



HAL
open science

Gestion et modélisation électrothermique des batteries lithium-ion

David Allart

► **To cite this version:**

David Allart. Gestion et modélisation électrothermique des batteries lithium-ion. Energie électrique. Normandie Université, 2017. Français. NNT : 2017NORMC261 . tel-01743791

HAL Id: tel-01743791

<https://theses.hal.science/tel-01743791v1>

Submitted on 26 Mar 2018

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.



Normandie Université

THESE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité Génie Électrique

Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie

Gestion et Modélisation électrothermique des batteries Lithium-Ion

Présentée et soutenue par
David ALLART

Thèse soutenue publiquement le 19 Décembre 2017
devant le jury composé de

M. Brayima DAKYO	Professeur des Universités, Université du Havre Normandie	Examineur
M. Abdesslem DJERDIR	Maître de conférences HDR, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard	Examineur
M. Christophe FORGEZ	Professeur des Universités, Université de Technologie de Compiègne	Rapporteur
M. Hamid GUALOUS	Professeur des Universités, Université de Caen Normandie	Directeur de thèse
M. Daniel HISSEL	Professeur des Universités, Université de Franche-Comté	Rapporteur
M. Maxime MONTARU	Docteur en électrochimie, Ingénieur-Chercheur, CEA-INES Le-Bourget-du-Lac	Examineur
M. Pascal VENET	Professeur des Universités, Université Claude Bernard, Lyon 1	Examineur

Thèse dirigée par le Professeur Hamid GUALOUS, laboratoire LUSAC



A mes parents

*“En science, on n’est jamais trop sceptique.
Seule l’observation apporte les preuves satisfaisantes.”*

Hubert Reeves, Je n’aurai pas le temps : Mémoires.

Résumé :

Ces travaux de thèse se focalisent sur la modélisation électrothermique des batteries Lithium-ion de grande puissance, appliquée pour les véhicules électriques et pour le stockage d'énergie intégré au réseau. Une approche plus particulière est donnée sur la modélisation thermique de la batterie et de ses connectiques dans le but d'anticiper les comportements thermiques sous des sollicitations dynamiques de courant. De nombreuses investigations ont été réalisées dans le but de déterminer les différents paramètres électriques et thermiques de l'accumulateur, plusieurs méthodes de caractérisation différentes ont été mises en œuvre et comparées.

La première partie du manuscrit est consacrée à la caractérisation et à la modélisation électrique.

La seconde partie présente la caractérisation thermique et le modèle thermique de la batterie. Une approche couplée de différents modèles thermiques est proposée, dans le but de prédire les comportements thermiques au niveau de la surface et du cœur de la cellule, mais également au niveau des connectiques et des câbles.

Enfin, la dernière partie présente la modélisation électrothermique d'un module assemblé de trois cellules en séries. Les résultats de simulations ont été validés sur des régimes à courant constant, ainsi que sur des régimes de courant dynamique.

Le travail accompagne l'intégration des modèles thermiques dans une plateforme de simulation de systèmes énergétique et ouvre des pistes vers des outils d'aide à la conception de packs de batteries, sur l'aide au dimensionnement de systèmes de refroidissement et sur le développement d'outil de diagnostic thermique des batteries.

Mots clés : Batterie Lithium-ion ; système de stockage ; modélisation thermique ; entropie ; échauffement connexions ; transfert thermique ; tomographie R-X ; modélisation électrique ; spectroscopie d'impédance ; résistance de polarisation.

Abstract:

This thesis work focuses on the electrothermal modeling of high-power Lithium-ion batteries, applied for electric vehicles and the energy storage connected to the the grid. A particular approach is given on the thermal modeling of the battery and its connectors in order to anticipate the thermal behaviors under dynamic charge and discharge current, which is very useful for the thermal management systems of the batteries. Numerous investigations have been carried out in order to determine the different electrical and thermal parameters of the accumulator, several different methods was performed and compared.

The first part of the manuscript is dedicated to characterization and electrical modeling.

The second part presents the thermal characterization and the thermal model of the battery. A coupled approach of different thermal models is proposed, with the aim of predicting the thermal behaviors at the level of the surface and the core of the cell, but also at the level of the connectors and the wire.

Finally, the last part presents the electrothermal modeling of a small assembled module of three cells in series. The results of simulations have been validated on constant current regimes, as well as on dynamic current regimes.

The work aims to integrate the thermal models in a simulation platform of energy systems and opens up paths towards tools to help in the design of battery packs, assistance with the dimensioning of cooling systems and the development of thermal diagnostic tool for batteries.

Keywords:

Lithium-ion battery; storage system; thermal modeling; entropy; heating connections; thermal transfer; R-X tomography; electrical modeling; impedance spectroscopy; polarization resistance.

Remerciements

Mes premiers remerciements vont à Madame Fathia KAROUI qui a été la première personne à m'avoir fait confiance dans cette aventure.

C'est avec un très grand honneur que je tiens à remercier Monsieur Daniel HISSEL, Directeur de recherche à l'Université de Franche-Comté et Monsieur Christophe FORGEZ, Professeur à l'Université de Technologie de Compiègne, d'avoir accepté de rapporter mes travaux de thèse, ainsi que Monsieur Pascal VENET, Professeur à l'Université Claude Bernard de Lyon, d'avoir accepté d'être le président du jury. Mes remerciements très chaleureux vont également aux examinateurs, Monsieur Brayima DAKYO, Professeur à l'Université du Havre et Monsieur Abdesslem DJERDIR, Maître de conférence habilité à faire des recherches à l'Université de Belfort-Montbéliard.

Je remercie très généreusement mon Directeur de thèse, Monsieur Hamid GUALOUS, Professeur à l'Université de Caen et Directeur du Laboratoire Universitaire des Sciences Appliquées de Cherbourg (LUSAC), et mon co-encadrant de thèse Monsieur Maxime MONTARU, Docteur en électrochimie et Chef de Projet, pour m'avoir accompagné et guidé durant ces travaux. Je les remercie également pour tous leurs conseils et pour le temps qu'ils m'ont consacré ainsi que pour leur lecture attentive et les corrections de ce manuscrit.

Je remercie vivement Monsieur Arnaud DELAILLE, Chef du Laboratoire du Stockage Electro-Chimique (LSEC), pour son excellent accueil dans le laboratoire.

Je souhaite adresser de grands remerciements à Messieurs : Jean-Marie KLEIN, avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler sur un brevet, Mikaël CUGNET, avec qui j'ai eu le plaisir de travailler sur les mesures d'entropie, Nicolas GUILLET, pour ces précieux conseils et ses connaissances techniques sur la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Je remercie également les personnes avec qui j'ai travaillé et qui m'ont apporté toute leur aide dans la réalisation des expérimentations mais également dans les discussions autour de problématiques techniques et scientifiques : Catherine ARNAL, Sébastien DUMENIL, Lionel SERRA, Baptiste JAMMET, Elisabeth LEMAIRE, Sothun HING, Laurent VINIT, Jacky BANCILLON, Sébastien FIETTE, Ramon NAIFF-DA FONSECA, Claude CHABROL, Sylvie GENIES.

J'adresse de chaleureux remerciements à Kangkana BHARADWAJ, Farouk BOUAZIZ, Waleed NWESATY, Maël RIOU et Tony DELAPLAGNE, pour toutes les discussions et les informations que vous m'avez apportées autour des problématiques du stockage connecté au réseau.

Je remercie également toutes les personnes, amis et collègues, avec qui j'ai eu un grand plaisir à discuter sur de nombreux sujets scientifiques, philosophiques, économiques et culturels.

Merci à la Région Basse-Normandie (fusionnée en Région Normandie le 1^{er} janvier 2016) et au Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) pour le soutien financier de ces travaux de thèse.

Enfin mes derniers remerciements vont à ma famille et en particulier à mes parents, à qui cette thèse est dédiée, ainsi qu'à Madame Mauricette JEANNE.

Merci à tous...

Table des matières

Remerciements	V
Table des matières	VII
Introduction Générale	13
Chapitre 1 : Contexte général et problématique de l'étude	15
1.1 Contexte énergétique.....	15
1.1.1 La consommation mondiale des ressources fossiles.....	15
1.1.2 Les enjeux climatiques du XXI ^{ème} siècle.....	16
1.1.3 Vers la troisième révolution industrielle.....	18
1.1.4 Développement des énergies renouvelables (EnR).....	19
1.1.5 Développement des véhicules électriques	19
1.1.6 Vers un mix énergétique renouvelable	20
1.2 Stocker l'énergie	21
1.2.1 Les moyens de stockage de l'énergie.....	21
1.2.2 Critères de choix du système de stockage.....	22
1.2.3 Stockage électrochimique d'énergie et les technologies	23
1.2.4 Pourquoi le Lithium-ion ?	25
1.2.5 L'avenir du stockage Lithium-ion	26
1.3 Accumulateur Lithium-ion.....	27
1.3.1 Principe de fonctionnement	27
1.3.2 Grandeurs caractéristiques	28
1.3.3 Différentes chimies Lithium-ion.....	30
1.4 Vieillessement des accumulateurs Lithium-ion.....	35
1.4.1 Vieillessements calendaires et en cyclage.....	35
1.4.2 Dégradations dans les accumulateurs Lithium-ion.....	36
1.5 Problématiques thermiques	38
1.5.1 Les enjeux de sécurité et sur les impacts économiques.....	38
1.5.2 Influences thermiques sur les performances des batteries	41
1.6 Systèmes de gestion des batteries.....	44
1.6.1 Gestion électrique	45
1.6.2 Gestion thermique.....	45
Conclusion	46

Chapitre 2 : Modélisation électrique d'une batterie Lithium-ion	47
2.1 Phénomènes électrochimiques	47
2.2 Modélisation électrique.....	48
2.2.1 Différents choix de modèles	48
2.2.2 Choix d'un modèle à constantes localisées.....	49
2.2.3 Modèle de Randles.....	49
2.2.4 Modèle d'une cellule complète.....	50
2.2.5 Modèle modifié.....	51
2.3 Caractérisation de la tension à vide.....	51
2.3.1 Méthode expérimentale.....	51
2.3.2 Hystérésis de l'OCV	53
2.4 Caractérisation de l'impédance	55
2.4.1 Méthode impulsionnelle.....	55
2.4.2 Prise en compte des non-linéarités.....	57
2.4.3 Cartographie de résistance	62
2.4.4 Méthode par décharge et charge à régime continu	63
2.4.5 Correction des cartographies de résistances	66
2.4.6 Simulation pour différentes durées de résistances	67
2.4.7 Identification par analyse temporelle du modèle dynamique	68
2.4.8 Principe de la spectroscopie d'impédance	74
2.4.9 Identification par analyse fréquentielle.....	76
2.4.10 Expérimentation de la méthode par spectre d'impédance.....	79
2.4.11 Cartographie des paramètres	84
2.5 Validation	88
2.5.1 Modèle électrique OCV+R+R//C+R//C (Modèle 3).....	89
2.5.2 Modèle électrique OCV+R+R//C (Modèle 3')	90
2.5.3 Comparaison des cartographies sur le modèle 2.....	91
2.5.4 Comparaison des modèles temporels 3 et 3'	92
2.5.5 Validité du modèle 3'	93
2.5.6 Synthèse des modèles électriques	94
Conclusion	95

Chapitre 3 : Modélisation Thermique d'une batterie Lithium-ion.....	97
3.1 Les phénomènes thermiques	97
3.2 Les sources de chaleur.....	99
3.2.1 La chaleur irréversible	99
3.2.2 La chaleur réversible.....	99
3.2.3 Analogies électriques.....	100
3.3 Les différents transferts thermiques	101
3.3.1 La conduction.....	101
3.3.2 La convection.....	103
3.3.3 Le rayonnement	105
3.3.4 Bilan thermique.....	106
3.4 Modélisation thermique.....	107
3.4.1 Différentes approches de modélisation.....	107
3.4.2 Modèle thermique de la cellule.....	108
3.4.3 Modèle thermique du cœur	110
3.4.4 Modèle thermique de surface.....	110
3.4.5 Modèle thermique des connectiques.....	112
3.4.6 Micro-analyse dispersive aux rayons X des clinquants	112
3.4.7 Modèle analytique du câble	115
3.4.8 Couplage des modèles thermiques.....	120
3.5 Caractérisation thermique	122
3.5.1 Mesure de l'entropie	122
3.5.2 Détermination du coefficient d'échange.....	127
3.5.3 Analyse par tomographie aux rayons X.....	130
3.5.4 Estimation de la conductivité.....	136
3.5.5 Mesure de la capacité thermique massique.....	139
3.5.6 Mesure de la quantité de chaleur	141
3.6 Comportements et validations thermiques	142
3.6.1 Montage et protocole	142
3.6.2 Influence du régime	144
3.6.3 Contributions des transferts thermiques.....	145
3.6.4 Analyse par imagerie thermique.....	147
3.6.5 Validation de la modélisation thermique	148
3.7 Conclusion.....	152

Chapitre 4 : Etude thermique et validation du modèle sur module 3S1P	155
4.1 Etude thermique – cellule B	155
4.1.1 Montage du module batterie	155
4.1.2 Profil dynamique 10C	156
4.1.3 Profil CC+CV à 3C et 5C	159
4.2 Analyse de l'échauffement du câble	161
4.2.1 Estimation de la convection naturelle autour du câble	161
4.2.2 Analyse par imagerie thermique	162
4.3 Essais sur module 3S1P	163
4.3.1 Équilibrage du module 3S1P	163
4.3.2 Cas d'étude sur module 3S1P	164
4.3.3 Adaptation du modèle électrothermique	165
4.3.4 Validation pour le profil 10C 10s	167
4.3.5 Validation pour les profils CC+CV 3C et 5C	170
4.4 Cas d'étude de profils réseau	173
4.4.1 Profil réseau 1 : Maintien de la puissance engagée	173
4.4.2 Profil réseau 2: simulation d'autoconsommation	175
Conclusion	177
Conclusion Générale.....	179
Références.....	183
Annexes	193
Annexe A	193
Annexe B	199
Annexe C	201
Annexe D	203
Annexe E.....	205
Nomenclature	209
Liste des Figures.....	213
Liste des Tableaux	223

Introduction Générale

L'implication des activités humaines sur l'évolution du climat de notre planète n'est plus négligeable depuis l'âge de l'industrie moderne. Hormis les cycles de Milankovitch et les variations naturelles du climat, les émissions de gaz à effet de serre d'origine humaine, et en particulier du dioxyde de carbone, impactent indéniablement sur les variations de température de la Terre. En conséquence de quoi, l'humanité entière pourrait en pâtir sur les aspects de santé publique, d'économie et sur les modes de vie futures. En cela, une prise de conscience devient une nécessité de bien commun. La nouvelle ère de transition énergétique actuelle connote une nouvelle révolution industrielle qui converge vers de nouveaux paradigmes énergétiques. Ceci accroît la volonté de développer des énergies renouvelables et d'électrifier nos moyens de transport, dans le but de réduire nos émissions de gaz à effet de serre et d'améliorer la qualité de l'air.

Le développement des systèmes de stockage d'énergie est l'un des enjeux majeurs de ce nouvel essor énergétique. Les systèmes de stockage d'énergie ont besoin d'être de plus en plus performants et sûrs, en vue du marché grandissant des véhicules électriques et des problématiques d'intermittence des sources d'énergies renouvelables (panneaux photovoltaïques, éoliennes). Les batteries sont au cœur de ce contexte, car elles représentent souvent un facteur limitant du fonctionnement, de l'autonomie, de la puissance et du coût du stockage.

Dans ces travaux, nous nous intéresserons aux questions de la sécurité et des performances d'une batterie Lithium-ion. Cette motivation vise à développer une modélisation électrothermique de l'accumulateur, dans le but de prédire correctement ses comportements électriques et thermiques qui sont intimement liés à la sécurité et aux performances du stockage. En particulier, nous nous attacherons sur le comportement thermique des connexions, susceptible d'être des sources de chaleur problématique à la sécurité et à la performance globale de la batterie.

Le premier chapitre replace le contexte énergétique actuel et présente les principales problématiques liées au stockage d'énergie. Les généralités sur les accumulateurs à base de lithium-ion seront discutées, et le choix de la technologie étudié sera présenté.

Le deuxième chapitre présente les travaux réalisés sur la modélisation électrique d'une batterie Lithium-ion. Les différents phénomènes électrochimiques qui se produisent dans les accumulateurs Lithium-ion seront discutés. Ensuite, le travail de caractérisation électrique sera présenté ainsi que les modèles électriques utilisés. Les différents comportements

électriques et électrochimiques de l'accumulateur seront étudiés et comparés entre une analyse temporelle de l'impédance de la batterie et une analyse fréquentielle. Ce travail se terminera par la validation électrique d'un modèle dynamique de la batterie, et permettra d'estimer les pertes électriques à l'origine de l'effet Joule qui sont indispensables au modèle thermique.

Le troisième chapitre est entièrement consacré à la modélisation thermique de l'accumulateur et de ses connexions. Les phénomènes thermiques tels que les sources de chaleur et les transferts thermiques seront abordés. Les modèles thermiques à constantes localisées seront développés à différents niveaux en utilisant les analogies pouvant être faites avec les circuits électriques équivalents. Ils permettront de simuler les comportements thermiques en surface, au cœur, au niveau des connexions de la batterie et du câble de puissance. Les méthodologies utilisées pour la caractérisation thermique de la batterie seront présentées. En particulier, les travaux sur la détermination de l'entropie de la cellule et des coefficients des échanges thermiques entre la cellule et l'environnement. Une analyse par tomographie aux rayons X sera présentée et permettra de mettre en évidence la géométrie interne de la batterie et de déterminer les transferts de conduction interne. Enfin, ce chapitre montrera la validité des différents modèles thermiques couplés en courant, en état de charge et en température, selon différents profils de charge /décharge à courant constant et sous sollicitations de courant dynamique.

Le quatrième et dernier chapitre de ce manuscrit est consacré à l'étude d'un module assemblé de trois cellules en séries. Une analyse thermique sur la cellule centrale du module sera présentée et le modèle sera validé sur les mêmes profils de sollicitation en courant constant et en courant dynamique sinusoïdal. Les résultats du modèle thermique du câble de puissance seront comparés avec les données issues de la caméra thermique. Le modèle électrothermique sera réadapté à l'échelle du module entier et permettra de simuler les différents comportements thermiques du module en prenant en compte l'échauffement des connexions des cellules entre elles. La dernière partie présentera deux cas d'étude dans le cadre d'application de type réseau électrique avec intégration d'énergie renouvelable, en constituant une ouverture de l'étude sur des systèmes de stockage de plus grande taille, à l'échelle d'un container de stockage d'énergie.

Chapitre 1 : Contexte général et problématique de l'étude

Dans ce chapitre, une présentation sera faite sur le contexte énergétique actuel caractérisé par l'essor grandissant des énergies renouvelables, ainsi que les problématiques et les contraintes liées à la transition énergétique. Les généralités sur les accumulateurs à base de lithium-ion seront abordées ainsi que les problématiques qui sont au cœur de ce type de stockage d'énergie. Enfin, ce chapitre se conclura sur les orientations choisies dans les études menées durant cette thèse.

1.1 Contexte énergétique

Le paysage énergétique et économique actuel est toujours basé sur l'utilisation des ressources fossiles à savoir principalement : le pétrole, le charbon et le gaz naturel. Le monde d'aujourd'hui a besoin de ces ressources indispensables pour faire vivre l'économie mondiale et garantir les équilibres financiers des nations. L'énergie est l'un des principaux vecteurs de notre économie et il faut constamment veiller à sa bonne gestion pour éviter tout déséquilibre. Cette section permet de poser un regard sur le paysage énergétique en présentant son contexte. Les principales applications visées dans ce travail, sont : le marché des véhicules électriques et les systèmes de stockage pour le réseau électrique.

1.1.1 La consommation mondiale des ressources fossiles

Beaucoup de ressources sont consommées pour nos besoins en énergie, d'après le Key World Energy Statistics 2016 de l'Agence Internationale de l'Énergie (IEA¹) [1], il a été consommé dans le monde en 2014 environ 39,9 % de pétrole, 15,1 % de gaz naturels, et 11,4 % de charbon. Si l'on regarde pour les pays de l'OCDE², les chiffres passent respectivement à 47,2 %, 20,3 %, et 3,1 %.

Par secteur, l'utilisation de l'électricité dans le monde est de 42,5 % pour les industries et 56 % pour l'agriculture, le commerce, les services publics et le résidentiel. Le transport ne représente encore que 1,5 %, mais ce pourcentage augmente avec l'essor des véhicules électriques.

La consommation de pétrole est majoritaire, le gaz naturel et l'électricité sont les deux autres parts de la consommation mondiale. Les besoins en électricité s'accroissent de plus en plus dans le monde avec l'accroissement démographique. Notons que pour les pays de l'OCDE, la part de la consommation du charbon est très faible, essentiellement grâce à la ratification par près de 183 pays du protocole de Kyoto en 1997 visant principalement à baisser les émissions de gaz à effet de serre (GES) et en particulier le dioxyde de carbone (CO₂).

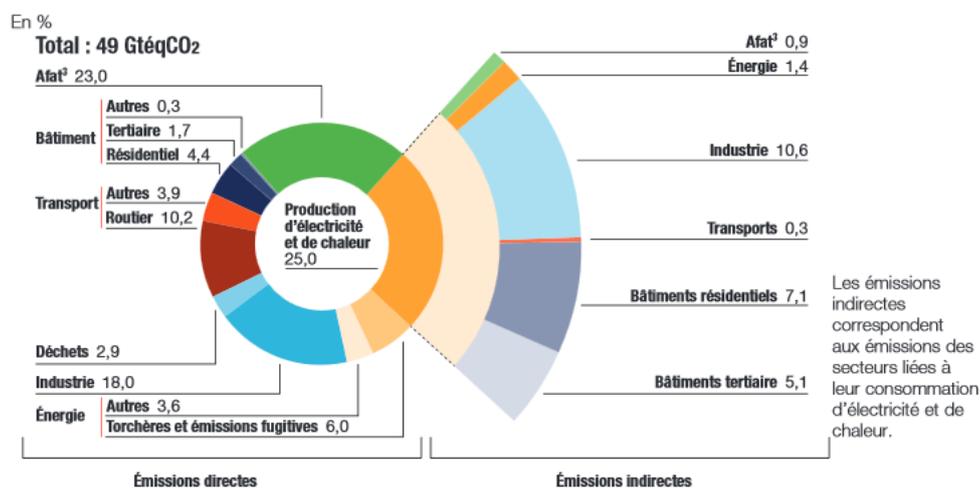
¹ IEA : International Energy Agency.

² OCDE : Organisation de Coopération et de Développement Economiques.

Rappelons qu'aujourd'hui, 45,9 % des émissions de CO₂ proviennent de l'exploitation du charbon et de 33,9 % pour l'exploitation du pétrole. Dans le même temps, les régions du monde les plus émettrices de CO₂ sont les pays de l'OCDE pour 36,6 %, la Chine pour 28,2 % et l'Asie pour 11,8 %. Les parts importantes pour la Chine et l'Asie s'expliquent par l'accroissement très important de leurs économies qui nécessite notamment l'exploitation du charbon pour leurs besoins énergétiques. À titre d'exemple, la croissance de la Chine pour 2016 a été de 6,6 % de son PIB³ d'après les données de la banque mondiale. C'est aussi le pays le plus grand consommateur de charbon au monde avec près de 2,9 tonnes de charbon par habitant en 2016 [2]. Or, nous savons qu'avec l'augmentation de la population mondiale (soit près de 6 % chaque année depuis 2005), les besoins énergétiques ne feront qu'accroître [3]. Les ressources fossiles, bien que très abondantes aujourd'hui, se raréfieront.

1.1.2 Les enjeux climatiques du XXI^{ème} siècle

Comme il a été dit, l'exploitation et la consommation des ressources pour nos besoins énergétiques contribuent à l'émanation de gaz à effet de serre (GES). Les principaux gaz sont le dioxyde de carbone (CO₂), le méthane (CH₄), le protoxyde d'azote (N₂O), l'hexafluorure de soufre (SF₆), les hydrofluorocarbures (HFC), les hydrocarbures perfluorés (PFC) et le trifluorure d'azote (NF₃). Cependant, le CO₂ représente à lui seul 65 % de la contribution des émissions annuelles totales des GES au réchauffement climatique d'origine humaine [4].



3. Afat : agriculture, foresterie et autres affectations des terres.

Source : Giec, 3^e groupe de travail, 2014

Fig. 1.1. Émission mondiale des GES par secteur d'activité [3].

Le système climatique de la Terre suit des variations causées par des phénomènes naturels, comme : les cycles de Milankovitch, l'activité volcanique, les circulations océanoatmosphériques, la variabilité de l'activité solaire ou encore la variabilité du champ

³ PIB : Produit Intérieur Brut.

magnétique terrestre. Mais le climat varie aussi selon des phénomènes artificiels causés par les activités humaines. Nous pouvons citer : la déforestation, l'appauvrissement des sols par l'agriculture intensive, les pollutions aquatiques, les industries, les transports, etc... Tous ces facteurs d'activité sont fortement liés aux rejets des gaz à effet de serre, ce qui modifie les propriétés atmosphériques en accentuant l'effet de serre. En exemple, nous pouvons montrer un graphique (Fig. 1.1) de la répartition des émissions mondiales des GES dues aux activités humaines issues du troisième rapport d'évaluation du GIEC⁴ publié en 2014 [4].

Le CO₂ qui s'est accumulé dans les couches supérieures de notre atmosphère a commencé au Carbonifère et a formé une couche protectrice permettant l'équilibre thermique de la terre. Or, depuis les révolutions industrielles modernes il y a plus d'une centaine d'années, les émissions de CO₂ dues aux combustions d'énergies fossiles ne font qu'augmenter. Si nous comparons cela à l'échelle géologique, nous constatons que l'augmentation du CO₂ dans l'atmosphère est brutale, ce qui a des conséquences dramatiques pour le climat.

Des mesures sont réalisées par la NOAA⁵ à l'observatoire de Mauna Loa à Hawaii sur la teneur en CO₂ dans l'atmosphère. Ces résultats montrent clairement une augmentation qui tend à s'accélérer ces dernières années. Sur la figure ci-dessous (Fig. 1.2), sont représentées en rouge les concentrations moyennes qui prennent en compte les oscillations naturelles de la concentration normale de CO₂ provoquées par le cycle végétal saisonnier, et en noir la concentration corrigée sans l'effet cyclique [5].

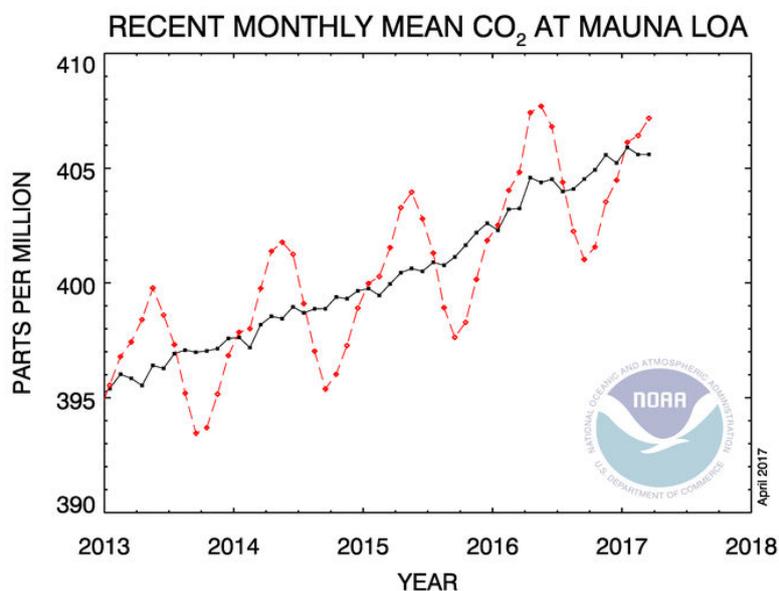


Fig. 1.2. Concentration moyenne de CO₂ mensuel à Mauna Loa [5].

⁴ GIEC : Groupe d'expert Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat.

⁵ NOAA : National Oceanic and Atmospheric Administration.

Pour bien comprendre l'ampleur de l'augmentation du CO₂, il faut savoir qu'entre les ères glacières et les périodes chaudes qu'a connues notre planète, les concentrations en dioxyde de carbone se maintiennent entre 190 parties par million (ppm) et 300 ppm [5]. Nous voyons bien que l'augmentation rapide du CO₂ est en train de créer un fort déséquilibre climatique qui entraîne un réchauffement de l'atmosphère.

Les grands enjeux du XXI^e siècle sur le climat consistent à réduire fortement nos émissions de GES dans l'atmosphère. La 21^e conférence sur le climat (COP21) qui s'est tenue à Paris en décembre 2015 a montré au monde que les grandes nations sont sensibilisées aux problématiques climatiques. Cette conférence a permis d'obtenir des accords plus ou moins contraignants entre les 195 états du monde pour réduire leurs émissions de GES. L'accord prévoit que tous les états signataires s'engagent à stabiliser le réchauffement climatique dû à l'activité humaine en dessous des 2 °C entre aujourd'hui et 2100. Les efforts devront être renforcés pour atteindre les 1,5 °C. C'est un très bel accord d'engagement qui doit aboutir sur de profonds changements de nos modes de consommation et permettre d'adapter nos modèles économiques en conséquence. Une nouvelle ère industrielle est en train d'émerger vers les énergies de type renouvelables.

1.1.3 Vers la troisième révolution industrielle

Dans le passé, le monde a connu plusieurs révolutions industrielles. La première révolution a vu le jour vers le milieu du XVIII^e siècle et fût centré sur le charbon. L'exploitation de cette ressource a permis le développement de nombreuses industries et la création de nouvelles économies. L'essor des machines à vapeur, qui utilisent le charbon, a démultiplié les possibilités industrielles. Presque un siècle plus tard, une nouvelle ressource se voit de plus en plus exploitée, il s'agit du pétrole. Une seconde révolution industrielle prenait alors naissance vers la seconde moitié du XIX^e siècle. L'exploitation du pétrole a permis le développement des industries chimiques et mécaniques, ainsi que l'électricité et l'automobile. Pour optimiser la productivité industrielle et réduire les coûts de logistique, les structures de travail ont été théorisées autour du taylorisme et du fordisme. C'est la plus importante révolution que le monde moderne a connue, elle s'achève à l'aube de la première guerre mondiale.

Aujourd'hui, le monde semble être entré dans une nouvelle époque où les énergies renouvelables (EnR) deviennent de plus en plus présentes dans le paysage énergétique. En 2012 l'économiste et essayiste américain Jérémy Rifkin a conceptualisé une nouvelle ère industrielle dans son ouvrage : La troisième révolution industrielle, comment le pouvoir latéral va modifier l'énergie, l'économie et le monde [6]. Ce paradigme émerge de la convergence des technologies du monde contemporain; entre les nouvelles technologies, l'internet et les EnR. L'énergie et l'économie de demain sont repensées pour allier les EnR, le bâtiment, le stockage d'énergie, le réseau électrique et la mobilité électrique.

1.1.4 Développement des énergies renouvelables (EnR)

Les énergies renouvelables sont basées sur l'utilisation des ressources naturelles d'énergies qui sont inépuisables, comme le soleil, le vent, la mer, etc. Ce sont autant de ressources qu'il convient d'exploiter pour produire de l'énergie, car elles ne présentent pas de limites quantitatives. De plus, elles deviennent de plus en plus rentables avec les nouveaux procédés de fabrication et les densités d'énergie qui s'améliorent depuis ces dernières années. Cependant, leurs coûts restent encore très élevés. Elles ne sont pas encore totalement rentables actuellement par rapport aux énergies fossiles, mais si les investissements financiers se poursuivent, les coûts associés à leur développement auront tendance à baisser [7]. Notons que le déploiement des énergies renouvelables est favorisé par une certaine stabilité macroéconomique. Il faut donc avoir un environnement favorable aux investissements en donnant accès au réseau, en levant les verrous administratifs, en réduisant les contraintes budgétaires et en promouvant les énergies renouvelables [8].

1.1.5 Développement des véhicules électriques

L'électrification des véhicules se fait en modifiant la chaîne de traction vers un système hybride HEV⁶ ayant juste une assistance électrique, ou bien vers un système hybride rechargeable PHEV⁷ ayant la possibilité d'être rechargé à l'arrêt. Enfin, il y a les systèmes qui sont totalement électriques EV⁸. Le marché mondial des véhicules électriques est dominé principalement par les États-Unis, le Japon et la Chine. Les ventes globales de véhicule PHEV et EV sont en croissance progressive depuis les années 2000, mais elles sont limitées par des coûts élevés et l'autonomie de ces véhicules qui sont autant de freins à leur développement [9]. Les investissements et les réductions des coûts sont les clés pour accroître le marché EV.

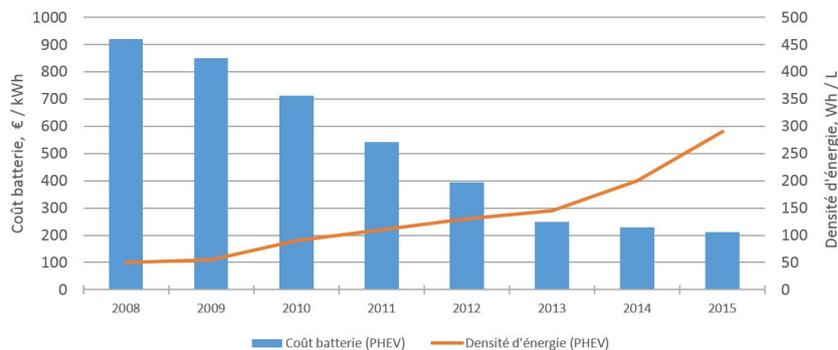


Fig. 1.3. Evolution du coût de la batterie et de la densité d'énergie observée entre 2008 et 2015 par le 'Department of Energy' pour les véhicules de type PHEV [10].

⁶ HEV : Hybrid Electric Vehicle.

⁷ PHEV : Plugging Hybrid Electric Vehicle.

⁸ EV : Electric Vehicle.

Le coût d'un véhicule électrique est essentiellement causé par le coût de la batterie. Cependant, les observateurs montrent une baisse significative du prix des batteries et un accroissement de leur densité d'énergie (Fig. 1.3) ; ce qui est très prometteur pour la compétitivité du marché des véhicules électriques. On atteint aujourd'hui un coût entre 200 et 250 €/kWh pour une batterie destinée au marché PHEV [10].

1.1.6 Vers un mix énergétique renouvelable

Le mix énergétique représente l'ensemble des filières de production d'électricité qui agissent directement entre-elles au travers un réseau de distribution d'énergie. Le réseau électrique fonctionne selon le principe de l'offre et la demande d'électricité. La gestion énergétique vise à maintenir un équilibre entre l'offre, la demande, et le stockage d'énergie. Cette gestion permet de faire face à plusieurs facteurs : les consommations domestiques et industrielles, les échanges commerciaux transfrontaliers, la gestion de la charge et la production d'énergie. Les réseaux ont été conçus pour faire face à de nombreux aléas, comme les surconsommations en période hivernale ou des pertes d'ouvrages en production. Mais l'équilibre offre/demande actuel est de plus en plus contraint avec l'augmentation de la demande d'énergie et l'ajout grandissant d'énergies renouvelables. Des moyens de production de pointe flexible existent pour régler le problème des fluctuations énergétiques, tels que les centrales à gaz ou à fioul. Mais ces moyens flexibles sont de moins en moins rentables, car leur durée d'appel est abaissée par l'introduction d'énergie intermittente aux coûts de production très faibles. Un autre moyen est d'utiliser l'interconnexion des réseaux pour baisser les fluctuations par l'intermédiaire du foisonnement (réduction statistique des fluctuations), mais il y a de nombreuses contraintes de faisabilité et les coûts sont parfois très élevés (création de nouvelles lignes).

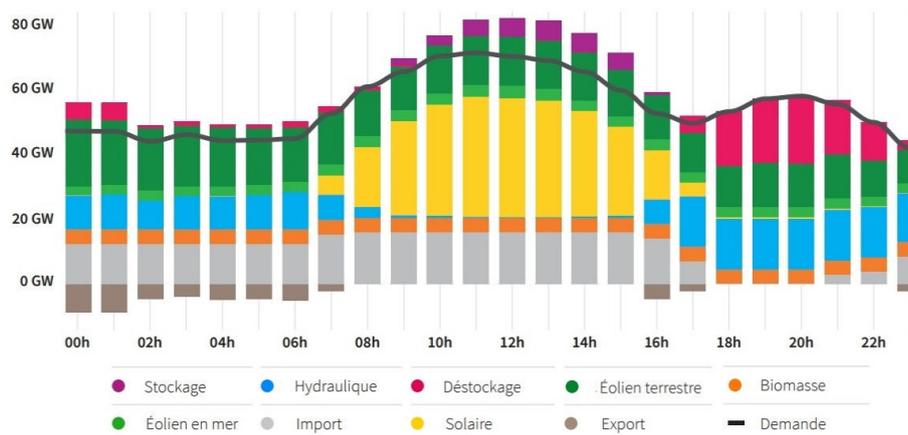


Fig. 1.4. Exemple du mix énergétique optimal d'un scénario pour une journée de gestion de production. En ordonnée s'ajoute les puissances horaires de production [11].

La solution la plus complémentaire au réseau électrique est le stockage d'énergie. La figure (Fig. 1.4) montre l'exemple d'un mix énergétique pour une journée type d'un scénario combinant production renouvelable et système de stockage. Nous voyons que le stockage est

sollicité en charge pendant la journée en période de surproduction et sollicité en fin de journée en décharge pour satisfaire la demande. Évoluer vers un mix énergétique d'énergie renouvelable devient la solution la plus rentable du point de vue macro-économique sur le long terme [11].

1.2 Stocker l'énergie

Nous savons aujourd'hui produire de l'énergie de diverses façons, mais il convient de pouvoir stocker cette énergie afin d'améliorer l'efficacité de son utilisation, d'optimiser les rendements énergétiques et de diversifier les sources de production. Bien que le stockage manque actuellement de maturité, il présente de nombreux avantages. Il permet de déplacer la fourniture d'électricité dans le temps (comme le réseau la déplace dans l'espace), il gère l'intermittence des EnR et il peut être centralisé ou décentralisé, on parle alors de stockage stationnaire.

En matière de mobilité, le stockage est essentiel, car il permet l'autonomie énergétique des systèmes embarqués ou nomades (véhicules électriques, robots autonomes, ordinateurs, tablettes, téléphones, GPS, etc.).

Dans cette partie, l'importance du stockage et en particulier du stockage électrochimique sera développé, ainsi que les critères de choix qui conduisent au stockage d'énergie par des accumulateurs Lithium-ion.

1.2.1 Les moyens de stockage de l'énergie

Pour les systèmes stationnaires, il y a plusieurs façons de stocker l'énergie. De manière mécanique : comme les STEP⁹ (les retenues d'eau ou les barrages) ; les systèmes de compression d'air (CAES¹⁰) fonctionnant en comprimant et dilatant un gaz dans une cavité naturelle ou artificielle ; ou encore comme les volants d'inertie où un cylindre vertical en rotation permet d'emmagasiner de l'énergie cinétique. Enfin, le stockage d'énergie peut se faire de manière chimique, thermique, électrostatique ou magnétique.

Aujourd'hui dans le monde, l'énergie est stockée principalement par les STEP, qui comptent près de *140 GW* de stockage centralisé. Ensuite, environ *400 MW* d'énergie sont stockés par des turbines à gaz et de l'air comprimé. *300 MW* d'énergie stockés par des batteries au Sodium-Soufre (NaS), *270 MW* par des batteries au Lithium-ion (Li-ion) et *100 MW* par des batteries au Plomb (Pb) [12].

⁹ STEP : Systèmes de Transfert d'Énergie par Pompage.

¹⁰ CAES : Compressed Air Energy Storage.

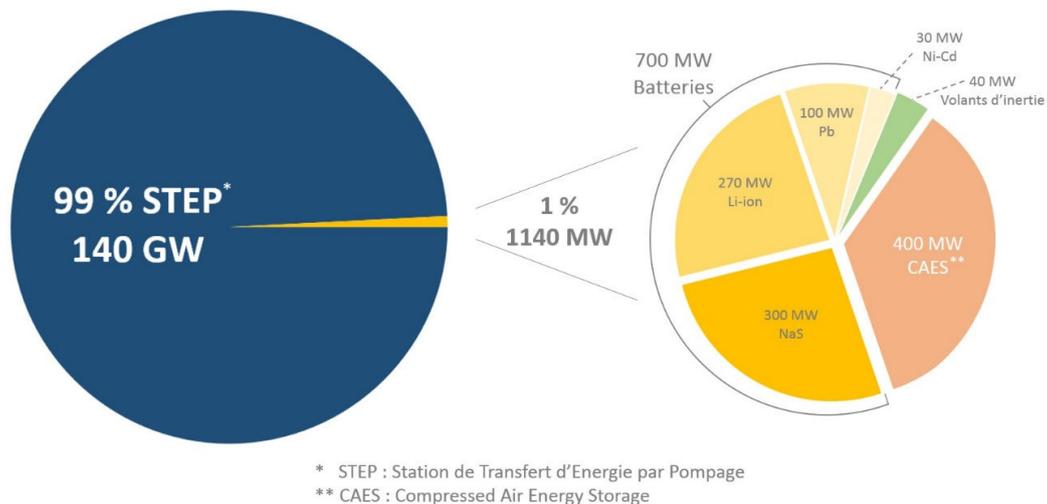


Fig. 1.5. Répartition de la capacité de stockage de l'énergie installée dans le monde [12].

Pour la mobilité, les SSE¹¹ sont tous de nature chimique, que ce soit des accumulateurs, des super-capacités, de l'hydrogène. On distingue trois grandes filières technologiques de conversion de l'énergie sous forme chimique :

- Conversion réversible d'énergie électrique/chimique (batteries et super-condensateurs)
- Conversion d'énergie électrique en chimique (électrolyseurs)
- Conversion d'énergie chimique en électrique (piles à combustible)

1.2.2 Critères de choix du système de stockage

Le système de stockage a pour fonctions d'assurer une permanence de production que ce soit pour un réseau électrique ou un véhicule et d'absorber les pics de consommation afin d'éviter les déséquilibres énergétiques. La sélection d'un mode de stockage dépend de plusieurs critères parmi lesquels :

- Le coût d'investissement du stockage et de l'électronique de puissance,
- La durée de vie en cyclage et en calendaire,
- Le rendement énergétique (taille du stockage, gestion thermique, ouvrage),
- La sécurité, l'environnement,
- Contraintes de température, d'humidité et/ou de salinité.

Selon l'usage du système de stockage, les sollicitations sur ce dernier ne sont pas les mêmes, et il convient d'adapter le dimensionnement en fonction de l'application donnée. Pour une application au véhicule électrique, les profils de sollicitations sont plutôt en puissance pour faire face aux phases d'accélération. En revanche, pour les applications stationnaires les profils sont très énergétiques en raison des besoins et de la disponibilité énergétique dans le temps.

¹¹ SSE : Systèmes de Stockage d'Énergie.

1.2.3 Stockage électrochimique d'énergie et les technologies

Le stockage électrochimique présente un avantage tout particulier, car il est très versatile comparé aux autres systèmes. Ce stockage est privilégié par sa facilité d'adaptation aux besoins en puissance et en énergie des installations. Les accumulateurs suscitent de forts intérêts, car ils permettent de stocker de grande quantité d'énergie par unité de masse ou de volume réduit.

Plusieurs technologies d'accumulateurs existent dans le paysage électrochimique et se distinguent par la nature de leur électrolyte (aqueux ou organique) et leur température de fonctionnement (basse température ou haute température). Historiquement inventées par Gaston Planté en 1859, les premières piles rechargeables à avoir vu le jour sont les accumulateurs aux électrodes de Plomb (Pb) et un électrolyte d'acide sulfurique en solution aqueuse. Ces accumulateurs sont toujours utilisés aujourd'hui et sont très répandus en raison de leur faible coût. Les véhicules thermiques en sont équipés pour le démarrage du moteur à combustion. Ils sont aussi utilisés pour stocker l'énergie des systèmes photovoltaïques [13].

Les accumulateurs au Nickel-Cadmium (Ni-Cd) sont apparus un peu plus tard avec une capacité plus importante que celle du Plomb. Cependant, la technologie Ni-Cd est très sensible à l'effet mémoire au cours des cycles de charge et de décharge de la batterie.

Les batteries au Nickel et Hydrure Métallique (Ni-MH) sont apparues plus récemment et utilisent, comme pour le Ni-Cd, un électrolyte de potasse aqueuse. Ces technologies ont permis d'augmenter encore la densité massique d'énergie, mais elles restent sensibles à l'effet mémoire problématique pour la durée de vie des batteries.

Enfin, l'apparition du Lithium-ion (Li-ion) a permis d'accroître significativement les densités d'énergie des accumulateurs grâce notamment aux électrolytes organiques. Ces derniers peuvent rester stables à des tensions de fonctionnement élevées (environ 4 V) et permettent d'augmenter les tensions nominales des éléments. L'accroissement en densité de puissance reste limité, car les électrolytes organiques sont plus résistifs du point de vue ionique que les solutions aqueuses.

Les technologies de batteries à haute température sont principalement composées de Sodium-Soufre (NaS) ou de Sodium-Chlorure de Nickel (Na-NiCl₂). Le fait que les températures de fonctionnement soient élevées pour ces technologies implique que les surtensions d'activation des espèces chimiques sont fortement réduites, ce qui permet d'atteindre de grandes densités d'énergie.

Le tableau (Table 1.1) suivant vise à comparer différentes technologies. Les données ont été regroupées d'après plusieurs sources et sont plutôt représentatives des systèmes de stockage d'énergie (ESS¹²) [14]–[17].

¹² ESS : Energy Storage System.

Technologie	Pb-acide	Ni-Cd	Ni-MH	NaS	Li-ion
Coût (€/kWh)	25 - 200	80 - 1000	275 - 1500	300 - 500	459 - 560
Densité de puissance (W/kg)	1 - 300	10 - 1000	10 - 1500	150 - 230	4 - 4500
Densité d'énergie (Wh/kg)	30 - 50	40 - 60	50 - 80	150 - 240	75 - 250
Nombre de cycles	300 - 1500	1000 - 2000	500 - 800	2000 - 5000	1000 - 10000
Température (°C)	20 - 40	-40 - 50	0 - 45	250 - 350	-20 - 60
Efficacité énergétique (%)	70 - 92	60 - 70	60 - 66	80 - 90	95 - 99
Auto-décharge (%/jour)	0,1 - 0,3	0,2 - 0,6	1	20	0,1 - 0,3
Effet mémoire	non	oui	oui	non	faible
Avantages	matière première abondante, très faible coût, pas d'effet mémoire	densité d'énergie moyenne, une efficacité énergétique moyenne	densité d'énergie moyenne	bonne durée de vie, bonne tenue de cyclage, matière première abondante	forte densité d'énergie, bonne tenue de cyclage, peu d'auto-décharge, bonne durée de vie
Inconvénients	faible densité d'énergie, durée de vie limitée, toxicité	effet mémoire, durée de vie limitée, toxicité	effet mémoire, faible efficacité énergétique	sécurité, haute température, forte auto-décharge	sécurité, coût parfois élevé, matière première limitée

Table 1.1. Principales caractéristiques de quelques technologies de stockage avec leurs avantages et inconvénients [14]–[17].

Pour le stockage stationnaire, les batteries au Sodium-Soufre (NaS) et au Lithium sont les deux principales technologies utilisées (Fig. 1.5). Comparativement au Lithium-ion, on note pour le NaS, une autodécharge journalière qui peut être assez importante de l'ordre de 20 % par jour [15] et des températures de fonctionnement très grandes autour de 300°C [14], à cela s'ajoute la consommation du système de chauffe de la batterie.

Concernant la technologie au Plomb, elle est de loin la plus compétitive en matière de coût et possède un retour sur investissement à court terme. Elle est principalement utilisée pour de petites infrastructures. Mais malheureusement, elle devient beaucoup moins compétitive pour de grandes échelles de stockage et sur le long terme. En effet, sa profondeur de décharge (près de 80 %) et sa cyclabilité (environ 1500 cycles) sont défavorables, comparé à la technologie lithium actuelle (environ 95 % de profondeur de décharge et jusqu'à 10 000 cycles) [16]. Cependant le Plomb est une technologie pouvant être recyclée plus facilement que le Lithium.

Pour le Ni-Cd et le Ni-MH, les effets mémoires, les densités d'énergie et les efficacités énergétiques sont rédhibitoires pour être de bons candidats pour le stockage d'énergie de grande capacité. De plus, à cause de la toxicité des métaux lourds, les accumulateurs contenant du Cadmium sont interdits par la directive 2006/66/CE [18], au même titre que ceux contenant du Mercure ou du Plomb.

1.2.4 Pourquoi le Lithium-ion ?

Comme ce qui a été dit, la technologie lithium-ion présente l'un des meilleurs compromis qui existent en ce qui concerne la densité d'énergie (Table 1.1). En effet, même si cette technologie est moins mature que le plomb, elle s'impose de plus en plus par son efficacité énergétique, sa durée de vie et sa forte flexibilité en termes de rapport puissance/énergie (Fig. 1.6).

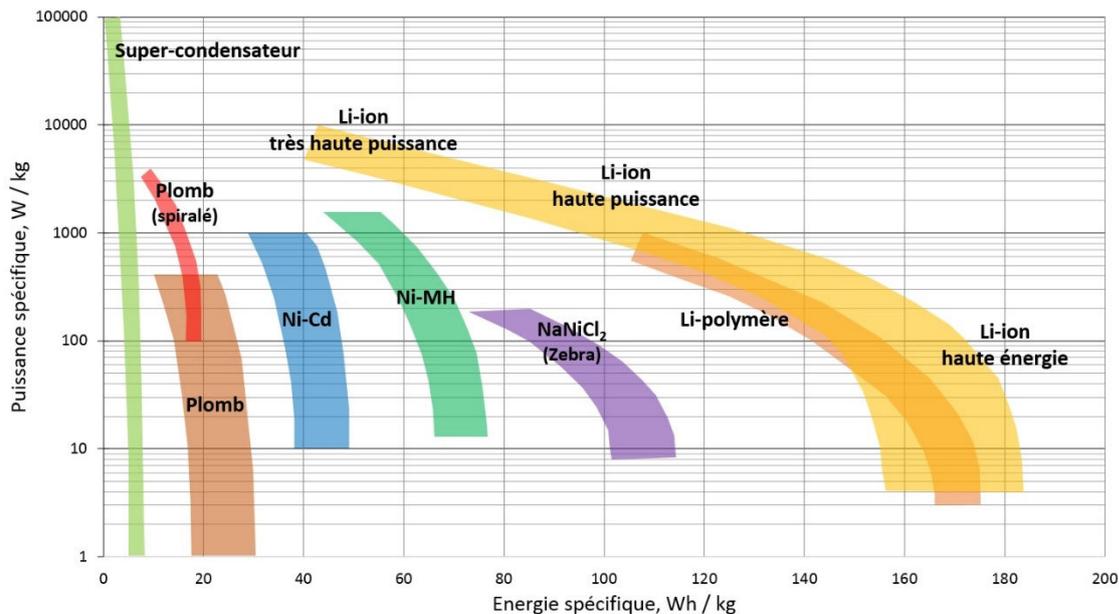


Fig. 1.6. Diagramme de Ragone montrant le rapport entre la puissance spécifique et l'énergie spécifique pour différentes technologies d'accumulateur donné à l'échelle d'un élément.

La figure ci-dessus (Fig. 1.6) représente le positionnement des différentes technologies d'accumulateur sur un diagramme de Ragone (puissance spécifique en fonction de l'énergie spécifique). Ce diagramme est inspiré du rapport du California Air Resources Board réalisé par un groupe d'experts indépendants [19]. Le schéma est représentatif des applications véhicules (HEV, PHEV, EV). Le diagramme a été mis à jour en fonction des diverses littératures suivantes [10], [14]–[17], [19]. Une lecture peut être faite en termes d'autonomie (énergie spécifique croissante) et d'accélération (puissance spécifique croissante).

En plus d'être très flexible en énergie et en puissance, la technologie Lithium-ion possède une excellente efficacité énergétique (entre 95 % et 99 %), une très bonne tenue en cyclage, une faible autodécharge et un très faible effet mémoire.

Cependant, son coût est sujet à discussion et controverses. Même s'il est parfois estimé très fortement, entre 600 et 2500 €/kWh [14] ou entre 459 et 560 €/kWh [15], les tendances de ces dernières années montrent une baisse significative. Selon une étude du Stockholm Environment Institute publiée dans la revue Nature Climate Change, le prix du kilowattheure pour une application EV aurait chuté d'environ 14 % par année entre 2007 et 2014 [20].

Aujourd'hui, son coût serait compris entre 300 et 400 €/kWh et les scénarios semblent montrer qu'il pourrait atteindre 150 €/kWh d'ici 2020.

En prenant en compte ce qui a été dit plus haut sur les capacités énergétiques actuelles des accumulateurs Lithium-ion, nous pouvons estimer un coût moyen d'utilisation. Nous prenons ici un exemple en considérant un container de stockage stationnaire entièrement composé de batteries Lithium-ion, d'une capacité de 500 kWh et d'une durée de vie de 3000 cycles avec un coût moyen de 350 €/kWh. Le calcul donne un coût d'utilisation d'environ 0,12 € par kWh stocké, en considérant une autodécharge de 1 %. Ce coût d'utilisation n'intègre pas les coûts de transport et d'installation et pourrait atteindre un prix entre 0,05 et 0,09 €/kWh d'ici 2020 si les scénarios se confirment.

1.2.5 L'avenir du stockage Lithium-ion

Notons que l'augmentation de la densité d'énergie des batteries est représentative sur l'ensemble des technologies d'un pack¹³ batterie pour une application véhicule électrique. En ce qui concerne notamment la technologie des batteries au lithium ion, les densités d'énergie sont bien plus importantes comme le montre le graphique ci-dessous (Fig. 1.7). Cependant, nous constatons que la densité d'énergie volumétrique des batteries au lithium est presque déjà atteinte. En revanche, pour leur densité d'énergie massique il y a encore des possibilités d'accroître leurs capacités [21].

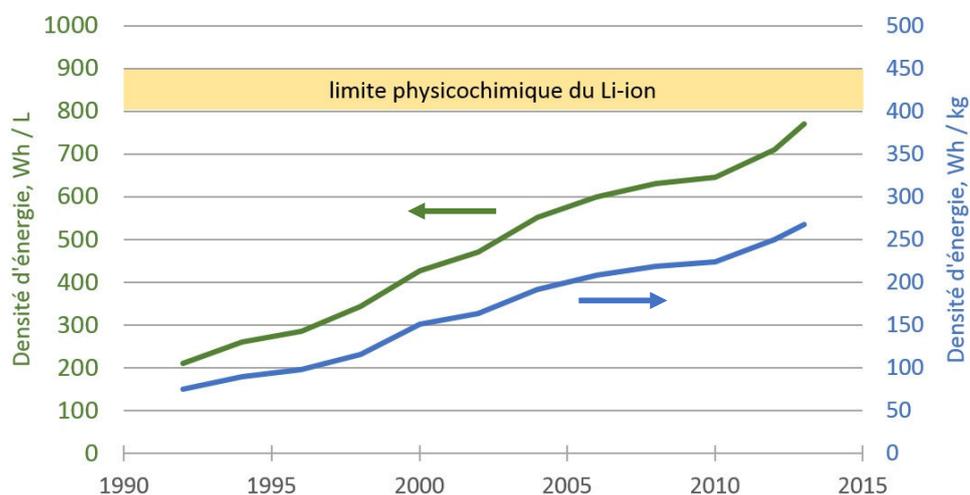


Fig. 1.7. Evolution de la densité d'énergie volumétrique et massique des batteries au lithium-ion et limite physicochimique [15].

De nouveaux matériaux de cathode sont toujours en cours de recherche, nous pouvons citer les batteries au Lithium-Soufre (LiS) qui doivent permettre de doubler la capacité des batteries au Lithium. De nouveaux matériaux sont en cours de développement pour améliorer les performances des électrodes, notamment en utilisant du silicium pour l'anode [22]. Par ailleurs, les améliorations des performances des électrolytes en termes de conductivité

¹³ Pack : Un pack est un assemblage de plusieurs modules de batteries, chaque module est constitué d'un ensemble de cellules (éléments) Lithium-ion.

ionique, de stabilité chimique et thermique, sont constamment en cours de recherche. Une autre technologie qui permet d'accroître la densité spécifique d'énergie massique est le Lithium-air ou oxygène (Li-O_2). Cette technologie nécessite une membrane permettant l'échange ionique entre la cathode d'oxygène et l'anode de Lithium [23], [24]. Les performances de ces technologies sont très prometteuses, mais de nombreuses difficultés techniques doivent être encore résolues pour permettre la commercialisation de ce type de batteries.

1.3 Accumulateur Lithium-ion

Cette section présente le principe de fonctionnement des batteries Lithium-ion utiles au stockage de l'énergie. Les principales caractéristiques des accumulateurs, ainsi que les différentes chimies, avec leurs avantages et inconvénients seront discutés.

1.3.1 Principe de fonctionnement

La batterie Lithium-ion constitue un système électrochimique fonctionnant selon le principe d'échange d'ions Lithium à travers un électrolyte entre l'anode (électrode négative) composée généralement de graphite ou d'oxyde de titane et la cathode (électrode positive) composée d'un oxyde métallique. À chaque électrode se produit une réaction chimique réversible d'oxydoréduction (Redox), permettant la circulation d'électron dans le système électrique, et le transfert de matière dans le système chimique, comme l'illustre la figure ci-dessous (Fig. 1.8).

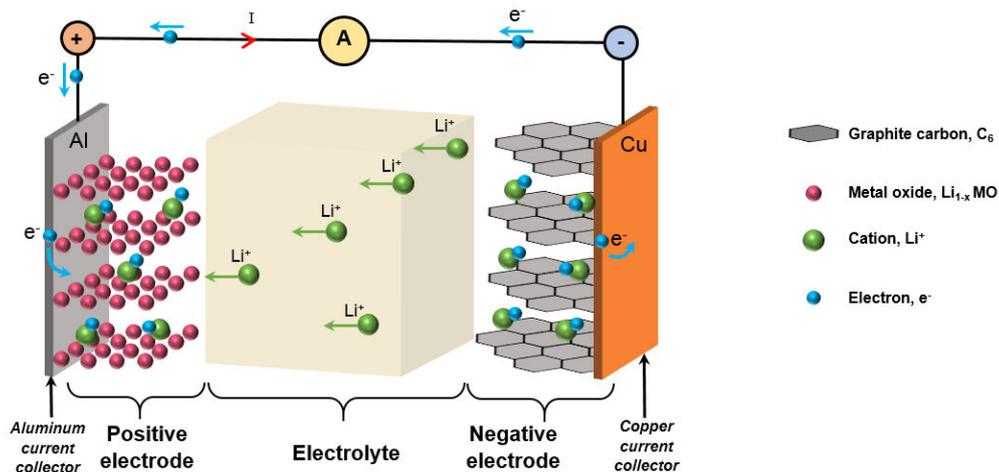
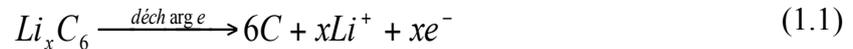


Fig. 1.8. Principe de fonctionnement général d'une batterie Lithium-ion en décharge

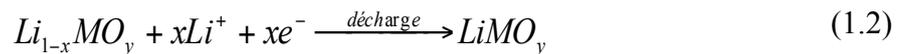
L'énergie est stockée chimiquement dans le sens où elle est libérée par les réactions chimiques aux électrodes. Par exemple, en décharge, lorsque le système électrochimique libère de l'énergie, il se produit une réaction d'oxydation à l'anode (on dit que le matériau de

l'anode se réduit) ce qui libère des électrons dans le système électrique. De ce fait, les ions Lithium migrent vers la cathode qui s'oxyde par réaction de réduction. De manière réciproque en charge, les réactions Redox inverses se produisent lorsque la batterie se recharge (réduction à l'anode et oxydation à la cathode). Les équations Redox du système peuvent être résumées comme suit :

A l'anode :



A la cathode :



Les symboles M et O représentent respectivement le Métal et l'Oxygène. L'électrolyte dans lequel est plongé le système chimique doit avoir une bonne conductivité ionique pour faciliter la migration des espèces en solution et être très stable pour éviter des réactions parasites et garantir la longévité de la batterie.

1.3.2 Grandeurs caractéristiques

Dans cette section les grandeurs caractéristiques de la batterie seront rappelées afin de familiariser le lecteur aux différentes définitions et aux termes techniques qu'il rencontrera par la suite.

1.3.2.1 La tension en circuit ouvert

Chaque accumulateur a une tension nominale de fonctionnement qui le caractérise. Cette tension est définie par les potentiels d'équilibre des électrodes, et correspond à la différence de potentiel entre les deux électrodes. Cette grandeur s'exprime en Volt (V). Ainsi la tension en circuit ouvert (OCV¹⁴) est définie par la tension d'équilibre de la batterie au repos.

1.3.2.2 Capacité de stockage

La capacité de stockage, caractérise la quantité maximale des charges électriques disponible dans l'accumulateur pour le décharger complètement à température et courant constant. La capacité des batteries dépend du régime de sollicitation en décharge et de la température. Dans cette étude, la capacité nominale d'une batterie est mesurée lors d'une décharge en une heure et à 25 °C, et s'exprime en Ampère-heure (Ah).

¹⁴ OCV : Open Circuit Voltage.

1.3.2.3 Régime de charge/décharge

Le courant nominal de décharge s'exprime comme :

$$I = \frac{C_{nom}}{\Delta t_{dch}} \quad (1.3)$$

Où C_{nom} est la capacité nominale et Δt_{dch} est le temps de décharge. Le régime (C-rate) est une convention de normalisation par rapport à la capacité de la batterie. Lorsque l'on parle d'une décharge au régime 1C, cela veut dire que l'on décharge complètement la batterie en un courant égal à sa capacité en une heure. Si par exemple on dispose d'une batterie de capacité nominale 10 Ah que l'on charge à 2C, cela signifie que le courant de charge correspond au double de sa capacité. Il faudra donc un courant de 20 Ampère (A) à appliquer durant 30 min pour recharger l'accumulateur. À l'inverse si le régime est C/2, il faudra un courant de 5 A à appliquer durant 2 h.

