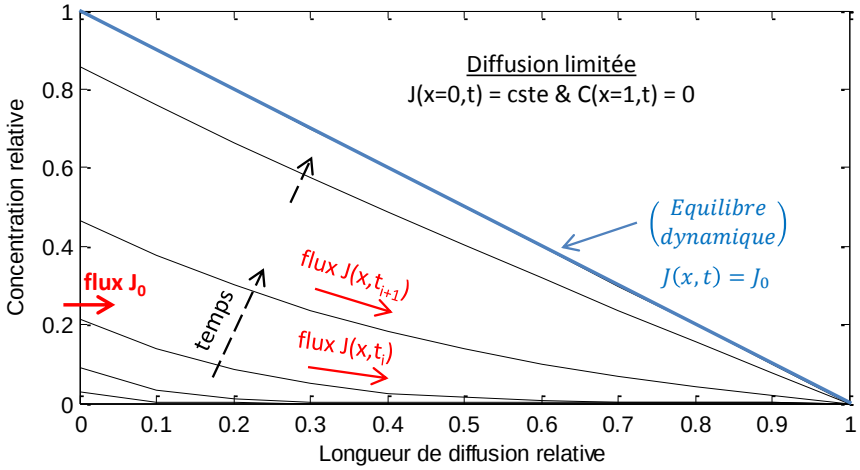

FIGURE 2.3 – Diffusion 1D sous un flux constant en $x = 0$: simulation de l'évolution spatio-temporelle de la concentration relative à partir des équations de Fick, dans un cas de diffusion limitée.

Initialement, la concentration est nulle partout ($C(x, t = 0) = 0$). Puis, sous l'action du flux J_0 en $x = 0$, la concentration va augmenter autour de ce point. Le gradient de concentration ainsi créé va permettre aux ions de diffuser vers les x croissants. L'évolution du gradient de concentration se poursuit vers les x croissants tout en gagnant en amplitude. Lorsque la fin de la longueur de diffusion est « atteinte », la condition à la limite $C(x = 1, t) = 0$ commence à impacter l'allure du gradient de concentration. Ce dernier tend à sa linéariser tout en continuant de gagner en amplitude jusqu'à se stabiliser. Le système atteint alors un équilibre dynamique (régime stationnaire) avec un gradient $\partial C(x,t)/\partial x$ constant quel que soit x. La première des équations 2.1 nous permet d'ajouter que le système est traversé par un flux d'ions homogène $J(x,t) = J_0$.

La figure 2.4 schématise le cas de la diffusion restreinte, dans lequel le flux d'ion est nul à la fin de la longueur de diffusion, soit $J(x = 1, t) = 0$. Dans les premiers instants, l'évolution spatio-temporelle de la concentration est la même que celle de la diffusion limitée. Cependant, tous les ions qui arrivent à la fin de la longueur de diffusion sont

bloqués et s'accumulent. De ce fait, la concentration y augmente régulièrement. Rapidement, celle-ci augmente de manière homogène, proportionnellement à J_0, et se poursuit jusqu'à ce que l'apport en ion soit stoppé (ou jusqu'à ce que d'autres phénomènes se déclenchent).

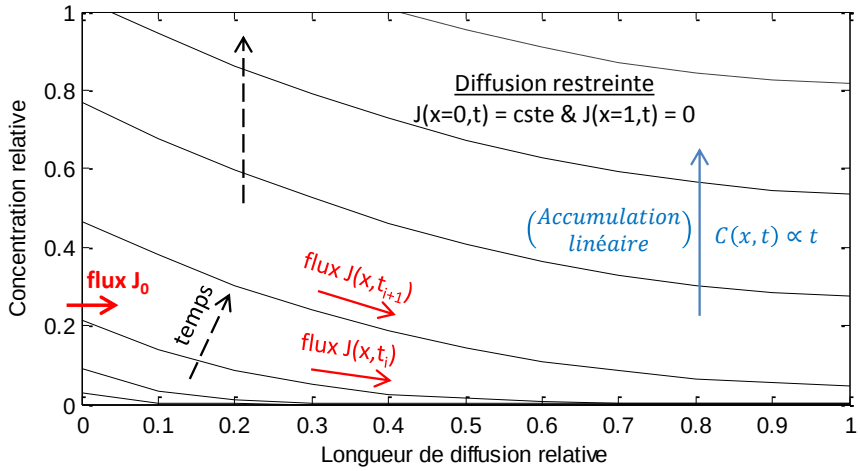

FIGURE 2.4 – Diffusion 1D sous un flux constant en $x = 0$: simulation de l'évolution spatio-temporelle de la concentration relative à partir des équations de Fick, dans un cas de diffusion restreinte.

D'un point de vue électrique, le potentiel électrique d'une électrode est l'image de sa concentration en ion au début de sa longueur de diffusion (dans le cas des batteries : à la surface des grains de matière active). L'évolution de ce potentiel en réponse à une sollicitation en courant peut être modélisée par une impédance de diffusion Z_{diff}, dont les caractéristiques dépendent du type de diffusion considéré [Gagneur 13] :

— **la diffusion semi-infinie** : il s'agit d'un cas d'école où les ions se propagent le long d'une longueur de diffusion infinie. En pratique, c'est ce qu'il se passe tant que les ions n'ont pas encore atteint la fin de la longueur de diffusion. Cela explique que les cas de diffusion limitée et restreinte soient similaires pour des temps courts (figures 2.3 et 2.4). Sur un diagramme de Nyquist (figure 2.5a), cette impédance prend la forme d'une demi-droite à 45°, appelée impédance de Warburg. La réponse en tension de cette impédance à un échelon de courant a été schématisée sur la figure 2.5b.

— **la diffusion limitée** : l'équilibre dynamique qui est atteint après un certain temps équivaut à un comportement résistif pur. Sur le diagramme de Nyquist de la figure 2.5a, cela se traduit par un retour vers l'axe des réels pour les basses fréquences. Dans le cas d'une réponse en tension à un échelon de courant, celle-ci tend vers une valeur constante (figure 2.5b).

— **la diffusion restreinte** : la concentration et le potentiel électrique tendent à augmenter linéairement après un certain temps (figure 2.5b). Ceci équivaut à un

comportement capacitif, d'où une impédance qui tend asymptotiquement vers les imaginaires négatifs (figure 2.5a).

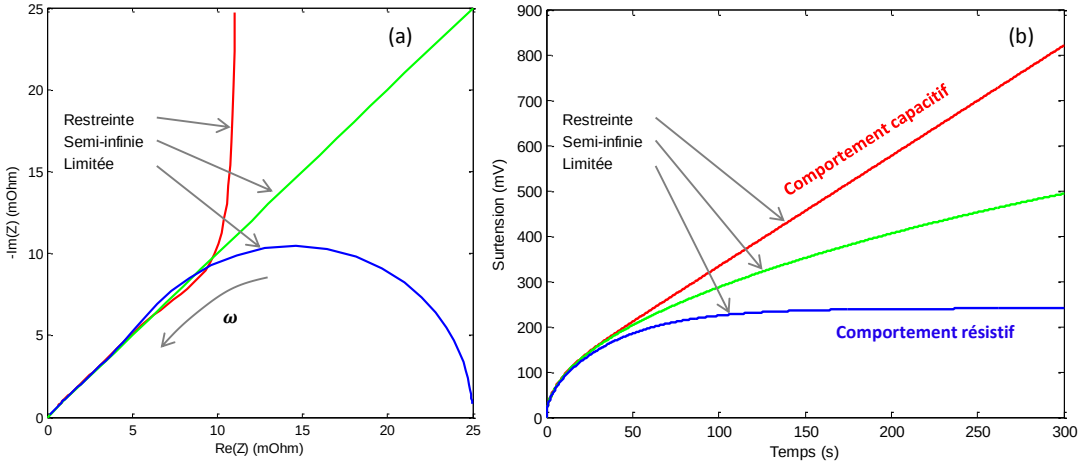

FIGURE 2.5 – Impédances liées à des diffusions restreinte, semi-infinie et limitée. (a) Diagramme de Nyquist et (b) réponses temporelles à un échelon de courant.

Le modèle complet de la figure 2.2 est apte à représenter le comportement électrique de bon nombre de cellules électrochimiques, dont il faut identifier le comportement diffusif. Cependant, ce modèle contient un nombre important de paramètres non linéaires à déterminer, ce qu'il n'est pas toujours possible de faire à partir de mesures de courant et de tension. Généralement, le problème est simplifié en combinant les dynamiques des deux électrodes en une seule. On obtient alors le modèle de Randles simplifié présenté sur la figure 2.6a.

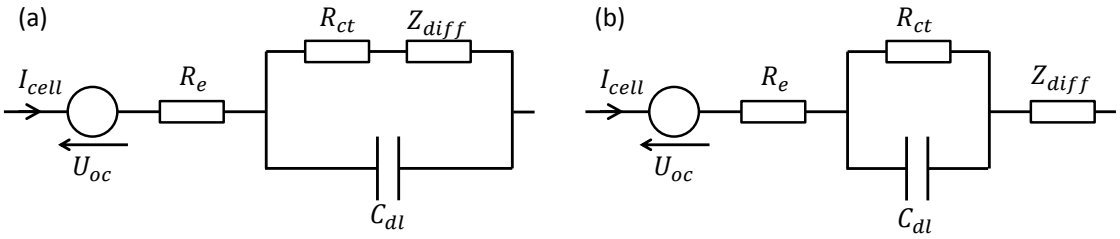

FIGURE 2.6 – (a) Modèle électrique de Randles et (b) modèle électrique de Randles modifié, avec séparation des dynamiques de transfert de charge et de diffusion.

La source de tension U_{oc} correspond à l'OCV de la cellule (la partie 2.2.3 est consacrée à sa modélisation). Elle est placée en série avec l'impédance de la cellule, composée des éléments déjà vus ci-avant et d'une résistance d'électrolyte R_e qui englobe aussi les résistances des collecteurs R_{Cu} et R_{Al}.

Une dernière simplification peut être effectuée si les dynamiques du transfert de

charge et de la diffusion sont suffisamment distinctes l'une de l'autre. On peut alors séparer l'impédance de diffusion Z_{diff} du transfert de charge comme l'illustre la figure 2.6. L'intérêt principal de cette simplification est d'alléger les calculs pour la simulation et pour la détermination des paramètres électriques.

L'étude de la cellule à modéliser à montrer que son comportement diffusif était assimilable au cas de la diffusion limitée. La sous-section qui suit présente les essais qui ont permis d'aboutir à cette conclusion.

2.2.2 Mise en évidence et modélisation de la diffusion limitée

Mise en évidence d'un régime pseudo-stationnaire

Une batterie dont la diffusion est de type limitée tend vers un équilibre dynamique lorsqu'elle est soumise à un courant constant. Pour une vraie cellule, il n'est pas exact de parler de régime stationnaire, car ses paramètres électriques évoluent avec le SoC (comme cela sera montré plus tard). Ainsi, la surtension augmente d'abord à cause de la dynamique de la diffusion, mais elle augmente aussi avec le SoC, indépendamment du temps. Pour cette raison, ce fonctionnement sera ici qualifié de régime pseudo-stationnaire.

Il est proposé de mettre en évidence ce comportement en comparant deux charges à C/2 : une à courant continu et une en GITT (*Galvanostatic Intermittent Titration Technique*). Pour obtenir un résultat valable, il faut comparer les tensions de charge pour les mêmes valeurs de SoC et de température. Si la régulation en SoC ne pose aucun problème en laboratoire, la température est toujours susceptible d'évoluer de plusieurs degrés durant une charge continue, ce qui aura un effet non négligeable sur la tension. Pour la charge intermittente (GITT), la température est régulée facilement grâce aux phases de relaxation à courant nul. Quant à la charge continue, l'idéal serait de pouvoir la réaliser à température quasi-constante, ce qui a été approché de la manière suivante.

La cellule a été placée dans une enceinte climatique à 25 °C, puis elle a été « préchauffée » par une décharge complète à C/2 juste avant d'être immédiatement chargée au même régime. La tension de la charge a été reportée sur la figure 2.7 en fonction du SoC absolu. Afin d'estimer sa température de fonctionnement moyen, cette charge a été superposée à deux charges en GITT à C/2 (30 *min* de pause) : une à 25 °C et une à 35 °C.

Bien que la cellule soit la même, les essais ont été réalisés pour des états de santé différents de la batterie. En effet, la capacité de la cellule a légèrement diminuée entre les charges en GITT (cellule quasi-neuve) et la charge continue (après que la cellule ait été longuement caractérisée). Néanmoins, cela ne pose aucun problème pour ce que nous cherchons à obtenir : à savoir une estimation de la température de la cellule durant sa charge continue.

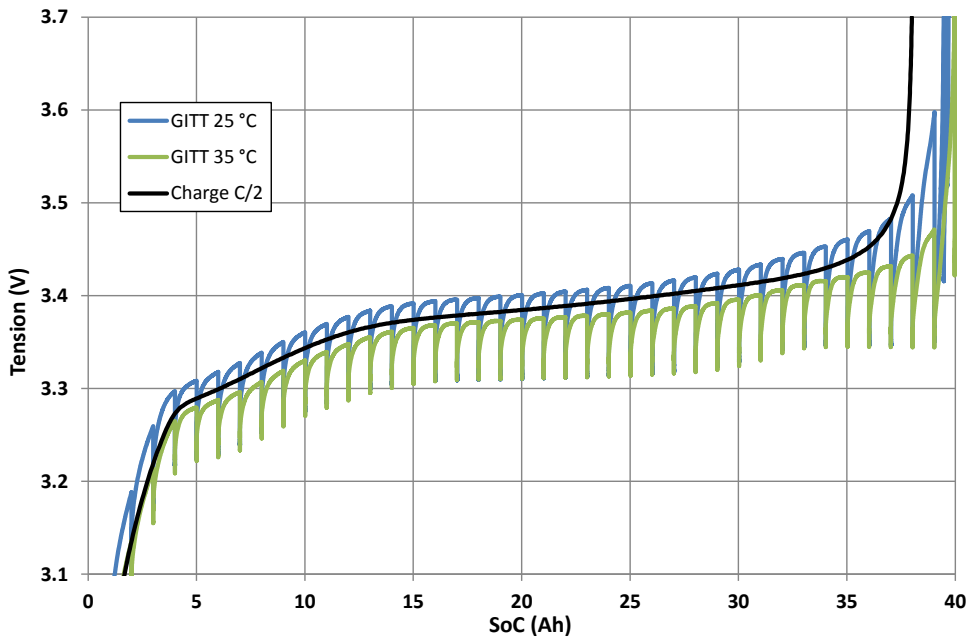

FIGURE 2.7 – Superposition de charges à C/2 : en GITT à 25 °C et à 35 °C et en continu à C/2 dans une enceinte à 25 °C (précédée d'une décharge à C/2).

Si la diffusion de la cellule est bien de type limitée, les enveloppes supérieures des courbes de charge en GITT devraient pouvoir être superposées avec les charges continues à ces mêmes températures. En supposant que la tension évolue de manière linéaire avec la température entre 25 °C et 35 °C, la température moyenne de la charge à C/2 a été estimée comme étant de 31.6 °C. Une charge en GITT (30 *min* de pause) a été effectuée à cette température et elle a été superposée à la charge continue en fonction du SoC absolu (figure 2.8).

Globalement, l'enveloppe supérieure de la courbe de charge en GITT se superpose bien à la charge continue. Il y a un décalage notable entre les deux charges en deçà de 5 *Ah*, que l'on peut expliquer par le fait que la charge continue ait été effectuée juste après une décharge, sans laisser le temps à la cellule se relaxer. Ainsi, celle-ci était polarisée en décharge et elle a pu avoir besoin de plus de temps avant d'être complètement polarisée en charge.

La bonne superposition des charges continue et intermittente prouve que l'on peut considérer que la tension ne dépend plus du temps après un régime transitoire de quelques minutes seulement. Lorsque la tension évolue durant le régime pseudo-stationnaire, il faut y voir la conséquence d'une variation de SoC et/ou de température plutôt qu'un effet dynamique.

La démarche ci-avant a mis en évidence un fonctionnement en régime permanent, atteint après quelques minutes seulement (environ 3 *min* en charge à C/2 et à 25 °C).

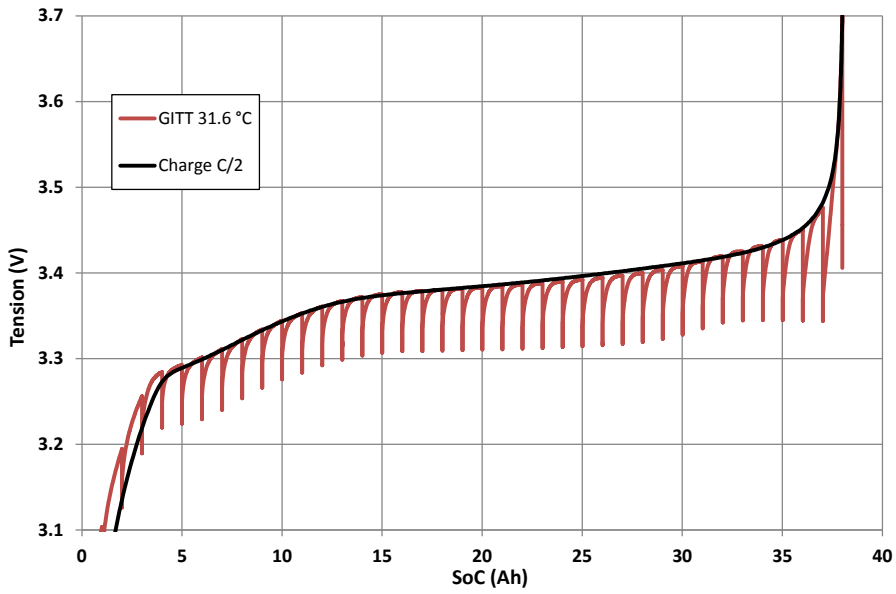

FIGURE 2.8 – Superposition de charges continue (estimée à 31.6 °C en moyenne) et intermittentes (régulée à 31.6 °C).

Comme attendu, cela va dans le sens d'une modélisation du phénomène de diffusion par une impédance de diffusion limitée. Il est important de noter qu'il s'agit là d'un effet diffusif observé depuis une échelle macroscopique, correspondant au fonctionnement global du système. Une observation à l'échelle d'un grain de matière active pourrait donner des résultats très différents.

Cette diffusion limitée apparente signifie que la cellule atteint un équilibre dynamique lorsqu'elle est soumise à un courant constant. Une interprétation de cet équilibre peut être tentée en partant du principe que les grains de matière absorbe/libère des ions, non pas en même temps, mais les uns après les autres. Cette théorie est assez largement acceptée dans la littérature [Dreyer 10, Malik 13]. Ainsi, à l'échelle d'une électrode, l'insertion ou la désinsertion se fait en répétant un même processus en continu. Il y a une forme d'équilibre dynamique dans ce fonctionnement, qui se poursuit identique à lui-même jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de grains de matière active disponibles.

La dynamique de la cellule se comportant bien comme celle d'une diffusion limitée, c'est la modélisation de l'impédance équivalente à ce phénomène qui sera détaillée ci-après.

Modélisation de la diffusion limitée

L'impédance associée à une diffusion limitée Z_{diff} peut être modélisée par une tangente hyperbolique, comme le montre l'Équation 2.3 [Gagneur 13, Mauracher 97]. Celle-

ci dépend de deux paramètres de diffusion k_1 et k_2, qui sont des regroupements de plusieurs paramètres physiques (coefficient de diffusion, surface d'échange, constante de Faraday, concentration...). Il est bon de remarquer que ceci englobe également le cas de la diffusion semi-infinie, puisqu'elle peut être approximée par un modèle de diffusion limitée [Kuhn 06].

$$Z_{diff}(s) = \frac{k_2}{\sqrt{s}} \tanh\left(\frac{k_1}{k_2}.\sqrt{s}\right) \tag{2.3}$$

L'Équation 2.3 peut être décomposée grâce au théorème de Mittag-Leffler [Kuhn 06], ce qui donne :

$$Z_{diff}(s) = \frac{k_2}{\sqrt{s}} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{\frac{2k_1\sqrt{s}}{k_2}}{\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^2 s + \left(p\pi - \frac{\pi}{2}\right)^2} \tag{2.4}$$

Cette expression peut alors être simplifiée pour obtenir :

$$Z_{diff}(s) = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{8k_1}{4\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^2 s + \pi^2 (2p-1)^2} \tag{2.5}$$

Cette impédance est assimilable à celle d'une série infinie de circuits RC parallèles, qui s'exprime comme :

$$Z_{diff}(s) = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{R_{diff,p}}{1 + R_{diff,p}\ C_{diff,p}\ s} = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{R_{diff,p}}{1 + \tau_{diff,p}\ s} \tag{2.6}$$

Le schéma de la figure 2.6 est donc modifié pour obtenir celui de la figure 2.9. Celui-ci ne comporte qu'un nombre limité de circuits RC car il n'est pas possible d'effectuer des calculs sur une infinité de composants. En pratique, on utilise donc n circuits RC, selon un compromis entre le temps de calcul et la précision souhaitée. Les valeurs des composants $R_{diff,p}$ et $C_{diff,p}$ (et de leurs constantes de temps associées $\tau_{diff,p}$) sont calculées en fonction de k_1 et de k_2 (Équation 2.7).

$$\begin{aligned} R_{diff,p} &= \frac{8\,k_1}{\pi^2\,(2p-1)^2} \qquad C_{diff,p} = \frac{k_1}{2\,{k_2}^2} \\ \tau_{diff,p} &= R_{diff,p} \times C_{diff,p} = \left(\frac{2\,k_1}{k_2\,\pi\,(2p-1)}\right)^2 \end{aligned} \tag{2.7}$$

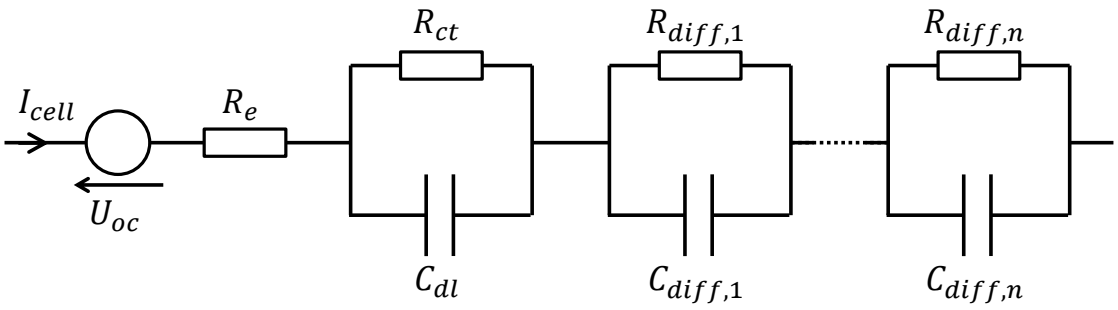

FIGURE 2.9 – Circuit E-R-RC-nRC pour la modélisation d'une batterie dont la diffusion est de type limitée.

Définition de nouveaux paramètres de diffusion

Le sens physique des paramètres k_1 et k_2 n'est pas évident, ce qui peut poser problème lors de leur manipulation. Le paramètre k_1 est homogène à une résistance ohmique et on peut montrer qu'il est égal à la somme des résistances $R_{diff,p}$ lorsque $n \to \infty$. Néanmoins, le nombre n de circuits RC est toujours limité et le paramètre k_1 devient alors supérieur à la somme des $R_{diff,p}$. Il est donc dépendant de n, ce qui complique encore son interprétation.

Une donnée plus concrète concernant la diffusion limitée serait la valeur de sa résistance équivalente en régime stationnaire (*cf.* figure 2.5b). Celle-ci correspond tout simplement à la somme des résistances $R_{diff,p}$, qui doit être invariante pour bien représenter le comportement résistif de la diffusion limitée. Ce paramètre sera appelé **« résistance de diffusion »** et il sera noté R_{diff}.

Le paramètre k_2, quant à lui, est difficile à interpréter d'un point de vue macroscopique de la cellule. Etant donné que la diffusion peut être physiquement associée à un temps de propagation, il est proposé d'utiliser un paramètre temporel (exprimé en s). La variable retenue dans cette étude est la constante de temps du 1er circuit RC $\tau_{diff,1}$, car il s'agit d'un temps caractéristique de la polarisation de la cellule. Ce paramètre sera appelé **« constante de temps de polarisation »** et sera noté τ_{diff} par soucis de simplicité.

Il ne reste alors qu'à exprimer les paramètres des circuits RC en fonction de ces nouveaux paramètres de diffusion R_{diff} et de τ_{diff}, ce qui conduit aux relations suivantes :

$$R_{diff,p} = \frac{R_{diff,1}}{(2p-1)^2} \qquad \tau_{diff,p} = \frac{\tau_{diff}}{(2p-1)^2} \qquad C_{diff,p} = \frac{\tau_{diff}}{R_{diff,1}} \tag{2.8}$$

$$avec \quad R_{diff,1} = \frac{R_{diff}}{\sum_{p=1}^{n} \frac{1}{(2p-1)^2}} \tag{2.9}$$

L'utilisation d'un nombre important de circuits RC permettra alors d'avoir une meilleure représentation du comportement électrique de la cellule dans les hautes fréquences. En effet, la dynamique principale représentée par la constante de temps de polarisation τ_{diff} est toujours présente et les $\tau_{diff,p}$ sont de plus en plus petits lorsque p augmente. Quant à la résistance de polarisation R_{diff}, somme des $R_{diff,p}$, c'est la façon dont elle est répartie dans les différents circuit RC qui dépend de n.

En résumé, le modèle électrique complet contient six paramètres à déterminer. Le premier est l'OCV U_{oc} qui est utilisé dans cette étude comme un moyen d'estimer la surtension. Les cinq autres paramètres sont ceux de l'impédance de la cellule : R_e, R_{ct}, C_{dl}, R_{diff} et τ_{diff}.

Un modèle d'OCV est présenté ci-après, puis la méthode développée pour sa détermination précise est traitée dans la section 2.3. La méthode proposée dans cette thèse pour la détermination des paramètres de l'impédance fait l'objet de la section 2.4.

2.2.3 Modélisation de l'OCV

Comme expliqué dans la partie précédente, l'OCV d'une cellule correspond à la différence entre les potentiels thermodynamiques d'équilibre de ses électrodes. Ces derniers seront appelés « OCP » (« *Open-Circuit Potential* »). L'OCP d'une électrode dépend des matériaux utilisés et il évolue continument avec sa concentration en lithium. Les OCP du $LiFePO_4$ et du graphite ont été schématisés sur la figure 2.10. Ils sont exprimés en fonction de leur concentration relative en lithium.

Description des OCP de chaque électrode

Le $LiFePO_4$ a la particularité d'avoir un potentiel constant sur la majorité de sa plage de concentration. Physiquement, ceci correspond à une transition de phase du 1er ordre entre les états $FePO_4$ et $LiFePO_4$. Pour des concentrations très proches de 0 ou 1, le $LiFePO_4$ se comporte comme une solution solide, se qui se traduit par une rapide augmentation ($x \approx 0$) ou diminution ($x \approx 1$) de son potentiel.

Le graphite a une structure composée de plans de carbone superposés entre lesquels le lithium s'insère de manière plus ou moins ordonnée (selon sa concentration). Lorsqu'il est saturé, le graphite contient un ion lithium pour 6 atomes de carbone (état LiC_6), organisés comme schématisé sur la figure 2.11. A l'état LiC_6 ($x = 1$) l'OCP du graphite est égal au potentiel du lithium métal (figure 2.10). Il s'agit du stade I.

Lorsque les ions lithium sont désinsérés, le graphite passe par plusieurs états ordonnés à des valeurs de concentration assez précises [Yazami 06]. Notamment, à $x = 0.5$, chaque espace inter-plan est à moitié rempli et les ions se regroupent en îlots (figure

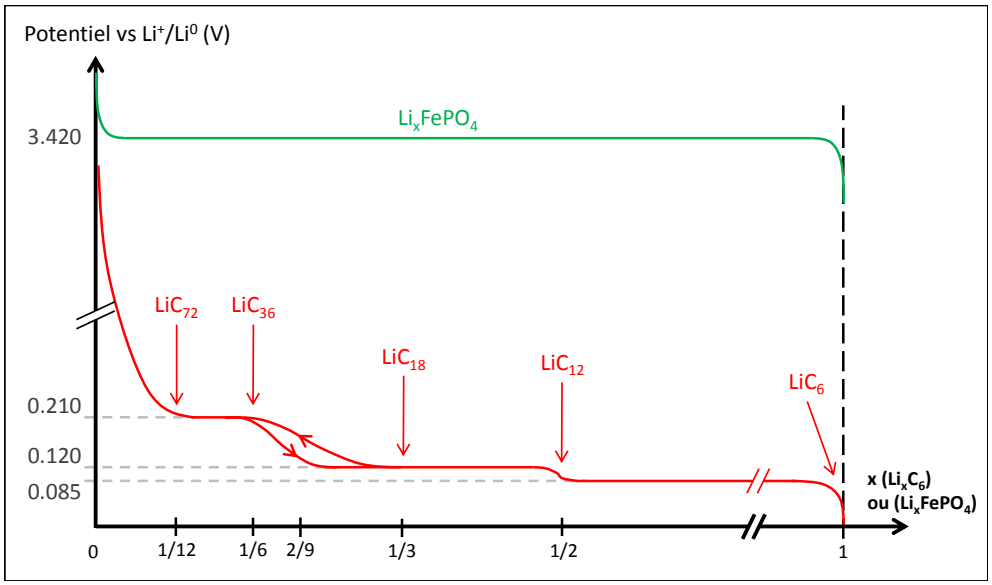

FIGURE 2.10 – Courbes de potentiel thermodynamique d'équilibre (vs Li^+/Li^0) du $LiFePO_4$ et du graphite en fonction de leur concentration relative en lithium [Yazami 06, Wu 11].

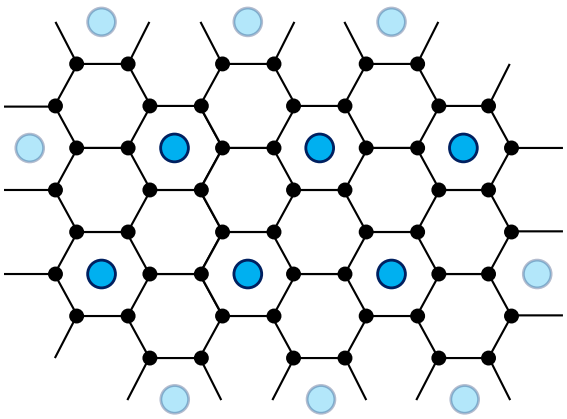

FIGURE 2.11 – Représentation schématique d'ions lithium insérés entre deux plans de graphite superposés : C_6 vu du dessus.

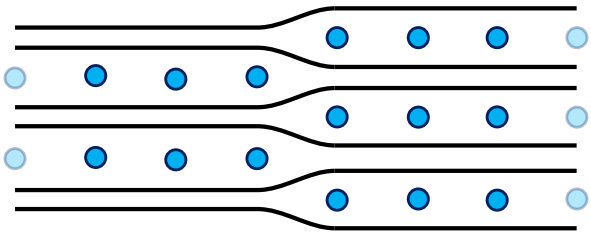

FIGURE 2.12 – Représentation schématique d'ions lithium insérés entre plusieurs plans de graphite superposés : phase LiC_{12} vue de côté.

2.12 : plans graphitiques vus de côté). Cette formation apparaît à cause des déformations élastiques locales des plans carbone, induites par la présence des ions. Il s'agit de la phase LiC_{12}, appelée stade II.

Entre $x = 1$ et $x = 0.5$, le graphite est dans un état biphasé : les phases LiC_6 et LiC_{12} coexistent et leurs proportions respectives varient linéairement avec x. Il s'agit d'une transition du 1er ordre qui résulte en un plateau d'OCP (figure 2.10). D'autres stades apparaissent à des concentrations inférieures à 0.5, ce qui donne lieu à d'autres plateaux d'OCP. Dans la zone entre $x = 1/6$ et $x = 1/3$, les stades sont trop proches les uns des autres pour que l'on puisse distinguer des plateaux d'OCP. En deçà de $x = 1/12$, les ions lithium sont répartis de manière désordonnée (équivalent d'une solution solide). On observe alors une rapide augmentation du potentiel jusqu'à épuisement complet du lithium.

On peut noter que les réactions d'insertion/désinsertion du lithium dans le $LiFePO_4$ et dans le graphite sont symétriques. Cela signifie que leurs OCP sont indépendants du sens de la réaction (à une légère hystérésis près, comme on le verra plus loin). Toutefois, il y a une exception chez le graphite pour $x \in [1/6 \;\; 1/3]$, où l'on constate que le potentiel est plus bas lors de l'insertion que lors de la désinsertion.

Description de l'OCV de la cellule complète

L'OCV de la cellule complète a été schématisé sur la figure 2.13 en fonction de la concentration en lithium du graphite. On y remarque que l'OCP du $LiFePO_4$ est inversé par rapport à la figure 2.10, parce que sa concentration en lithium diminue quand celle du graphite augmente. Deux autres échelles ont été reportées sur cette figure, à savoir le SoC absolu (quantité d'Ah disponibles avant la décharge complète) et le SoC relatif (ratio entre le SoC absolu et la capacité maximale). En observant la figure 2.13, on peut noter que la cellule est complètement chargée lorsque le $LiFePO_4$ ne peut plus fournir de Li^+ et qu'elle est complètement déchargée lorsque le graphite est presque vide. On peut aussi remarquer que la cellule atteint la charge complète avant que le graphite ne soit saturé en lithium. En effet, le graphite est mis en excès par rapport au $LiFePO_4$ de

manière générale. Cela réduit le risque que le graphite ne descende trop bas en potentiel, où il pourrait atteindre celui de dépôt du lithium métal.