1.3.2.4 État de charge/décharge

L'état de charge (SOC¹⁵) est par définition le pourcentage de la capacité disponible dans l'accumulateur. C'est une grandeur qui varie entre 0 % et 100 % et est calculée généralement par intégration temporelle du courant au cours de la sollicitation :

$$SOC = \frac{I}{C_{nom}} \int I(t) dt \times 100 + SOC(t=0) \quad (1.4)$$

Au contraire, la profondeur de décharge (DOD¹⁶), correspond à :

$$DOD = 1 - SOC \quad (1.5)$$

1.3.2.5 Résistance interne

L'ensemble : électrodes, électrolyte, séparateur et colleteurs opposent une certaine résistance au passage du courant. Une polarisation se fait entre la tension de la batterie et la tension à vide au niveau des électrodes. Cette polarisation peut se caractériser par le comportement d'une résistance globale qui constitue la résistance interne de l'accumulateur. Cette résistance dépend du SOC, du régime de charge/décharge, de la température et aussi de l'état de santé de la batterie.

¹⁵ SOC : State Of Charge.

¹⁶ DOD : Depth Of Discharge.

1.3.2.6 État de santé

L'état de santé d'une batterie se définit comme le rapport, entre sa capacité totale à l'instant t et sa capacité totale mesurée à l'état neuf. Ceci donne une donnée quantitative sur les pertes des performances de l'accumulateur en termes de capacité.

1.3.2.7 Efficacité coulombique

Cette caractéristique propre à la batterie correspond au rapport entre la capacité que peut restituer l'accumulateur pleinement chargé et la capacité qu'il faut lui transmettre pour le recharger complètement. Ce pourcentage permet de caractériser la perte d'énergie entre la charge et la décharge, c'est-à-dire son efficacité énergétique :

$$\varepsilon_C = \frac{C_{dch}}{C_{cha}} \quad (1.6)$$

1.3.3 Différentes chimies Lithium-ion

Plusieurs matériaux différents peuvent être utilisés pour confectionner les parties actives du système chimique (électrodes et électrolyte). Chaque chimie a ses avantages et inconvénients. Nous passons rapidement ici en revue les principales chimies que nous pouvons rencontrer pour les électrodes des batteries Lithium-ion.

1.3.3.1 Électrode Négative.

L'électrode négative est encore aujourd'hui très souvent du carbone graphite. La structure planaire est hexagonale (Fig. 1.9) du groupe d'espace $P6_3/mmc$ ou rhomboédrique du groupe $R\bar{3}m$. Or, le polytype rhomboédrique est moins stable structurellement et n'existe pas sous forme pure du graphite. Les mailles hexagonales forment des plans graphitiques parallèles maintenues par des interactions de Van der Waals. La faiblesse de ces interactions permet aux plans du graphite de s'écarter lors de l'insertion d'un lithium en présentant une faible expansion volumique ; ce qui confère au graphite une très grande stabilité et une très bonne tenue de cyclage (cycle de charge/décharge de l'électrode). Cependant, l'électrode de graphite est sujette à la formation

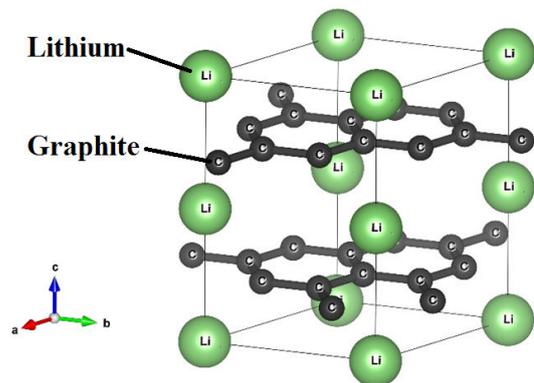


Fig. 1.9. Structure cristalline de graphite lithié.

d'une couche isolante de passivation à sa périphérie, notée SEI¹⁷ pour interface électrolyte-solide. Cette couche se forme lors de la première phase d'insertion des ions lithium dans le matériau, lorsqu'une partie des ions Lithium est consommé de manière irréversible. Cette SEI est entretenue durant la vie de la batterie [25]. Il est possible également que des dendrites se forment à l'interface SEI/électrolyte au cours d'une surcharge, d'une charge rapide ou d'un cyclage à basse température de la batterie [26]. Il s'agit de la cristallisation locale d'un site de nucléation composé de Lithium métallique qui s'est formé à l'interface de la SEI. Cette excroissance cristallographique en forme d'aiguille, traverse l'électrolyte au cours du fonctionnement de la batterie. Le risque majeur, c'est que la croissance de dendrites peut entraîner la perforation du séparateur et créer un court-circuit local avec dégagement de chaleur, emballement thermique et à terme explosion de la batterie.

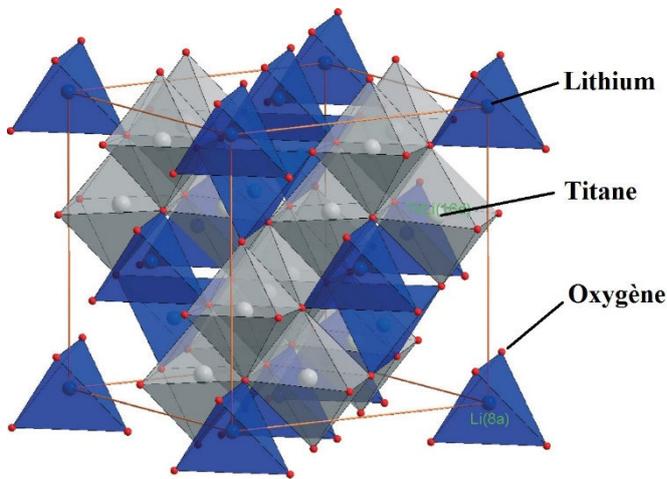


Fig. 1.10. Structure cristalline spinelle du LTO [28]. Les Lithiums occupent les sites 16d et 8a (en gris et bleu), les Titans occupent les sites 16d (en gris) et les Oxygènes occupent les sites 32a (en rouge).

Hormis le graphite qui est peu coûteux, mature et relativement efficace, il existe un autre matériau pour l'anode à base d'oxyde de Titane : $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO¹⁸) de structure cubique de type spinelle et appartenant au groupe d'espace $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ (Fig. 1.10) [27]. Ce matériau pour l'anode est utilisé pour des applications en haute puissance. Il présente une meilleure stabilité thermique, une grande capacité volumique, permet une

meilleure mobilité des cations Lithium dans la structure cristalline, ce qui augmente le ratio de cyclage de la

batterie. Le LTO est extrêmement sûr, car son potentiel d'équilibre élevé (environ $1,55 \text{ V}$ vs Li/Li^+) empêche la formation de dendrites [28].

Cependant, la conductivité électronique du LTO est relativement faible, ce qui entraîne une perte de polarisation [29]. Les réactions de surface ne peuvent malheureusement pas être complètement évitées avec les anodes LTO, et ce matériau peut souffrir de dégazage à cause des réactions parasites entre l'électrolyte organique et le matériau actif [30]. Mais c'est un bon matériau pour des applications d'énergie plus faible, car il garantit une haute durée de vie et un cyclage élevé des batteries au Lithium.

¹⁷ SEI : Solid Electrolyte Interface.

¹⁸ LTO : Lithium Titanate Oxide.

1.3.3.2 Électrode Positive.

Pour l'électrode positive, le choix de la chimie est beaucoup plus large, certaines technologies sont commercialisées et d'autre en cours de recherche. En effet, les matériaux des cathodes sont très généralement des oxydes métalliques lithiés de différentes structures cristallines. On distingue quatre structures : les oxydes de type lamellaire, les oxydes de type spinelle, les oxydes de type olivine et les oxydes tavorite (en cours de recherche) voir les illustrations sur la (Fig. 1.11).

Le premier oxyde lamellaire lithié à base de Cobalt LiCoO_2 (LCO^{19}), représenté en (Fig. 1.11.a) a été initialement proposés dans les années 1980 par l'équipe du professeur Goodenough [31]. Le LCO permet d'avoir une capacité volumique théorique très grande (autour de 1363 mAh.cm^{-3}), il présente une faible auto décharge et une bonne tenue en cyclage. D'autres technologies sont apparues, par exemple le $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (NCA^{20}) ou le $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC^{21}) qui ont des durées de vie plus grande et des meilleures tenues en cyclage. Parmi les oxydes lamellaires en cours de recherche, on peut citer le LiNiO_2 (LNO^{22}) qui est très similaire au LCO mais la diffusion dans ce matériau se trouve fortement ralentie à cause des ions Nickels qui se substituent aux ions Lithium durant la délithiation de l'électrode [32]. Notons que la présence du Cobalt dans la structure cristalline de ces oxydes permet d'atteindre des capacités spécifiques théoriques importantes. Le prix du Cobalt étant très élevé, cela limite fortement la réduction des coûts.

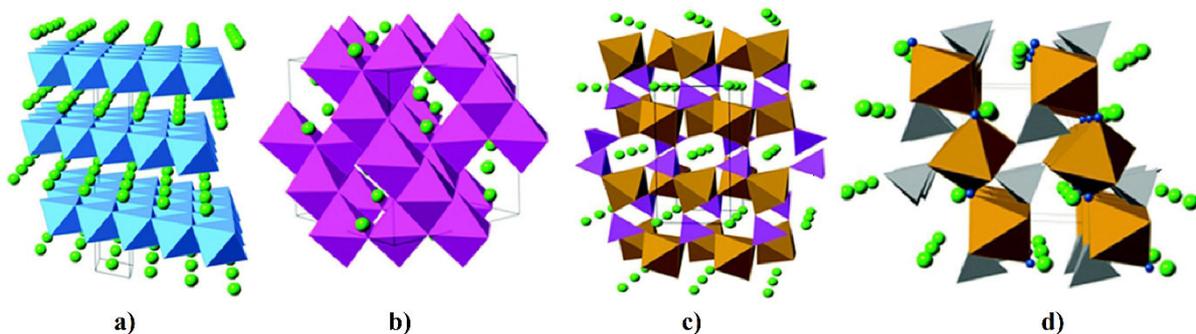


Fig. 1.11. Les différents types de structures cristallines pour les matériaux de la cathode. a) l'oxyde lamellaire (LiCoO_2), b) l'oxyde spinelle (LiMn_2O_4), c) l'oxyde olivine (LiFePO_4) et d) l'oxyde tavorite (LiFeSO_4F) [28]. Les sphères verte représentent les sites occupés par les Lithiums.

L'oxyde spinelle LiMn_2O_4 (LMO^{23}) représenté en (Fig. 1.11.b) est moins toxique et moins chers, car il ne contient pas de Cobalt ou de Nickel. Cependant, les performances en cyclage ne sont pas aussi bonnes que les oxydes lamellaires, et la dissolution du Manganèse fait augmenter l'impédance de l'anode de graphite à cause de la SEI, mais pas avec le LTO. C'est pourquoi la technologie LMO est généralement accompagnée d'une anode en LTO. Notons par ailleurs, que la technologie LTO/LMO présente l'un des meilleurs compromis en terme de

¹⁹ LCO : Lithiated Cobalt Oxide.

²⁰ NCA : Nickel Cobalt Aluminium.

²¹ NMC : Nickel Manganese Cobalt.

²² LNO : Lithium Nickel Oxide.

²³ LMO : Lithium Manganese Oxide.

sureté et de performance, elle permet également de réduire le coût du système [33]. Pour améliorer la tenue en cyclage de ce type de matériaux, des recherches sont en cours sur le cobalt lithié comme LiCo_2O_4 [34].

La structure olivine comme le LiFePO_4 (LFP^{24}) représenté en (Fig. 1.11.c) est très stable d'un point de vue thermique et a une capacité volumique théorique de 589 mAh.cm^{-3} . Ce matériau est apparu en 1997, il présente de nombreux avantages comme : un faible coût, une non toxicité, une grande sûreté et de bonne performance de cyclage [35], [36]. Des recherches sont en cours sur le LiMnPO_4 (LMP^{25}) qui permet une tension moyenne plus grande que le LFP mais souffre d'une plus faible conductivité. Nous pouvons également citer les olivines suivantes : LiCoPO_4 (LCP^{26}), $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{PO}_4$ (NCP^{27}), et $\text{LiMn}_x\text{Fe}_y\text{Co}_z\text{PO}_4$ (MFCP^{28}) qui pourraient montrer des résultats prometteurs [28]. Les structures fluorées de type tavorite comme LiFeSO_4F (LFSF^{29}) représenté en (Fig. 1.11.d) ou LiVPO_4F (LVPF^{30}), sont purement à l'état de recherche. Ces composés possèdent un potentiel d'équilibre moyen élevé, mais ont de faibles capacités spécifiques. Leur développement est contraint à leur toxicité et à leur impact sur l'environnement [28].

Le tableau suivant (Table 1.2) permet de résumer les différentes chimies couramment rencontrées et les technologies en développement pour le matériau de la cathode.

Structure cristalline	Composé	Abréviation	Capacité spécifique théorique (mAh/g)	Capacité volumique théorique (mAh/cm ³)	Niveau de développement
Lamellaire					
	LiCoO_2	LCO	274	1363	commercialisé
	$\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$	NCA	279	1284	commercialisé
	$\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$	NMC	280	1333	commercialisé
	LiNiO_2	LNO	275	1280	en recherche
Spinnelle					
	LiMn_2O_4	LMO	148	596	commercialisé
	LiCo_2O_4		142	704	en recherche
Olivine					
	LiFePO_4	LFP	170	589	commercialisé
	LiMnPO_4	LMP	171	567	en recherche
	LiCoPO_4	LCP	167	510	en recherche
Tavorite					
	LiFeSO_4F	LFSF	151	487	en recherche
	LiVPO_4F	LVPF	156	484	en recherche

Table 1.2. Résumé des différentes chimies de matériaux pour la cathode selon leur structure cristalline avec leur spécificité théorique et leur niveau de développement [28].

²⁴ LFP : Lithium Fer Phosphate.

²⁵ LMP : Lithium Manganese Phosphate.

²⁶ LCP : Lithium Cobalt Phosphate.

²⁷ NCP : Nickel Cobalt Phosphate.

²⁸ MFCP : Manganese Fer Cobalt Phosphate.

²⁹ LFSF : Lithium Fer Souffre Fluor.

³⁰ LVPF : Lithium Vanadium Phosphate Fluor

1.3.3.3 Électrolyte.

L'électrolyte est un élément indispensable dans les batteries, car c'est lui qui permet aux ions Lithium de migrer d'une électrode à l'autre. Cette solution saline doit pouvoir se combiner parfaitement avec les matériaux des électrodes et ne doit pas générer des réactions parasites qui endommageraient le système électrochimique et diminuerait très sévèrement la durée de vie de la batterie. L'électrolyte se doit d'être parfaitement anhydre, car comme le Sodium métal, le Lithium métal est hautement réactif à l'eau. La conductivité ionique de l'électrolyte doit être grande pour favoriser les migrations des ions en solution. Il doit être le plus stable possible thermiquement afin de limiter sa décomposition et garantir le bon déroulement de la réaction chimique. De plus, il doit limiter la croissance de SEI pour éviter la perte de lithium cyclable et donc un vieillissement prématuré de la batterie.

La composition de la solution électrolytique est faite d'un sel de Lithium, très généralement l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6), possédant les propriétés précédemment citées. Ce sel est dissous dans un solvant organique. Les solvants sont très souvent des alkylcarbonates de structures cycliques et acycliques pour faciliter la mobilité ionique. Des additifs sont également présents dans cette solution pour inhiber les possibles réactions chimiques parasites, pour stabiliser thermiquement la solution et retarder les élévations température (retardateur de flammes).

On distingue les électrolytes à base de sel de Lithium et de solvant organique des électrolytes à base de polymère. Ces derniers se composent d'un sel de Lithium inséré dans une structure de polymères qui joue en même temps le rôle de séparateur. Ainsi se différencie le Lithium-ion (Li-ion) du Lithium-Polymère (Li-Poly).

1.4 Vieillessement des accumulateurs Lithium-ion

Comme tout système électrochimique, les batteries se dégradent au cours de leur fonctionnement. Le vieillissement des accumulateurs correspond à des dégradations qui peuvent être de nature très diverse et sont plus ou moins prédominantes selon l'usage de la batterie. Il est très difficile de déterminer très précisément la durée de vie d'un accumulateur, car il n'y a généralement pas de lien entre les différentes causes de vieillissement. Les conséquences peuvent se traduire globalement par une augmentation de l'impédance interne entraînant un affaiblissement de la puissance maximale disponible et par une perte de capacité de l'accumulateur. Les mécanismes de dégradation sont parfois très complexes et se produisent à la fois au niveau des électrodes négative et positive avec l'influence de la matière électrolytique. Il sera proposé dans cette section, de parler des types de vieillissement et de quelques phénomènes de dégradation.

1.4.1 Vieillessements calendaires et en cyclage

On distingue deux types de vieillissement selon les sollicitations que subit ou pas l'accumulateur. D'une part d'un vieillissement dit calendaire, lorsque la batterie est au repos, et d'autre part d'un vieillissement dit en cyclage, lorsque la batterie est constamment en charge puis en décharge.

1.4.1.1 Vieillessement calendaire

Lorsque la batterie ne subit aucune sollicitation, elle est soumise uniquement au temps, et son vieillissement dépend de son état de charge et de la température. Sur des longues périodes de stockage, l'accumulateur perd de sa capacité par le phénomène d'autodécharge. Lorsque l'accumulateur est stocké à un état de charge élevé (entre 90 % et 100 % de SOC), son vieillissement calendaire a tendance à être accéléré [37]. Par ailleurs, les dégradations internes sont sensibles aux variations de température. À haute température, la dégradation des matériaux s'accélère et à très basse température, un appauvrissement de conductivité peut limiter la durée de vie. Le vieillissement calendaire se détermine en mesurant la perte de capacité irréversible entre le moment où l'accumulateur a été stocké et sa capacité après une recharge complète et en mesurant l'augmentation de la résistance série.

1.4.1.2 Vieillessement en cyclage

Lorsque la batterie subit des sollicitations de courant, dans ce cas, elle est soumise à de nombreux facteurs de dégradation qui réduisent davantage sa durée de vie. Notamment de l'amplitude du courant et les quantités de charges transitées. La batterie n'est plus soumise au

temps, mais au nombre de cycle de charge/décharge qu'elle peut faire. Les sollicitations en courant étant périodiques, l'état de charge suit la dynamique du régime de la batterie et oscille autour d'une valeur dans un intervalle ΔSOC . La perte de capacité au cours des nombres de cycles est différente selon l'intervalle ΔSOC auquel la batterie a été cyclée [38]. La température influence également le vieillissement en cyclage, car en plus d'être à température ambiante, l'accumulateur est soumis à élévation de température causée par les sollicitations électriques. Le vieillissement en cyclage se détermine en mesurant la perte de capacité irréversible entre le début et la fin d'une série de N cycles de charge/décharge et l'augmentation de la résistance série.

1.4.2 Dégradations dans les accumulateurs Lithium-ion

Comme ce qui a été évoqué, les dégradations dans les accumulateurs Lithium-ion sont complexes à déterminer en raison des nombreuses interactions et des phénomènes simultanés qui se produisent en cours de fonctionnement de la batterie. Cela conduit inévitablement à une perte de capacité irréversible de la batterie.

1.4.2.1 Couche de passivation

Comme évoqué dans la section (1.3.3)., au sujet des avantages et des inconvénients des différents matériaux pour l'anode, la couche de passivation SEI se forme lors de la première phase d'insertion des ions lithium dans le matériau au niveau de l'interface électrolyte-solide. Ce phénomène résulte de la décomposition de l'électrolyte et s'accompagne de la formation de composés parasites qui peuvent réagir avec le dioxyde de carbone et d'éventuelles traces d'eau présente en solution. Les produits des réactions parasites sont très souvent des carbonates de lithium et sont susceptibles de réagir avec les composés du solvant électrolytique par exemple le 1,3-dioxolan-2-one (EC³¹). La formation de SEI est très souvent considérée comme l'une des causes principales du vieillissement, car elle favorise la perte d'ion lithium et augmente la résistance de transfert de charge et cause l'obstruction des pores du matériau de l'anode [39]. Cependant, il ne faut pas oublier qu'elle protège l'anode en évitant de dégrader davantage l'électrolyte par réduction et la protège également de la corrosion. De plus, la présence de cette couche de passivation améliore la durée de vie de la batterie tout en conservant de bonnes propriétés de conduction ionique.

³¹ EC : Ethylene Carbonate.

1.4.2.2 Perte d'ions Lithium

La perte d'ions Lithium est en partie causée par la SEI au niveau de l'anode en réduisant l'accessibilité des ions à la matière et en créant une barrière de potentiel qui isole peu à peu électriquement l'électrode. La perte d'ions dépend aussi de la surface spécifique sur laquelle se produit la SEI, plus la surface est petite, moins la perte sera grande. Les additifs électrolytiques peuvent également être responsables d'une perte de Lithium, en facilitant la croissance de la SEI.

1.4.2.3 Formation de lithium métallique

La formation localisée de lithium métallique (Lithium Plating) se produit principalement sur les anodes en graphite en raison de la proximité du potentiel d'équilibre de la réaction Redox Li/Li^+ . Le dépôt de Lithium métallique en surface de l'électrode qui s'oxyde, est identifiable par la présence d'un plateau de tension élevée juste avant le profil de décharge. Ce phénomène s'accroît à des courants élevés ou à des températures basses [25]. En plus de dégrader les performances de la batterie et de réduire considérablement sa capacité, le Lithium Plating est extrêmement dangereux. En effet, la formation de Lithium métallique favorise la formation de dendrites de Lithium qui peuvent réagir très violemment avec des traces possibles d'éléments aqueux. Ce qui pose des problèmes de sécurité.

1.4.2.4 Sensibilité structurelle de la matière active

La matière active qui compose la cathode est également sensible à des dégradations, notamment à des changements structurels tels que des dislocations qui conduisent à un changement de volume, mais également des changements de phases cristallographiques. Les contraintes mécaniques que subit le matériau le conduisent à le fragiliser et provoquent localement sa décohésion. La matière active de la cathode peut se dégrader aussi par les additifs électrolytiques qui facilitent à la fois la croissance de la SEI ainsi que la libération d'oxygène durant les premiers cycles, ce qui contribue à d'importantes pertes de capacité [40].

Notons que l'électrolyte, le séparateur et les collecteurs de courant se dégradent également. L'électrolyte peut s'oxyder au voisinage de l'anode pour former un film de passivation et à la cathode pour former un dépôt de surface. Des impuretés peuvent être présentes dans l'électrolyte et réagir de façon parasite et ralentir les processus normaux de réaction chimique ou réduire la conductivité. Le séparateur n'est pas trop sujet aux dégradations, mais ce dernier peut mal vieillir en raison d'une mauvaise qualité de fabrication et se fragiliser. Enfin, les collecteurs de courant, très souvent en Cuivre pour l'anode et en Aluminium pour la cathode, peuvent subir les effets de la corrosion, ceci perturbe l'homogénéité de la densité de courant collecté et induit ainsi une baisse de la conductivité électrique.

1.5 Problématiques thermiques

Comme il vient d'être discuté sur les différents facteurs du vieillissement des accumulateurs Lithium-ion, la température affecte significativement les mécanismes de dégradation de la batterie. Les principales problématiques thermiques liées aux batteries Lithium-ion seront présentés, et notamment comment la température impact prioritairement la sécurité et les performances des batteries. Cette partie présente la principale motivation de ce travail qui vise à apporter des réponses aux problèmes thermiques des accumulateurs.

1.5.1 Les enjeux de sécurité et sur les impacts économiques.

1.5.1.1 Impact sur la sécurité

Les batteries Lithium-ions sont déjà bien présentes dans de nombreuses applications mobiles, telles que les téléphones portables (smartphones), les tablettes tactiles, les ordinateurs portables, les GPS³², ou bien dans des systèmes embarqués tels que les véhicules électriques, vélos électriques, les drones ou encore les gyroskates (communément appelés hoverboards). Ces systèmes utilisent presque tous aujourd'hui une batterie au Lithium comme source d'énergie. C'est aussi principalement, la batterie qui est bien souvent le facteur limitant dans la durée de vie de ces appareils. Les batteries Lithium sont extrêmement réactives lorsqu'un problème survient à l'intérieur du système de stockage. Un défaut de fabrication, un vieillissement prématuré, des contraintes mécaniques, des températures d'utilisations extrêmes, sont autant de facteurs qui peuvent déclencher un emballement thermique de la batterie (auto-échauffement), qui conduit à un dégagement de fumée, à l'apparition de flammes, et dans certain cas, à l'explosion du système. De plus, au cours de la vie du système de stockage, des phénomènes de dégradation surviennent et peuvent provoquer un échauffement inhabituel qui peut également conduire à la destruction de la batterie. La sécurité des systèmes repose uniquement sur la sécurité du dispositif de stockage d'énergie. C'est pourquoi la sécurisation de la batterie est le point essentiel de son développement technologique [41].

³² GPS : Global Positioning System

1.5.1.2 Impact économique

Les grands constructeurs attachent une grande importance dans la sécurité de leurs appareils, car ils savent que cela joue également de plus en plus sur les facteurs économiques. En effet, nous pouvons citer en exemple du constructeur sud-coréen Samsung qui a rappelé en 2016 près de 2,5 millions de téléphones mobiles qui constituaient l'un des produits phares de la marque. La raison est qu'un certain nombre de téléphones avaient explosé chez de nombreux particuliers. Le lancement du produit a été retardé dans certains pays, et certaines compagnies aériennes ont tout simplement interdit le transport du téléphone. L'impact économique pour le constructeur a été une perte du chiffre d'affaires de près de 17 milliards de dollars d'après le Crédit Suisse, avec l'arrêt total de fabrication et de commercialisation du téléphone. En bourse, l'action Samsung avait baissé de 8 % après l'annonce de l'arrêt de la commercialisation. En plus de l'impact économique, cela a atteint légèrement l'image de la marque. Cependant, il faut savoir, toutes proportions gardées, que le chiffre d'affaires du conglomérat était nettement supérieur à la perte effective due aux problèmes sur le téléphone. Le constructeur avait d'autres produits phares déjà commercialisés et il possédait, à l'époque, près de 22,3 % de la part du marché mondial sur les smartphones.

1.5.1.3 Les accidents

Le marché des véhicules électriques et l'aéronautique sont également touchés par des accidents liés à la batterie. Un historique des 10 derniers accidents dans le monde depuis 2013 est résumé dans le tableau (Table 1.3). [42]. Les courts-circuits sont régulièrement la cause d'accident, mais on peut répertorier également les branchements et les échauffements qui sont la seconde cause d'accident. C'est pourquoi les batteries doivent passer des tests spécifiques de sûreté selon des normes de sécurité standardisées (ex : UN 38.3, UN R100, SAE-J2464, IEC-62133, GB/T 31485, etc...). Ce qui permet de réduire la probabilité d'accidents, bien que cela ne garantisse pas un futur emballement thermique de la batterie. Ces tests sont obligatoires et conduisent à une réponse binaire : échec (probabilité d'avoir un échauffement auto-induit), ou réussi (passe les conditions abusives d'utilisation).

Date	Lieu	Accident	Cause
janvier 2013	Boston, USA	Une batterie prend feu à bord Boeing 787, avec dégagement de fumée.	Court-circuit interne.
janvier 2013	Takamatsu, Japon	Un bloc-batterie principal prend feu lors d'un vol Yamaguchi-Tokyo à bord d'un Boeing 787.	Court-circuit interne.
octobre 2013	Seattle, USA	Deux modèles Tesla S ont roulés sur des objets métalliques sur autoroute et ont pris feu.	La batterie a été percée et déformée par les objets métalliques. Un court-circuit s'est produit et a déclenché certaines cellules.
avril 2015	Shenzhen, Chine	Un bus Wuzhou Dragon a pris feu durant une charge au garage.	Défaut de BMS, perte de contrôle de la charge. Surcharge de la batterie.
septembre 2015	Hangzhou, Chine	La batterie d'un bus prend feu.	La batterie été hors garantie, elle était âgée de 7 ans.
janvier 2016	Gjerstad, Norvège	Une Tesla S a pris feu pendant sa charge rapide à une borne de recharge.	Court-circuit durant la charge.
avril 2016	Shenzhen, Chine	Un bus Wuzhou Dragon a pris feu durant un trajet.	Court-circuit causé par un câble défectueux.
juin 2016	Pékin, Chine	Un iEV5 prend feu avant d'arriver à destination.	Surchauffe causée par une mauvaise connexion des câbles.
juillet 2016	Nanjing, Chine	La batterie d'un bus prend feu après une forte pluie.	Immersion de la batterie et court-circuit.
juillet 2016	Rome, Italie	Une voiture de police électrique a pris feu en plein rue.	cause inconnue.

Table 1.3. Quelques accidents recensés dans le monde de véhicules électriques impliquant directement la batterie [36].

1.5.2 Influences thermiques sur les performances des batteries

1.5.2.1 Impact de la température sur les mécanismes du vieillissement

La température affecte directement les mécanismes de vieillissement. Comme ce qui a été évoqué dans les sous-sections (1.3.3.1), (1.4.1.1) ou (1.4.2.3), à basse température des dendrites peuvent se former à l'interface SEI/électrolyte au cours d'un cyclage [25], [26], et à haute température les mécanismes de dégradation s'accélèrent et diminuent la durée de vie de la batterie [25].

Hautes températures :

La SEI se dégrade avec la température, elle se dissout progressivement dans l'électrolyte et favorise la délamination de l'anode à des températures avoisinant les 120 °C à 130 °C . Les parties les moins protégées de l'électrode négative réagissent à leur tour avec l'électrolyte en dégageant une quantité de chaleur supplémentaire [25], [43], et l'emballement thermique est proche. Le séparateur commence à fondre au-dessus des 135 °C par réaction endothermique, mais la température est telle que le mécanisme de dégradation se poursuit et conduit assez rapidement à un emballement.

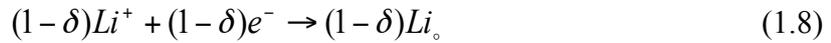
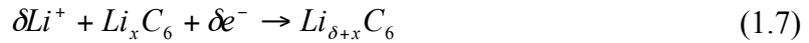
Lorsque la batterie subit une surcharge à haute température, les oxydes de type lamellaire ont tendance à se décomposer et à libérer de l'oxygène. Cette réaction est hautement exothermique et survient à des températures proches de 180 °C [44]. La matière devient de moins en moins active avec la perte de l'oxygène, ce qui provoque une chute de la capacité. La pression interne de la batterie augmente en risquant de faire exploser l'enveloppement de la batterie.

Le dégazage d'oxygène peut se produire aussi dans les oxydes de type spinelle, mais dans une moindre mesure que pour les oxydes lamellaires. Mais c'est surtout la dissolution de la matière active qui se produit à haute température, dont ce type de matériau accuse un vieillissement beaucoup plus important.

Basses températures :

À basse température, les performances sont amoindries par la baisse de conductivité ionique de la solution électrolytique. Le transport des espèces en solution est ralenti ainsi que la diffusion du Lithium en phase solide.

Les mécanismes cinétiques sont fortement ralentis ce qui favorise le phénomène d'électrodéposition et en particulier la formation du Lithium Plating par la coexistence des réactions suivantes au niveau de l'anode :



La réaction (Eq. 1.7) correspond à l'insertion du Lithium dans la matrice de graphite, et la réaction (Eq. 1.8) correspond à l'électrodéposition du Lithium à la surface de l'électrode [39]. Ce dépôt de Lithium se fait par aussi placage (dépôt de Lithium métallique).

Par ailleurs, aux températures négatives et à fort régime, le potentiel des batteries Lithium-ion accuse une forte chute en tout début de la charge avant de remonter progressivement. Cet effet est purement de nature électrothermique. La chute et le rebond du potentiel seraient dus à une polarisation importante de la matière active et possiblement de l'électrolyte, car il y aurait une accumulation graduelle de la polarisation de la concentration électrolytique. Ce qui a pour effet d'augmenter la résistance ionique due à la modification de la concentration optimale (là où la conductivité ionique est maximale). Ce qui est contre-intuitif, c'est que la diminution initiale de performance renforce la cellule, car l'augmentation de la résistance ionique contrecarre l'augmentation de la conduction ionique due à l'élévation de la température dans le même laps de temps [45].

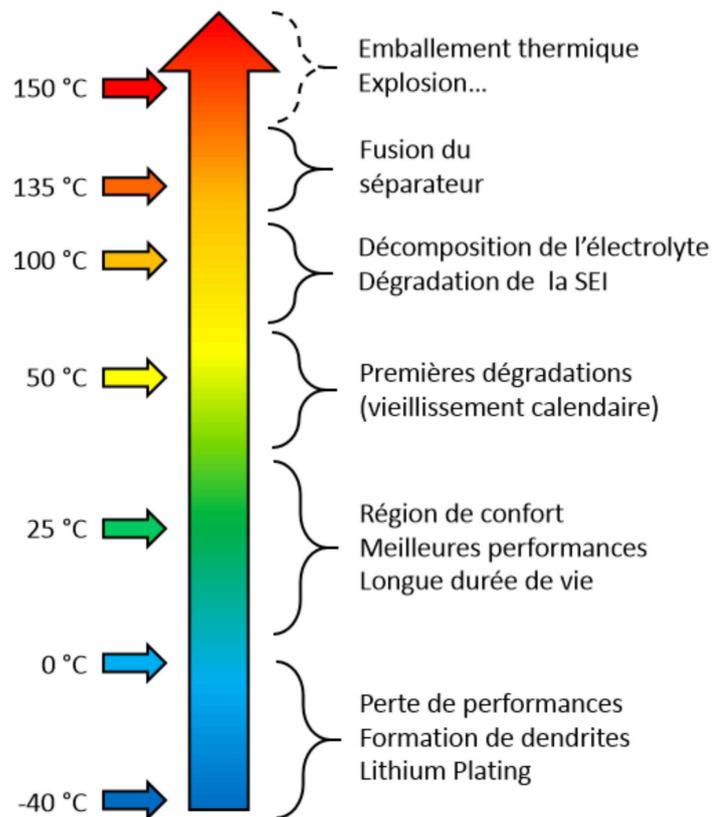


Fig. 1.12. Les conséquences en fonction de la température.

Les mauvaises performances des cellules Lithium-ion à basse température peuvent être liées à plusieurs facteurs, comme : une mauvaise conductivité des électrolytes, une cinétique lente des transferts de charges, une augmentation de la résistance à l'interface solide/électrolyte, ou une diffusion lente des ions lithium au travers la matière active. Des polarisations de concentration forte existent pendant le fonctionnement de la batterie (à des températures basses ou à des rapports de charge/décharge élevés). Or, ces polarisations induisent des comportements très différents d'une batterie à l'autre, car les phénomènes électrochimiques dépendent des propriétés physico-chimiques des matériaux utilisés [46].

Le fonctionnement de la batterie est intrinsèquement lié aux effets thermiques. À basse température la moindre génération de chaleur interne est significative en raison de la forte variabilité de la résistance interne de la cellule en fonction de la température. Il y a donc également une forte dépendance des propriétés cinétiques et de transport avec la température, et ceux pour des températures d'utilisation négative.

Une illustration (Fig. 1.12) est proposée pour résumer les différentes conséquences qui agissent sur le vieillissement des batteries en fonction de la température.

1.5.2.2 Emballement thermique

Il a été discuté dans les paragraphes précédents des risques d'emballement thermique lorsque la température de fonctionnement s'élève dangereusement. Par définition, l'emballement thermique est le moment où la température de la batterie est telle, que son auto échauffement ne peut plus être dissipé. Ce phénomène survient lorsqu'on a atteint un point critique en température, aussi appelée température OTR³³. Généralement, ce point critique est considéré comme la température de fusion du Lithium autour des 180.5 °C. Or il se trouve qu'expérimentalement, un point critique est estimé bien plus bas en température, pouvant aller de 60 °C à 120 °C à l'aide d'une mesure calorimétrique par accélération (ARC³⁴) [47]. De plus, la température OTR dépend de l'OCV, et a tendance à être plus faible à potentiel élevé [48].

Les emballements thermiques peuvent se produire suite à différents problèmes. Comme ce qui a été dit dans le tableau (Table 1.3), les courts-circuits sont très souvent à l'origine de l'emballement thermique, et son donc la cause de l'explosion. Mais également, les surcharges de courants provoqués par une défaillance du système de gestion de la charge, ou les contraintes mécaniques (comme l'enfoncement de l'enveloppe de la batterie). Une température d'utilisation trop excessive ou un échauffement local des connectiques à cause d'un mauvais branchement.

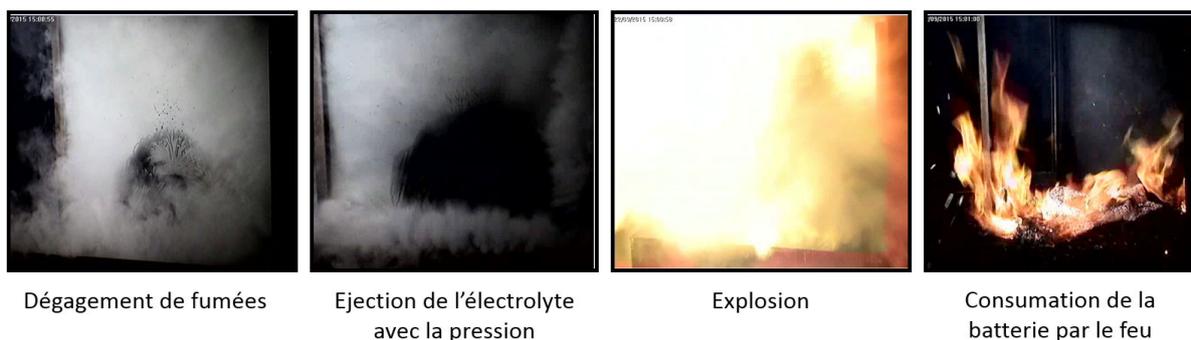


Fig. 1.13. Les différentes étapes d'un emballement thermique sur une cellule Lithium-ion en surcharge à 200 A et au double de sa tension nominale.

³³ OTR : Onset of Thermal Runaway.

³⁴ ARC : Accelerating Rate Calorimeter.

La figure (Fig. 1.13), montre les différentes étapes d'un emballement thermique lors d'un test abusif. Les dégagements de gaz à l'intérieur de la batterie la font gonfler, la valve de sûreté présente sur l'enveloppe de la batterie s'ouvre et laisse passer un dégagement de fumée, puis l'électrolyte s'éjecte sous l'effet de la pression. Quelques secondes après, l'explosion de la batterie survient à cause des matières hautement réactives, après l'explosion la batterie s'enflamme et le reste des matières se consomment.

Plusieurs types de tests abusifs peuvent être réalisés pour étudier l'emballement thermique d'une batterie, par exemple : le cyclage dans un four à très haute température (l'électrolyte se décompose rapidement suivit des réactions exothermiques), imposer un court-circuit externe à la batterie (dégagement de chaleur par effet Joule suivit immédiatement des réactions exothermiques à la cathode), appliquer une surcharge au double du courant maximum acceptable pour la batterie (dépôt de lithium métallique et réaction avec l'électrolyte) [44], ou encore en appliquant une contrainte mécanique, comme d'enfoncement d'un poinçon dans le corps de la batterie (court-circuit interne, chaleur par effet Joule et réaction exothermique).

Il convient naturellement d'éviter tout emballement thermique lors des usages normaux de la batterie. Ces tests servent à évaluer la résistance de la batterie sous des conditions abusives extrêmes pour déterminer les points de fonctionnements critiques (surcharge maximale, température OTR, pression de compression, etc.).

1.6 Systèmes de gestion des batteries

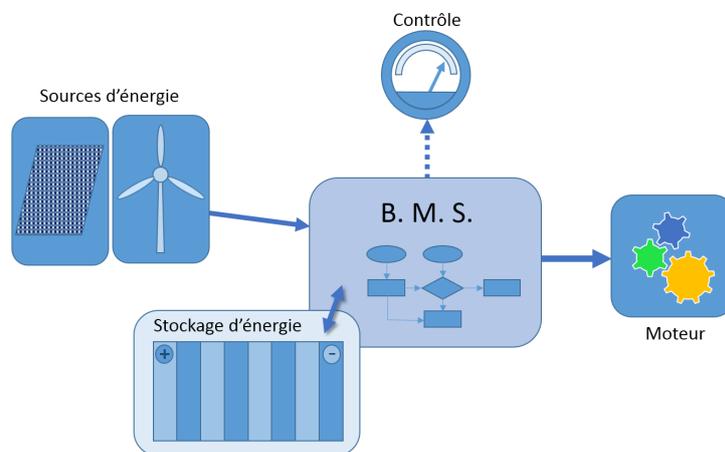


Fig. 1.14. Schéma montrant la place centrale du BMS dans un système énergétique.

Les systèmes de gestion des batteries dénommés communément BMS³⁵, sont des éléments indispensables pour gérer correctement l'énergie et maintenir le système de stockage au maximum de ses performances. Les BMS servent à la gestion de l'énergie, ce qui consiste à maintenir la batterie dans les plages de tension et de courant acceptable et en vérifiant l'état de charge, l'état de santé (SOH³⁶) et son état d'énergie (SOE³⁷) [49], [50]. Mais également à la gestion thermique de la batterie, en maintenant le système dans les plages de températures

³⁵ BMS : Batterie Management System.

³⁶ SOH : State Of Health.

³⁷ SOE : State Of Energy.

correctes pour son bon fonctionnement [51]. La sécurité thermique est améliorée, car cela permet d'actionner une ventilation ou un chauffage selon les besoins du bon fonctionnement, et d'interrompre le dispositif si des températures critiques sont atteintes. Ainsi, les BMS permettent de garantir une utilisation optimale du système de stockage et de prolonger la durée de vie des batteries, ils sont au cœur de la gestion des systèmes énergétique, comme le montre la figure (Fig. 1.14).

1.6.1 Gestion électrique

La gestion électrique est très importante, car elle permet de protéger les éléments d'un pack de batterie. En effet, on parle souvent de pack de batterie ayant des tensions élevées de plusieurs centaines de volts, un pack est formé de plusieurs modules. Les modules sont eux-mêmes composés d'un certain nombre de cellules (éléments) qui sont reliées en série ou en parallèle. L'assemblage en série permet d'accroître la différence de potentiel et donc de disposer de plus de puissance, et l'assemblage en parallèle permet d'augmenter la capacité et donc de disposer de plus d'énergie. Seulement, il faut bien gérer l'équilibrage d'une cellule à l'autre. La gestion électrique permet d'équilibrer la tension et l'état de charge des éléments du système afin de prévenir des surcharges ou des surdécharges entre cellules dans un module ou un pack, afin de délivrer plus de puissance ou plus d'énergie. L'équilibrage est plus ou moins facile à gérer, car cela nécessite de bien connaître les caractéristiques techniques de la technologie Lithium-ion utilisée. Notamment pour estimer l'état de charge, il est nécessaire de bien connaître la courbe de charge/décharge de la technologie. Une technologie qui a déjà été évoquée est le LTO/LMO, cette technologie à la particularité d'avoir une courbe de charge/décharge présentant une pente $dOCV/dSOC$ prononcée, ce qui facilite la détermination de l'état de charge du système par mesure de la tension à vide. De plus, cette technologie semble être plus résistante en cas de surcharge ou de surdécharge, ce qui simplifie sa surveillance et l'équilibrage des cellules dans le BMS [33].

1.6.2 Gestion thermique

L'un des points essentiels au bon fonctionnement de la batterie est la gestion de son comportement thermique. En effet, comme ce qui a été vu dans les sections précédentes (1.4) et (1.5), que la température a des effets très négatifs sur le fonctionnement d'un système de stockage. Cela accélère le vieillissement, réduit significativement les performances et pose de gros problèmes de sécurité. C'est pourquoi les BMS sont couplés avec un BTMS³⁸ qui assure le rôle de contrôleur thermique de la batterie. Les BTMS, permettent le refroidissement ou le préchauffage du système de stockage en fonction des indicateurs de température du système [51]. Ils sont généralement constitués de système de circulation d'air avec des dissipateurs de chaleur montés à la périphérie des éléments de batterie [52]–[54]. Les systèmes les plus

³⁸ BTMS : Battery Thermal Management System.

efficaces sont généralement les systèmes couplés mêlant deux types de transfert thermique, par exemple par conduction avec des matériaux à changement de phase et par convection avec une circulation d'air [54], [55]. Cependant, les matériaux à changement de phase semblent ne pas avoir une bonne conductivité thermique [56], c'est pourquoi une circulation d'air est très souvent utilisée pour des raisons d'efficacité, de facilité et de coût. Les BTMS ont du mal à s'imposer notamment auprès des constructeurs automobiles, car le problème du coût l'emporte généralement au détriment des performances des batteries. Néanmoins, les BTMS restent la meilleure solution en termes de gestion thermique, car ils permettent de prendre en compte certaines caractéristiques propres au système de stockage, comme les caractéristiques des cellules utilisées, la stratégie de refroidissement, et les conditions d'utilisation.

Conclusion

Le contexte général dans lequel s'inscrivent ces travaux de thèse a été vu dans ce premier chapitre, en présentant les principaux enjeux énergétiques et climatiques pour les années à venir. Il a été également discuté des systèmes de stockage, et en particulier pour les applications véhicule électrique et les besoins en stockage pour le réseau électrique pour le mix énergétique. Les batteries au Lithium-ion sont apparues comme la meilleure solution pour répondre au différent besoin du stockage d'énergie en raison de sa grande versatilité et de son coût en forte baisse depuis ces dernières années.

Le principe de fonctionnement de l'accumulateur Lithium-ion a été présenté avec ses caractéristiques techniques. Les différentes technologies ont fait l'objet d'études bibliographiques, et il vient que la technologie LTO/LMO présente des avantages tout particuliers pour la sûreté, les performances et le coût. De plus, elle rend plus simple l'architecture des BMS par ses caractéristiques. Le vieillissement des accumulateurs ainsi que les principales dégradations qui peuvent survenir dans le système électrochimique ont été abordées.

Les problématiques thermiques des batteries Lithium-ion ont été présentées, ce qui a permis de montrer l'importance de la prise en compte des effets de la température sur les questions de sécurité, sur les performances et sur l'impact économique que peut susciter ce type de batterie. Enfin, les systèmes de gestion des batteries sont importants pour le bon fonctionnement des systèmes de stockage.

Notre étude va s'intéresser à présent à une batterie Lithium-ion de technologie LTO/LMO. Le choix de cette technologie a été justifié par ses caractéristiques techniques et pour ses performances dans les systèmes de stockage qu'ils soient pour des usages aussi bien en puissance qu'en énergie. Le chapitre suivant s'intéresse à la caractérisation et à la modélisation électrique de l'élément.

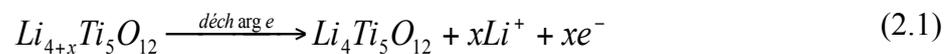
Chapitre 2 : Modélisation électrique d'une batterie Lithium-ion

Ce chapitre présente les travaux réalisés sur la modélisation électrique d'une batterie de technologie LTO/LMO ayant une capacité spécifique de 20 Ah. Les différents phénomènes électrochimiques se produisant dans les accumulateurs Lithium-ion seront rappelés ainsi que les phénomènes qui peuvent être pris en compte dans la modélisation. Le travail de caractérisation électrique sera présenté ainsi que le modèle électrique choisi. Enfin, la validation du modèle sur profil de sollicitation dynamique sera présentée. Ce travail permettra d'estimer les pertes électriques qui constituent une des données d'entrée essentielle au modèle thermique.

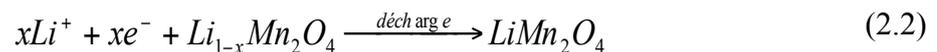
2.1 Phénomènes électrochimiques

Le fonctionnement de l'accumulateur au lithium repose sur les échanges d'ions Lithium entre l'anode et la cathode du système, comme présenté au premier chapitre. Dans notre étude, l'anode est composée d'un oxyde de Titane le LTO et la cathode est composée d'un oxyde spinelle de Manganèse le LMO. En fonctionnement, les réactions suivantes se produisent simultanément à l'anode et à la cathode durant la décharge :

Oxydation à l'anode



Réduction à cathode



Les réactions analogues inverses se produisent de la même façon en charge, sauf que c'est une réduction qui se produit à l'anode et une oxydation à la cathode.

Ces équations d'oxydoréduction montrent qu'il y a bien un transfert d'énergie entre les électrodes, ce qui se traduit du point de vue de la thermodynamique par une variation de l'enthalpie libre de la réaction. La variation d'enthalpie n'est rendue possible que par le transfert de charge qui a lieu à l'intérieur du système, ce qui modifie les degrés d'oxydation et l'énergie potentielle des espèces en présence dans le milieu. Les différents phénomènes électrochimiques tels que : la résistance interne, la double couche, le transfert de charge et le transport de matière, sont décrit en annexe (Annexe A).

2.2 Modélisation électrique

La modélisation électrique des batteries est essentielle pour prédire ses performances et son fonctionnement. Le modèle doit être capable de reproduire correctement la réponse en tension de l'accumulateur, mais également estimer correctement son état de charge, et les pertes ohmiques pour la détermination des sources de chaleur. Le modèle doit être robuste pour qu'il puisse être vérifiable dans différentes conditions d'utilisation. Cela nécessite une bonne connaissance des principes physico-chimiques des batteries, mais également un travail d'identification des paramètres pour calibrer le modèle et obtenir une modélisation satisfaisante.

Il existe de nombreuses approches de modélisation pour les batteries [57]. Cela va du modèle de dynamique moléculaire (par simulation Monte-Carlo), en passant par les modèles physiques et multi-physiques pseudo-dimensionnels à l'échelle de la particule aux modèles empiriques. Chaque approche est différente selon les temps de calcul pour une simulation multi-physiques ou empirique.

Dans cette section sera présenté le choix qui a été fait pour la modélisation électrique.

2.2.1 Différents choix de modèles

Les modèles électrochimiques et physiques proposent de résoudre localement des équations aux dérivées partielles permettant de décrire précisément des mécanismes physicochimiques internes à l'échelle microscopique. Ce type de modèle permet de déterminer les différentes densités de courant, les flux de matières, les conductivités et les concentrations des espèces selon la géométrie, etc. Ces modèles sont dits pseudo-dimensionnels, car ils sont définis selon une géométrie théorique en fonction du rayon des particules et de l'épaisseur de la matière active [58]–[61]. La complexité de ces modèles demande de très bonnes connaissances en électrochimie et nécessite d'avoir accès à beaucoup d'information physique comme les coefficients de diffusion, les porosités, les conductivités ioniques, etc. De plus ils ne donnent pas toujours d'informations sur les grandeurs macroscopiques.

Les modèles plus empiriques comme ceux de type « boîte-noire », cherchent à reproduire le comportement de la batterie en se basant uniquement sur des données externes (tension, courant et température). Ce type de modèle utilise des lois polynomiales, exponentielles ou logarithmiques, ainsi que des fonctions de transfert et des fonctions d'optimisations pour faire tendre la sortie du modèle vers une variable d'entrée connue. Les réseaux de neurones et la logique floue sont souvent utilisés pour l'apprentissage afin de déterminer certains paramètres tels que l'état de charge ou la tension à vide. Ces modèles s'écartent de la phénoménologie physico-chimique interne de la batterie.

Les modèles à constantes localisées permettent de faire des analogies avec l'électrochimie en utilisant un circuit électrique équivalent (CEE). Comme ce qui est dit en annexe (Annexe A), chaque comportement physico-chimique peut se rapporter à un dipôle d'un circuit électrique, comme une résistance, une impédance ou une capacité. Ces modèles ont une approche globale des comportements de la batterie, et peuvent être statique ou dynamique selon le niveau de précision souhaité (prise ou pas en compte d'un régime transitoire). Ils nécessitent cependant une bonne identification des paramètres électriques afin de pouvoir prédire correctement les réponses en tension et en état de charge.

2.2.2 Choix d'un modèle à constantes localisées

Il a été fait le choix dans ces travaux, d'utiliser une modélisation par circuit électrique équivalent pour plusieurs raisons. Tous d'abord, ils sont relativement simples à mettre en œuvre et ne nécessitent pas de gros moyen de calcul pour les simulations. Le niveau de précision qu'il est possible d'atteindre par ce type de modèle est parfaitement acceptable par rapport aux types de batteries (typée puissance ou énergie), aux applications visées et aux sollicitations auxquelles la batterie sera soumise. L'identification des paramètres n'est pas trop contraignante. Des tests caractéristiques permettent de déterminer l'ensemble des paramètres du modèle dans le domaine temporel [62], ou dans le domaine fréquentiel [63]. De plus, ce type de modèle est plus facilement intégrable dans des structures de simulation de systèmes énergétiques.

2.2.3 Modèle de Randles

L'analogie qui peut être faite avec les phénomènes électrochimiques qui se produisent au niveau de l'interface électrode-électrolyte, conduit au circuit électrique équivalent de Randles représentant une réaction d'oxydo-réduction :

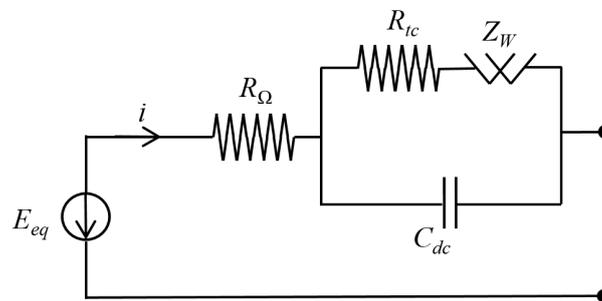


Fig. 2.1. Modèle en circuit électrique équivalent de Randles d'une électrode.

La source de tension E_{eq} correspond au potentiel de l'électrode. Les résistances R_{Ω} et R_{tc} représentent respectivement la résistance interne (connecteur et électrolyte) et la résistance de

transfert de charge. Le condensateur C_{dc} représente la capacité de la double couche et l'impédance Z_W représente l'impédance de Warburg de la diffusion du transfert de matières.

Le modèle de Randles permet une étude simple du comportement électrique d'une électrode au niveau de l'interface électrode-électrolyte, en donnant le lien qui existe entre le potentiel de l'électrode et le courant. L'impédance utilisée dans cette représentation est soumise à une approximation selon l'hypothèse de Warburg, qui suppose que la diffusion se produit dans un milieu semi-infini [64].

2.2.4 Modèle d'une cellule complète

L'ensemble de la cellule Lithium-ion peut être représenté par plusieurs CEE, afin de représenter l'électrode positive, l'électrolyte et l'électrode négative, comme représenté à la figure dessous.

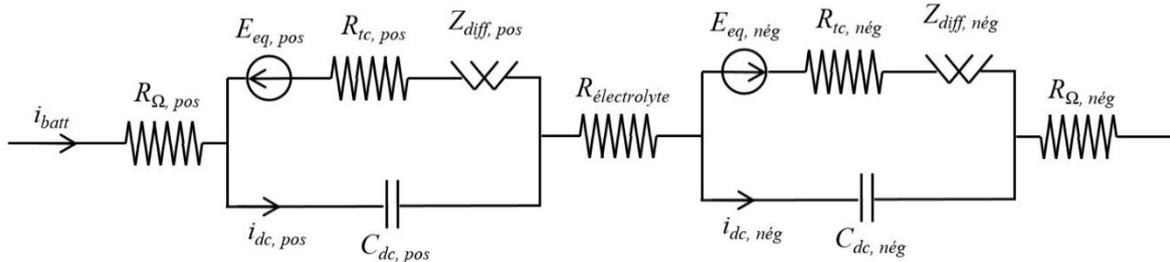


Fig. 2.2. Modèle en circuit électrique équivalent d'une cellule Lithium-ion.

De la même façon, les sources de tension $E_{eq, pos}$ et $E_{eq, nég}$ correspondent aux potentiels des électrodes positive et négative. Les résistances $R_{\Omega, pos}$ et $R_{\Omega, nég}$ ainsi que $R_{tc, pos}$ et $R_{tc, nég}$ représentent respectivement les résistances des connecteurs à la cathode et à l'anode et les résistances de transfert de charge. Les condensateurs $C_{dc, pos}$ et $C_{dc, nég}$ représentent les capacités de la double couche aux électrodes respectives. Les impédances $Z_{diff, pos}$ et $Z_{diff, nég}$ représentent la diffusion et la résistance $R_{\text{electrolyte}}$ correspond à la résistance de l'électrolyte.

Ces structures de modèle permettent une représentativité simple du fonctionnement électrique et du comportement électrochimique d'une batterie en général. D'autres modèles CEE basés sur ceux présentés ci-dessus peuvent être développés en ajoutant des niveaux de complexité selon les hypothèses de diffusion ou de transport choisies.

2.2.5 Modèle modifié

Le modèle présenté à la figure (Fig. 2.2) peut être représenté par un modèle de Randles modifié (Fig. 2.3) en considérant que l'une des deux électrodes est prépondérante par rapport à l'autre. Ce modèle permet de décrire plus globalement le comportement de la batterie.

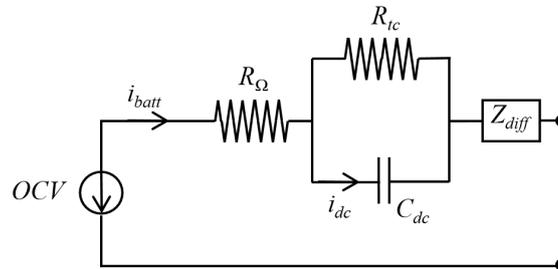


Fig. 2.3. Représentation modifiée du modèle de Randles pour la cellule Lithium-ion.

Dans cette modification, la source de tension est représentée par l'OCV de la batterie. La simplification par un module R//C en parallèle permet un passage direct au domaine temporel en séparant la dynamique de transfert de charge et la dynamique de diffusion. L'impédance de diffusion pourra être remplacée par un élément à phase constante (CPE³⁹) dans le domaine fréquentiel et pourra être assimilée à une résistance ou à une capacité dans le domaine temporel en fonction de l'ordre d'impédance. Les différentes hypothèses du modèle de diffusion sont présentées en annexe (Annexe B) de ce manuscrit.

2.3 Caractérisation de la tension à vide

Les modèles à constantes localisées, comme les circuits électriques équivalents se basent sur la polarisation qui existe entre l'OCV de la batterie et sa tension de fonctionnement. La différence entre ces grandeurs, appelée tension de polarisation, est caractérisée par la résistance interne de l'accumulateur. Dans cette section, il sera vu comment déterminer l'OCV de la batterie, qui est une caractéristique essentielle à la modélisation électrique.

2.3.1 Méthode expérimentale

L'OCV d'une batterie correspond à sa tension en circuit ouvert et représente son état d'équilibre thermodynamique, même si celui-ci n'est jamais complètement atteint. Le temps de relaxation nécessaire à la batterie pour atteindre l'OCV dépend de ces propriétés thermodynamiques. Le temps de relaxation de la batterie est plus ou moins long selon la technologie étudiée et il est souvent différent après une charge ou après une décharge. En général une batterie est bien relaxée après 6 h ou 12 h de pause. Cependant, dans le cadre de

³⁹ CPE : Constant Phase Element.

notre étude, on pourra considérer qu'un régime d'équilibre est atteint au bout de $1 h$, lorsque la dérivée de la tension en fonction du temps est inférieure à $dU/dt \leq 40 \text{ mV.h}^{-1}$, ce critère dépend de l'observation sur la relaxe en tension de la batterie et de la résolution du banc d'acquisition.

Pour obtenir une courbe d'OCV en fonction du SOC en ayant une résolution suffisante pour pouvoir être utilisable correctement dans le modèle électrique, il est nécessaire d'affiner l'intervalle des mesures à 5 % de SOC ou moins, en début et fin de charge ou de décharge. Une précision inférieure à 5 % de SOC est contraignante, car cela demande un temps d'expérimentation plus important. Dans la plage de SOC centrale, les intervalles de SOC peuvent être plus grands car les variations d'OCV en fonction du SOC sont beaucoup moins élevées.

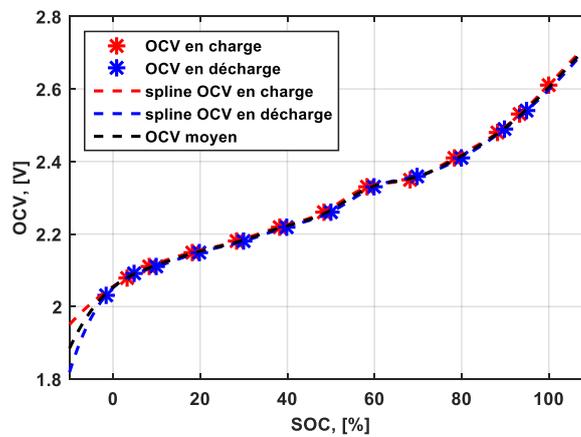


Fig. 2.4. Mesures d'OCV et courbe d'extrapolation en charge, en décharge et extrapolation moyenne de l'OCV à 25 °C.

La méthode expérimentale utilisée pour établir la courbe d'OCV, consiste à effectuer deux cycles de charge-décharge au régime de référence de $C/2$, afin de vérifier la capacité et de charger pleinement la batterie. L'expérience est réalisée en enceinte climatique thermorégulée à 25 °C, qui est la température qui a été choisie comme température usuelle de fonctionnement et à laquelle se feront les essais. La dépendance de l'OCV avec la température est négligée, compte tenu des très faibles variations de la tension à vide n'excédant pas 2 mV entre les températures 10 °C et 40 °C (cf. Chap. 3 § 3.5.1). Un premier échelon de courant au régime de $2C$ en décharge est appliqué après 1 h de pause, puis une succession d'échelons au même régime de courant sont appliqués après des pauses de 30 min, jusqu'à la décharge complète définie par le seuil de tension minimum de la batterie. Avant chaque échelon de courant, la cellule est relaxée et se trouve à l'OCV. En ce point, le SOC est déterminé par rapport à la capacité totale mesurée durant le cycle à $C/2$. De même, lorsque la cellule a totalement été déchargée, des échelons de courant en charge sont appliqués après un temps de repos.

L'OCV est déterminée de manière continue en extrapolant par splines cubiques des données en charge et en décharge sur un intervalle de SOC $[-10 ; 110] \%$. Cette extrapolation consiste

à utiliser une approximation polynomiale de degré trois dans les sous-intervalles des mesures d'OCV, afin d'obtenir une fonction continue dérivable sur tout l'intervalle de SOC.

L'OCV moyen est déterminé en effectuant la moyenne des OCV continus en charge et en décharge. Cette approximation semble acceptable, car la technologie étudiée (LTO/LMO) ne présente pas d'hystérésis significative entre la charge et la décharge. On remarque que le profil obtenu présente une pente relativement linéaire, et on note cependant une légère ondulation de l'OCV autour du $SOC = 60\%$, qui marque la présence d'une phase cristallographique et un changement de plateaux d'OCV. La variation de l'OCV avec la température est négligée car elle reste très faible entre 0% et 50% de SOC et entre 80% et 100% . Ceci sera confirmé dans le prochain chapitre (cf. Chap. 3 § 3.5.1) lors de la mesure d'entropie de la cellule étudiée. La variation de l'OCV avec la température, est alors plus prononcée aux états de charge correspondants à des phases cristallographiques. Ce qui est marqué par une amplitude plus grande de la variation d'entropie en fonction du SOC.

2.3.2 Hystérésis de l'OCV

La tension en circuit ouvert dépend de l'état de charge, de l'état de santé et de la température, mais peut dépendre aussi de l'historique d'utilisation de la batterie. Le phénomène d'hystérésis est provoqué par les propriétés thermodynamiques du système, et notamment par l'évolution de la variation d'entropie au cours des transformations internes du système électrochimique.

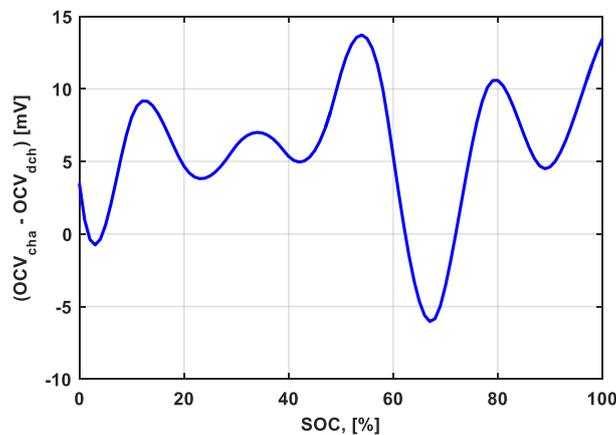


Fig. 2.5. Hystérésis de l'OCV entre la charge et la décharge à 25 °C.

On observe sur la figure ci-dessus que l'hystérésis effective entre les interpolations des OCV en charge et en décharge est inférieure à 10 mV , sauf dans la région $50\% \leq SOC \leq 60\%$, où l'hystérésis atteint 14 mV . Compte tenu de la faible hystérésis observée, l'hystérésis a été considérée négligeable. Ainsi l'OCV moyen déterminé par la méthode décrite à la section précédente peut être validé.

Une autre méthode plus directe, mais bien moins précise, permettrait d'estimer l'OCV. Il s'agit des charges-décharges continues à des régimes très faibles tels que $C/50$, $C/100$. Bien

que l'allure des courbes qui serait obtenue soit proche de l'OCV effectif, lorsque l'on effectue une charge ou une décharge continue, l'équilibre n'est jamais parfaitement atteint et bien souvent les courbes présentent une forte hystérésis qui dépend de l'amplitude du courant choisi. Il est utile de superposer un régime continu aux mesures qui ont été faites pour déterminer l'OCV. La figure suivante (Fig. 2.6), compare les courbes d'OCV obtenues avec les résultats d'un cycle charge-décharge continu à $C/2$ à $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ avec les OCV obtenus en charge et en décharge avec un test d'impulsions à $2C$. L'hystérésis de l'OCV obtenue à partir d'un régime continu à $C/2$ est visiblement plus importante comparé aux résultats d'OCV obtenus par la méthode des impulsions.

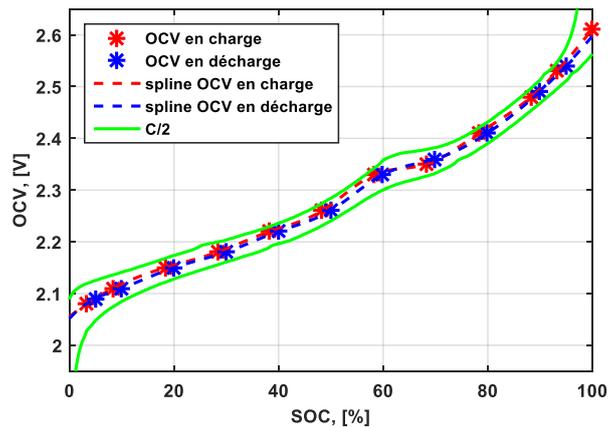


Fig. 2.6. Mesures d'OCV et interpolation en charge et décharge à partir d'un test d'impulsions à $2C$. Régime continu en charge-décharge à $C/2$ à 25°C .

2.4 Caractérisation de l'impédance

Dans le cadre de la modélisation électrique, l'OCV est une caractéristique très importante et nécessaire comme ce qui a été dit précédemment. Cette section aborde la seconde caractéristique essentielle pour modéliser le comportement électrique de la batterie, à savoir, l'impédance interne de l'accumulateur. Cette dernière permet de déterminer la puissance, les pertes ohmiques et l'efficacité énergétique. Plusieurs méthodes existent pour déterminer l'impédance interne, nous pouvons citer les méthodes temporelles par pas de courant (chronopotentiométrie) [65] et les méthodes de courant alternatif [63], [66].

2.4.1 Méthode impulsionnelle

La méthode impulsionnelle est une technique rapide pour obtenir une estimation de l'impédance d'une batterie en fonction de son état de charge. Cela nécessite peu d'essais et donc des temps d'expérimentation très courts. La procédure de mesure [62], permet de déterminer la résistance interne en courant constant (DCR⁴⁰) de l'élément. Cependant, il faut apporter une correction pour prendre en compte la déviation temporelle de l'OCV en fonction de l'état de charge durant le pulse de courant.

Pour mesurer l'impédance de la batterie par la méthode impulsionnelle, l'hypothèse sera faite que cette impédance correspond à une résistance équivalente lors de la chute de tension provoquée par une impulsion de courant d'amplitude et d'une durée définie. Le principe consiste à appliquer une impulsion de courant en charge ou en décharge à un SOC et une température donnés après un temps de pause suffisant pour que la tension à vide soit aussi proche de l'OCV. La DCR est directement extraite par le rapport entre la chute tension à l'instant donnée et le courant (constant). La figure ci-dessous (Fig. 2.7) illustre le principe de détermination de la DCR ainsi que la résistance équivalente.

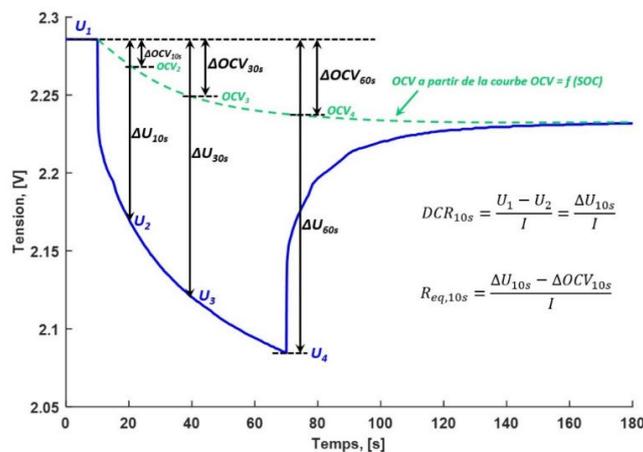


Fig. 2.7. Principe de détermination de la résistance interne, l'exemple est donné en décharge à un état de charge initiale de 50 % à 25°C et à une amplitude de courant de 100 A.

⁴⁰ DCR : Direct Current Resistance.

Expérimentalement, deux cycles de décharge/charge continue à $C/2$ ont été effectués, suivit d'une série d'impulsions de décharge aux régimes : $2C$, $5C$, $10C$ et $15C$. Après chaque impulsion, une pause de 10 min est imposée avant une compensation de charge pour mise à SOC correcte. La quantité de charge de compensation est déterminée par rapport à un pourcentage de la capacité mesurée lors des cycles continus. Une pause d'une heure est ensuite imposée pour atteindre l'OCV. Les résistances internes DCR à 10, 30 et 60 secondes sont déterminées respectivement par :

$$DCR_{10s} = \left| \frac{U_1 - U_2}{I} \right| = \frac{\Delta U_{10s}}{I} \quad (2.3)$$

$$DCR_{30s} = \left| \frac{U_1 - U_3}{I} \right| = \frac{\Delta U_{30s}}{I} \quad (2.4)$$

$$DCR_{60s} = \left| \frac{U_1 - U_4}{I} \right| = \frac{\Delta U_{60s}}{I} \quad (2.5)$$

Durant la chute de tension, l'état de charge de la batterie évolue au cours du temps, ce qui implique que l'OCV, qui évolue en fonction du SOC, dépend du temps. Les mesures des résistances DCR sont donc erronées à cause du changement du SOC durant l'impulsion de courant [62]. Pour cette raison, la variation de l'OCV est donc prise en compte dans le calcul de la résistance équivalente en utilisant la courbe d'OCV vue précédemment en fonction du SOC.

Les points d'OCV : OCV_2 , OCV_3 et OCV_4 sont interpolés par rapport à la courbe $OCV = f(SOC)$ et les corrections des variations d'OCV sont calculées respectivement par :

$$\Delta OCV_{10s} = U_1 - OCV_2 \quad (2.6)$$

$$\Delta OCV_{30s} = U_1 - OCV_3 \quad (2.7)$$

$$\Delta OCV_{60s} = U_1 - OCV_4 \quad (2.8)$$

Ces variations ΔOCV correspondent aux surtensions d'OCV aux différents temps. Les résistances équivalentes corrigées de la déviation temporelle de l'OCV, sont alors déterminées aux chutes de tension respectives par :

$$R_{eq,10s} = \left| \frac{\Delta U_{10s} - \Delta OCV_{10s}}{I} \right| \quad (2.9)$$

$$R_{eq,30s} = \left| \frac{\Delta U_{30s} - \Delta OCV_{30s}}{I} \right| \quad (2.10)$$

$$R_{eq,60s} = \left| \frac{\Delta U_{60s} - \Delta OCV_{60s}}{I} \right| \quad (2.11)$$

Où les différences $\Delta U - \Delta OCV$ sont les surtensions de la cellule. Les mesures de résistance à différent temps durant l'application du courant, permettent de déterminer l'évolution temporelle de la résistance durant l'impulsion.

2.4.2 Prise en compte des non-linéarités

Dépendance de la résistance avec le temps et l'amplitude du courant

En reportant les résultats des mesures de résistance à 50 % d'état de charge sur la figure suivante (Fig. 2.8), il est à constater que le comportement n'est pas linéaire avec le temps. De plus, l'amplitude du courant influence la variation de SOC, ce qui se répercute sur la variation d'OCV. Par conséquent ceci induit une variation dans la détermination de la résistance interne par rapport au régime du courant appliqué.

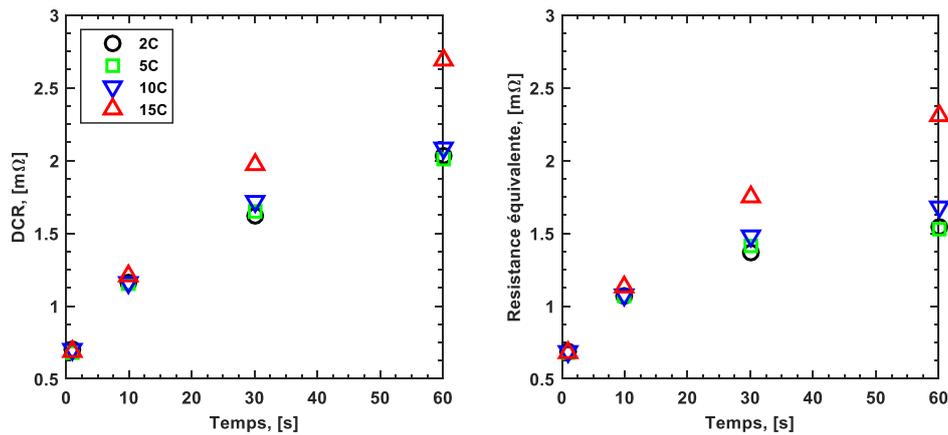


Fig. 2.8. Dépendance de la DCR (à gauche) et de la résistance équivalente (à droite) au temps d'impulsion et au régime de courant. Exemple donné en décharge à SOC 50 % et à 25°C pour les régimes 2C, 5C, 10C et 15C.

Pour des temps d'impulsion de 1 s et 10 s, les mesures de la DCR et de la résistance équivalente sont confondues, l'amplitude du courant n'influence que très peu la résistance. De plus, il est observé que la résistance est plus sensible à la dépendance du régime du courant pour des temps d'impulsion de 30 s et 60 s, en particulier entre les régimes 10C et 15C. Cependant, entre les régimes 2C et 5C, les valeurs des résistances sont comparables, ce qui signifie que la résistance équivalente est faiblement influencée par le régime de courant entre 2C et 5C. Cette observation peut être vérifiée pour différents états de charge (Fig. 2.9).

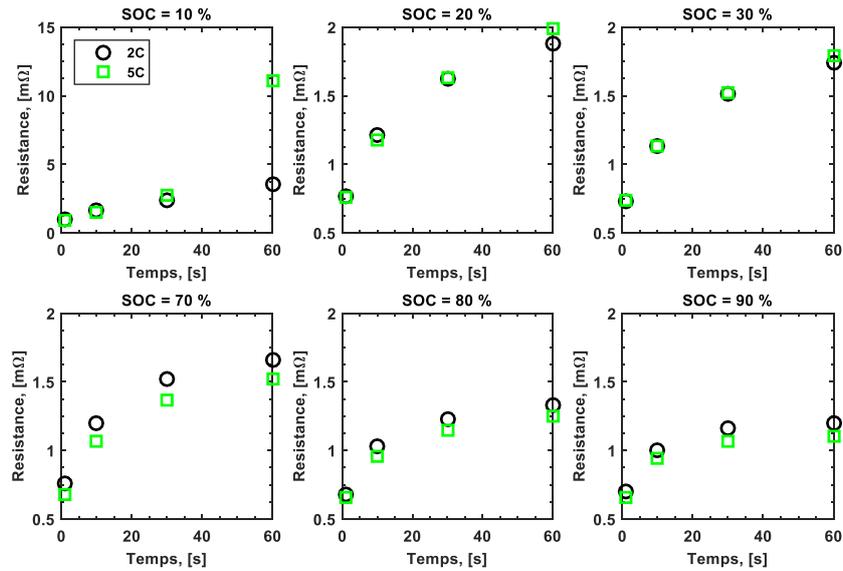


Fig. 2.9. Dépendance de la résistance équivalente au temps d'impulsion pour les régimes 2C et 5C à différents états de charge, à 25 °C en décharge.

Néanmoins, notons qu'aux états de charge extrêmes l'influence du régime de courant impacte plus significativement la valeur de la résistance équivalente. Comme ce qui est vu sur la figure (Fig. 2.9) à l'état de charge 10 %, où la résistance à 60 s pour le régime 5C est bien plus grande que pour le régime 2C.

Dépendance de la résistance avec la température

La résistance équivalente dépend également de la température. Pour prendre en compte cette dépendance, la valeur de la résistance sur une gamme de température allant de 10 °C à 55 °C a été extrapolée. L'extrapolation est réalisée en interpolant par un spline cubique les valeurs de résistance à différentes températures à partir des courbes datasheet $R = f(SOC)$ estimées à 10 s fournis par le constructeur à 50 % d'état de charge.

La figure suivante (Fig. 2.10) montre l'évolution de la résistance en fonction de la température pour les différents temps d'impulsion. Le comportement est clairement non linéaire et les écarts des résistances entre les différents temps se réduisent avec l'augmentation de la température.

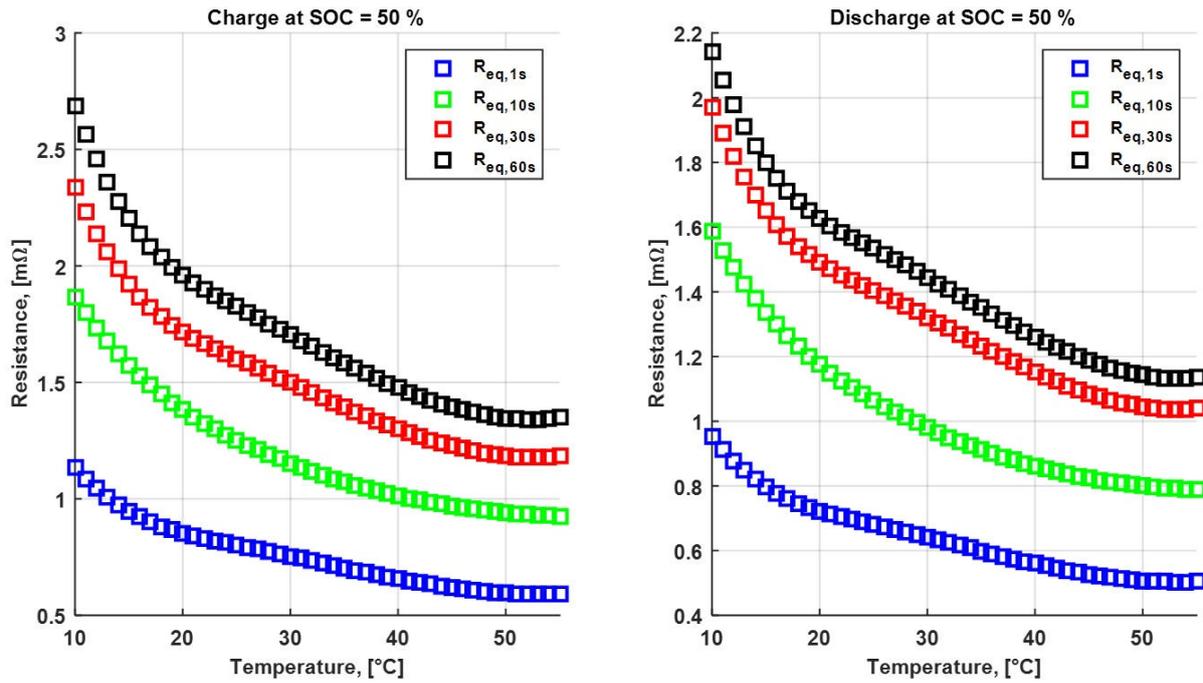


Fig. 2.10. Dépendance de la résistance avec la température à différents temps d'impulsion en charge et en décharge, l'exemple est donné avec un régime 5C et un état de charge initial de 50 %.

On note que plus la température baisse plus la résistance augmente. Il est possible d'admettre que lorsque la température décroît, le gradient de concentration des espèces en solution augmente [67]. Ce qui contribue à augmenter la résistance ionique du milieu et conduit à une résistance plus élevée. L'extrapolation des résistances à des températures négatives n'a pas été réalisée car il a été considéré que le stockage est placé dans un container climatisé dans une région climatique dont les températures moyennes annuelles oscillent autour de 20 °C [68].

Les mesures des résistances en fonction du SOC aux différentes durées d'impulsion au régime 2C en décharge et en charge aux températures de 10 °C et 20 °C sont représentés aux figures suivantes (Fig. 2.11 et Fig. 2.12). A la température de 10 °C, la résistance est plus grande, comme ce qui a été constaté dans les données datasheet du constructeur. Il est également observé qu'aux états de charge extrêmes, la résistance augmente beaucoup plus significativement.

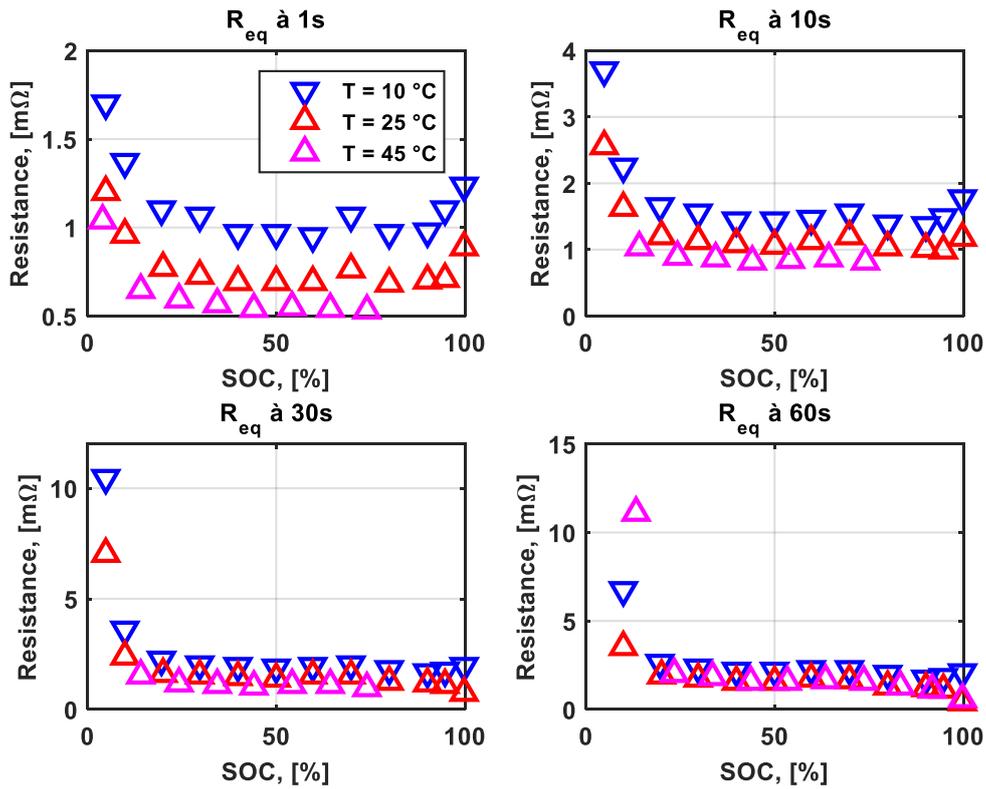


Fig. 2.11. Résistance mesurée en fonction du SOC absolu en décharge, aux différents instants de l'impulsion aux températures de $10^\circ C$, $25^\circ C$ et $45^\circ C$.

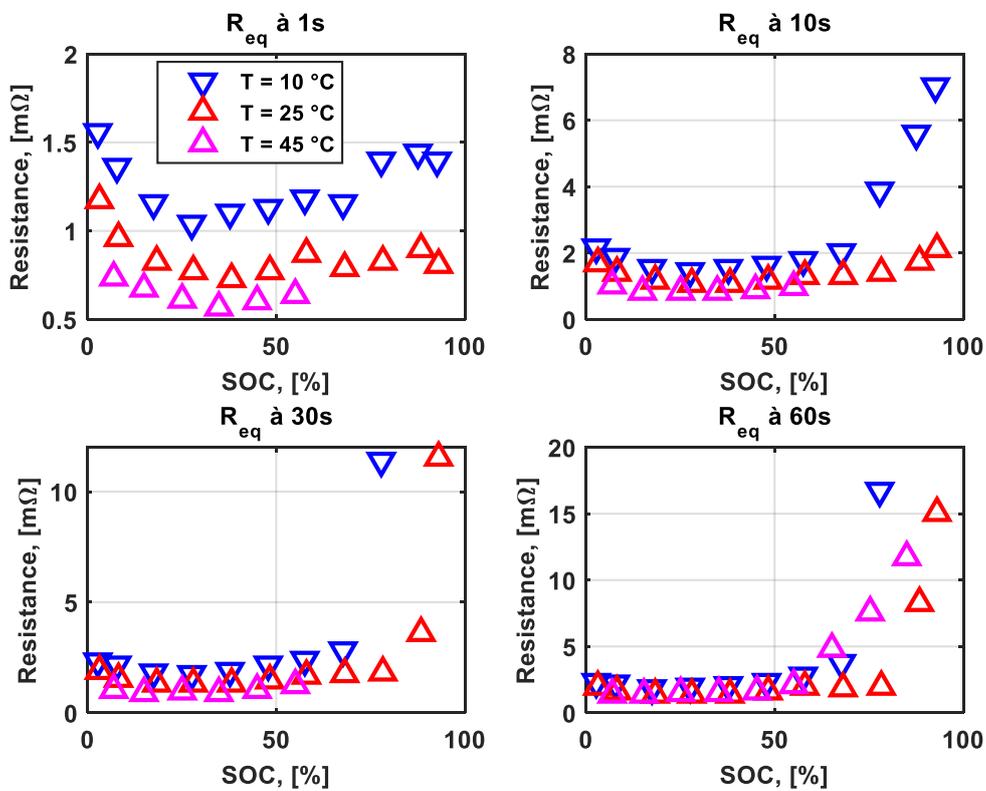


Fig. 2.12. Résistance mesurée en fonction du SOC absolu en charge, aux différents instants de l'impulsion aux températures de $10^\circ C$, $25^\circ C$ et $45^\circ C$.

En effet, à basse température la capacité disponible est plus faible, les seuils de tension minimum et maximum sont plus rapidement atteints à cause d'une résistance plus élevée. Ceci est particulièrement visible sur la figure (Fig. 2.13) en observant le profil de tension en charge et décharge continue au régime C/2 en fonction de la capacité (cumul d'ampères-heures) aux températures 10 °C, 25 °C et 45 °C.

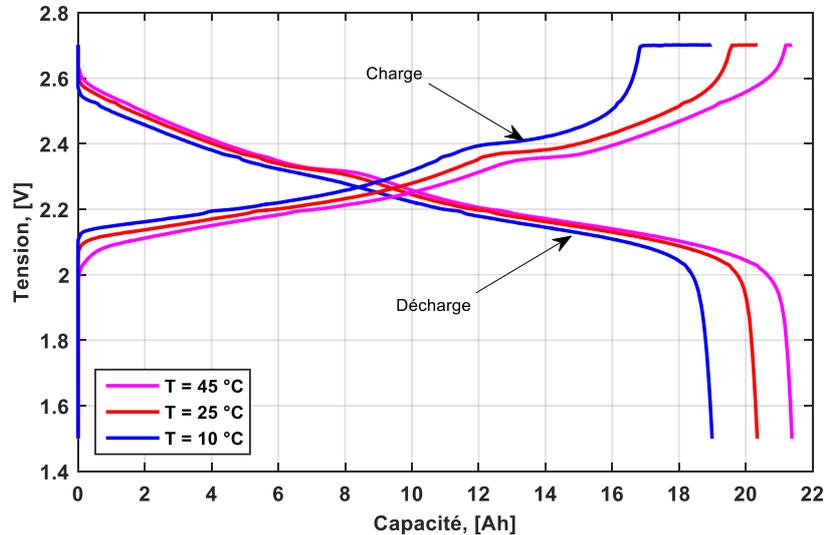


Fig. 2.13. Courbes de tension au régime C/2 en charge (courbes croissantes) et en décharge (courbes décroissantes) aux températures de 10 °C, 25 °C et 45 °C.

La chute de tension en début de décharge est plus prononcée à 10 °C qu'à 25 °C ou 45 °C. De plus à 10 °C, la chute de tension en fin de décharge se produit pour une quantité de charge déchargée plus faible. Par analogie en charge, l'augmentation de la tension est plus rapide en début de charge à 10 °C contrairement à 25 °C et 45 °C, et le seuil de tension maximal est atteint plus rapidement à 10 °C. À basse température, il y a donc une réduction de la capacité et une augmentation de la résistance interne qui induit une baisse de performances en termes d'énergie et de puissance.

2.4.3 Cartographie de résistance

La caractérisation permet ainsi d'obtenir une cartographie de la résistance en fonction de l'état de charge et de la température. Les résultats d'extrapolation pour une résistance à 1 s en décharge et en charge sont montrés à la figure suivante (Fig. 2.14).

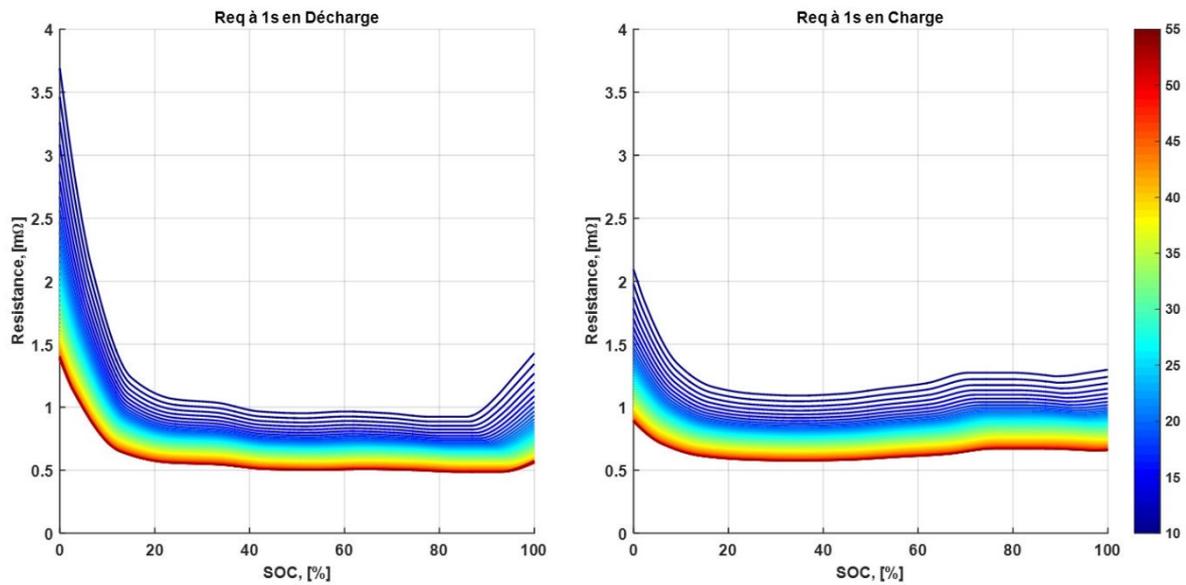


Fig. 2.14. Résistance interne extrapolée en fonction du SOC et de la température à partir des mesures de résistance à 25 °C, au régime 5C, l'axe de couleur représente la température.

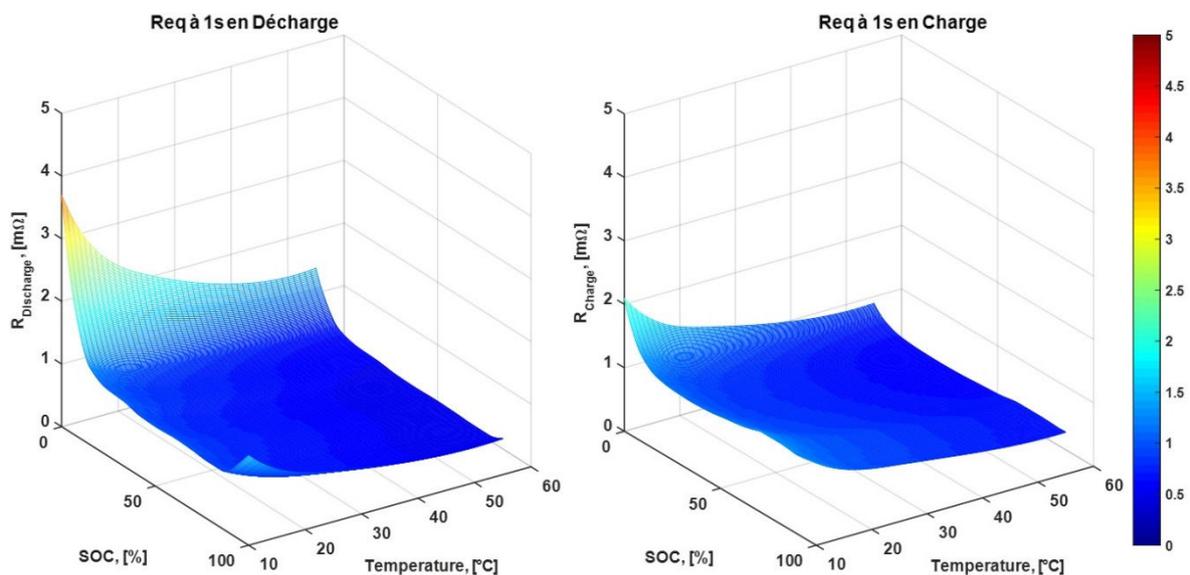


Fig. 2.15. Cartographie 3D de la résistance à 1 seconde extrapolée en fonction du SOC et de la température à partir des mesures de résistance à 25 °C, au régime 5C, l'axe de couleur représente la valeur de la résistance.

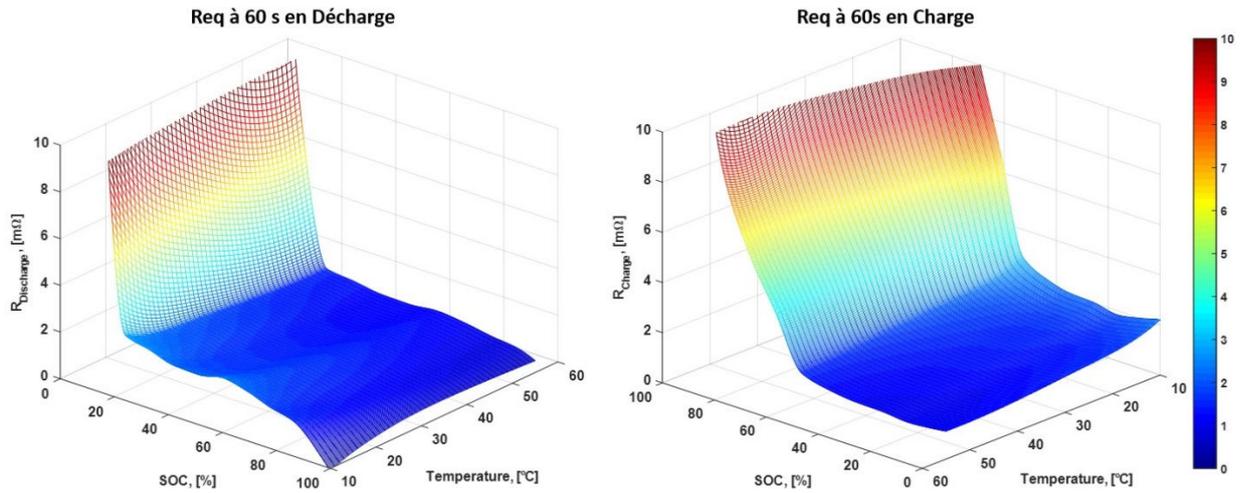


Fig. 2.16. Cartographie 3D de la résistance à 60 secondes extrapolée en fonction du SOC et de la température à partir des mesures de résistance à 25 °C, au régime 5C, l'axe de couleur représente la valeur de la résistance.

Comme ce qui a été vu, la résistance dépend du temps de manière non linéaire. Le temps auquel est déterminée la résistance est lié directement à la dynamique de fonctionnement de la batterie sous courant. Ainsi, une cartographie de résistances qui est déterminée à 1 seconde sera plus représentative de la résistance réelle de l'accumulateur sollicité avec des courants de très courtes périodes (de quelques secondes). À 60 secondes, la cartographie sera plus proche de la résistance de l'accumulateur sollicité pendant des périodes plus longues (de quelques minutes à quelques heures). C'est pourquoi le choix du temps de l'impulsion utilisé pour extraire les valeurs de résistance dépend du type de sollicitation qui sera soumis à la batterie. Pour des sollicitations continues à courant constant ou à puissance constante, des cartographies à 30 secondes ou 60 secondes peuvent être satisfaisantes pour simuler la réponse électrique d'un accumulateur. En revanche, si la sollicitation présente un profil plus dynamique, c'est-à-dire avec un courant périodique de période courte, une cartographie à 1 seconde ou à 10 secondes sera mieux adaptée pour estimer la réponse électrique.

2.4.4 Méthode par décharge et charge à régime continu

Dans les plages de SOC extrêmes (c'est-à-dire entre 0 % et 10 % et entre 90 % et 100 %), l'erreur sur la détermination de la résistance est beaucoup plus grande en raison de la variabilité temporelle de la résistance au cours de l'impulsion de courant. Les erreurs peuvent entraîner une mauvaise estimation de la chute de tension en début ou en fin de charge ou de décharge. La cartographie de résistance peut être comparée par rapport la résistance de polarisation sous courant de charge ou de décharge continue. Cette analyse permet de confronter la polarisation aux valeurs obtenues par la méthode impulsionnelle et d'affiner l'estimation du coude résistif en début et en fin de charge/décharge.

Lorsque la batterie fonctionne, le passage du courant induit une polarisation entre la tension de fonctionnement et la tension en circuit ouvert et provoque une chute de tension par

surtension. Cette chute de tension peut être caractérisée par une résistance dite de polarisation qui correspond au rapport entre la surtension et le courant :

$$R_{pol} = \frac{U - OCV}{I} \quad (2.12)$$

La résistance de la polarisation dépend du temps et de l'état de charge. Pour déterminer cette résistance, il convient d'estimer l'OCV de la cellule en fonction du temps. Pour cela, il suffit de calculer le SOC relatif dépendant du temps et de réaliser une interpolation linéaire de la courbe d'OCV déterminée à la section (2.3.1) sur les valeurs du SOC calculé. Le SOC relatif peut être alors déterminé pour l'ensemble du profil, un exemple est donné pour un test de charge/décharge à courant constant à la figure suivante (Fig. 2.17).

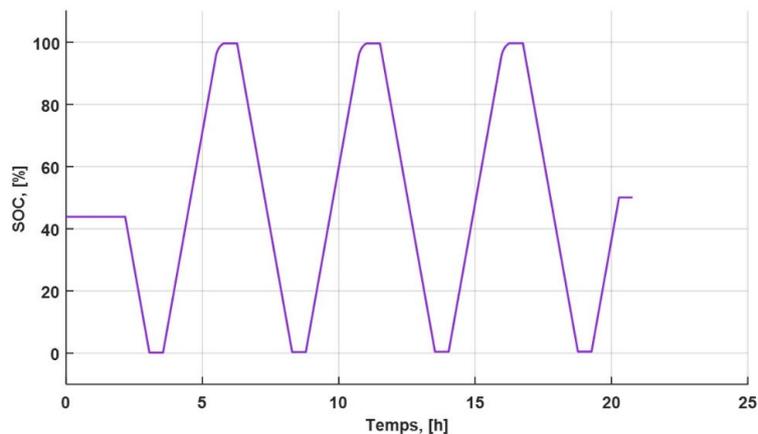


Fig. 2.17. Evolution de l'état de charge pour un profil de décharge/charge à courant constant à C/2.

L'OCV est ensuite déterminé par interpolation et peut être représenté pour l'ensemble du profil de tension (Fig. 2.18).

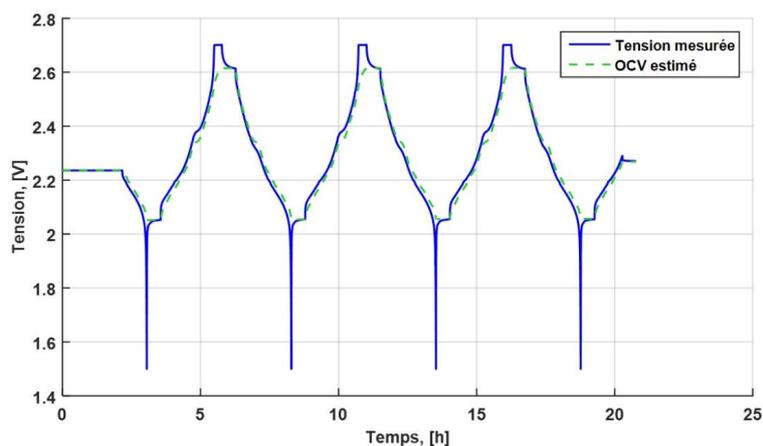


Fig. 2.18. Profil de tension et de l'OCV en fonction du temps pour un courant de décharge/charge au régime C/2.

La résistance de polarisation est calculée par l'équation (Eq. 2.12) en fonction de l'état de charge, comme le montre la figure suivante (Fig. 2.19).

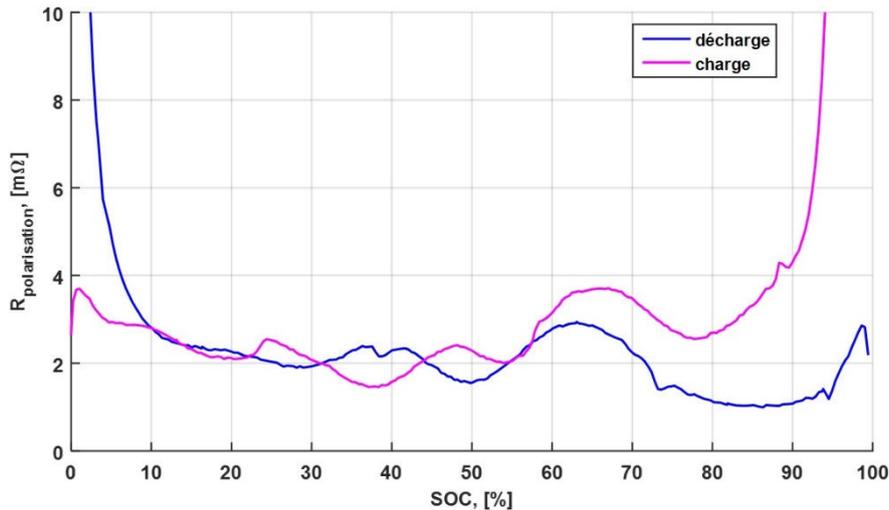


Fig. 2.19. Résistance de polarisation en fonction de l'état de charge pour une charge et une décharge au régime C/2 à 25 °C.

Les courbes obtenues (Fig. 2.19) sont bruitées par la présence d'ondulation en fonction de l'état de charge, ceci en raison de la méthode de détermination vue à l'équation (2.12), où la tension et l'OCV sont utilisées directement. L'amplitude plus marquée entre les SOC 60 % et 80 %, est due aux profils de tension et d'OCV qui présente un plateau très court autour de 70 % de SOC.

L'analyse de la résistance de polarisation avec les mesures de résistances équivalentes aux différents temps d'impulsion est montrée à la figure suivante (Fig. 2.20). Il s'agit de comparer les figures (Fig. 2.11) et (Fig. 2.12) à 25 °C avec les courbes de la figure (Fig. 2.19).

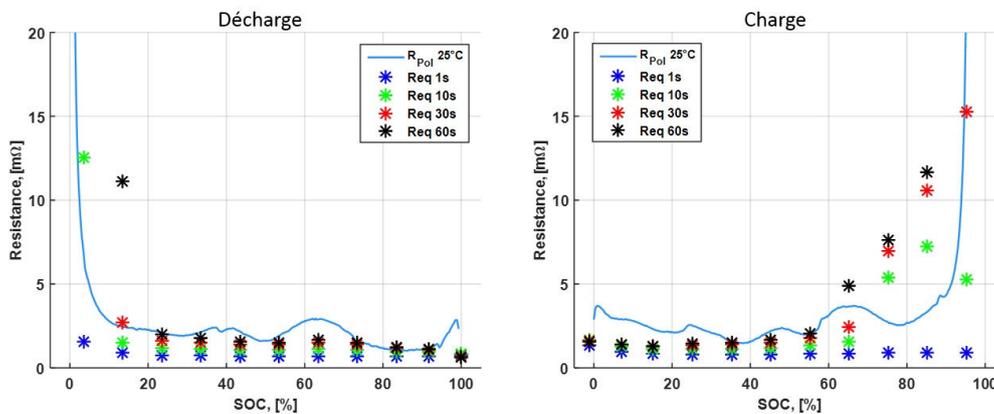


Fig. 2.20. Comparaison entre la résistance de polarisation obtenue sur un régime continu à C/2 avec les résistances obtenues par la méthode impulsionnelle aux différents temps d'impulsion à 25 °C en décharge et en charge.

Notons qu'en décharge, la résistance de polarisation est comparable à la résistance obtenue à 60 secondes entre 20 % et 90 % de SOC. En charge, la même comparaison est observée entre 20 % et 60 % de SOC. Des différences plus importantes sont observées en début de décharge et en fin de charge, où la résistance de polarisation est plus faible que les valeurs mesurées à 30 et 60 secondes. De même en fin de décharge et en début de charge, où la résistance de polarisation est légèrement plus grande.

2.4.5 Correction des cartographies de résistances

Les écarts observés au niveau des SOC extrêmes entre la résistance de polarisation et la mesure de résistance par impulsion sont principalement causés par la dépendance temporelle de la résistance et aux fortes variations de la tension en début et fin de charge et de décharge. La détermination de la résistance de polarisation permet d'évaluer le comportement résistif de la batterie dans les zones des SOC extrêmes. Cette analyse permet de rapprocher les valeurs de résistance obtenues par la méthode impulsionnelle aux valeurs de la résistance de polarisation.

L'impact des corrections de la cartographie sur la réponse électrique de l'accumulateur peut être mis en évidence, en simulant par un modèle simple (Modèle 1) le comportement de la cellule. Ce modèle met en jeu uniquement la tension à vide, la résistance et le courant, et peut être réduit au schéma du circuit électrique équivalent suivant (Fig. 2.21) :

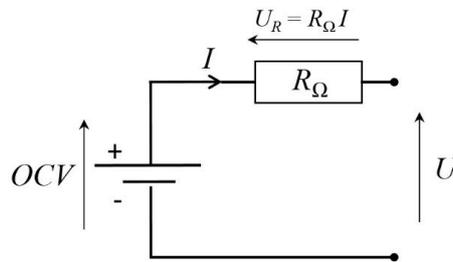


Fig. 2.21. Circuit électrique équivalent (Modèle 1) permettant de vérifier la cartographie.

La tension U est ainsi modélisée à partir de la cartographie d'OCV et de la cartographie de résistance, dépendantes toutes deux du SOC et de la température par l'équation suivante :

$$U(t) = OCV(SOC) - R_{\Omega}(SOC, T)I(t) \quad (2.13)$$

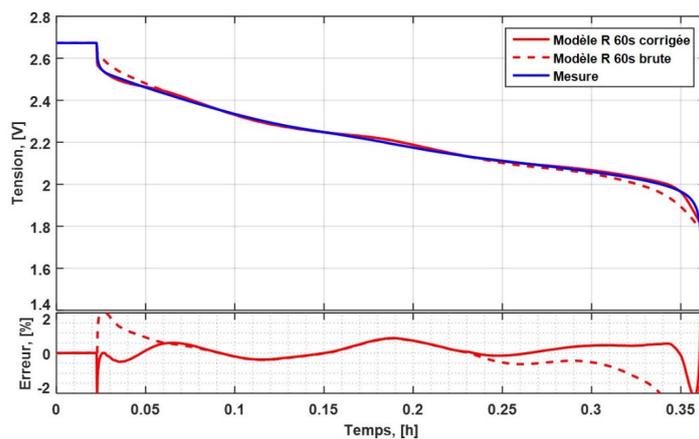


Fig. 2.22. Comparaison de la réponse électrique du modèle OCV+R entre une cartographie de résistance à 60 secondes brutes et une cartographie de résistance corrigée avec les valeurs de résistance de polarisation sur une décharge à courant constant d'amplitude 60 A.

La figure (Fig. 2.22) présente le résultat de la réponse électrique obtenue par le modèle 1 OCV+R simulé avec une cartographie de résistance à 60 secondes sans correction et avec la

même cartographie corrigée par les valeurs des résistances de polarisation dans les zones de SOC extrême. Les corrections par la résistance de polarisation permettent d'améliorer significativement la chute de tension en début de décharge et l'estimation de la chute tension en fin de décharge est nettement meilleure. Sur l'ensemble du profil, les corrections permettent d'atteindre une erreur relative inférieure à 1 %, ce qui est parfaitement acceptable.

2.4.6 Simulation pour différentes durées de résistances

La méthode d'identification temporelle permet donc d'obtenir différentes cartographies de la résistance équivalente à différents temps d'impulsion. Les résultats obtenus pour un profil CC+CV en décharge/charge à $C/2$ à 25 °C sont présentés avec les cartographies de la résistance identifiées à 1 s, 10 s et 60 s. Toutes les cartographies ont été corrigées en fonction de la résistance de polarisation. Bien que l'erreur relative obtenue soit globalement inférieure à 2 %, il est à remarquer que le modèle peine à simuler correctement la réponse en tension en fin de décharge et en fin de charge. La chute de tension est très légèrement mieux estimée avec une cartographie identifiée à 60 s qu'avec une cartographie identifiée à 10 s ou 1 s. Ceci à cause des phénomènes de diffusion qui ont une dynamique plus lente. La cartographie de la résistance estimée à 60 s est donc la plus appropriée pour simuler le comportement électrique de la batterie lorsqu'elle est sollicitée à faible régime. Par ailleurs, en fin de charge, durant la charge d'entretien CV (floating), on constate de fortes divergences du modèle.

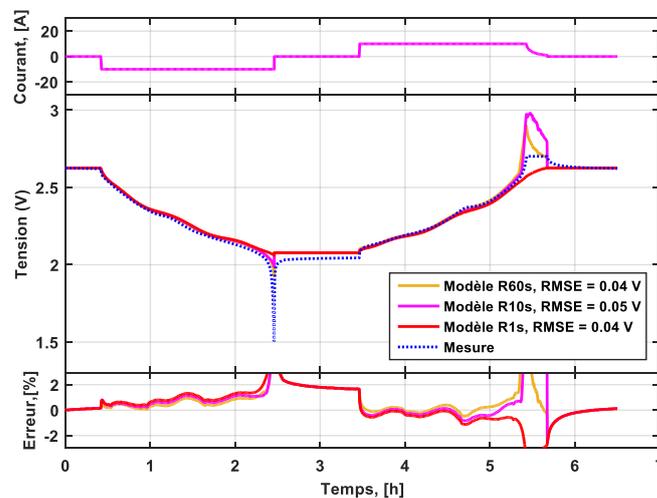


Fig. 2.23. Résultats de simulation du modèle électrique statique (Modèle 1) avec différentes cartographies identifiées à 1s, 10s et 60s pour un profil de décharge/charge à $C/2$ à 25 °C .

Pour obtenir une réponse électrique satisfaisante et estimer correctement les pertes électriques de la batterie, il a été choisi d'identifier les paramètres électriques d'un modèle dynamique à partir des essais d'impulsions. Le modèle permettra de mieux prendre en compte la dynamique du transfert de charge et le phénomène de diffusion. Dans ce qui suit, il est proposé d'identifier une cartographie par une méthode temporelle et par une méthode fréquentielle.

2.4.7 Identification par analyse temporelle du modèle dynamique

La cartographie de la résistance interne de la batterie déterminée par la méthode précédente est limitée pour estimer correctement les chutes de tension, car elle ne tient pas compte des comportements dynamiques de la batterie. En effet, la méthode ne permet pas de dissocier la résistance interne (contribution des collecteurs et de l'électrolyte) de la résistance de transfert de charge et de diffusion, propre à la réaction électrochimique.

Les méthodes par identification des paramètres électriques deviennent alors envisageables. Il existe deux principes différents de résolution pour identifier les paramètres électriques d'un modèle : un principe qualitatif basé sur la connaissance du système à identifier et fixant une structure ayant des paramètres inconnus (système du type « boîte grise » ou « boîte noire »), ou bien un principe quantitatif basé sur la détermination des paramètres inconnus d'un modèle selon un critère d'optimisation entre des données réelles et simulées. On distingue aussi deux types d'approches possibles, l'une fréquentielle et l'autre temporelle. Il a été fait le choix ici, d'utiliser dans un premier temps une approche temporelle par méthode itérative.

Le principe quantitatif permet de comparer le profil de tension mesuré en fonction du temps avec le profil de tension simulé par un modèle électrique selon un critère ε d'optimisation. Les mesures utilisées dans cette approche sont issues du même essai que celui utilisé dans la méthode impulsionnelle, car il s'agit de mesures chronopotentiométriques réalisées à différents états de charge. Les données sont prétraitées afin de séparer pour chaque état de charge, le profil de tension résultant de l'impulsion de courant de 60 secondes au régime 5C à la température de 25 °C. Pour chaque impulsion, la procédure d'identification suivante (Fig. 2.24) est appliquée pour extraire les paramètres d'un modèle électrique (Modèle 2), représenté en (Fig. 2.25).

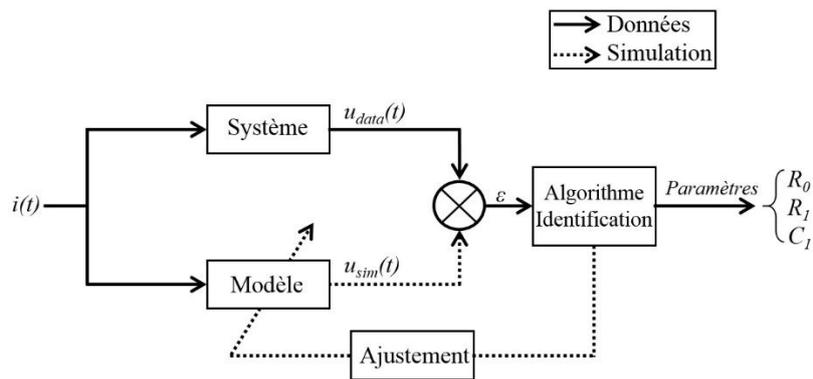


Fig. 2.24. Schéma du processus d'identification quantitatif temporel par méthode itérative.

Le système du schéma ci-dessus (Fig. 2.24), correspond à la réponse en tension mesurée durant une impulsion de courant. L'optimisation est réalisée par critère des moindres carrés qui minimise le carré des écarts entre le signal mesuré $u_{data}(t)$ et le signal simulé $u_{sim}(t)$ défini par :

$$\varepsilon(\Theta) = \sum_{k=1}^N (u_{data}(t_k) - u_{sim}(t_k, \Theta))^2 \rightarrow \min \quad (2.14)$$

Où Θ est l'estimateur des paramètres R_0 , R_l et C_l du circuit de la figure (Fig. 2.25). L'algorithme utilisé fait partie de l'outil Optimization Toolbox Matlab® [69], il s'agit d'une résolution itérative du système non linéaire par les méthodes de Coleman-Li [70], [71].

Il a été choisi d'approximer le comportement de l'impédance de la batterie selon l'hypothèse de Nernst de la diffusion limitée. En effet, le comportement dynamique de la cellule se stabilise vers un équilibre en fonction de la constante de temps de la diffusion. Selon cette hypothèse, le phénomène de diffusion se comporte de manière purement résistive avec le temps, ce qui permet de considérer que la surtension en fin d'impulsion de courant tend vers le produit d'une résistance de diffusion R_d par le courant.

Or, cette résistance de diffusion est un terme qui vient s'ajouter à la résistance électrolytique R_e et au transfert de charge. La somme résistive des phénomènes s'apparente donc à une résistance équivalente en régime quasi-stationnaire dite résistance quasi-stationnaire R_{qs} qui peut s'exprimer sous la forme suivante :

$$R_{qs} = R_e + R_{tc} + R_d \quad (2.15)$$

Le modèle utilisé pour l'identification du système est structuré sous la forme d'un modèle de Randles temporel modifié et simplifié à un module R//C (Modèle 2) présenté à la figure suivante (Fig. 2.25) :

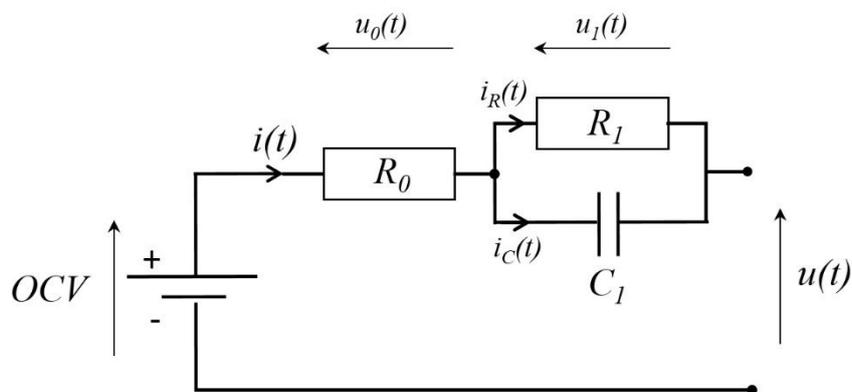


Fig. 2.25. Schéma du modèle électrique (Modèle 2) utilisé lors de l'identification des paramètres pour modéliser la réponse en tension.

Le modèle présenté ci-dessus permet de modéliser une dynamique globale du comportement de la batterie. Le comportement dynamique dans ce type d'approche simplifiée est considéré connu. La résistance R_0 représente la somme de la résistance de l'électrolyte et du transfert de charge, la résistance R_l représente la résistance de diffusion, et la capacité C_l est représentative des phénomènes diffusifs à l'intérieur de la batterie. Remarquons que cette simplification ne permet pas de dissocier les phénomènes de transfert de charge et de la capacité de double couche ayant des dynamiques beaucoup plus rapides et par conséquent des constantes de temps très courtes comparées à la diffusion. Il est difficilement envisageable de

vouloir dissocier ces phénomènes très rapides par analyse temporelle à cause des fréquences d'acquisition et des niveaux de précision de l'appareillage d'expérience. La solution analytique du modèle électrique est donnée par relation suivante :

$$u(t) = OCV - R_0 i(t) - R_1 i(t) \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{R_1 C_1}\right) \right] \quad (2.16)$$

Les réponses en tension de la batterie et le résultat de simulation par le modèle électrique sont représentées aux figures suivantes en décharge (Fig. 2.26) et en charge (Fig. 2.27) pour différentes impulsions de courant appliquées à différents états de charge. Une bonne reproduction du modèle plus la plage de SOC est constatée entre 10 % et 95 %.

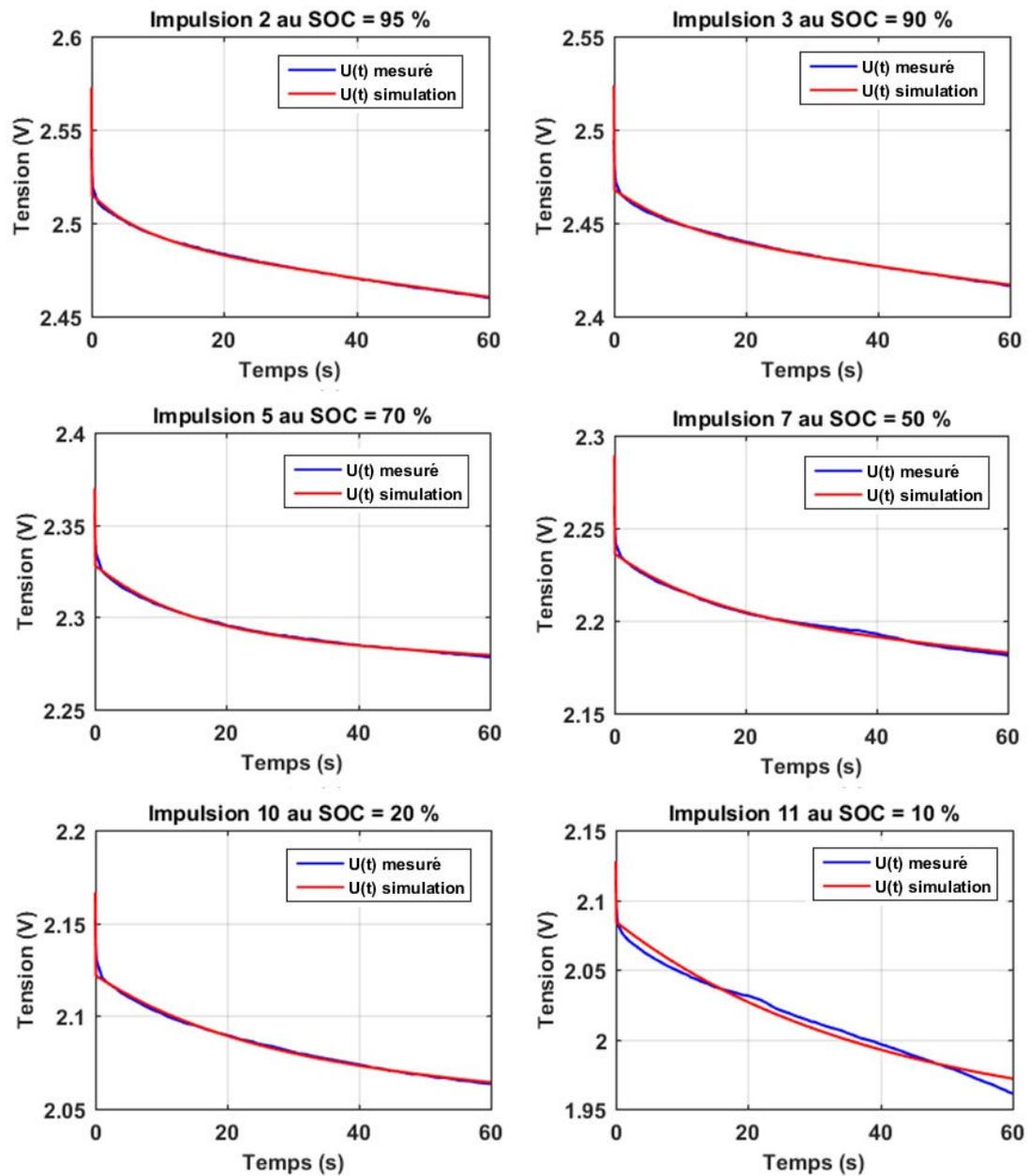


Fig. 2.26. Résultat du modèle de simulation et tension mesurée durant les impulsions de courant n° 2, 3, 5, 7, 10 et 11 en décharge à 5C et à 25°C.