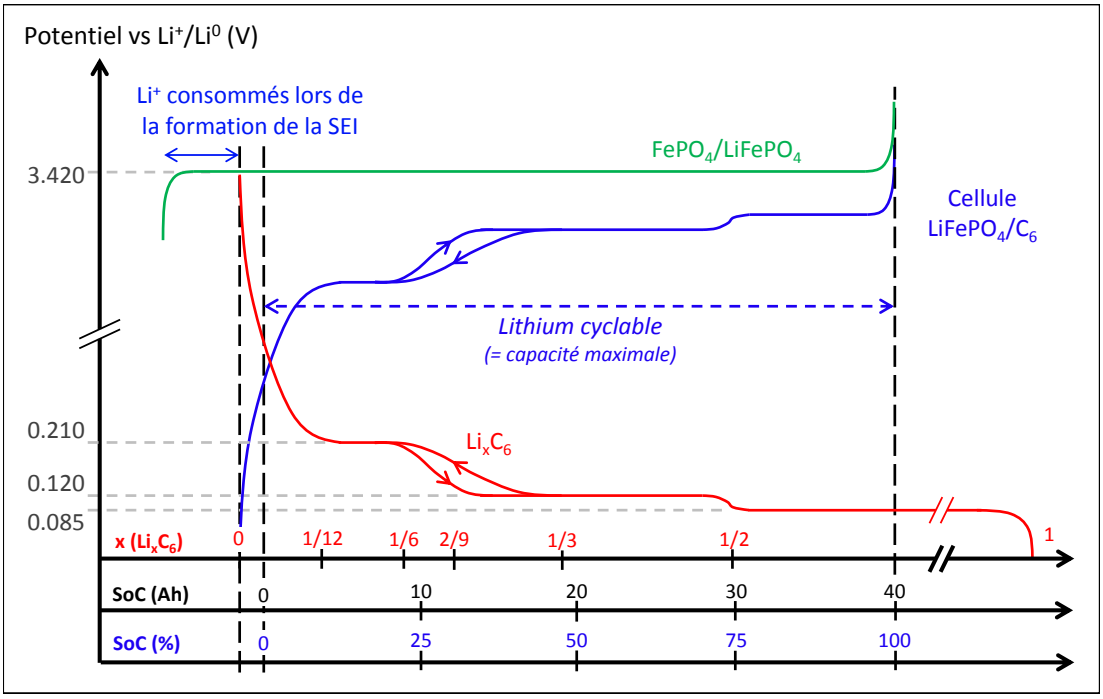

FIGURE 2.13 – Courbe d'OCV d'une cellule $LiFePO_4$/graphite en fonction de la concentration relative de son électrode de graphite, du SoC absolu et du SoC relatif.

Il y a un décalage horizontal entre le $x = 0$ du graphite et le $x = 1$ du $LiFePO_4$. Celui-ci est dû à la formation de la SEI (Solid Electrolyte Interphase), qui est une couche de passivation se formant à la surface du graphite à la première charge de la cellule. Juste après la fabrication de la cellule, l'électrode positive est complètement remplie d'ions lithium (état Li_1FePO_4) et l'électrode négative en est totalement dépourvue. De ce fait, la quantité maximale d'ions lithium que les deux électrodes pourront échanger durant la vie de la cellule est apportée exclusivement par le $LiFePO_4$ (soit au maximum $170\,mAh.g^{-1}$).

Avant la première charge, la surface du graphite est à nu, ce qui l'autorise à réagir avec l'électrolyte. En chargeant très lentement la cellule, les ions lithium du $LiFePO_4$ vont être désinsérés pour être insérés dans le graphite. Ce faisant, l'électrolyte va réagir avec le graphite et former la SEI. Une fois déposée, celle-ci empêche le graphite de poursuivre sa réaction avec l'électrolyte tout en restant perméable aux ions. Cependant, sa formation utilise une part des ions lithium apportés par le $LiFePO_4$, ce qui implique deux choses : que la capacité totale de la cellule en est réduite d'autant (de manière irréversible) et que le $LiFePO_4$ ne pourra jamais revenir à sa pleine concentration. En conclusion, le

décalage entre les OCP des électrodes est dû au fait que lorsque le graphite est à une concentration nulle (cellule déchargée), le $LiFePO_4$ a une concentration inférieure à 1.

En vieillissant, la cellule est susceptible de voir sa capacité encore diminuer à cause de la croissance de la SEI [Lawder 14]. Cette diminution augmente le décalage entre les OCP du $LiFePO_4$ et du graphite (figure 2.14). Ainsi, les OCP de chaque électrode peuvent demeurer inchangés alors que l'OCV de la cellule évolue.

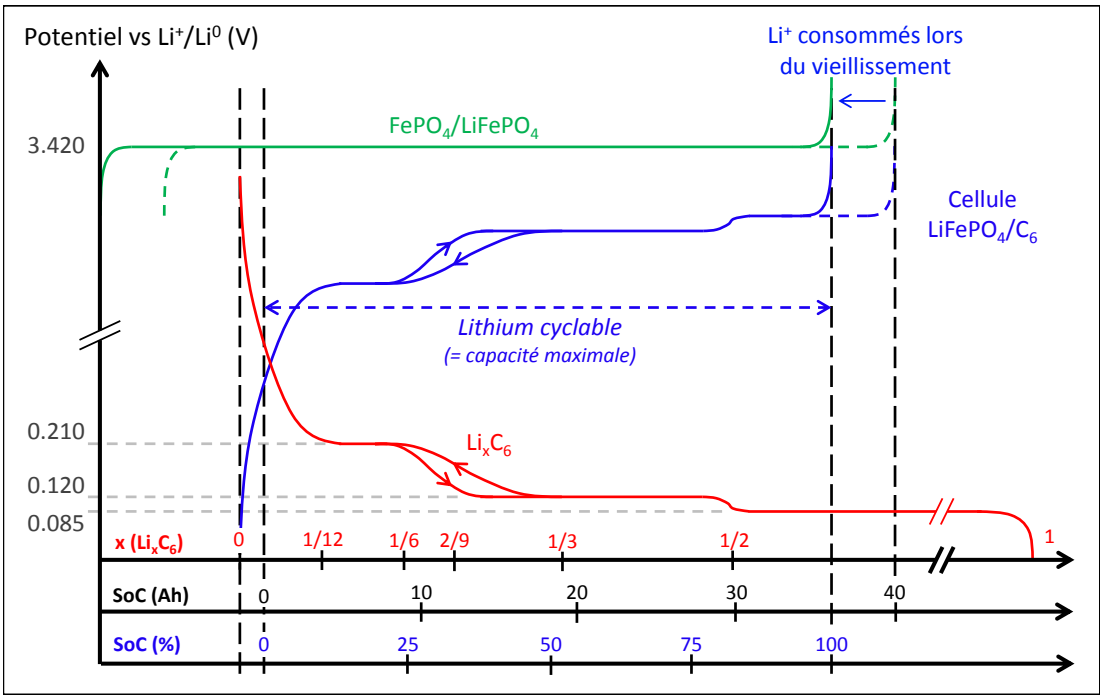

FIGURE 2.14 – Courbe d'OCV d'une cellule $LiFePO_4$/graphite en fonction de la concentration relative de son électrode de graphite, du SoC absolu et du SoC relatif. Effet sur son OCV d'une perte de capacité de la cellule par vieillissement.

Avant de traiter de l'hystérésis de l'OCV, une parenthèse va être ouverte sur les différentes échelles représentées sur les figures 2.13 et 2.14, en tentant de préciser quels sont leurs intérêts propres et quelles sont les utilisations où elles sont les plus adaptées.

Discussion sur les échelles de référence

Les trois échelles des figures 2.13 et 2.14 servent à décrire un même état physique de la cellule, mais elles sont plus ou moins pertinentes selon l'utilisation que l'on en fait. Dans cette étude, il s'agit de déterminer l'échelle la plus adaptée à la gestion d'une batterie dans un véhicule électrique.

L'allure de l'OCV d'une cellule complète dépend essentiellement du graphite, puisque l'OCP du $LiFePO_4$ est majoritairement constant. De ce fait, la concentration du graphite apparait comme l'échelle la plus naturelle pour décrire l'OCV. En effet, celle-ci est indépendante de la capacité de la cellule considérée, ainsi que du vieillissement (perte de capacité ou de matière active). Toutefois, à l'instar des autres échelles, elle ne rend pas compte de la position de la remontée en potentiel du $LiFePO_4$. Malheureusement, malgré ses qualités, l'échelle en concentration du graphite est difficilement utilisable dans le contexte d'une application embarquée. En effet, si elle peut être maîtrisée en laboratoire, elle n'est pas directement accessible à la mesure dans un véhicule.

L'état de charge absolu est plus accessible, car les ampère-heures peuvent être mesurés par coulométrie. De plus, cette échelle a les mêmes qualités que la concentration du graphite, car elle lui est proportionnelle à un décalage d'origine près. Ce décalage vient du fait que le graphite n'est jamais complètement vidé de son lithium lors d'une utilisation pratique de la batterie. Enfin, cette échelle est invariante lorsqu'il y a une perte de lithium cyclable (mais pas lorsqu'il y a une perte de matière active).

Enfin, l'état de charge relatif est utile en tant qu'information pour l'utilisateur final de la batterie, car il permet d'indiquer si la batterie est « plus ou moins remplie ». Cependant, cette échelle ne reflète pas le nombre de kilomètres que pourrait encore parcourir un véhicule (dans ce sens, les ampères-heures restants sont plus utiles). Cette échelle est également utile lorsqu'il s'agit de comparer des batteries de capacités différentes. Son principal inconvénient est qu'elle est impactée par le vieillissement, ce qui peut poser problème pour la gestion de la batterie (dérive des commandes dépendantes du SoC). Cette évolution est visible lorsque l'on compare les figures 2.13 et 2.14.

En conclusion, le SoC absolu fournit une information accessible et pertinente sur l'état physique de la cellule. Il est nécessaire de définir soigneusement le point « $0\,Ah$ », qui représente l'état de charge en deçà duquel la décharge de la batterie est interdite. Le point « $0\,Ah$ » est défini arbitrairement, en fonction du type de batterie et de l'application. Il doit correspondre à une valeur précise d'OCV (tenant compte de son hystérésis) pour être représentatif d'un état physique de la cellule.

Hystérésis de l'OCV

Précédemment, on a vu que l'OCV dépendait de l'état de charge de la cellule et comment son allure pouvait évoluer avec le vieillissement. La partie qui suit est dédiée à son hystérésis, à savoir sa dépendance à l'historique de charge et de décharge de la cellule [Roscher 11].

Chacune des électrodes d'une cellule peut avoir une hystérésis. Celle du $LiFePO_4$ a été mise en évidence dans la littérature et ne dépasse pas les $10mV$ sur l'ensemble de sa plage de concentration en lithium [Farkhondeh 12, Dreyer 10]. Celle du graphite évolue en fonction de sa concentration en lithium. Entre $x = 1/6$ et $x = 1/3$ (voir page

63), l'hystérésis atteint son maximum, à environ 60 mV [Roscher 11]. En dehors de cette zone, l'hystérésis est plus modérée et est de l'ordre de 10 à 20 mV [Yazami 06]. Enfin, on observe un décalage horizontal des transitions entre les différents plateaux de potentiel du graphite. Ce décalage est visible sur la figure 2.15, où a été reporté l'OCV d'une cellule complète (cellule de 50 Ah similaire à la cellule étudiée). Celui-ci a été obtenu à l'aide de la méthode proposée dans la section 2.3. On y retrouve les valeurs maximales (historique de charge) et minimales (historique de décharge) que peut prendre l'OCV en fonction du SoC.

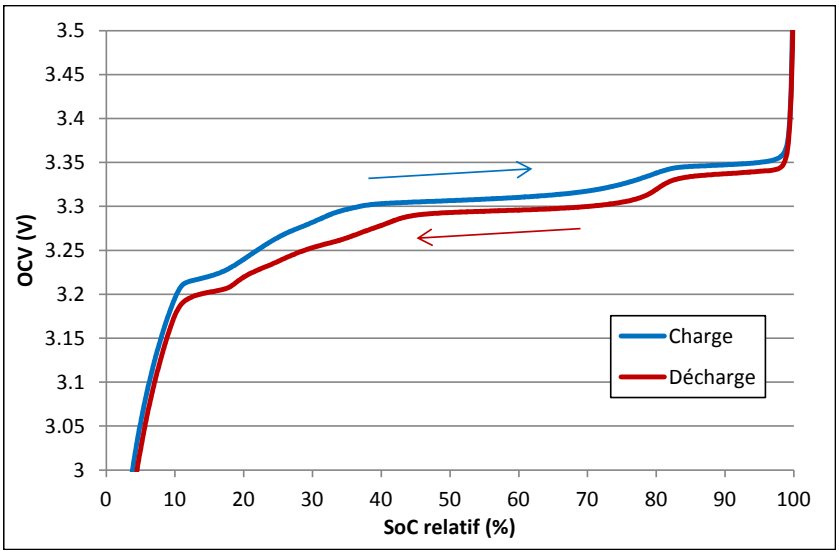

FIGURE 2.15 – Hystérésis de l'OCV. Valeurs maximales (« OCV de charge ») et minimales (« OCV de décharge ») en fonction du SoC relatif.

Les valeurs maximales (resp. minimales) d'OCV sont atteintes si la cellule a été chargée (resp. déchargée) suffisamment avant d'être mise en circuit ouvert (en nombre d'Ah). Cette « quantité » minimale de charge ou de décharge dépend du système étudié. Cependant, si la cellule a été soumise à des charges ou à des décharges trop brèves pour que l'OCV atteigne ses valeurs limites, il prendra des valeurs intermédiaires. L'estimation de la valeur de l'OCV lors de ces « cycles locaux » peut être modélisée de différentes façons.

Mathématiquement, une solution pratique consiste à se doter d'un paramètre d'hystérésis β que l'on fait évoluer entre entre 0 (« OCV de décharge ») et 1 (« OCV de charge »). La valeur de l'OCV est alors calculée grâce à l'Équation 2.10, avec $U_{oc,Ch}(SoC)$ et $U_{oc,Dch}(SoC)$ les valeurs maximales et minimales que peut prendre l'OCV.

$$U_{oc}(SoC, \beta) = \beta\, U_{oc,Ch}(SoC) + (1 - \beta)\, U_{oc,Dch}(SoC) \tag{2.10}$$

La modélisation de l'évolution de β peut alors se faire *via* : un ou plusieurs intégra-

teurs avec saturation, un ou plusieurs modèles RC, etc. [Roscher 11] Le choix du type de modélisation dépend alors de la finesse avec laquelle on souhaite estimer l'OCV.

Dépendance de l'OCV à la température

Le dernier facteur pouvant affecter l'OCV est la température, comme cela a été vu dans la section concernant la chaleur entropique (*cf.* page 22). On y avait vu que celle-ci se calcule à l'aide du terme $dU_{oc}/dT\,(SoC)$. Ainsi, si l'on dispose de la valeur de l'OCV pour une température et un SoC donnés, on est capable de déterminer une nouvelle valeur d'OCV pour toute autre température à ce SoC.

Modèle d'OCV

En conclusion, un modèle complet d'OCV serait constitué au minimum :

— de deux courbes de référence correspondant aux valeurs maximales et minimales que peut prendre l'OCV, en fonction du SoC. Ces courbes doivent être déterminées à une température donnée ;
— d'une courbe de variation de l'OCV par rapport à la température $\partial U_{oc}/\partial T$, exprimée en fonction du SoC. Cette courbe est également utilisée pour l'estimation de la chaleur entropique (*cf.* page 22) ;
— d'un modèle d'hystérésis.

Idéalement, il serait intéressant de pouvoir séparer les contributions des OCV de chacune des électrodes. Il serait alors possible de tenir compte de l'évolution de la forme de l'OCV lors d'une réduction de capacité due au vieillissement (*cf.* page 67).

Une méthode est proposée dans la sous-section suivante pour la détermination d'une courbe continue d'OCV.

2.3 Obtention d'une courbe continue d'OCV

L'OCV correspond à la tension de la batterie en circuit ouvert, une fois que celle-ci a atteint son équilibre thermodynamique. Toutefois, la durée nécessaire pour que la cellule soit complètement relaxée est de l'ordre de la demi-journée, voire de la journée, comme le montre l'exemple d'évolution de la différence entre la tension et l'OCV durant une relaxation sur la figure 2.16.

L'obtention d'une courbe d'OCV avec une bonne résolution permet d'améliorer la précision avec laquelle les pertes électriques sont estimées à partir de la tension. Cela nécessite de descendre à un pas de l'ordre de 5% SoC. De plus, pour avoir une représentation fine des transitions entre les plateaux de l'OCV, il faudrait encore descendre en résolution pour approcher d'un pas de l'ordre de 1% SoC dans ces zones. Cette démarche fastidieuse implique d'effectuer plusieurs semaines de tests pour obtenir une courbe d'OCV satisfaisante en charge et en décharge, ce qui n'est pas toujours envisageable.

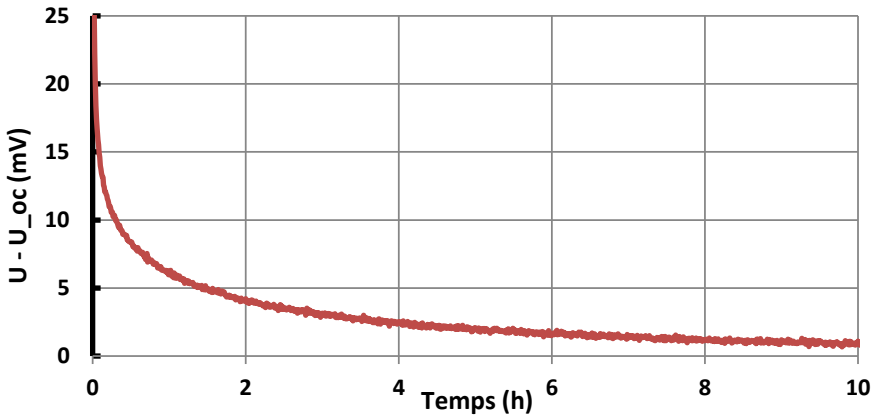

FIGURE 2.16 – Evolution de la différence entre la tension et l'OCV en fonction du temps durant une relaxation en circuit ouvert. Cas d'une cellule de 50 Ah à 55% SoC, 25 °C, après un régime de charge de C/2.5.

Il est alors tentant de chercher à obtenir une courbe approximative d'OCV en chargeant et en déchargeant la cellule à caractériser à des régimes de courant très faibles (inférieurs à C/25). Cependant, là où l'on pourrait penser que la surtension deviendrait suffisamment faible pour être négligée, on observe que le $LiFePO_4$ a la particularité de toujours conserver une surtension minimale (entre 10 à 20 mV) lorsqu'il voit passer un courant. Cette surtension minimale persiste même à des régimes infinitésimaux, comme cela a été montré dans la littérature sur une cellule $LiFePO_4$-lithium métal cyclée à C/1000 [Farkhondeh 12, Dreyer 10]. Ce comportement a également été observé à C/50 sur une cellule de 50 Ah similaire à la cellule étudiée (figure 2.17).

La figure 2.17 met en évidence la convergence de la tension de fonctionnement vers

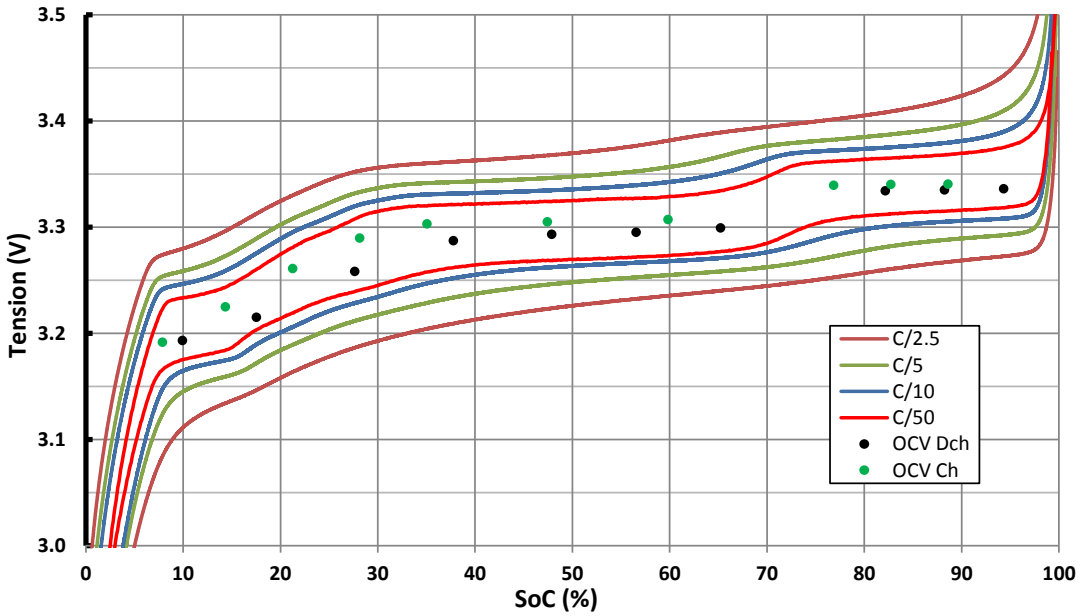

FIGURE 2.17 – Charges et décharges continues à différents régimes et points d'OCV en charge et en décharge (cellule de 50 Ah similaire à la cellule étudiée).

l'OCV lorsque le régime de courant diminue, en charge et en décharge. On constate qu'il y a une différence notable entre les courbes de tension à différents régimes : l'allure caractéristique du graphite apparaît d'autant mieux que le régime est faible et elle s'estompe lorsque le régime augmente.

Quelques points d'OCV de charge et de décharge ont été reportés sur la figure 2.17 pour référence. On constate bien qu'à C/50, la tension est encore à plusieurs dizaines de millivolts de l'OCV. Elle ne peut donc pas être supposée équivalente à une courbe d'OCV. Cependant, cette courbe est intéressante parce que son allure est proche de celle de l'OCV que l'on cherche à obtenir [Yazami 06]. Une méthode est proposée ci-après pour obtenir une courbe continue d'OCV en tentant de combiner les avantages des différentes approches présentées ci-avant.

Proposition d'une méthode de détermination d'une courbe continue d'OCV

La méthode qui suit présuppose que les allures d'une charge et d'une décharge à très faible régime sont les mêmes que celles des courbes d'OCV correspondantes. Ainsi, en « recalant » ces courbes à l'aide de véritables mesures d'OCV en quelques points particuliers, on se dote d'une courbe continue que l'on peut espérer être la plus proche possible d'une véritable courbe d'OCV. Les points d'OCV choisis sont répartis de la manière suivante :

— trois sur le plateau à haut SoC du graphite (début, milieu et fin du plateau) ;
— trois sur son plateau à SoC moyen (début, milieu et fin du plateau) ;
— trois entre ce dernier plateau et le petit plateau à bas SoC (espacés régulièrement) ;
— un sur le petit plateau à bas SoC.

Quelques points d'OCV ont aussi été mesurés au niveau de la chute et de la remontée en tension à bas SoC et à haut SoC. Cependant, ils sont parfois difficiles à exploiter, car une légère erreur sur leurs SoC entraîne d'importants décalage en tension.

Les différences entre les mesures d'OCV et les valeurs de tension de la charge à C/50 de la figure 2.17 ont été reportées sur la figure 2.18. Certains points à bas SoC n'ont pas été utilisés parce qu'ils étaient aberrants. La différence entre la charge continue et l'OCV augmente progressivement dans le sens de la charge, avec quelques oscillations de moindres amplitudes. Une courbe continue de cette différence a été obtenue à l'aide d'une interpolation par une spline cubique d'Hermite. Ce type d'interpolation a été choisi car il permet d'obtenir une courbe continue qui est supposée plus réaliste qu'une courbe obtenue à l'aide d'une interpolation linéaire.

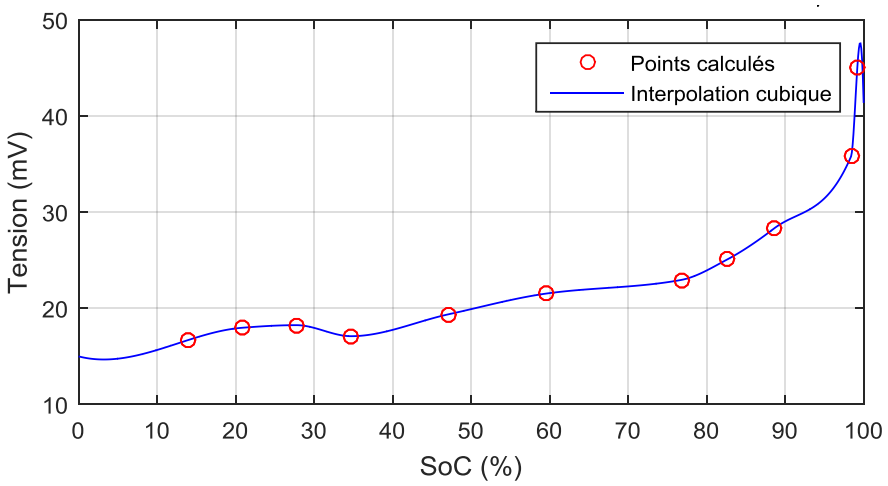

FIGURE 2.18 – Différence entre les valeurs de tension d'une charge à C/50 et des mesures d'OCV (9h de relaxation) sur une cellule de 50 Ah similaire à la cellule étudiée, avec interpolation cubique d'Hermite entre les points calculés.

En soustrayant la courbe lissée de la figure 2.18 à la charge continue à C/50, on obtient une courbe continue que l'on considère proche de la courbe d'OCV de charge (figure 2.19). On constate que la courbe obtenue respecte bien l'allure de la charge à C/50, tout en passant par les mesures d'OCV. Les différents plateaux du graphite apparaissent nettement et sont plus « plats » que durant la charge à faible régime. La chute de tension vers 5% SoC et sa remontée vers 95% SoC semblent reproduites de manière réalistes.

La méthode proposée permet de construire une courbe d'OCV réaliste à partir d'une

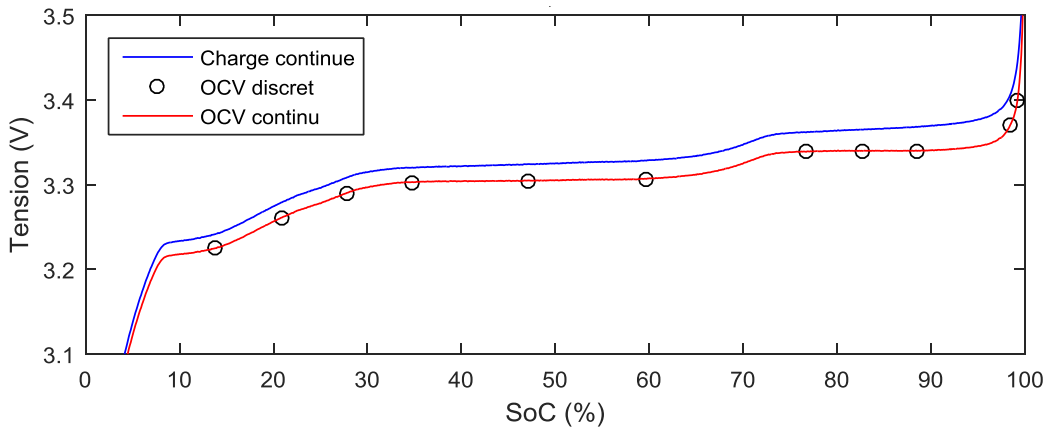

FIGURE 2.19 – Courbe continue d'OCV, obtenue en soustrayant une interpolation cubique de mesures d'OCV (9h de relaxation) à une charge continue à C/50 (cellule de 50 Ah similaire à la cellule étudiée).

charge ou d'une décharge à très faible régime en la recalant sur des mesures d'OCV bien placées. La courbe continue d'OCV obtenue semble bien respecter les caractéristiques de l'OCP du graphite (pour rappel, le potentiel du $LiFePO_4$ est constant sur la majorité de la plage de SoC et il n'influence donc pas l'allure de l'OCV). Les plateaux de potentiel véritablement sont plats et les transitions entre ces derniers restent naturelles.

Le nombre de points d'OCV nécessaires au recalage pourrait éventuellement être réduit. Les trois points d'OCV mesurés au niveau des deux grands plateaux de potentiel du graphite ont quasiment la même valeur (figure 2.17), ce qui rend le point central moins intéressant. Il est également envisageable de réduire le nombre de points dans la zone située entre 15% SoC et 30% SoC.

Les résultats obtenus sur une cellule similaire à la celle étudiée sont présentés ci-après.

Courbe continue d'OCV d'une cellule $LiFePO_4$/graphite

La courbe d'OCV n'a pas été déterminée sur la cellule étudiée. Il s'agit d'une cellule similaire du même fabricant d'une capacité de 50 Ah.

La cellule a été placée dans l'enceinte climatique régulée à 25 °C puis a été soumise à une décharge à C/50, suivie par 3h en OCV et par une charge à C/50. La tension mesurée a été reportée sur la figure 2.20 en fonction du SoC absolu (le « 0 Ah » a été confondu avec la fin de la décharge). La cellule a une capacité réelle d'un peu plus de 52 Ah.

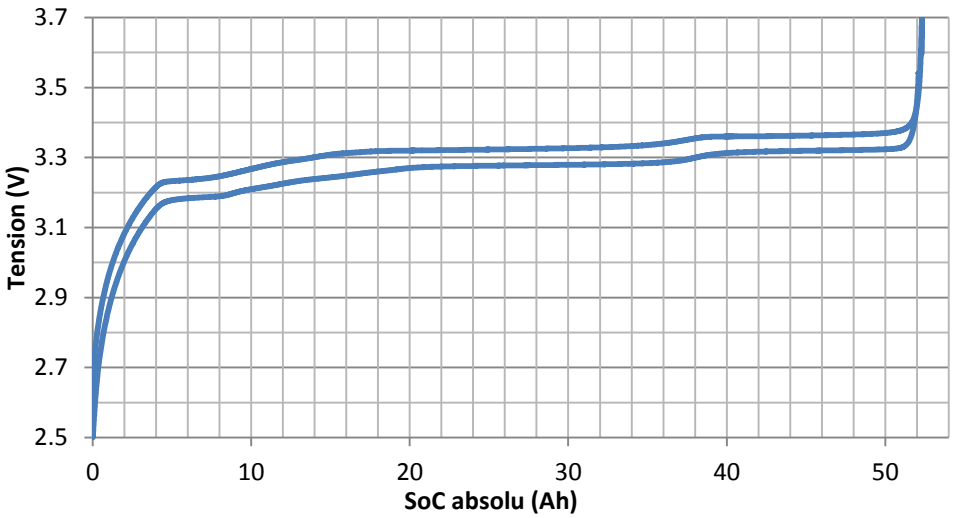

FIGURE 2.20 – Décharge et charge à C/50, séparées par 3h d'OCV, en fonction du SoC absolu (cellule de 50 Ah similaire à la cellule étudiée).

La forme caractéristique de l'OCV due au graphite apparaît, avec ces trois plateaux de tension (situés à des valeurs de SoC d'environ 6 Ah, 26 Ah et 47 Ah). La zone de forte hystérésis du graphite qui avait été décrite dans la section 2.2.3 s'étale entre 8 et 20 Ah. La zone où la tension de la cellule s'effondre à bas SoC s'étale à peu près sur 2 Ah. Les valeurs de SoC auxquelles ont été effectuées les mesures d'OCV ont été choisis à partir de cet essai. Elles ont été reportées sur la table 2.1.

Charge (Ah)	3.7	7.1	10.8	14.4	18.1	24.7	31.2	40.3	43.4	46.5	51.7
Déch. (Ah)	4.2	8.3	13.7	19.0	24.4	29.0	33.6	42.6	45.9	49.1	52.1

TABLE 2.1 – Choix des valeurs de SoC auxquelles est mesurée la valeur de l'OCV, en charge et en décharge.

Les points d'OCV ont été mesurés en chargeant ou en déchargeant la cellule à un régime de C/5 et en laissant la cellule se relaxer en OCV pendant 9 h aux valeurs de SoC choisies. Sur la figure 2.21 sont réunies les valeurs d'OCV obtenues, les charge et décharge à C/50 et les courbes d'OCV continues qui en ont été déduites par la méthode présentée dans le chapitre 2. Pour rappel, la différence entre l'OCV et la tension à C/50 est calculée pour chaque point mesuré, puis une courbe continue de cette différence est estimée à l'aide d'une interpolation cubique d'Hermite. Enfin, cette courbe continue est retranchée à la tension à C/50 pour obtenir l'OCV continu.

Comparées au cycle à C/50, les courbes d'OCV continu ont des caractéristiques plus proches de celles de l'OCP du graphite, avec des plateaux de tension qui sont quasiment « plats » et des transitions harmonieuses entre ces plateaux (figure 2.10). La chute de

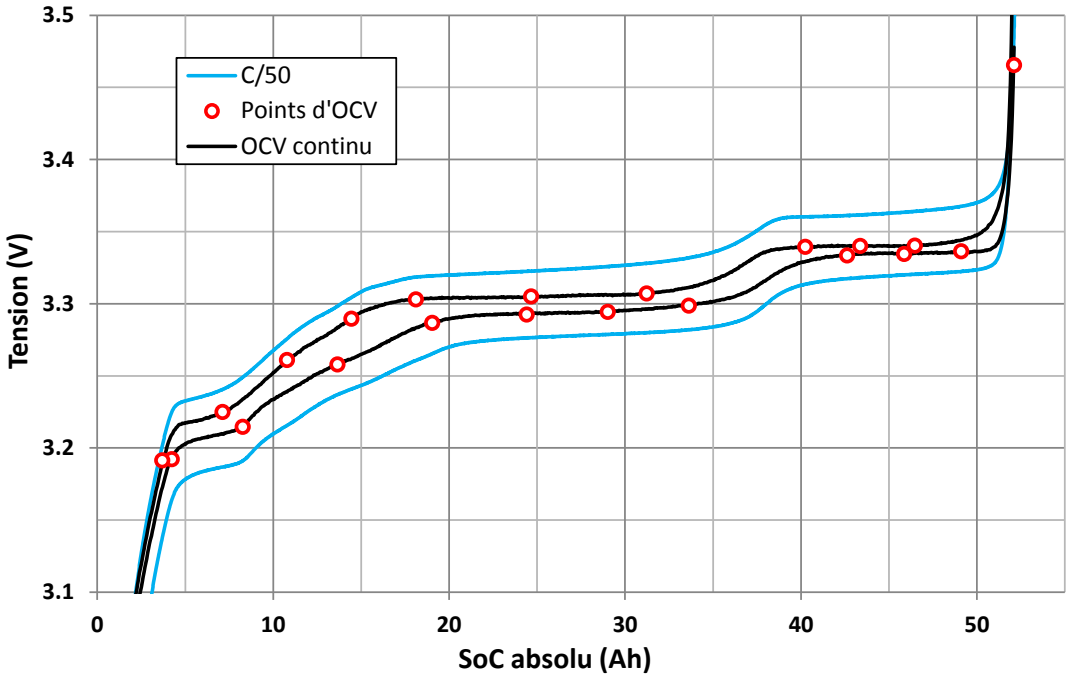

FIGURE 2.21 – Charge et décharge à C/50 en fonction du SoC absolu. Points d'OCV mesurés après 9h de relaxation en charge et en décharge. Courbe d'OCV continues obtenues à partir des ces données et de la méthode proposée.

tension à bas SoC et sa remontée à haut SoC restent naturelles, tout comme la forte hystérésis entre 8 Ah et 20 Ah.