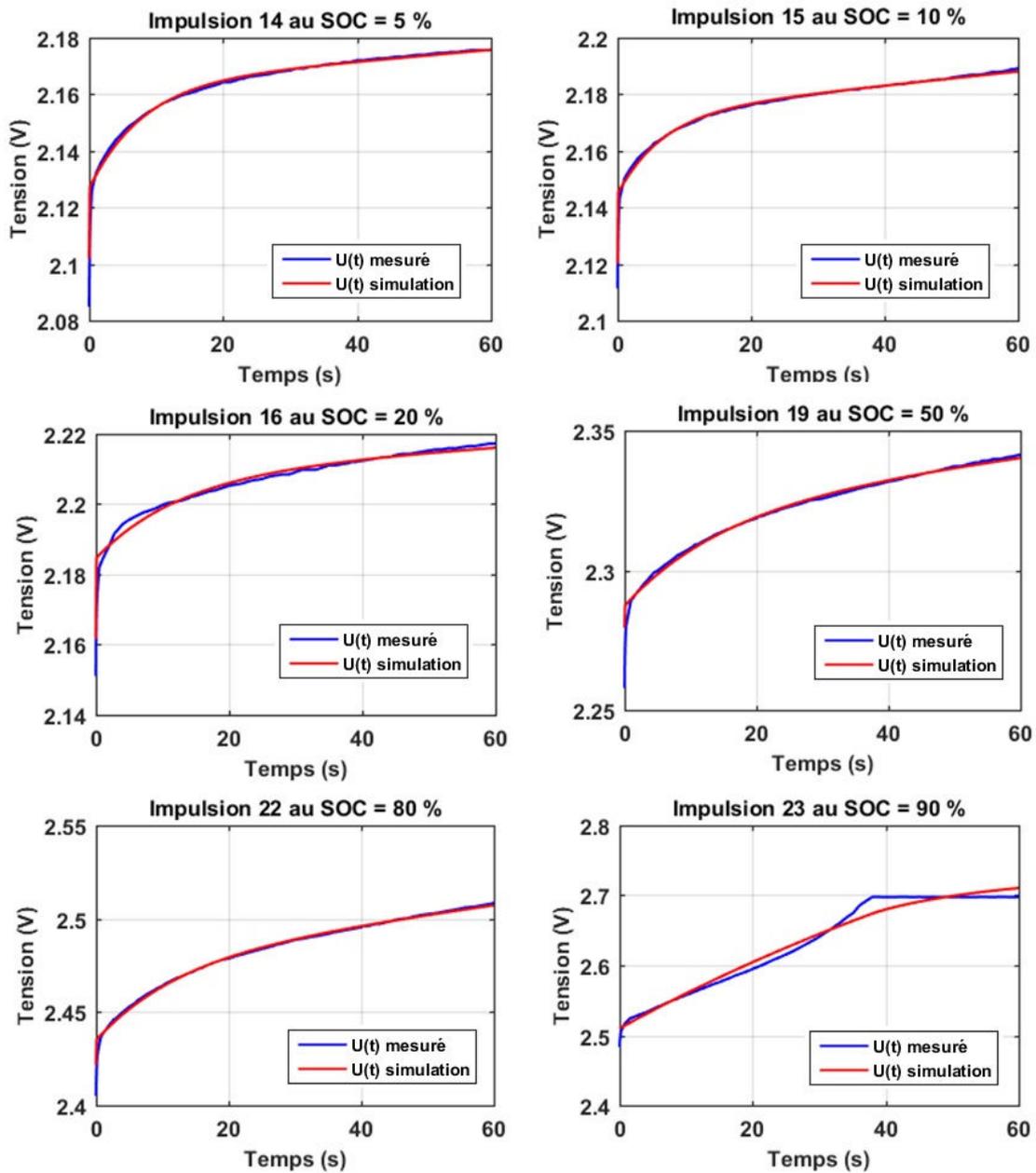


Fig. 2.27. Résultat du modèle de simulation et tension mesurée durant les impulsions de courant n° 14, 15, 16, 19, 22 et 23 en charge à 5C et à 25°C.

Les résistances R_0 et R_1 sont identifiées sur les impulsions de 60 s réalisés à différents états de charges (Fig. 2.26 et Fig. 2.27). Les résultats sont représentés à la figure suivante (Fig. 2.28) en charge et décharge.

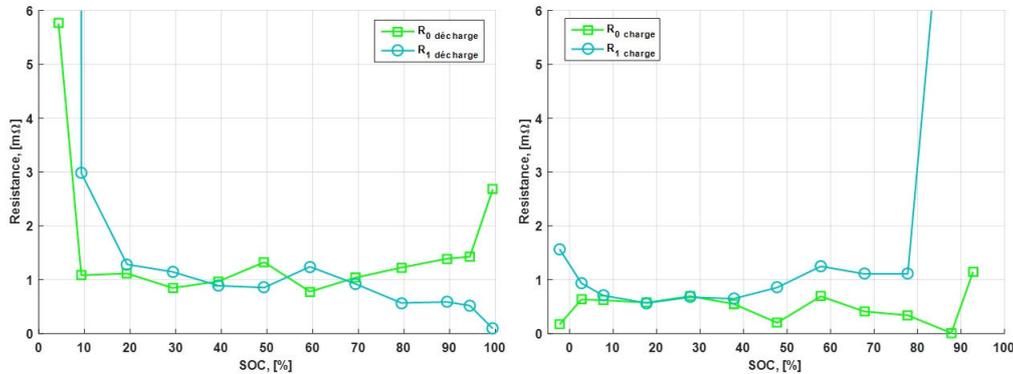


Fig. 2.28. Résultats de l'identification pour les paramètres R_0 et R_1 à 60 s en fonction du SOC, optimisés sur l'essai d'impulsions au régime 2C à 25 °C.

Les résistances sont du même ordre de grandeur et elles présentent le même comportement en fonction de l'état de charge. Les variations d'amplitude des résistances avec le SOC sont contenues dans 1 mΩ sur la plage 20 % à 90 % de SOC.

La capacité C_1 obtenue par l'identification est montrée à la figure suivante (Fig. 2.29) en charge et en décharge.

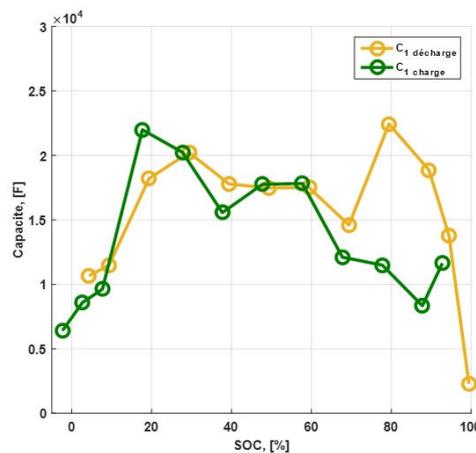


Fig. 2.29. Résultats de l'identification pour le paramètre C_1 en fonction du SOC, optimisé sur l'essai d'impulsions au régime 2C à 25 °C.

Les résultats montrent que la capacité évolue en fonction du SOC autour de 15 000 F et diminue aux états de charge extrêmes.

La résistance équivalente quasi-stationnaire du système est déterminée par la somme des résistances R_0 et R_1 obtenue à la figure (Fig. 2.28) :

$$R_{qs} = R_0 + R_1 \quad (2.17)$$

La figure ci-dessous (Fig. 2.30) montre que les résultats obtenus de la résistance (Eq. 2.17) identifiée à 2C à 60 s sont comparables à la résistance ohmique R déterminée par la surtension sous des impulsions au régime 2C à 60 s. De plus, la résistance de polarisation obtenue au régime C/2 est relativement comparable en décharge à la résistance ohmique et à la résistance équivalente (Eq. 2.17). En charge, on note que la résistance de polarisation est légèrement plus élevée.

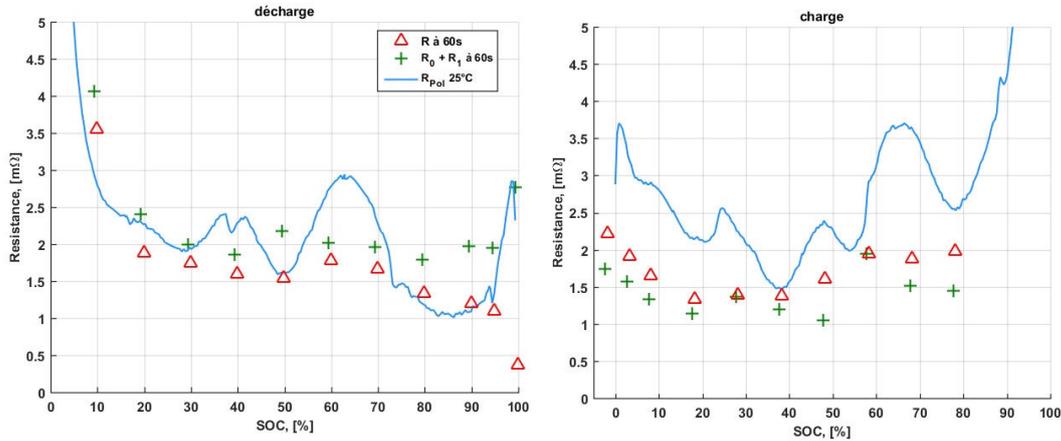


Fig. 2.30. Comparaison entre la résistance ohmique R , la résistance équivalente R_0+R_1 et la résistance de polarisation R_{pol} à C/2 en fonction du SOC, en décharge et en charge à 25 °C.

Comme ce qui vient d'être vu, les analyses temporelles permettant de déterminer la cartographie (carto 1) de l'impédance de la batterie à partir d'essais d'impulsions. La première approche a été de considérer uniquement le comportement statique de la batterie (Modèle 1) en déterminant la résistance interne équivalente en fonction de l'état de charge. Cette approche simpliste, implique de négliger les phénomènes dynamiques. Dans cette approche, les valeurs de résistance obtenues aux SOC extrêmes ont été corrigées par comparaison avec la résistance de polarisation déterminée en régime continu de courant. Dans la seconde approche temporelle, il a été choisi d'utiliser un circuit électrique équivalent $R+R//C$ (Modèle 2). Ce modèle a permis d'extraire une seconde cartographie des résistances R_0 et R_1 et de la capacité C_1 . Par la suite, une analyse fréquentielle sera choisie à titre de comparaison. Cette analyse permettra d'identifier les paramètres d'un circuit électrique équivalent $R+R//C+R//C$ (Modèle 3) et de pouvoir comparer ce modèle au modèle $R+R//C$.

2.4.8 Principe de la spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance (EIS⁴¹) est une technique courante utilisée pour caractériser le comportement dynamique des batteries [63], [72], [73]. L'analyse dans le domaine fréquentiel de la batterie, conduit à faire des mesures de son impédance en fonction

⁴¹ EIS : Electrochemical Impedance Spectroscopy.

de la fréquence du signal d'excitation (courant ou tension), et ceux aux différents états de charge et à différentes températures.

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = \frac{\int_0^{\infty} u(t)e^{-\omega t} dt}{\int_0^{\infty} i(t)e^{-\omega t} dt} \quad (2.18)$$

L'impédance $Z(\omega)$ d'un système peut se décomposer en une partie réelle et une partie imaginaire en fonction de la pulsation $\omega = 2\pi f$ du signal. Le principe de l'EIS repose sur l'application d'un courant $i(t)$ (ou d'une tension) à une fréquence f donnée sur une tension relaxée à l'OCV :

$$i(t) = I_0 \sin(\omega t) \quad (2.19)$$

$$Z(\omega) = \frac{U_0}{I_0} e^{j\phi} \quad (2.20)$$

Où dans le module de l'impédance (Eq. 2.20), U_0 et I_0 représentent respectivement la tension et le courant de crête et ϕ est le déphasage entre les signaux de courant et de tension. À partir des données mesurées, il est alors possible de tracer un diagramme de Nyquist, qui représente la partie imaginaire en fonction de la partie réelle de l'impédance. La figure ci-dessous montre un exemple d'un diagramme de Nyquist avec les différentes analyses qu'il est possible de faire en fonction de la région en fréquence.

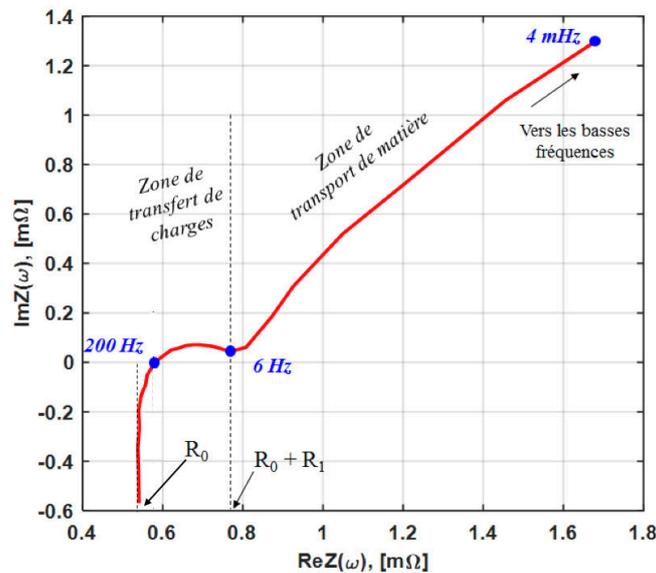


Fig. 2.31. Diagramme de Nyquist de l'impédance de la batterie à 15 °C à 60 % de SOC en décharge.

À haute fréquence, les phénomènes inductifs sont prédominants. Il s'agit bien souvent de l'inductance causée par les câbles de connexion du banc. La valeur de la résistance R_0 correspond au minimum de la partie réelle de l'impédance et peut être directement lue en abscisse. Lorsque la fréquence baisse, un premier arc de cercle apparaît, ce qui traduit un comportement dynamique qui s'apparente souvent à plusieurs phénomènes comme la SEI, la double couche ainsi qu'à l'impédance de transfert de charge [63], [74], [75]. L'abscisse au point à 6 Hz (correspondant au changement de courbure du spectre), est la somme de la

résistance R_0 et de l'impédance faradique réduite à une résistance de transfert R_1 . Au-delà de ce point, vers les basses fréquences, le comportement s'apparente plutôt au transport de matière. La stabilité temporelle du système n'est absolument plus garantie à basse fréquence en raison des trains de courant de plus en plus longs. L'analyse dans cette zone perd peu à peu de sens, dans la mesure où la qualité des données est fortement réduite par l'instabilité du système en temps.

Cet exemple peut s'identifier par le schéma CEE suivant :

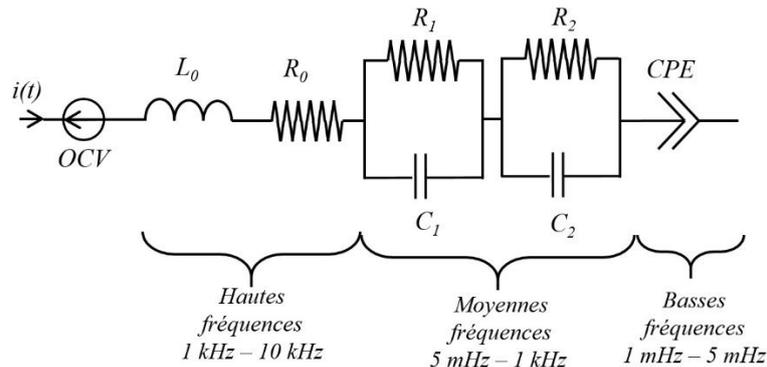


Fig. 2.32. Exemple d'un modèle CEE pour l'identification de l'impédance.

Où le comportement aux hautes fréquences est identifié avec l'ajout d'une inductance L_0 en série. La partie aux basses fréquences s'identifie par un CPE plus résistif ou plus capacitif en fonction de la forme du spectre.

2.4.9 Identification par analyse fréquentielle

Une méthode d'identification dans le domaine fréquentiel a été utilisée pour extraire les paramètres du modèle d'impédance. Une inductance est ajoutée pour modéliser les phénomènes à très hautes fréquences. Une résistance est ajoutée en série pour modéliser le comportement résistif des collecteurs et de l'électrolyte. La diffusion peut être approximée selon l'hypothèse de Nernst (diffusion limitée), comme ce qui a été supposé dans le cadre de l'analyse temporelle. Mais en vue des profils des spectres obtenus, il semble que la diffusion serait mieux représentée par une impédance d'un élément à phase constante qui permettrait de modéliser plus aisément les parties du spectre à basse fréquence. Les impédances complexes sont des fractions rationnelles qui peuvent se décomposer en une série de termes de premier ordre soit en considérant le théorème de Mittag-Leffler [76], soit en considérant un développement en série de Laurent dans l'approximation de Padé [77]. Ce qui permet de considérer une structure équivalente formée de modules R//C parallèles ajoutés en série (appelée aussi structure de Foster). Néanmoins, nous nous sommes limités à l'ajout de deux modules R//CPE où les CPE permettent de s'adapter aux hypothèses de diffusion en fonction de l'ordre d'impédance. Le premier module R//CPE modélise le comportement du transfert de charge et de la capacité de double couche et le second module modélise le comportement du

transfert de matière et de la diffusion. Afin d'adapter le modèle aux très basses fréquences, un CPE en série a été ajouté et remplacé par une capacité. Cette capacité traduit le fait que la tension à vide, qui dépend de l'état de charge, varie au cours de la mesure d'impédance en créant un effet capacitif [78]. Le modèle d'impédance choisi pour le domaine fréquentiel (Modèle 3) est présenté à la figure ci-dessous :

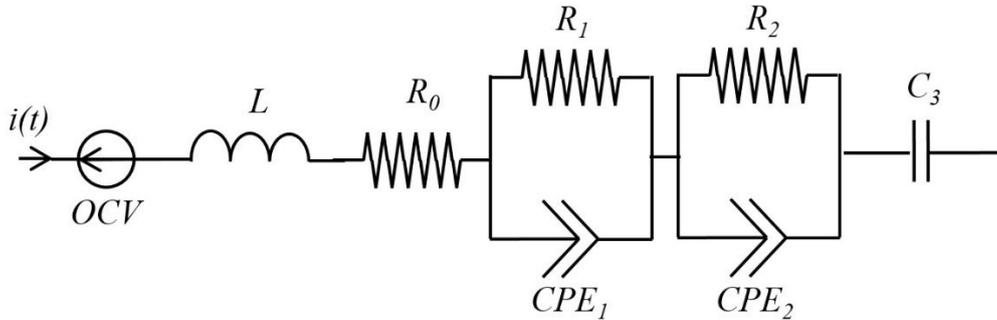


Fig. 2.33. Schéma du circuit électrique équivalent choisi (Modèle 3) pour modéliser la batterie dans le domaine fréquentiel.

L'impédance d'un CPE peut s'écrire en fonction de la variable complexe p comme :

$$Z_{CPE}(p) = \frac{1}{Qp^\alpha} \quad (2.21)$$

La mise en parallèle d'un CPE et d'une résistance permet de modéliser le demi-arc de cercle (Annexe B) aux basses fréquences [79]. L'impédance du circuit R//CPE s'écrit alors :

$$Z_{ARC}(p) = \frac{R}{1 + RQ(p)^\alpha} \quad (2.22)$$

Où R est la résistance du circuit R//CPE, elle s'exprime en $[\Omega]$. L'écriture (Eq. 2.22) est rendue possible par la définition de la constante de temps moyenne du circuit R//CPE qui s'exprime comme :

$$\tau_{ARC} = \sqrt[\alpha]{Q \cdot R} \quad (2.23)$$

Durant l'identification, il est très difficile de dissocier Q , R et α , c'est même impossible en vue des autres paramètres à identifier. Aussi, il sera choisi pour l'identification, d'utiliser la définition de l'équation (Eq. 2.22) en fixant l'ordre d'impédance α à $0,6$ et $0,8$ respectivement pour les CPE_1 et CPE_2 .

L'impédance du circuit présenté à la figure (Fig. 2.33) s'écrit comme :

$$Z(i\omega) = Li\omega + R_0 + \frac{R_1}{1 + R_1Q_1(i\omega)^{\alpha_1}} + \frac{R_2}{1 + R_2Q_2(i\omega)^{\alpha_2}} + \frac{1}{C_3i\omega} \quad (2.24)$$

L'identification est quantitative selon une méthode d'ajustement itérative par l'algorithme de Levenberg-Marquardt. Ceci permettant d'optimiser les paramètres de la fonction complexe (Eq. 2.24) sur la partie réelle et imaginaire pure, comme le montre le schéma suivant.

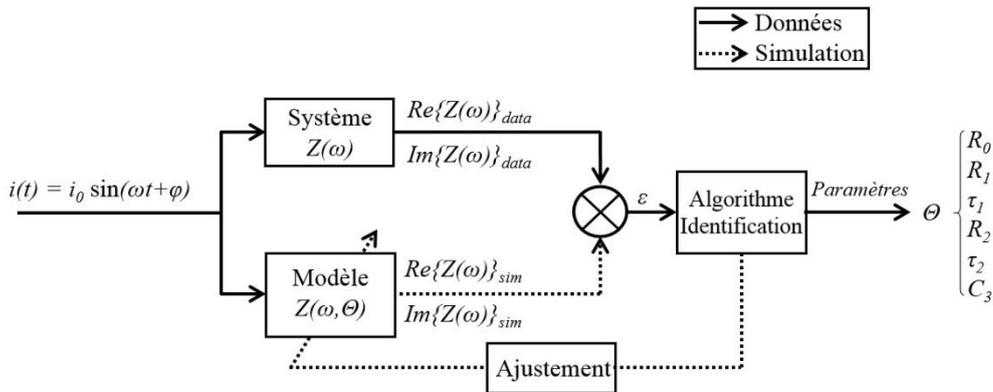


Fig. 2.34. Schéma du processus d'identification quantitatif fréquentiel par méthode itérative

L'optimisation se fait par les moindres carrés non linéaires en minimisant le critère suivant :

$$\varepsilon(\Theta) = \sum_{k=1}^N \left[\text{Re}\{Z(\omega_k)\}_{data} - \text{Re}\{Z(\omega_k, \Theta)\}_{sim} \right]^2 + \left[\text{Im}\{Z(\omega_k)\}_{data} - \text{Im}\{Z(\omega_k, \Theta)\}_{sim} \right]^2 \quad (2.25)$$

L'outil d'identification d'impédance du logiciel EC-Lab[®] de Bio-Logic a été utilisé pour déterminer une valeur de l'inductance moyenne mesurée avec les spectres d'impédance obtenus. Ce qui a permis de fixer l'inductance à 50 nH et de réduire le nombre de paramètres à identifier à six. L'identification a de nouveau été effectuée pour déterminer l'ensemble des paramètres que sont : R_0 , R_1 , τ_1 , R_2 , τ_2 et C_3 .

Un exemple est donné à la figure (Fig. 2.35) du résultat d'optimisation de la fonction (Eq. 2.24) pour les données obtenues à 6 % de SOC durant la charge à 35 °C. Les données sont sujettes aux erreurs des mesures, et le modèle induit aussi des erreurs qui se répercutent sur les paramètres identifiés.

Étant donné qu'il reste toujours très difficile de quantifier l'erreur de mesure sur les spectres d'impédance, il a semblé nécessaire d'ajouter l'intervalle de confiance à 1σ du modèle calculé à partir des résidus de la fonction objective de l'optimisation. Ceci est représenté par les courbes en pointillé rouge sur la figure suivante (Fig. 2.35).

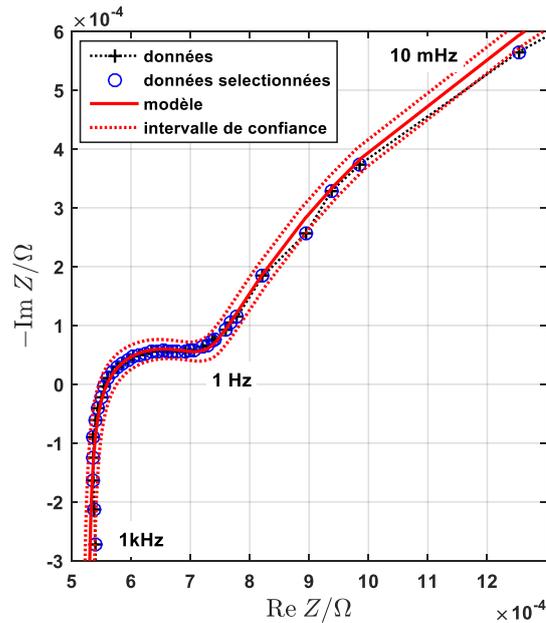


Fig. 2.35. Diagramme de Nyquist du résultat du modèle d'optimisation durant la décharge à 35 °C

Cependant, l'écart du modèle par rapport aux données est très acceptable dans la gamme des fréquences entre 10 mHz et 1 kHz. Notons qu'en dessous des 10 mHz, le modèle avec deux modules R//C peine parfois à simuler correctement les données et diverge aux basses fréquences. Ceci s'explique par la limite du modèle à simuler la diffusion. Comme ce qui a été observé, lorsque la fréquence tend vers zéro les impédances des modules R//C deviennent résistives et l'impédance de la cellule évolue avec une phase à 45° (phase correspondante à la fréquence de coupure⁴² du circuit)

2.4.10 Expérimentation de la méthode par spectre d'impédance

La spectroscopie d'impédance permet d'identifier les différents comportements de l'impédance de la batterie. Dans le cadre de nos travaux, une analyse a été réalisée par spectroscopie d'impédance aux températures de 15 °C, 25 °C, 35 °C et 45 °C, qui sont les températures communes auxquelles la batterie sera généralement soumise dans le cas d'une application stationnaire ou dans les régions méditerranéennes [68]. Le protocole consiste à placer la batterie dans une enceinte climatique à la température voulue en faisant attention au câblage pour limiter les phénomènes inductifs. La cellule est raccordée à un banc d'acquisition équipé d'un impédancemètre VMP⁴³ et d'un amplificateur de courant de 20 A de conception Bio-Logic. L'expérimentation est contrôlée par ordinateur avec le logiciel EC-Lab[®] de Bio-Logic.

⁴² Fréquence de coupure : Cette fréquence correspond à la fréquence limite du fonctionnement utile d'un circuit électrique.

⁴³ VMP : Versatil Multichannel Potentiostat.

Il a été choisi d'utiliser une mesure multi-sinus qui consiste à effectuer des mesures à diverses fréquences simultanément, contrairement à une mesure par sinus unique, où la mesure se fait à une fréquence donnée. Cette technique permet de réduire de trois à quatre fois le temps nécessaire à la spectroscopie classique par sinus unique avec la même précision [80], [81]. Par ailleurs, cela permet d'éviter le changement ou la dérive en temps du système électrochimique. La mesure multi-sinus développée dans le logiciel EC-Lab[®] permet de réduire le facteur de crête du signal, cependant la précision des mesures peut être améliorée en utilisant une technique d'autocorrélation des harmoniques pondérées, ce qui permet d'obtenir les mêmes caractéristiques de corrections utilisées pour les méthodes en sinus unique [82]. Notons que la méthode par multi-sinus a été utilisée en biologie pour des mesures de bio-impédances [83], [84].

La mesure multi-sinus est définie comme la somme en tension de même amplitude δ suivante :

$$u(t) = \delta \sum_{k=1}^N \cos(\omega_k t + \phi_k) \quad (2.26)$$

Où le déphasage ϕ s'exprime en fonction du nombre de fréquence de balayage N comme :

$$\phi_k = \phi_1 - 2\pi \sum_{n=1}^{k-1} \frac{k-n}{N} \quad (2.27)$$

La mise à température de la cellule nécessite 5 heures. Une mesure de capacité est effectuée au régime de $C/2$ en décharge et charge complète, avant de procéder à un titrage galvanostatique intermittent (GITT⁴⁴) à $C/2$. Le protocole complet en décharge et en charge dure 64 heures avant une autre mesure de capacité à $C/2$ et une remise à SOC 50%. Le temps total de l'expérimentation est de 96 heures soit 4 jours complets à une température donnée.

La méthode GITT [85]–[87] permet d'effectuer une série d'impulsions en charge ou en décharge à un régime faible afin de limiter les perturbations du système en conversant le plus possible son équilibre thermodynamique. Chaque impulsion est suivie par une pause d'une heure afin de stabiliser l'OCV ce qui permet de placer la batterie à un état de charge donné. Il a été choisi d'effectuer un balayage en SOC tous les 2,5 % entre 0 % et 10 % et entre 90 % et 100 % d'état de charge, puis un balayage tous les 10 % de SOC entre 10 % et 90 % d'état de charge. Après une période de pause d'une heure pour chaque impulsion, une analyse fréquentielle est alors effectuée entre 1,5 mHz et 5 kHz selon une méthode potentiostatique PEIS⁴⁵ avec une amplitude de 0,8 mV.

Il a été tenté d'évaluer la fidélité des données d'impédance en utilisant les transformations de Kramers-Kronig (Annexe C), mais seule l'observation des spectres sur les représentations de Bode permettent d'évaluer la qualité des spectres. Par ailleurs, les données entre 10 mHz et 1 kHz ne seront pas exploitées, car les résultats obtenus aux basses fréquences sont fortement perturbés et bruités en raison de la condition de stationnarité en temps qui n'est plus respectée. La mesure potentiostatique de la méthode PEIS, consiste à maintenir l'amplitude en

⁴⁴ GITT : Galvanostatic Intermittent Titration Technique.

⁴⁵ PEIS : Potentiostatic Electrochemical Impedance Spectroscopy.

tension à une valeur constante lors de la mesure, et la réponse est mesurée suite à l'excitation en courant du signal d'entrée.

S'il a été choisi d'utiliser la méthode PEIS, c'est par rapport à la conception de l'appareillage de mesure, car le banc Bio-Logic utilisé pour l'acquisition expérimentale est équipé d'un potentiostat. La méthode PEIS sera donc plus précise qu'une méthode galvanostatique. Notons aussi que si l'étape qui précède la mesure est un maintien en tension, alors une méthode potentiostatique sera mieux adaptée qu'une méthode galvanostatique [88].

La figure suivante (Fig. 2.36) présente les diagrammes de Nyquist de l'intégralité des spectres obtenus à 15 °C.

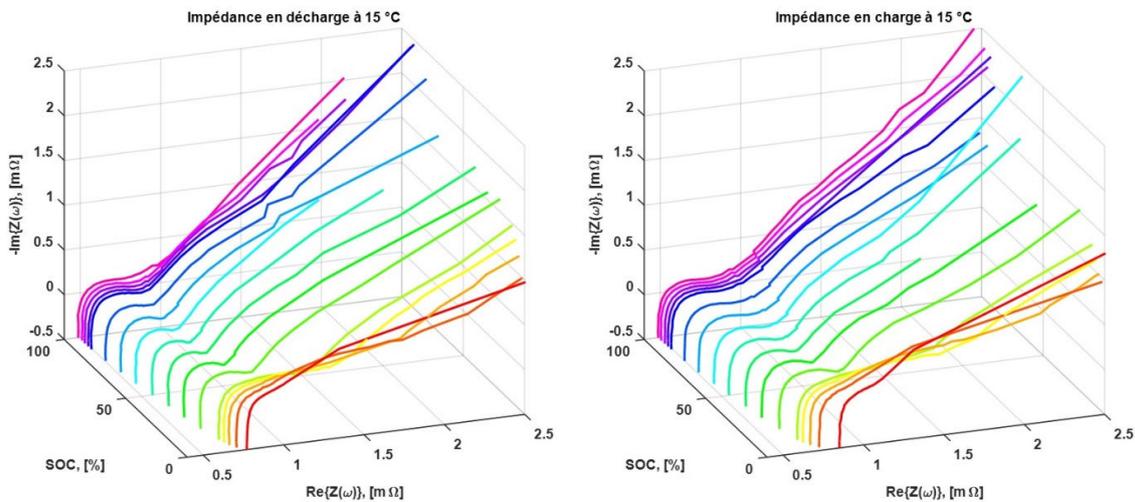


Fig. 2.36. Diagramme de Nyquist des spectres d'impédances obtenus à 15 °C pour chaque état de charge pour une gamme de fréquences entre 10 mHz et 1 kHz.

Pour des raisons de lisibilité graphique, nous nous limiterons à représenter les spectres pour sept états de charge différents comme à la figure ci-dessous (Fig. 2.37)

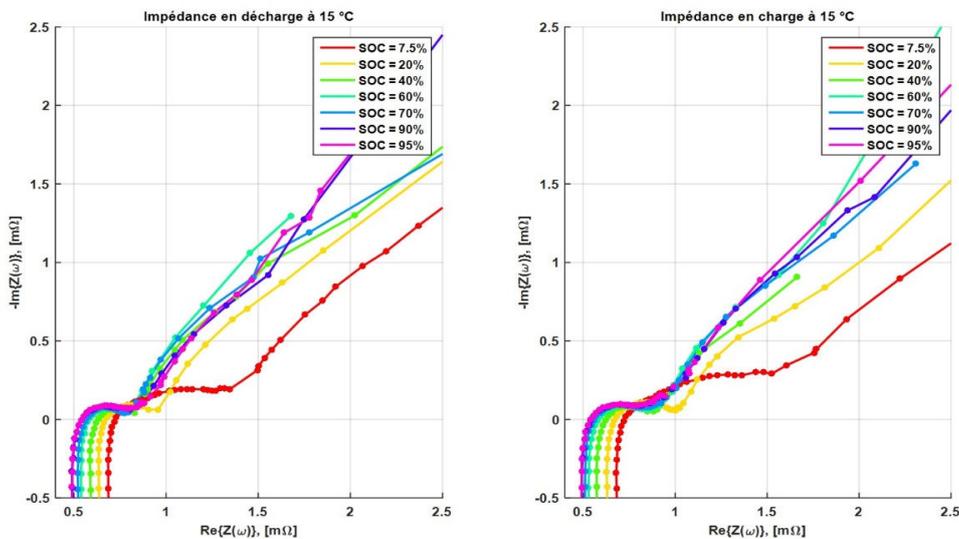


Fig. 2.37. Diagrammes de Nyquist pour sept états de charge différents en décharge et en charge pour une gamme de fréquences entre 10 mHz et 1 kHz.

Les figures (Fig. 2.36) et (Fig. 2.37) présentent une forte dépendance de l'impédance à l'état de charge aux hautes et basses fréquences. Aux hautes fréquences, cela se traduit par le décalage des spectres vers la gauche (Fig. 2.37). Aux moyennes fréquences, le demi-cercle se referme peu à peu avec le SOC croissant, ce qui montre que les phénomènes diffusifs deviennent de plus en plus limitants. Une baisse de la pente des spectres est constatée aux très basses fréquences pour le SOC 7,5 %, mais cela ne signifie pas qu'aux SOC petit, la diffusion serait plus limitante. En effet, en regardant sur le diagramme de Bode (Fig. 2.38), il est observé qu'aux très basses fréquences, le module de l'impédance $|Z|$ présente une divergence plus importante pour cet état décharge. Par ailleurs, aux moyennes fréquences, un léger déphasage peut être observé pour le spectre à 7,5 % de SOC. L'interprétation des spectres reste toujours très difficile au niveau des basses fréquences en raison de la perte de stationnarité temporelle de l'impédance. Par conséquent, il ne faut pas donner de signification particulière des spectres dans ces régions. On note cependant que les spectres présentent un très léger deuxième demi-cercle. Aux très basses fréquences, l'évolution quasi linéaire des spectres montre que la phase tend vers l'angle de 45° ce qui signifie que le système atteint sa limite de fonctionnement utile à basse fréquence (Fig. 2.38). L'hypothèse d'une diffusion semi-infinie de Warburg est donc valable aux très basses fréquences.

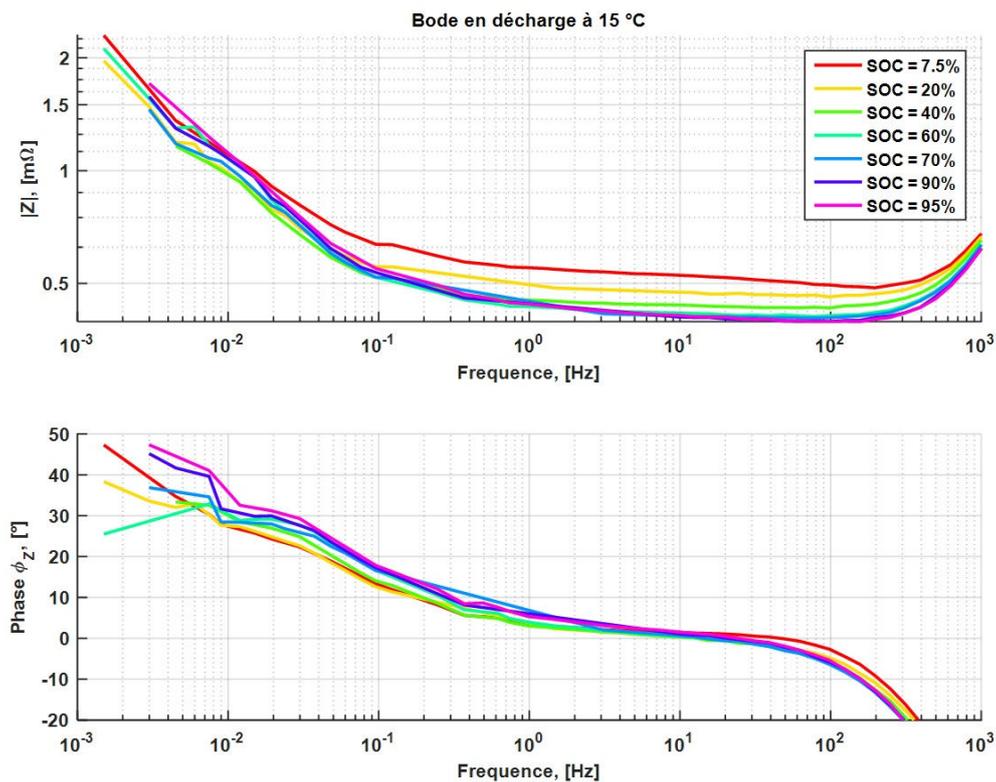


Fig. 2.38. Diagramme de Bode en décharge à 15 °C à différents états de charge.

Le module de l'impédance est bien superposable d'un état de charge à l'autre, sauf entre 7,5 % et 20 % de SOC, où le module augmente avec l'état de charge décroissant. On constate peu de déphasage, et l'angle de phase converge approximativement vers 45° aux très basses fréquences vers la fréquence de coupure. Cette analyse montre également que la qualité des spectres reste très acceptable.

L'impédance dépend également de la température, les figures suivantes présentent les spectres d'impédances en représentation de Nyquist (Fig. 2.39) et de Bode en décharge (Fig. 2.40) à l'état de charge 60 % en charge et en décharge.

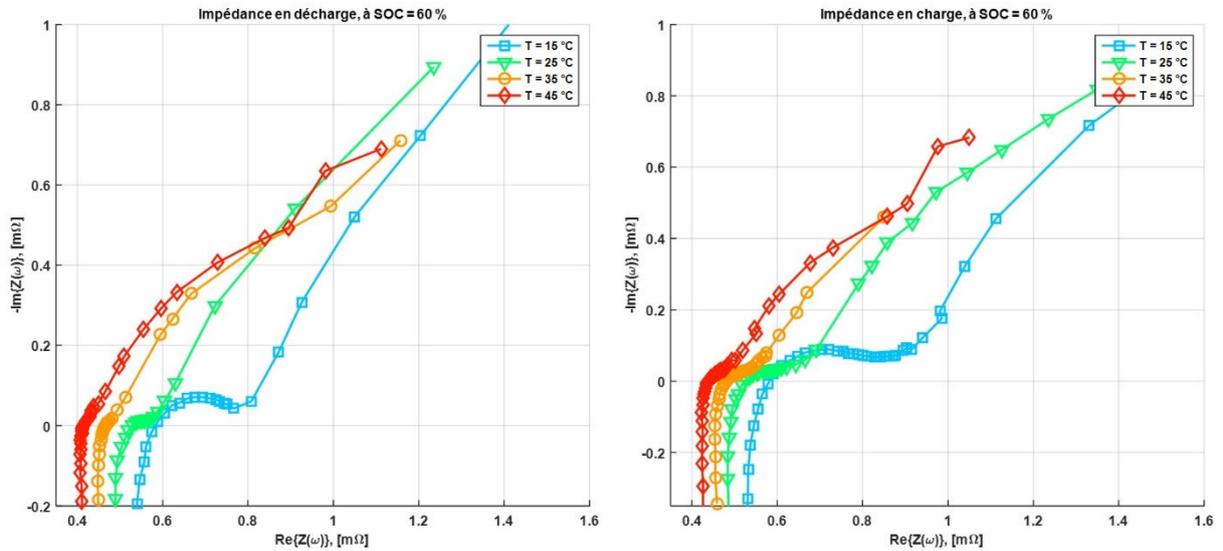


Fig. 2.39. Diagramme de Nyquist de l'impédance à 60 % d'état de charge en charge et en décharge à différentes températures.

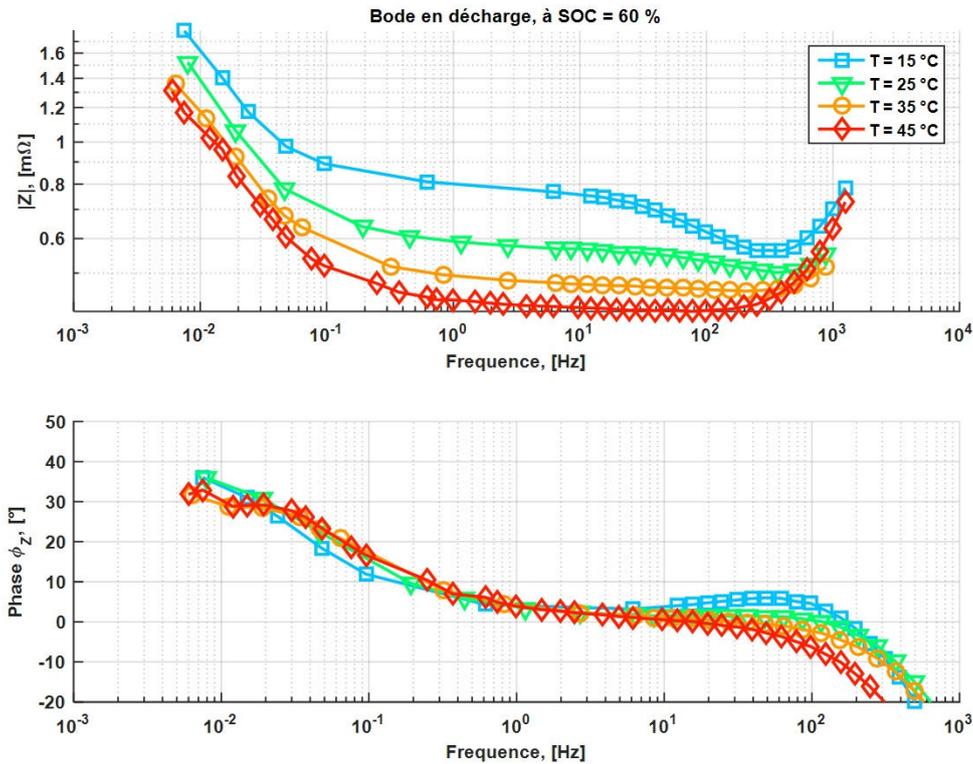


Fig. 2.40 Diagrammes de Bode à 60 % d'état de charge en décharge à différentes températures.

Bien que la résistivité des collecteurs augmente avec l'accroissement de la température selon une loi linéaire de la forme :

$$\rho = \rho_0(1 + \alpha T) \quad (2.28)$$

Où ρ_0 est la résistivité à 0°C , α le coefficient thermique et T la température.

La résistivité électrolytique quant à elle, diminue davantage avec l'augmentation de température en compensant de manière plus importante les résistivités croissantes des matériaux. Ce qui se traduit par une baisse de l'impédance à haute fréquence (décalage des spectres vers à la gauche selon l'axe réel du diagramme de Nyquist) (Fig. 2.39). Sur le diagramme de Bode (Fig. 2.40), le module de l'impédance augmente clairement avec la baisse de température, il n'est observé de déphasage entre 6 mHz et 10 Hz , sauf entre 10 Hz et 100 Hz pour les spectres 15°C et entre 10 Hz et 1 kHz pour le spectre à 45°C .

2.4.11 Cartographie des paramètres

À l'issue du processus d'identification, les paramètres identifiés sont représentés en fonction de l'état de charge pour chaque température. La figure suivante (Fig. 2.41) montre le résultat obtenu pour le paramètre R_0 du modèle 3 (Fig. 2.33), en fonction de l'état de charge pour chaque température en décharge.

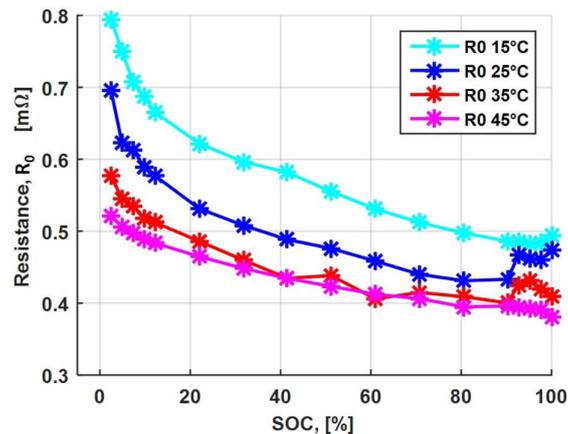


Fig. 2.41. Résultats de l'évolution de la résistance électrolytique R_0 en fonction de l'état de charge, obtenue par identification durant la décharge aux différentes températures.

La résistance R_0 , diminue légèrement avec l'état de charge croissant. Ce comportement n'est pas observé sur les autres paramètres résistifs identifiés (Fig. 2.42), à savoir R_1 pour la résistance de transfert de charge et R_2 pour la résistance de diffusion. Ce comportement de la résistance R_0 avec l'état de charge est probablement propre à la technologie étudiée. Ce comportement avec la température est également vérifié pour les résistances R_1 de transfert de charge et R_2 de diffusion.

Les résistances de transfert de charge et de diffusion identifiées par la méthode d'optimisation sont relativement stables entre 10 % et 90 % de SOC, et ceux pour chaque température. Une augmentation significative est observée au niveau des plages de SOC extrêmes entre 0 % et 10 % et 90 % 100 % de SOC, comme le montre les figures (Fig. 2.42).

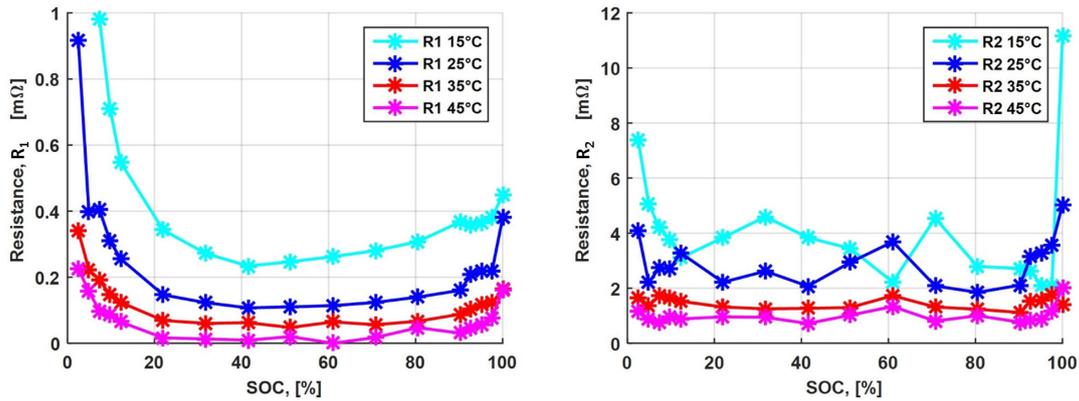


Fig. 2.42. Résultats de l'évolution de la résistance de transfert de charge R_1 et R_2 en fonction de l'état de charge, obtenue par identification durant la décharge aux différentes températures.

L'identification n'a pas permis d'optimiser de manière satisfaisante le paramètre C_1 à 45 °C. Cependant l'identification de C_1 aux températures de 15 °C, 25°C et 35 °C montre que la capacité évolue autour de 15 F entre 20 % et 80 % de SOC (Fig. 2.43), et augmente rapidement aux SOC extrême à quelques centaines de Farad.

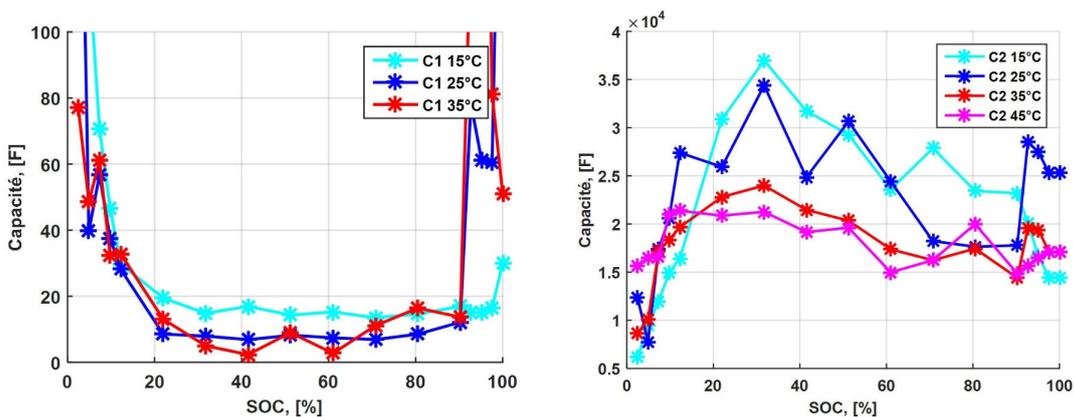


Fig. 2.43. Résultats de l'évolution des capacités C_1 et C_2 en fonction de l'état de charge, obtenue par identification durant la décharge aux différentes températures.

La capacité C_2 , évolue entre 15 000 F et 35 000 F dans la plage de SOC de 10 % à 100 %, et ceux pour l'ensemble des températures.

Entre 0 % et 10 % d'état de charge, il est remarqué que la capacité C_2 évolue rapidement entre 7000 F et 15 000 F. Ces valeurs sont proches de celle obtenue par l'analyse temporelle. Il n'est pas constaté de dépendance particulière des capacités C_1 et C_2 avec la température, les capacités de diffusion sont légèrement plus élevées à 15 °C et 25 °C dans la plage de SOC comprise entre 20 % et 80 %. La constante de temps τ_1 du premier module R1//C1 est comprise entre 0,2 ms et 4 ms et τ_2 , celle du second module R2//C2, est comprises entre 10 s et 120 s.

La dépendance de la résistance R_0 avec la température est montrée à la figure suivante (Fig. 2.44) pour différents états de charge. Une très forte dépendance de la résistance avec l'état de charge est remarquée, ceci est également constaté pour les autres paramètres identifiés et confirme bien l'observation qui a été faite sur les diagrammes de Nyquist (Fig. 2.37).

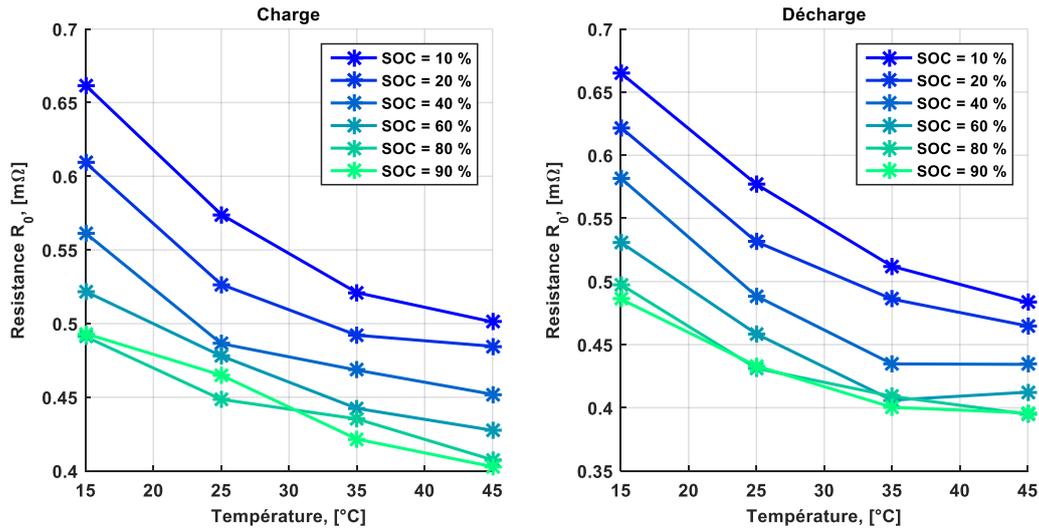


Fig. 2.44. Résistance R_0 en fonction de la température pour différents états de charge et charge et en décharge.

Les paramètres sont extrapolés linéairement avec le SOC tous les 5 % d'état de charge. Les températures ont été extrapolées entre 15 °C et 60 °C. Les dépendances des résistances avec la température sont interpolées pour chaque SOC par une loi de thermistance à coefficient de température négatif (CTN) :

$$R(T) = \alpha \cdot \exp\left(\frac{\beta}{T}\right) \quad (2.29)$$

Où $R(T)$ représente la résistance à la température T et où α et β sont des coefficients optimisés par moindres carrés non linéaires pour chaque valeur d'état de charge et correspondent respectivement à la résistance de référence et au coefficient de température. Il est proposé le choix de la loi (Eq. 2.29) en raison de la nature des matériaux actifs des électrodes de la technologie étudiée, qui sont des oxydes métalliques de type spinelles à base de Manganèse [89]. Une loi d'Arrhenius a également été envisagée, sans que les corrélations soient meilleures.

Il est présenté à la figure suivante (Fig. 2.45), l'illustration de la cartographie de la résistance R_0 en décharge et en charge.

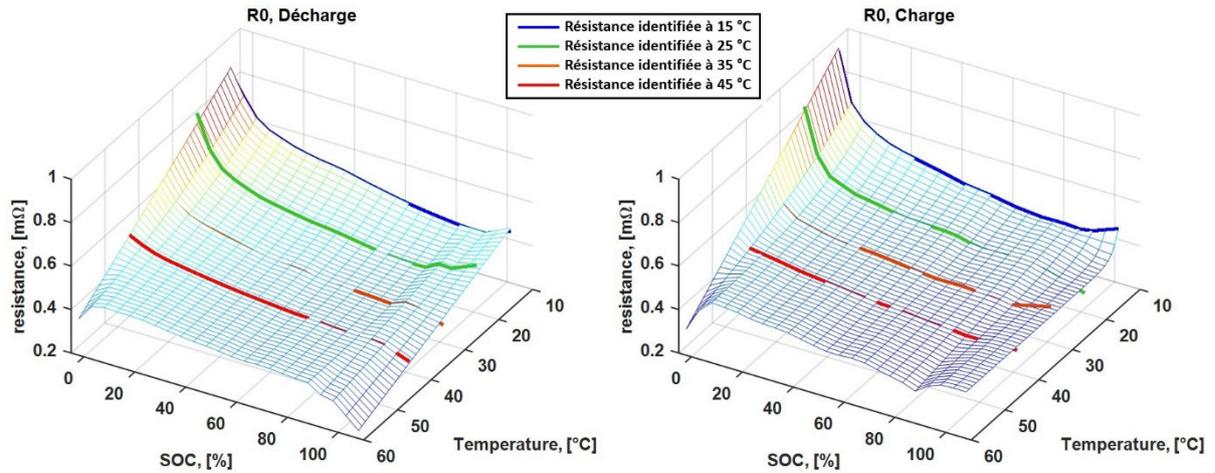


Fig. 2.45. Cartographie de la résistance R_0 en charge et en décharge, extrapolée linéairement selon le SOC et interpolée par une loi de thermistance en fonction de la température.

Les résistances identifiées à chaque température ont été ajoutées sur la figure (Fig. 2.45), permettant de vérifier la bonne cohérence de l'interpolation de la loi de thermistance (Eq. 2.29). Par endroit il est observé que les valeurs interpolées passent parfois en dessus et parfois en dessous des valeurs des résistances identifiées.

Étant donné qu'il n'a pas été possible de déterminer la dépendance des capacités avec la température (Fig. 2.43), il a été choisi de les extrapoler linéairement en fonction du SOC et de la température. Un exemple de cartographie est présenté pour le paramètre C_2 . Les résultats sont montrés à la figure (Fig. 2.46).

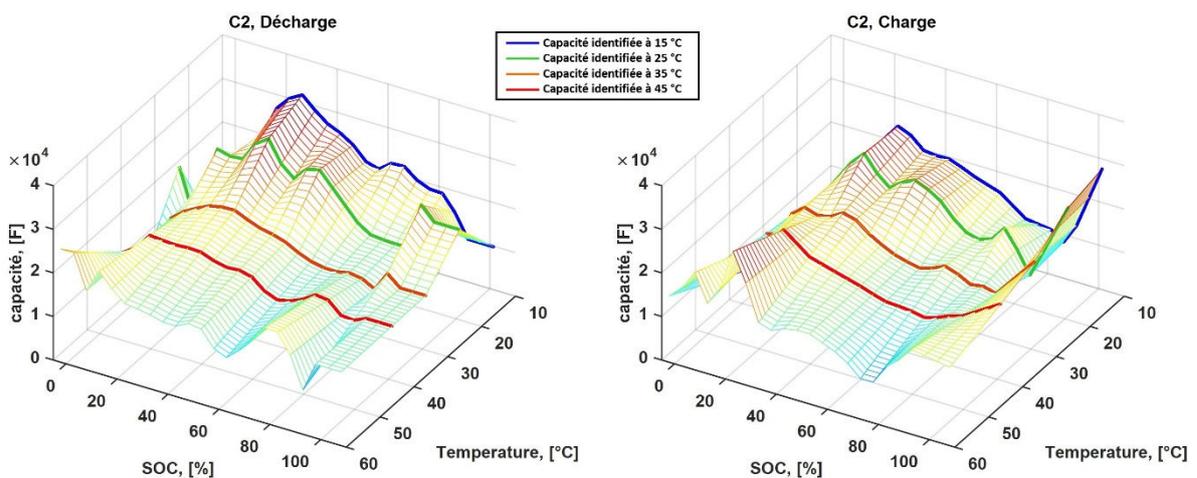


Fig. 2.46. Cartographie de la capacité de diffusion C_2 en charge et en décharge, extrapolée linéairement selon le SOC et de la température.

L'analyse par identification temporelle présente des limites de précision pour l'identification des paramètres électriques due aux performances limitées du système d'acquisition des données temporelles. Cependant, la caractérisation par analyse fréquentielle permet de mettre en évidence les différents phénomènes résistifs, capacitifs et inductifs de la batterie. Ceci a permis de dissocier ces différents comportements en identifiant dans le domaine fréquentiel, les paramètres d'un modèle d'impédance. Cette méthode permet d'obtenir une caractérisation électrique plus fine de la batterie. La cartographie extraite par cette méthode (carto 2) peut ainsi être utilisée dans un modèle électrique temporel avec différents niveaux de complexité.

2.5 Validation.

La modélisation dans le domaine temporel est nécessaire pour permettre une intégration et un couplage avec d'autres modèles de simulation. Le passage du domaine fréquentiel à temporel nécessite de faire certaines approximations. Dans un premier temps la cartographie utilisée est celle des paramètres R_0 , R_1 , C_1 , R_2 et C_2 qui ont été déterminés à partir des mesures de spectroscopie d'impédance, puis le modèle sera simplifié.

Le passage au domaine temporel peut être simplifié en considérant que l'impédance d'un circuit R//CPE est équivalente à une impédance d'un circuit R//C. Ceci n'est envisageable qu'en considérant des pulsations propres $\omega_{0,RCPE}$ et $\omega_{0,RC}$ identiques pour des circuits R//CPE et R//C.

$$\omega_{0,RCPE} = \omega_{0,RC} = \frac{1}{(R_1 Q_1)^{1/\alpha_1}} = \frac{1}{R_1 C_1} \quad (2.30)$$

En remplaçant Q_1 par l'expression de la constante de temps du premier circuit R1//CPE1, il vient que :

$$Q_1 = \frac{\tau_1^{\alpha_1}}{R_1} \quad (2.31)$$

Il est alors facile de déterminer la capacité équivalente d'un circuit R1//C1 par :

$$C_1 = \frac{\tau_1}{R_1} \quad (2.32)$$

Ainsi dans le domaine temporel, les CPE seront remplacés simplement par des condensateurs.

2.5.1 Modèle électrique OCV+R+R//C+R//C (Modèle 3)

Le modèle électrique proposé ci-dessous (Fig. 2.47) découle directement du modèle fréquentiel d'impédance (Fig. 2.33). Dans le domaine temporel, l'inductance est négligée, car elle reste très faible comparée aux autres phénomènes résistifs et capacitifs de l'impédance. Par ailleurs, la capacité C_3 utilisée pour les comportements aux très basses fréquences dans modèle fréquentiel est négligée dans le domaine temporel, car son impédance respective est très faible entre 10 mHz et 1 kHz et sur l'ensemble de la plage de SOC.

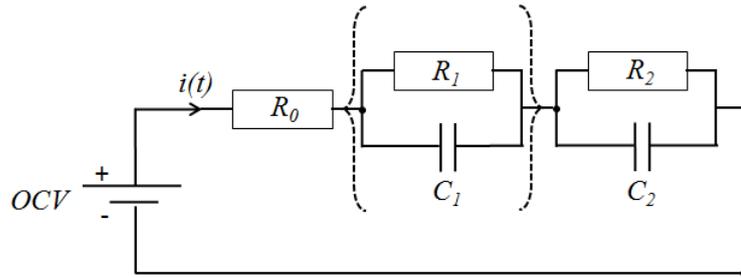


Fig. 2.47. Modèle électrique de la batterie dans le domaine temporel composé de deux modules parallèles R/C en série.

Les CPE ont été remplacés par des capacités grâce à la formulation (Eq. 2.32). Le modèle électrique est à constante localisée sous la forme d'un circuit électrique équivalent, qui permet de modéliser dans le domaine temporel l'ensemble des phénomènes électrochimiques de la batterie.

Le modèle illustré à la figure (Fig. 2.47) a été développé sous une interface Simulink[®] et avec le logiciel MATLAB de MathWorks[®], ce qui permet une lecture directe des cartographies des paramètres et permet d'être couplé directement avec d'autres modèles de simulation, tels que les modèles thermiques. Toutefois, ce modèle nécessite un temps de calcul assez long pour simuler le comportement électrique de la batterie sous des sollicitations de courants dynamiques. C'est pourquoi il a été effectué une réduction du modèle électrique et évalué l'impact de la simplification sur les résultats de simulation.

2.5.2 Modèle électrique OCV+R+R//C (Modèle 3')

Le modèle 3 (OCV+R+R//C+R//C) présenté à la figure (Fig. 2.47) peut être simplifié en négligeant la capacité C_1 qui s'apparente à la double couche. La constante de temps τ_1 étant très petite devant τ_2 , cela signifie que les dynamiques du transfert de charge et de la capacité de double couche sont très rapides devant les dynamiques de diffusion. Ainsi, De plus, l'identification n'avait pas permis de déterminer le paramètre C_1 à la température $45\text{ }^\circ\text{C}$ de manière satisfaisante. Cependant, la résistance de transfert de charge R_1 n'est pas négligeable et s'additionne donc à la résistance ohmique de l'électrolyte R_0 , pour former une résistance équivalente aux hautes fréquences. Ce qui conduit à considérer le modèle suivant (Fig. 2.48) :

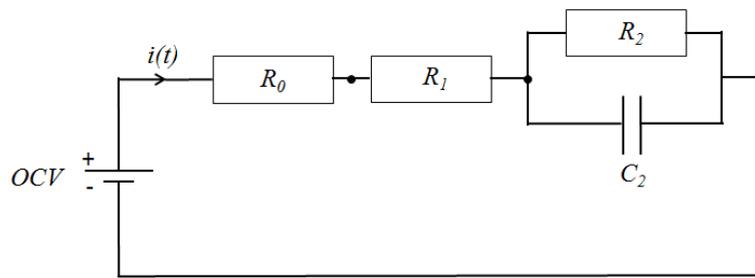


Fig. 2.48. Modèle électrique réduit de la batterie dans le domaine temporel composé d'un seul module parallèle R//C.

Le modèle électrique qui est proposé ici se compose donc :

- D'une source de tension, représentée par l'OCV de la batterie.
- Une résistance R_0 représentative de la résistance ohmique de l'électrolyte et des collecteurs de courant.
- Une résistance R_1 représentative des phénomènes résistifs du transfert de charge.
- D'un module parallèle $R_2//C_2$, où R_2 représente la résistance de diffusion et C_2 la capacité de diffusion.

Ce modèle est particulièrement bien adapté aux applications systèmes, car il permet une intégration plus simple dans des structures déjà existantes. De plus, le nombre de paramètres étant réduit et le temps de calcul rapide, ce modèle sera utilisé pour déterminer les pertes électriques de la batterie. Les pertes électriques ainsi calculées seront utilisées comme données d'entrée dans le modèle thermique.

2.5.3 Comparaison des cartographies sur le modèle 2

Le travail d'identification électrique de la cellule a permis d'établir deux cartographies des résistances et de la capacité du modèle 2 (OCV+R+R//C) : la première (carto 1) par méthode temporelle (cf. § 2.4.7) et la seconde (carto 2) par analyse fréquentielle (cf. § 2.4.9). Les résultats obtenus sont comparés pour ces deux cartographies pour le profil CC+CV au régime 1C (Fig. 2.49) et pour le profil 10C de période 10 s (Fig. 2.50).

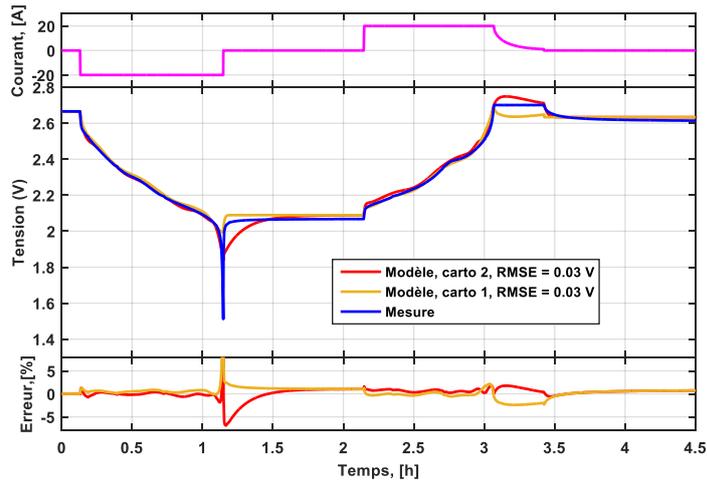


Fig. 2.49. Résultats de validation du modèle électrique (Modèle 2) pour un profil CC+CV au régime 1C à 25 °C ; comparaison des cartographies des résistances et de la capacité par méthode temporelle (carto 1) et par méthode fréquentielle (carto 2).

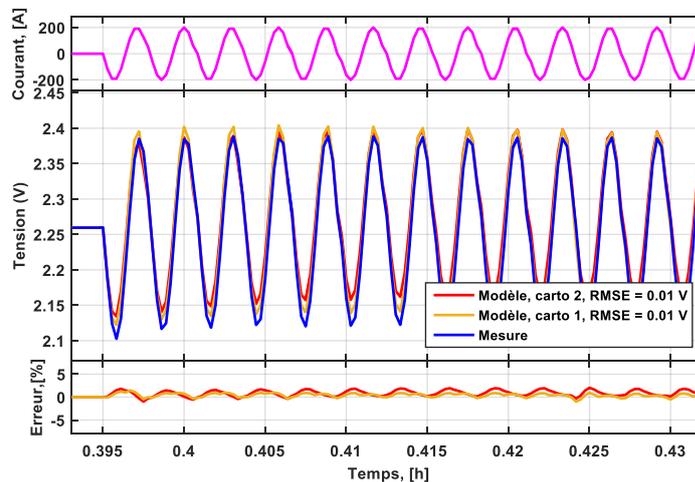


Fig. 2.50. Résultats de validation du modèle électrique (Modèle 2) pour le profil 10C de période 10 s à 25 °C ; comparaison des cartographies des résistances et de la capacité par méthode temporelle (carto 1) et par méthode fréquentielle (carto 2).

Les deux cartographies donnent des résultats parfaitement comparables. Les erreurs quadratiques moyennes sont de 30 mV pour les deux simulations pour le profil CC+CV (Fig. 2.49) et de 10 mV pour le profil 10C (Fig. 2.50). Les erreurs relatives sont comprises respectivement dans les 5 % et 2 % d'erreur. En raison de la quantité d'information pouvant être traitée par l'analyse fréquentielle, le choix a été d'utiliser par la suite la cartographie

déterminée par cette méthode (carto 2), dont les résultats obtenus sont très comparables à la cartographie déterminée par la méthode temporelle (carto 1).

2.5.4 Comparaison des modèles temporels 3 et 3'

La figure suivante (Fig. 2.51) montre la différence très faible entre le modèle 3 et le modèle 3' sur une décharge à courant constant 1C. La plus grande différence entre les modèles est marquée par une meilleure estimation de la chute de tension en début de décharge par le modèle 3 avec une erreur légèrement plus faible. Mais l'erreur relative sur l'ensemble du profil est inférieure à 1 %. Les deux modèles sont parfaitement valides sur l'ensemble du profil de tension.

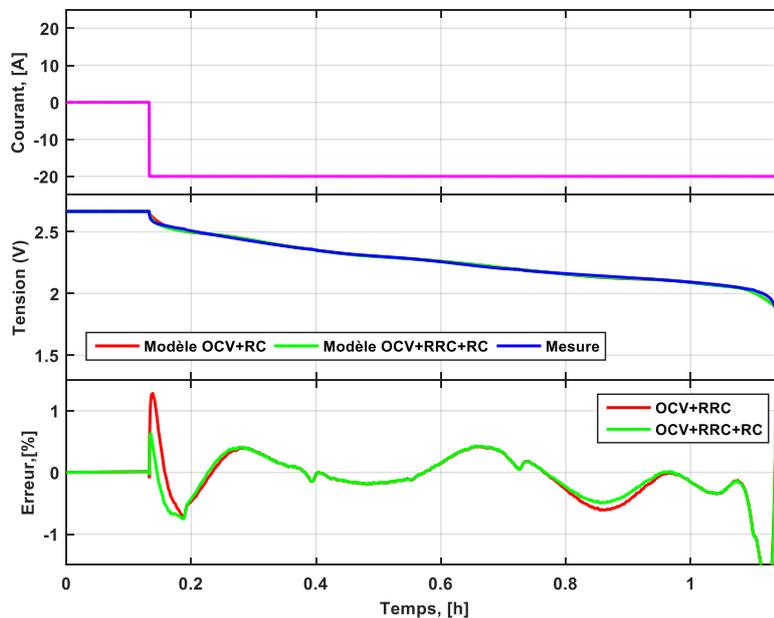


Fig. 2.51. Résultats de simulation et confrontation aux données pour comparaison des modèles électriques sur une décharge au régime 1C.

Le temps nécessaire pour simuler une seconde par le modèle 3 est de 315 ms et de 6 ms pour le modèle 3', ce qui n'est absolument pas négligeable. Le modèle 3' est donc le meilleur compromis en termes de précision et de temps de calcul. Dans la suite de l'étude, le modèle 3' sera conservé pour la détermination des pertes électriques

2.5.5 Validité du modèle 3'

Le modèle 3' est validé sur des profils de charge-décharge CC+CV aux régimes 1C, 3C et 5C. L'erreur quadratique moyenne est de 30 mV sur l'ensemble des profils (Fig. 2.52), avec une erreur relative comprise dans les 5 %.

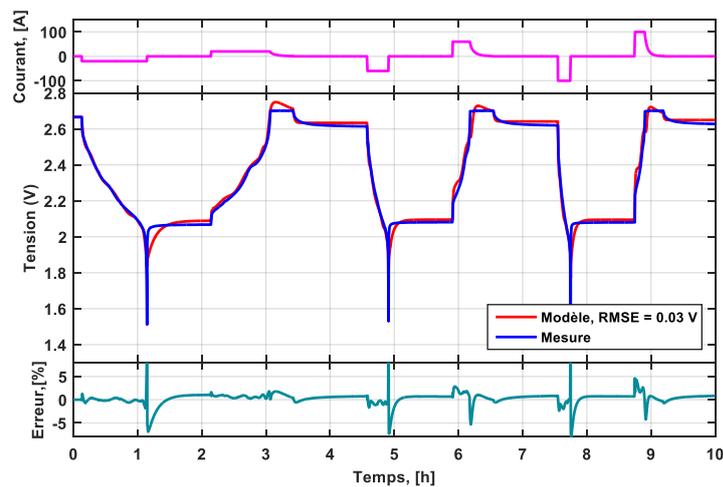


Fig. 2.52. Validation du modèle électrique 2 (OCV+R+R//C) sous sollicitations CC+CV aux régimes 1C, 3C et 5C à 25 °C.

Le modèle 3' est aussi validé sous profils de sollicitation dynamique en courant avec la même cartographie. Ce type de profil est notamment utilisé pour tester la batterie dans le cadre d'une application marine houlomotrice. Par ailleurs, ce même profil sera utilisé pour réaliser notre étude thermique.

La figure ci-dessous (Fig. 2.53) montre les premiers instants du régime de sollicitations dynamiques. L'erreur relative entre les données et le modèle est inférieure à 2 %.

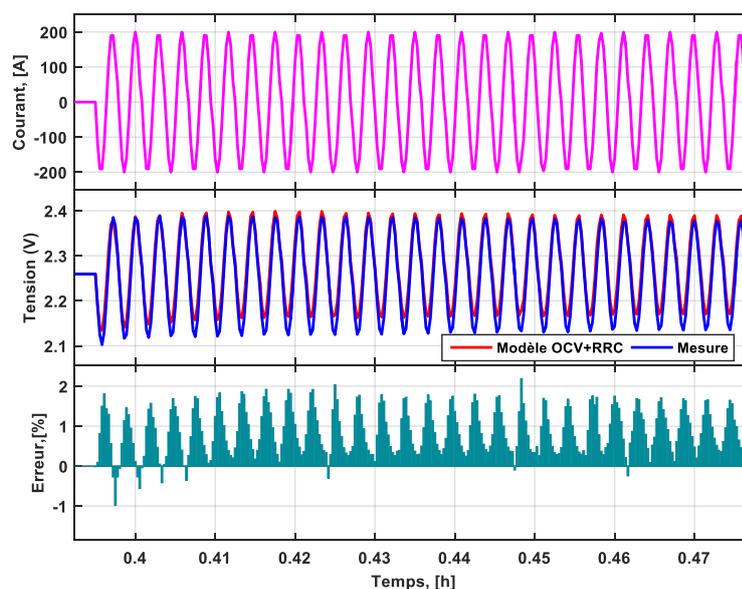


Fig. 2.53. Validation du modèle électrique 2 (OCV+R+R//C) sous sollicitations dynamiques 10C, à 25 °C.

2.5.6 Synthèse des modèles électriques

Les différents modèles électriques utilisés durant cette étude sont résumés au tableau suivant (Table 2.1) avec leurs avantages et inconvénients.

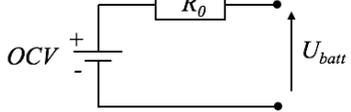
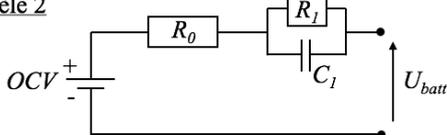
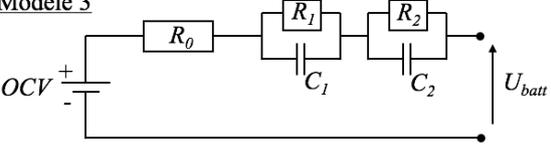
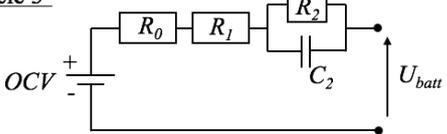
<i>Modèles électriques</i>	<i>Avantages</i>	<i>Inconvénients</i>
<p>Modèle 1</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Simple. - Bonne reproductibilité. - Caractérisation facile. - Facilement implémentable pour une approche système. 	<ul style="list-style-type: none"> - Non prise en compte des phénomènes dynamiques. - Non reproductible durant la relaxe en tension.
<p>Modèle 2</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Relativement simple. - Bonne reproductibilité. - Prise en compte des phénomènes dynamiques. 	<ul style="list-style-type: none"> - Caractérisation par analyse temporelle des relaxes. - Non dissociation des dynamiques de transfert de charge et de diffusion.
<p>Modèle 3</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Modèle plus fin et adapté à partir d'un modèle fréquentiel de l'impédance. - Très bonne reproductibilité. - Prise en compte des phénomènes dynamiques. 	<ul style="list-style-type: none"> - Plus difficile à caractériser. - Besoin d'une analyse par spectrométrie d'impédance. - Pas implémentable pour une approche système. - Calculs lents
<p>Modèle 3'</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Très bonne reproductibilité. - Dissociation des phénomènes dynamiques. - Facilement adaptable et implémentable. - Calculs rapides 	<ul style="list-style-type: none"> - Besoin d'une analyse par spectrométrie d'impédance.

Table 2.1. Résumé des différents modèles électriques étudiés avec leurs avantages et inconvénients.

Le terme source de chaleur irréversible (pertes électriques de la batterie en fonctionnement), sera estimé par la suite avec le modèle 3' qui présente le meilleur compromis entre simplicité, reproductibilité, adaptabilité, et rapidité de calcul. De plus, ce modèle étant une simplification du modèle 3, il prend en compte, à partir des hypothèses qui ont été faites précédemment, les dynamiques associées au transfert de charge et au transport de matière.

Conclusion

Dans ce chapitre, il a été vu dans une première section, les différents phénomènes électrochimiques qui ont été identifiés jusqu'à présent dans les batteries Lithium-ion. Ces phénomènes ont pu être interprétés pour justifier les différents comportements électrochimiques de la batterie de technologie LTO/LMO, ce qui a permis de rapprocher certains phénomènes à des comportements plutôt résistifs ou plutôt capacitifs, selon leur nature physique.

La seconde section a permis de montrer comment il a été possible de modéliser la batterie sous forme de circuits électriques ainsi que pour prendre en considération les différentes hypothèses de diffusion par l'intermédiaire d'éléments à phase constante. Deux caractéristiques essentielles sont nécessaires pour utiliser la modélisation par circuit équivalent, d'une part la tension en circuit ouvert de la batterie en fonction de son état de charge, et d'autre part sa résistance interne.

Dans la troisième section, la tension en circuit ouvert de la batterie a été déterminée par l'intermédiaire d'essais d'impulsion, ainsi qu'une cartographie de la tension à vide en fonction de l'état de charge. La faible hystérésis observée entre la charge et la décharge de la tension à vide, a permis de considérer une courbe moyenne de l'OCV en fonction de l'état de charge.

Dans la quatrième section, les différentes méthodes utilisées pour caractériser la résistance interne de l'accumulateur ont été détaillées. Une première méthode par analyse impulsionnelle a été utilisée. La méthode a été complétée par une analyse sur la résistance de polarisation permettant d'évaluer une résistance équivalente à une résistance d'équilibre. Il a été mis en évidence l'intérêt de corriger les premières estimations de résistance par la polarisation. Cependant, cette méthode ne permet pas de dissocier les comportements dynamiques de la batterie. C'est pourquoi il a été proposé de réaliser deux approches différentes d'identification des paramètres électriques. La première approche a été de faire une analyse temporelle en optimisant la réponse d'un modèle dynamique simplifié dans le domaine temporel. La seconde approche a été de réaliser une analyse fréquentielle en utilisant la spectrométrie d'impédance. Cette dernière approche a permis également d'avoir une caractérisation dynamique de la batterie. Les deux méthodes employées donnent des résultats très comparables. La cartographie de résistances et de capacité choisie pour l'estimation des pertes électriques est celle déterminée par la méthode fréquentielle en raison du grand nombre d'informations accessible par cette méthode.

Enfin, dans la cinquième section, l'intérêt d'un modèle électrique dynamique simplifié a été montré. Ce modèle a été validé sur un profil à courant constant et sur un profil de sollicitation dynamique. L'erreur relative observée est de l'ordre de 2 %, ce qui est considéré comme satisfaisant pour l'estimation des pertes électriques.

Cette modélisation électrique de l'accumulateur va venir se coupler à la modélisation thermique qui sera abordée dans le troisième chapitre de ce manuscrit.

Chapitre 3 : Modélisation Thermique d'une batterie Lithium-ion

Ce chapitre est consacré aux aspects thermiques, et en particulier à la caractérisation des paramètres thermiques et à la modélisation. Le chapitre précédent a permis d'établir une modélisation électrique de l'accumulateur permettant d'estimer les pertes purement électriques qui se dissipent par effet Joule dans la batterie. Cependant, il existe un autre phénomène de nature thermodynamiques qui contribuent aussi à générer des quantités de chaleur, il s'agit de la chaleur entropique. Les quantités de chaleurs qui sont générées se dissipent par transfert thermique, soit par conduction, convection ou rayonnement. Ce troisième chapitre présente les différents phénomènes thermiques ainsi que les modes de transferts de la chaleur à l'intérieur des batteries. Les modèles thermiques seront présentés et développés à différents niveaux (surface, cœur, connexion et câble), puis les différentes approches et méthodologies qui ont été élaborées pour la caractérisation thermique de la batterie seront discutées. L'influence du régime de charge/décharge sera mis en évidence sur l'échauffement de la batterie et les résultats du modèle seront validés sous différents profils de charge /décharge à courant constant et sous sollicitations de courant dynamique.

3.1 Les phénomènes thermiques

La modélisation thermique de l'accumulateur nécessite de bien comprendre les différents phénomènes thermiques qui peuvent se produire et de voir quelles sont les approximations qui peuvent être faites afin de simplifier certaines problématiques. Dans la littérature, les comportements thermiques des batteries sont généralement décrits comme des processus qui tendent à être relativement uniformes et qui évoluent au cours du temps. Ces approches sont communément acceptées dans la communauté scientifique depuis la publication de D. M. Bernardi en 1985 [90]. Plusieurs facteurs sont en jeu et contribuent à l'échauffement de l'accumulateur au cours de son fonctionnement. Notamment la réaction chimique, les variations de la capacité thermique massique, les changements de phase à l'intérieur du système, le mélange des espèces chimiques, et bien sûr le travail électrique que fournit la batterie. La chaleur dégagée par l'agitation thermique dans le système électrochimique se propage de manière microscopique par les gradients de concentration [91]. La relation qui relie ces différents phénomènes peut s'écrire selon le premier principe de la thermodynamique :

$$\frac{dH_{tot}}{dt} = Q_{ech} - IV \quad (3.1)$$

Où Q_{ech} représente les échanges de chaleur avec l'environnement, IV est le produit du courant I par le potentiel de fonctionnement V et représente le travail électrique et H_{tot} l'enthalpie totale du système. Cette enthalpie totale correspond à la somme des enthalpies des différentes espèces chimiques, des différents changements de phases et des différents mélanges

d'espèces. Ce terme inclus également la capacité thermique massique du système. Les enthalpies de réaction, de mélange et de changement de phases [92] s'expriment par :

$$\Delta H_{réaction} = \sum_i I_i \left[T \frac{\partial OCV_i}{\partial T} - OCV_i \right] \quad (3.2)$$

$$\Delta H_{mélange} = \sum_j \frac{d}{dt} \left[\iiint_{V_j} \sum_i c_{i,j} RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \left(\frac{\gamma_{i,j}}{\bar{\gamma}_{i,j}} \right) d^3 v_j \right] \quad (3.3)$$

$$\Delta H_{changement-phase} = \sum_{j,j \neq m} \sum_i \left[\Delta H_{i,j \rightarrow m}^0 - RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \left(\frac{\bar{\gamma}_{i,m}}{\gamma_{i,j}} \right) \frac{dn_{i,j}}{dt} \right] \quad (3.4)$$

Où I_i est le courant partiel à l'une des électrodes, OCV_i représente le potentiel théorique à l'équilibre thermodynamique en circuit ouvert pour une réaction i par rapport à une électrode de référence d'un type donné. La concentration et le coefficient d'activité d'une espèce i en phase j sont respectivement noté par $c_{i,j}$ et $\gamma_{i,j}$. R est la constante des gaz parfaits et T la température.

La chaleur de polarisation et la chaleur de réaction chimique de premier plan (Eq. 3.2) ne sont pas négligeables. La chaleur de réaction fait directement intervenir la variation d'entropie du système qui s'exprime par la variation de l'OCV en fonction de la température. Il ne faut pas oublier aussi le comportement thermique intrinsèque des matériaux qui est caractérisé par leur capacité thermique massique. Cette dernière traduit la capacité qu'un corps a d'accumuler une quantité d'énergie thermique par unité de masse. La dynamique très lente des phénomènes chimiques, implique que les autres quantités de chaleur générées sont fortement négligeables devant la chaleur de polarisation et la chaleur de réaction de premier plan. Les termes de mélange et de changement de phase sont donc négligeables [90]. Le terme de mélange (Eq. 3.3) représente la création de chaleur associée à la génération ou la relaxation des profils de concentration. Ce terme est très difficile à déterminer, car on ne peut pas toujours résoudre l'intégrale des profils de concentration. Par ailleurs, si on considère que les coefficients d'activité sont indépendants de la température, alors le terme de mélange peut être ignoré. Le terme de changement de phase (Eq. 3.4) implique l'existence d'une variation d'enthalpie due à la cristallisation possible d'une phase solide. Or s'il est considéré qu'il n'y a qu'une seule phase en présence lors de la réaction chimique, ce terme est nul. Notons par ailleurs que les réactions de second plan dans les batteries au Lithium sont provoquées par le vieillissement de l'accumulateur.

L'équation de la chaleur (Eq. 3.1) peut se réécrire plus simplement en considérant la capacité thermique massique du système, la chaleur de réaction (Eq. 3.2) comme :

$$mC_p \frac{dT}{dt} + I \left[(V - OCV) + T \frac{\partial OCV}{\partial T} \right] - Q_{ech} = 0 \quad (3.5)$$

Où m est la masse et C_p la capacité thermique massique moyenne du système. Notons qu'il est possible de regrouper le terme de polarisation $I[V-OCV]$, ce terme est parfois appelé chaleur de polarisation [93], et correspond aux pertes électriques de la batterie par effet Joule. L'équation (Eq. 3.5) est communément admise comme l'équation qui régit le comportement thermique globale d'un accumulateur [44], [48], [54], [94]. Certaines études [95]–[97] considèrent un couplage fort entre les approches électrochimiques et thermiques, permettant de décrire les mécanismes thermiques très localisés [98]. Cependant, la complexité des modèles localisés empêche toute intégration dans des applications de calcul en temps réel et toute intégration dans des modèles énergétiques multi-systèmes. De plus, le coût de calcul de ces modèles est nettement plus important.

3.2 Les sources de chaleur

Dans l'équation (Eq. 3.5), deux termes sources interviennent dans la génération de chaleur. D'un point de vue thermodynamique, l'un est une contribution totalement irréversible et l'autre une contribution réversible de chaleur.

3.2.1 La chaleur irréversible

La chaleur irréversible est décrite par la chaleur de polarisation. En effet, le produit du courant par la surtension due à la polarisation correspond à un effet Joule. Ce terme représente la perte irréversible d'énergie du système [93]. La quantité de chaleur de polarisation Q_{pol} est alors convertible en quantité de chaleur irréversible Q_{irr} par :

$$Q_{pol} = I[V - OCV] \Rightarrow Q_{irr} = R_{int} I^2 \quad (3.6)$$

3.2.2 La chaleur réversible

Un second terme source apparaît dans l'équation (Eq. 3.5), il s'agit de la chaleur de réaction chimique. Cette chaleur provient de la variation d'enthalpie ΔH de la réaction qui induit une variation d'entropie ΔS :

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (3.7)$$

Où ΔG est la variation d'énergie libre de Gibbs et correspond au travail électrique, équation (Eq. A.2) Annexe A.

La dérivée de la variation d'énergie libre ΔG par rapport à la température, donne l'expression de la variation d'entropie en fonction de la variation d'OCV à l'équilibre thermodynamique avec la température :

$$\Delta S = nF \frac{\partial OCV}{\partial T} \Rightarrow Q_{rev} = IT \frac{\partial OCV}{\partial T} \quad (3.8)$$

Cette description thermodynamique implique que cette quantité de chaleur soit réversible [99]. C'est-à-dire que selon les signatures du courant et de l'entropie, cette quantité d'énergie peut être soit exothermique (dégagement de chaleur), soit endothermique (absorption de chaleur) [100]. On adoptera dans la suite une convention récepteur, où $I > 0$ en charge et $I < 0$ en décharge.

3.2.3 Analogies électriques

Les sources de chaleur (irréversible et réversible), constituent un flux source analogue au courant électrique. Nous représenterons (Fig. 3.1) les sources de chaleur comme une source de courant électrique. Par ailleurs, la capacité thermique du système vue à l'équation (Eq. 3.5), qui est le produit de la masse du système par sa capacité thermique massique, sera représentée par un condensateur en raison de son caractère capacitif et dynamique.

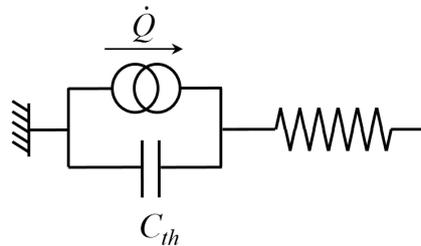


Fig. 3.1. Schéma du modèle thermique des sources de chaleur et de la capacité thermique par analogie électrique, la résistance symbolise les échanges de chaleur.

3.3 Les différents transferts thermiques

Dans les batteries, lorsqu'il n'y a pas d'équilibre thermique, la chaleur se dissipe selon trois modes de transfert : la conduction, la convection et le rayonnement. Pour modéliser correctement le comportement thermique de la batterie, il convient de bien déterminer les différentes contributions thermiques de chacun des modes de transfert.

3.3.1 La conduction

Le transfert de chaleur par conduction se produit à l'intérieur d'un milieu généralement solide ou entre différents milieux en contact. Ce phénomène n'a lieu que lorsqu'il existe un gradient de température entre deux régions du milieu. La propagation de chaleur par conduction est régie par la loi de Fourier exprimant la densité du flux de chaleur :

$$\varphi_{cond} = -\lambda \cdot \vec{\nabla}T \quad (3.9)$$

Où φ_{cond} représente la densité du flux de chaleur par unité de surface en $[W.m^{-2}]$ et λ le tenseur de conductivité thermique du milieu en $[W.m^{-1}.K^{-1}]$. Le gradient de température, représente l'évolution de la température dans l'épaisseur du matériau, ce dernier s'exprime en $[K.m^{-1}]$.

L'équation (Eq. 3.9) est analogue à une loi de Fick pour la diffusion de la matière, elle décrit donc le transport de l'énergie thermique à travers la matière. Ce qui conduit à exprimer le flux de chaleur $\Phi_{cond} [W]$, selon une direction x de propagation dans un matériau :

$$\Phi_{cond,x} = \iint_S \varphi_{cond}(x) dS_x = -\lambda_x S_x \frac{\Delta T}{e_x} \quad (3.10)$$

Où $S_x [m^2]$ est la surface de propagation du flux, $e_x [m]$ l'épaisseur de propagation du flux et $\Delta T [K]$ la différence de température entre les surfaces des extrémités du matériau.

Une analogie peut également être faite avec les lois de l'électricité. La loi de Fourier est analogue à la loi d'Ohm, dans le sens où le flux de chaleur peut être vu comme le courant, la différence de température comme une différence de potentiel et le rapport $\lambda S/e$ comme une conductance.

$$\Phi_{cond,x} = -\frac{\lambda_x S_x}{e_x} \Delta T \quad \Leftrightarrow \quad I = \frac{U}{R} \quad (3.11)$$

Ainsi, lorsque nous parlerons de résistance thermique, il s'agira de l'analogie qui peut être faite avec les descriptions électriques. Cette résistance thermique de conduction s'écrit donc :

$$R_{cond,x} = \frac{e_x}{\lambda_x S_x} \quad (3.12)$$

L'analogie permet également de représenter le modèle de conduction (Fig. 3.2) entre deux extrémités de matériau :

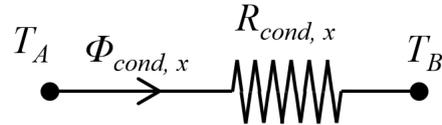


Fig. 3.2. Schéma du modèle thermique de conduction par analogie électrique.

Où la différence de température s'écrit : $\Delta T = T_A - T_B$

Notons que lorsqu'un corps est composé de plusieurs couches successives de matériaux, la somme des densités de flux traversant chaque couche de matériaux est équivalente à la densité de flux totale traversant ce matériau.

Ainsi la conductivité thermique équivalente selon la direction perpendiculaire à la surface s'exprime comme :

$$\lambda_{eq,x} = \frac{\sum_i e_{x,i}}{\sum_i \frac{e_{x,i}}{\lambda_i}} \quad (3.13)$$

Les conductivités thermiques selon les directions y et z parallèles à la surface peuvent être équivalentes à :

$$\lambda_{eq,y} = \lambda_{eq,z} = \frac{\sum_i \lambda_i e_{x,i}}{\sum_i e_{x,i}} \quad (3.14)$$

La relation (Eq. 3.13) correspond à une association de résistances thermiques en série et la relation (Eq. 3.14) correspond à une association de résistances thermiques en parallèle [101]. L'égalité entre les directions y et z est possible en considérant que dans une couche i , le matériau est homogène dans l'épaisseur e_x et isotrope dans les directions Oy et Oz .

3.3.2 La convection

Le transfert de chaleur par convection se produit entre une surface et un fluide. La convection dépend de plusieurs facteurs tels que la différence de température entre la surface et le fluide, la vitesse et la capacité thermique massique du fluide et de l'état de surface à l'interface solide-fluide. Selon l'intensité des forces en mouvement dans le fluide, on distingue :

- la convection naturelle : le fluide est libre, il est mis en mouvement par les différentiels des masses volumiques qui résultent des différentiels des températures aux frontières du fluide et du champ de pesanteur.
- la convection forcée : le fluide est mis en mouvement par une action extérieure (ventilateur ou pompe) indépendante des différentiels de températures.

Le flux de chaleur qui se dissipe par convection sur une surface $S [m^2]$ est donné par une loi de Newton :

$$\Phi_{conv} = hS(T - T_{\infty}) \quad (3.15)$$

Où Φ_{conv} représente le flux de chaleur par unité de surface en $[W]$ et h le coefficient d'échange thermique par convection en $[W.m^{-2}.K^{-1}]$. Enfin T est la température du corps en surface et T_{∞} est la température vue à l'infinie du fluide.

La résistance thermique de convection s'exprime également par analogie selon :

$$R_{conv} = \frac{1}{hS} \quad (3.16)$$

Le coefficient d'échange h traduit un ensemble de phénomènes dynamiques et dépend de la vitesse d'écoulement du fluide, de la température, de la géométrie du corps, de la surface d'échange, etc. Le transfert de chaleur qui résulte du transfert de masse dû au mouvement du fluide permet de considérer la nature du régime de l'écoulement du fluide, et de rattacher le coefficient h à des nombres adimensionnels de la mécanique des fluides par le théorème de Vaschy-Buckingham.

Ainsi, il est possible de définir les nombres sans dimension suivants :

Le nombre de Biot :

Ce nombre représente le rapport entre la résistance thermique de conduction et la résistance thermique de convection :

$$B_i = \frac{h \cdot l}{\lambda} \quad (3.17)$$

Où h est le coefficient de convection de l'échange thermique $[W.m^{-2}.K^{-1}]$, λ la conductivité thermique du corps $[W.m^{-1}.K^{-1}]$ et l la longueur caractéristique selon laquelle la conduction se

passé. Si ce nombre est inférieur à 0,1, alors le corps est considéré thermiquement mince. Ce qui permet de justifier l'intérêt de considérer ou non la conduction à l'intérieur d'un corps.

Ce nombre ne doit pas être confondu avec le nombre de Nusselt qui a une signification physique différente, mais une écriture semblable.

Le nombre de Nusselt :

$$N_u = \frac{h \cdot l_h}{\lambda} \quad (3.18)$$

Où h est le coefficient de convection de l'échange thermique [$W.m^{-2}.K^{-1}$], λ la conductivité thermique du fluide [$W.m^{-1}.K^{-1}$] et l_h la longueur hydraulique selon laquelle l'écoulement se produit. Ce nombre est donc un rapport de longueur qui tend vers l'infini, lorsque la convection est prédominante et qui tend vers 0, lorsque la conduction est prédominante.

Le nombre de Prandtl

Le nombre de Prandtl est le rapport entre la diffusivité de mouvement et la diffusivité thermique :

$$P_r = \frac{\mu \cdot C_p}{\lambda} \quad (3.19)$$

Où μ est la viscosité dynamique [$kg.m^{-1}.s^{-1}$], C_p la capacité thermique massique [$J.kg^{-1}.K^{-1}$] et λ la conductivité thermique du fluide [$W.m^{-1}.K^{-1}$].

Le nombre de Reynolds

Le nombre de Reynolds permet de savoir si l'écoulement du fluide est plutôt laminaire ou turbulent.

$$R_e = \frac{\rho \cdot v \cdot l}{\mu} \quad (3.20)$$

Où ρ est la masse volumique du fluide [$kg.m^{-3}$], v est la vitesse caractéristique de l'écoulement [$m.s^{-1}$], l est la longueur caractéristique de l'écoulement [m], et μ est la viscosité dynamique [$kg.m^{-1}.s^{-1}$]. Ce nombre est donc le rapport entre les forces d'inertie et les forces visqueuses. L'écoulement est considéré comme laminaire lorsque $R_e < 2000$, comme transitoire si $2000 < R_e < 3000$ et comme turbulent si $R_e > 3000$ [102].

De nombreux autres nombres adimensionnels ont été définis comme les nombres de Péclet, Rayleigh, Grashof, Richardson, Schmidt, Sherwood, Eckert etc. Ces nombres permettent de mettre en relation d'autres paramètres vis-à-vis des écoulements fluidiques en utilisant des formules empiriques qui sont déterminées par corrélation empirique, tels que les formules de Colburn ou Hilpert et qui permettent de relier le nombre de Nusselt aux nombres de Prandtl et de Reynolds.

3.3.3 Le rayonnement

Le transfert de chaleur par radiation se produit systématiquement, quel que soit l'état d'un corps (solide, liquide ou gaz). En effet, chaque corps émet un rayonnement électromagnétique d'intensité et de longueur d'onde différente selon sa nature. Le rayonnement d'un corps est émis depuis la surface dans toutes les directions de l'espace dans un angle solide et peut être réfléchi, absorbé ou transmis par un autre corps.

Plusieurs lois régissent le rayonnement, la loi de Lambert nous informe que la densité surfacique du flux de chaleur émis par rayonnement (émittance) est proportionnelle à l'intensité lumineuse de la surface (luminance) :

$$M = \alpha \cdot L \quad (3.21)$$

Où M et L sont respectivement l'émittance et la luminance du flux de chaleur et α un coefficient de proportionnalité.

La loi de Kirchhoff nous informe que la densité surfacique du flux de chaleur émis par rayonnement monochromatique (émittance) de tout corps est égale au produit de son pouvoir absorbant monochromatique par l'émittance du corps noir à la même température. Rappelons que le corps noir est un corps idéal qui absorbe toutes radiations indépendamment de la température, de l'angle d'incidence du rayonnement, de la géométrie du corps et de la longueur d'onde du rayonnement initial. La caractéristique du corps noir est donnée par son émissivité (flux de rayonnement émis par unité de surface) qui est égale à l'unité : $\varepsilon_r^0 = 1$.

Enfin, la loi de Stefan-Boltzmann nous indique que l'émittance M d'un corps est proportionnelle à la puissance quatrième de la température par la relation :

$$M = \varepsilon \cdot \sigma \cdot T^4 \quad (3.22)$$

Où ε l'émissivité du corps par rapport au corps noir, T la température en Kelvin [K] et σ la constante de Stefan-Boltzmann [$\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$].

Le flux de radiation Φ_{rad} [W] qui est émis depuis une surface S , se dissipe au voisinage de la surface peut alors s'écrire selon une relation de Stefan-Boltzmann par :

$$\Phi_{rad} = \varepsilon \cdot \sigma \cdot S \cdot (T^4 - T_a^4) \quad (3.23)$$

Où T est la température à la surface S et T_a la température au voisinage de la surface S .

Le rayonnement est un transfert thermique qui est souvent négligé ou non dissocié de la convection dans la littérature, pourtant il faut noter que le rayonnement dépend de la géométrie de la batterie et surtout du traitement de la surface externe du boîtier de l'accumulateur [103]. De plus, la prise en compte du rayonnement est importante si l'on souhaite réaliser une modélisation thermique relativement fine de la batterie et pouvoir dissocier les différentes contributions thermiques.

3.3.4 Bilan thermique

Pour dissocier la contribution thermique du rayonnement par rapport à la contribution thermique de convection, il est possible de décomposer le coefficient d'échange global en deux termes, l'un purement convectif et l'autre purement radiatif [104] :

$$h = h_{conv} + h_{rad} \quad (3.24)$$

Le terme radiatif peut être déterminé en linéarisant l'équation (Eq. 3.23) :

$$\Phi_{rad} = \varepsilon \cdot \sigma \cdot S \cdot (T^2 + T_a^2) (T + T_a) (T - T_a) \quad (3.25)$$

L'identification dans l'équation (Eq. 3.25) donne :

$$h_{rad} = \varepsilon \cdot \sigma \cdot (T^2 + T_a^2) (T + T_a) \quad (3.26)$$

Si l'on considère que la différence de température entre T et T_a est inférieure à $100 K$ [105], l'équation (Eq. 3.26) peut s'approximer par :

$$h_{rad} \approx 4 \cdot \varepsilon \cdot \sigma \cdot \left(\frac{T + T_a}{2} \right)^3 \quad (3.27)$$

Le bilan thermique permet d'établir l'équation de la chaleur en faisant la somme de toutes les contributions thermiques qui ont été vues. D'un point de vue thermodynamique, cela permet d'établir la variation locale d'énergie interne comme la somme des puissances localement créées et des flux thermiques qui se propagent à travers le système. Le bilan thermique s'écrit en terme volumique comme :

$$\iiint_V \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} dV = \iiint_V q \cdot dV - \iint_S \vec{\varphi} \cdot \vec{n} \cdot dS \quad (3.28)$$

Où le premier terme représente l'accumulation d'énergie interne du système, il est exprimé en fonction de ρ la masse volumique [$kg.m^{-3}$], de C_p la capacité thermique massique [$J.kg^{-1}.K^{-1}$] et de $\partial T/\partial t$ la variation de température au cours du temps. Le second terme représente le flux de chaleur créé dans le corps, où q est la densité de flux thermique volumique [$W.m^{-3}$]. Enfin, le troisième terme représente le flux de chaleur qui traverse la surface S du corps, il correspond à la différence entre le flux de chaleur entrant et le flux de chaleur sortant. Où le vecteur $\vec{\varphi}$ est la densité de flux thermique traversant la surface et \vec{n} le vecteur normal à la surface.

Le théorème de Green-Ostrogradski permet de simplifier l'équation (Eq. 3.28) en exprimant la densité du flux de surface comme la divergence de cette densité :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = q - \vec{\nabla} \cdot \vec{\varphi} \quad (3.29)$$

L'équation de la chaleur (Eq. 3.29) constitue donc le modèle thermique mathématique à résoudre. Il s'agit d'une équation dynamique aux dérivées partielles permettant de modéliser l'évolution de la température en fonction du temps et de l'espace, elle est analogue aux équations de Burgers (pour la mécanique des fluides) et de Schrödinger (pour la mécanique

quantique). Pour résoudre ce type d'équations complexes, il est nécessaire de spécifier son domaine de résolution par une condition initiale (à un instant donné) et des conditions aux limites situées aux frontières du modèle (conditions aux limites de Dirichlet).

3.4 Modélisation thermique

3.4.1 Différentes approches de modélisation

Dans la littérature, de nombreuses méthodes de modélisation thermique existent. Parmi lesquels on trouve des modèles mathématiques [61], [106], [107] qui sont souvent pseudo-dimensionnels [60], [95], [108], [109] et sont couplés avec des modèles électrochimiques fins à l'échelle locale [110], ces modèles utilisent généralement la méthode des éléments finis ou bien des volumes finis pour faire converger la solution. D'autres modèles visent à résoudre les équations de chaleurs de manière analytique [98], [111]–[113], par les équations aux dérivées partielles (PDE⁴⁶). Ces modèles mettent en relation les différents modes de transfert d'énergie avec la température en simplifiant les géométries et en considérant des milieux homogènes. Les solveurs utilisés pour résoudre les PDE peuvent être basés sur les différences finies, ce qui implique que les méthodes analytiques tendent vers les méthodes numériques. L'avantage de ces modèles est la précision et leur robustesse à l'échelle locale et la possibilité de simuler en deux ou trois dimensions. Cependant, ils nécessitent une connaissance très fine de la batterie (porosité des électrodes, chimie de l'électrolyte, gradients concentration, etc...) et il est parfois très difficile de pouvoir caractériser finement les aspects électrochimiques et thermiques. Les temps de calcul pour ces types de modèles sont très souvent longs et nécessitent une puissance de calcul importante. De plus, ils ne sont pas toujours robustes au changement d'échelle, lorsque l'on souhaite faire évoluer le modèle à l'échelle module ou pack. Le passage d'un modèle 3D à un modèle 1D est souvent nécessaire pour modéliser la conduction à travers plusieurs couches de matériaux [114]. Il existe aussi des approches par réseaux de neurones [115], permettant de simuler la distribution de l'évolution de la température à la surface de la batterie.

Enfin, il existe les approches de modélisation thermique par constantes localisées. Ces méthodes permettent de représenter les modèles thermiques sous forme de circuit électrique équivalent par analogie [116]–[118]. Cette approche de modélisation considère des milieux homogènes et parfois isotropes, permettant de considérer plusieurs géométries en adaptant les éléments du circuit électrique équivalent. Bien que ces modèles soient développés en une seule dimension, ils sont relativement précis et permettent de simuler les comportements thermiques à différent endroit de la batterie. L'approche plus globale des modèles à constantes localisées, fait que ces modèles sont plus facilement appréhendables pour être intégrés dans des modèles de simulation multisystème. Dans ces travaux, il n'est pas utile de simuler très finement les différents gradients de température interne à la batterie ni de simuler

⁴⁶ PDE : Partial Differential Equations.

l'échauffement sous contraintes mécaniques. Le modèle à vocation à être incorporé dans une plateforme de simulation multisystème, il aura donc besoin d'être à terme simplifié et adapté à une échelle beaucoup plus grande. Pour cela, il a été choisi d'utiliser un modèle à constante localisée qui est développé avec le logiciel Matlab® [119] dans une interface Simulink® [120]. Ceci, afin de coupler très simplement le modèle thermique au modèle électrique vu au chapitre 2.

3.4.2 Modèle thermique de la cellule

Il est possible d'établir un modèle thermique à constantes localisées de la cellule par analogie avec les circuits électriques équivalents [121]. Il est considéré qu'à l'intérieur de la cellule une quantité Q de chaleur est générée sous l'action du courant, que le transfert thermique interne qui prédomine est la conduction de chaleur, et que les transferts thermiques avec l'extérieur sont la convection et le rayonnement. Ainsi nous proposons d'illustrer avec le schéma suivant (Fig. 3.3), le modèle thermique global cœur-surface avec les différentes contributions thermiques agissant à l'intérieur et à l'extérieur de la cellule [122]:

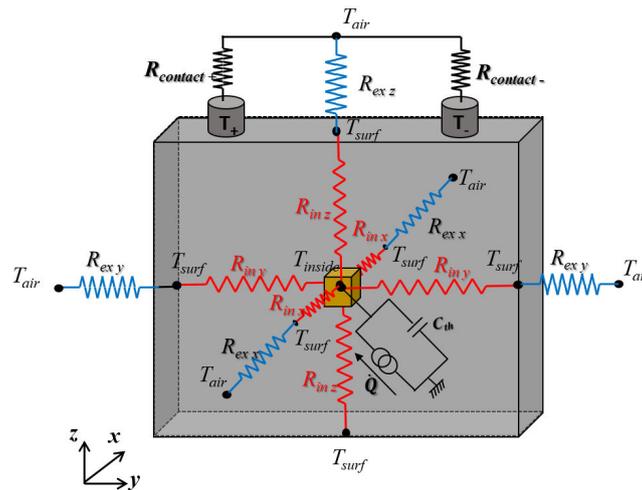


Fig. 3.3. Schéma représentant le modèle thermique de la cellule par analogie avec des composants électriques.

	Description	Unité
C_{th}	Capacité thermique globale de la cellule	$J.K^{-1}$
Q	Terme source de chaleur	W
R_{in}	Résistances thermiques de conduction	$K.W^{-1}$
R_{ex}	Résistances thermiques d'échanges extérieurs	$K.W^{-1}$
$R_{contact}$	Résistances thermiques des contacts	$K.W^{-1}$
T_{air}	Température d'air	K
T_{inside}	Température interne (cœur de la cellule)	K
T_{surf}	Température de surface	K

Table 3.1. Liste des paramètres représentés à la figure (Fig. 3.3).

Le schéma de la figure (Fig. 3.3) a été établi par rapport à la géométrie externe de la cellule et sans aucune connaissance de sa topologie interne. Il a été fait l'hypothèse que la distribution de température à la surface de la cellule est uniforme. Cette hypothèse d'uniformité thermique sera vérifiée par imagerie infrarouge.

Parmi les paramètres du tableau (Table 3.1), il a été défini une capacité thermique globale C_{th} qui prend en compte les capacités thermiques des matériaux internes à la cellule et la capacité thermique du boîtier. L'ensemble des résistances thermiques internes R_{in} , correspondantes aux conductions internes dans les trois directions de l'espace. La somme de ces résistances en parallèle à la surface du boîtier correspond à une résistance interne équivalente. Les échanges thermiques externes sont représentés par les résistances thermiques R_{ex} , qui correspondent pour chacune d'entre elles, aux échanges par convection et radiation avec l'environnement. Ces résistances sont également reliées en parallèle entre la surface et l'air environnant. L'échange thermique avec la base du boîtier de la cellule est négligé, car cette dernière posée sur un isolant thermique. La résistance thermique de l'isolant est très grande devant les autres résistances thermiques d'échange. Les résistances de contact $R_{contact}$ correspondantes aux résistances thermiques qui peuvent exister à la jonction entre le terminal du câble et le clinquant de connexion à la batterie [123], [124]. Ces résistances ne rentrent pas pleinement dans le domaine thermique de la cellule car elles se situent à la frontière du modèle (au niveau des connexions). Un second modèle est proposé pour modéliser le comportement thermique au niveau de la connectique de la cellule.

Le modèle présenté à la figure (Fig. 3.3) peut être simplifié tout en considérant que la conduction est possiblement différente selon l'axe Ox et Oy ou Oz :

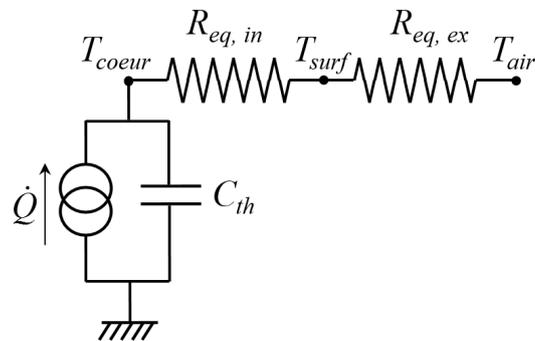


Fig. 3.4. Schéma du modèle thermique simplifié à deux nœuds.

La résistance $R_{eq, in}$ représente la résistance équivalente de la conduction intérieure de la cellule, elle correspond à la somme des résistances de conduction en parallèles :

$$R_{eq,in} = \left(\sum_{i=x,y,z} \frac{\lambda_i S_i}{e_i} \right)^{-1} \quad (3.30)$$

Où S_i est la surface définie par le plan perpendiculaire à la direction Oi , λ_i et e_i sont la conductivité thermique et l'épaisseur selon la direction Oi .

$R_{eq, ex}$ représente la résistance équivalente des échanges thermiques avec l'environnement extérieur (à savoir la convection et le rayonnement) et correspond à la somme des résistances de convection et de radiation mises en parallèles :

$$R_{eq,ex} = \left(\sum_{i=x,y,z} \tilde{h}_i S_i \right)^{-1} \quad \tilde{h}_i = h_{conv,i} + h_{rad,i} \quad (3.31)$$

3.4.3 Modèle thermique du cœur

Le schéma de la figure (Fig. 3.4) permet d'établir le modèle thermique du cœur de la cellule en fonction de sa capacité thermique C_{th} , de la résistance équivalente de conduction interne $R_{eq,in}$, et des températures de cœur T_{coeur} et de surface T_{surf} :

$$\frac{dT_{coeur}}{dt} = \frac{\dot{Q}}{C_{th}} - \frac{(T_{coeur} - T_{surf})}{R_{eq,in} C_{th}} \quad (3.32)$$

3.4.4 Modèle thermique de surface

Le bilan thermique qui peut être établi à partir du schéma (Fig. 3.4), permet d'égaliser le flux de conduction avec le flux de convection. Notons qu'il est alors possible de définir un nombre adimensionnel analogue au nombre de Biot, qui correspond au rapport entre la résistance thermique de conduction $R_{eq, in}$ et la résistance thermique de convection $R_{eq, ex}$ [92] :

$$\frac{R_{eq,in}}{R_{eq,ex}} = \frac{(T_{coeur} - T_{surf})}{(T_{surf} - T_{air})} \quad (3.33)$$

Ce terme adimensionnel permet d'exprimer la température de cœur de la cellule par :

$$T_{coeur} = \left(1 + \frac{R_{eq,in}}{R_{eq,ex}} \right) \cdot T_{surf} - \left(\frac{R_{eq,in}}{R_{eq,ex}} \right) \cdot T_{air} \quad (3.34)$$

À partir du schéma (Fig. 3.4) et en considérant la relation (Eq. 3.34) établit la température, le modèle thermique de surface est décrit par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dT_{surf}}{dt} = \frac{\dot{Q} \cdot R_{eq,ex}}{C_{th} \cdot (R_{eq,ex} + R_{eq,in})} + \frac{T_{air} - T_{surf}}{C_{th} \cdot (R_{eq,ex} + R_{eq,in})} \quad (3.35)$$

La condition initiale est définie par : $T_{surf}(t = 0) = T_{air}$. L'équation ne dépend que de la variable temporelle, il n'y a donc pas de condition aux limites, car nous nous plaçons dans l'hypothèse d'uniformité thermique à la surface. La figure suivante (Fig. 3.5) montre que la

distribution de température en surface est relativement homogène, et que l'hypothèse d'uniformité thermique est valable au voisinage du centre de la cellule.

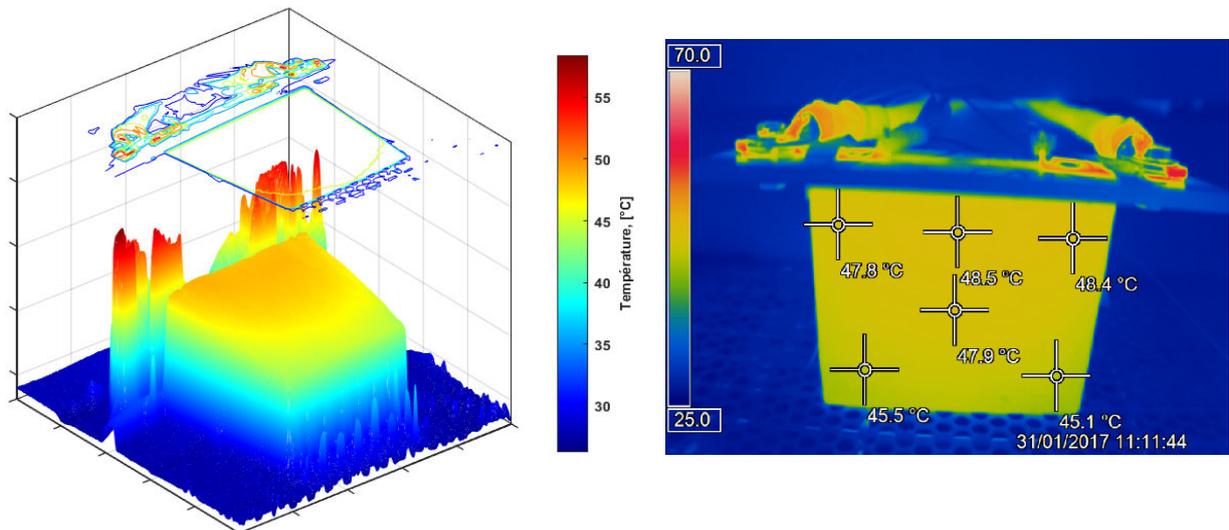


Fig. 3.5. Profil thermique 3D avec contour et image infrarouge prise par caméra thermique après deux heures de sollicitations dynamiques au régime 10 C de période 10 s.

La cellule a été peinte avec une peinture noire mate et ayant une émissivité proche de $\varepsilon = 0,98$, afin de faire tendre de comportement radiatif de la cellule vers celui du corps noir. Ceci permet aussi d'éviter le reflet de la caméra sur le boîtier de la cellule et de limiter la réflectivité.

L'imagerie thermique de la figure (Fig. 3.5) montre également qu'il y a de fortes inhomogénéités de température au niveau des connectiques et des câbles. Il est apparu intéressant de modéliser l'échauffement observé des clinquants, afin de comprendre son origine et son implication sur l'échauffement global de la cellule.

3.4.5 Modèle thermique des connectiques

La connectique est composée d'un clinquant dont l'une de ses extrémités est soudée à un collecteur de courant interne. L'autre extrémité est reliée au terminal d'un câble. Une analyse par tomographie des matériaux a été réalisée pour déterminer leur nature et leur composition chimique, les résultats de ces analyses seront présentés ci-dessous. Le modèle thermique de la figure (Fig. 3.6) présente une source de chaleur, qui représente l'échauffement du clinquant au passage du courant et correspond au produit de sa résistance électrique par le carré du courant. Le modèle est constitué aussi d'un assemblage de résistances thermiques de conduction dans la partie interne de la cellule et dans le clinquant. Enfin, l'échange par convection qui se produit autour de la géométrie du clinquant est pris en compte et est déterminé analytiquement. La limite du modèle se trouve au niveau du terminal du câble. Le modèle thermique de l'une des connectiques est illustré à la figure suivante :

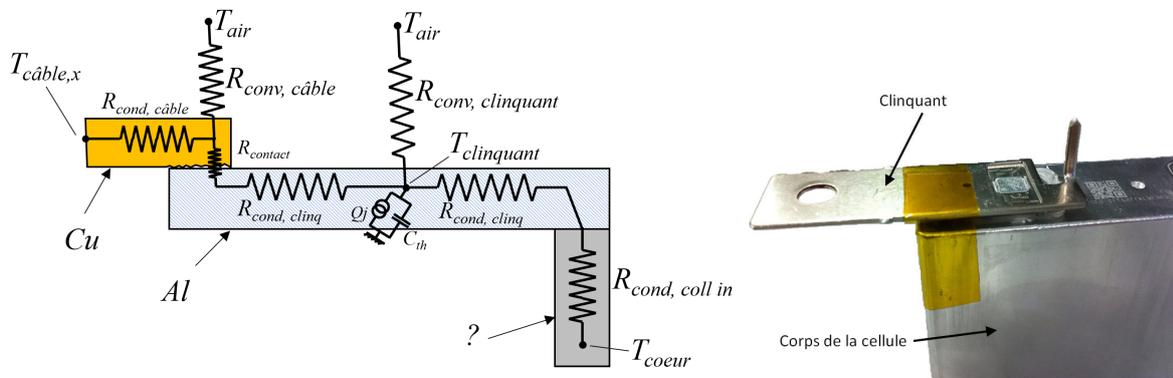


Fig. 3.6. Représentation schématique du modèle thermique de la connectique, photo d'un clinquant de la cellule.

Le modèle pourra être validé par la suite, car une sonde thermocouple a été positionnée à la surface du clinquant. Notons que la composition chimique du collecteur de courant interne de la cellule est inconnue. Comme il sera vu par la suite, le collecteur interne est très probablement en Aluminium suite à l'étude qui a été réalisée et aux données de la littérature.

3.4.6 Micro-analyse dispersive aux rayons X des clinquants

Dans l'objectif de préciser la nature et la composition chimique du clinquant, il a été réalisé une analyse par MEB⁴⁷ ainsi qu'une microanalyse EDX⁴⁸. Deux échantillons de clinquant ont été prélevés, l'un à la borne positive et l'autre à la borne négative. Les résultats obtenus sont identiques pour les deux échantillons, ce qui confirme que les deux clinquants sont de nature chimique identique. Les échantillons ont été observé à plat et en coupe afin d'évaluer l'homogénéité de surface et les épaisseurs des constituants dans la masse du clinquant.

⁴⁷ MEB : Microscopie Electronique à Balayage.

⁴⁸ EDX : Energie Dispersive de rayons-X

L'image suivante (Fig. 3.7) est obtenue par le microscope électronique et montre clairement la présence d'un placage à la surface du matériau.

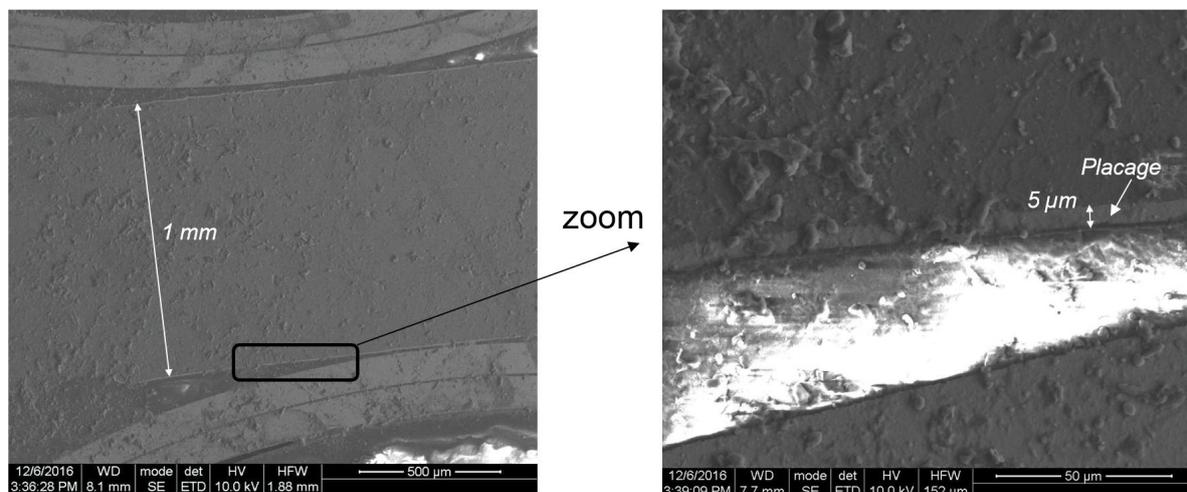


Fig. 3.7. Imagerie MEB d'une vue en coupe du clinquant et zoom sur la zone de surface où est observé un placage.

L'épaisseur du clinquant est mesurée à 1 mm et l'épaisseur du placage à $5\text{ }\mu\text{m}$. La micro-analyse EDX sur la surface du clinquant montre une certaine homogénéité de surface qui est composée d'un alliage de Nickel-Phosphore, comme le montre la figure (Fig. 3.8).

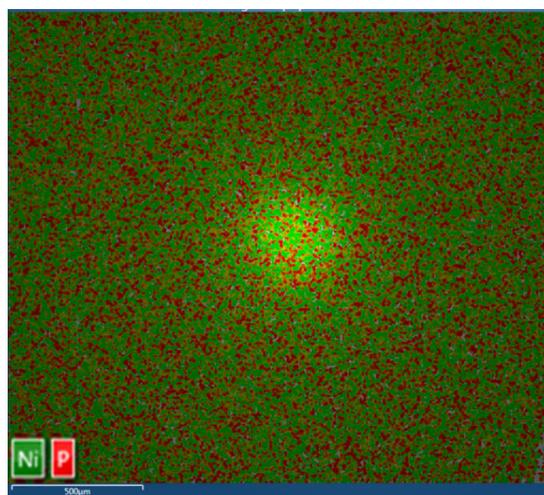


Fig. 3.8. Image en superposition de la surface du clinquant par micro-analyse EDX, en rouge la présence des atomes de Phosphore et en vert la présence des atomes de Nickel.