La différence entre le cycle à C/50 et l'OCV continue n'est pas symétrique. En effet, celle-ci est plus importante en fin de charge ($\approx 25\ mV$) qu'en début de décharge ($\approx 15\ mV$) et inversement. [Malik 13] présente une explication de ce phénomène en stipulant qu'il est dû à l'hétérogénéité des tailles de grains de matière active. Selon cet article, les grains qui nécessitent le moins de surtension pour insérer/désinsérer du lithium sont sollicités en premier. Les grains qui sont sollicités à leur suite ont besoin de plus en plus d'énergie (et donc de surtension) pour être actifs.

Les résultats pratiques de la méthode utilisée sont satisfaisants. En particulier au niveau de la forme générale des courbes obtenues en charge et en décharge. Ceci confirme que l'utilisation d'une interpolation cubique d'Hermite pour reconstruire l'OCV continu est un choix intéressant. L'utilisation d'une interpolation linéaire ou d'une spline plus classique (courbe de Bézier) donnaient de moins bons résultats, avec de fortes oscillations des résultats. Etant donné que la courbe d'OCV est utilisée dans l'estimation des pertes électriques, la méthode proposée doit permettre d'améliorer la précision avec laquelle elles sont déterminées.

Enfin, cette méthode permet de réduire significativement les temps de mesure tout en garantissant une excellente résolution. En effet, même si elle nécessite d'effectuer une charge et une décharge à très faible régime, le nombre de points d'OCV à mesurer est fortement réduit.

La sous-section suivante traite de la détermination des paramètres du modèle d'impédance, qui est utilisé comme une alternative à l'estimation des pertes électriques.

2.4 Caractérisation temporelle d'impédance de diffusion limitée

La seconde approche qui a été étudiée pour l'estimation des pertes électriques nécessite un modèle d'impédance. Sa structure a été définie dans la section 2.2 : elle fait partie d'un modèle électrique qui est rappelé sur la figure 2.22. Ce modèle est capable de prédire l'évolution de la surtension en fonction du courant traversant la cellule et de sa température. Cependant, ses prédictions ne peuvent être précises que si les valeurs de ses paramètres sont bien déterminées.

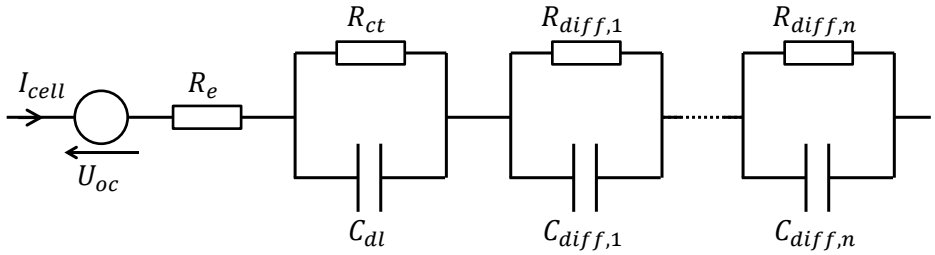

FIGURE 2.22 – Circuit électrique équivalent E-R-RC-nRC pour la modélisation d'une batterie dont la diffusion est de type limitée.

Plus particulièrement, le phénomène de diffusion est difficile à caractériser car sa dynamique est lente. Une détermination par EIS nécessite de descendre très bas en fréquence, ce qui soulève des problèmes de non-linéarités risquant de biaiser la mesure [Buller 05, Schmidt 13]. De plus, l'EIS doit être effectuée à de faibles régimes de courant pour rester dans le cadre des petits signaux, ce qui ne permet pas d'atteindre tous les régimes d'utilisation de la batterie. Une solution consiste à caractériser la diffusion dans le domaine temporel, à partir d'une réponse à un échelon de courant [Gagneur 13, Damay 15].

Durant cette étude, une méthode de caractérisation temporelle d'impédance de diffusion limitée (CTIDL) a été développée à partir d'une caractérisation électrique classique par des créneaux de courant (GITT : Galvanostatic Intermittent Titration Technique). Cette méthode consiste à enchaîner des phases à courant constant (créneaux) et des phases de relaxation en circuit ouvert. La batterie à caractériser est placée dans une enceinte permettant de réguler sa température. Durant les créneaux de courant, la tension est enregistrée pour en extraire les paramètres du modèle électrique (figure 2.22). En enchaînant les créneaux, cette méthode permet de déterminer les paramètres électriques sur l'ensemble de la plage de SoC.

Cette méthode permet bien, d'une part, d'atteindre l'ensemble des régimes de courants correspondants à la plage d'utilisation de la batterie et, d'autre part, d'observer la réponse de la batterie sur des temps relativement longs, ce qui est nécessaire à la bonne caractérisation du phénomène de diffusion. La méthode proposée tient également compte des variations de températures et de SoC qui se produisent durant la mesure. Il

est montré que ces variations de températures ont un impact significatif sur les valeurs obtenues pour les paramètres de diffusion.

Cadre théorique de la CTIDL

Soumise à un échelon de courant, une batterie dont la diffusion est de type limitée atteint un équilibre dynamique après une durée proportionnelle à sa constante de temps de polarisation τ_{diff} (figure 2.23). La surtension finale est égale au produit de sa résistance de diffusion R_{diff} par le courant I. Quelques valeurs typiques de surtension relative ont été reportées sur la figure pour différentes durées du créneau de courant. La figure 2.23 permet de comprendre que plus la durée du créneau est longue, plus on sera capable de déterminer la valeur de R_{diff} avec précision.

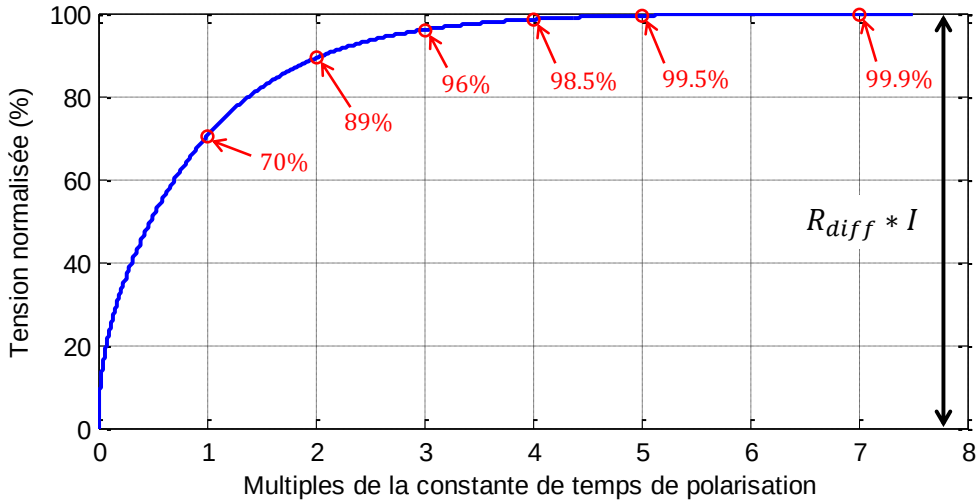

FIGURE 2.23 – Réponse temporelle théorique à un échelon de courant d'une impédance de diffusion limitée en fonction du temps.

Dans le cas d'une cellule complète, à cette impédance de diffusion viennent s'ajouter les autres éléments que l'on a décrit plus tôt : la résistance d'électrolyte R_e, la résistance de transfert de charge R_{ct} et la capacité de double couche C_{dl}. Etant donné que la dynamique du transfert de charge est bien plus rapide que celle de la diffusion (0.1 à 1 s contre quelques minutes), la surtension obtenue lorsque la cellule aura atteint son régime pseudo-stationnaire correspondra donc à la somme des résistances de la cellule. Cette somme sera appelée **« résistance pseudo-stationnaire »** et sera notée R_{ps} (figure 2.24). Il est intéressant de mesurer cette résistance, car elle est caractéristique du comportement basse fréquence d'une batterie. Ainsi, sa détermination précise permet d'éviter que le modèle électrique diverge lors de simulations sur des temps longs (ex : profil de roulage d'un véhicule électrique).

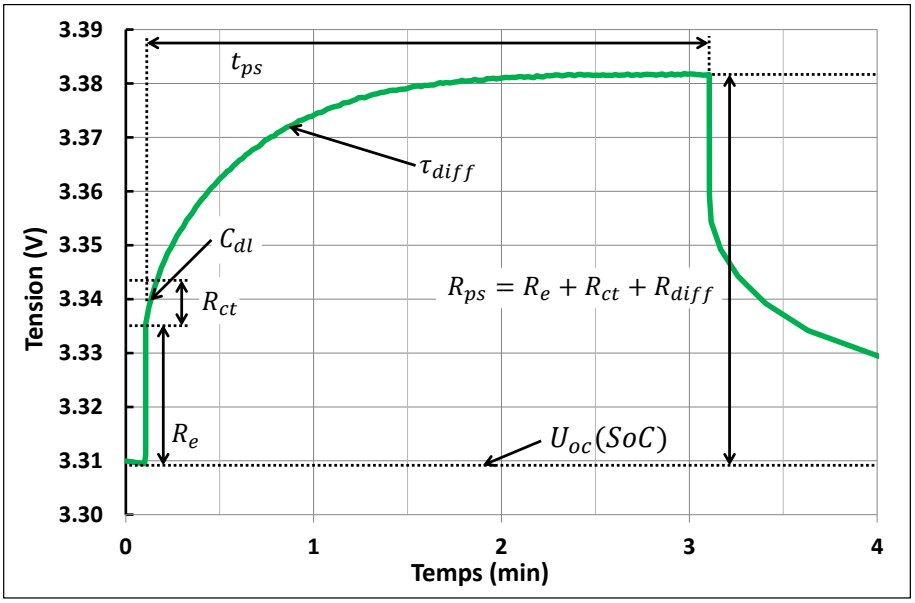

FIGURE 2.24 – Détermination des paramètres du circuit électrique équivalent à partir de la réponse en tension à un créneau de courant de charge (mesure effectuée sur la cellule étudiée, à environ 50 % SoC, régime C/2, 32 °C).

En pratique, pour pouvoir mesurer directement R_{ps} (dont on déduira R_{diff}), il faut que le créneau ait une durée minimale qui est notée t_{ps} dans cette étude. Par analogie avec la réponse d'un circuit RC à un créneau de courant, on posera que $t_{ps} \approx 5 \times \tau_{diff}$ (Équation 2.11). Cela permet de déterminer R_{diff} avec une précision de 99.5 %. D'autres choix peuvent être faits selon les besoins de l'utilisateur mais, comme pour un circuit RC, il n'est pas conseillé de descendre en dessous de $3 \times \tau_{diff}$ pour la durée des créneaux de courant.

$$t_{ps} \geq 3 \times \tau_{diff} \qquad (t_{ps} \approx 5 \times \tau_{diff}) \tag{2.11}$$

Une fois la résistance pseudo-stationnaire R_{ps} mesurée, les autres paramètres sont extraits de la réponse au créneau de courant à l'aide de la méthode des moindres carrés. Celle-ci ajuste les valeurs de R_e, R_{ct}, C_{dl} et τ_{diff} depuis des valeurs initiales fournies par l'utilisateur jusqu'à obtenir des valeurs optimales (qui minimisent les erreurs entre le modèle et les mesures). Afin de permettre à l'algorithme de mieux converger, la valeur de la résistance R_e est initialisée à partir de la valeur de la surtension à $10ms$ après le début du créneau. La valeur de la résistance R_{ct} est initialisée à partir de la surtension à $1s$ (dont on déduit R_e). Enfin, la capacité C_{dl} est initialisée de manière à ce que le produit $R_{ct} \times C_{dl} = 1s$. Ces temps sont basés sur la dynamique du transfert de charge, qui est de l'ordre de $0.1s$ à $1s$ (selon la température).

Choix de la durée des créneaux de courant pour la CTIDL

Il a été expliqué pourquoi la précision de détermination de la résistance de diffusion R_{diff} était impactée pour une durée de créneau inférieure à la durée t_{ps}. Au contraire, une durée de créneau supérieure à t_{ps} ne fait *a priori* pas perdre en précision sur la détermination des paramètres. Néanmoins, la résolution en SoC diminue (car chaque créneau s'étale sur une plage de SoC plus importante). De plus, on augmente le risque que l'OCV varie de manière non linéaire entre le début et la fin du créneau, ce qui détériore l'estimation de la surtension (et donc la détermination des paramètres). On peut conclure de ceci que les paramètres seront déterminés avec *a priori* plus de précision si la durée du créneau est égale à t_{ps}.

Ainsi, une difficulté majeure de la détermination des paramètres électriques consiste à déterminer la durée optimale t_{ps} des créneaux de courant. On a vu que t_{ps} dépendait de la valeur de la constante de temps de polarisation τ_{diff}. L'estimation de cette dernière est indispensable pour pouvoir définir la durée t_{ps} des créneaux de courant.

La constante de temps de polarisation τ_{diff} est susceptible de dépendre de la température, du courant et du SoC, ce qui démultiplie le nombre d'essais préliminaires à la CTIDL. Les observations effectuées durant cette thèse semblaient indiquer que sa dépendance au SoC est faible, voire inexistante. Par conséquent, on simplifie le problème en supposant que τ_{diff} ne dépend que de la température et du courant. Sa détermination sera effectuée sur le plateau d'OCV à SoC moyen, repéré sur la figure 2.25.

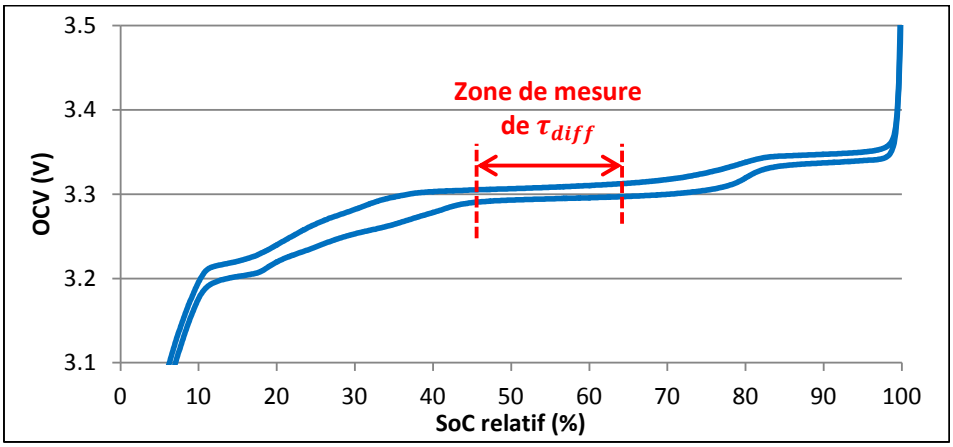

FIGURE 2.25 – Zone de mesure de la constante de temps de polarisation, repérée sur l'OCV.

Cette zone a été choisie parce que l'OCV y évolue de manière quasi-linéaire sur une plage de SoC relativement large. L'idée est d'y enchaîner des cycles de charge/décharge à courant constant dans cette zone, à différents régimes et à différentes températures. Il est supposé qu'elle sera parcourue en un temps suffisamment long pour que la cellule atteigne son régime pseudo-stationnaire.

Un exemple de détermination de la constante de temps de polarisation suivant cette méthode est présenté sur la figure 2.26. La détermination a été faite à 25 °C pour plusieurs régimes de charges et de décharge : C/2 (en vert), C/5 (en rouge) et C/10 (en bleu). Les tensions enregistrées ont été exprimées en fonction de la charge passée (en Ah). On peut y voir que la cellule atteint bien un régime de fonctionnement pseudo-stationnaire, car la tension tend à évoluer linéairement après la phase de polarisation.

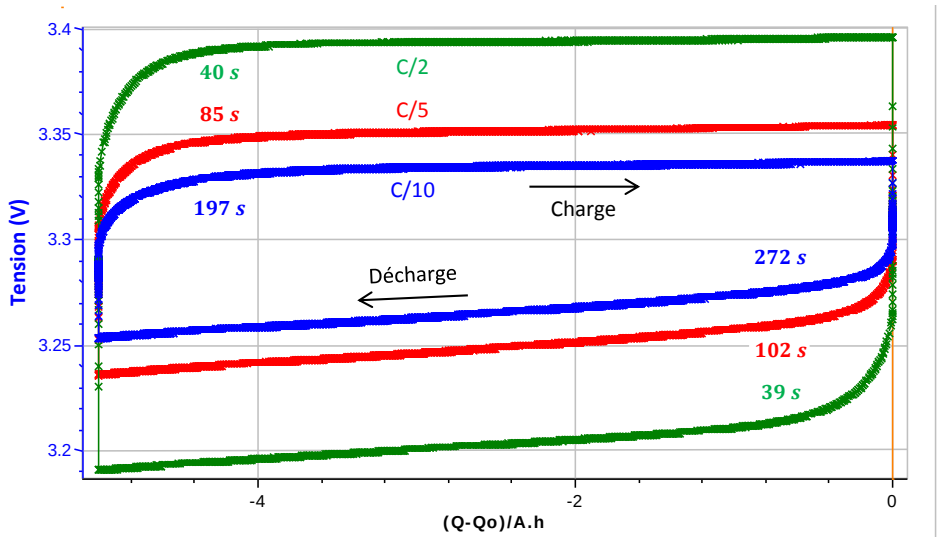

FIGURE 2.26 – Détermination de la constante de temps de polarisation sur le plateau d'OCV à SoC moyen. Charges et décharges à 25 °C et à régimes constants : C/2 (en vert), C/5 (en rouge) et C/10 (en bleu).

La valeur de τ_{diff} a été extraite des créneaux de courant de la figure 2.26 à l'aide de la méthode présentée plus tôt, en autorisant la résistance de diffusion R_{diff} à évoluer linéairement avec le SoC durant le créneau. On constate que les valeurs obtenues sont différentes en charge et en décharge pour un même régime de courant. Celle déterminée en décharge tend à être plus grande que celle déterminée en charge. On observe également que la constante de temps de polarisation augmente lorsque le courant diminue.

Une fois la constante de temps de polarisation τ_{diff} estimée, on est capable de déterminer la durée optimale t_{ps} des créneaux de CTIDL et de commencer la détermination des paramètres électriques de la cellule (Équation 2.11). Cependant, comme cela a été précisé en introduction, il faut rester vigilant quant au fait qu'un créneau de courant est susceptible de perturber la cellule. En effet, le passage du courant vient nécessairement modifier l'état de charge (ce qui peut modifier son OCV) et peut faire évoluer significativement la température. Notamment, pour les mesures à fort courant et à basse température, la cellule peut gagner plusieurs degrés en quelques minutes. Par conséquent, il faut considérer que les propriétés électriques que l'on souhaite mesurer varient durant un créneau.

2.4.1 Evolution de l'état de la cellule durant la mesure

Les dérives en SoC et en température durant la caractérisation sont d'autant plus importantes que les régimes de courants de mesure sont élevés et que la température est basse. Dans ces situations où l'on approche des limites de fonctionnement de la batterie, la réponse de la batterie à un créneau de courant se complexifie car les paramètres électriques évoluent significativement entre le début et la fin du créneau. La figure 2.27 schématise ce comportement, tout en faisant apparaitre les surtensions correspondantes aux produits du courant par chacune des résistance du modèle électrique (ainsi que leurs évolutions dans le temps).

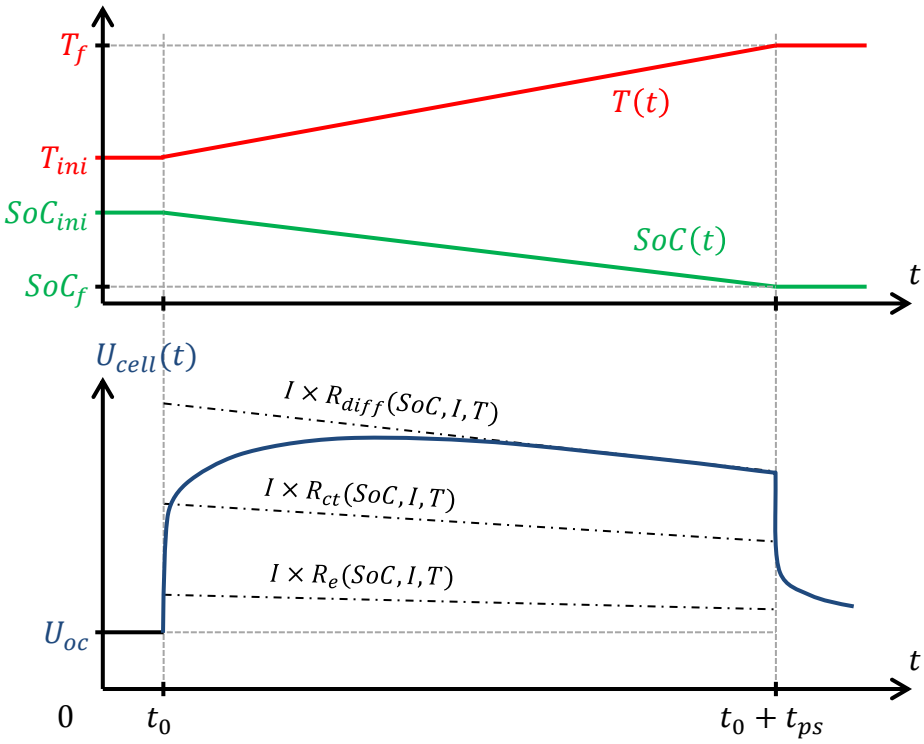

FIGURE 2.27 – Réponse temporelle schématique d'une cellule à un créneau de courant de charge, avec évolution du SoC et de la température. Mise en avant de l'évolution des paramètres durant le créneau.

Afin d'effectuer une caractérisation précise des paramètres électriques, il faut logiquement leur associer un état précis de la cellule (SoC, courant, température). Comme illustré par la figure 2.28, R_e, R_{ct} et C_{dl} sont associés à l'état initial de la batterie (SoC_{ini},I,T_{ini}), car ils sont déterminés au début du créneau. La résistance pseudo-stationnaire R_{ps} est associée à un état (SoC_f,I,T_f), qui correspond à la fin du créneau. Enfin, la constante de temps de diffusion τ_{diff} est associée à un état moyen entre le début et la fin, soit l'état (SoC_{tau},I,T_{tau}) (voir Équation 2.12).

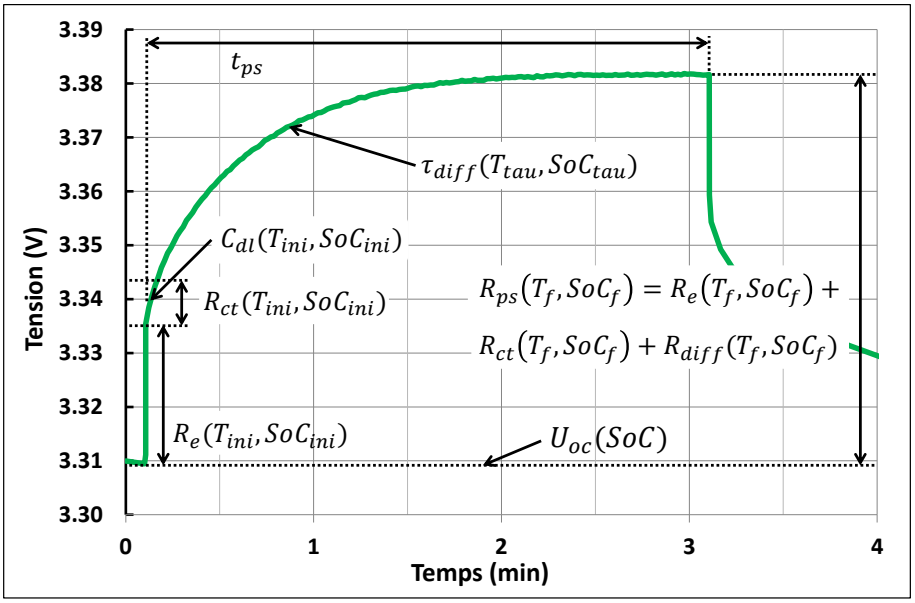

FIGURE 2.28 – Détermination des paramètres du circuit électrique équivalent à partir de la réponse en tension à un créneau de courant de charge, avec prise en compte de la température et du SoC (cellule étudiée à environ 50 % SoC, régime C/2, 32 °C).

A ce niveau, on peut remarquer que l'on ne peut pas obtenir directement la valeur de R_{diff}, car on ne sait pas séparer les différents éléments de R_{ps}. On peut également prédire que la détermination de τ_{diff} va être plus difficile, car la dynamique de diffusion limitée s'éloigne du cas théorique de la figure 2.23. La surtension redescend au lieu de rester constante, ce qui entraîne une sous-estimation de la constante de temps de polarisation. Quant aux autres paramètres, ils sont toujours déterminés avec la même précision.

$$SoC_{tau} = \frac{SoC_{ini} + SoC_f}{2} \qquad T_{tau} = \frac{T_{ini} + T_f}{2} \tag{2.12}$$

L'évolution du SoC est estimée par comptage coulométrique. L'OCV initial est estimé à partir de la tension avant le début du créneau (à $SoC = SoC_{ini}$) et l'OCV final à partir de la tension à la fin de la phase de relaxation (à $SoC = SoC_f$). Durant le créneau, l'OCV est supposé évoluer linéairement avec le SoC. Enfin, l'évolution de la température durant le créneau peut être soit mesurée, soit estimée à l'aide d'un modèle thermique simplifié.

Sachant que la cellule est à l'équilibre thermique avant le début de créneau et en supposant que les créneaux de courant ont une durée très courte par rapport à la constante de temps thermique (qui est de l'ordre de l'heure), la cellule peut être considérée comme fonctionnant de manière adiabatique. Dans ce cas, T_{ini} est la température de l'enceinte

climatique et la température de fin de créneau T_f peut être estimée grâce à l'équation suivante :

$$\begin{aligned} T_f - T_{ini} &= \frac{1}{C_{th}} \left(Q_{elec} + Q_{\Delta S}\right) \\ &= \frac{1}{C_{th}} \left(\int_{t_0}^{t_0+t_{ps}} I\Delta U \ dt + \int_{t_0}^{t_0+t_{ps}} IT \ \frac{\partial U_{oc}}{\partial T} \ dt \right) \\ &= \frac{I}{C_{th}} \left(\int_{t_0}^{t_0+t_{ps}} \Delta U \ dt + \int_{t_0}^{t_0+t_{ps}} T \ \frac{\partial U_{oc}}{\partial T} \ dt \right) \end{aligned} \tag{2.13}$$

C_{th} est la capacité thermique de la cellule, Q_{elec} (resp. $Q_{\Delta S}$) est l'énergie thermique dégagée par les pertes électriques (resp. la chaleur entropique) pendant le créneau, t_0 est l'instant auquel débute le créneau, t_{ps} correspond à la durée du créneau, I au courant, ΔU à la surtension, T à la température du cœur actif (en Kelvin) et $\partial U_{oc}/\partial T$ à la variation d'entropie. La surtension est directement extraite de la réponse en tension lors du créneau de courant (figure 2.29). Pour le calcul de $Q_{\Delta S}$, la température T est supposée constante et égale à T_{ini}. Pour mémoire, le terme $\partial U_{oc}/\partial T$ est fonction du SoC et est estimé d'une table déterminée par ailleurs (*cf.* sous-section 1.3.8).

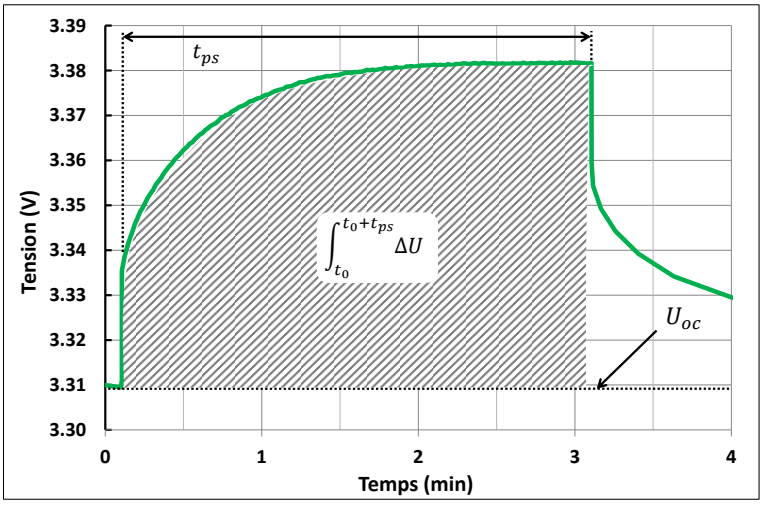

FIGURE 2.29 – Intégration des pertes électriques sur la durée d'un créneau de courant pour l'estimation de la variation de température (Eq. 2.13).

On obtient donc tous les paramètres électriques désirés, mais à des états physiques différents les uns des autres. La table 2.2 illustre le décalage (en SoC et en température) entre les données obtenues à l'issu d'une CTIDL en GITT comprenant k créneaux de courant. Comme cela avait été dit précédemment, on peut vérifier sur cette table que l'on ne peut pas directement séparer les trois composantes de R_{ps}. Pour cela, il faudrait connaître R_e, R_{ct} et R_{ps} pour des valeurs identiques de SoC et de température. Enfin,

le fait d'exprimer les paramètres pour des mêmes valeurs de SoC, de température et de courant est nécessaire à la création de tables de paramètres pour la simulation.

	Etats physiques associés		
Créneau	$\boldsymbol{R_e/R_{ct}/C_{dl}}$	$\boldsymbol{R_{ps}}$	$\boldsymbol{\tau_{diff}}$
1	$f\left(SoC_1, T_{ini}\right)$	$f\left(SoC_2, T_{f,1}\right)$	$f\left(SoC_{tau,1}, T_{tau,1}\right)$
2	$f\left(SoC_2, T_{ini}\right)$	$f\left(SoC_3, T_{f,2}\right)$	$f\left(SoC_{tau,2}, T_{tau,2}\right)$
...	...	...	...
k	$f\left(SoC_k, T_{ini}\right)$	$f\left(SoC_{k+1}, T_{f,k}\right)$	$f\left(SoC_{tau,k}, T_{tau,k}\right)$

TABLE 2.2 – Etats physiques associés aux valeurs de chaque paramètres électriques (notées $f\left(SoC, T\right)$) obtenus pour une charge ou une décharge complète en GITT comprenant k créneaux de courant. Ce tableau met en évidence les éventuels décalages en SoC et en température de chaque paramètre.

Dans la partie suivante, on montrera comment générer des tables de paramètres en croisant les données issues des mesures à différents courants et à différentes températures.

2.4.2 Post-traitement des mesures des paramètres

Pour obtenir un modèle électrique valide sur toute la plage d'utilisation de la batterie, on a vu que des essais de type GITT devaient être effectués pour différentes températures et différents régimes de courant. On a également vu que chaque paramètre devait être associé à des valeurs de SoC et de température représentatives de l'état de la cellule au moment de sa détermination. Or, ces états physiques peuvent être très différents les uns des autres (Table 2.2).

Les paramètres électriques doivent donc être post-traités pour pouvoir être inclus dans des tables ayant un quadrillage pré-établi en SoC, courant et température. Les valeurs de courant associées aux paramètres ne posent pas de problème, car elles forment déjà un canevas régulier. Cependant, les valeurs de SoC et de température associées aux paramètres sont réparties de manière irrégulière.

Ré-échantillonnage des paramètres par rapport au SoC

Les dépendances en température et en SoC des paramètres ne sont *a priori* pas connues, il n'est donc pas trivial de déterminer comment les ré-échantillonner sans les altérer. Une solution est proposée ci-après en supposant que la température associée à un paramètre varie de manière négligeable d'un créneau à l'autre. On considère alors que les variations d'un paramètre durant une CTIDL par GITT sont uniquement dues aux variations de SoC. Ceci évite de devoir employer une interpolation bilinéaire en SoC et en température (pour laquelle on manquerait de données). On pourra se contenter d'une simple interpolation linéaire pour obtenir les valeurs des paramètres aux valeurs

de SoC désirées. Naturellement, il faudra aussi prendre soin de déterminer les valeurs des températures associées à ces nouvelles valeurs de paramètres.

L'augmentation de la température pendant un créneau ($T_f - T_{ini}$) est proportionnelle à la génération de chaleur (voir Équation 2.13). Pour rappel, cette dernière est composée essentiellement de la chaleur entropique et des pertes électriques. Ces deux termes sont supposés varier linéairement avec le SoC entre deux créneaux, tout comme leur somme. Cette hypothèse implique que la température associée à un paramètre varie linéairement avec le SoC entre deux créneaux et elle sera donc interpolée en SoC de la même manière que les paramètres électriques.

En guise d'illustration, l'estimation de T_f en fonction du SoC a été reportée sur la figure 2.30, pour une décharge en GITT de la cellule étudiée à 1C (en enceinte climatique à -5°C). On y voit que les variations de T_f sont de l'ordre de 0.1 °C pour des créneaux de quelques pourcents de SoC. Il n'y a pas de valeur de T_f à 100 % car la première valeur n'est obtenue qu'à la fin du premier créneau. Il n'y a pas non plus de valeurs de T_f en dessous de 25 % de SoC, car la cellule avait atteint alors sa limite basse en tension (soit 2.5 V).