La micro-analyse EDX en coupe du clinquant permet de montrer la composition chimique des matériaux dans sa profondeur. L'image suivante (Fig. 3.9) montre que le clinquant est composé exclusivement d'Aluminium avec un placage d'un alliage de Nickel-Phosphore.

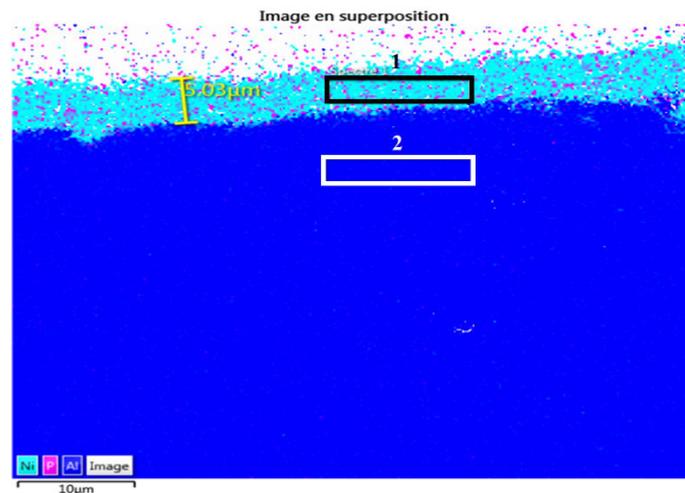


Fig. 3.9. Image en superposition d'une vue en coupe du clinquant par micro-analyse EDX, en magenta la présence des atomes de Phosphore, en cyan la présence des atomes de Nickel et en bleu la présence des atomes d'Aluminium.

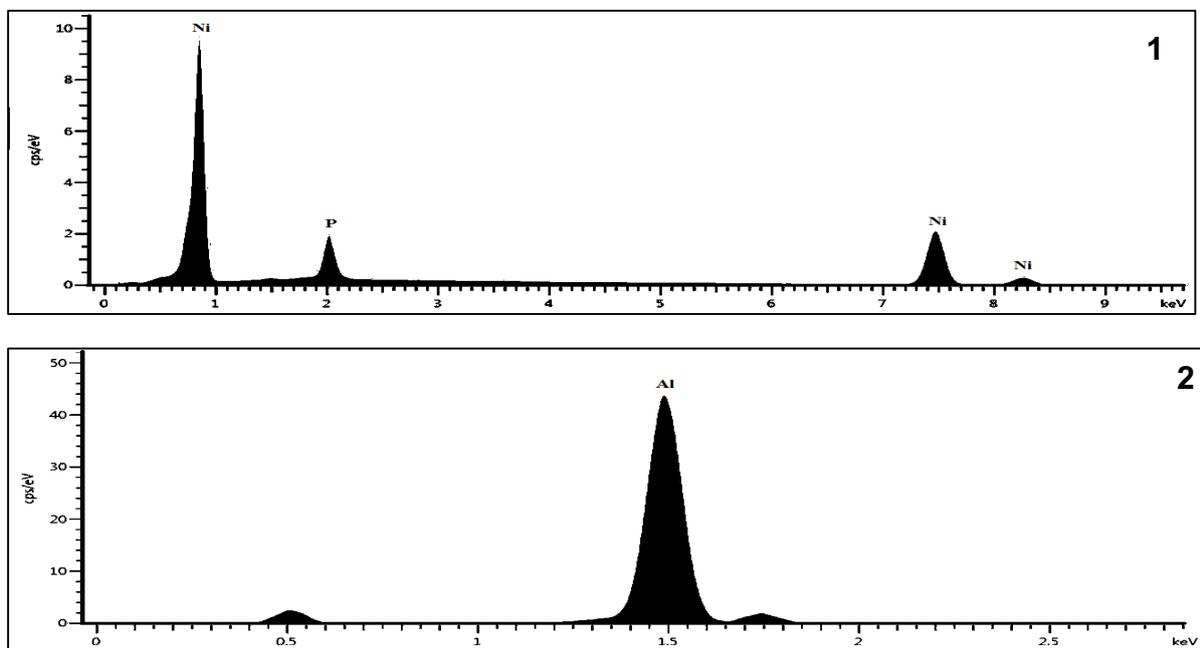


Fig. 3.10. Spectres de dispersion en énergie réalisée des zones 1 et 2 dans la masse du clinquant de la figure (Fig.3.9).

Les pourcentages en masse pour le spectre 1 (Fig. 3.10) sont de 8,50 % en Phosphore et 91,5 % en Nickel. Pour le spectre 2, le pourcentage en masse est 100 % en Aluminium, les traces visibles à 0,50 keV et à 1,75 keV ne sont pas significatives et n'ont pas permis de déterminer un autre élément. Les clinquants de la cellule sont donc composés d'Aluminium avec un placage de 5 μm d'un alliage de Nickel-Phosphore dans une proportion $\sim 90/10$. Ce type d'alliage permet une meilleure conductibilité électrique, renforce la dureté et augmente la résistance à la corrosion et à l'usure du clinquant.

3.4.7 Modèle analytique du câble

Un modèle empirique de la résistance thermique du câble est présenté aux annexes (Annexe D et Annexe E). Ce modèle vise à déterminer les résistances thermiques du contact, du câble de cuivre, de la gaine isolante et de l'échange convectif autour du câble. Cependant, ce type de modèle empirique comporte de nombreuses incertitudes, notamment sur la détermination de la résistance du contact Aluminium-Cuivre (Annexe E). Une autre approche sera choisie, en modélisant le comportement thermique du câble par un modèle analytique. La température dans le câble est notée $T(l,r)$, car elle dépend de la longueur et du rayon du câble. Notons que la température dépend implicitement du temps. Le modèle doit résoudre l'équation de la chaleur selon l'axe longitudinal du câble pour chaque instant, la fonction de température en fonction de la longueur sera notée par $T(l)=T(l,r=r_e)$. La dissipation de chaleur radiale dans le câble peut également être calculée et sera notée $T(r)=T(l=0,r)$ l'évolution de la température à travers l'isolant. Le modèle thermique de la connectique permet de simuler l'évolution de la température en fonction du temps à l'extrémité du câble, elle sera notée $T_{c\grave{a}ble,x} = T_{c\grave{a}ble}(t, x)=T(l=0,r=r_i)$.

Dans la longueur L du câble en cuivre de résistivité ρ , la puissance électrique est dissipée selon le rayon r par :

$$P_{elec}(r) = \frac{\rho \times L}{\pi \times r^2} [j(r) \times \pi \times r^2] \quad (3.36)$$

Où $j(r)$ est la densité de courant par unité de surface.

Le principe de conservation de la densité de courant dans la portion de câble permet de simplifier l'équation (Eq. 3.36) par :

$$P_{elec}(r) = \frac{\rho \times L \times I^2}{\pi \times r_i^4} \times r^2 \quad (3.37)$$

Ceci permet de représenter la répartition de la puissance électrique qui se dissipe radialement dans le cuivre. Un exemple du profil de dissipation électrique est donné à la figure (Fig. 3.11) pour une portion de câble de $L = 50 \text{ cm}$, un courant de $I = 200 \text{ A}$.

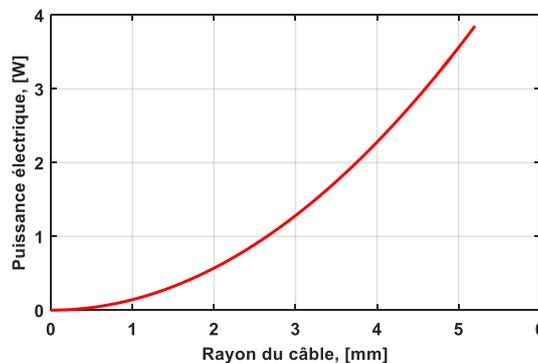


Fig. 3.11. Profil de répartition radiale de la puissance électrique, pour une portion de câble de 50 cm sous courant de 200 A .

La conduction radiale dans le cuivre est très élevée, ce qui permet de négliger l'écart de température entre le centre et le rayon interne r_i du câble. En revanche la gaine isolante de PVC peut être un bon isolant thermique. Notons que le flux de chaleur traversant la gaine est identique à la puissance électrique dissipée radialement dans le câble. Le modèle de puissance électrique (Eq. 3.37) montre qu'il se dissipe environ $P_{elec}(r_i) = 3,9 \text{ W}$ à la distance radiale $r = r_i$ du câble. Ce qui conduit à la loi de Fourier suivante exprimée dans la gaine isolante :

$$P_{elec}(r_i) = -\lambda_{PVC} \times 2\pi r L \frac{dT(r)}{dr} \quad (3.38)$$

La solution de l'équation (Eq. 3.49) est donnée par :

$$T(r) = -\frac{P_{elec}(r_i)}{2\pi\lambda_{PVC}L} \ln(r) + A \quad (3.39)$$

Où A est la constante d'intégration, et est déterminée par la condition de Dirichlet : $T(r=r_e)=T_{air}$, avec la température d'air ambiant autour du câble : $T_{air} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ce modèle (Eq. 3.39) permet de représenter l'évolution de la température à travers la gaine électrique du câble de cuivre en fonction du rayon :

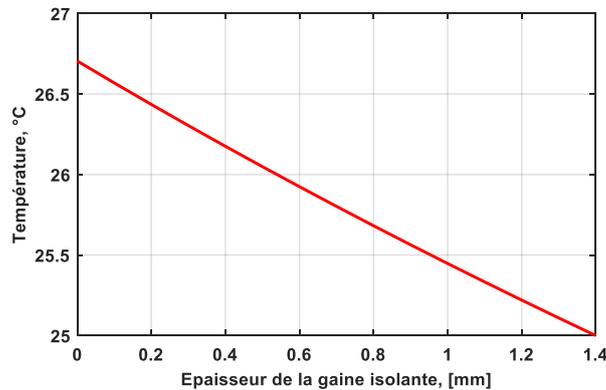


Fig. 3.12. Profil radial de température dans la gaine isolante en fonction de son épaisseur.

Il est constaté à la figure (Fig. 3.12), que le gradient de température dans la gaine est linéaire compte tenu de la faible épaisseur de la gaine isolante. La différence de température entre le cuivre et l'air est estimée à $\delta T = 1,7 \text{ }^\circ\text{C}$, qui sera négligée par la suite.

L'évolution de la température le long du câble est modélisée par l'équation de la chaleur développée selon la coordonnée axiale du câble. La longueur élémentaire δl est définie avec une section $S_{section} = \pi r_e^2$. Pour résoudre le problème (Fig. 3.13) de la propagation de la chaleur dans le câble, les hypothèses suivantes seront imposées :

- La chaleur n'est pas stockée dans le câble (pas de capacité thermique).
- Les caractéristiques physiques sont constantes.
- La production de chaleur se situe à l'interface du contact entre le clinquant et le terminal du câble.

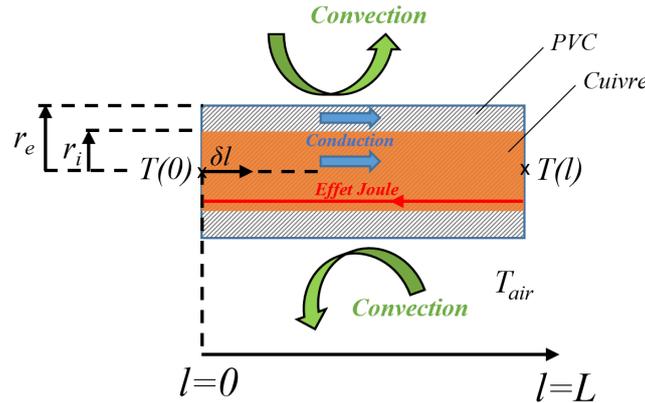


Fig. 3.13. Schéma du modèle analytique du câble longitudinal.

L'équation bilan s'écrit alors comme :

$$\lambda S_{section} \frac{\partial^2 T(l)}{\partial l^2} + h S_{surface} [T_{air}(t) - T(l)] + \frac{\rho L}{S_{section}} I^2 = 0 \quad (3.40)$$

$S_{surface} = 2 \pi r_e L$ est la surface externe du câble en contact avec l'air ambiant. Le coefficient de convection est celui déterminé par la relation (Annexe E Eq. E.5) dans le cas d'une convection forcée en régime turbulent par corrélation de Hilpert qui a été estimé à $130 W.m^{-2}.K^{-1}$. L'équation (Eq. 3.40) dépend implicitement aussi du temps par les variables T_{air} et I . La conductivité équivalente λ est définie par :

$$\lambda = \frac{\lambda_{PVC} \times S_{PVC} + \lambda_{Cu} \times S_{Cu}}{S_{PVC} + S_{Cu}} \quad (3.41)$$

Où S_{PVC} est la section de la couronne d'isolant et S_{Cu} est la section de cuivre.

Le rapport Surface/Section permet de simplifier l'expression (Eq. 3.40) et de ressortir le diamètre du câble :

$$\frac{\partial^2 T(l)}{\partial l^2} = \frac{4h}{\lambda D} [T(l) - T_{air}] - \frac{\rho}{\lambda} \left(\frac{I}{S_{section}} \right)^2 \quad (3.42)$$

Un changement de variable s'impose pour pouvoir résoudre analytiquement l'équation (Eq. 3.42), qui est une équation différentielle ordinaire de second ordre. Ainsi, la variable Θ et le paramètre thermogéométrique m s'expriment comme [123] :

$$\begin{cases} \Theta = T(l) - T_{air} \\ m = \sqrt{\frac{4h}{\lambda D}} \end{cases} \quad (3.43)$$

L'équation (Eq. 3.42) devient alors :

$$\frac{\partial^2 \Theta}{\partial l^2} = m^2 \Theta - \frac{\rho}{\lambda} \left(\frac{I}{S_{section}} \right)^2 \quad (3.44)$$

La solution analytique de l'équation (Eq. 3.44) est donnée par :

$$\Theta = (\Theta_C - K) \times \exp(-ml) + K \quad (3.45)$$

Où Θ_C est la température critique et correspond à la différence de température à l'extrémité du câble et la température d'air ambiant $\Theta_C = T(0) - T_\infty$ et où K est la solution particulière de l'équation (Eq. 3.45) qui dépend également du temps de manière implicite par le courant.

$$K = \frac{\rho}{\lambda} \left(\frac{I}{m \times S_{section}} \right)^2 \quad (3.46)$$

Les conditions limites de Dirichlet considérées sont définies par l'égalité entre la température du câble et la température ambiante $T(l=\infty) = T_\infty = T_{air}$ à une distance infinie et par l'égalité $T(l=0, r=r_i) = T_{cable,x}$ à un instant donné.

Enfin, le profil de température le long du câble est donné par la relation suivante :

$$T(l) = T_\infty + K + (T_{cable,x} - T_\infty - K) \exp(-ml) \quad (3.47)$$

Cette modélisation thermique du câble est couplée au modèle thermique de la connectique, ce qui permet de simuler la dissipation thermique dans le câble en fonction du temps et de la longueur de câble. Un exemple du résultat obtenu est illustré en figure (Fig. 3.14) pour un profil de courant alternatif au régime 10C de période 20 s.

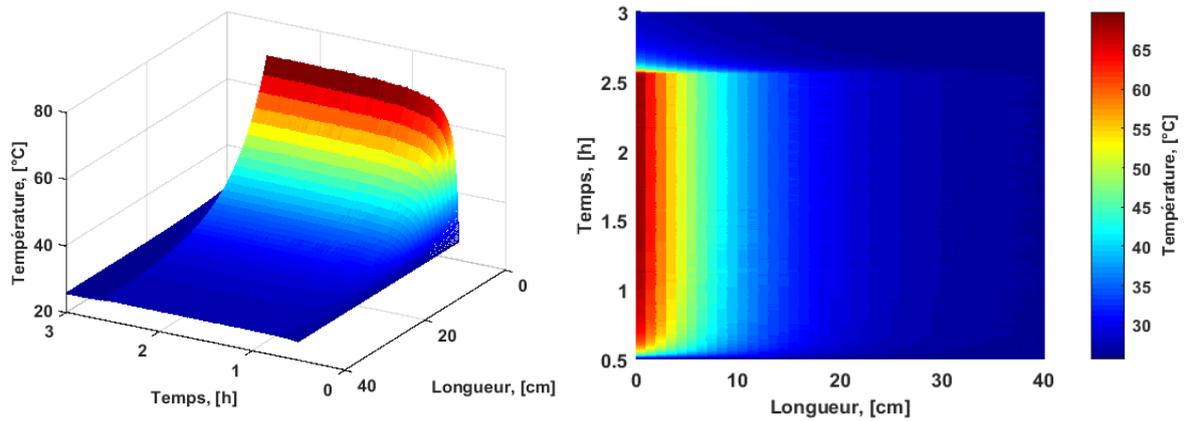


Fig. 3.14. Profil de température en fonction du temps et de la longueur du câble.

Ce résultat est issu du modèle câble et ne peut pas être validé de manière satisfaisante en raison de l'impossibilité de mesurer la température le long du câble avec des thermocouples. Cependant, l'analyse par imagerie thermique qui sera présentée au chapitre suivant, permet d'observer une bonne cohérence du profil de température selon la longueur de câble durant le profil 10C.

3.4.8 Couplage des modèles thermiques

Le couplage des différents modèles thermiques est illustré à la figure suivante (Fig. 3.15). La simulation estime tout d'abord la température de surface de la cellule à partir des pertes Joules $P_J(t)$ estimées par le modèle électrique, de l'état de charge, du courant et de la température d'air ambiante. Le modèle conserve l'hypothèse de température homogène en surface comme ce qui a pu être constaté par les images thermiques.

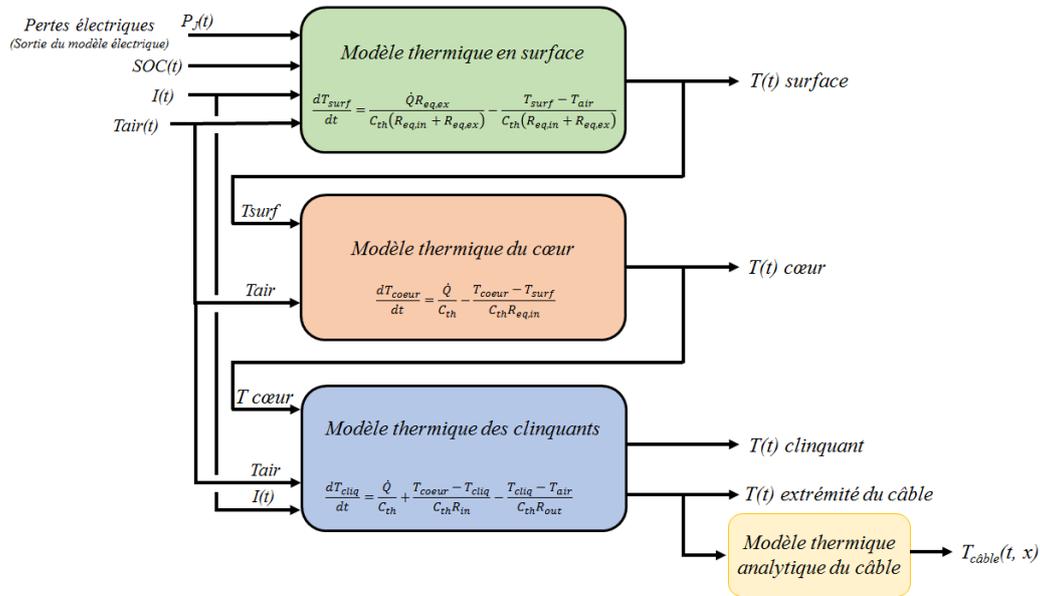


Fig. 3.15. Illustration du couplage des modèles thermiques.

La sortie du modèle thermique en surface est utilisée pour estimer la température du cœur de la cellule, et la température purement estimée du cœur est à son tour utilisée pour estimer la température des connectiques au niveau du clinquant et à l'extrémité du câble. Le modèle analytique est résolu après la résolution temporelle de la température à l'extrémité du câble.

Le modèle thermique s'intègre facilement dans la structure de modélisation électrique comme illustrée à la figure suivante (Fig. 3.16). Le couplage est réalisé avec la sortie du modèle électrique qui permet d'estimer les pertes électriques en entrée du modèle thermique. Le modèle thermique se couple directement au modèle électrique en lui fournissant la réponse thermique utile à la lecture des cartographies des résistances qui dépendent de l'état de charge et de la température.

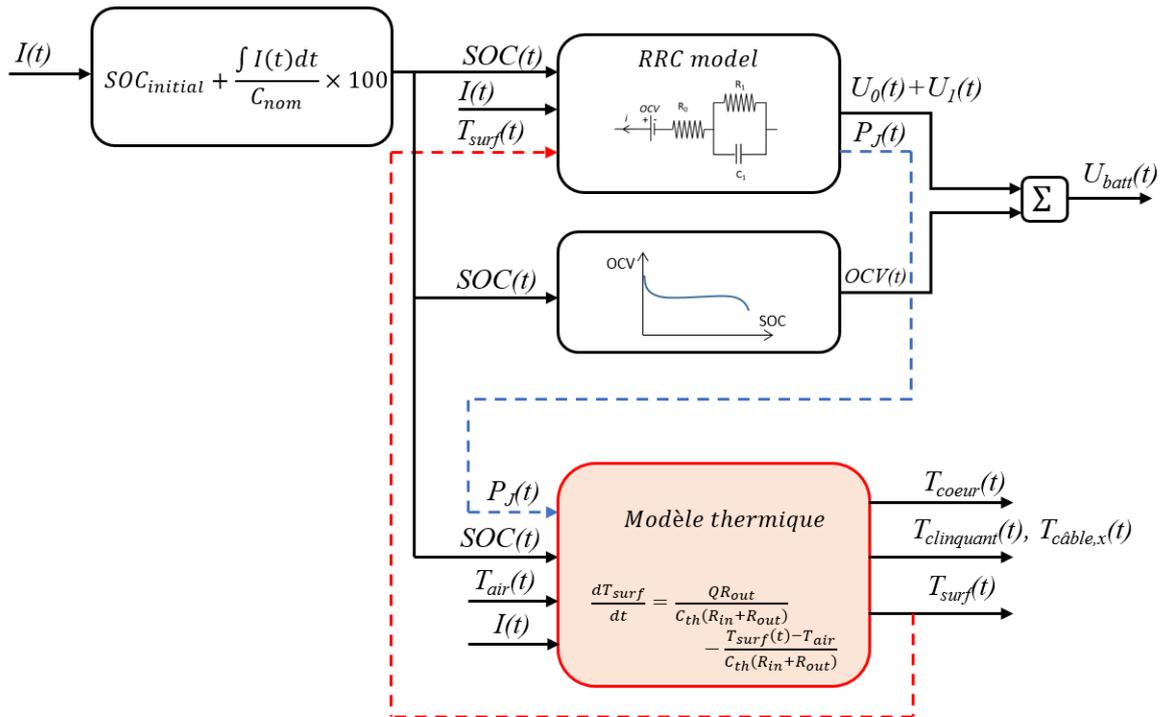


Fig. 3.16. Couplage du modèle électrothermique de la cellule.

3.5 Caractérisation thermique

La caractérisation des paramètres thermiques du modèle à constantes localisées est possible par différentes méthodes : les méthodes analytiques [116] qui visent à calculer un paramètre à partir des propriétés physiques d'un matériau et de sa géométrie, les méthodes expérimentales [125] qui déterminent les paramètres à partir de mesures faites directement sur la batterie, ou encore les méthodes par spectroscopie d'impédance électrothermique [126], qui consiste à mesurer la conductance thermique de la batterie à différentes fréquences de sollicitation en température. Dans cette partie, seront vus différentes approches expérimentales et analytiques qui ont été choisies pour caractériser thermiquement la batterie et estimer les différents paramètres thermiques.

3.5.1 Mesure de l'entropie

La source de chaleur réversible est une caractéristique très importante, car elle est la source de chaleur dégagée par la réaction électrochimique. Ce terme source prédomine parfois l'effet Joule pour des sollicitations en courant de faibles régimes. L'entropie n'est pas déterminable par une simple fonction analytique, il faut donc entreprendre des méthodes expérimentales pour pouvoir déterminer le plus fidèlement possible le comportement de ce paramètre en fonction de l'état de charge.

Par inversion de modèle thermique.

Dans un premier temps, une méthode expérimentale a été utilisée pour estimer le terme entropique. Pour cela, le modèle thermique de surface est simplifié à un seul nœud (Fig. 3.17) pour procéder à l'inversion du modèle thermique afin de déduire le rapport $\partial OCV/\partial T$.

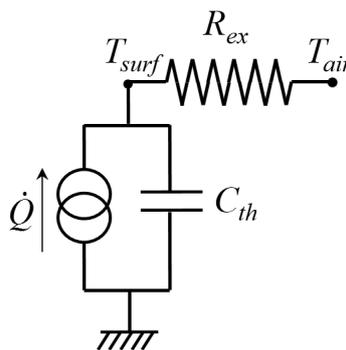


Fig. 3.17. Simplification du modèle thermique à un nœud.

L'inversion est réalisée par l'équation suivante (Eq. 3.48), où la fonction de température $T_{surf}(t)$ en fonction du temps est directement la température de surface mesurée au cours du temps. La différentielle temporelle est remplacée par la variation de température de surface mesurée $\delta T_{surf}(t) = T_{surf}(t+1) - T_{surf}(t)$ entre deux instants de temps $\delta t = (t_{i+1} - t_i)$. Pour limiter les fluctuations locales des données temporelles, un lissage des données a été effectué en utilisant une moyenne mobile correspondante à un filtre passe-bas.

$$\Delta S = \frac{nF}{IT_{surf}(t)} \left[C_{th} \frac{\delta T_{surf}(t)}{\delta t} - I(V-OCV) + \frac{I}{R_{ex}} (T_{surf}(t) - T_{air}) \right] \quad (3.48)$$

L'expérimentation a consisté de faire un seul test spécifique en charge et en décharge à un courant constant de $4 A$ (régime C/5). La cellule a été isolée thermiquement dans de la mousse isolante afin d'éliminer au maximum le transfert par convection (Fig. 3.18). Le régime a été choisi judicieusement pour limiter l'effet Joule tout en conservant une amplitude de température significativement mesurable. En effet, un régime trop fort masque l'effet de la génération de chaleur par les pertes électriques, et à l'inverse, un régime trop faible empêche toutes mesures de température significative. Il faut donc choisir un régime de charge/décharge médian.

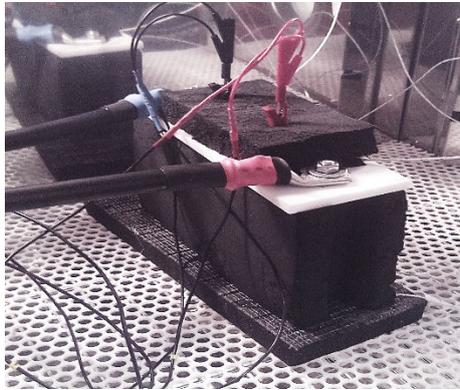


Fig. 3.18. Image de la cellule isolée dans la mousse

La résistante R_{ex} d'échange extérieur de l'équation (Eq. 3.48) est déterminée analytiquement sur les relaxes thermiques faisant suite à un régime CC à C/2 dans les mêmes conditions expérimentales (isolé par mousse). La méthode est décrite dans la prochaine section de façon plus générale. La valeur a été déterminée à $R_{ex} = 3,8 K.W^{-1}$, le coefficient d'échange global correspondant est de $h = 8 W.m^{-2}.K^{-1}$. Le profil de l'entropie en fonction de l'état de charge est déterminé en charge et en décharge, puis est moyenné afin de déterminer l'entropie globale de la cellule en fonction du SOC.

Le résultat de l'inversion du modèle thermique par cette méthode expérimentale est montré à la figure (Fig. 3.19) et est comparé à la publication de Viswanathan et al. [127] pour une technologie similaire LTO/LMO.

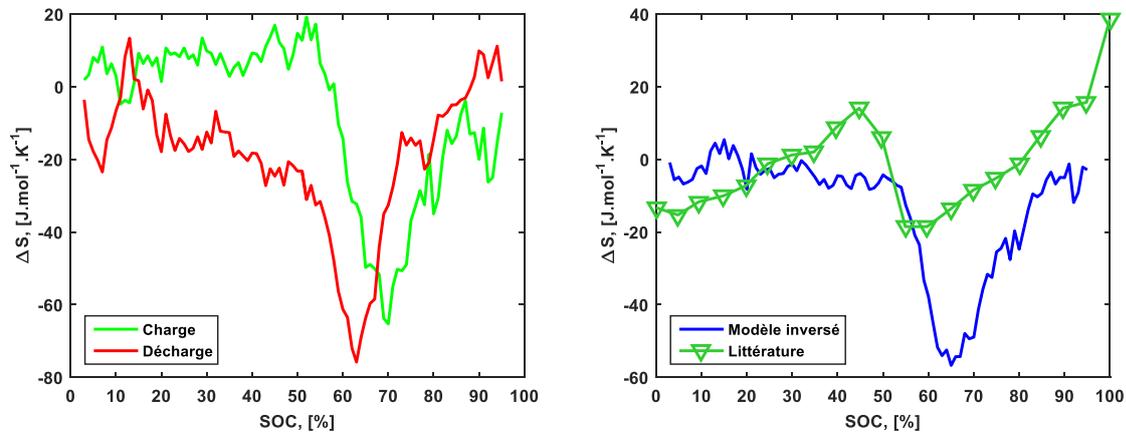


Fig. 3.19. Résultat du profil d'entropie obtenu par l'inversion du modèle thermique à un nœud en charge et en décharge (gauche). Profil d'entropie moyen comparé au résultat de la littérature [127] pour la même technologie LMO/LTO (droite).

Des divergences importantes sont constatées, et notamment au niveau de la zone d'inflexion de la courbe. Notons que les teneurs des matériaux utilisés dans cette publication [127], peuvent varier pour une même technologie.

Par mesures potentiométriques

L'entropie en fonction de l'état de charge peut être déterminée par méthode potentiométrique. Cette expérimentation permet de vérifier la réponse obtenue par l'inversion du modèle thermique et permettra de valider le profil de l'entropie qui sera utilisée pour la simulation thermique. L'étroite relation entre la variation d'entropie et la variation d'OCV par rapport à la température, comme vue à l'équation (Eq. 3.8), permet de réaliser une expérience qui consiste à mesurer la variation de l'OCV en fonction de la température à un état de charge donné [128].

La méthode consiste à effectuer un titrage galvanostatique GITT⁴⁹ permettant de maintenir la cellule à différents états de charge. Il a été choisi d'effectuer un titrage à C/2 tous les 10 % de SOC, sauf dans la région entre 60 % et 80 % où l'analyse a été affinée tous les 2,5 % de SOC environ. Une pause de cinq heures à 20 °C après l'impulsion de courant est imposée afin stabiliser correctement l'OCV. La batterie est placée dans une petite enceinte climatique de dynamique thermique rapide, ce qui permet de réduire la constante de temps de stabilité thermique. Un cyclage non symétrique en température est alors imposé faisant passer la température de 20 °C à 40 °C puis de nouveau à 20 °C, puis 10°C et enfin de nouveau à 20 °C (Fig. 3.20). Chaque palier de température est maintenu pendant cinq heures. Le cycle thermique non symétrique permet d'une part de vérifier le comportement linéaire de l'OCV avec la température pour différents écarts de températures, et d'autre part cela permet de raccourcir le protocole expérimental en cyclant uniquement sur trois températures distinctes. Le cycle intermédiaire à 20 °C (Fig. 3.20) permet de vérifier l'OCV à cette température au

⁴⁹ GITT : Galvanostatic Intermittent Titration Technique.

cours du cyclage thermique. Bien que la dynamique de mise en température soit rapide, le temps de pause de cinq heures permet de vérifier la bonne stabilité de l'OCV au cours du temps. La figure suivante (Fig. 3.20) montre sur un même graphe, la variation d'OCV en fonction de la variation de température pour le SOC 20 % durant la charge de la batterie.

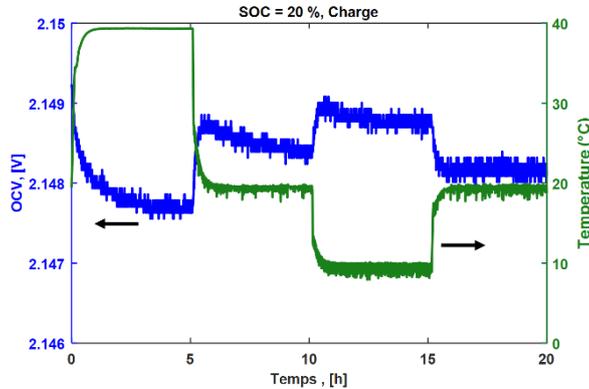


Fig. 3.20. Variation de l'OCV en fonction de la variation de température au cours du temps pour le SOC = 20 % durant la charge.

L'OCV baisse avec l'augmentation de la température et les gradients thermiques influencent la dynamique de relaxation de l'OCV qui continue à se relaxer durant tout le temps du cyclage thermique. Ceci est visible en observant (Fig. 3.21) que le tout dernier point d'OCV du premier palier à 20 °C (à $t = 0 h$) est plus élevé que le dernier point du deuxième palier à 20 °C (à $t = 10 h$), et que ce même point est plus élevé que le dernier point du dernier palier à 20 °C (à $t = 20 h$). Cette observation se vérifie sur l'ensemble des mesures aux différents états de charges. Cette observation conduit à vouloir corriger la variation d'OCV qui n'est pas de nature thermique. Il a donc été envisagé de corriger l'OCV de façon à aligner les deux derniers points d'OCV des paliers à 20 °C (à $t = 0 h$ et $t = 10 h$) sur le dernier point d'OCV du dernier palier à 20 °C (à $t = 20 h$). La figure suivante montre l'OCV enregistré et corrigé durant le cycle thermique à 20 % de SOC.

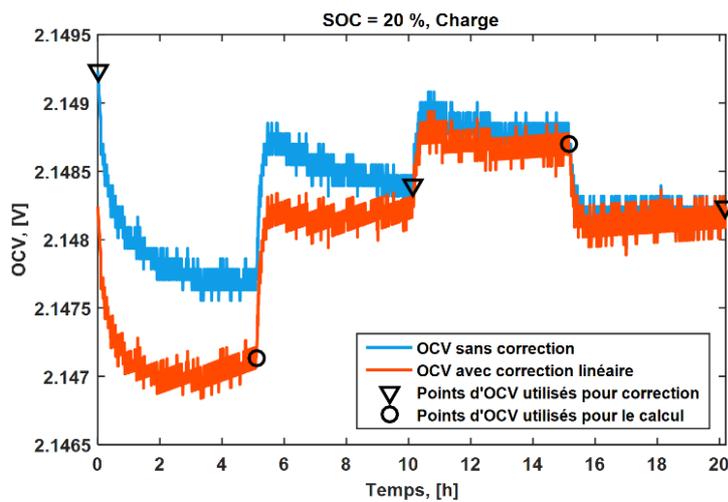


Fig. 3.21. Variation d'OCV mesuré et corrigé en fonction du temps après une charge.

Il a été constaté que la variation d'OCV en fonction du temps est linéairement proportionnelle avec la température. Les points d'OCV matérialisés par un cercle (Fig. 3.21) ont été utilisés, ils correspondant aux derniers points d'OCV mesurés à 40 °C et 10 °C, ainsi que les deux points triangulaires d'OCV à 20 °C aux temps respectifs $t = 10 h$ et $t = 20 h$ pour effectuer une régression linéaire dont la pente donne directement la valeur de l'entropie au SOC donné (ici $SOC = 20 \%$).

Cependant, comme la dynamique thermique joue également sur la relaxation globale de l'OCV, il convient de quantifier judicieusement l'effet de la correction qui sera apportée sur le résultat d'entropie. Ceci est montré à la figure suivante (Fig. 3.22), où sont représentés les points d'OCV en fonction de la température pour le $SOC = 20 \%$ en charge.

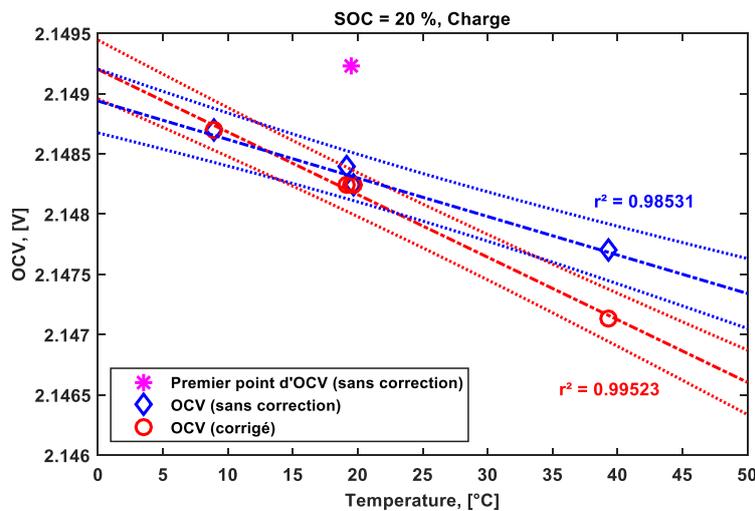


Fig. 3.22. Points d'OCV mesurée et corrigé en fonction de la température à $SOC = 20 \%$ durant la charge.

Le premier point d'OCV à $t = 0 h$ figure sur la représentation (Fig. 3.22). Ce dernier n'est pas pris en compte dans le calcul de régression, car il est fortement biaisé par la relaxation de l'OCV. Le bon comportement linéaire est constaté avec des coefficients de corrélation proche de $r^2 = 0,99$. Dans cet exemple, la correction de l'OCV améliore la linéarité. Néanmoins, il arrive parfois que la correction n'apporte pas une meilleure corrélation, en raison des faibles amplitudes des variations d'OCV en fonction de la température pour certaines valeurs de SOC. Dans ce cas, la pente déterminée par les données non corrigées. Cela permet de limiter un usage systématique de la correction afin d'éviter de trop modifier artificiellement les données pour corriger la dérive temporelle d'OCV.

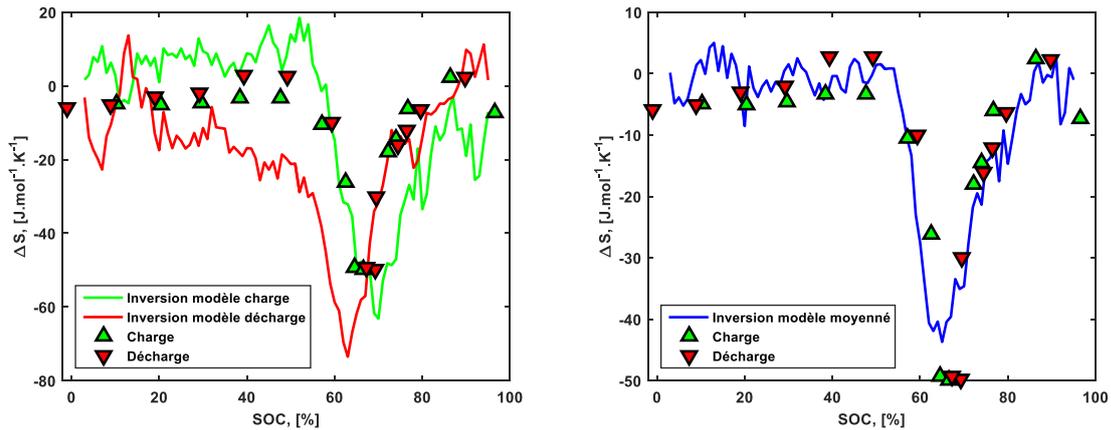


Fig. 3.23. Entropie estimée par inversion du modèle thermique en charge et en décharge, comparée aux points d'entropie mesurés par méthode potentiométrique (gauche). Entropie moyenne estimée par inversion du modèle thermique comparée avec les points d'entropie mesurée par méthode potentiométrique (droite).

Un bon accord est constaté entre les résultats obtenus par inversion du modèle thermique et les résultats de mesures d'entropie par potentiométrie (Fig. 3.23). Lorsque l'entropie évolue de manière constante en fonction de l'état de charge, cela se traduit par une transition de phase cristallographique qui se produit à l'intérieur de la matière active des électrodes. Lorsque l'entropie varie rapidement, c'est qu'il y a un changement brutal d'état thermodynamique de la matière. Ce changement d'état est caractérisé par la formation d'une phase cristallographique bien définie dans l'un des matériaux des électrodes. C'est ce qui est observé à la figure (Fig. 3.23) autour de l'état de charge 70 %, l'entropie chute brutalement vers $\Delta S = -50 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ce qui montre la formation possible d'une phase cristallographique dans l'une des électrodes.

D'après ce qui est observé dans la littérature [127], [129], [130], et de ce que l'on observe, cette phase se formerait à un état de lithiation dans le matériau actif de la cathode qui est formée d'un oxyde de manganèse lithié (LMO). L'entropie est presque nulle entre 0 % et 50 % d'état de charge, ceci implique que la création de chaleur par la réaction chimique dans cette plage de SOC est très faible voir négligeable. En revanche, le saut l'entropie vers les valeurs négatives est signe d'un caractère exothermique en décharge lorsque le courant est négatif et endothermique en charge, lorsque le courant est positif. Les résultats d'entropie étant validés par les deux méthodologies, il a été choisi d'utiliser la réponse inversée du modèle thermique à un nœud.

3.5.2 Détermination du coefficient d'échange

Les échanges thermiques entre la cellule et son environnement se font, comme ce qui a été vu, essentiellement par convection et par rayonnement. Le coefficient d'échange thermique est déterminé sur les relaxes thermiques des différents essais qui ont été réalisés en enceinte climatique.

La méthode qui est choisie consiste à résoudre analytiquement l'équation de la chaleur suivante :

$$C_{th} \frac{dT(t)}{dt} + hS \times (T(t) - T_{air}) = 0 \quad (3.49)$$

Dont la solution analytique est :

$$T(t) = T_{air} + (T_0 - T_{air}) \exp\left(-\frac{hS}{C_{th}} t\right) \quad (3.50)$$

Où T_{air} est la température d'air ambiante autour de la cellule (température de l'enceinte climatique), T_0 est la température au temps initial et correspond à la température maximale.

Le paramètre h , correspond au coefficient d'échange global à la surface de la cellule. Il est optimisé par régression des moindres carrés non linéaires en utilisant la méthode de Levenberg-Marquardt (Fig. 3.24).

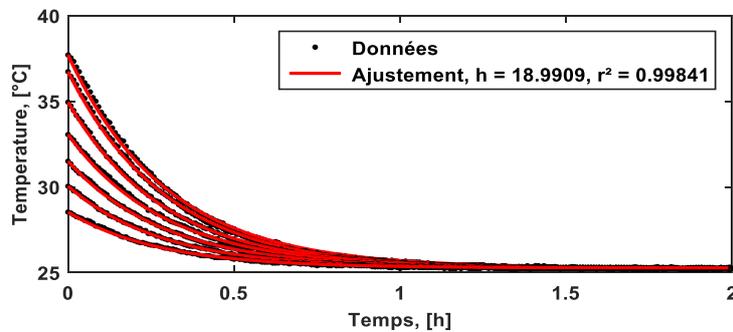


Fig. 3.24. Ajustement par optimisation du coefficient d'échange thermique sur des données de relaxation thermique.

L'ajustement est réalisé sur un ensemble de données de relaxation thermique de différents essais réalisés dans les mêmes conditions dans une enceinte climatique. Les résultats du paramètre h ont été présentés, ce dernier a été optimisé sur des échantillons d'essais à 10 °C et à 25 °C. Les résultats sont montrés sur les diagrammes de Tukey (Fig. 3.25). Cette représentation permet d'évaluer rapidement la tendance du coefficient h et de détecter d'éventuelles valeurs aberrantes sur les différents échantillons.

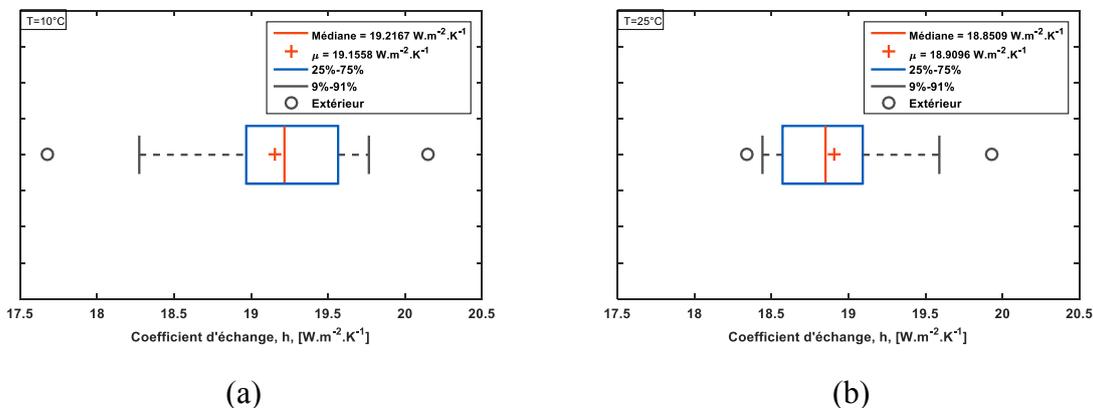


Fig. 3.25. (a) Diagramme de Tukey du paramètre h optimisé sur les relaxes thermiques d'un échantillon d'essais à 10 °C. (b) Diagramme de Tukey du paramètre h optimisé sur les relaxes thermiques d'un échantillon d'essais à 25 °C.

Le coefficient d'échange thermique global est estimé autour de $h = 19 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$, ce qui est une valeur parfaitement acceptable compte tenu du régime turbulent dû à la convection forcée qui règne à l'intérieur de l'enceinte climatique. Le coefficient de convection h_{conv} est déduit par l'équation (Eq. 3.24) en approximant le coefficient de rayonnement h_{rad} par l'équation (Eq. 3.27). La cellule est peinte avec une peinture noire mate dont l'émissivité est voisine de $\varepsilon = 0,98$, la température moyenne peut être raisonnablement être déduite autour de $T_m = 300 \text{ K}$, ainsi, il est possible d'estimer le coefficient d'échange par rayonnement à :

$$h_{rad} \approx 4\varepsilon\sigma T_m^3 = 6 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1} \quad (3.51)$$

Ce qui implique un coefficient d'échange par convection de :

$$h_{conv} = h - h_{rad} = 13 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1} \quad (3.52)$$

Les échanges thermiques au niveau des clinquants ont également été estimés par cette méthode. Cependant, compte tenu de la géométrie complexe de la connectique, une optimisation paramétrique a été réalisée sur la conductance thermique et non simplement sur le coefficient h . Cette approche permet également de prendre en compte la conduction thermique dans les câbles de puissance directement dans le terme de conductance. Un exemple d'ajustement est donné à la figure (Fig. 3.26) sur la relaxe thermique d'un essai en enceinte climatique thermorégulée à la température de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

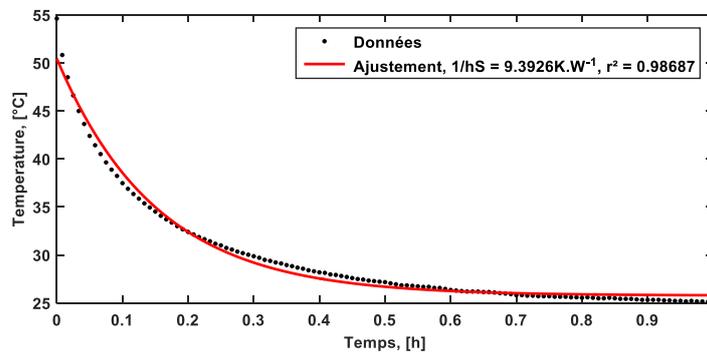


Fig. 3.26. Ajustement par optimisation sur la conductance thermique à partir des données mesurées de la relaxe thermique du clinquant positif durant un essai en enceinte climatique thermorégulée à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

La résistance thermique d'échange autour d'un clinquant est obtenue en inversant la conductance thermique. La résistance thermique moyenne est de 9 K.W^{-1} . Cette valeur est donc utilisée directement dans le modèle thermique des clinquants.

3.5.3 Analyse par tomographie aux rayons X

Pour affiner la caractérisation du modèle thermique et sonder de manière non destructive la cellule Lithium-ion étudiée, il a été entrepris de réaliser une analyse par tomographie aux rayons X (RX) car il n'a pas été possible d'ouvrir la cellule pour des raisons de confidentialité avec le fournisseur de batteries. Cette technique d'imagerie permet de reconstituer un volume en représentation tridimensionnelle à partir de clichés RX bidimensionnels de l'objet considéré. Nous espérons connaître, par cette technique, la disposition et la géométrie interne des collecteurs de courant.

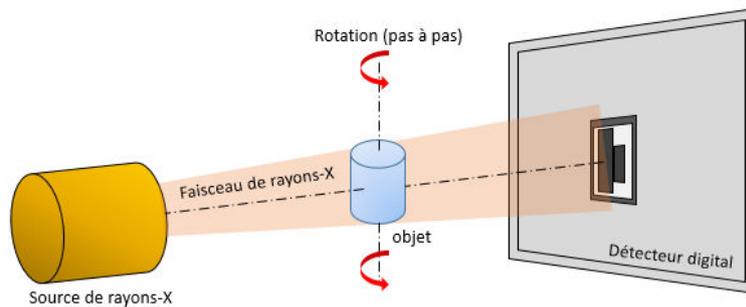


Fig. 3.27. Schéma illustrant le principe de la tomographie d'objet par rayons X.

Le principe repose sur l'émission de rayons X qui se propagent à travers la matière. Un détecteur digital capture le rayonnement qui traverse l'objet et donne son image radiographique selon une matrice de pixels (Fig. 3.27). Un grand nombre de clichés RX sont enregistrés au fur et à mesure de la rotation axiale de l'objet, ce qui permet d'enregistrer des images sous tous les angles. Un traitement numérique de reconstitution est effectué par l'algorithme de Feldkamp [131] en application du théorème de rétroprojection filtré pour passer des images 2D composées de pixels, aux images 3D composées de voxels. Le tomogramme obtenu permet de manipuler virtuellement l'objet sondé et d'observer sa topologie interne en utilisant des plans d'images en coupes. Les images sont en noir et blanc et il est possible de décomposer le spectre des niveaux de gris selon différentes densités, afin d'y faire correspondre une colorimétrie. Ceci permettant de différencier les zones de l'image dont les densités de gris sont différentes.

Étant donné la taille de la batterie, il a été nécessaire de choisir judicieusement deux zones pour l'analyse tomographique, comme le montre l'illustration suivante (Fig. 3.28). Seule une petite portion horizontale d'un centimètre de haut n'a pu être analysée (10 % du volume) en raison des limites techniques de l'appareillage qui ont été atteintes lors de cette expérience. Deux zones sont alors définies, l'une en haut et l'autre en bas de la cellule.

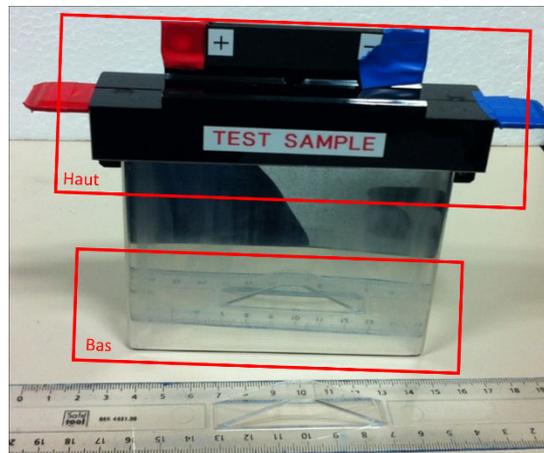


Fig. 3.28. Image de la cellule à analyser par tomographie avec la matérialisation des zones de sondage.

La cellule est placée sur un plateau rotatif équipé d'un moteur pas à pas, qui monte et descend au cours de l'expérience. L'image suivante (Fig. 3.29) illustre la cellule placée dans le tomographe.

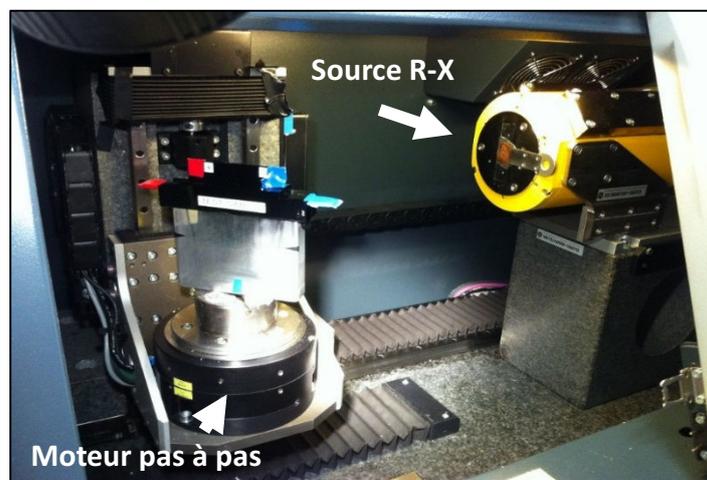


Fig. 3.29. Montage de la cellule dans le tomographe, elle est positionnée sur un plateau amovible.

Le protocole expérimental débute par une phase de calibration du tomographe d'une durée de deux heures. Les coordonnées des zones à sonder sont paramétrées par ordinateur pour les deux parties définies. L'analyse par la sonde tomographique dure environ cinq heures pour chacune des zones définies. Un alignement du premier cliché avec le dernier est opéré manuellement avec la plus grande minutie afin d'initialiser correctement le processus de reconstruction. Les fichiers obtenus sont ensuite traités par un logiciel d'imagerie 3D (Fig. 3.30) et un traitement d'image est souvent appliqué afin d'améliorer la netteté de ces dernières. Les images sont analysées dans les trois dimensions de l'espace et des zones sont isolées pour affiner les observations.

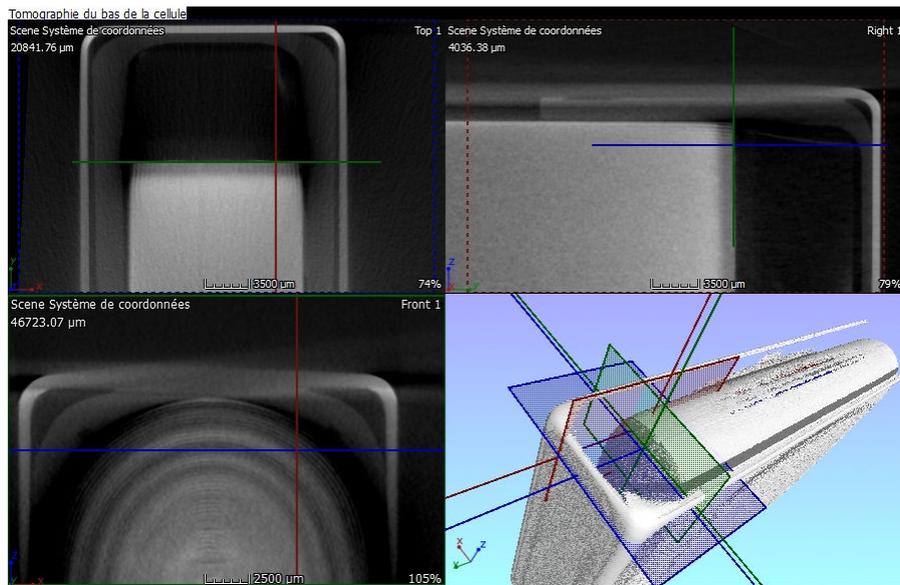


Fig. 3.30. Exemple d'analyse par imagerie dans une tranche de la cellule et visualisation des plans de coupe sur l'objet 3D reconstitué.

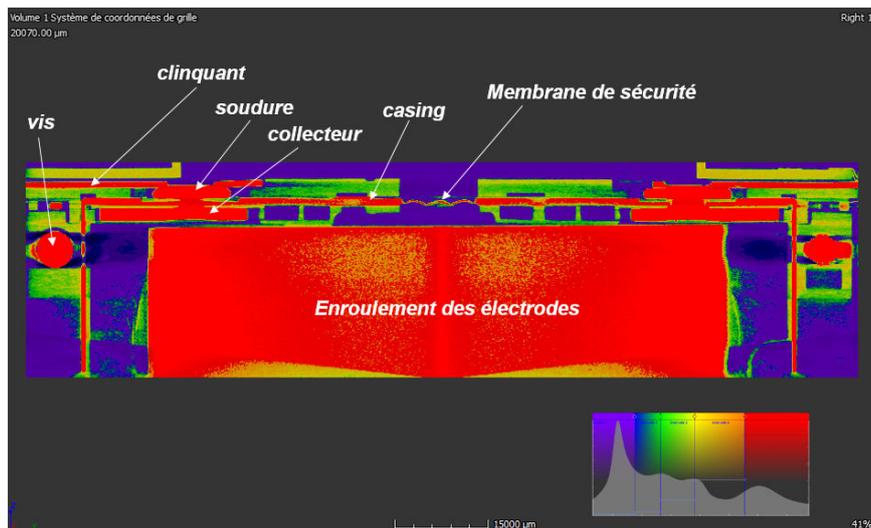


Fig. 3.31. Vue en coupe de la partie haute de la cellule avec différentes couleurs selon les niveaux de gris.

L'analyse colorimétrique (Fig. 3.31) a permis de mettre en évidence les zones creuses (en violé et bleu) correspondant à l'air, les zones vertes et jaunes on des niveaux de gris intermédiaire et correspond au carter en plastique noir qui protège la cellule (Fig. 3.28). Enfin les zones en rouges représentent les zones de forte densité en niveaux de gris et correspondent à la matière très dense, telles que le casing (boîtier), les collecteurs, les soudures, les vis et l'enroulement des électrodes. Une vue 3D (Fig. 3.32) permet de mettre en évidence la géométrie du collecteur interne de la cellule.

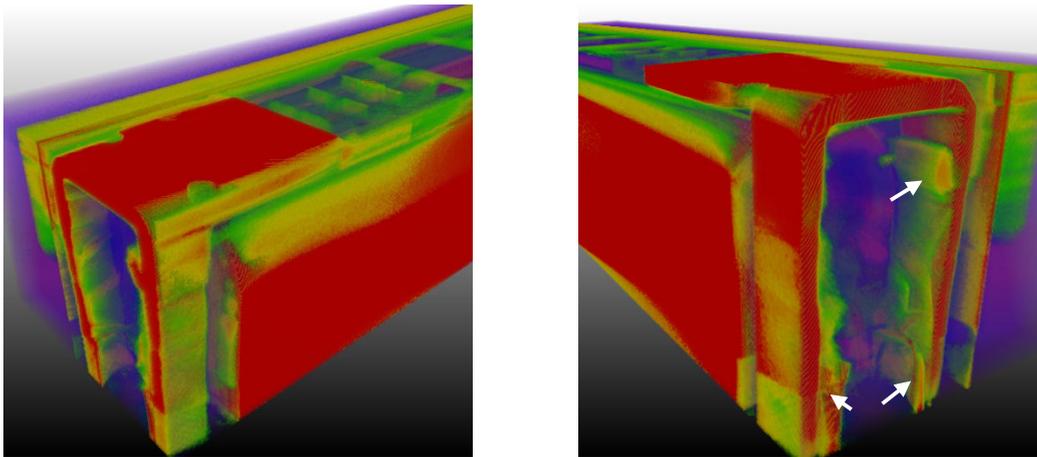


Fig. 3.32. Représentation 3D par colorimétrie des niveaux de gris du tomogramme aux extrémités hautes de la cellule.

On remarque sur l'image de droite de la figure (Fig. 3.32), que l'ensemble des électrodes sont regroupées entre-elles par l'intermédiaire de nappes de connexion (petites flèches blanches) qui sont soudées sur les bords intérieurs de l'arche formée par le collecteur interne.

Les mesures par tomographie ont permis d'obtenir la géométrie du collecteur interne de courant et d'en faire une représentation 3D par conception assistée par ordinateur (CAO) (Fig. 3.33). Cette géométrie est utilisée pour paramétrer le modèle thermique de la connexion, car il est alors possible de déterminer la longueur de conduction de la chaleur interne entre le cœur et la partie extérieure des clinquants.

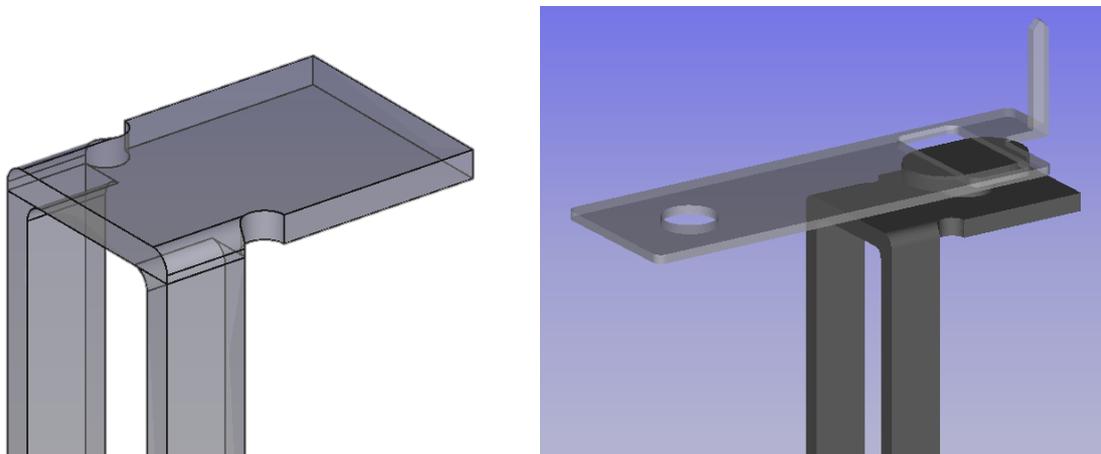


Fig. 3.33. Représentation par CAO des géométries de la connexion interne et externe de la cellule à l'une de borne.