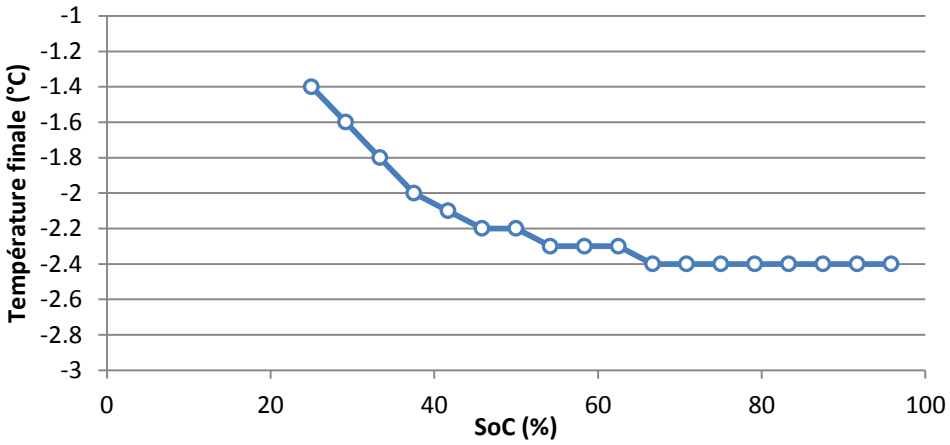

FIGURE 2.30 – Estimation de la température en fin de créneau en fonction du SoC pour une décharge en GITT à 1C de la cellule étudiée (en enceinte climatique à -5 °C).

En résumé, pour un essai de type GITT à un régime de courant et une température d'enceinte donnés, on considère donc que tous les paramètres électriques et leurs températures associées varient linéairement avec le SoC entre deux créneaux. Par conséquent, il est possible d'effectuer un premier post-traitement des données expérimentales (Table 2.2) en ré-échantillonnant en SoC les paramètres électriques et leurs températures associées à l'aide d'interpolations linéaires. Ce premier post-traitement permet d'obtenir la Table 2.3, qui contient les valeurs des paramètres électriques pour les p nouvelles valeurs de SoC ($SoC_1{}', SoC_2{}', ..., SoC_p{}'$). Les valeurs interpolées des températures intermédiaires $T_{tau,i}{}'$ et de fins de créneaux $T_{f,i}{}'$ ont également été reportées sur ce tableau.

	Etat physique associé		
SoC	$\boldsymbol{R_e/R_{ct}/C_{dl}}$	$\boldsymbol{R_{ps}}$	$\boldsymbol{\tau_{diff}}$
$SoC_1{}'$	$f\,(SoC_1{}', T_{ini})$	$f\,(SoC_1{}', T_{f,1}{}')$	$f\,(SoC_1{}', T_{tau,1}{}')$
$SoC_2{}'$	$f\,(SoC_2{}', T_{ini})$	$f\,(SoC_2{}', T_{f,2}{}')$	$f\,(SoC_2{}', T_{tau,2}{}')$
...	...	...	...
$SoC_p{}'$	$f\,(SoC_p{}', T_{ini})$	$f\,(SoC_p{}', T_{f,p}{}')$	$f\,(SoC_p{}', T_{tau,p}{}')$

TABLE 2.3 – Températures associées aux paramètres électriques, après ré-échantillonnage en SoC de ces dernières et des paramètres électriques, pour une valeur de courant et une température d'enceinte données.

Certaines valeurs de la Table 2.3 ne peuvent pas être obtenues par interpolation parce qu'une partie des données ne peut pas être mesurée expérimentalement sans dépasser les limites en tension de la cellule (fins de charge ou de décharge à forts courants et/ou à basses températures). En pratique, cela signifie aussi que ces points de fonctionnement n'ont *a priori* pas besoin d'être simulés. Néanmoins, afin de ne pas laisser de « trous » dans les tables de paramètres, les valeurs manquantes seront estimées par extrapolation linéaire.

Ré-échantillonnage des paramètres par rapport à la température

Une fois les paramètres ré-échantillonnés en SoC, il faut les post-traiter en les ré-échantillonnant par rapport à la température. La valeur de la résistance pseudo-stationnaire R_{ps} de la cellule étudiée (SoC d'environ 50 %) a été exprimée en fonction de la température sur la figure 2.31 (régime 1C) et sur la figure 2.32 (régime 2C, qui est déconseillé pour des températures négatives sur la cellule étudiée). Ces figures illustrent le décalage des températures associées à R_{ps} par rapport aux températures initiales de la cellule (-5 °C, 5 °C, 15 °C, 25 °C et 45 °C).

Sur les figures 2.31 et 2.32, les valeurs de R_{ps} ont été estimées pour les températures initiales des créneaux (soit la température de l'enceinte climatique) à l'aide d'une interpolation linéaire. Les températures les plus basses sont obtenues par extrapolation linéaire.

Ces figures mettent clairement en avant le fait que l'échauffement durant un créneau de CTIDL augmente considérablement avec les forts régimes de courant et à basse température. On comprend alors pourquoi sa prise en compte durant la détermination des paramètres permet d'améliorer significativement la précision d'un modèle. Pour le pire cas à 2C et 5 °C : la température associée à R_{ps} atteint 11 °C et la valeur du paramètre passe de 6.4 $m\Omega$ à 8.1 $m\Omega$ (27 % d'augmentation).

Une fois les valeurs interpolées (ou extrapolées) en température, tous les paramètres peuvent être exprimés dans des tables ayant les mêmes quadrillages réguliers en SoC,

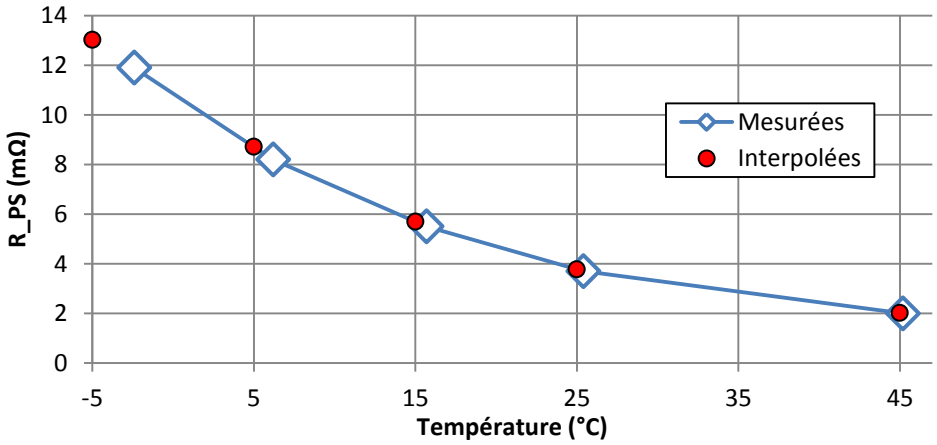

FIGURE 2.31 – Résistance pseudo-stationnaire R_{ps} à 1C en fonction de la température (à environ 50 % SoC). Mesures et valeurs interpolées entre -5 °C et 45 °C.

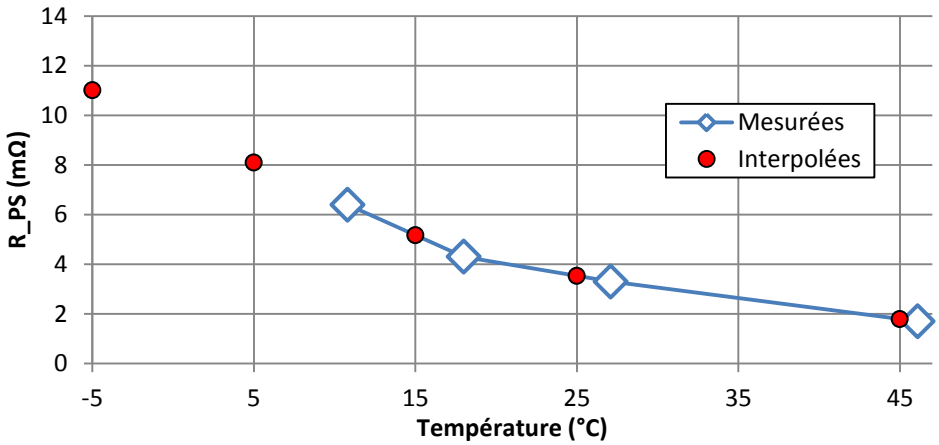

FIGURE 2.32 – Résistance pseudo-stationnaire R_{ps} à 2C en fonction de la température (à environ 50 % SoC). Mesures et valeurs interpolées entre 5 °C et 45 °C.

courant et température (Table 2.4). Celles-ci sont désormais utilisables dans une simulation et les paramètres ainsi exprimés peuvent être analysés plus facilement (observation de tendances, définition de lois d'évolution d'un paramètre selon un facteur particulier, etc.).

$\boldsymbol{R_e/R_{ct}/C_{dl}/R_{diff}/\tau_{diff}}$	$\boldsymbol{T_1{}'}$	$\boldsymbol{T_2{}'}$	**...**	$\boldsymbol{T_n{}'}$
$SoC_1{}'$	$f\left(SoC_1{}', I_i, T_1{}'\right)$	$f\left(SoC_1{}', I_i, T_2{}'\right)$	...	$f\left(SoC_1{}', I_i, T_n{}'\right)$
$SoC_2{}'$	$f\left(SoC_2{}', I_i, T_1{}'\right)$	$f\left(SoC_2{}', I_i, T_2{}'\right)$	...	$f\left(SoC_2{}', I_i, T_n{}'\right)$
...	...	...	...	...
$SoC_p{}'$	$f\left(SoC_p{}', I_i, T_1{}'\right)$	$f\left(SoC_p{}', I_i, T_2{}'\right)$	...	$f\left(SoC_p{}', I_i, T_n{}'\right)$

TABLE 2.4 – Paramètre électrique quelconque (de valeur $f\left(SoC, I_i, T\right)$) exprimé dans une table avec un quadrillage régulier en SoC et en température, pour un courant I_i donné.

En résumé, une méthode de Caractérisation Temporelle d'Impédance de Diffusion Limitée (CTIDL) a été développée. Celle-ci permet de mieux caractériser le phénomène de diffusion limitée en vue d'une modélisation électrique, notamment en cherchant à mesurer sa résistance de diffusion (définie dans la partie 2.2.2). L'importance de la durée des créneaux de courant de la CTIDL a été mise en avant et la détermination de leur durée optimale a été formalisée.

Enfin, une manière de tenir compte de l'évolution en SoC et en température de la cellule durant la mesure a été proposée. Celle-ci permet de corriger des biais de détermination de l'ordre de la dizaine de pourcents sur la résistance pseudo-stationnaire dans le cas de régimes élevés (2C) à basse température.

2.5 Conclusion sur la modélisation électrique

Des méthodes ont été proposées pour la caractérisation électrique d'une cellule $LiFePO_4$/graphite. La construction du modèle de Randles à partir des phénomènes électrochimiques simplifiés a été rappelée, ainsi que trois types de modélisation du phénomène de diffusion par une impédance équivalente. Un essai a été proposé pour démontrer que la cellule fonctionne en régime pseudo-stationnaire après seulement quelques minutes sous courant constant, ce qui signifie que la dynamique de la cellule étudiée est assimilable au cas de la diffusion limitée.

Un modèle d'impédance de diffusion limitée a été repris des travaux de [Kuhn 04], mais ses paramètres ont été remplacés par d'autres, jugés plus pertinents par l'auteur. Deux notions ont ainsi été introduites : celle de « résistance de diffusion », qui est l'image de la surtension atteinte en régime pseudo-stationnaire, et celle de « constante de temps de polarisation », qui est un temps caractéristique du régime transitoire du phénomène de diffusion limitée sous courant constant.

Pour rappel, le modèle électrique utilisé permet d'estimer la chaleur dissipée par effet Joule selon deux approches différentes. La première consiste à estimer la surtension à partir de la tension de fonctionnement d'une cellule en lui retranchant son OCV. La précision de ce dernier a donc un impact direct sur le calcul des pertes électriques. Une méthode de caractérisation fine de l'OCV a été proposée. Celle-ci permet d'obtenir des courbes ayant une excellente résolution tout en étant plus rapide qu'une série de mesures point par point.

La seconde approche d'estimation des pertes électriques consiste à simuler l'évolution de la surtension à l'aide du modèle d'impédance de la cellule. La précision des simulations de ce modèle dépend fortement de la précision avec laquelle ses paramètres sont déterminés. Notamment, l'impédance de diffusion a un impact significatif sur les pertes. C'est pourquoi un effort particulier a été fourni pour formaliser une méthode de caractérisation temporelle d'impédance de diffusion limitée (CTIDL). Cette méthode permet de déterminer les paramètres d'une impédance de diffusion limitée avec une grande précision, notamment en tenant compte des variations de température et de SoC de la cellule durant la mesure. Les autres paramètres de l'impédance de la cellule sont obtenus simultanément.

La prise en compte de l'échauffement de la cellule durant la mesure a permis de corriger des biais de mesure qui sont d'autant plus importants que les régimes de courant sont élevés et que la température est basse. A 2C 5 °C, l'écart atteint 27 %. Si cette méthode était appliqué à une cellule de puissance, capable d'atteindre des régimes très élevés, il est probable que les biais de mesure seraient encore plus importants, ce qui renforce l'utilité de cette « correction ».

3 Qualité de détermination et variabilités des paramètres de l'impédance

La méthode de CTIDL proposée dans le chapitre 2 pour la détermination des paramètres du modèle d'impédance a été appliquée à la cellule étudiée. Les tables obtenues permettent d'étudier les variations des paramètres de l'impédance avec le SoC, le courant et la température. L'évaluation de leur sensibilité à chacun de ces facteurs permet d'identifier les composantes qui dégagent le plus de chaleur en fonction du régime et de la température de fonctionnement.

La simplification de l'expression des paramètres peut permettre de gagner en vitesse de calcul, tout comme elle peut permettre de proposer des protocoles de caractérisation plus rapides. En effet, la méthode proposée alterne des créneaux de courant et des phases de relaxation en circuit ouvert, qui allongent considérablement la durée des mesures. Une discussion est menée sur l'impact des durées de ces phases de relaxation sur la qualité des résultats, ainsi que sur les difficultés qui apparaissent lors de la détermination de certains paramètres.

3.1 Qualité de détermination des paramètres de l'impédance

Cette section est dédiée à la présentation et à la discussion des résultats obtenus à partir de la théorie développée dans le chapitre 2. Après une présentation du matériel utilisé, la qualité de l'estimation de la surtension sera discutée, ainsi que la précision avec laquelle les paramètres de l'impédance sont déterminés.

3.1.1 Présentation du matériel utilisé

Un système Bio-Logic a été utilisé en tant qu'appareil de mesure et source de courant ou de tension (figure 3.1a). Celui-ci est composé d'un VSP-300 qui peut piloter cinq amplificateurs de courant parmi : quatre de 20 A et deux de 2 A (tension délivrée de -20 V à +20 V). La précision des mesures de courant et de potentiel est meilleure que 0.1 % de la pleine échelle. Le système Bio-Logic est également capable de réaliser des mesures d'impédancemétrie. Pour les sollicitations supérieures à 20 A, un BTS-600 de chez Digatron a été utilisé (figure 3.1b). Il est capable de délivrer 100 A sous 20 V sur chacune de ses cinq voies (celles-ci étant parallélisables). Sa présicion est elle aussi de 0.1 % de la pleine échelle.

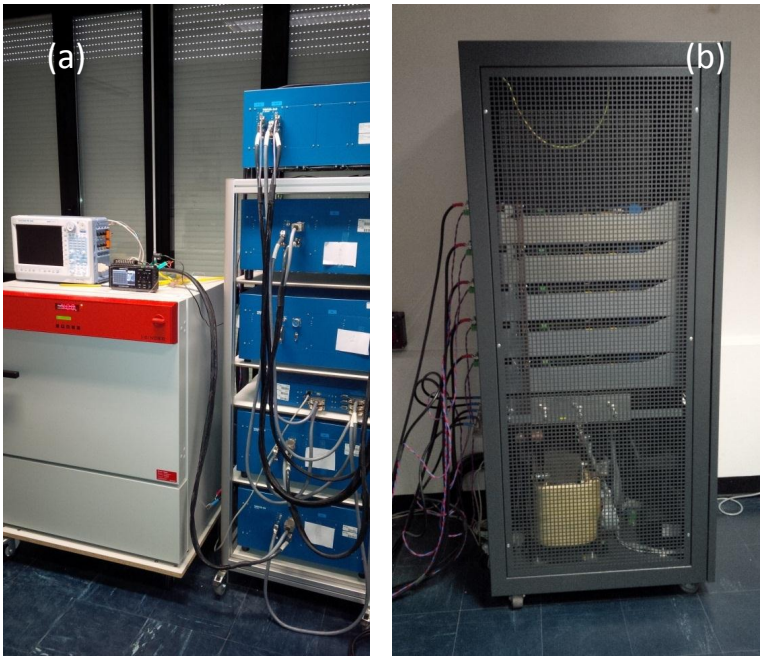

FIGURE 3.1 – (a) Enceinte climatique et ensemble Bio-Logic : VSP-300, quatre boosters 20 A et deux boosters 2 A. (b) Digatron (BTS-600)

Une enceinte climatique de chez Binder a été utilisée pour contrôler la température des cellules (en bas à gauche de la figure 3.1a). Les mesures de températures ont été

faites avec des thermocouples de type T et un data logger GL220 de chez Graphtec. La résolution en température de ces appareils est de 0.1 °C.

Pour sa caractérisation électrique, la cellule a été comprimée entre deux plaques d'aluminium et ses bornes ont été reliées à une connectique adaptée aux appareils de mesure utilisés (figure 3.2a). Premièrement, cinq prises ont été installées pour les fiches bananes des différents boosters du Bio-Logic. Deux bus-barres ont également été ajoutés pour pouvoir facilement connecter la cellule aux câbles de puissance du Digatron. Une protection électrique a été ajoutée autour de cet ensemble, faite de deux plaques et d'une feuille plastique souple qui permet de protéger les bus-barres lorsque ceux-ci ne sont pas utilisés. Ces éléments plastiques sont maintenus ensemble par des colliers.

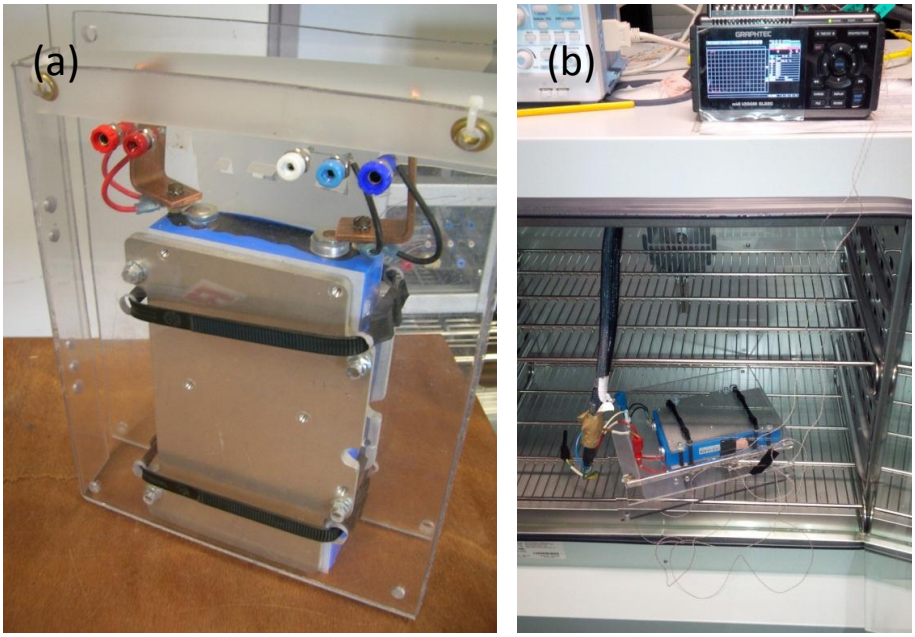

FIGURE 3.2 – Montage pour la caractérisation électrique des cellules étudiées. (a) Zoom sur le montage de la connectique pour Bio-Logic et pour Digatron et (b) cellule câblée dans son enceinte climatique.

3.1.2 Qualité des essais réalisés pour la CTIDL

La CTIDL présentée dans la section 2.4 permet de déterminer les paramètres du modèle électrique présenté dans le chapitre 2. Ce dernier est rappelé sur la figure 3.3 : il a 6 paramètres à déterminer :

— l'OCV U_{oc};
— les résistances d'électrolyte et de connectique, dénommées résistance d'électrolyte R_e par soucis de simplification;

— la résistance de transfert de charge R_{ct};
— la capacité de double couche C_{dl};
— la résistance de diffusion R_{diff} (cf. équation 2.8);
— la constante de temps de polarisation τ_{diff} (cf. équation 2.8).

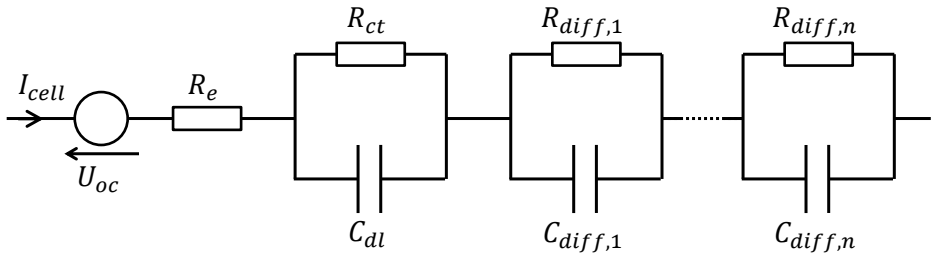

FIGURE 3.3 – Rappel du circuit E-R-RC-nRC pour la modélisation d'une batterie dont la diffusion est de type limitée.

C'est uniquement le modèle de l'impédance qui est utilisé pour l'estimation des pertes électriques, mais l'OCV U_{oc} est conservé car il est nécessaire pour estimer la surtension. C'est de cette dernière dont sont extraits les paramètres électriques, comme cela est rappelé sur la figure 3.4.

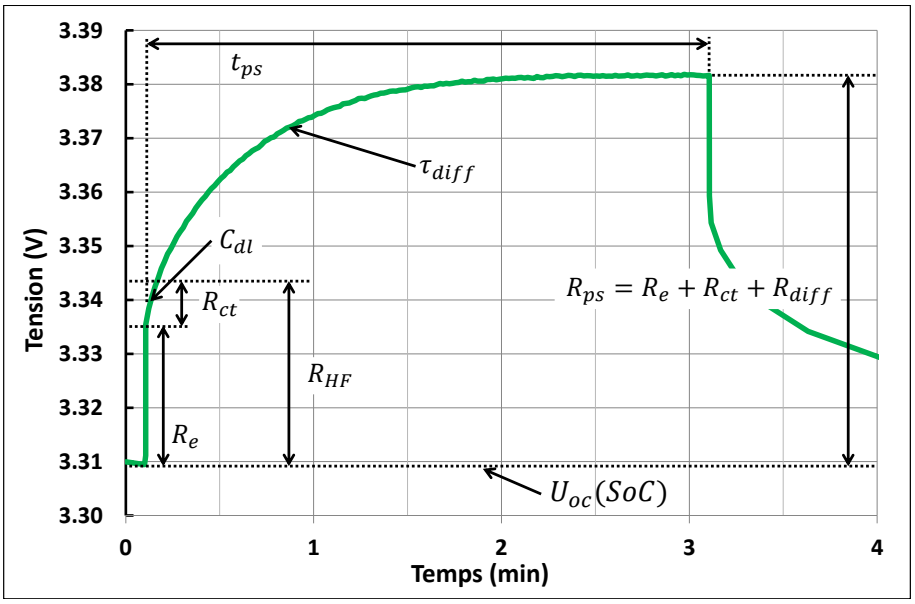

FIGURE 3.4 – Détermination des paramètres du modèle d'impédance à partir de la réponse en tension à un créneau de courant de charge.

Les résistances d'électrolyte R_e et de transfert de charge R_{ct} sont déterminées au début du créneaux de courant, en même temps que la capacité de double couche C_{dl}. La résistance de diffusion R_{diff} n'est pas déterminée directement : elle est extraite de la

résistance pseudo-stationnaire R_{ps}, qui est la somme des résistances du modèle électrique. Elle est mesurée en divisant la surtension en fin de créneau par le courant.

La dynamique du transfert de charge est de l'ordre de 0.1 à 1 s, ce qui est très faible face à la constante de temps thermique des batteries étudiées (de l'ordre de l'heure). Ainsi, la capacité de double couche C_{dl} peut éventuellement être négligée, ce qui revient à combiner les résistances R_e et R_{ct} en une seule résistance, appelée ici résistance « haute fréquence » R_{HF}. Sa valeur sera également étudiée dans la suite de ce chapitre.

La CTIDL nécessite de réaliser des essais en GITT, dont la durée des créneaux de courant dépend du régime et de la température de caractérisation. Les résultats d'essais en GITT réalisés à 2C ont été reportés sur la figure 3.5 pour plusieurs températures. Seules des décharges sont reproduites car la charge est déconseillée au-delà de 1C pour cette cellule. La courbe d'OCV de la cellule a elle aussi été reportée sur la même figure. Elle a été déterminée à l'aide de la méthode proposée dans la section 2.3 lorsque la cellule était neuve. Cela explique qu'elle atteigne un SoC absolu plus élevé que les essais en GITT, qui ont été faits après que la capacité de la cellule ait diminuée.

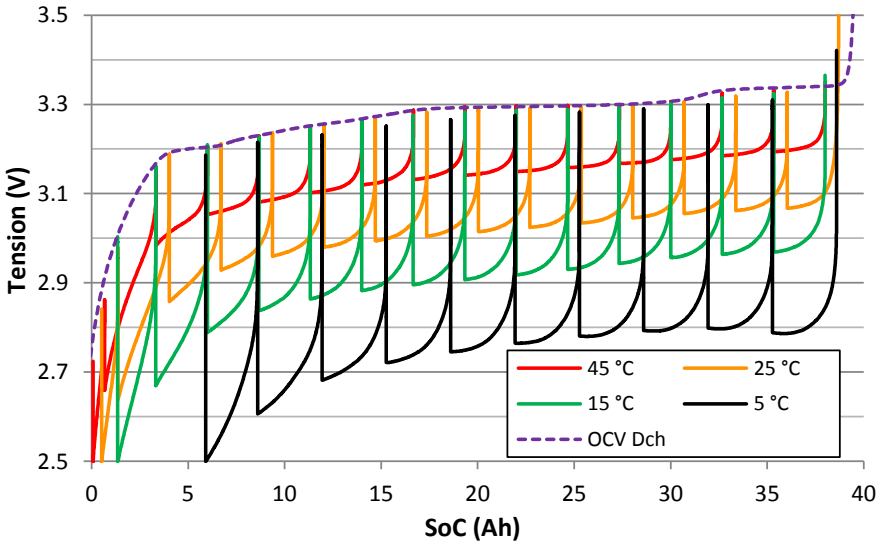

FIGURE 3.5 – Essais en GITT pour la CTIDL en décharge à 2C entre 5 °C et 45 °C (avec 30 min de pause entre les créneaux de courant).

Les phases de relaxation en OCV apparaissent sous la forme de lignes verticales sur la figure 3.5 à cause de l'échelle en SoC absolu. Cette dernière permet de mieux visualiser l'enveloppe de la tension, qui est l'image du régime pseudo-stationnaire. Les enveloppes des courbes suivent assez bien la forme de l'OCV, avec toutefois une augmentation rapide de la surtension en fin de décharge. Celle-ci est particulièrement visible à 5 °C et elle semble apparaître d'autant plus « tôt » au cours de la décharge que la température est basse

La durée des créneaux (et donc le pas de SoC) est quasiment la même pour toutes les températures. Ceci est dû à la faible dépendance à la température de la constante de temps de polarisation, qui sera étudiée plus en détails dans la section 3.2. La dépendance en température des composantes de l'impédance est également clairement visible, avec une augmentation de la surtension à basse température.

Les tensions atteintes à la fin des phases de relaxation sont d'autant plus éloignées de l'OCV que la température est basse. Ceci entraîne une erreur sur l'estimation de l'OCV, ce qui entraîne une sous-estimation sur la surtension (figure 3.4). A 5 °C, l'écart atteint 25 mV, ce qui correspond à une sous-estimation de la résistance pseudo-stationnaire d'environ 5 %. Cette erreur n'impacte pas les paramètres déterminés au début du créneau, mais elle diminue la valeur déterminée pour la résistance de diffusion. Il faudrait alors augmenter les temps de relaxation, ne serait-ce que pour les basses températures.

D'autres essais pour la CTIDL sont présentés sur la figure 3.6, où la cellule a été caractérisée à 25 °C pour différents régimes de courant. Ici, des charges et des décharges apparaissent (sauf à 2C, comme précédemment).

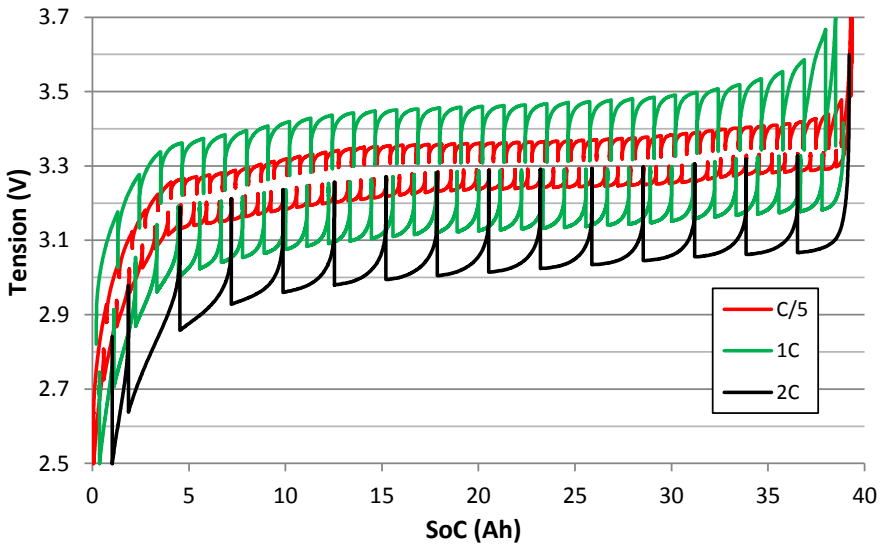

FIGURE 3.6 – Exemples de CTIDL en charge et en décharge à 25 °C entre C/5 et 2C, avec 30 *min* de pause entre les créneaux de courant.

La durée de relaxation est suffisante pour tous les régimes à cette température, puisqu'elle permet aux tensions de revenir aux mêmes valeurs à la fin des phases de pause. Les pas en SoC de chaque créneau sont très différents, à cause des régimes différents et parce que la durée nécessaire pour atteindre le régime pseudo-stationnaire augmente à faible courant. La rapide augmentation de surtension en fin de décharge, déjà observée sur la figure 3.5, apparaît aussi en fin de charge. Ceci est particulièrement visible en fin de charge à 1C, où malgré un OCV très plat, la tension augmente rapidement et atteint sa limite supérieure avant 40 *Ah*.

La qualité des paramètres déterminés par la CTIDL est traitée dans la prochaine partie, en lien avec la qualité d'estimation de la surtension.

3.1.3 Précision de l'extraction des paramètres

L'extraction pratique des paramètres électriques est présentée ci-après en prenant pour exemple un cas de décharge à C/2, 25 °C (figure 3.7). Chacun des créneaux de l'essai est isolé, puis traité indépendamment pour en extraire les paramètres du modèle électrique.

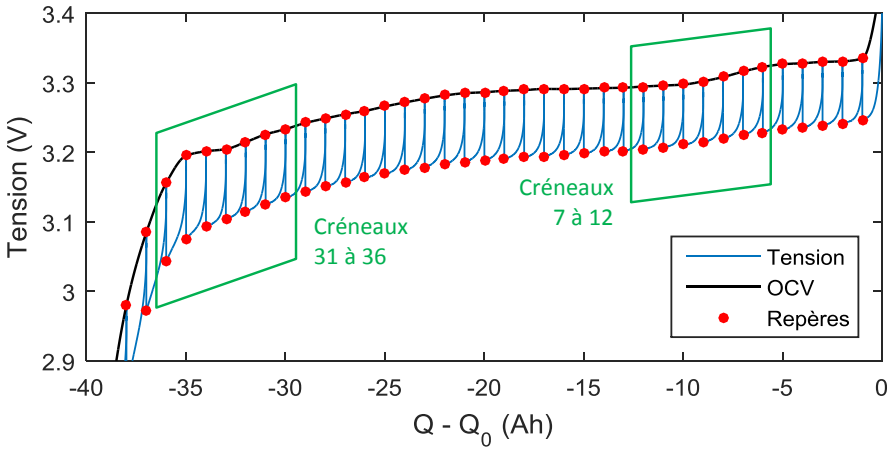

FIGURE 3.7 – Essai pour la CTIDL de la cellule étudiée en décharge à C/2, 25 °C, en fonction de la charge passée (créneaux de 1 Ah chacun). Estimation d'une courbe continue d'OCV pour l'estimation de la surtension.

Afin de pouvoir estimer la surtension durant les créneaux, une courbe d'OCV est recréée à partir des tensions mesurées à la fin de chaque phase de relaxation. Les points d'OCV ainsi obtenus sont interpolés par une spline cubique d'Hermite, de la même manière que dans la section 2.3. Deux séries de créneaux sont étudiées plus en détails ci-après.

Les réponses en surtension aux créneaux de courant 7 à 12 ont été reportées sur la figure 3.8. Ces créneaux sont à cheval sur une transition interplateaux et sur un plateau. Sur chacun des six graphes, la surtension calculée par le modèle électrique est superposée à celle qui est issue des mesures. Ces deux courbes sont très proches, l'erreur quadratique moyenne étant de 0.9 mV (soit environ 1 %).

Généralement, l'extraction des paramètres du modèle électrique est plus précise dans les zones où l'OCV est constant. A titre de comparaison, les réponses de la cellule durant les créneaux 31 à 36, où l'OCV commence à chuter rapidement, ont été reportées sur la figure 3.9.

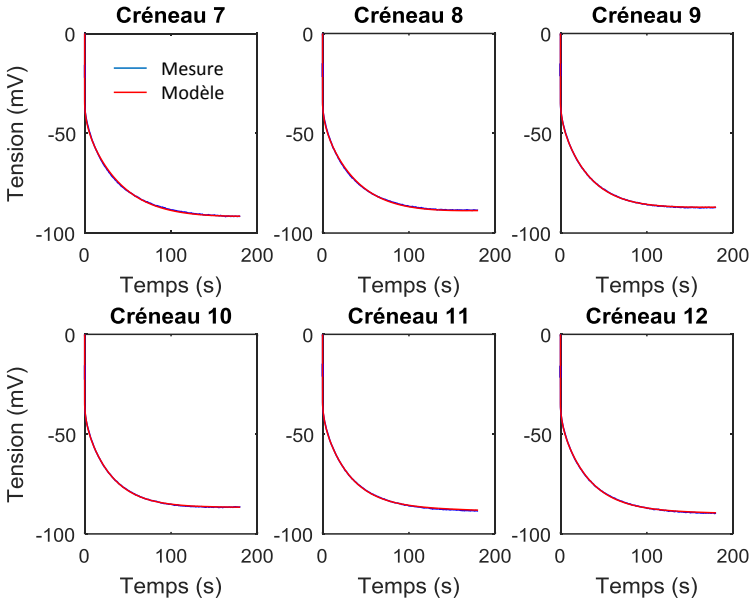

FIGURE 3.8 – Réponses en surtension de la cellule et simulation du modèle électrique durant les créneaux de courant 7 à 12 d'une CTIDL en décharge à C/2, 25 °C.