Une vue en coupe du bas de la cellule permet de voir comment sont isolés les raccordements des nappes des électrodes en sortie de l'enroulement (Fig. 3.34).

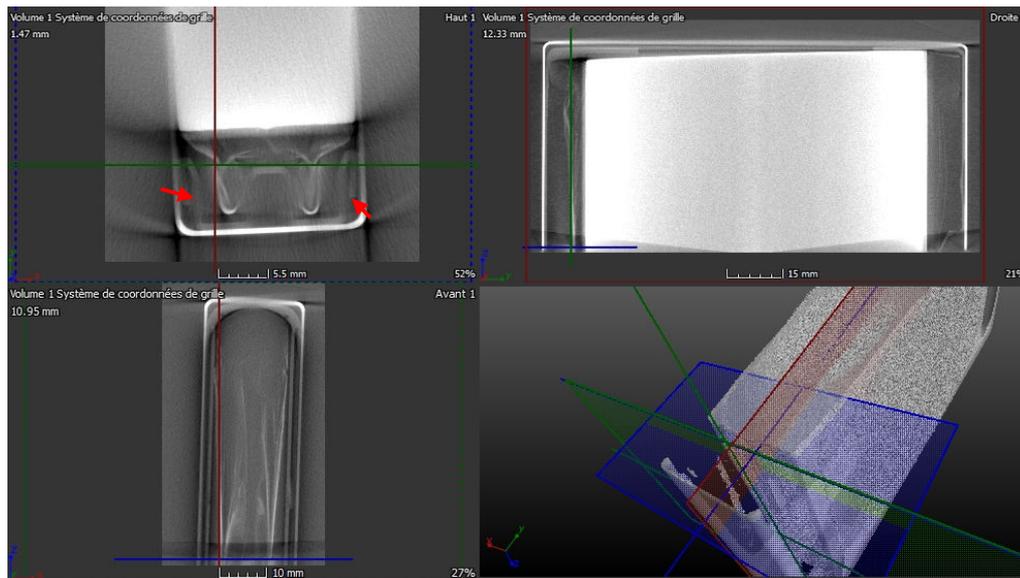


Fig. 3.34. Vue en coupe centrée sur le point de jonction des nappes de raccordement des électrodes.

Dans le gap d'air entre l'extrémité du boîtier et la masse d'enroulement d'électrode permet d'entrevoir une structure d'isolation (petites flèches rouges) qui parcourt le boîtier en bas en haut. Les nappes sont rassemblées entre-elles en deux groupes, comme le montre l'image (Fig. 3.35 gauche), où l'on voit précisément en vue de coupe dans le gap d'air à l'extrémité de la cellule, l'ensemble des électrodes qui sortent de l'enroulement d'électrodes.

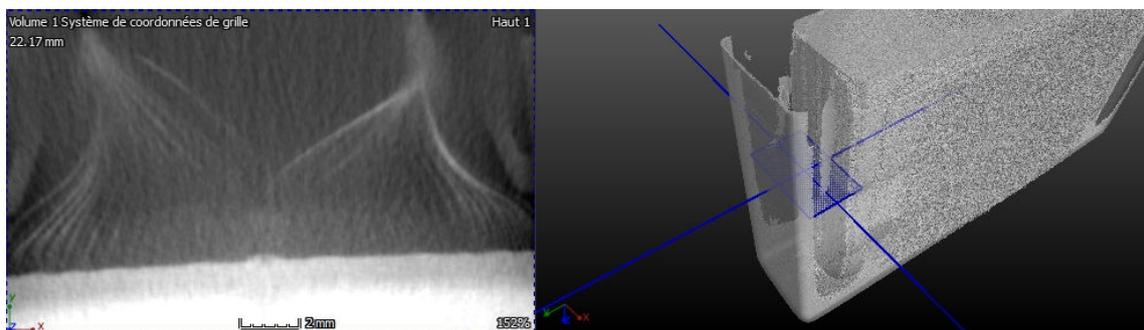


Fig. 3.35. Vue en coupe dans l'extrémité de latérale de la cellule dans le gap d'air, les nappes des électrodes de l'une des bornes sont raccordées ensemble en deux parties qui viennent se souder sur les parties latérales du collecteur interne de courant.

La vue en coupe perpendiculaire sur le haut de la cellule (Fig. 3.35), permet d'entrevoir les points des soudures entre les nappes et le collecteur de courant interne. Il est à remarquer la présence de petites croix très caractéristiques des soudures au laser à 2,3 cm à partir de la face supérieure haute du boîtier. L'image est coupée dans le bas en raison des limites techniques du sondage par tomographie. La présence de soudure n'est pas constatée sur les images de la tomographie inférieure de la cellule (Fig. 3.36), ce qui signifie que les soudures s'étendent sur moins de 1,5 cm environ.

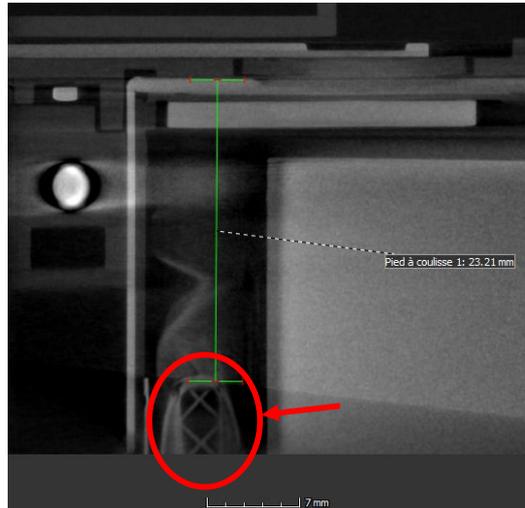


Fig. 3.36. Vue en coupe des points de soudure laser caractérisés par la présence de petites croix au niveau du contact entre les nappes des électrodes et le collecteur interne de courant.

Une vue en coupe latérale du tomogramme 3D (Fig. 3.37) permet d'apercevoir l'agencement interne des électrodes. Elles sont enroulées selon l'axe perpendiculaire à la face la plus petite du boîtier. Cette observation permet aussi de constater qu'il n'y a presque pas d'espace d'air entre l'enroulement et les faces frontales (les plus grandes surfaces) de la cellule. Il semble que l'enveloppe qui contient l'enroulement d'électrode soit en contact avec les faces frontales internes.

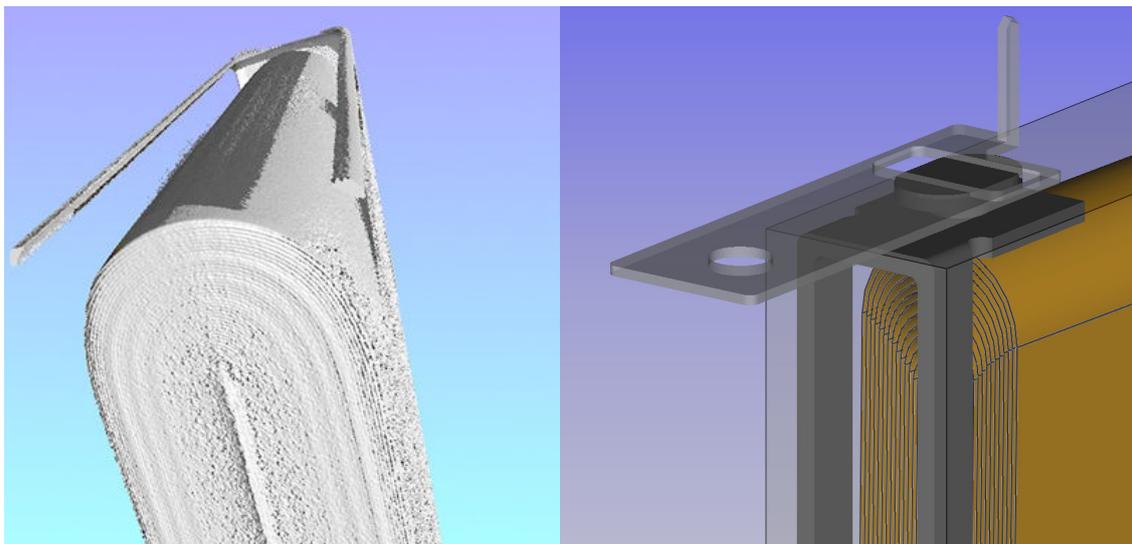


Fig. 3.37. Vue en coupe du tomogramme inférieur de la cellule à l'extrémité de l'enroulement des électrodes (gauche), et reconstitution CAO de l'enroulement entrent de la connexion.

3.5.4 Estimation de la conductivité

Les images obtenues par l'analyse tomographique ont donné des informations sur les géométries internes de la cellule, ainsi que sur la disposition des différents éléments telles que l'enroulement des électrodes, les collecteurs internes de courant, et le raccordement des nappes aux collecteurs. Pour la détermination de la conductivité thermique interne de la cellule, il a été utilisé une méthode analytique utilisant les relations (Eq. 3.13) et (Eq. 3.14). À partir des images de tomographie à l'extrémité de l'enroulement des électrodes (Fig. 3.38) le nombre de couches d'empilement d'électrodes présent dans l'enroulement a été comptabilisé.

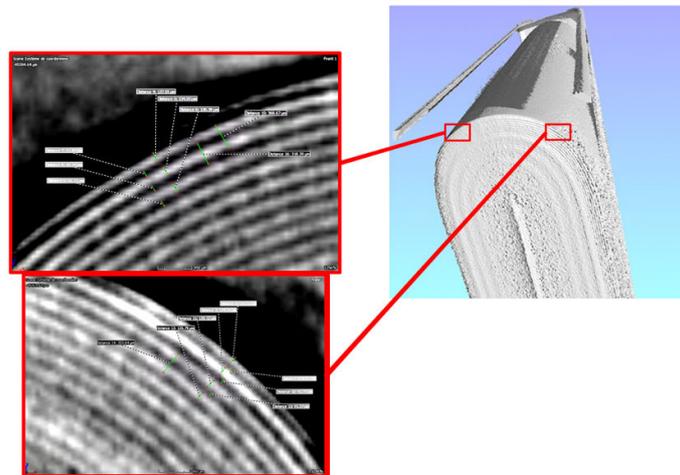


Fig. 3.38. Identification des zones les plus pertinentes à l'extrémité de l'enroulement d'électrodes pour la détermination de la conductivité thermique équivalente dans l'épaisseur de la cellule.

Les différentes couches sont schématisées à la figure suivante (Fig. 3.39) afin de représenter l'empilement des différents matériaux susceptibles de conduire la chaleur selon la direction Ox . Grâce au traitement d'image [132], [133] sur l'imagerie RX des enroulements, il a été décompté depuis le centre des spires, environ 44 couches d'électrodes, dont très probablement 22 positives et 22 négatives et 43 couches de séparateur.

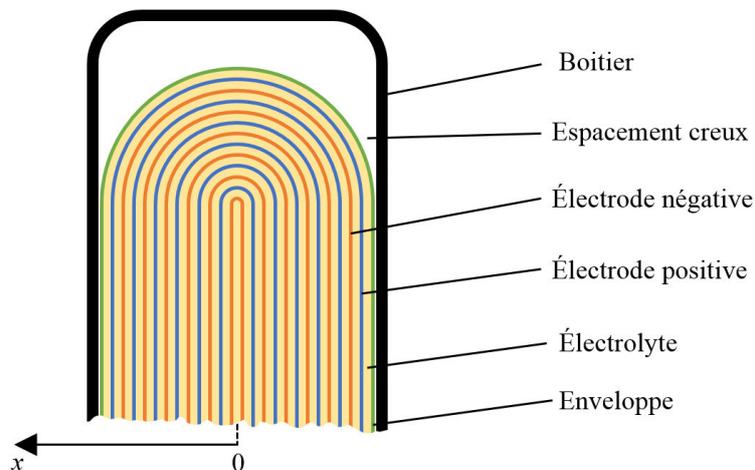


Fig. 3.39. Schéma en coupe de l'enroulement en spirale des électrodes dans le boîtier.

L'outil numérique de pied à coulisse a été utilisé pour mesurer les différentes épaisseurs sur les images RX correspondantes aux électrodes et au séparateur (Table 3.2). L'enroulement spiralé est très certainement contenu dans une enveloppe qu'il n'a pas été possible de distinguer. Ceci, à cause de la résolution trop grosse du tomographe ou bien à cause des niveaux de gris qui ne permettent pas de distinguer l'enveloppe. L'épaisseur et la conductivité de l'enveloppe probable seront donc négligées. Les images relèvent également que l'enroulement est très proche de la paroi interne du boîtier. L'épaisseur de la paroi a été mesurée au pied à coulisse numérique à $800 \mu\text{m}$ avec une résolution de $50 \mu\text{m}$.

Étant donné l'absence d'information précise sur la nature du séparateur, de l'électrolyte utilisé, des collecteurs de courant ainsi que sur les données quantitatives des compositions chimiques. Il a été établi à partir de la littérature et de manière purement hypothétique, la composition chimique des différents éléments constituant l'intérieur de la cellule.

Les résultats des analyses physico-chimiques des clinquants (section 3.4.6) et les littératures [134], [135], ont permis de déduire que les collecteurs internes, au niveau des électrodes, sont très probablement tous deux en Aluminium. En effet, pour les électrodes de graphite classique, le matériau est fixé sur un collecteur en cuivre à cause du faible potentiel de l'électrode de graphite. Or, pour le LTO qui est un matériau de type spinelle, le potentiel est plus élevé et le matériau peut être fixé sur un collecteur en Aluminium. Il semble donc évident qu'en raison du fort pouvoir oxydant du Cuivre par rapport à l'Aluminium et des facilités de conception, que les deux collecteurs, dans notre cas d'étude, soient en Aluminium. De même que le boîtier est également en Aluminium. Les épaisseurs des collecteurs n'étant pas mesurables par l'analyse des images tomographique, il a été estimé que leurs épaisseurs sont de $20 \mu\text{m}$ à partir des valeurs présente dans la littérature [136], [137].

Il a été considéré un séparateur standard de type Celgard-2325 en multicouches de polypropylène (PP) et de polyéthylène (PE), noté PP/PE/PP [138]. Ce séparateur est un bon compromis entre une composition purement en PP ou en PE en termes de conductivité thermique.

L'électrolyte qui a été considéré est une solution standard [139], d'un mélange d'une mole d'hexafluorophosphate de Lithium (LiPF_6) avec en proportion 1:1:1 d'éthylène carbonate (EC), de diethyl carbonate (DEC) et de dimethyl carbonate (DMC), dont les valeurs de la conductivité thermique et de la porosité [140].

Les caractéristiques thermiques et les épaisseurs sont regroupées dans le tableau suivant (Table 3.2). Il a également été ajouté, les conductivités thermiques équivalentes avec l'électrolyte des matériaux actifs et du séparateur, en prenant en compte leur porosité respective.

	Conductivité thermique [$W.m^{-1}.K^{-1}$]	Porosité [%]	Conductivité thermique avec électrolyte [$W.m^{-1}.K^{-1}$]	Épaisseur [μm]	Sources
Collecteur négatif (Al)	241	-	-	20	[123], [134]
Électrode négative (LTO)	1,4	29 %	1,09	115	[134], [140]
Electrolyte	0,33	-	-	-	[140]
Séparateur (PP/PE/PP)	0,35	42 %	0,34	90	[138], [141]
Électrode positive (LMO)	0,32	25 %	0,32	115	[135], [141]
Collecteur positif (Al)	241	-	-	20	[123], [135]
Boîtier (Al)	241	-	-	800	

Table 3.2. Résumé des caractéristiques thermogéométriques des matériaux probables à l'intérieur du boîtier.

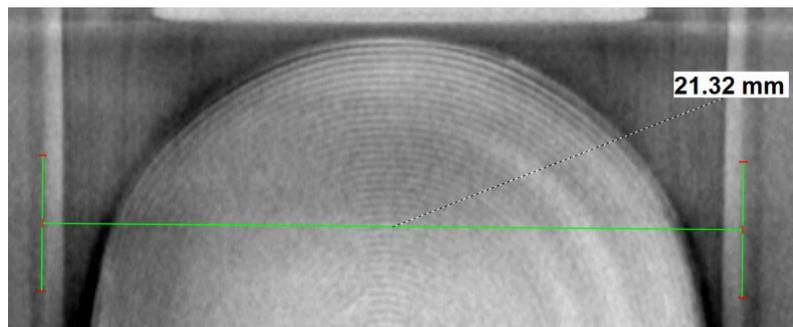


Fig. 3.40. Mesure au pied à coulisse numérique de l'épaisseur totale de la cellule avec une résolution de $50 \mu m$.

Les conductivités thermiques sont déterminées par les relations (Eq. 3.13) et (Eq. 3.14) :

λ_x	$0,49 W.m.K^{-1}$
$\lambda_y = \lambda_z$	$38,62 W.m.K^{-1}$

Table 3.3. Résultats des calculs de conductivité thermique.

3.5.5 Mesure de la capacité thermique massique

La mesure de la capacité thermique massique de la cellule est déterminée par méthode expérimentale. Le principe consiste à imposer un flux de chaleur entre deux cellules et à mesurer l'échauffement du système en fonction du temps sous conditions adiabatiques [99].

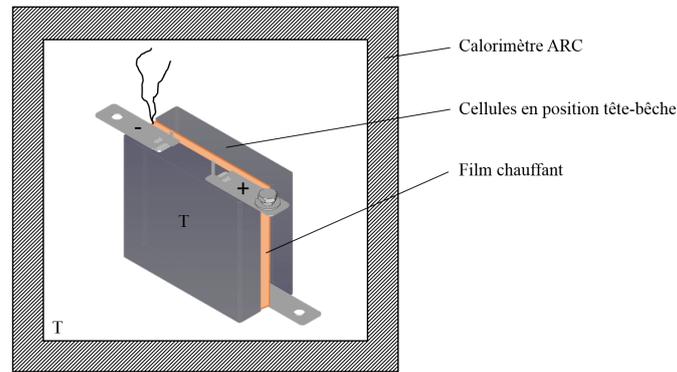


Fig. 3.41. Schéma simplifié du dispositif expérimental.

Le dispositif expérimental est composé de deux cellules en tête-bêche, entre lesquelles est placé un film chauffant. Le système est placé dans un calorimètre adiabatique actif ARC⁵⁰ afin d'éliminer tout échange thermique avec l'environnement de la cellule (Fig. 3.41). L'équation suivante (Eq. 3.53) découle directement de l'équation (Eq. 3.28) en annulant le terme de transfert thermique entre la surface des cellules et les parois internes du calorimètre. La capacité calorifique C_p est alors déterminée à partir de la puissance thermique $Q = U^2/R$ dégagée par le film chauffant, de la masse $m = 1241$ g du système et de l'évolution de la température en fonction du temps :

$$C_p = \frac{Q}{m} \frac{\delta t}{\delta T} \quad (3.53)$$

Le système est considéré dans ce cas, comme étant totalement isotherme, c'est-à-dire que sa température est considérée identique en tout point. L'expérimentation consiste à mesurer le gradient de température temporel et la puissance thermique dégagée par effet Joule de la feuille chauffante à chaque instant. L'expérience s'arrête lorsque la température du système a atteint les 60 °C, température de sûreté fixée par le constructeur.

⁵⁰ ARC : Accelerating Rate Calorimeter.

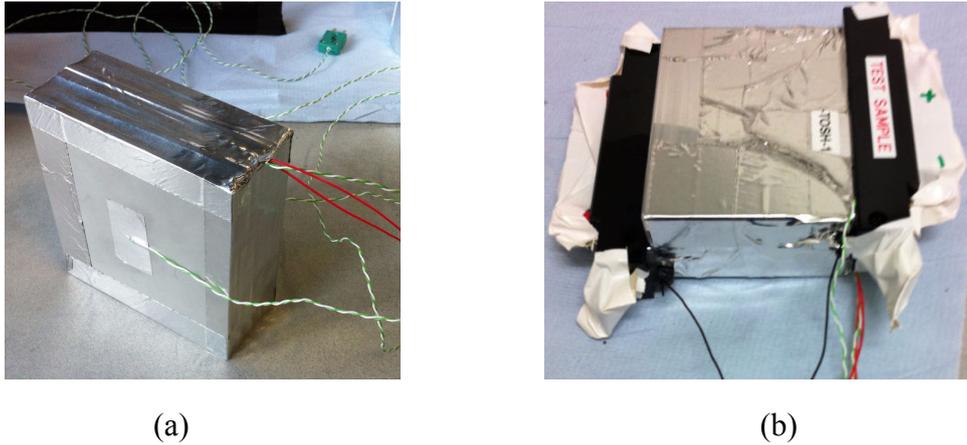


Fig. 3.42. Bloc d'Aluminium réalisé pour l'étalonnage du calorimètre (a). Système des cellules tête-bêche (b). Le film chauffant est placé au centre de chaque montage, sa présence est visible par la présence des fils rouges.

Le calorimètre est calibré pour garantir au mieux les conditions adiabatiques puis il est étalonné avec un matériau dont la capacité calorifique est connue. La phase d'étalonnage est réalisée à partir d'un bloc d'Aluminium de masse proche du système à expérimenter (Fig. 3.42), cela permet de définir un coefficient de correction établi à 293 K par rapport à la capacité calorifique théorique de l'Aluminium à la même température.

Les résultats de l'évolution de la capacité calorifique en fonction de la température sont montrés à la figure (Fig. 3.43). Les points de mesure sont ajustés empiriquement par un polynôme du second degré pour extraire une tendance des mesures avec la température et d'extrapoler la capacité calorifique de la cellule à 25 °C .

$$C_p(T) = aT^2 + bT + c \quad (3.54)$$

La mesure de la capacité à 25 °C n'est pas possible car l'expérience débute au voisinage de cette température et qu'il faut un certain temps pour atteindre des conditions adiabatiques dans le calorimètre. C'est pourquoi les mesures pertinentes sont considérées au-delà d'une température de 35 °C , qui est la température correspondante au temps auquel le système est considéré adiabatique.

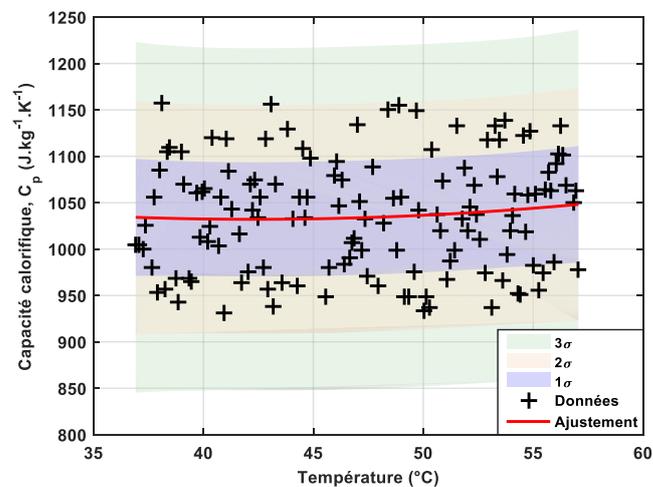


Fig. 3.43. Mesure de la capacité calorifique en fonction de la température. Les intervalles de confiance sont représentés par les zones bleues, jaunes et vertes respectivement à 1σ , 2σ et 3σ .

Les résultats des coefficients de l'ajustement et de la valeur de la capacité calorifique à 25 °C sont résumés au tableau (Table 3.4). Il a été considéré que cette valeur est constante en fonction de la température dans le paramétrage du modèle thermique en raison de l'incertitude de l'ordre de 10 %, cette dernière a été estimée par la relation (Eq. 3.55).

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>C_p à 25 °C [J.kg⁻¹.K⁻¹]</i>
0,0741	-6,2734	1164,7852	1054

Table 3.4. Résultats des paramètres de l'ajustement et capacité calorifique estimée à 25 °C.

$$\frac{\delta C_p}{C_p} = \frac{\delta U}{U} + \frac{\delta I}{I} + \frac{\delta m}{m} + \frac{\delta T}{T} \quad (3.55)$$

3.5.6 Mesure de la quantité de chaleur

La quantité de chaleur générée par la batterie au passage d'un courant électrique peut être mesurée expérimentalement par calorimétrie. L'expérimentation consiste à placer une cellule dans le calorimètre puis à lui appliquer un courant constant afin de permettre à la cellule de s'échauffer. En supposant que le système soit idéalement hermétique, la quantité de chaleur qui se dégage de la cellule peut être déterminée en mesurant l'évolution de la température du système en fonction du temps. La relation (Eq. 3.56) permet de déterminer la puissance thermique dégagée par la cellule, en connaissant sa capacité calorifique déterminée précédemment ainsi que sa masse, par mesure du gradient de température. La mesure par calorimétrie est comparée à la quantité de chaleur simulée par le modèle électrothermique via la relation (Eq. 3.57) pour une même sollicitation de courant.

$$Q = m C_p \frac{\delta T}{\delta t} \quad (3.56)$$

$$I \left[(V - OCV) + T \frac{\Delta S}{nF} \right] \quad (3.57)$$

La figure suivante (Fig. 3.44) montre de bons accords entre les quantités de chaleur simulées et mesurées par calorimétrie pour différents régimes de courants.

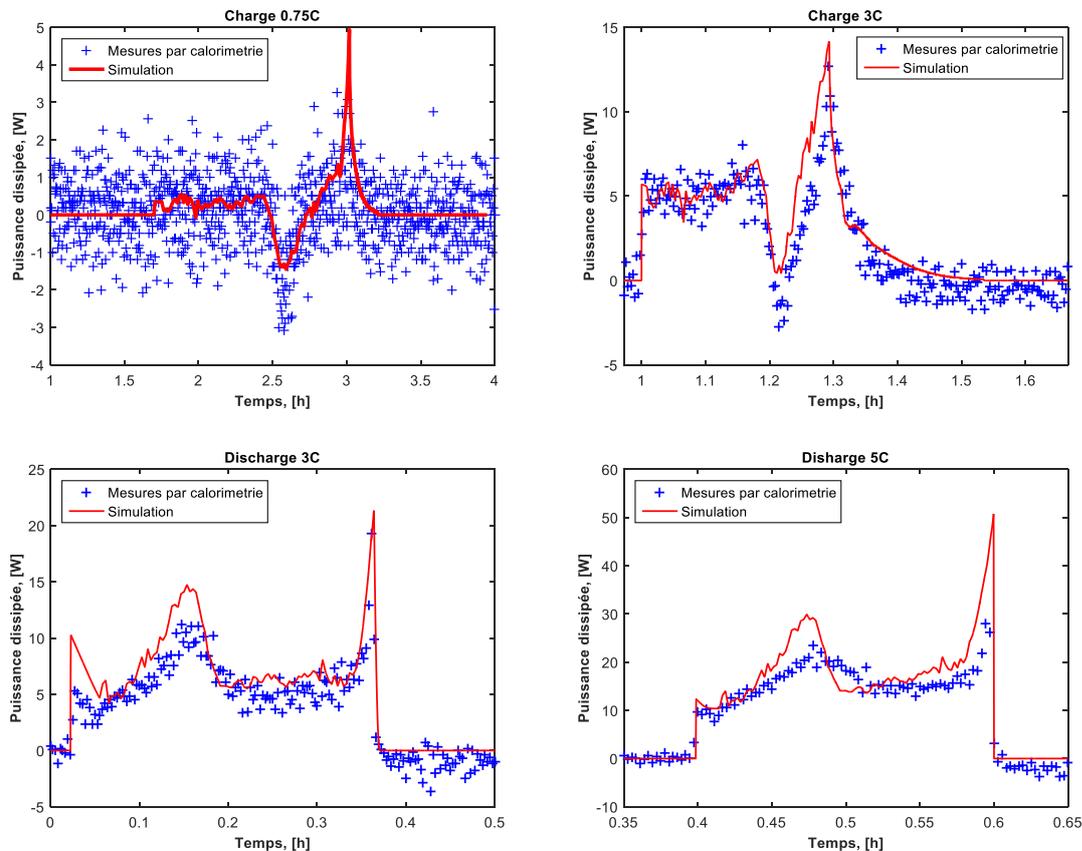


Fig. 3.44. Comparaison des quantités de chaleur dissipée par la batterie mesurée et simulée pour différents régimes de charge et décharge.

Le bruit important observé pour la charge à 0,75C est dû à la très faible élévation de température enregistrée durant l'essai.

3.6 Comportements et validations thermiques

L'étude des comportements thermiques de la cellule est réalisée à différents régimes de courant afin de comparer l'influence du régime de sollicitation sur l'échauffement de la cellule. Les quantités de chaleur qui sont générées et échangées au sein de la cellule durant les profils seront également quantifiées.

3.6.1 Montage et protocole

Le montage expérimental est présenté ci-dessous (Fig. 3.45), la cellule peinte en noire est placée dans une enceinte climatique thermorégulée et ventilée permettant de maintenir une température climatique de 25 °C. Les parois latérales ont été recouvertes de carton pour

limiter la réflectivité de rayonnements parasites afin de ne pas perturber la caméra thermique et d'obtenir des images infrarouges exploitables. La caméra fait face à la cellule dans l'enceinte avec un léger angle en contre-plongée permettant de capturer également le rayonnement émis sur le dessus de la cellule. L'angle choisi est suffisamment faible pour ne pas induire trop de parallaxes et fausser la mesure de radiation qui dépend de l'angle solide à travers lequel le rayonnement est émis. Les thermocouples sont positionnés sur la face arrière de la cellule, leurs extrémités sont isolées par un morceau de kapton et ils sont fixés par un adhésif en Aluminium et recouvert de nouveau de kapton pour garantir un bon contact entre la surface et le capteur. Des thermocouples sont fixés de la même manière au niveau des clinquants positif et négatif et la température ambiante de l'enceinte est aussi mesurée. Les thermocouples sont de type K (NiCr/NiAl) ayant une tolérance de $\pm 1,5\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Fig. 3.45. Photos du montage de la cellule dans l'enceinte climatique et illustration du positionnement des thermocouples.

Un support de sécurité en téflon a été spécialement conçu pour pouvoir fixer en toute sécurité les terminaux des câbles de puissances sur les clinquants de la cellule. Cela permet d'éviter tout contact entre les clinquants et le boîtier qui est métallique.

Deux protocoles ont été appliqués à la cellule, l'un permettant de tester plusieurs régimes CC+CV en charge et en décharge, l'autre permettant de tester la cellule sous sollicitations de courant dynamique à fort régime durant deux heures (profil 10C). Le protocole CC+CV consiste à effectuer préalablement une décharge et une charge complète à $C/2$ pour mesurer de la capacité et de lancer le profil sur une cellule pleinement chargée. Un cycle de décharge CC suivit d'une pause d'une heure et d'une charge CC+CV est appliqué consécutivement à 1C, 3C et 5C. Entre chaque cycle CC+CV une pause d'une heure est imposée. Après une mesure de capacité à $C/2$ et une mise à SOC 50 % au même régime et une pause d'au moins une heure, le protocole de sollicitation dynamique consiste à lancer un profil de courant sinusoïdal de 10C et de période 10 s ou 20 s durant deux heures. Une pause de deux heures est imposée ensuite pour mesurer la relaxe thermique de la cellule.

3.6.2 Influence du régime

La cellule a été sollicitée par des régimes de courant constants à 1C, 3C et 5C, en charge et en décharge. Sur la figure suivante (Fig. 3.46) il est constaté que le régime à une grande influence sur le comportement thermique de l'accumulateur. Plus le régime de courant est grand, plus l'échauffement sera important, mais ce comportement n'est pas linéaire. L'échauffement constaté entre les régimes 1C et 3C est beaucoup plus important que l'échauffement entre les régimes 3C et 5C.

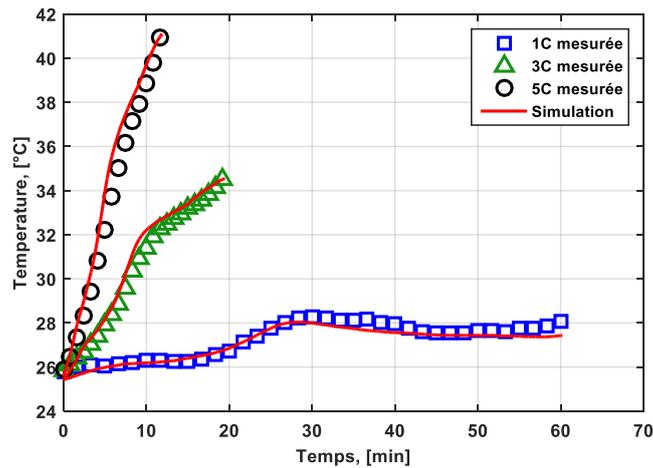


Fig. 3.46. Échauffement de la cellule durant les décharges sous courant constant aux régimes 1C, 3C et 5C avec comparaison de la réponse en température du modèle thermique.

L'impact de la chaleur de réaction chimique est également visible, car au régime 1C, le caractère endothermique de l'entropie permet de stopper l'échauffement entre 10 min et 15 min, en faisant baisser légèrement la température. Au régime de 3C, cela est marqué par un ralentissement de l'échauffement à partir de 10 min. En revanche pour le régime 5C, les pertes Joule prédominent et l'échauffement n'est presque pas affecté par le caractère endothermique.

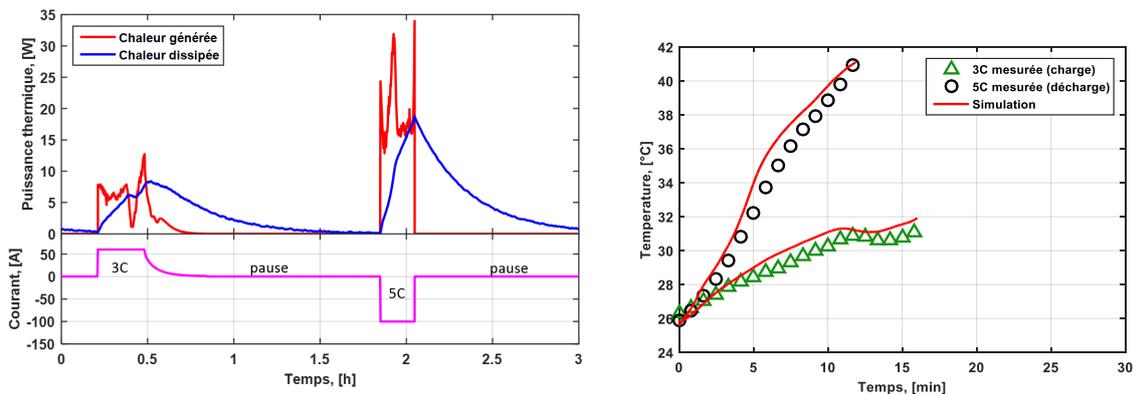


Fig. 3.47. Puissance thermique de la chaleur générée et dissipée durant le profil CC+CV en charge 3C et décharge CC à 5C (gauche). Échauffement pour le même profil (droite) durant les phases sous courant.

Les quantités de chaleur générées et échangées durant un profil de sollicitation CC+CV en charge à 3C et CC en décharge à 5C (Fig. 3.47), sont clairement différentes. En charge, la

chaleur générée oscille autour de 7 W avant de montrer une forte fluctuation de 1 W à 13 W . Ceci est dû à la forte variation d'entropie qui a lieu dans la zone d'état de charge correspondante. Le caractère endothermique est plus prononcé en charge, ce qui a pour effet de ralentir fortement voir à stopper l'échauffement durant la charge CC+CV. Durant la décharge 5C, la chaleur générée est beaucoup plus importante au début, l'effet exothermique de l'entropie accentue l'échauffement, puis la quantité de chaleur évolue autour de 16 W jusqu'à la fin de la décharge. Un pic de puissance est observé en fin de décharge 5C en raison de la déviation de la résistance interne de la cellule au voisinage des états de charge très faibles.

3.6.3 Contributions des transferts thermiques

Les différentes quantités de chaleur qui sont générées et dissipées en charge et en décharge sont quantifiées pour l'intégralité d'un profil de courant en charge CC+CV et décharge CC aux régimes 1C, 3C et 5C avec une heure et demi de pause entre chaque profil (l'équilibre thermique est atteint en une heure avec une thermorégulation de l'enceinte climatique à 25 °C). Les résultats issus de la modélisation thermique sont montrés sous forme d'un histogramme (Fig. 3.48) représentant la quantité de chaleur en énergie (par intégration temporelle des puissances thermiques) pour chaque type de transfert thermique et pour chaque profil en charge et en décharge.

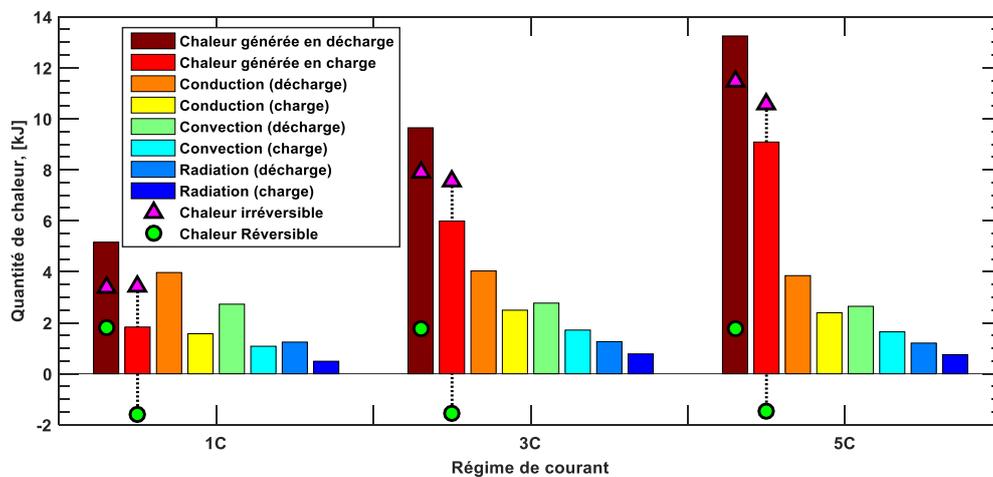


Fig. 3.48. Histogramme des quantités de chaleur générées et dissipées pour chaque type de transfert thermique et pour chaque régime de courant en charge et en décharge.

Pour chacun des régimes, la chaleur générée est plus importante durant la décharge que la charge. Cette quantité est beaucoup plus importante pour le régime 1C, avec une quantité de chaleur générée plus de deux fois supérieure en décharge qu'en charge. La chaleur transmise par conduction au travers de la cellule est bien indépendante du régime (barres orange et jaune) et est d'environ 4 kJ en décharge et 3 kJ en charge. Une exception est observée pour la charge du régime 1C, où la conduction ne représente que 2 kJ à cause du caractère très endothermique à bas régime en charge. La convection et le rayonnement (déduit du paramètre d'échange global) ne dépendant également pas du régime. La convection représente un échange d'énergie de 3 kJ en décharge et 1 kJ en charge. Le rayonnement ne représente

qu'une toute petite quantité d'énergie d'environ 1 kJ en décharge et $0,7 \text{ kJ}$ en charge. Notons qu'en termes de bilan d'énergie thermique, la somme des contributions d'échanges par convection et rayonnement est égale la contribution de conduction thermique. Par ailleurs, les quantités de chaleur générées sont bien proportionnelles au régime de courant. Une droite peut relier le haut des barres rouge bordeaux en décharge et rouge en charge.

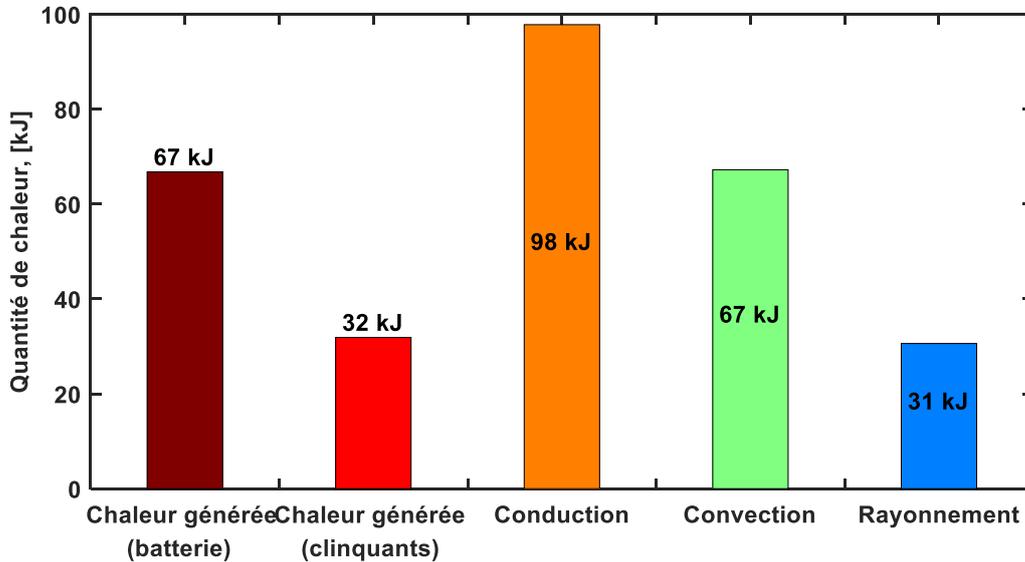


Fig. 3.49. Quantité de chaleur générée et dissipées selon les différents transferts thermiques pour un régime de sollicitation dynamique 10C de période 10s.

L'histogramme présenté ci-dessus (Fig. 3.49), montre les quantités d'énergie thermique qui ont été générées lors du profil 10C de période 10 s . Les quantités de chaleur générées par la cellule et les clinquants (contribuant à l'échauffement de la cellule) ainsi que les quantités de chaleur qui sont dissipées sont représentées. L'énergie thermique générée par la cellule est estimée à 67 kJ , l'énergie transférée par conduction est estimée à 97 kJ , cette différence s'explique par la quantité de chaleur supplémentaire provenant des clinquants. Cette chaleur transite à l'intérieur de la batterie par conduction et représente 32 kJ , il s'agit ici uniquement de la chaleur transmise des clinquants vers la cellule. La chaleur totale générée par les clinquants a été calculée à 76 kJ , ce qui signifie qu'environ 44 kJ ont été dissipés par les câbles. La quasi-totalité de la chaleur qui est générée par la batterie et celle qui est transmise par les clinquants est transportée par conduction à travers la masse de la cellule et se dissipe en surface par convection pour 67 kJ et par rayonnement pour 31 kJ .

3.6.4 Analyse par imagerie thermique

Le profil 10C est utilisé ici pour l'analyse par caméra thermique, car le régime thermique stationnaire permet d'observer progressivement la montée en température de l'élément et de vérifier les homogénéités en température à la surface de la cellule. Il est représenté à la figure suivante (Fig. 3.50), une représentation 3D de la cellule avec le positionnement des thermocouples en surface avec les profils de température enregistrés. Les températures enregistrées (T2 et T3) correspondantes aux températures de surface à proximité des collecteurs internes de courant sont parfaitement semblables. Elles sont légèrement plus élevées que la température T1 au centre de la surface. La température de la surface latérale Tc est parfaitement semblable également à la température du centre de la surface T1. La relaxe thermique est identique pour les quatre thermocouples.

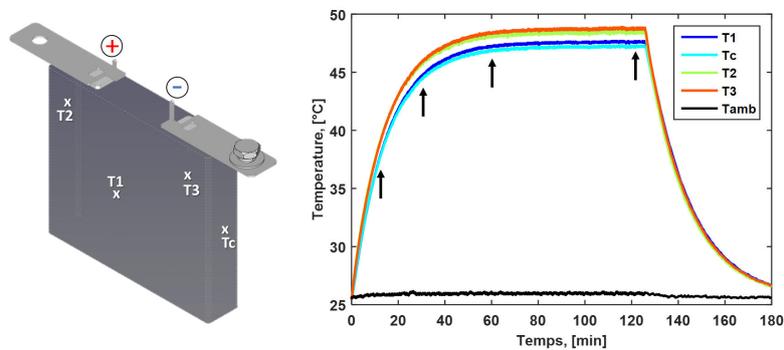


Fig. 3.50. Positionnement des thermocouples et profils de température respectifs enregistrés.

Les flèches noires de la figure (Fig. 3.50) correspondent aux images de caméra thermique ci-dessous (Fig. 3.51) aux différents instants.

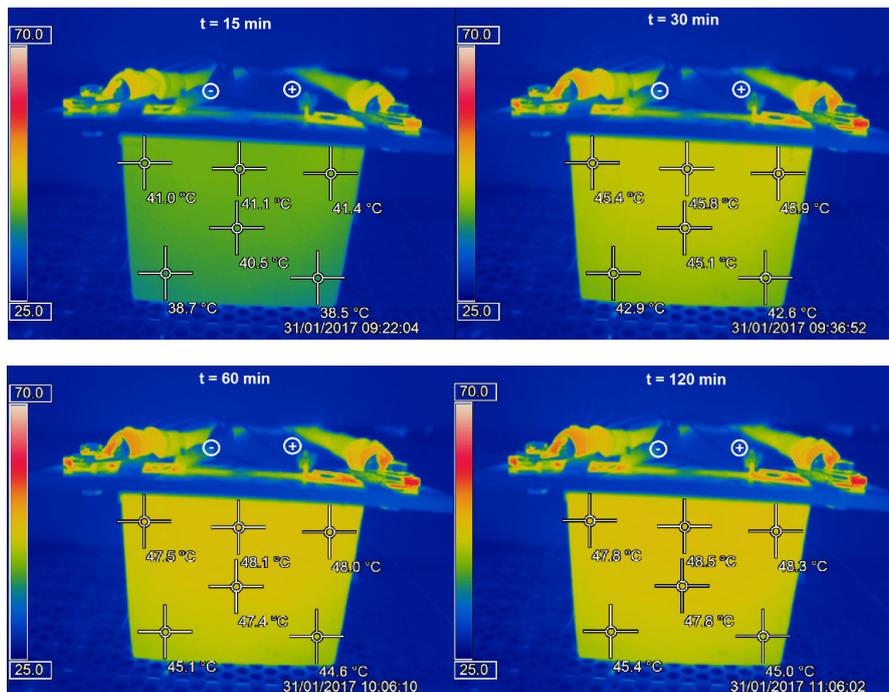


Fig. 3.51. Images de caméra thermique à différents temps pendant le profil 10C de période de sollicitation de 10 s.

Il est observé que les connexions ainsi que les câbles s'échauffent plus rapidement et fortement. Les zones rouges (vers 65 °C) au niveau des clinquants, montrent que ces derniers sont beaucoup plus chauds que la surface de la cellule. De plus le clinquant positif est légèrement plus chaud que le clinquant négatif. Cette observation a conduit à réaliser des mesures répétitives (dix mesures pour chaque borne) de résistance électrique avec un ohmmètre Hioki [142] de résolution $0,1 \mu\Omega$ des contacts entre le terminal du câble et les bornes de la cellule. La résistance électrique entre le terminal positif du câble et le clinquant positif a été mesurée. Sa valeur est d'environ $298 \mu\Omega$ (moyenne sur dix mesures) et la résistance respective sur la partie négative a été mesurée à $248 \mu\Omega$, ce qui représente une différence de $50 \mu\Omega$. Bien que le serrage ayant été effectué avec une clé dynamométrique, la résistance électrique de contact influence significativement l'échauffement du clinquant. Cette observation sera vérifiée par les résultats de validation du modèle thermique des clinquants.

3.6.5 Validation de la modélisation thermique

Les modèles thermiques ont été paramétrés en fonction des résultats de la caractérisation thermique de la cellule (section 3.5) et validés sur les différents profils. Pour quantifier l'erreur de la simulation par rapport aux mesures expérimentales, l'erreur relative au cours du profil est calculée par la relation :

$$erreur\ relative = \frac{T_{simulée} - T_{mesurée}}{|T_{mesurée}|} \times 100 \quad (3.58)$$

De même, la racine carrée de l'erreur quadratique moyenne RMSE⁵¹ entre la simulation et les données est calculée par la relation suivante (avec N le nombre de point de mesure) :

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (T_{simulée} - T_{mesurée})^2} \quad (3.59)$$

Ces deux calculs d'erreur permettent d'avoir deux visions quantitatives de la validité du modèle. L'erreur relative permet de quantifier localement les écarts du modèle par rapport aux valeurs mesurées, et l'erreur quadratique moyenne permet de quantifier l'écart entre la simulation et la mesure sur l'ensemble du profil.

⁵¹ RMSE : Root Mean Square Error.

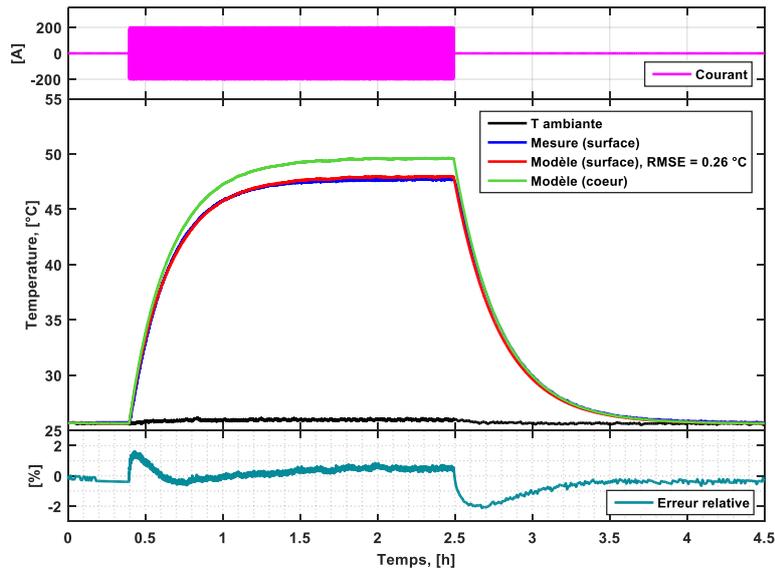


Fig. 3.52. Validation du modèle thermique de surface pour le profil dynamique 10C de période 10 s.

La figure (Fig. 3.52) montre un très bon accord entre le modèle thermique de surface et la température mesurée. L'erreur relative est inférieure à 2 % sur l'ensemble du profil et la RMSE est de 0,3 °C, ce qui est parfaitement acceptable. La température du cœur de la cellule (en vert) est plus élevée de près de 2 °C. Malheureusement, il n'est pas possible de valider le modèle cœur, mais vu la caractérisation des paramètres thermiques de la conductivité interne, le modèle ne doit pas être trop éloigné de la réalité.

Le modèle thermique des clinquants est également validé avec une erreur relative comprise dans les 5 % pour les deux parties (positive et négative), les mesures Hioki des résistances électriques ont été essentielles pour pouvoir comprendre la grande différence de température observée entre le clinquant positif et le clinquant négatif.

La résistance électrique de la connexion étant plus grande, elle génère une quantité de chaleur plus importante par effet Joule. Ceci est particulièrement visible sur la figure (Fig. 3.53), où la température du clinquant positif est plus élevée d'environ 4 °C en régime stationnaire.

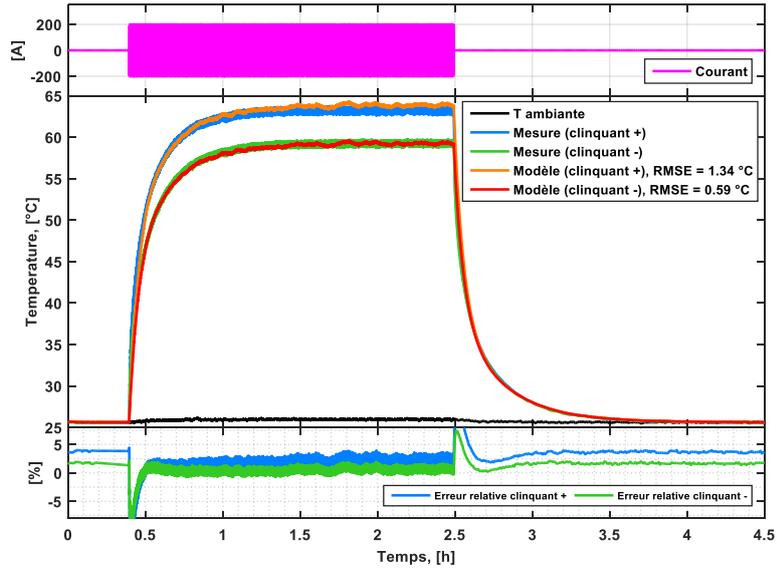


Fig. 3.53. Validation du modèle thermique des clinquants pour le profil dynamique 10C de période 10 s.

La validation des modèles thermique est aussi réalisée sur une décharge/charge CC+CV, il est proposé d'illustrer (Fig. 3.54) un exemple la charge CC+CV à 3C et la décharge CC à 5C. Les résultats montrent un bon accord avec la mesure de température en surface, l'erreur relative évolue sous les 5 % durant le profil, à l'exception de la décharge 5C où l'erreur relative atteint près de 8 % à cause de la variation d'entropie ou bien de la résistance interne qui serait légèrement trop fortement surestimée sur la plage de SOC respective.

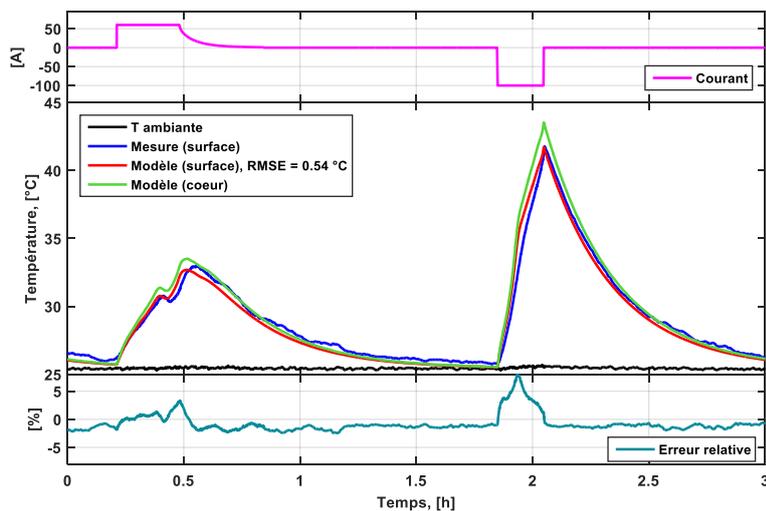


Fig. 3.54. Validation du modèle thermique de surface pour le profil CC+CV en charge à 3C et CC en décharge à 5C.

Ceci étant, le modèle reste valide avec une RMSE de $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. La température du cœur est estimée à environ $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ de plus au maximum de température en fin de charge 3C et à environ 2°C de plus en fin de décharge à 5C. Le caractère endothermique est bien visible durant la charge 3C, et est correctement simulé malgré un très léger décalage à la fin de la charge.

Le modèle thermique est également valide pour les clinquants (Fig. 3.55), bien que les profils de température simulés semblent moins bien reproduire le caractère dynamique de l'échauffement et de la relaxe thermique. L'erreur relative est contenue dans un intervalle d'environ 5 %, mais l'erreur atteint près de 10 % au début de la décharge pour le clinquant positif. Cependant, la RMSE sur les profils est de $0,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour l'estimation de la température du clinquant positif et de $0,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour le clinquant négatif.

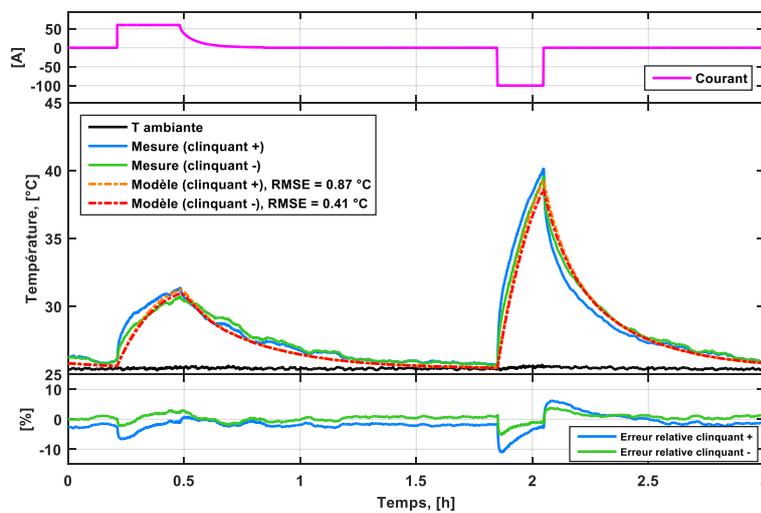


Fig. 3.55. Validation du modèle thermique des clinquants pour le profil CC+CV en charge à 3C et CC en décharge à 5C.

Les réponses des modèles sont très voisines en raison des mesures très proches des résistances électriques mesurées à 1 kHz par l'Ohmmètre Hioki. En effet, avant le lancement de ce profil, la visserie a été revérifiée et resserrée entre les câbles de puissances et les clinquants avec une clé dynamométrique. Un second contrôle par Hioki a été effectué pour réduire au maximum l'écart des résistances électriques des contacts au niveau des bornes positive et négative.

3.7 Conclusion

L'ensemble des aspects thermiques qui ont été présentés dans ce chapitre, ont permis de comprendre une grande partie des phénomènes thermiques tels que la conduction, qui se produisent à l'intérieur de la batterie, mais également la convection qui agit à l'extérieur de la batterie et au niveau des connexions et des câbles de puissance. La modélisation thermique a été présentée en différentes étapes, à partir de l'identification des sources de chaleur, en passant par les différents phénomènes de transferts de chaleur pour arriver à la validation du modèle thermique dans son ensemble.

Les trois premières parties ont traité : de la phénoménologie thermique à l'intérieur de la batterie en discutant sur la génération de chaleur du point de vue physico-chimique et thermodynamique, des sources de chaleur qui peuvent alors être considérées pour les batteries au Lithium-ion et enfin des différents modes de transferts de chaleur. Il a été fait constamment l'analogie avec les circuits électriques équivalents. Ces parties ont permis également de décrire et de définir les différents paramètres thermiques tels que les résistances thermiques et de présenter les nombres adimensionnels de la mécanique des fluides qui ont été utilisés pour estimer des ordres de grandeur de la convection.

La quatrième partie a été consacrée à la présentation du modèle thermique où un couplage de trois modèles et un pseudo-couplage avec un modèle câble ont été proposés. Un premier modèle permet de simuler la température moyenne en surface de la cellule en supposant une homogénéité de température, ce qui a été vérifié par imagerie thermique. Un second modèle permet de simuler la température au cœur de la cellule, celui-ci est directement couplé à la sortie du modèle de surface. Un troisième modèle permet de simuler l'échauffement des clinquants en prenant en compte la conduction entre le cœur de la cellule et les extrémités des clinquants, ainsi que les échanges convectifs autour des clinquants. Ce modèle est couplé à la sortie du modèle cœur. Un dernier modèle est développé analytiquement, et permet de déterminer la température le long du câble. La caractérisation thermique et le modèle analytique du câble ont été détaillés, après avoir présenté notre analyse par microscopie électronique des clinquants qui fut indispensable pour déterminer la nature du matériau utilisé. Ce modèle n'est pas directement couplé temporellement aux précédents, car il est résolu selon une variable d'espace et les grandeurs utilisées dépendent implicitement du temps.

La cinquième partie de ce chapitre a été consacrée à la caractérisation thermique de la cellule. Différentes méthodologies ont été présentées, ainsi que nos approches analytiques et expérimentales pour déterminer les paramètres thermiques. L'analyse par tomographie aux rayons X a permis de préciser davantage les géométries et la topologie à l'intérieur de la cellule, ce qui fut indispensable pour caractériser les modèles thermiques du cœur de la cellule et des clinquants. De par cette analyse, les limites techniques du tomographe ont été atteintes en terme du rapport entre la taille de la cellule et de la résolution obtenue. La mesure de la capacité thermique massique et la vérification des quantités de chaleur dégagée par la cellule ont été présentées. Cependant, les résultats obtenus sur ce paramètre sont soumis à une incertitude relativement élevée de 10 % en raison du dispositif expérimental.

Enfin la sixième et dernière partie de ce chapitre a été consacrée à la présentation du montage et des protocoles expérimentaux ainsi qu'à l'analyse des essais thermiques et à la validation des modèles. Il a été montré que l'échauffement de la cellule est fortement dépendant du régime de courant, et que l'effet endothermique a un impact significatif sur le profil d'échauffement aux régimes 1C et 3C. Nos résultats montrent également que les quantités de chaleur générée par la cellule sont linéairement proportionnelles au régime de courant et que la quantité de chaleur générée en charge est moins importante qu'en décharge, soit près de 50 % de moins pour le régime 1C et près de 35 % pour les régimes 3C et 5C. Pour le régime CC+CV, les échanges thermiques sont bien indépendants du régime de sollicitation et les quantités d'énergie dissipée sont relativement constantes d'un régime à l'autre.

Le rayonnement représente la part minoritaire de l'échange thermique, il dépend de l'émissivité et du traitement à la surface de la cellule. Ceci étant, si le coefficient d'échange thermique équivalent déterminé durant la caractérisation thermique inclut le rayonnement, alors ce dernier ne doit pas être pris en compte. Pour le profil dynamique 10C, nos résultats montrent que la quantité de chaleur totale qui est générée au sein de la cellule provient de la cellule elle-même et de l'échauffement des clinquants. Il a été montré que la chaleur provenant des clinquants contribuait à l'échauffement global de la cellule. Ceci implique qu'une partie de la chaleur est dissipée par les câbles de puissance. La quantité totale d'énergie thermique générée est presque totalement transmise par conduction et est totalement dissipée par convection et rayonnement à la surface de la cellule.

L'imagerie thermique confirme la relative isothermie en surface de la cellule durant le profil 10C en régime stationnaire. Il a été constaté que le clinquant positif était plus chaud que le clinquant négatif. Il en a été déduit que l'échauffement plus important du clinquant positif est dû à la résistance électrique de la connexion, elle-même dépendante de la qualité du serrage de la visserie entre les câbles et les clinquants.

Enfin, les différents modèles thermiques ont été validés avec des erreurs relatives inférieures à 2 % et 5 % respectivement pour la température de surface et des clinquants du profil 10C. De même, pour le profil CC+CV 3C et 5C en charge-décharge, les erreurs relatives sont inférieures à 5 % et 10 % respectivement pour la température de surface et des clinquants.