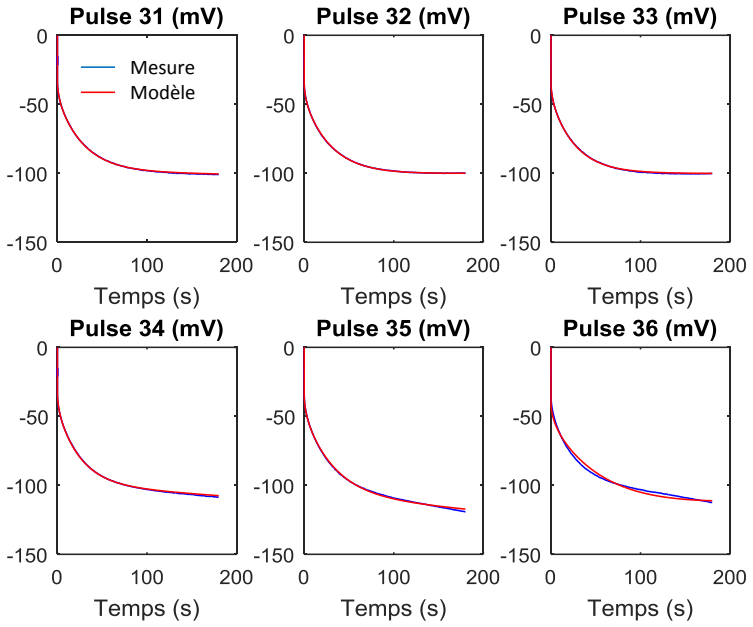

FIGURE 3.9 – Réponses en surtension de la cellule et simulation du modèle électrique durant les créneaux de courant 31 à 36 d'une CTIDL en décharge à C/2, 25 °C.

La forme des réponses en surtension se modifie lorsque l'OCV diminue rapidement (soit à partir du 34ème créneau). Au lieu de tendre vers une valeur constante, la surtension tend plutôt vers une rampe, ce qui peut vouloir dire deux choses :

— soit que la dynamique de la cellule passe de celle d'une diffusion limitée à celle d'une diffusion restreinte (figure 2.5 page 57) ;
— soit qu'il s'agit toujours d'une dynamique de diffusion limitée, mais où la résistance pseudo-stationnaire augmente significativement durant la durée du créneau.

Dans ce deuxième cas, il n'est pas nécessaire de changer la structure du modèle électrique, ce qui est avantageux. Cependant, le modèle électrique peine à reproduire convenablement ces réponses déformées en surtension. Cela est peut-être dû au fait que la résistance pseudo-stationnaire est supposée évoluer linéairement pendant le créneau, alors que celle-ci pourrait varier de manière plus complexe. Néanmoins, l'erreur quadratique moyenne entre le modèle et les mesures reste faible (1.1 mV, soit environ 1 %). La qualité de l'ajustement est donc jugée satisfaisante.

Les paramètres électriques extraits de cet essai sont présentés sur les figures qui suivent. Tout d'abord, les paramètres extraits en début de créneau ont été représentés sur la figure 3.10. Il s'agit de la résistance d'électrolyte R_e, de la résistance de transfert de charge R_{ct} et de la capacité de double couche C_{dl}.

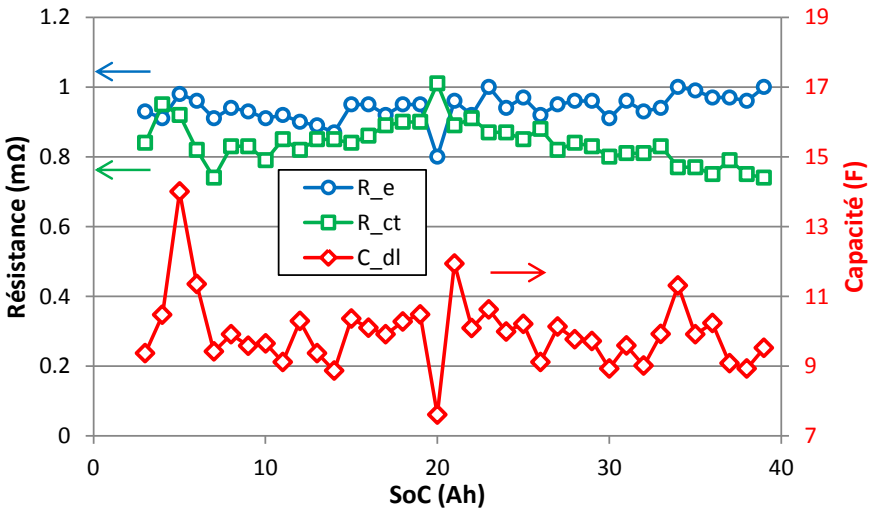

FIGURE 3.10 – Paramètres électriques de la cellule étudiée en fonction du SoC absolu, extraits de la CTIDL en décharge à C/2, 25 °C : résistances d'électrolyte R_e et de transfert de charge R_{ct} et capacité de double couche C_{dl}.

Les trois paramètres présentés sont relativement indépendants du SoC. La résistance de transfert de charge évolue entre 0.74 et 1.01 $m\Omega$, soit une variation d'environ 30 %. Sa valeur moyenne est de 0.84 $m\Omega$. La capacité de double couche C_{dl} fluctue entre 7 et

14 F, avec une valeur moyenne de 10 F. Enfin, la résistance d'électrolyte est de 0.94 $m\Omega$. Ces paramètres sont déterminés de manière satisfaisante. Il y a un « bruit » important sur la valeur de C_{dl}, mais il est possible de calculer une moyenne de manière fiable.

Les valeurs de la résistance pseudo-stationnaire R_{ps} ont été reportées sur la figure 3.11 en fonction du SoC absolu, avec leurs températures associées. Ces dernières ne sont que de quelques dixièmes de degré pour ce régime et cette température. Comme attendu, la température associée évolue de la même manière que la résistance pseudo-stationnaire, puisque une résistance plus élevée entraîne plus de pertes Joule.

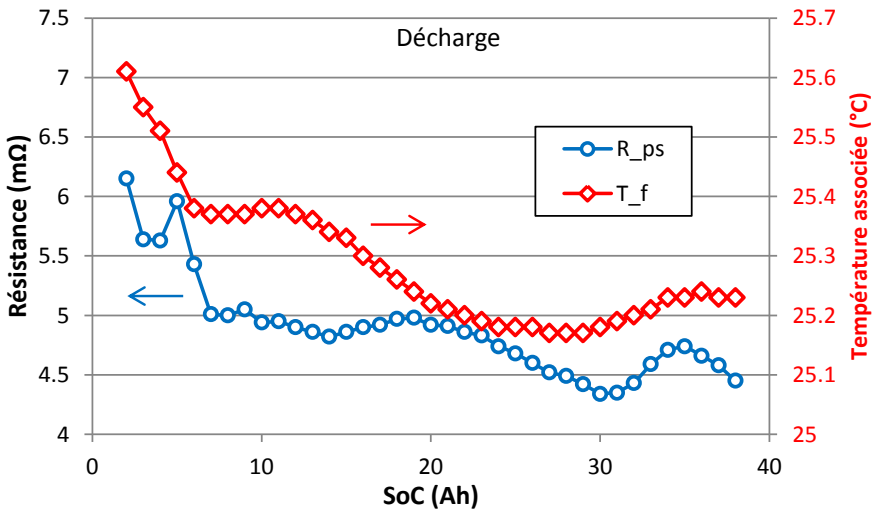

FIGURE 3.11 – Paramètres électriques de la cellule étudiée en fonction du SoC absolu, extraits de la CTIDL en décharge à C/2, 25 °C : résistance pseudo-stationnaire R_{ps} et sa température associée.

La résistance croît de 4.4 $m\Omega$ à 6.2 $m\Omega$ dans le sens de la décharge. Bien qu'elle ait tendance à augmenter, elle fluctue de manière marquée. Ses fluctuations ne semblent pas être dues au simple hasard, car elles sont en phase avec les variations de l'OCV. Elles ne peuvent *a priori* pas être dues à une erreur de détermination, puisque R_{ps} est mesurée. Elles viennent sans doute du fait que les changements de plateaux d'OCV sont moins marqués pour des régimes importants (figure 2.17 page 72).

Pour les forts régimes et à basse température, les fluctuations de R_{ps} peuvent être accentuées à cause de durées de relaxation trop courtes. Roscher et Sauer [Roscher 11] ont mesuré la vitesse de relaxation en OCV sur l'ensemble de la plage de SoC d'une cellule $LiFePO_4$/graphite et ont montré que celle-ci varie. Ainsi, une erreur due à des temps de relaxation trop courts serait une fonction du SoC.

Enfin, les résultats obtenus pour la constante de temps de polarisation τ_{diff} sont représentées sur la figure 3.12 en fonction du SoC. La température associée à sa détermination est représentée sur la même figure : elle reste proche de 25 °C.

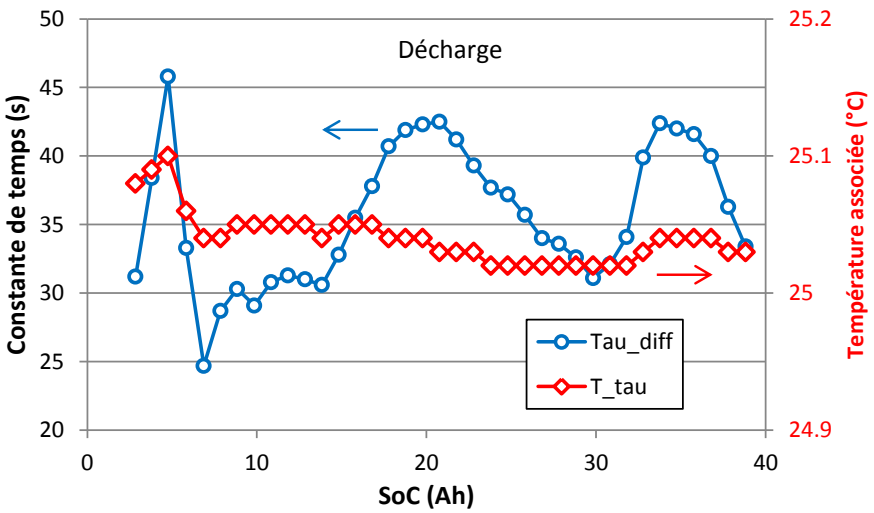

FIGURE 3.12 – Paramètres électriques de la cellule étudiée en fonction du SoC absolu, extraits de la CTIDL en décharge à C/2, 25 °C : constante de temps de polarisation τ_{diff} et sa température associée.

Les valeurs de τ_{diff} varient de manière régulière autour d'une moyenne de 36 s, avec un écart-type de 5 s. Ce paramètre fluctue lui aussi en phase avec les variations de l'OCV : les bosses correspondraient aux plateaux de l'OCV et les creux aux transitions entre ces plateaux. En résumé, la détermination de la constante de temps de polarisation est affectée lorsque l'OCV varie, ce qui serait logique.

En effet, les variations de l'OCV compliquent l'estimation de la surtension, ce qui se traduit par une déformation de la réponse réelle de la cellule (figure 3.9). Si cela affecte peu les autres paramètres, c'est parce qu'ils sont déterminés soit en tout début de créneau, soit à la fin de celui-ci. La constante de temps de polarisation, en revanche, nécessite l'ensemble de la réponse en surtension pour sa détermination, ce qui la rend particulièrement difficile à estimer lorsque l'OCV varie de manière non linéaire.

Comme cela sera vu plus loin, la constante de temps de polarisation est déterminée de manière plus précise à basse température et à fort courant (*cf.* figure 3.17). Cela s'expliquerait par le fait que les erreurs dues aux variations de l'OCV sont relativement plus faibles lorsque la surtension est plus importante. Ainsi, il est tout à fait possible que la constante de temps de polarisation varie de manière négligeable sur l'ensemble de la plage de SoC et que les fluctuations qui apparaissent sur la figure 3.12 ne soient que des erreurs de détermination.

La majorité des paramètres de l'impédance sont déterminés de manière précise. Des sous-estimations de la résistance de diffusion sont à prévoir à fort régime et à basse température. La constante de temps de polarisation serait le paramètre le plus délicat

à déterminer car il est très sensible aux erreurs d'estimation de la surtension. La section suivante traite des dépendances des paramètres de l'impédance à l'état de charge, au courant et à la température. Une dépendance à l'historique est également mise en évidence et l'impact du vieillissement sur la résistance de diffusion est évalué.

3.2 Variabilité des paramètres de l'impédance

Il a été posé que les paramètres électriques sont *a priori* dépendants de l'état de charge, du courant, de la température et du vieillissement. L'objet de cette section est d'étudier et de discuter de l'impact de ces facteurs sur chacun des paramètres électriques. La dépendance à l'état de charge sera traitée en premier, suivie par la mise en évidence d'une dépendance à l'historique. Les dépendances au courant et à la température sont étudiées ensuite, pour finir avec l'effet du vieillissement sur la résistance de diffusion.

3.2.1 Dépendance à l'état de charge

Il aurait été fastidieux de visualiser chacun des résultats obtenus grâce à la CTIDL. Aussi, trois exemples ont été retenus pour présenter les résultats obtenus quant à la dépendance au SoC : les cas à C/5 - 5 °C, à 1C - 5 °C et à 1C - 25 °C. Les exemples ont été choisis de manière à disposer d'essais à différents régimes et températures.

En premier lieu, la valeur de la résistance d'électrolyte R_e a été reportée sur la figure 3.13 en fonction du SoC absolu, en charge et en décharge. Parce que la routine d'optimisation ne parvenait pas à converger vers une solution réaliste, la valeur de R_e a été imposée pour la CTIDL en décharge à 1C 25 °C. Elle a été choisie égale à la valeur moyenne obtenue en charge, car la valeur de R_e semble relativement indépendante du SoC et sens du courant.

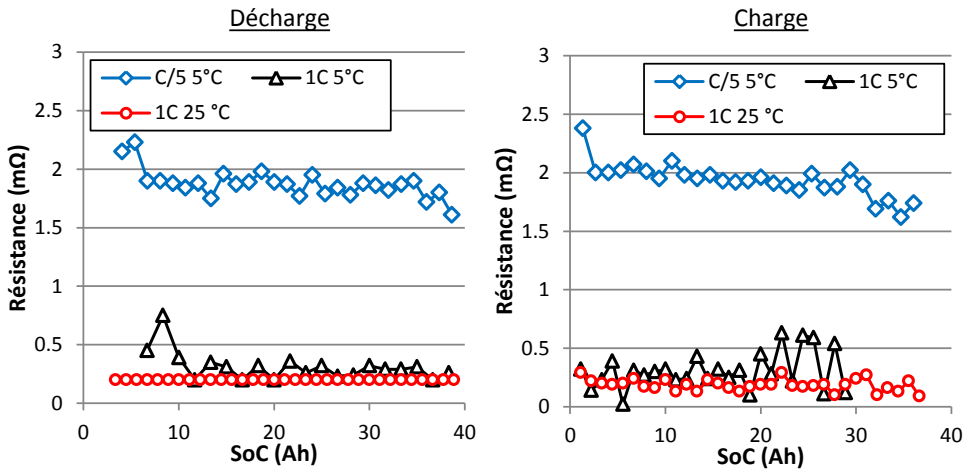

FIGURE 3.13 – Exemples d'évolution de la résistance d'électrolyte R_e avec le SoC en décharge et en charge.

Les variations de R_e avec le SoC ne présentent pas de tendance nette. Ce paramètre fluctue de quelques dixièmes de $m\Omega$ autour d'une valeur moyenne. Ces variations peuvent être imputées à des erreurs d'ajustement de la routine d'optimisation. Il semble

raisonnable de considérer que le paramètre R_e est indépendant du SoC, ce qui est en accord avec la physique [Heubner 15].

La valeur de R_{ct} tend à diminuer lorsque le SoC augmente (figure 3.14). Cette évolution a également été observée sur les mesures d'impédancemétrie effectuées à différents états de charge par Gagneur *et al.* [Gagneur 13] sur une cellule $LiFePO_4$/graphite. La dépendance au SoC de R_{ct} ne semble pas pouvoir être négligée car elle évolue de plusieurs dizaines de pourcents. Cela oblige à la représenter soit par une table de valeurs, soit par une fonction analytique (fonction affine, polynôme, etc.).

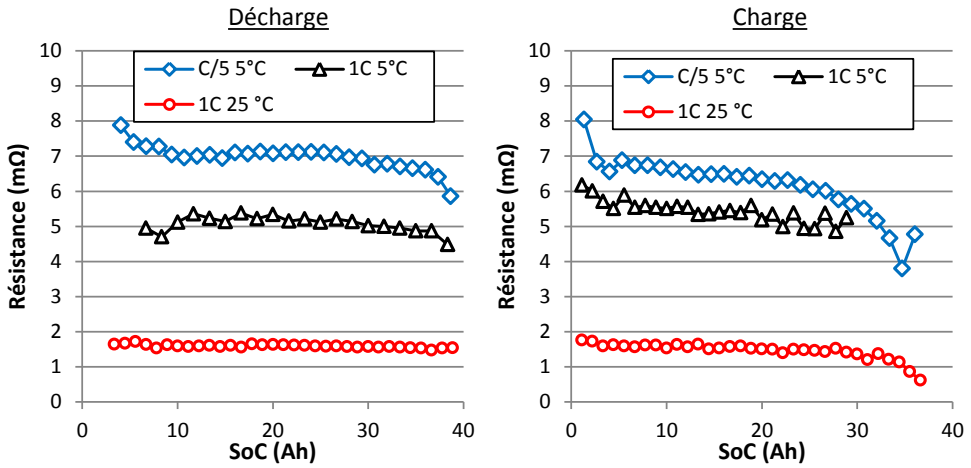

FIGURE 3.14 – Exemples d'évolution de la résistance de transfert de charge R_{ct} avec le SoC en décharge et en charge.

Quant à la capacité de double couche, celle-ci est relativement constante vis-à-vis du SoC (figure 3.15). Les valeurs obtenues en charge à 1C 25 °C se distinguent des autres par une décroissance rapide au-delà de SoC 30 Ah. Cependant, les résultats de cet essai semblent plus « bruités » que les autres, ce qui invite à une certaine réserve sur sa fiabilité. Au vu de l'ensemble des résultats obtenus à tous les régimes et températures, il ne semble pas possible de pouvoir trancher entre une tendance à décroître ou à rester constant. Ce paramètre montre lui aussi une certaine symétrie vis-à-vis du sens du courant.

Les résistances d'électrolyte et de transfert de charge ayant été étudiées, avec toutes les réserves citées quant à leurs déterminations, il est proposé d'étudier leur somme, à savoir la « résistance haute fréquence » R_{HF} (figure 3.16). Celle-ci est intéressante car, même si elle mélange plusieurs phénomènes physiques, elle est impliqué dans les changements rapides de tensions (et donc de pertes électriques) dûs aux variations rapides de courant. De plus, sa mesure est envisageable par un BMS dans une application embarquée, ce qui est moins facile pour R_e, R_{ct} et C_{dl}. Enfin, elle est pertinente pour un modèle destiné à l'estimation des pertes électriques, car la dynamique du transfert de charge est négligeable face aux valeurs typiques de constantes de temps thermiques (de l'ordre de l'heure).

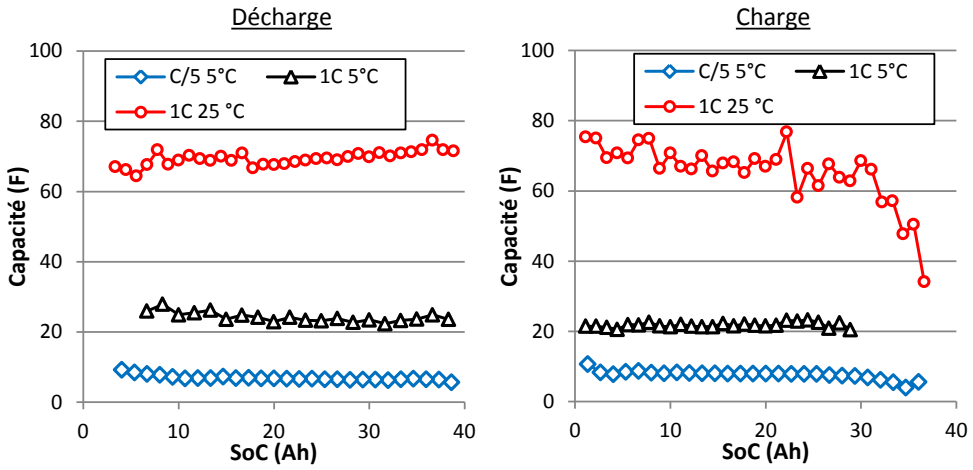

FIGURE 3.15 – Exemples d'évolution de la capacité de double couche C_{dl} avec le SoC en décharge et en charge.

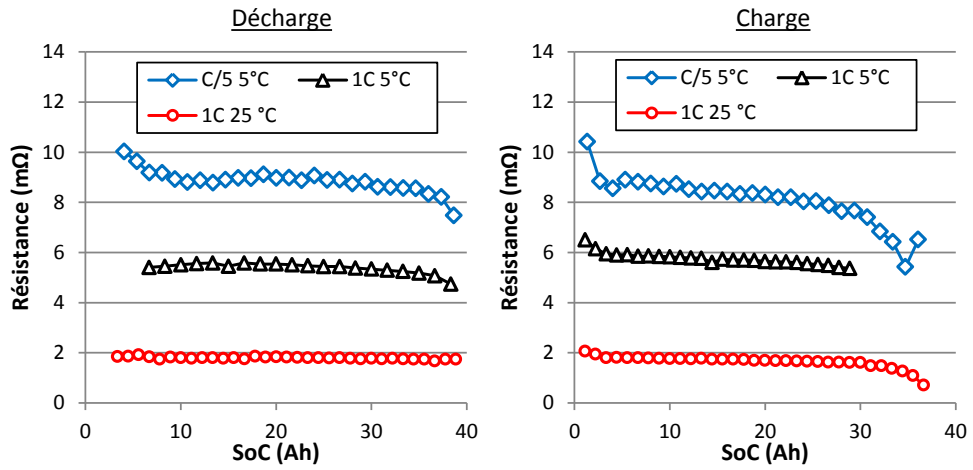

FIGURE 3.16 – Exemples d'évolution de la « résistance haute fréquence » R_{HF} ($= R_e + R_{ct}$) avec le SoC en décharge et en charge.

De manière logique, les résultats obtenus pour R_{HF} montrent une tendance similaire à celle de la résistance de transfert de charge, à savoir une valeur qui décroit lorsque le SoC augmente. De plus, les résultats sont moins bruités que pour R_e et R_{ct}, ce qui confirme que les déterminations de ceux termes sont couplées. Comme précédemment, il paraît possible de représenter ces données par une fonction analytique (fonction affine, polynôme, etc.).

Les valeurs de la constante de temps de polarisation ont été reportées sur la figure 3.17. Comme pour le cas à C/2 25 °C présenté plus tôt, les résultats présentent d'importantes fluctuations qui sont dues à des erreurs d'estimation de la surtension de la batterie. Toutefois, les variations de τ_{diff} sont moins importantes à 1C qu'à C/5. Cela est lié au fait que la surtension est plus élevée à 1C, ce qui réduit l'impact relatif des variations d'OCV sur l'estimation de la surtension. En considérant que τ_{diff} est déterminé avec plus de précision quand la surtension est importante, ce paramètre est supposé indépendant du SoC.

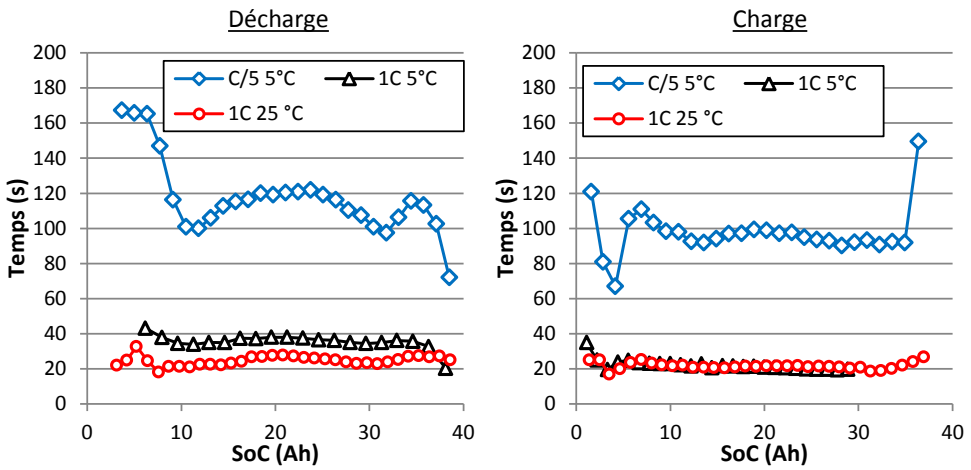

FIGURE 3.17 – Exemples d'évolution de la constante de temps de polarisation τ_{diff} avec le SoC en décharge et en charge.

Enfin, la résistance de diffusion n'étant pas directement accessible, c'est la résistance pseudo-stationnaire qui est étudiée (figure 3.18). Il se dégage une nette tendance qui dépend du sens du courant : R_{ps} augmente en fin de charge et en fin de décharge.

L'augmentation de la résistance est assez régulière et elle s'accentue lorsque la cellule approche de ses limites de fonctionnement. Lors de cette croissance rapide, la valeur de la résistance pseudo-stationnaire peut être jusqu'à doublée. L'accroissement de R_{ps} est plus important en fin de charge qu'en fin de décharge.

Les allures de R_{ps} en fonction du SoC en charge sont similaires (c'est aussi le cas en décharge). A titre d'exemple, les valeurs relevées en charge à C/2 ont été reportées sur la figure 3.19 en fonction du SoC absolu.

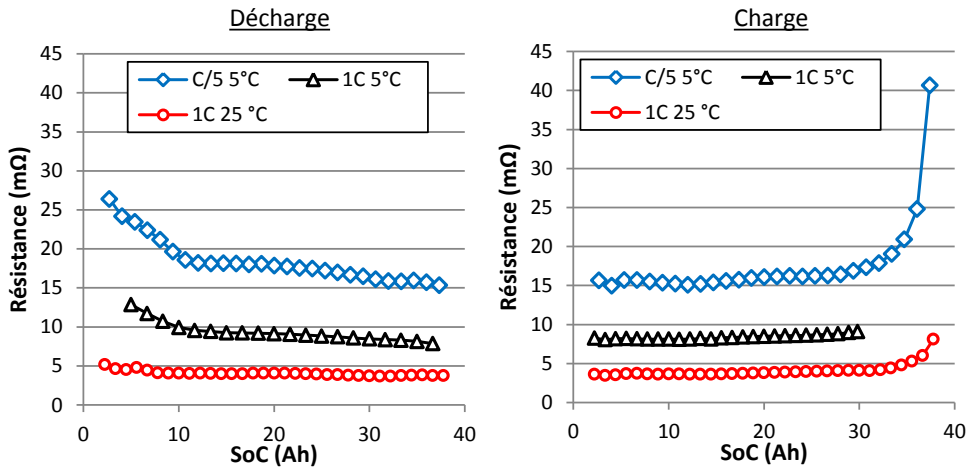

FIGURE 3.18 – Exemples d'évolution de la résistance pseudo-stationnaire R_{ps} $(= R_e + R_{ct} + R_{diff})$ avec le SoC en décharge et en charge.

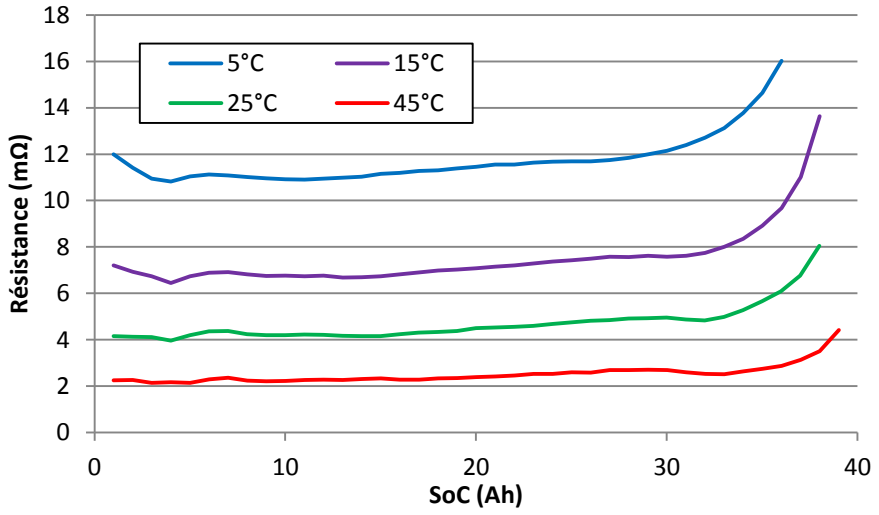

FIGURE 3.19 – Courbes de résistances pseudo-stationnaire en charge à C/2 pour plusieurs températures en fonction du SoC absolu.

Ces courbes ont été normalisées par rapport à celle à 25 °C sur la figure 3.20. Elles se superposent alors les unes aux autres. La courbe à 45 °C fluctue légèrement autour des autres. Ceci est dû aux fluctuations de l'OCV, comme cela a été expliqué précédemment (*cf.* sous-section 3.1.3). Ces fluctuations ont la même amplitude sur les courbes originelles, c'est pourquoi celles de la courbe à 45 °C sont relativement plus importantes après normalisation.

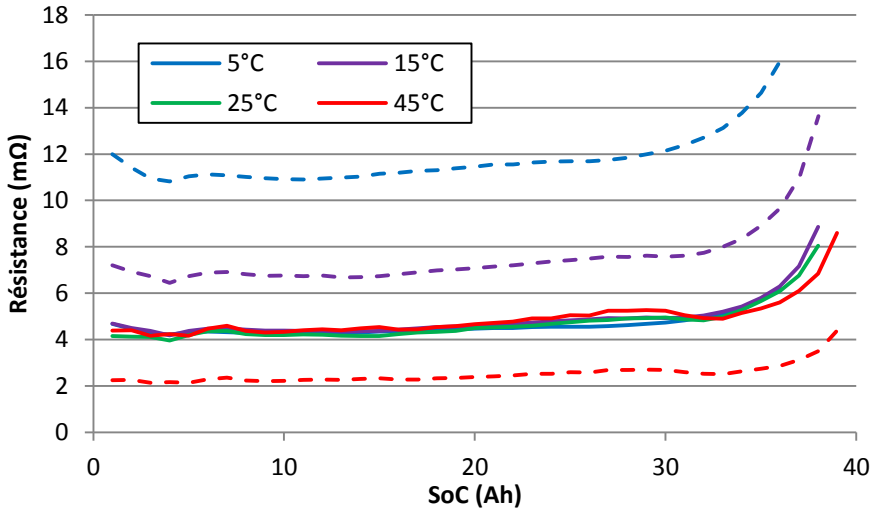

FIGURE 3.20 – Courbes de résistances pseudo-stationnaire à C/2 pour plusieurs températures en fonction du SoC absolu (en pointillé) et mêmes courbes normalisées les unes par rapport aux autres (en trait plein).

En dehors de ces fluctuations dues à l'OCV, l'évolution de R_{ps} avec le SoC n'est pas modifiée par la température, ce qui a aussi été observé pour les autres régimes et les autres températures, en charge comme en décharge. Ceci ouvre la voie à une simplification importante de la caractérisation. En effet, il serait possible de ne caractériser la dépendance de R_{ps} au SoC que pour un seul régime et une seule température. La détermination des paramètres du modèle d'impédance à d'autres régimes et températures ne nécessiterait donc plus de parcourir l'ensemble de la plage de SoC à chaque fois. La zone de caractérisation idéale serait à définir, mais les résultats obtenus précédemment indiquent que le plateau d'OCV au dessus de SoC 20 Ah pourrait être une bonne option.

La forte dépendance au SoC de R_{ps}, qui change avec le sens du courant, a soulevé la question de l'évolution de cette grandeur lors d'une charge ou décharge partielle. L'objet de la partie suivante est d'y apporter des éléments de réponse.

Dépendance à l'historique

Un essai a été réalisé pour mettre en évidence la dépendance à l'historique de la résistance pseudo-stationnaire. Le protocole des essais de la CTIDL a été appliqué pour

une charge à C/2, 25 °C. Cependant, celle-ci a été interrompue après 35 Ah chargés, puis la cellule a été déchargée en GITT sur 10 Ah, puis sa charge a été poursuivie jusqu'à SoC 100 %. La résistance pseudo-stationnaire extraite de cet essai a été reportée sur la figure 3.21 en fonction du SoC absolu. Pour comparaison, les valeurs de R_{ps} obtenue en décharge au même régime et à la même température ont été ajoutées.

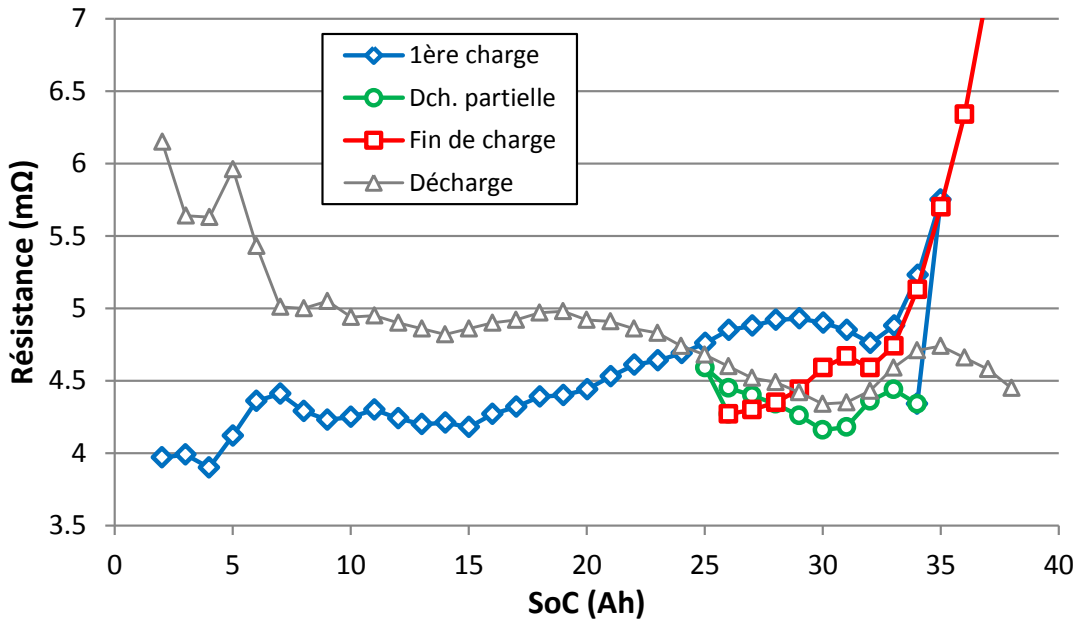

FIGURE 3.21 – Mise en évidence d'une hystérésis de la résistance pseudo-stationnaire à C/2, 25 °C, lors d'une charge interrompue par une décharge partielle.

La résistance pseudo-stationnaire tend à augmenter, comme cela a été observé précédemment. Puis, lors de la décharge partielle, la valeur de R_{ps} chute brutalement et passe légèrement en dessous des valeurs obtenues durant la décharge complète. Lorsque la charge est reprise, la valeur de R_{ps} reste basse puis rejoint progressivement les valeurs de la première charge.

Une explication peut être avancée en repartant de l'interprétation proposée dans la section 2.2.2 quant à la dynamique apparente du phénomène de diffusion. Dans l'hypothèse où les grains de matière active se chargent les uns après les autres, il serait logique d'un point de vue énergétique que ce soient les grains les moins résistifs qui insèrent ou désinsèrent des ions lithium en premier. Au fur et à mesure de la charge ou de la décharge, les grains sollicités seraient alors de plus en plus résistifs, d'où une augmentation de la résistance apparente (ici R_{ps}). Cependant, lors d'une décharge partielle suivant une charge, les grains les moins résistifs peuvent de nouveau travailler, ce qui fait baisser brutalement la résistance apparente. Si la charge est reprise ensuite, ces mêmes grains retravaillent de nouveau avant de céder la place rapidement à des grains plus résistifs : la résistance apparente revient alors rapidement à son niveau initial.

Ce résultat n'a pas été intégré dans les modèles développés, mais il serait essentiel de le faire dans de futurs modèles car l'impact sur les pertes électriques est significatif. Cela serait particulièrement important pour des modèles destinés à simuler le comportement de batteries de puissance, qui travaillent généralement en alternant les charges et les décharges sur une plage de SoC réduite.

3.2.2 Dépendance au courant et à la température

Des mesures d'impédance ont été effectuées sur la cellule étudiée pour plusieurs températures afin des les comparer aux résultats de la CTIDL (figure 3.22). Elles ont été effectuées à SoC 50 % avec des signaux d'une amplitude de 1 A. Les valeurs de R_e, R_{ct} et C_{dl} peuvent en être extraites, comme cela est présenté pour les mesures à 5 °C.

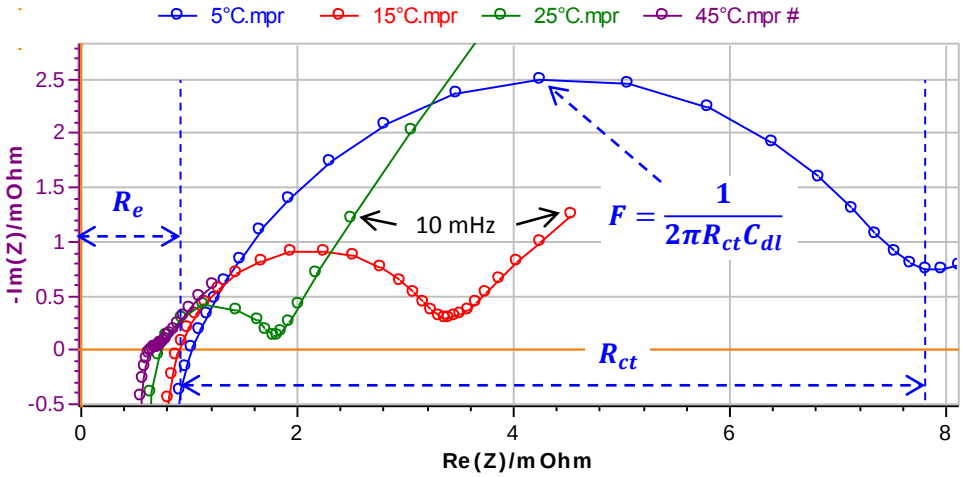

FIGURE 3.22 – Diagramme d'impédance de la cellule étudiée à 1 A pour différentes températures (6 points par décades).

La résistance d'électrolyte R_e varie peu avec la température, comme l'a reporté Illig J. [Illig 14]. Ce dernier lui associe une énergie d'activation de 0.14 eV, ce qui correspond à une faible dépendance à la température. La résistance de transfert de charge, quant à elle, aurait une énergie d'activation d'environ 0.72 eV, ce qui se traduit par un élargissement important du demi-cercle (et donc de R_{ct}) à basse température sur la figure 3.22. Celui-ci devient quasiment invisible à 45 °C. La dépendance à la température de la diffusion n'est pas visible sur ce diagramme, car la fréquence minimum n'est pas assez basse. Les mesures de Chung C.-Y. *et al.* [Chung 02] montrent que l'énergie d'activation du $LiFePO_4$ est comprise entre 0.06 et 0.5 eV selon la façon dont il est fabriqué.

Ici, une seule valeur de courant a été utilisée pour les mesures d'impédance, ce qui ne permet pas d'étudier la dépendance à ce facteur. Heubner C. *et al.* [Heubner 15] ont effectué de telles mesures pour des régimes allant de C/200 à 4C et ont mis en évidence

une diminution de la résistance de transfert de charge à forts régimes. Ils rappelent que la capacité de double couche n'est pas supposée évoluer avec le courant, mais ils montrent que cela n'est vrai que si le modèle électrique utilisé tient compte d'un phénomène supplémentaire, homogène à une résistance de contact (modélisé par un circuit RC parallèle en série avec l'impédance). Le modèle utilisé ne visant pas à descendre à un tel degré de précision, il est attendu que le paramètre C_{dl} montre une dépendance artificielle au courant. L'impédance correspondant à la diffusion n'a pas été étudiée dans cet article.

Ainsi, la plupart des paramètres du modèle d'impédance dépendent du courant et de la température, ce qui se répercute directement sur les pertes électriques. Néanmoins, il est difficile d'étudier ces dépendances à cause des variations dues au SoC. Afin d'éviter de traiter avec des courbes en trois dimensions, il est proposé d'observer des valeurs de paramètres moyennées par rapport au SoC. Celles-ci sont calculées à l'aide de la relation 3.1. Il s'agit d'une moyenne entre les résultats des créneaux d'un même essai, elle est pondérée par l'inverse de l'erreur d'ajustement err, avec x le paramètre considéré, i le numéro du créneau considéré et n le nombre de créneaux.

$$x_{moy} = \frac{\sum_{i=1}^{n} x(i)/err(i)}{\sum_{i=1}^{n} 1/err(i)} \tag{3.1}$$

Cette simplification est raisonnable pour la plupart des paramètres, dont les variations par rapport au SoC sont limitées (voir sous-section 3.2.1). Elle est plus discutable pour R_{ps} ou R_{diff}, car la rapide augmentation de ces termes en fins de charge ou de décharge pourrait facilement biaiser le calcul d'une moyenne. Par conséquent, les moyennes de R_{diff} et de R_{ps} sont calculées entre les SoC 10 et 30 Ah, ce qui rend le résultat obtenu plus représentatif de l'ensemble de la plage de SoC.

La dynamique de transfert de charge s'est révélée difficile à déterminer. Pour les cas à faible courant et à haute température, celle-ci a parfois dû être négligée face à R_e, faute de pouvoir la caractériser correctement. Dans ces situations, les valeurs de R_{ct} et C_{dl} ont été fixées à zéro, ce qui implique que R_e se confond avec la résistance haute fréquence R_{HF} introduit plus tôt (figure 3.4).

Les valeurs de R_e ont été reportées sur la figure 3.23 en fonction du courant, pour plusieurs températures. Les courbes isotempératures ont la même allure et elles sont relativement symétriques par rapport à 0 A. Elles forment une cloche entre -40 A et +40 A, où la valeur de R_e est quasiment multipliée par 6. En revanche, les valeurs à ± 40 A et à -80 A sont quasiment identiques.

Ces résultats sont en contradiction avec ceux de Heubner *et al.*, détaillés plus tôt. Ils ne sont cohérents avec les mesures d'impédance de la figure 3.22 que pour ± 40 A et -80 A. A plus faible courant, R_e a apparemment été mal déterminée, ce qui serait dû à une incapacité du modèle électrique à reproduire l'évolution de la tension dans les premières secondes des réponses aux créneaux de courant.

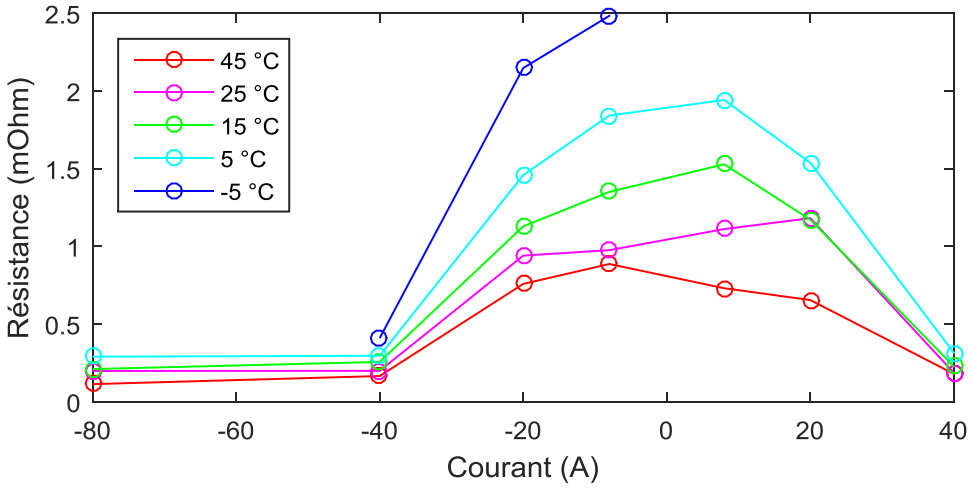

FIGURE 3.23 – Dépendance au courant de la résistance d'électrolyte R_e (moyennée sur tout la plage de SoC par l'équation 3.1), à plusieurs températures. Les mesures sont faites avec un Bio-Logic pour [-20; 20] A et avec un Digatron sinon.

En effet, le circuit RC utilisé pour la modélisation du transfert de charge correspondrait à un demi-cercle parfait sur la figure 3.22, alors que l'impédance mesurée est un demi-cercle légèrement aplati qui est mieux modélisée par une résistance en parallèle avec un CPE (*Constant Phase Element*) [Eddahech 11]. Il est donc logique qu'il n'y ait pas correspondance parfaite entre le modèle et les mesures. A plus fort courant, néanmoins, l'approximation par un circuit RC semble meilleure.

Les valeurs de la résistance « haute fréquence », en revanche, doivent être plus précises. En effet, celle-ci est plus facile à déterminer car elle est très distincte de la dynamique de diffusion (figure 3.4). Les valeurs reportées sur la figure 3.24 augmentent bien de manière régulière lorsque le courant diminue. Elles présentent également une forte dépendance à la température, qui est la combinaison des dépendances de R_e et R_{ct}.

La résistance haute fréquence R_{HF} a des dépendances couplées au courant et à la température. Les valeurs à 45 et 25 °C évoluent assez peu avec le courant, alors que celles à -5 °C et à 5 °C diminuent de manière marquée quand le courant augmente. Il y a un facteur 10 entre les résistances à 5 °C et à 45 °C pour 8 A, alors que ce facteur passe à 5 pour 80 A.

Il est peut-être envisageable d'extraire les deux composantes de R_{HF} par un traitement numérique, en s'aidant des mesures d'impédancemétrie. En effet, en supposant que la résistance d'électrolyte n'évolue pas avec le courant, sa détermination par impédancemétrie à plusieurs températures serait suffisante. En la retranchant à R_{HF}, les valeurs de R_{ct} pourraient être retrouvées. Malheureusement, cette méthode n'a pas été suffisamment éprouvée pour obtenir des résultats exploitables.

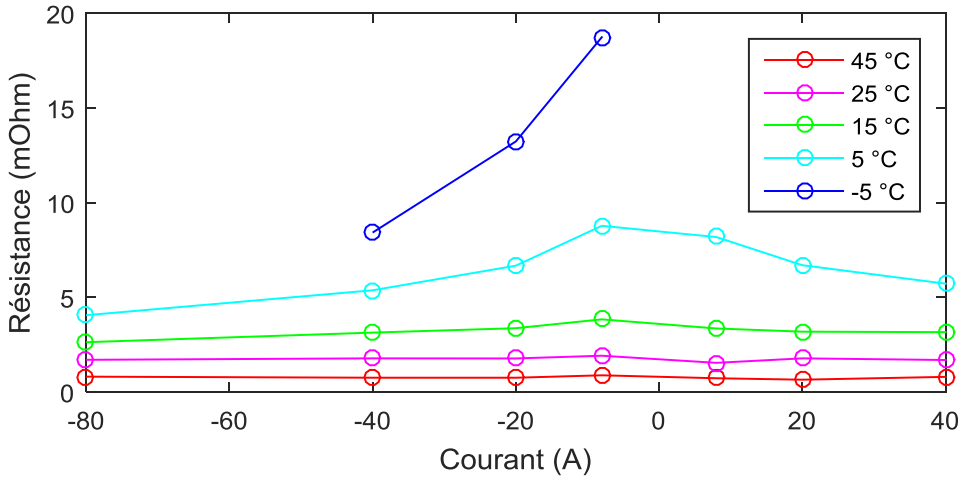

FIGURE 3.24 – Dépendance au courant de la résistance haute fréquence R_{HF} (moyennée sur tout la plage de SoC par l'équation 3.1), à plusieurs températures. Les mesures sont faites avec un Bio-Logic pour [-20; 20] A et avec un Digatron sinon.

A cause de la difficulté à déterminer le transfert de charge à bas courant, les valeurs obtenues pour la résistance de transfert de charge R_{ct} sont elles aussi mauvaises entre -20 et 20 A (figure 3.25). En effet, elle devrait augmenter régulièrement lorsque le courant diminue, comme le fait R_{HF}, mais il y a visiblement un « accident » entre -40 A et -20 A.

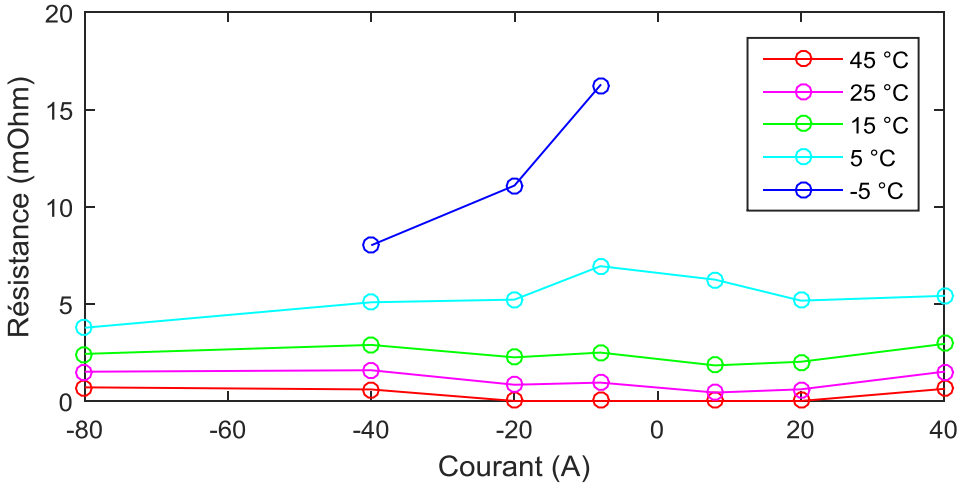

FIGURE 3.25 – Dépendance au courant de la résistance de transfert de charge R_{ct} (moyennée sur tout la plage de SoC par l'équation 3.1), à plusieurs températures. Les mesures sont faites avec un Bio-Logic pour [-20; 20] A et avec un Digatron sinon.

Les valeurs de capacité de double couche obtenues par la CTIDL ont été reportées sur la figure 3.26. C_{dl} est constante en dehors de la plage [-20; 20] A, où elle augmente avec la température. Les valeurs obtenues sur la plage [-20; 20] A sont mauvaises à cause de la difficulté à caractériser le transfert de charge à faible courant.

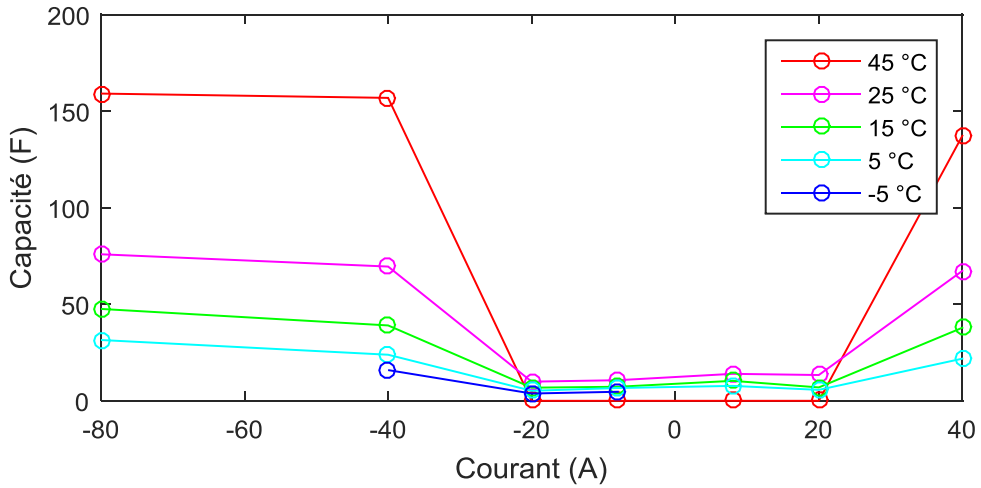

FIGURE 3.26 – Dépendance au courant de la capacité de double couche C_{dl} (moyennée sur tout la plage de SoC par l'équation 3.1), à plusieurs températures. Les mesures sont faites avec un Bio-Logic pour [-20; 20] A et avec un Digatron sinon.

Il faut alors rappeler que le modèle électrique développé ici est destiné à l'estimation des pertes électriques et que la dynamique du transfert de charge (de l'ordre de 0.1 s) est très rapide face à la dynamique thermique (de l'ordre de l'heure). Ainsi, il est raisonnable de négliger C_{dl} pour ne conserver que la partie résistive, à savoir R_{HF}. Néanmoins, la prise en compte du transfert de charge dans le modèle électrique a permis de mieux reproduire les réponses en surtension de la cellule, ce qui diminue *a priori* les erreurs de détermination de la partie diffusive de l'impédance.

Les paramètres de diffusion (moyennés sur la plage de SoC) ont été représentés sur les figures suivantes. La résistance de diffusion R_{diff} évolue de manière régulière (figure 3.27). Sa valeur est inversement proportionnelle à celle du courant et elle est symétrique par rapport à 0 A. R_{diff} est susceptible de tendre vers l'infini à très faible courant car, comme cela a été rappelé dans la section 2.3, car la surtension tend alors vers une valeur limite différente de 0 mV. La résistance étant calculée comme le quotient entre la surtension et le courant, le résultat tend bien vers l'infini pour les faibles régimes. Quant à la dépendance à la température, elle est significative avec un ratio de 3 entre les valeurs à 5 °C et à 45 °C pour 8 A. Ce ratio évolue entre 2.5 et 3.5 pour les autres régimes de courant, ce qui est relativement constant et correspond à une énergie d'activation d'environ 0.21 eV.

La constante de temps de polarisation évolue de manière comparable à R_{diff} (figure

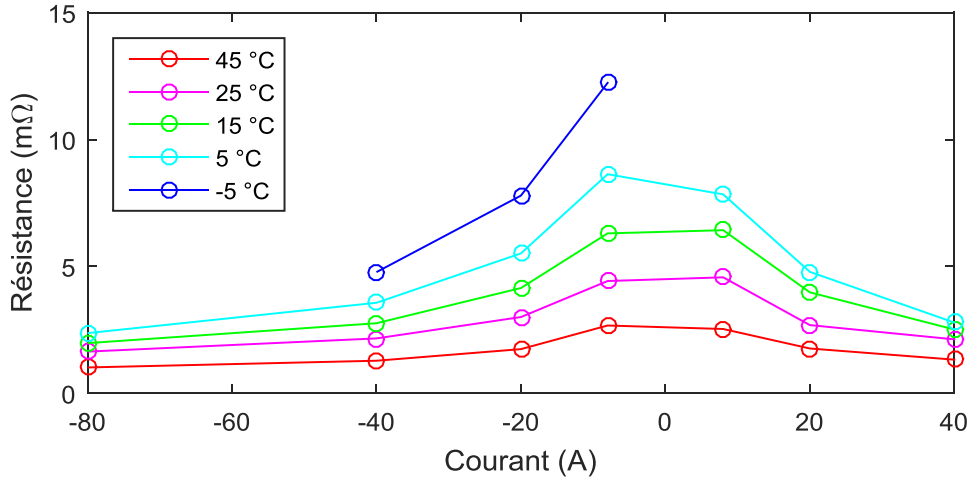

FIGURE 3.27 – Evolution de la résistance de diffusion R_{diff} (valeur moyennée sur la plage de SoC) avec le courant pour plusieurs températures.

3.28). Cependant, les courbes sont moins régulières que sur la figure 3.27. Cela s'explique par les nombreuses sources d'incertitude liées à la détermination de ce paramètre, qui ont déjà été évoquées plus tôt à propos de la dépendance de τ_{diff} à l'état de charge.

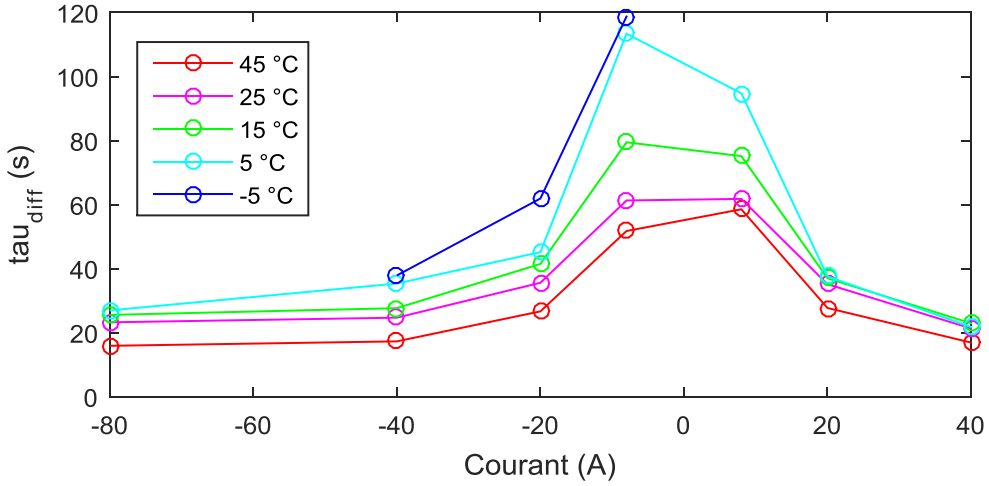

FIGURE 3.28 – Evolution de la constante de temps de polarisation τ_{diff} avec le courant pour plusieurs températures.

La constante de temps de polarisation évolue entre environ 15 et 120 s pour les cas considérés. Pour les régimes inférieurs à C/5, il semblerait que τ_{diff} continue d'augmenter. Des essais (non présentés ici) ont été effectués à très bas régime (de l'ordre de C/100), où il a fallu plusieurs heures pour que la cellule atteigne son régime pseudo-stationnaire.

Aucune explication n'a été trouvée à ce ralentissement de la dynamique de diffusion à faible régime, mais il est intéressant de remarquer que cela a un impact sur la caractérisation de la diffusion limitée. En effet, la durée nécessaire pour atteindre le régime pseudo-stationnaire s'allonge considérablement pour les faibles régimes, ce qui rend *a priori* plus difficile la détermination des paramètres de diffusion R_{diff} et τ_{diff}. Dans le cas de mesures par impédancemétrie, qui sont généralement effectuées à faible courant, la caractérisation de la diffusion limitée nécessiterait alors de descendre à des fréquences extrêmement basses, ce qui n'est pas toujours possible sans dégrader la qualité de la mesure.

En conclusion, chacun des paramètres étudiés a montré des dépendances significatives au courant et à la température, ce qui n'autorise aucune simplification par une simple moyenne. Cependant, certains paramètres ont une évolution suffisamment régulière pour que l'on puisse espérer simplifier leur expression par des fonctions simples ou à l'aide de coefficients. Plus particulièrement, c'est le cas pour la résistance haute fréquence R_{HF}, la résistance de diffusion R_{diff} et la constante de temps de polarisation τ_{diff}.

3.2.3 Effet du vieillissement sur la résistance de diffusion

Cette dernière partie apporte quelques éléments quant à l'évolution de la résistance de diffusion avec le vieillissement. Deux cellules $LiFePO_4$/graphite de 50 Ah sont comparées, l'une étant neuve et l'autre ayant été soumise à 500 cycles de charge-décharge à 1C à une température ambiante de 40 °C.

Tout d'abord, les diagrammes d'impédance à 25 °C de ces 2 cellules sont présentés sur la figure 3.29. Les courbes croisent l'axe des réels à des valeurs similaires, il n'y a donc pas d'évolution de la résistance d'électrolyte. Quant au diamètre du demi-cercle, correspondant à R_{ct}, celui-ci est passé de 0.37 $m\Omega$ à 1.16 $m\Omega$. La résistance de transfert de charge a donc été multipliée par 3.1.

Malgré l'augmentation de R_{ct}, le maximum du demi-cercle est atteint à la même fréquence. Le fait que cette fréquence ne change pas signifie que la capacité de double couche a elle aussi été divisée par un facteur 3.1, tel que le produit $C_{dl} \times R_{ct}$ soit inchangé. Les évolutions de R_{ct} et C_{dl} pourraient être dues à l'épaississement de la SEI, ce qui augmenterait la résistance tout en faisant diminuer la capacité.

Afin d'étudier la résistance de diffusion, il est plus pertinent de se baser sur des essais à courant continu. Les cellules neuve et vieillie ont été chargées complètement à 20 A et les tensions mesurées ont été reportées sur la figure 3.30 en fonction du SoC absolu. Une courbe d'OCV a également été ajoutée à titre informatif.

Les tensions mesurées U_{cell} (traits pleins) ont été post-traitées en leur ôtant les surtensions dues aux résistances d'électrolyte et de transfert de charge. Les valeurs utilisées

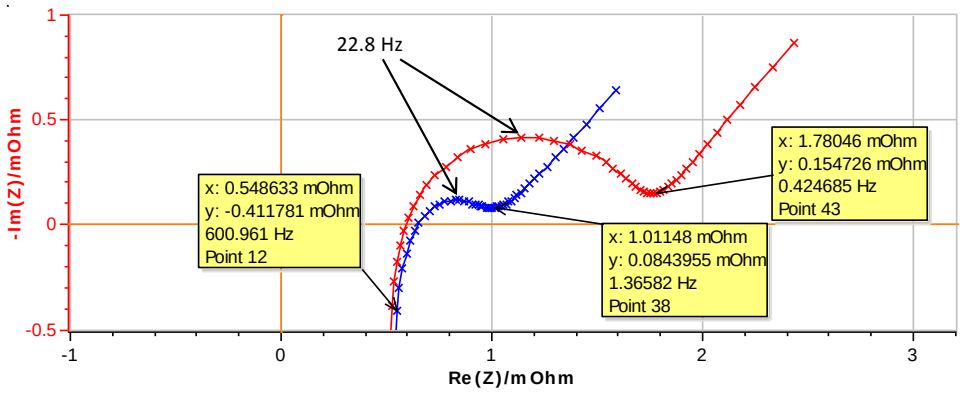

FIGURE 3.29 – Diagrammes d'impédance à 25 °C sous un courant de 1 A de cellules de 50 Ah neuve et vieillie similaires à la cellule étudiée (10 points par décade jusque 10 mHz).

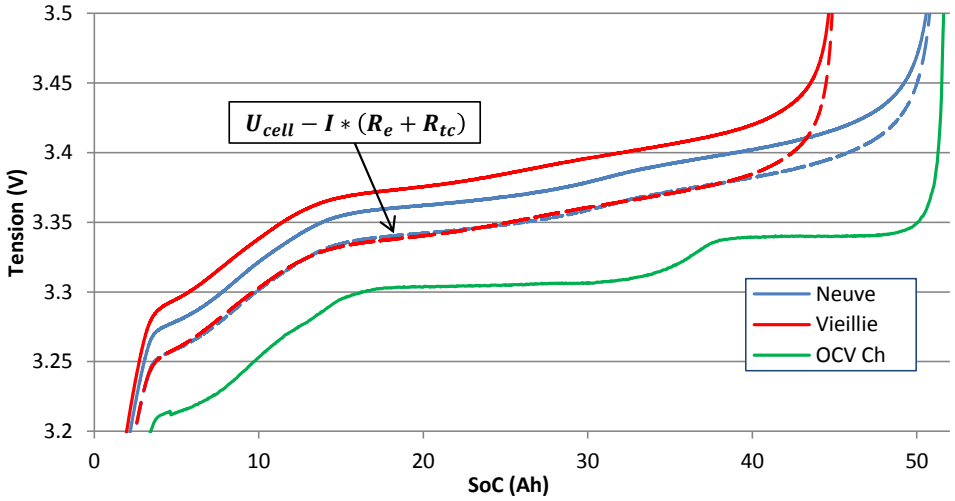

FIGURE 3.30 – Charges à 20 A de cellules de 50 Ah neuve et vieillie. Comparaison des tensions dont ont été ôtées les surtensions associées à l'électrolyte et au transfert de charge.

ont été extraites des diagrammes d'impédance de la figure 3.29 pour chacune des cellules. Il est supposé que ces résistances ne varient pas significativement durant l'essai. Les courbes obtenues (en pointillé) sont alors considérées être uniquement dues à la contribution de la résistance de diffusion.

Les deux courbes post-traitées (en pointillé) se superposent bien, à l'exception de la fin de charge où la cellule vieillie atteint sa limite en tension avant la cellule neuve. Ce résultat montre que la résistance de diffusion n'a pas évoluée significativement avec le vieillissement. Le vieillissement aurait épargné la matière active et l'électrolyte et aurait essentiellement dégradé l'interface entre ces deux éléments. Ainsi, seule la résistance de transfert de charge R_{ct} augmente, tandis que la capacité de double couche diminue dans les mêmes proportions (tel que le produit $R_{ct} \times C_{dl}$ soit constant).

3.2.4 Synthèse des résultats et de leur exploitation

Les dépendances des paramètres de l'impédance au SoC, au courant, à la température et au vieillissement ont été récapitulées dans la table 3.1. La dépendance au vieillissement affecte essentiellement le transfert de charge à cause de la croissance de la SEI. Elle n'a pas été évaluée pour la constante de temps de polarisation τ_{diff}.

Paramètre	**Dépendance au SoC**	**Dépendance au courant**	**Dépendance à la température**	**Dépendance au vieillissement**
R_e	0	0	+	0
R_{ct}	+	++	++	++
C_{dl}	0	0	++	++
R_{HF}	+	++	++	++
R_{diff}	++	++	++	0
τ_{diff}	0	++	++	?

TABLE 3.1 – Résumé des dépendances des paramètres du modèle d'impédance au SoC, au courant et à la température. (0 : pas de dépendance, + : faible dépendance et ++ : forte dépendance)

Si les paramètres varient quasiment tous avec le courant et la température, la dépendance au SoC est surtout marquée pour la résistance de diffusion R_{diff}. Il a été montré que l'allure de cette évolution n'était pas affectée par le courant ou la température, ce qui ne nécessiterait de la déterminer qu'une seule fois. Cela permettrait de réduire grandement la durée nécessaire à la détermination des paramètres du modèle d'impédance. En effet, celle-ci a été très longue durant ces travaux, notamment parce que l'ensemble de la plage de SoC a été balayée pour chaque température et chaque régime.

Une caractérisation rapide de l'impédance en fonction du SoC, du courant et de la température pourrait alors consister à d'abord évaluer la dépendance au SoC de R_{diff} en charge et en décharge. Ensuite, la détermination des paramètres serait faite sur une

plage de SoC restreinte qui est à définir. Une option pourrait être de se placer au milieu du plateau d'OCV qui est au dessus de SoC 20 Ah (figure 3.5).

3.3 Conclusion sur les résultats de la caractérisation électrique

L'utilisation de la CTIDL a permis d'obtenir l'ensemble des paramètres de la cellule, avec leurs dépendances au SoC, au courant et à la température. Il a également été montré que la résistance de diffusion ne semblait pas affectée par le vieillissement. Tout d'abord, la qualité de détermination des paramètres a été discutée, puis leurs dépendances aux facteurs cités ci-dessus ont été étudiées.

Les réponses en surtension des essais en CTIDL sont souvent déformées par rapport à la réponse théorique présentée dans le chapitre 2. Cela peut être dû aux non-linéarités de l'OCV ou des paramètres électriques eux-mêmes, ou encore à un échauffement significatif de la cellule pendant la mesure. Cela peut entraîner d'importantes erreurs d'estimation de la constante de temps de polarisation, car celle-ci est déterminée sur l'ensemble des réponses en surtension des créneaux de courant. Les autres paramètres sont peu affectés par ces problèmes car ils sont déterminées soit au tout début du créneau, soit à la fin.

Des difficultés sont apparues dans la séparation des résistances d'électrolyte et de transfert de charge. Les valeurs obtenues ont permis au modèle de reproduire correctement les surtensions mesurées, mais leurs évolutions vis-à-vis du courant sont différentes des observations reportées dans la littérature. Les valeurs obtenues sont apparemment mauvaises à faible courant, ce qui serait dû à la modélisation simplifiée du transfert de charge par un circuit RC.

Les paramètres R_e, C_{dl} et τ_{diff} n'ont pas de dépendance marquée à l'état de charge. Il est proposé de simplifier leurs expressions en supposant qu'ils sont indépendants du SoC. La résistance de transfert de charge a une légère tendance à diminuer lorsque le SoC augmente. La résistance de diffusion, quant à elle, augmente fortement en fins de charge et de décharge et une dépendance à l'historique a été mise en évidence. Il a été montré que l'allure de la dépendance au SoC n'est pas modifiée par le courant ou la température, ce qui rend inutile le fait de balayer l'ensemble de la plage de SoC pour chaque régime et à chaque température. Un protocole a été proposé dans ce sens pour accélérer la détermination des paramètres du modèle d'impédance proposé.

Pour l'étude de leurs dépendances au courant et à la température, des valeurs des paramètres moyennées sur la plage de SoC ont été utilisées. Tous les paramètres ont montré des dépendances significatives au courant et à la température, à l'exception de R_e et de C_{dl} vis-à-vis du courant. De plus, ils semblent pouvoir être tous considérés comme ayant des valeurs indépendantes du sens du courant, ce qui pourrait permettre de simplifier leur expression dans des tables d'interpolation. Certaines dépendances sont couplées l'une à l'autre (la dépendance au courant est affectée par la température et inversement) alors que d'autres sont décorrélées. Il est là aussi possible de trouver des manières de réduire la taille de tables de paramètres en utilisant des coefficients ou des fonctions analytiques à déterminer.

Etant donné que la dynamique du transfert de charge est très rapide face à la dynamique thermique, il est possible de simplifier le modèle d'impédance en négligeant la

capacité de double couche et en utilisant la résistance haute fréquence (somme de R_e et de R_{ct}). Cela permet encore de réduire la quantité de données à stocker pour l'estimation des pertes électriques. Toutefois, la résistance haute fréquence doit être exprimée comme une fonction du courant, de la température et du vieillissement, voire du SoC.

En effet, deux cellules de 50 Ah ont été comparées : une neuve et une vieillie. Une augmentation significative de la résistance de transfert de charge a été observée, ainsi qu'une diminution inversement proportionnelle de la capacité de double couche (tel que le produit $R_{ct} \times C_{dl}$ reste constant). La résistance de diffusion n'a manifestement pas évoluée avec le vieillissement.

Les paramètres du modèle électrique étant déterminés, il est désormais possible de prédire les pertes électriques qui seront dégagées lorsque la cellule sera soumise à un profil de courant. Les prédictions des modèles thermiques et d'impédance couplés sont confrontées à des mesures expérimentales dans le chapitre suivant.

4 Confrontation des modèles couplés à l'expérience

Ce quatrième chapitre termine cette étude avec la confrontation des prédictions des modèles proposés à deux cas d'étude. Le premier cas est celui d'une cellule posée sur un support régulé en température afin de forcer un refroidissement par le fond du boîtier (les autres faces étant isolées thermiquement). Les deux approches d'estimation des pertes électriques sont ainsi comparées. Le second cas d'étude est celui d'un pack batterie standard de E4V, dont le refroidissement par le fond a également été favorisé en le plaçant sur un support thermorégulé.

Ces cas d'étude permettent d'évaluer les prédictions des modèles thermique et d'impédance couplés pour différentes configurations. Leurs performances en régime pseudo-stationnaire et en régime transitoire sont testées par des sollicitations de courtes et de longues durées. Les différentes composantes du modèle d'impédance sont testées à différents régimes, températures et états de charge. Le second cas d'étude valide la capacité des modèles proposés à fournir les prédictions nécessaires aux dimensionnements d'un pack batterie et de son système de refroidissement.

4.1 Validation expérimentale des modèles couplés sur cellule

Une première validation du modèle thermique seul a été présentée dans la section 1.4. La chaleur entropique y était simulée à l'aide d'une table de variation d'entropie et les pertes électriques étaient estimées à partir de l'évolution de la tension durant l'essai de validation. Dans ce chapitre, les pertes électriques sont simulées à l'aide du modèle d'impédance développé dans les chapitres 2 et 3. En couplant ces différents modèles, il est possible de simuler la réponse thermique d'une cellule à partir d'un profil en courant pour des conditions de refroidissement données.

Pour rappel, le profil de validation est un cycle composé d'une décharge complète à 2C et d'une charge complète à C/2, séparées par des phases de relaxation. Les pertes électriques « mesurées » pendant ce cycle, à partir de la mesure de la tension, ont été rappelées sur la figure 4.1 (en rouge). Les pertes issues du modèle d'impédance y ont été ajoutées (en bleu), ainsi que la chaleur totale générée issues des modèles (en noir). L'impédance de diffusion a été approchée par 10 circuits RC en série (figures 2.9 ou 3.3).

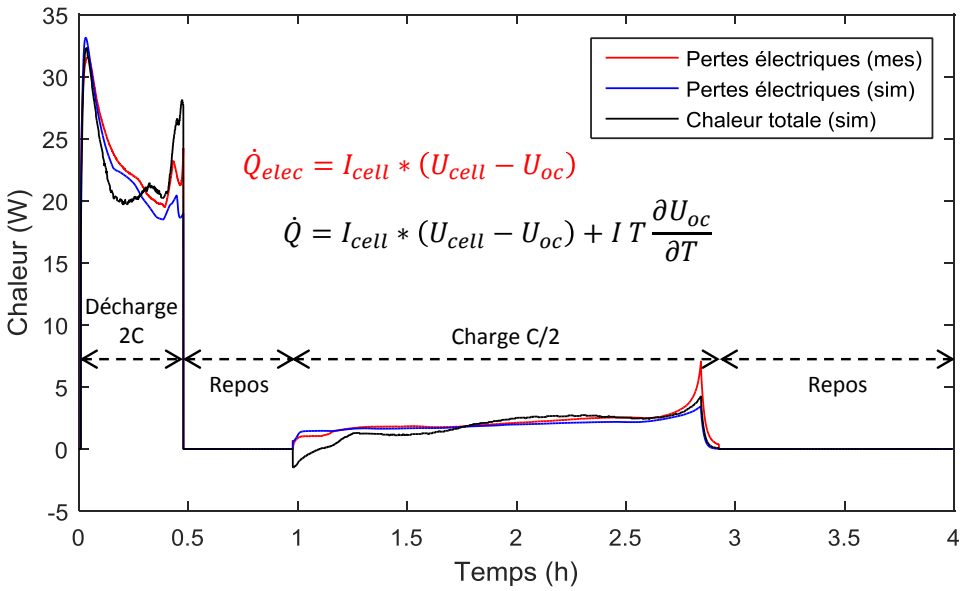

FIGURE 4.1 – Pertes électriques mesurées et simulées durant le profil de validation et chaleur totale générée selon les modèles.

Les allures des pertes électriques mesurées et simulées sont les mêmes. Elles sont particulièrement proches durant la charge à C/2. Durant la décharge à 2C, en revanche, des différences significatives apparaissent. L'écart entre ces deux courbes a été calculé et reporté sur la figure 4.2 (en noir) pour faciliter son interprétation.

La moyenne quadratique de l'écart est de 1.3 W sur la décharge. Les pertes simulées sont surestimées au début de l'essai, avec un pic à 2 W, avant de se stabiliser entre -1

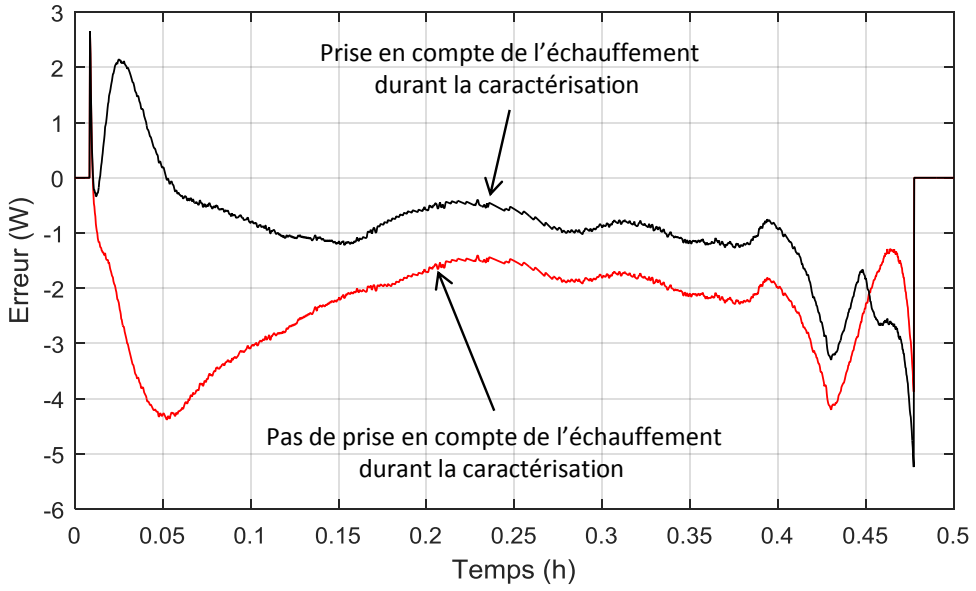

FIGURE 4.2 – Erreurs entre les pertes électriques mesurées et simulées durant la décharge à 2C. Résultats avec des paramètres déterminés en tenant compte ou non de l'échauffement de la cellule durant la caractérisation.

et -0.5 W. A la fin de la décharge, les pertes sont plus fortement sous-estimées et l'écart atteint -5 W. Le fait que les pertes simulées soient globalement sous-estimées est sans doute dû au fait que les temps de relaxation étaient trop courts durant la détermination des paramètres électriques. En effet, les pauses n'étaient que de 30 min entre les créneaux de la CTIDL, ce qui est un peu court pour que la cellule revienne à sa tension d'équilibre. Cela a pour conséquence de réduire la surtension estimée et, finalement, la valeur de la résistance de diffusion. Etant donné que cet écart reste relativement faible face aux pertes qui varient entre 20 et 30 W, un temps de relaxation d'environ 1 h entre les créneaux de la CTIDL pourrait être un bon compromis entre précision et durée de test.

Un autre cas a été ajouté sur la figure 4.2 (en rouge), il s'agit de l'écart obtenu en utilisant des paramètres électriques qui ont été déterminés sans tenir compte de l'échauffement de la cellule durant sa caractérisation. L'écart est manifestement plus élevé avec une moyenne quadratique de 2.5 W. Plus particulièrement, il est plus élevé au début de la décharge, lorsque la température de la cellule est basse (figure 4.3). Cela était attendu, puisque l'échauffement est plus important durant la caractérisation d'une cellule froide. Ceci est confirmé par le fait que la différence entre les écarts diminue progressivement alors que la température augmente.

Les modèles couplés permettent de reproduire fidèlement la réponse en température de la cellule au profil de validation. La température atteinte en fin de décharge est sous-estimée de 0.6 °C et un léger retard apparaît. Ce dernier est certainement dû à la chaleur de mélange, qui n'a pas été prise en compte dans la modélisation. Celle-ci a un

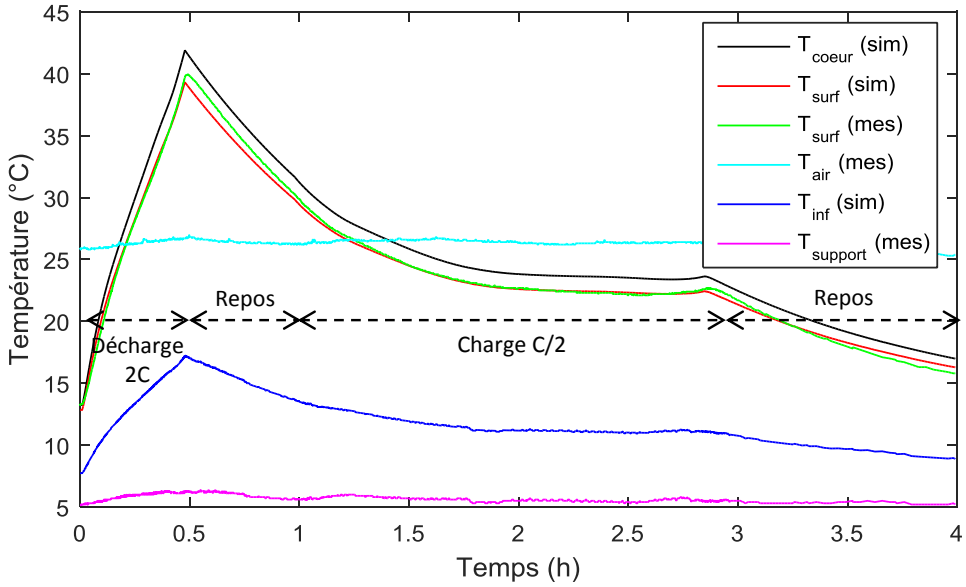

FIGURE 4.3 – Réponses en température de la cellule au profil de validation : mesurée et simulée par les modèles couplés.

impact mineur sur les résultats, ce qui justifie bien le fait de négliger ce terme. L'erreur quadratique moyenne entre les températures de surface mesurée et simulée est de 0.4 °C sur l'ensemble de l'essai, ce qui est mieux que les 0.6 °C obtenus dans la section 1.4. Ceci s'explique par le fait que la phase d'équilibre thermique qui démarre vers 2 h est mieux reproduite, ce qui tend à diminuer l'erreur globale.

Cet essai valide la capacité du modèle à reproduire l'évolution complexe des pertes électriques. Ses prédictions sont satisfaisantes malgré de fortes variations de SoC et de température. Il répond bien à la problématique de simulation pour le dimensionnement thermique d'un pack batterie en fournissant les températures-clés de sa cellule centrale, supposée être la plus critique.

4.2 Simulation d'un profil de roulage appliqué à un pack batterie

L'un des objectifs de ce travail est de pouvoir utiliser les modèles développés dans des outils d'aide à la conception thermique des packs batteries E4V. L'étude qui suit détaille la façon dont la modélisation d'une cellule centrale permet de répondre à cette problématique. Les chemins principaux que peuvent emprunter les calories sont étudiés, puis les prédictions du modèle proposé sont comparées dans un cas où le pack est soumis à un cycle équivalent à un roulage de VE.

4.2.1 Identification des chemins thermiques au sein du pack batterie

Les packs batteries considérés sont composés de cellules prismatiques semblables à la cellule étudiée, rassemblées en colonnes qui sont maintenues les unes à côté des autres sur le fond du pack (figure 4.4).

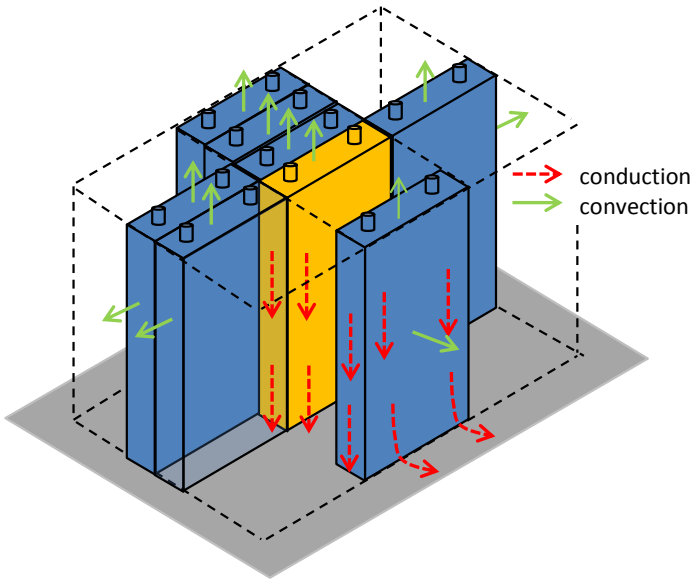

FIGURE 4.4 – Mise en évidence de la cellule centrale d'un pack (en jaune), de la convection vers l'atmosphère du pack et de la conduction vers le fond du pack (en gris).

Toutes les cellules peuvent être refroidies par conduction à travers le fond du pack batterie. Elles peuvent également échanger de la chaleur par convection avec l'atmosphère interne du pack *via* leur connectique. Les cellules périphériques sont *a priori* mieux refroidies par le fond du pack car celui-ci peut répartir la chaleur qu'il reçoit sur une plus grande surface. De plus, les faces de leurs boîtiers sont offertes à la convection avec

l'atmosphère interne du pack. Les cellules au cœur du pack batterie seraient ainsi les plus critiques à refroidir et, par conséquent, leurs températures seraient les plus limitantes. Les outils d'aide à la conception thermique proposés ont été orientés vers la modélisation de ces cellules centrales.

Des mesures de température à l'intérieur de ces packs batteries ont montré que leurs cellules centrales étaient quasiment homogènes en température durant leur fonctionnement. Ceci a été confirmé par photographie infrarouge de l'intérieur d'un pack standard après qu'il ait été échauffé par une décharge complète à fort régime (figure 4.5). Il s'agit d'une vue de côté d'une colonne périphérique. Le contraste des couleurs a été forcé pour mieux distinguer son gradient thermique. L'émissivité du revêtement des cellules est proche de 1, ce qui assure une bonne qualité de mesure des températures de surface. En revanche, la faible émissivité de la connectique métallique fait que celle-ci apparaît en noir sur l'image infrarouge [Matteï 05].

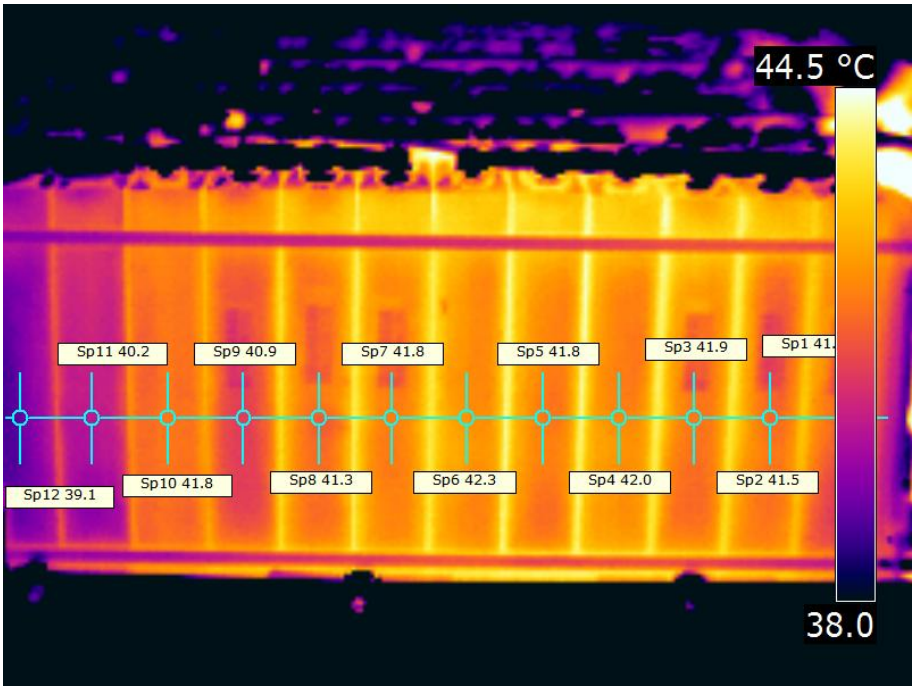

FIGURE 4.5 – Photo infrarouge d'une colonne de pack batterie standard, prise après avoir échauffé ce dernier par une décharge complète à température ambiante.

Des températures ont été relevées au niveau des petites faces latérales des cellules d'une colonne périphérique. La plupart des températures des cellules sont comprises entre 40.9 °C et 42.3 °C, soit une plage de 1.4 °C. Il y a un gradient plus important entre les trois cellules de gauche avec un écart de 2.7 °C. Comme attendu, les cellules de gauche semblent plus refroidies. Celles à l'extrémité droite de la colonne sont moins froides car elles à côté d'éléments du pack batterie générant de la chaleur. Le faible gradient entre les autres cellules n'autorise pas de transferts de chaleur importants entre elles. Cette

observation s'applique d'autant plus aux colonnes intérieures, ce qui permet de supposer que les cellules centrales sont homogènes en température. Par conséquent, les transferts thermiques entre ces cellules sont négligés et l'essentiel de leur chaleur est alors drainé soit par le haut, soit par le fond du pack batterie (figure 4.4).

Quant à la connectique des cellules, lorsque le pack batterie est fermé, elle est dans un espace réduit entre le haut des cellules et une couche d'isolant électrique plaquée sur le carter. Cette configuration réduit les échanges par convection naturelle. De plus, des mesures sur des packs batteries en fonctionnement ont montré que leurs atmosphères internes étaient quasiment à la même température que les cellules. Dans les outils de dimensionnement proposés, le refroidissement par la connectique a été supposé négligeable face à celui par le fond du pack batterie.

Une étude de cas est proposée ci-après, où l'extraction de la chaleur d'un pack batterie par son fond est favorisée en plaçant celui-ci sur un support thermorégulé.

4.2.2 Simulation d'un pack batterie soumis à un cycle de roulage

Un pack batterie standard a été sélectionné, de dimensions suffisantes pour que les cellules centrales soient à des températures proches. Le modèle de cellule développé dans cette étude est utilisé pour représenter le comportement de la cellule la plus au centre du pack, qui est supposée être la plus chaude et donc la plus critique. Le modèle est adapté à ce cas en négligeant tous les échanges thermiques des faces du boîtier ou de la connectique vers l'environnement, à l'exception de celui du fond du boîtier vers le support thermorégulé. Le refroidissement par le fond du pack est supposé être le seul moyen de refroidissement de cette cellule centrale.

Le pack batterie sélectionné a été placé sur un support régulé à 15 °C afin de forcer son refroidissement par le fond. Il a été choisi de lui faire subir l'équivalent d'un cycle de roulage NEDC (*New European Driving Cycle*). Il s'agit d'un profil de vitesse théorique, défini dans l'accord UNECE R101 sur la réglementation des véhicules, qui est représentatif de l'utilisation d'une voiture en Europe (figure 4.6). Il est composé d'un enchaînement de quatre cycles urbains (ECE-15) et d'un cycle extra-urbain (EUDC : *Extra-Urban Driving Cycle*).

La puissance électrique nécessaire à un VE pour suivre ce profil NEDC a été estimée, puis appliquée plusieurs fois au pack batterie sélectionné jusqu'à épuisement de sa capacité. Le régime de courant résultant a été reporté sur la figure 4.7 en fonction du temps (une valeur de -1 correspond à un régime de 1C en décharge). La limite basse en tension du pack a été atteinte durant la phase « extra-urbaine » du sixième cycle. Après une pause, la batterie a été soumise à un septième cycle qui n'a pas non plus été terminé. Enfin, le pack est resté en circuit ouvert pendant 1h30 pour que ses capteurs continuent de récolter des données pendant son refroidissement.

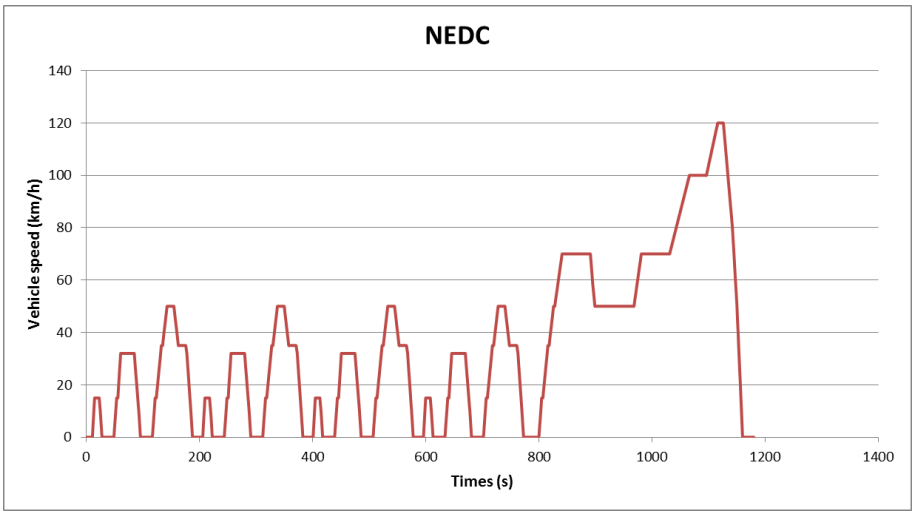

FIGURE 4.6 – Cycle de roulage NEDC (New European Driving Cycle), composé de quatre cycles urbains (ECE-15) et d'un cycle extra-urbain (EUDC).

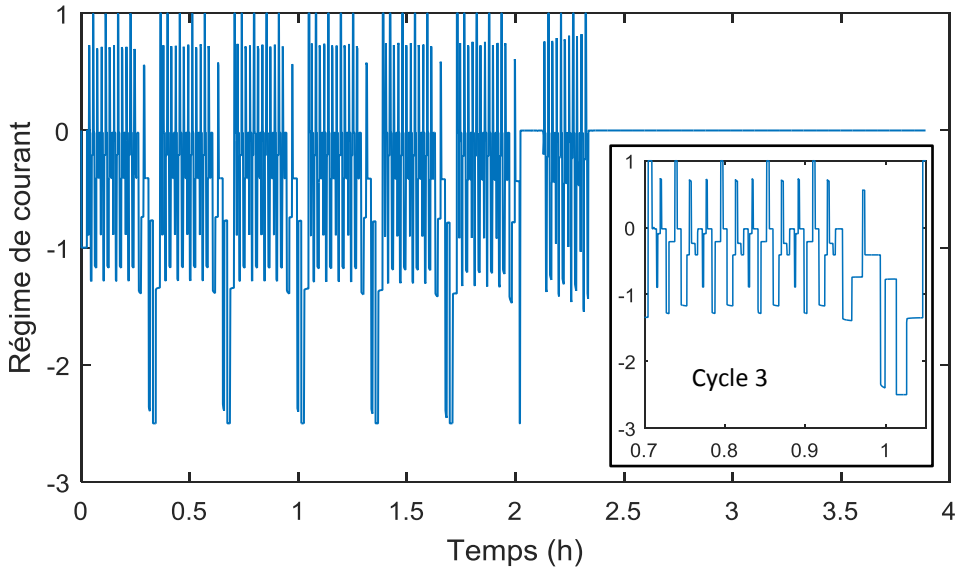

FIGURE 4.7 – Courant résultant de l'application sur le pack sélectionné d'un profil NEDC adapté en puissance. Zoom sur le troisième cycle.

La résistance thermique entre le fond du boîtier et le support thermorégulé a été déterminée à partir de la température enregistrée durant la phase de refroidissement. Sa valeur a été ajustée jusqu'à ce que la température simulée soit au plus proche des mesures, ce qui a mené à une valeur de $0.25K.W^{-1}$. Cette valeur est significativement plus faible que celle obtenue dans le montage avec une cellule seule, ce qui signifie que la qualité du contact thermique est encore meilleure dans ce pack batterie.

Les phases d'accélération (resp. de décélération) du véhicule correspondent à de forts courant de décharge (resp. de charge). Les phases extra-urbaines apparaissent sous la forme de pic de décharge atteignant 2.5C. Les régimes de charge ne dépassent pas 1C, car il s'agit du maximum autorisé sur ce pack. Les pertes estimées à partir de la tension de la cellule ont été reportées sur la figure 4.8 (en rouge). Les pertes simulées par le modèle d'impédance leur ont été superposées (en bleu). L'impédance de diffusion a été approchée par 10 circuits RC en série (figures 2.9 ou 3.3).

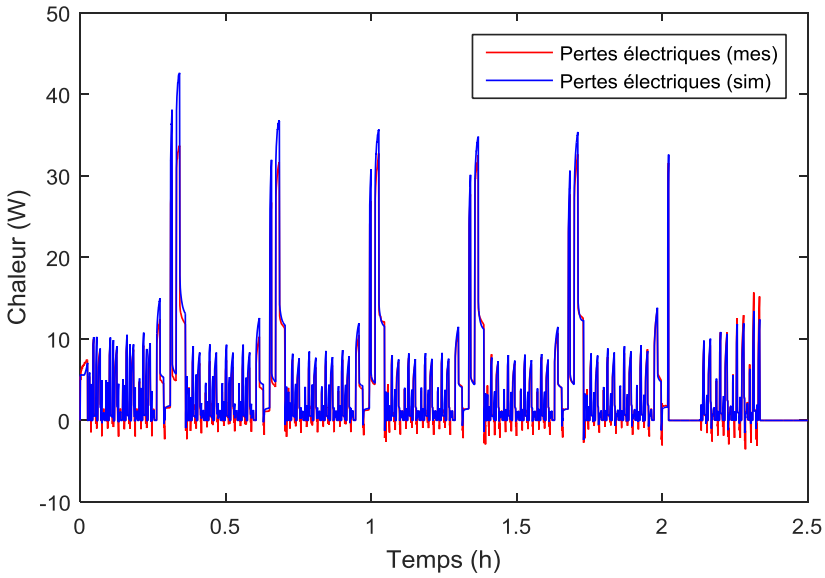

FIGURE 4.8 – Pertes électriques estimées à partir de la tension et simulées grâce aux modèles couplés (zoom sur le troisième cyle sur la figure 4.9).

Les pertes simulées sont globalement surestimées, à l'exception du dernier cycle, où elles augmentent moins rapidement que celles estimées à partir de la tension. Cette augmentation de l'erreur à bas SoC est due à une sous-estimation de la résistance de diffusion, qui rappelle celle qui a été observée sur la figure 4.2. Celle-ci est certainement dues à des temps de relaxation trop courts entre les créneaux de la CTIDL, comme cela a été discuté dans la section 4.1.

De petits pics négatifs apparaissent lors des diminutions rapides de courant, parce que les changements de polarisation de la cellule sont moins rapides que les variations de courant. Une surtension négative peut alors persister un court instant alors que le courant

est devenu positif et inversement. Ces pics étant très courts, ils n'ont pas d'impacts significatifs sur l'évolution de la température de la cellule.

Afin de mieux comparer les pertes mesurées et simulées, un agrandissement a été effectué sur le troisième cycle NEDC (figure 4.9). Les pertes simulées sont surestimées d'environ 1 W durant les cycles urbains et de 1.5 à 3 W durant le cycle extra-urbain, soit une erreur de l'ordre de 10 %. Les pertes sont ici essentiellement dues à la partie « haute fréquence » de l'impédance, liée à l'électrolyte et au transfert de charge, qui entraînent des variations quasi-instantanées des pertes électriques. Les pertes liées à l'impédance de diffusion sont limitées, car les sollicitations sur la batterie sont de courtes durées face à la constante de temps de polarisation.

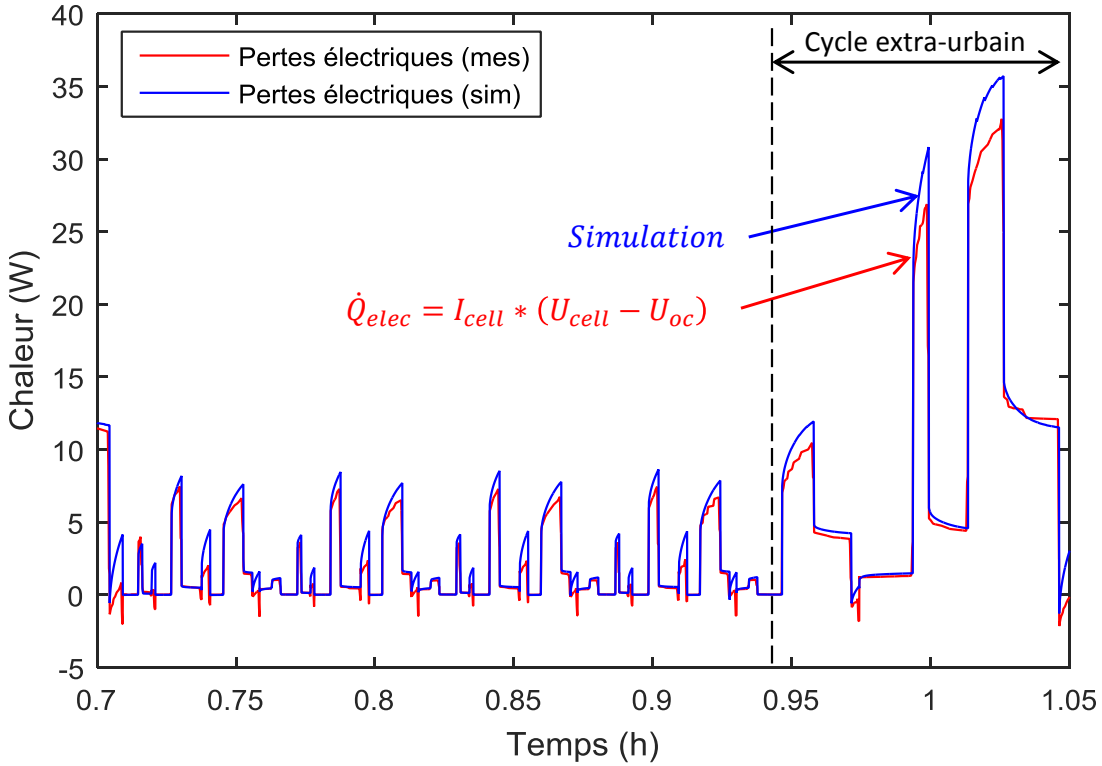

FIGURE 4.9 – Pertes électriques estimées à partir de la tension et simulées grâce aux modèles couplés : zoom sur le troisième cycle NEDC.

Les variations de pertes « haute fréquence » des cycles urbains sont bien reproduites, mais celles associées à la diffusion augmente plus rapidement que celles mesurées. En revanche, lors des phases à plus forts régimes du cycle extra-urbain, les variations quasi-instantanées de pertes sont surestimées alors que celles liées à la diffusion sont bien reproduites. Cela pourrait être dû au fait que l'impédance n'a été caractérisée que jusqu'à 2C alors que les régimes atteignent 2.5C dans cet essai. Il est également possible que la cellule caractérisée soit légèrement différente de celles du pack batterie consi-

déré, à cause de la dispersion de fabrication des cellules. En effet, comme cela a été vu dans la sous-section 3.2.3 du chapitre 3, la résistance de transfert de charge augmente significativement avec le vieillissement de la batterie [Eddahech 11].

Les pertes simulée et mesurée durant le quatrième cycle ont elles aussi été reportées sur la figure 4.10. Les mêmes conclusions que sur la figure 4.9 peuvent être faites en ce qui concerne le cycle extra-urbain. En revanche, les simulations sont très précises durant les cycles urbains. La valeur de la résistance de diffusion serait donc plus précise sur la plage de SoC correspondant au quatrième cycle que sur celle correspondant au troisième cycle. Cela correspondrait bien aux variations de la résistance pseudo-stationnaire avec le SoC qui ont été discutées dans le chapitre 3 (figure 3.11 page 102). Ces variations sont les mêmes que celles de la résistance de diffusion et il avait été avancé qu'il s'agissait de biais de mesures liés à des temps de relaxation trop courts. Les différences entre les résultats des cycles 3 et 4 confirment cette hypothèse (figures 4.9 et 4.10).

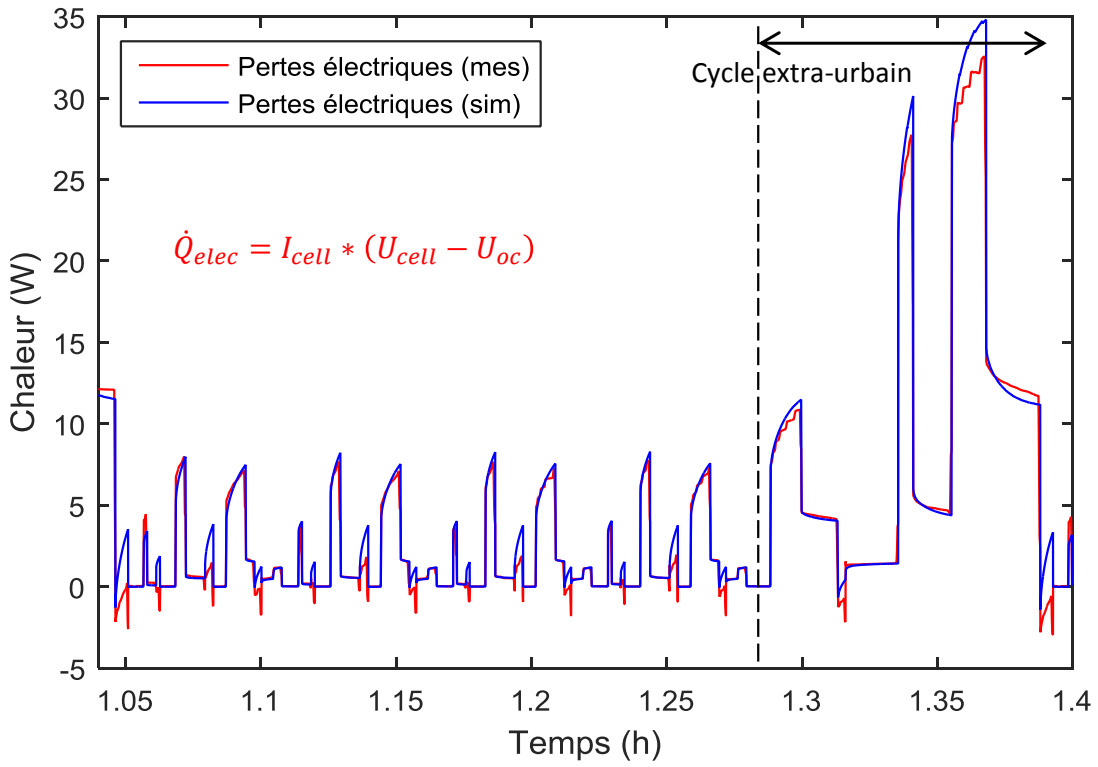

FIGURE 4.10 – Pertes électriques estimées à partir de la tension et simulées grâce aux modèles couplés : zoom sur le quatrième cycle NEDC.

La chaleur entropique n'est pas présentée ici parce que son influence a déjà été discutée dans la section précédente et parce que son impact est difficile à distinguer sur les réponses en température du pack batterie reproduites sur la figure 4.11. Les températures mesurée et simulée sur la petite face latérale de sa cellule centrale $T_{côté}$ y

ont été reportées, ainsi que celles simulées pour son cœur actif T_{coeur} et pour sa grande face T_{surf}. La température du support thermorégulé $T_{support}$, à 15 °C, a également été rappelée.

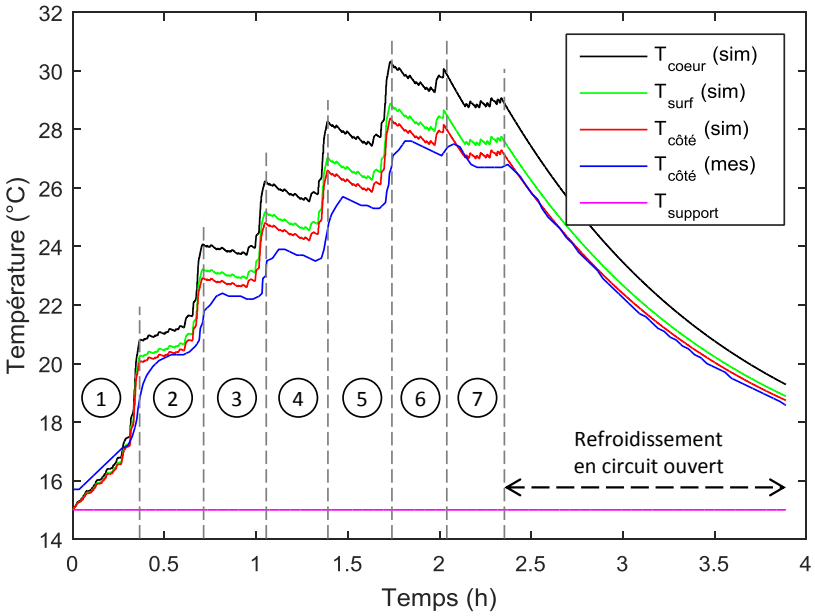

FIGURE 4.11 – Température de la face latérale d'une cellule centrale du pack sélectionné durant un profil NEDC et températures simulées par les modèles couplés.

Ce sont surtout les phases extra-urbaines des cycles NEDC qui sont responsables de la montée en température de la batterie. Le premier cycle lui fait gagner 5 °C, le deuxième 2.5 °C seulement, puis le pack batterie refroidit pendant les phases urbaines des cycles suivants et continue de chauffer durant les phases extra-urbaines.

La température simulée pour la petite face latérale est supérieure à la température mesurée. Cela était attendu, puisque les pertes simulées sont surestimées. Cependant, l'écart de température reste inférieur à 1 °C, ce qui est satisfaisant. Les températures mesurée et simulée se rapprochent l'une de l'autre vers $2h$, ce qui est normal puisque les pertes simulées sont sous-estimées durant le dernier cycle (figure 4.8). L'écart de température entre le cœur de la cellule centrale et sa grande face est de 1.5 °C durant le sixième cycle, ce qui est relativement faible.

Il y a un retard significatif de la température mesurée par rapport à la température simulée. Celui-ci est certainement dû à l'effet de la chaleur de mélange, qui est négligée dans les modèles proposés. Celle-ci est due à la création (resp. relaxation) de gradients de concentration interne qui « absorbent » (resp. génèrent) de la chaleur. Les forts courants des cycles extra-urbains sont susceptibles de favoriser la création de tels gradients, qui peuvent disparaître partiellement lorsque le courant diminue de nouveau [Fleckenstein 11]. L'effet qui en découle sur la génération de chaleur (et donc sur la

température) serait un retard par rapport au courant, ce qui correspond bien aux observations précédentes.

La phase de refroidissement en circuit ouvert est très bien représentée, ce qui montre que l'hypothèse d'un refroidissement exclusif par le fond du pack est fondée.

Conclusion de l'étude de cas

La qualité des résultats obtenus justifie la simplification qui consiste à ne modéliser que la cellule centrale d'un pack batterie standard. Il a été montré qu'elle était *a priori* la plus chaude du pack batterie, car son refroidissement latéral est restreint par ses voisines qui sont pratiquement à la même température. Les modèles utilisés sont capables de reproduire l'évolution en température de cette cellule centrale, ce qui permet de les utiliser dans le cadre d'outils d'aide au dimensionnement thermique.

L'étude de cas proposée permet de valider la modélisation d'un refroidissement par le fond. Elle montre également que le modèle d'impédance proposé est capable d'estimer correctement les pertes électriques pour des sollicitations courtes comme celles qui ont lieu durant un cycle NEDC.

Le choix initial de négliger la chaleur de mélange dans le modèle de génération de chaleur de [Thomas 03] s'est révélé raisonnable, puisqu'elle ne fait qu'entraîner un retard sur la réponse réelle en température par rapport aux simulations. Ce retard ne change pas les températures atteintes : il n'affecte donc pas le dimensionnement thermique d'un pack batterie.

Ce cas d'étude a permis de mettre en avant que la qualité de détermination de la résistance de diffusion dépendait du SoC. Deux causes peuvent être évoquées. Premièrement, M.A. Roscher et D.U. Sauer [Roscher 11] ont montré que la vitesse de relaxation en circuit ouvert dépendait du SoC. Ainsi, des temps de relaxation trop courts durant les créneaux de la CTIDL entraîneraient un biais de mesure qui dépendrait lui aussi du SoC. Deuxièmement, la tension sous courant continu change d'allure lorsque le courant augmente, comme le montre la figure 2.17 page 72. Ainsi, l'évolution de la surtension en régime pseudo-stationnaire est corrélée à celle de l'OCV en fonction du SoC, ce qui peut affecter les valeurs obtenues pour la résistance de diffusion.

4.3 Conclusion sur les prédictions des modèles couplés

Les modèles thermique et électrique ont été couplés *via* un modèle de génération de chaleur, qui prend en compte la chaleur entropique et les pertes électriques. Le modèle thermique a été validé de manière isolée à la fin du premier chapitre dans un cas de refroidissement forcé par le fond de la cellule. Ce cas a été repris ici en utilisant les modèles couplés pour prédire l'évolution en température de la cellule. Ils ont également été utilisés pour modéliser la cellule centrale d'un pack batterie, qui est considérée comme la plus chaude et donc comme la plus limitante. L'essentiel du refroidissement de cette cellule centrale est supposé passer par le fond du pack batterie, ce qui a été renforcé en plaçant celui-ci sur un support régulé en température.

Les prédictions des modèles couplés sont en bon accord avec les mesures expérimentales. Celles-ci se sont révélées précises à 1 °C pour des sollicitations courtes (quelques dizaines de secondes durant des cycles NEDC) comme pour des sollicitations longues (charge et décharge complètes à courant constant). Cela valide la modélisation de la dynamique de diffusion par une impédance de diffusion limitée, ainsi que la méthode développée dans le chapitre 2 pour la détermination de ses paramètres.

Plus particulièrement, la valeur de la résistance de diffusion s'est révélé précise, avec toutefois une sous-estimation de 5 à 10 % pour des régimes de décharge supérieurs ou égaux à 1C. Ceci est probablement dû à des temps de relaxation trop courts entre les créneaux de courant de la CTIDL. En effet, une relaxation trop courte entraîne une sous-estimation de la surtension, ce qui réduit d'autant la valeur mesurée pour la résistance de diffusion (figure 2.28 page 84).

L'étude réalisée sur le pack batterie a permis de prouver que la valeur de la résistance « haute fréquence « (somme des résistances d'électrolyte et de transfert de charge) était précise. Celle-ci est légèrement surestimée à forts courants (environ 10 %), ce qui est supposé être lié à une dispersion de fabrication des cellules.

Le modèle de génération de chaleur proposé par K.E. Thomas et J. Newman [Thomas 03] permet d'obtenir de bons résultats, bien que la chaleur de mélange ait été négligée. Il a été suggéré que l'impact de cette dernière se concrétisait par un retard de la génération de chaleur par rapport au courant, ce qui expliquerait les résultats obtenus lors de l'essai sur pack batterie. Ce retard n'impacte pas significativement les température obtenues, ce qui confirme que les modèles proposés sont capables de fournir des prédictions de qualité.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ces travaux a été de proposer des modèles énergétiques permettant de prédire les performances thermiques d'un pack batterie en vue de sa conception. La problématique sous-jacente est celle de la maîtrise de la durée de vie des batteries, qui nécessite de maîtriser leur température de fonctionnement.

Principales contributions

Des solutions ont été apportées pour la caractérisation précise et rapide des sources de chaleur et des échanges thermiques au sein d'une cellule électrochimique et d'un pack batterie. Les modèles thermique et d'impédance qui en ont découlé ont été couplés en température, en courant et en SoC. La détermination des paramètres de ces modèles a nécessité un découplage des phénomènes thermiques et électrochimiques.

Les chemins empruntés par la chaleur au sein d'une cellule ont été identifiés pour les principales géométries existantes. Un modèle thermique à constantes localisées et des méthodes de détermination de ses paramètres ont été proposés pour le cas d'une cellule prismatique. Les méthodes de détermination expérimentales sont basées sur la génération de chaleur de la cellule, qui est elle-même dépendante de la température. Les protocoles expérimentaux ont été soigneusement conçus pour que ce couplage ne perturbe pas la mesure.

Deux sources de chaleur ont été considérées : les pertes électriques et la chaleur entropique. Une méthode a été proposée pour la détermination rapide de la variation d'entropie. Elle permet d'obtenir une courbe de forte résolution en quelques heures contre plusieurs jours, voire semaines, de mesures *via* la méthode potentiométrique classique.

Quant à l'estimation des pertes électriques, deux approches ont été étudiées au cours de ces travaux. La première les extrait d'une mesure de tension grâce à la connaissance de l'OCV, pour lequel une méthode de détermination rapide et à forte résolution a été proposée. Les pertes électriques estimées de cette première manière ont permis de valider le modèle thermique de cellule prismatique avec une précision de moins de 1 °C.

Dans une seconde approche, les pertes électriques ont été simulées à l'aide d'un modèle d'impédance dont les paramètres dépendent de l'état de charge, du courant et de la température. La composante de diffusion de ce modèle d'impédance a été validée en tant que diffusion de type limitée, ce qui permet de fournir de bonnes prédictions lors

de longues phases à courant constant. Une méthode a été développée pour la détermination de ses paramètres, appelée la CTIDL (Caractérisation Temporelle d'Impédance de Diffusion Limitée).

Des échauffements de plusieurs degrés ont été observés durant les créneaux de courant de la CTIDL pour les forts régimes et à basse température. et il a été montré en quoi ces variations de température impactent la détermination des paramètres de l'impédance. La CTIDL tient compte de ce couplage électro-thermique pour améliorer la qualité des résultats obtenus. Dans un cas de décharge à 2C à 5 °C, la somme des résistances du modèle a été corrigée de +27 %.

Les dépendances des différents éléments du modèle d'impédance ont été mises en évidence (SoC, courant, température), notamment au niveau des paramètres de diffusion. Tous deux augmentent fortement à basse température et à faible courant. Une augmentation significative de la résistance de diffusion a également été observée en fins de charge et de décharge, entraînant d'importants dégagements de chaleur. Enfin, des cellules neuve et vieillie ont été comparées sans qu'une variation significative de cette résistance n'ait pu être observée.

Les modèles proposés ont été généralisés au cas d'un pack batterie de VE effectuant une série de cycles NEDC. Un léger retard de la réponse en température a été observé par rapport à la génération de chaleur simulée. Celui-ci a été imputé à la contribution de la chaleur de mélange. Il a été jugé raisonnable de la négliger, dans la mesure où ce retard ne change pas les valeurs de températures obtenues. La précision des prédictions de température est de 1 °C pour un fonctionnement de plusieurs heures, ce qui prouve que les modèles développés sont adaptés à une utilisation dans des outils d'aide au dimensionnement de batteries et de leurs systèmes de refroidissement.

Perspectives

Une amélioration significative des pertes électriques simulées a été constatée grâce à la prise en compte des variations de température durant la détermination des paramètres de l'impédance, notamment à forts courants et à basses températures. Les cellules typées « puissance » fonctionnant à très forts régimes devrait être particulièrement sensibles à ce couplage électro-thermique. La validation des modèles et des méthodes de caractérisation proposés pour ces cellules devrait faire l'objet d'une attention particulière.

La réalisation d'une cartographie en SoC, courant et température des paramètres de l'impédance nécessite actuellement des durées de test considérables. L'analyse des dépendances de ces paramètres suggère que celles-ci pourraient être fortement réduites grâce à des caractérisations locales en SoC. De plus, la recherche de paramètres de haut niveau permettrait de mieux décrire ces dépendances.

L'évolution de l'impédance entre des cellules neuve et vieillie a confirmé une augmentation notable de la résistance de transfert de charge et donc de l'impact sur les

pertes électriques. La validité des modèles proposés dans le cas de cellules gagnerait à être évaluée tout au long de leur vie, pour vérifier une éventuelle évolution du phénomène de diffusion. De plus, cette validité pourrait être complétée par une étude sur l'évolution des paramètres du modèle thermique, notamment les résistances de contact entre le cœur actif et le boîtier ou encore entre la cellule et son système de refroidissement.

Dans le modèle thermique proposé, certains composants ont été déterminés analytiquement, notamment des résistances de transfert de chaleur. Il est légitime de se demander s'il est possible d'optimiser la géométrie de la cellule pour minimiser les résistances thermiques entre le cœur actif et son environnement (épaisseur du boîtier, dimensions du cœur actif). Dans l'état actuel du modèle, en gardant certaines hypothèses sur les résistances de contact, la recherche d'un meilleur compromis entre les performances de refroidissement et la densité énergétique d'un pack batterie est envisageable.

Bibliographie

[Al Hallaj 99] S. Al Hallaj, H. Maleki, J.-S. Hong & J.R. Selman. *Thermal modeling and design considerations of lithium-ion batteries.* Journal of Power Sources, vol. 83, pages 1–8, 1999.

[Alaoui 03] C. Alaoui & Z.M. Salameh. *Modeling and simulation of a Thermal Management System for Electric Vehicles.* In 29th Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society (IECON'03), pages 887–890. IEEE, 2003.

[Alaoui 13] C. Alaoui. *Solid-State Thermal Management for Lithium-Ion EV Batteries.* IEEE Transactions on Vehicular Technology, vol. 62, no. 1, pages 98–107, 2013.

[Amiribavandpour 15] P. Amiribavandpour, W. Shen, D. Mu & A. Kapoor. *An improved theoretical electrochemical-thermal modelling of lithium-ion battery packs in electric vehicles.* Journal of Power Sources, vol. 284, pages 328–338, 2015.

[Barsoukov 02] E. Barsoukov, J.H. Jang & H. Lee. *Thermal impedance spectroscopy for Li-ion batteries using heat-pulse response analysis.* Journal of Power Sources, vol. 109, no. 2, pages 313–320, 2002.

[Bertin 99] Y. Bertin. *Refroidissement des machines électriques tournantes.* Techniques de l'ingénieur, pages 1–22, 1999.

[Buller 05] S. Buller, M. Thele & R. Doncker. *Impedance-Based Simulation Models of Supercapacitors and Li-Ion Batteries for Power Electronic Applications.* vol. 41, no. 3, pages 742–747, 2005.

[Chen 14] K. Chen, G. Unsworth & X. Li. *Measurements of heat generation in prismatic Li-ion batteries.* Journal of Power Sources, vol. 261, pages 28–37, 2014.

[Chung 02] S.-Y. Chung, J. T. Bloking & Y.-M. Chiang. *Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes.* Nature materials, vol. 1, no. 2, pages 123–8, October 2002.

[Cordoba-Arenas 15] A. Cordoba-Arenas, S. Onori & G. Rizzoni. *A control-oriented lithium-ion battery pack model for plug-in hybrid electric vehicle cycle-life studies and system design with consideration of health management.* Journal of Power Sources, vol. 279, pages 791–808, 2015.

[Damay 15] N. Damay, C. Forgez, M.-P. Bichat & G. Friedrich. *Thermal modeling of large prismatic $LiFePO_4$/graphite battery . Coupled thermal and heat generation models for characterization and simulation.* Journal of Power Sources, vol. 283, pages 37–45, 2015.

[Do 12] D.V. Do, C. Forgez & G. Friedrich. *Observateur d'état de charge de batterie lithium ion: Application à une charge/décharge rapide.* European Journal of Electrical Engineering, no. 1, pages 81–100, 2012.

[Dreyer 10] W. Dreyer, J. Jamnik, C. Guhlke, R. Huth, J. Moskon & M. Gaberscek. *The thermodynamic origin of hysteresis in insertion batteries.* Nature Materials, vol. 9, pages 1–6, 2010.

[Eddahech 11] A. Eddahech, O. Briat, H. Henry, J.-Y. Delétage, E. Woirgard & J.-M. Vinassa. *Ageing monitoring of lithium-ion cell during power cycling tests.* Microelectronics Reliability, vol. 51, no. 9-11, pages 1968–1971, 2011.

[Eddahech 13] A. Eddahech, O. Briat & J.-M. Vinassa. *Thermal characterization of a high-power lithium-ion battery: Potentiometric and calorimetric measurement of entropy changes.* Energy, vol. 61, pages 432–439, 2013.

[Eddahech 14] A. Eddahech, O. Briat & J.-M. Vinassa. *Determination of lithium-ion battery state-of-health based on constant-voltage charge phase.* Journal of Power Sources, vol. 258, pages 218–227, 2014.

[Edouard 15] C. Edouard, M. Petit, J. Bernard, C. Forgez & R. Revel. *Sensitivity Analysis of an Electrochemical Model of Li-ion Batteries and Consequences on the Modeled Aging Mechanisms.* ECS Transactions, vol. 66, no. 9, pages 37–46, August 2015.

[Farkhondeh 12] M. Farkhondeh & C. Delacourt. *Mathematical Modeling of Commercial $LiFePO_4$ Electrodes Based on Variable Solid-State Diffusivity.* Journal of The Electrochemical Society, vol. 159, no. 2, page A177, 2012.

[Farkhondeh 13] M. Farkhondeh, M. Safari, M. Pritzker, M. Fowler, T. Han, J. Wang & C. Delacourt. *Full-Range Simulation of a Commercial LiFePO4 Electrode Accounting for Bulk and Surface Effects: A Comparative Analysis.* Journal of the Electrochemical Society, vol. 161, no. 3, pages A201–A212, 2013.

[Fleckenstein 11] M. Fleckenstein, O. Bohlen, M.A. Roscher & B. Bäker. *Current density and state of charge inhomogeneities in Li-ion battery cells with LiFePO4 as cathode material due to temperature gradients.* Journal of Power Sources, vol. 196, no. 10, pages 4769–4778, 2011.

[Fleckenstein 13] M. Fleckenstein, S. Fischer, O. Bohlen & B. Bäker. *Thermal Impedance Spectroscopy - A method for the thermal characterization of*

high power battery cells. Journal of Power Sources, vol. 223, pages 259–267, 2013.

[Forgez 10] C. Forgez, D.V. Do, G. Friedrich, M. Morcrette & C. Delacourt. *Thermal modeling of a cylindrical $LiFePO_4$/graphite lithium-ion battery.* Journal of Power Sources, vol. 195, no. 9, pages 2961–2968, 2010.

[Gagneur 13] L. Gagneur, A.L. Driemeyer-Franco, C. Forgez & G. Friedrich. *Modeling of the diffusion phenomenon in a lithium-ion cell using frequency or time domain identification.* Microelectronics Reliability, vol. 53, no. 6, pages 784–796, 2013.

[Gandolfo 15] D. Gandolfo, A. Brandao, D. Patino & M. Molina. *Dynamic model of lithium polymer battery - Load resistor method for electric parameters identification.* Journal of the Energy Institute, vol. 88, pages 1–10, 2015.

[Gholizadeh 14] M. Gholizadeh & F.R. Salmasi. *Estimation of State of Charge, Unknown Nonlinearities, and State of Health of a Lithium-Ion Battery Based on a Comprehensive Unobservable Model.* IEEE Transactions on Industrial Electronics, vol. 61, no. 3, pages 1335–1344, 2014.

[Hentunen 14] A. Hentunen, T. Lehmuspelto & J. Suomela. *Time-Domain Parameter Extraction Method for Thévenin-Equivalent Circuit Battery Models.* IEEE Transactions on Energy Conversion, vol. 29, no. 3, pages 558–566, September 2014.

[Heubner 15] C. Heubner, M. Schneider & A. Michaelis. *Investigation of charge transfer kinetics of Li-Intercalation in $LiFePO_4$.* Journal of Power Sources, vol. 288, pages 115–120, 2015.

[Hu 12] X. Hu, S. Asgari, S. Lin, S. Stanton & W. Lian. *A linear parameter-varying model for HEV/EV battery thermal modeling.* Energy Conversion Congress and Exposition (ECCE), IEEE, pages 1643–1649, 2012.

[Huria 12] T. Huria, M. Ceraolo, J. Gazzarri & R. Jackey. *High fidelity electrical model with thermal dependence for characterization and simulation of high power lithium battery cells.* In 2012 IEEE International Electric Vehicle Conference, pages 1–8. IEEE, March 2012.

[Illig 14] J. Illig. *Physically based Impedance Modelling of Lithium-ion Cells.* PhD thesis, 2014.

[K&K Associates 99] K&K Associates. Thermal Network Modeling Handbook. K&K Associates, Westminster, 1999.

[Kuhn 04] E. Kuhn. *Contribution à la conception optimale d'une motorisation hybride parallèle : Choix d'un modèle d'accumulateur.* PhD thesis, Université de Technologie de Compiègne, 2004.

[Kuhn 06] E. Kuhn, C. Forgez, P. Lagonotte & G. Friedrich. *Modelling Ni-MH battery using Cauer and Foster structures.* Journal of Power Sources, vol. 158, no. 2, pages 1490–1497, 2006.

[Lawder 14] M.T. Lawder, P.W.C. Northrop & V.R. Subramanian. *Model-Based SEI Layer Growth and Capacity Fade Analysis for EV and PHEV Batteries and Drive Cycles.* Journal of the Electrochemical Society, vol. 161, no. 14, pages A2099–A2108, 2014.

[Li 14] J. Li, Y. Cheng, M. Jia, Y. Tang, Y. Lin, Z. Zhang & Y. Liu. *An electrochemical-thermal model based on dynamic responses for lithium iron phosphate battery.* Journal of Power Sources, vol. 255, pages 130–143, June 2014.

[Lin 09] C. Lin, K. Chen & F. Sun. *Research on thermo-physical properties identification and thermal analysis of EV Li-ion battery.* Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC), IEEE, pages 1643–1648, 2009.

[Lin 12] X. Lin, H.E. Perez, J.B. Siegel, A.G. Stefanopoulou, Y. Li, R.D. Anderson, Y. Ding & M.P. Castanier. *Online Parameterization of Lumped Thermal Dynamics in Cylindrical Lithium Ion Batteries for Core Temperature Estimation and Health Monitoring.* IEEE Transactions on Control Systems Technology, vol. PP, no. 99, pages 1–11, 2012.

[Lin 14] X. Lin, H.E. Perez, S. Mohan, J.B. Siegel, A.G. Stefanopoulou, Y. Ding & M.P. Castanier. *A lumped-parameter electro-thermal model for cylindrical batteries.* Journal of Power Sources, vol. 257, pages 1–11, 2014.

[Machado 13] H. Machado, L. Cicero, C. Tanougast, H. Ramenah, L. Sieler, P. Jean, P. Milhas & A. Dandache. *VHDL-AMS electro-thermal modeling of a lithium-ion battery.* 2013 25th International Conference on Microelectronics (ICM), pages 1–4, 2013.

[Malik 13] R. Malik, A. Abdellahi & G. Ceder. *A Critical Review of the Li Insertion Mechanisms in $LiFePO_4$ Electrodes.* Journal of the Electrochemical Society, vol. 160, no. 5, pages A3179–A3197, 2013.

[Matteï 05] S. Matteï. *Rayonnement thermique des matériaux opaques.* Techniques de l'ingénieur, pages 1–24, 2005.

[Mauracher 97] P. Mauracher & E. Karden. *Dynamic modelling of lead/acid batteries using impedance spectroscopy for parameter identification.* Journal of Power Sources, vol. 67, no. 1-2, pages 69–84, 1997.

[Mi 07] C. Mi, B. Li, D. Buck & N. Ota. *Advanced Electro-Thermal Modeling of Lithium-Ion Battery System for Hybrid Electric Vehicle Applications.* Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC), IEEE, pages 107–111, September 2007.

[Mihet-Popa 13] L. Mihet-Popa, O.M.F. Camacho & P.B. Norgard. *Charging and discharging tests for obtaining an accurate dynamic electro-thermal model of high power lithium-ion pack system for hybrid and EV applications.* In 2013 IEEE Grenoble Conference, numéro 10580, pages 1–6. IEEE, 2013.

[Moskon 13] J. Moskon, J. Jamnik & M. Gaberscek. *In depth discussion of selected phenomena associated with intrinsic battery hysteresis: Battery electrode versus rubber balloons.* Solid State Ionics, vol. 238, pages 24–29, 2013.

[Nanda 14] J. Nanda, S.K. Martha, W.D. Porter, H. Wang, N.J. Dudney, M.D. Radin & D.J. Siegel. *Thermophysical properties of $LiFePO_4$ cathodes with carbonized pitch coatings and organic binders: Experiments and first-principles modeling.* Journal of Power Sources, vol. 251, pages 8–13, 2014.

[Newman 03] J. Newman, K.E. Thomas, H. Hafezi & D.R. Wheeler. *Modeling of lithium-ion batteries.* Journal of Power Sources, vol. 119-121, pages 838–843, 2003.

[Onda 06] K. Onda, T. Ohshima, M. Nakayama, K. Fukuda & T. Araki. *Thermal behavior of small lithium-ion battery during rapid charge and discharge cycles.* Journal of Power Sources, vol. 158, no. 1, pages 535–542, 2006.

[Prada 13] E. Prada. *Aging modeling and lifetime optimization of Li-ion $LiFePO_4$-graphite batteries according to the vehicle use.* PhD thesis, 2013.

[Pruteanu 12] A. Pruteanu, B.V. Florean, G.M. Moraru & R.C. Ciobanu. *Development of a thermal simulation and testing model for a superior lithium-ion-polymer battery.* Optimization of Electrical and Electronic Equipment (OPTIM), IEEE, pages 947–952, 2012.

[Raël 13] S. Raël & M. Hinaje. *Using electrical analogy to describe mass and charge transport in lithium-ion batteries.* Journal of Power Sources, vol. 222, pages 112–122, January 2013.

[Rahimi-Eichi 14] H. Rahimi-Eichi, F. Baronti & M.-Y. Chow. *Online Adaptive Parameter Identification and State-of-Charge Coestimation for Lithium-Polymer Battery Cells.* IEEE Transactions on Industrial Electronics, vol. 61, no. 4, pages 2053–2061, 2014.

[Reynier 04] Y.F. Reynier, R. Yazami & B. Fultz. *Thermodynamics of Lithium Intercalation into Graphites and Disordered Carbons.* Journal of The Electrochemical Society, vol. 151, no. 3, pages A422–A426, 2004.

[Reynier 07] Y. Reynier, R. Yazami, B. Fultz & I. Barsukov. *Evolution of lithiation thermodynamics with the graphitization of carbons.* Journal of Power Sources, vol. 165, pages 552–558, 2007.

[Roscher 11] M.A. Roscher & D.U. Sauer. *Dynamic electric behavior and open-circuit-voltage modeling of $LiFePO_4$-based lithium ion secondary batteries.* Journal of Power Sources, vol. 196, no. 1, pages 331–336, 2011.

[Samba 14] A. Samba, N. Omar, H. Gualous, Y. Firouz, P. Van den Bossche, J. Van Mierlo & T.I. Boubekeur. *Development of an Advanced Two-Dimensional Thermal Model for Large size Lithium-ion Pouch Cells.* Electrochimica Acta, vol. 117, pages 246–254, 2014.

[Sasaki 13] T. Sasaki, Y. Ukyo & P. Novák. *Memory effect in a lithium-ion battery.* Nature Materials, vol. 12, no. 6, pages 569–575, April 2013.

[Schmidt 13] J.P. Schmidt, P. Berg, M. Schönleber, A. Weber & E. Ivers-Tiffée. *The distribution of relaxation times as basis for generalized time-domain models for Li-ion batteries.* Journal of Power Sources, vol. 221, pages 70–77, 2013.

[Schmidt 14] J.P. Schmidt, A. Weber & E. Ivers-Tiffée. *A novel and precise measuring method for the entropy of lithium-ion cells: ΔS via electrothermal impedance spectroscopy.* Electrochimica Acta, vol. 137, pages 311–319, 2014.

[Smyshlyaev 11] A. Smyshlyaev, M. Krstic, N. Chaturvedi, J. Ahmed & A. Kojic. *PDE model for thermal dynamics of a large Li-ion battery pack.* American Control Conference (ACC), IEEE, pages 959–964, 2011.

[Thomas 03] K.E. Thomas & J. Newman. *Heats of mixing and of entropy in porous insertion electrodes.* Journal of Power Sources, vol. 119-121, pages 844–849, 2003.

[Vetter 05] J. Vetter, P. Novák, M.R. Wagner, C. Veit, K.-C. Möller, J.O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler & A. Hammouche. *Ageing mechanisms in lithium-ion batteries.* Journal of Power Sources, vol. 147, no. 1-2, pages 269–281, September 2005.

[Viswanathan 10] V.V. Viswanathan, D. Choi, D. Wang, W. Xu, S. Towne, R.E. Williford, J.-G. Zhang, J. Liu & Z. Yang. *Effect of entropy change of lithium intercalation in cathodes and anodes on Li-ion battery thermal management.* Journal of Power Sources, vol. 195, no. 11, pages 3720–3729, 2010.

[Watrin 12] N. Watrin, H. Ostermann, B. Blunier & A. Miraoui. *Multiphysical Lithium-Based Battery Model for Use in State-of-Charge Determination.* IEEE Transactions on Vehicular Technology, vol. 61, no. 8, pages 3420–3429, 2012.

[Wu 11] B. Wu, Y. Ren & N. Li. *$LiFePO_4$ Cathode Material.* In Electric Vehicles - The Benefits and Barriers, pages 199–216. 2011.

[Yazami 06] R. Yazami & Y. Reynier. *Thermodynamics and crystal structure anomalies in lithium-intercalated graphite*. Journal of Power Sources, vol. 153, no. 2, pages 312–318, 2006.