Le modèle thermique peut donc être utilisé pour simuler le comportement thermique d'une cellule et peut être facilement adapté à l'échelle d'un module ou d'un pack de batteries. Il sera vu dans le prochain chapitre, la validation électrothermique d'un modèle d'assemblage sur un module de trois cellules en séries (3S) ainsi que la quantification de la quantité de chaleur qui est transmise des connexions aux cellules dans le module.

Chapitre 4 : Etude thermique et validation du modèle sur module 3S1P

Dans ce chapitre, les résultats obtenus sur un module composé de trois cellules en séries sont présentés. Une première étude thermique est réalisée en sollicitant uniquement la cellule centrale du module afin d'étudier le comportement thermique d'une cellule dans le module et de quantifier les différentes contributions thermiques sous différents profils de sollicitation. Dans une deuxième partie, l'analyse par imagerie infrarouge du câble permettra de comparer la réponse du modèle analytique du câble aux données mesurées par caméra thermique. Dans une troisième partie, les essais seront conduits ensuite sur le module entier. Pour cette étude, le modèle thermique a été adapté pour simuler la température de chacune des cellules et permet de prendre en compte l'échauffement des connexions des cellules entre elles. Enfin, deux cas d'étude seront testés dans le cadre d'une application réseau électrique. Le premier cas consiste à maintenir la puissance engagée au réseau et le second cas d'étude est un profil type autoconsommation résidentielle.

4.1 Étude thermique – cellule B

4.1.1 Montage du module batterie

L'assemblage du module (Fig. 4.1) consiste à relier trois cellules identiques en séries (3S). Les raccords utilisés sont des lamelles de cuivre perforées. Les températures des faces de chacune des cellules sont enregistrées, ainsi que les températures de chacun des clinquants et des lamelles de cuivre entre les cellules A et B.

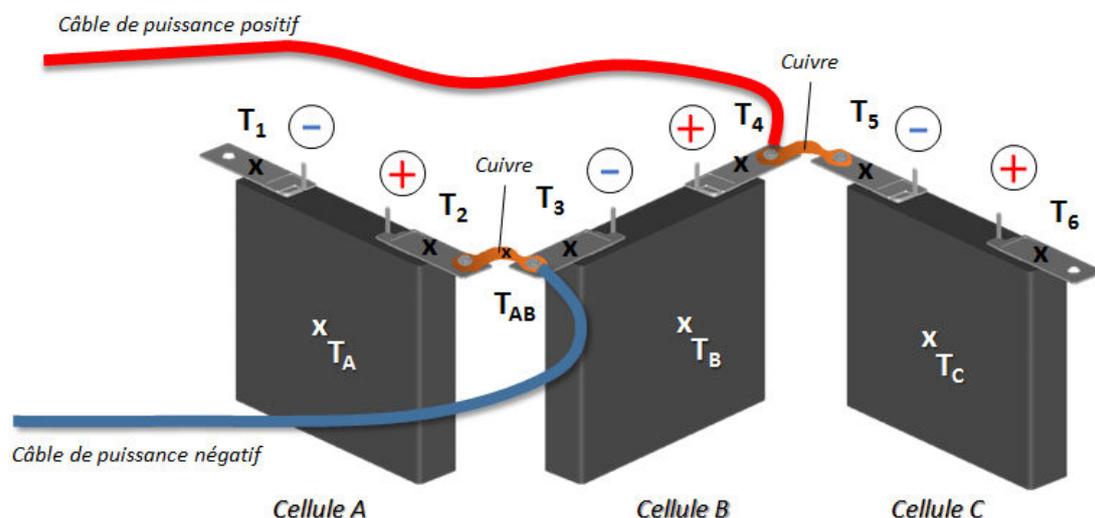


Fig. 4.1. Schéma de l'assemblage du module 3S1P avec positionnement des thermocouples et des câbles de puissance sur la cellule centrale B.

Les câbles de puissance sont fixés au-dessus des lamelles de cuivre, et les connexions sont recouvertes de peinture noire afin d'homogénéiser l'émissivité de surface perçue par la caméra thermique. La caméra infrarouge est placée au-dessus du module à son aplomb vertical afin d'observer les phénomènes thermiques au niveau des clinquants. Le module est placé dans une enceinte climatique qui est activée ou non selon les essais choisis.

4.1.2 Profil dynamique 10C

Lors de l'essai pour le profil dynamique 10C de période 10 s, l'enceinte climatique est thermorégulée à 25 °C pour des raisons de sécurité, car l'échauffement de la cellule atteindrait les températures limites conseillées par le constructeur. De plus, la thermorégulation permet de maintenir un régime stationnaire en température. Dans le premier cas d'étude, il n'est pas nécessaire d'équilibrer le module, car seule la cellule centrale B est sollicitée. Le protocole expérimental est identique à celui utilisé pour la validation du modèle thermique d'une cellule seule au chapitre 3. Il est montré en figure (Fig. 4.2) que le modèle électrique est également valide pour le profil 10C sur la cellule B avec une RMSE de 10 mV sur l'ensemble du profil de tension.

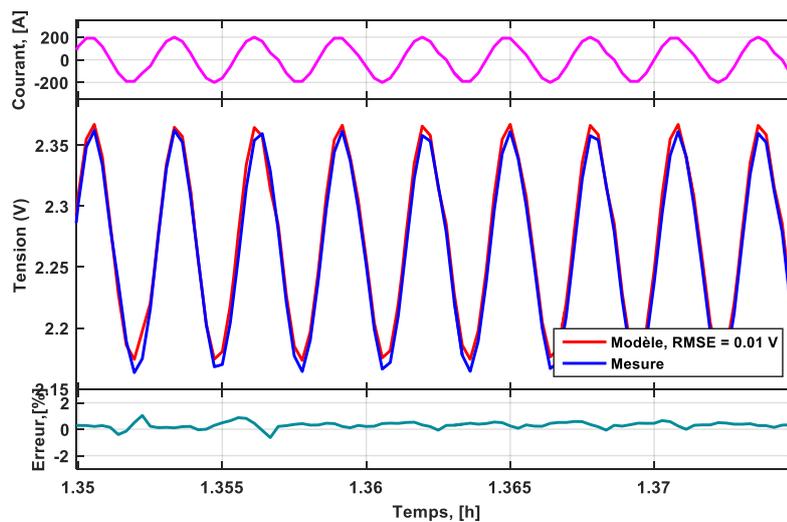


Fig. 4.2. Exemple pour validation du modèle électrique sur la cellule B.

Le modèle thermique est également validé au niveau de la cellule B (Fig. 4.3 gauche) avec une RMSE de 0,3 °C en surface. Le modèle thermique des clinquants est validé avec des variabilités légèrement plus importantes (Fig. 4.3 droite) avec une RMSE de 2 °C pour le clinquant positif et de 1 °C pour le clinquant négatif.

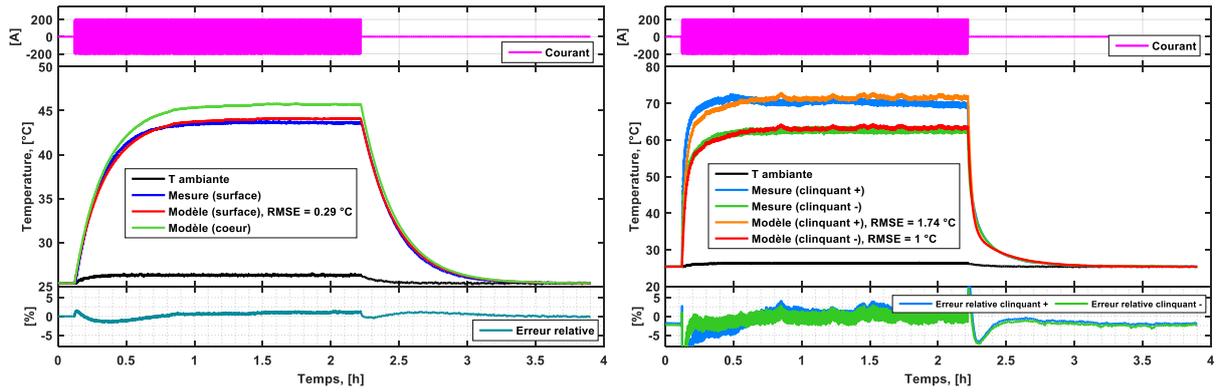


Fig. 4.3. Résultats de validation du modèle thermique de la surface et des clinquants de la cellule B pour un profil 10C à 10 s.

De même que pour l'essai précédent, il est constaté que la température du clinquant positif est nettement plus élevée que la température du clinquant négatif en raison d'un serrage moins efficace sur la borne positive.

Les images thermiques suivantes (Fig. 4.4) montrent bien l'échauffement très rapide des clinquants et notamment le clinquant positif qui correspond à la connexion située sur la partie supérieure des images.

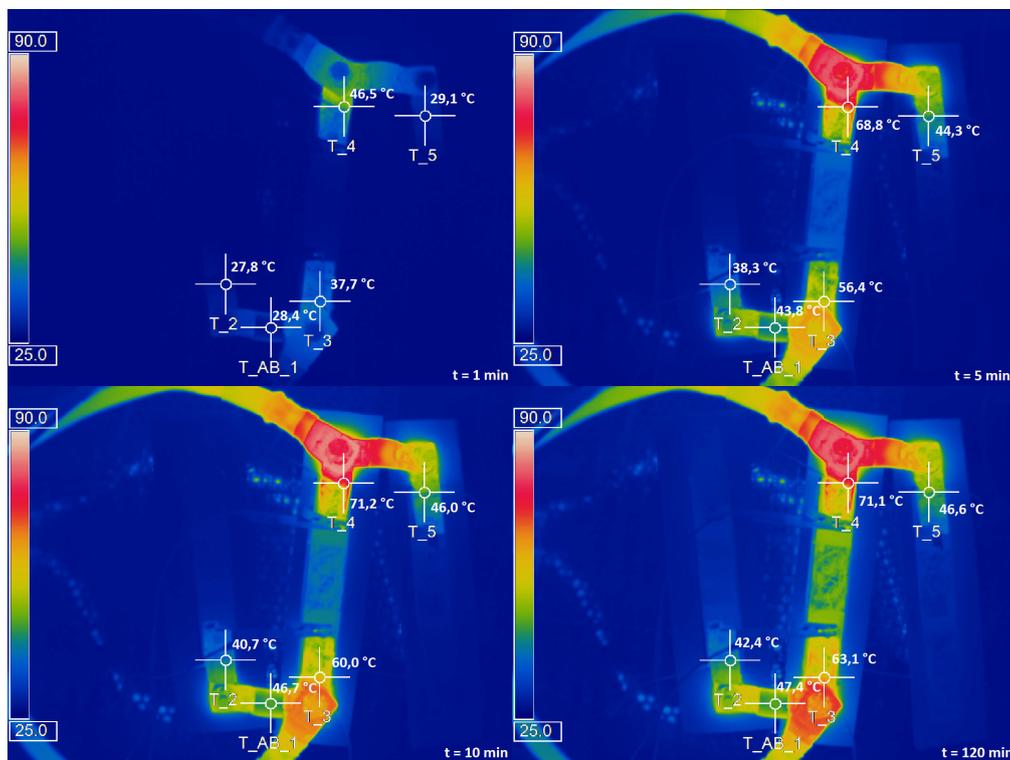


Fig. 4.4. Images infrarouges prises par caméra thermique durant le profil 10C 10 s sur la cellule B à différents temps.

Les résultats du bilan d'énergie thermique (Fig. 4.5) sur tout le profil, montrent que les pertes électriques de la cellule par effet Joule et la chaleur entropique génèrent 68 kJ . Au passage du courant, le clinquant négatif libère une énergie thermique de 42 kJ et le clinquant positif une énergie de 53 kJ .

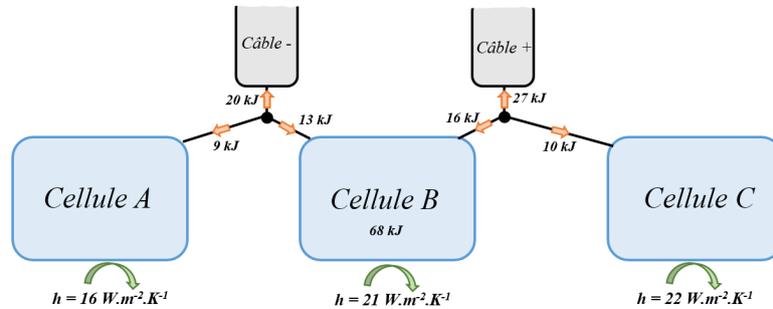


Fig. 4.5. Illustration du bilan d'énergie thermique dans le cas où la cellule centrale B est sollicitée par le profil 10C.

L'échauffement des clinquants apporte une quantité de chaleur de 29 kJ ($13 \text{ kJ} + 16 \text{ kJ}$) à la cellule centrale B. L'énergie dissipée par conduction est estimée à 97 kJ et est dissipée en surface par convection et rayonnement. Une énergie de 9 kJ est transmise du clinquant négatif vers la cellule A et une énergie de 10 kJ est transmise du clinquant positif vers la cellule C. Ce qui implique que près de 47 kJ dissipés par les câbles de puissance.

Ce bilan d'énergie (Fig. 4.5) a été validé en considérant une convection non homogène dans l'enceinte climatique. En effet, il a été constaté que les cellules du module 3S1P n'étaient pas soumises à la même convection selon leurs positions dans l'enceinte climatique en raison des phénomènes de turbulence de l'écoulement d'air. Il a donc été identifié que le coefficient d'échange thermique est de $16 \text{ W.m}^2.\text{K}^{-1}$ au niveau de la cellule A (à proximité de la paroi de l'enceinte), de $21 \text{ W.m}^2.\text{K}^{-1}$ pour les cellules B et de $22 \text{ W.m}^2.\text{K}^{-1}$ pour la cellule C, ces dernières sont situées plus au centre de l'enceinte.

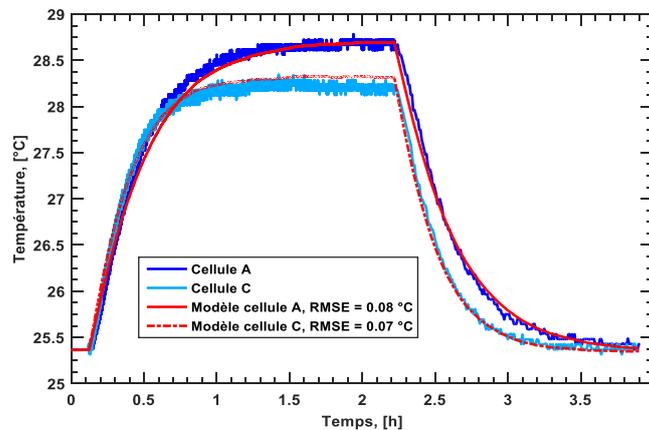


Fig. 4.6. Profil de température des cellules A et C (voisine de B) et réponse du modèle thermique pour chaque cellule

La prise en compte de ces échanges convectifs différents est vérifiée par le modèle des cellules voisines A et C (Fig. 4.6). Il est constaté que la relaxe thermique au niveau de la cellule A et

clairement différente que la relaxe thermique au niveau de la cellule C. De plus, la cellule C chauffe légèrement moins que la cellule A, alors que la quantité d'énergie thermique qui est transmise à la cellule C est plus importante que pour la cellule A. Les images (Fig. 4.4) confirment également que la température du clinquant positif ainsi que la température des lamelles de cuivre entre les cellules B et C est plus élevée.

4.1.3 Profil CC+CV à 3C et 5C

Pour ce cas d'étude CC+CV, le module est placé dans une enceinte climatique qui n'est pas soumise à la thermorégulation. Ainsi, il n'y a pas de ventilation et la porte de l'enceinte est maintenue entrouverte pour maintenir la température de l'enceinte à la température ambiante de la pièce. Ceci permet d'homogénéiser la convection sur l'ensemble du module et de mesurer des échauffements plus significatifs. Le protocole débute par une pause d'une heure avant d'effectuer une charge complète de la cellule B à C/2 suivi d'une pause de trois heures. Deux cycles de décharge (CC) et charge (CC+CV) respectivement à 3C et 5C sont appliqués avec des pauses d'une heure entre chaque phase sous courant.

Le modèle électrique est validé (Fig. 4.6) sur les décharges à courant constant à 3C et 5C avec un RMSE de 20 mV sur l'ensemble des deux décharges.

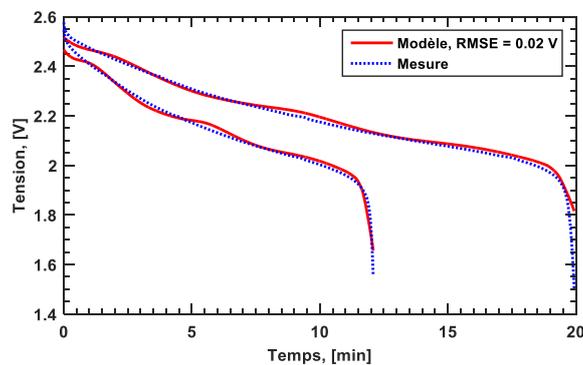


Fig. 4.7. Validation du modèle électrique pour les deux décharges à 3C et 5C sur la cellule B.

Le modèle thermique est également validé pour les deux régimes au niveau de la cellule B (Fig. 4.7 gauche) avec une RMSE de $0,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ et une erreur relative inférieure à 5 %. Le modèle thermique des clinquants (Fig. 4.7 droite) est validé avec une RMSE sur le clinquant positif (T_4) de $1,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ et une RMSE sur le clinquant négatif (T_3) de $0,7\text{ }^{\circ}\text{C}$. Il est observé que la température du clinquant positif est nettement plus élevée que celle du clinquant négatif. Ceci à cause d'un serrage peu efficace des connexions au niveau de la borne positive, malgré l'utilisation de la clé dynamométrique.

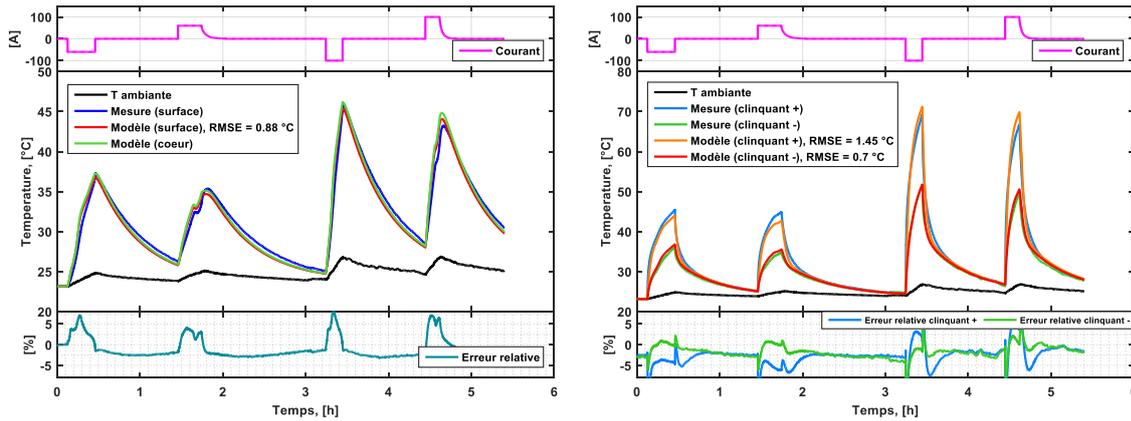


Fig. 4.8. Résultats de validation du modèle thermique de la surface et des clinquants de la cellule B pour un profil CC+CV à 3C et 5C.

En termes de bilan d'énergie thermique, 39 kJ sont créés par effet Joule de la cellule et par la chaleur entropique. Une énergie de 44 kJ est dissipée par convection et rayonnement. Le clinquant positif génère une quantité de chaleur estimée à 12 kJ et le clinquant négatif génère 6 kJ . L'énergie apportée par l'échauffement des clinquants sur la cellule est de 5 kJ .

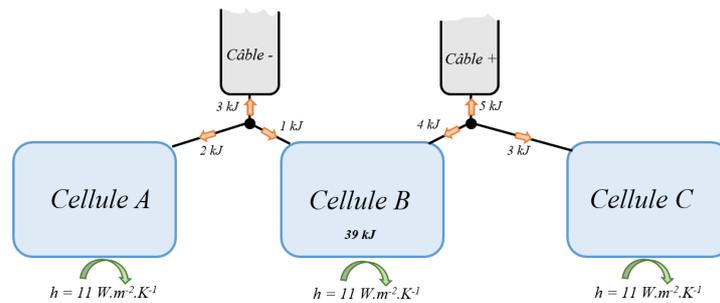


Fig. 4.9. Illustration du bilan d'énergie thermique dans le cas où la cellule centrale B est sollicitée en CC+CV à 3C et 5C.

La chaleur transmise du clinquant positif vers la cellule C est de 3 kJ et la quantité de chaleur transmise du clinquant négatif vers la cellule A est de 2 kJ . Ce qui est vérifié par la modélisation de l'évolution de la température sur les cellules voisines A et C (Fig. 4.10). Une énergie de 3 kJ est dissipée par le câble de puissance négative et 5 kJ sont dissipés par le câble positif, ce qui représente un total de 8 kJ dissipé par les câbles.

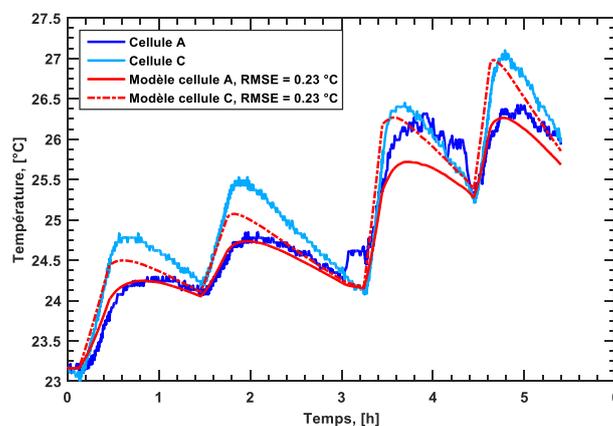


Fig. 4.10. Profil de température des cellules A et C (voisine de B) et réponse du modèle thermique pour chaque cellule.

4.2 Analyse de l'échauffement du câble

Il est difficile de valider le modèle thermique du câble, en raison de la difficulté de mesurer la température de l'âme du câble. Cependant, il est possible de confronter les résultats du modèle thermique du câble aux images infrarouge obtenus par caméra thermique.

Un essai en enceinte climatique non thermorégulée a été réalisé pour éviter les perturbations dues aux turbulences de l'écoulement d'air autour du câble de puissance situé dans l'enceinte climatique. Par ailleurs, le coefficient d'échange global à la surface de chacune des cellules peut être considéré comme identique.

4.2.1 Estimation de la convection naturelle autour du câble

Pour calculer le coefficient d'échange autour du câble en convection naturelle, il convient de déterminer certains nombres adimensionnels de la mécanique des fluides. Tout d'abord, le nombre de Grashof qui correspond au rapport des forces entre gravité et viscosité qui caractérise la convection libre dans l'enceinte climatique doit être déterminé :

$$Gr = \frac{g \beta L_c^3 \rho^2 \Delta T}{\mu^2} \quad (4.1)$$

Où g est la constante d'accélération de pesanteur, β est le facteur de dilatation thermique de l'air, L_c est la longueur caractéristique (équivalent au diamètre du câble pour la géométrie cylindrique), ρ est la masse volumique de l'air, ΔT est la différence de température entre le câble et l'air et μ est la viscosité dynamique de l'air.

Le calcul est résumé sous le tableau suivant :

Paramètre	Valeur	Unité	Sources
g	9,806	$m.s^{-2}$	[123]
β	0,0034	K^{-1}	[143]
L_c	0,0133	m	
ρ	1,177	$kg.m^{-3}$	[123]
ΔT	46	K	Calcul
μ	$1,857.10^{-5}$	$kg.m^{-1}.s^{-1}$	[123]
Gr	14 495	-	

Table 4.1. Tableau résumé des paramètres utilisés pour le calcul du nombre de Grashof.

À partir du nombre de Grashof, il est nécessaire de calculer le nombre de Rayleigh qui caractérise la convection naturelle [143]. Ce nombre est similaire au nombre de Reynolds pour la convection forcée, et correspond au produit du nombre de Grashof par celui de Prandtl :

$$Ra = Gr \times Pr \quad (4.2)$$

Le calcul donne $Ra = 10\ 291$ avec pour l'air $Pr = 0,71$ [123].

Le nombre de Nusselt (cf. Chap. 3 § 3.3.2 Eq. 3.18) peut être décrit par la corrélation de Mc Adams suivante dans le cas d'un cylindre horizontal et si les nombres suivant sont compris entre $0,5 < Pr < 10^3$ et $10^4 < Ra < 10^9$ [143] :

$$Nu = 0,53 Ra^{1/4} \quad (4.3)$$

Le nombre de Nusselt permet d'obtenir alors le coefficient de convection h par la relation :

$$h = \frac{Nu \lambda_{air}}{D} \quad (4.4)$$

Avec λ_{air} la conductivité thermique de l'air qui vaut $\lambda_{air} = 0,026 W.m^{-1}.K^{-1}$ à $300 K$, et D le diamètre du câble ($D = 0,0133 m$).

Le coefficient de convection naturelle autour du câble d'environ $11 W.m^{-2}.K^{-1}$. Le rayonnement émis par le câble est calculé par approximation (cf. Chap. 3 § 3.3.3 Eq. 3.27) à environ $7 W.m^{-2}.K^{-1}$. Le coefficient d'échange thermique global utilisé dans le modèle câble est donc de $18 W.m^{-2}.K^{-1}$.

En comparaison, le coefficient d'échange thermique à la surface des cellules a été estimé à $11 W.m^{-2}.K^{-1}$ (cf. Chap. 3 § 3.5.2). Le coefficient de convection naturelle en surface des cellules est déduit à $4 W.m^{-2}.K^{-1}$ en retranchant la part du rayonnement estimée à $7 W.m^{-2}.K^{-1}$.

4.2.2 Analyse par imagerie thermique

La figure suivante (Fig. 4.11) montre huit points de mesures par imagerie thermique le long du câble de puissance relié à la borne positive de la cellule B durant l'essai au régime 5C en décharge à courant constant.

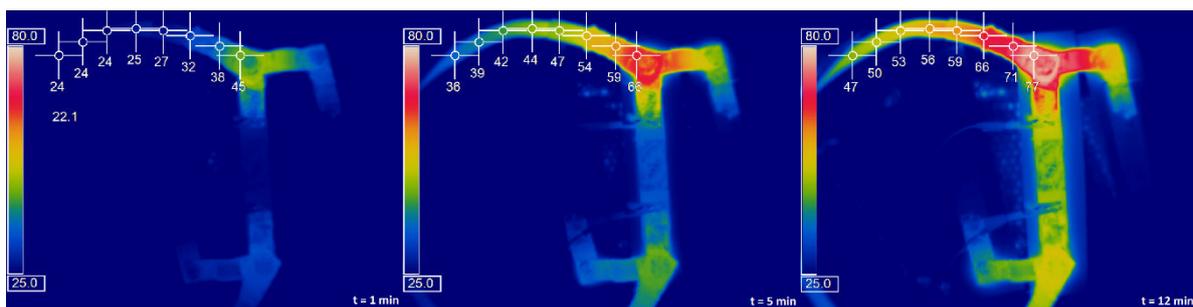


Fig. 4.11. Images infrarouges prises par caméra thermique durant le profil 5C sur la cellule B à différent temps.

La caméra thermique a été préalablement calibrée sur différents points de mesures avec les thermocouples. Ceci permet d'obtenir une image thermique calibrée à $\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Les huit points de mesures sont placés à des intervalles réguliers d'environ $2 \text{ cm} \pm 0,5 \text{ cm}$. Le premier point de mesure est situé sur le terminal en cuivre du câble, il n'est donc pas affiché dans les

résultats de validation ci-dessous (Fig. 4.12). Une bonne cohérence peut être observée entre le résultat du modèle câble et ce qui est mesuré par imagerie thermique.

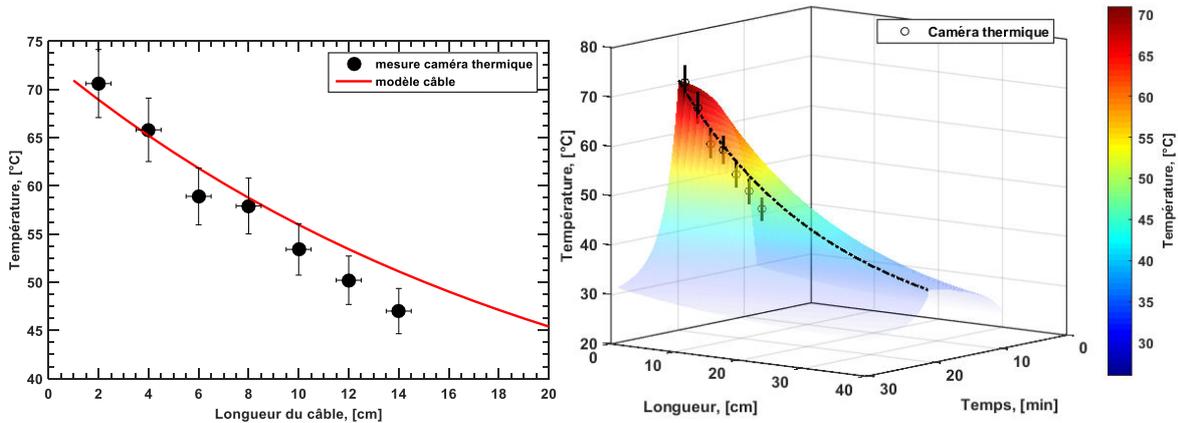


Fig. 4.12. Comparaison des résultats du modèle thermique du câble et des points de mesures par imagerie thermique sur le câble. À gauche, le profil de température en fonction de la longueur de câble. À droite, profil spatiotemporel de la température le long du câble.

Il est constaté que le point de mesure de la caméra thermique situé à environ 6 cm diverge légèrement des données de la caméra thermique. Ceci est dû à une boursoufflure plus importante de la gaine thermorétractable située à l'extrémité du câble, ce qui est nettement visible sur les images de la figure (Fig. 4.4). Les derniers points de mesure par l'image infrarouge présente des températures plus faibles, probablement à cause du problème de parallaxe en raison de l'éloignement du câble en profondeur. Le profil 3D de la température le long du câble montre que ce dernier s'échauffe fortement sur les dix premiers centimètres au-delà des 50 °C et que la température à partir de vingt centimètres n'excède pas 45 °C .

4.3 Essais sur module 3S1P

4.3.1 Équilibrage du module 3S1P

Le module est équilibré en tension ; cette étape est indispensable pour éviter une surcharge de l'une des cellules du module. Pour ce faire, chacune des trois cellules sont mises au même état de charge à $SOC = 50\%$ par rapport à leurs capacités respectives et subissent une charge d'équilibrage à $C/2$ avec des critères d'arrêt sur la tension des cellules. La figure suivante (Fig. 4.13 gauche) montre la tension des trois cellules du module durant une charge d'équilibrage avec critère d'arrêt.

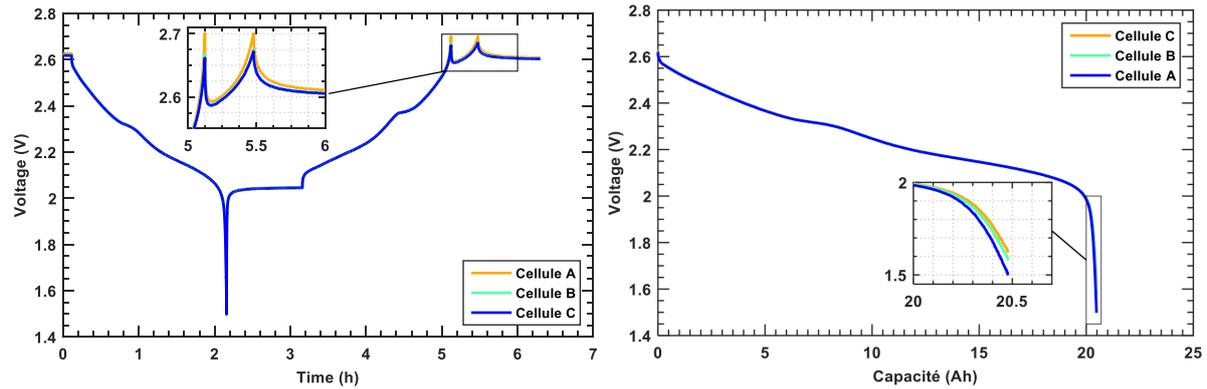


Fig. 4.13. Charge d'équilibrage en tension avec critère d'arrêt des cellules du module (gauche), et vérification de la capacité des trois cellules (droite).

Les tensions des trois cellules présentent des écarts en fin de charge et en fin de décharge, en raison de la dispersion des capacités des cellules (Fig. 4.13 droite). La cellule A est la plus limitante durant la phase de la charge multistep comparée aux cellules B et C.

4.3.2 Cas d'étude sur module 3S1P

Pour valider le modèle thermique à l'échelle du module 3S1P, le profil de courant dynamique au régime 10C de période 10s a été utilisé. Par ailleurs, dans l'objectif d'utiliser le modèle sur une plateforme de simulation multisystèmes d'énergie, il a été choisi de tester le modèle électrothermique à l'échelle du module sur deux cas concrets d'application de type réseau électrique. Dans le premier cas, le profil de puissance est issu de données réelles de sollicitation ESS⁵². Dans le second cas, le profil de puissance est issu des résultats d'une plateforme de simulation multisystèmes obtenus à partir de données réelles de production de panneaux PV.

⁵² ESS : Energetic Storage System.

4.3.3 Adaptation du modèle électrothermique

Le modèle électrique est adapté à l'échelle du module 3S1P (Fig. 4.14) en considérant que les trois cellules sont identiques, ainsi $u(t) = u_A(t) = u_B(t) = u_C(t)$. Cette hypothèse permet d'ajouter un facteur multiplicatif selon le nombre de cellules en séries pour multiplier l'OCV et $u(t)$ par trois. Les cellules étant raccordées entre elles par des lamelles de cuivre, dont les résistances électriques R_{AB} et R_{BC} ont été mesurées et prises en compte dans le modèle.

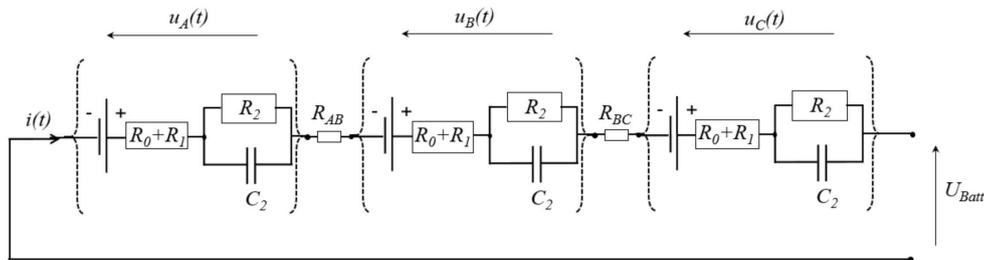


Fig. 4.14. Schéma du modèle électrique du module 3S1P.

Le modèle thermique a également été adapté (Fig. 4.15) au module 3S1P pour simuler l'évolution de la température de chacune des cellules en prenant en compte un coefficient d'échange différent pour chaque cellule et de simuler la température des clinquants situés aux extrémités du module.

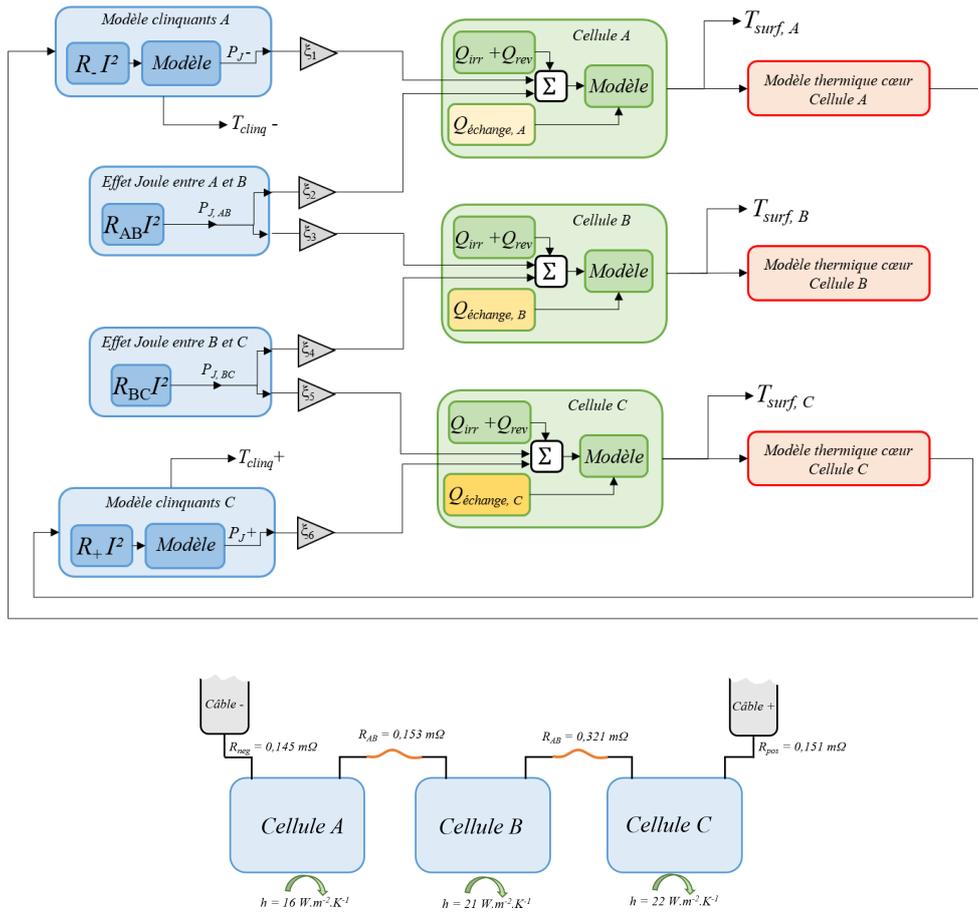


Fig. 4.15. Schéma simplifié du couplage des modèles thermiques du module 3S1P et illustration de l'identification des paramètres électriques et thermiques pour le module 3S en enceinte thermorégulée à 25 °C.

Les quantités de chaleur dégagées par effet Joule au niveau des lamelles de cuivre entre les cellules sont prises en compte par la résistance électrique des connexions. Les flux de chaleur dissipés par les connexions sont répartis selon les facteurs ζ_1 , ζ_2 , ζ_3 , ζ_4 , ζ_5 , et ζ_6 , vers les cellules A, B et C.

4.3.4 Validation pour le profil 10C 10s

L'hypothèse des cellules identiques est bien vérifiée (Fig. 4.16 gauche), les tensions des trois cellules sont bien superposables, ce qui montre également que la charge d'équilibrage sur module a été efficace.

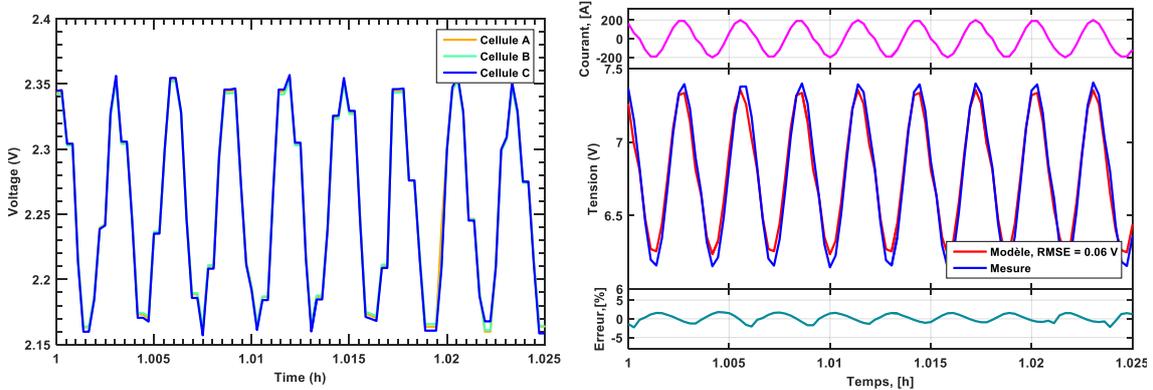


Fig. 4.16. Vérification des tensions des cellules (gauche) et validation du modèle électrique (droite).

Le modèle électrique est validé (Fig. 4.16 droite) sur le régime dynamique 10C avec une erreur quadratique moyenne de 60 mV sur l'ensemble du profil et une erreur relative inférieure à 5% .

Les images infrarouges suivantes (Fig. 4.17) montrent clairement l'échauffement des connexions entre les cellules durant le profil 10C. En particulier entre les cellules B et C, où un net échauffement peut être remarqué dès la première minute.

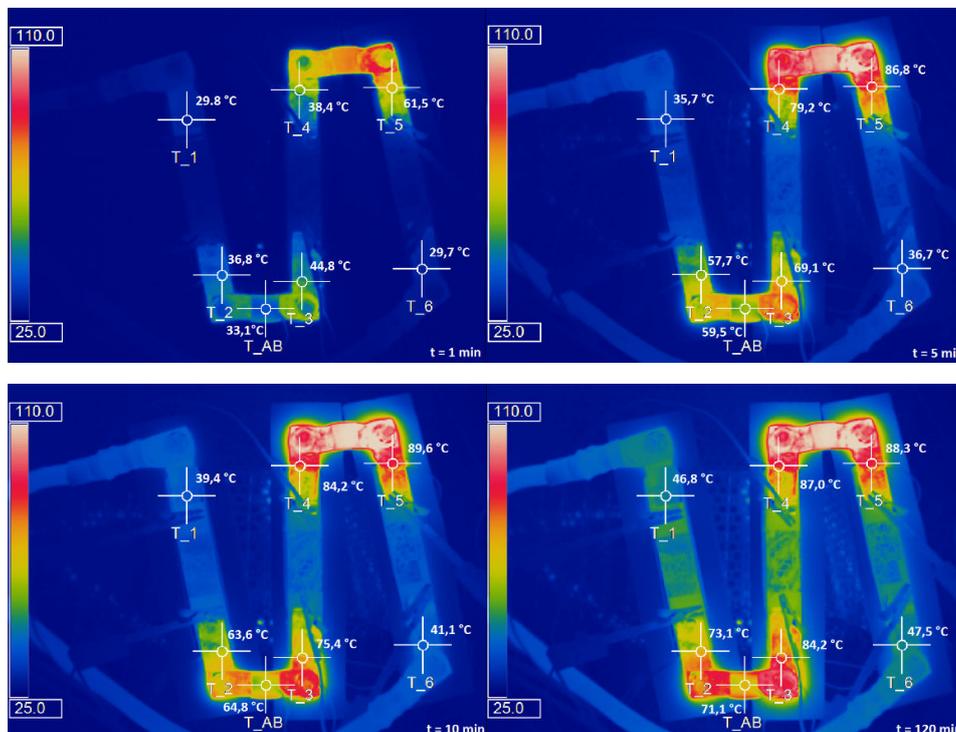


Fig. 4.17. Images infrarouges prises par caméra thermique durant le profil 10C 10 s sur le module 3S1P à différents temps. De gauche à droite les cellules A, B et C.

Les images montrent également que la température de l'ensemble du module est inférieure à 50 °C, et que la cellule B centrale semble très légèrement plus chaude que les cellules A et C. La vue en dessus ne permet pas de voir l'influence de la convection forcée sur la surface des cellules. Comme ce qui a été constaté au paragraphe (§ 4.1.2), la convection est plus importante au niveau de la cellule C et les coefficients d'échanges globaux sont identiques à ceux qui ont été déterminés au paragraphe (§ 4.1.2).

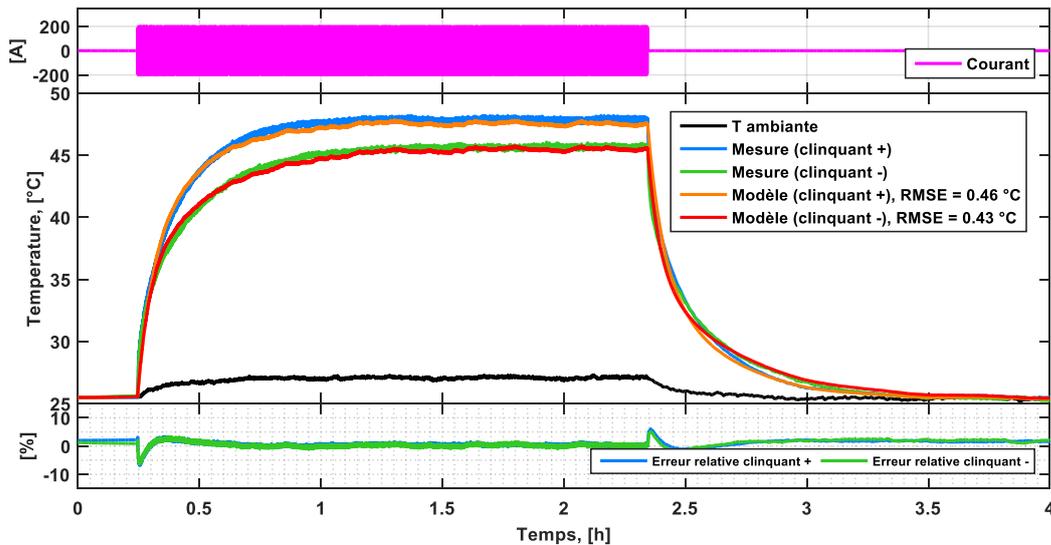


Fig. 4.18. Résultat de validation des modèles thermiques des clinquants aux extrémités positive et négative du module pour des sollicitations dynamiques de à 10C et 10 s.

Les résultats de la validation des modèles thermiques des clinquants (Fig. 4.18) montrent de très bons accords. Les RMSE sont inférieures à 0,5 °C et l'erreur relative est inférieure à 5 %.

Les facteurs de pondération ζ sont fixés initialement à 50 % dans l'hypothèse d'une répartition parfaitement homogène des flux de chaleur générés par effet Joule au travers des connexions. Les modèles pour les cellules B et C sont fortement biaisés à cause d'une répartition non homogène du flux de chaleur (Fig. 4.19). Le modèle pour la cellule A est toutefois valide avec une répartition homogène, ce qui indique que le serrage du raccord entre les cellules A et B est plus équilibré.

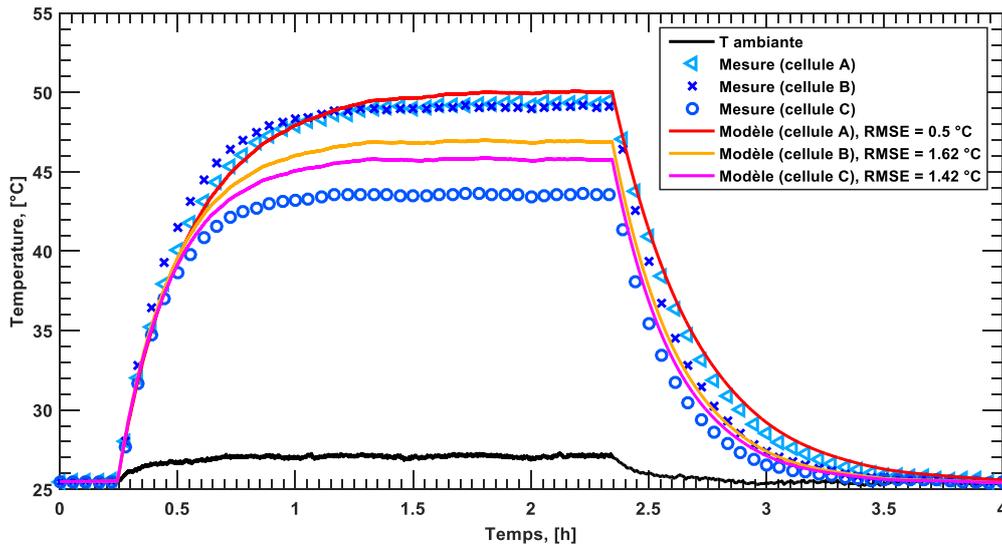


Fig. 4.19. Validation des modèles thermiques des cellules A, B et C du module 3S1P durant le profil 10C 10 s, en considérant les ratios $\zeta_4 = 50 \%$ et $\zeta_5 = 50 \%$.

La répartition de chaleur non homogène dans la connexion entre B et C doit être considérée pour rééquilibrer le bilan d'énergie entre les cellules. Les résultats montrés à la figure suivante (Fig. 4.20) ont été obtenus en considérant une répartition du flux de chaleur dans la connexion entre les cellules B et C selon les ratios suivant $\zeta_4 = 70 \%$ et $\zeta_5 = 30 \%$. La validation de ce résultat indique que près de 70 % de l'énergie thermique dégagée par la connexion s'introduit dans la cellule B et que 30 % s'introduisent dans la cellule C.

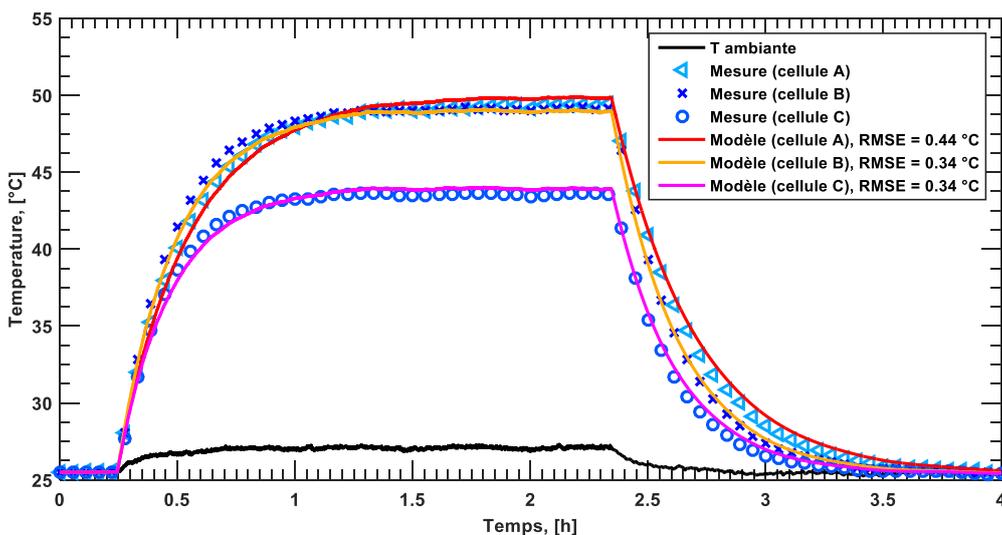


Fig. 4.20. Validation des modèles thermiques des cellules A, B et C du module 3S1P durant le profil 10C 10 s, en considérant les ratios $\zeta_4 = 70 \%$ et $\zeta_5 = 30 \%$.

En termes de bilan d'énergie thermique, les résultats des modèles thermiques couplés sont résumés dans le tableau suivant (Table 4.2) :

<i>Description</i>	<i>Quantité d'énergie</i>
Chaleur moyenne générée par une cellule	67 kJ
Chaleur générée au clinquant de la borne positive	21 kJ
Chaleur générée au clinquant de la borne négative	22 kJ
Chaleur transmise du clinquant négatif à la cellule A	11 kJ
Chaleur transmise du clinquant positif à la cellule C	10 kJ
Chaleur transmise du raccord entre A et B à la cellule A	11 kJ
Chaleur transmise du raccord entre A et B à la cellule B	11 kJ
Chaleur transmise du raccord entre B et C à la cellule B	32 kJ
Chaleur transmise du raccord entre B et C à la cellule C	14 kJ
Chaleur dissipée par le câble de puissance positif	11 kJ
Chaleur dissipée par le câble de puissance négatif	11 kJ

Table 4.2. Résumé des résultats du bilan d'énergie thermique du modèle.

4.3.5 Validation pour les profils CC+CV 3C et 5C

Les essais CC+CV sont réalisés en enceinte climatique éteinte pour les mêmes raisons évoquées à la section 4.1.2. Le paramétrage précédent est conservé, sauf pour les coefficients de convection qui ont été adaptés à la convection naturelle. Un complément de charge sur chaque cellule avec un critère d'arrêt sur la tension des cellules pour éviter un déséquilibre en tension du module. Le modèle électrique est validé (Fig. 4.21) sur le profil CC+CV à 3C avec une RMSE de 60 mV.

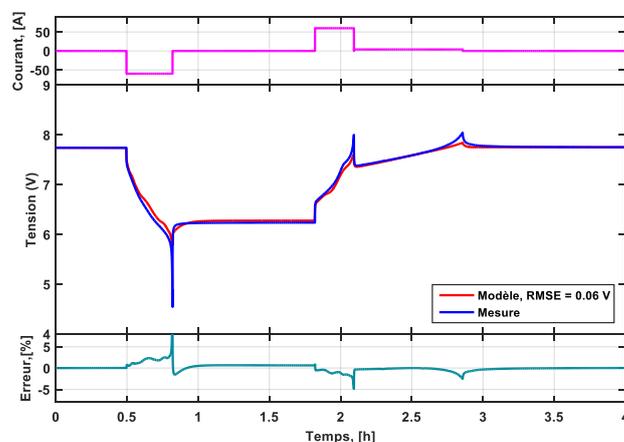


Fig. 4.21. Validation du modèle électrique pour le profil CC+CV à 3C sur le module 3S1P.

Le modèle thermique des clinquants aux extrémités du module est validé avec des RMSE inférieures à $1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Les modèles thermiques des cellules du module sont validés (Fig. 4.22) avec des RMSE inférieures à $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour les cellules B et C, et une RMSE inférieur à $1,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour la cellule A. Notons qu'en charge, le modèle surestime légèrement les températures des clinquants, ce qui se répercute sur l'estimation des températures des cellules.

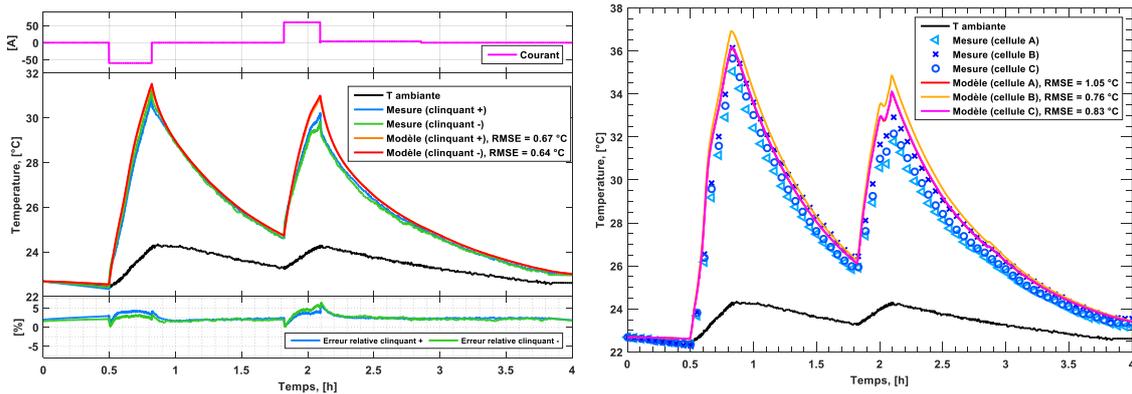


Fig. 4.22. Validation thermique des clinquants (gauche) et des cellules (droite) du module 3S1P pour le profil CC+CV à 3C.

Pour le régime CC+CV à 5C, la validation électrique est vérifiée avec une RMSE de 70 mV et une erreur relative inférieure à 5% (Fig. 4.23). Les modèles thermiques des clinquants et des cellules sont validés avec un RMSE inférieur à $1,5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

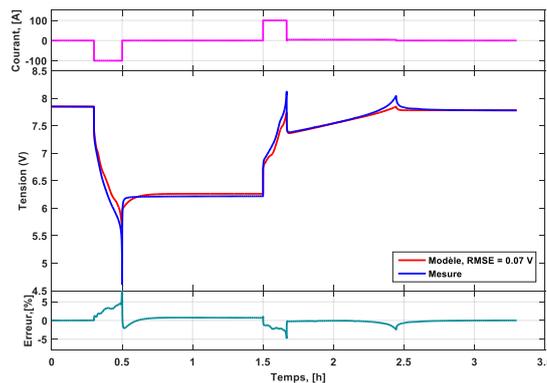


Fig. 4.23. Validation du modèle électrique pour le profil CC+CV à 5C sur le module 3S1P.

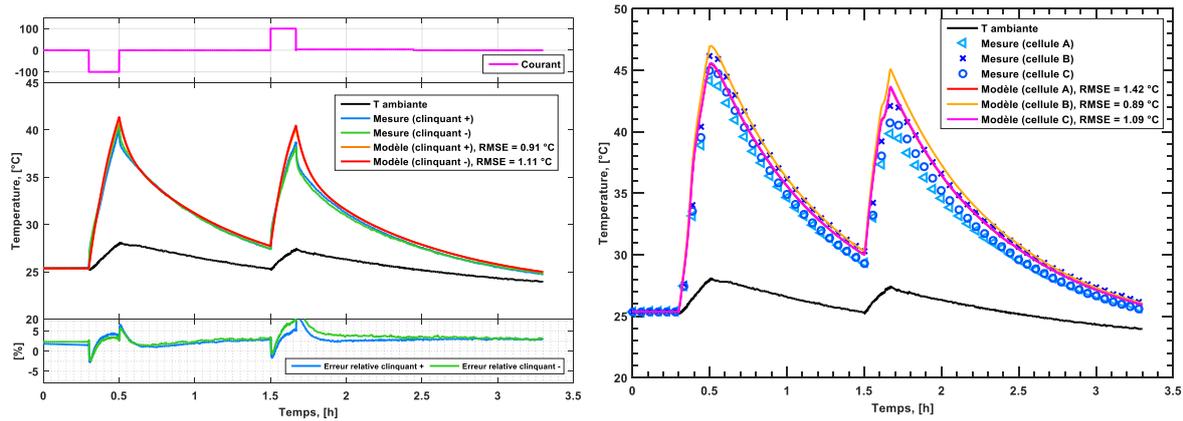


Fig. 4.24. Validation thermique des clinquants (gauche) et des cellules (droite) du module 3S1P pour le profil CC+CV à 5C.

Les bilans thermiques pour l'ensemble des profils CC+CV 3C et 5C en charge et en décharge cumulées sont résumés à la table suivante (Table 4.1) :

<i>Description</i>	<i>Energie (3C)</i>	<i>Energie (5C)</i>
Chaleur moyenne générée par une cellule	16 kJ	23 kJ
Chaleur générée au clinquant de la borne positive	1 kJ	2 kJ
Chaleur générée au clinquant de la borne négative	1 kJ	2 kJ
Chaleur transmise du clinquant négatif à la cellule A	1 kJ	1 kJ
Chaleur transmise du clinquant positif à la cellule C	0,5 kJ	1 kJ
Chaleur transmise du raccord entre A et B à la cellule A	0,6 kJ	1 kJ
Chaleur transmise du raccord entre A et B à la cellule B	0,6 kJ	1 kJ
Chaleur transmise du raccord entre B et C à la cellule B	2 kJ	3 kJ
Chaleur transmise du raccord entre B et C à la cellule C	1 kJ	1 kJ
Chaleur dissipée par le câble de puissance positif	0,5 kJ	1 kJ
Chaleur dissipée par le câble de puissance négatif	< 0,5 kJ	1 kJ

Table 4.3. Résumé des résultats du bilan d'énergie thermique du modèle pour les régimes CC+CV à 3C et 5C en charge et décharge cumulées.

4.4 Cas d'étude de profils réseau

4.4.1 Profil réseau 1 : Maintien de la puissance engagée

Il est rappelé que dans le contexte de l'insertion d'énergies renouvelables au sein du réseau électrique, de nombreux problèmes se posent notamment sur l'intermittence des sources d'énergie telles que les panneaux solaires photovoltaïques (PV) et les éoliennes. Le stockage d'énergie permet donc de répondre à cette intermittence énergétique en déplaçant la fourniture de la charge dans le temps. Ceci permet également de stabiliser l'engagement de la production d'électricité injectée au réseau électrique. Pour limiter les fluctuations de la charge due à l'intermittence d'un panneau PV, le système de production d'énergie est contraint de respecter un certain profil journalier de la puissance engagée qui a une forme trapézoïdale. Un système de stockage de l'énergie (ESS) est indispensable dans ce cas pour lisser le profil de puissance. Des pénalités sont assujetties au producteur d'électricité si le profil n'est pas correctement respecté.

Le choix qui est fait dans le premier cas d'étude, est d'utiliser les données d'une journée type d'un système énergétique PV-Stockage composé d'un champ PV de 1 Mwc et d'un ESS de batteries Lithium-ion d'une taille de $1,2\text{ MWh}$. Le profil de puissance sollicité au niveau du système de stockage réel a été redimensionné en fonction de notre technologie et de la taille de notre module 3S1P (138 Wh) afin de transformer le profil de puissance DC en un courant équivalent.

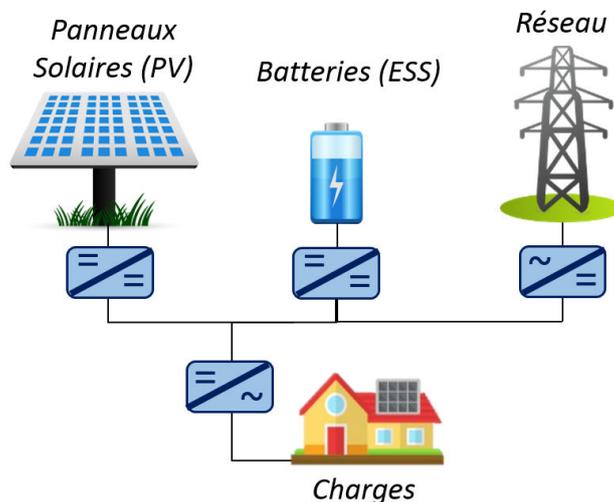


Fig. 4.25. Schéma simplifié de l'architecture réseau pour une gestion de maintien de la puissance engagée.

La stratégie d'opération dans ce cas (Fig. 4.25), est de maintenir une puissance engagée au réseau afin de lisser le profil de production (de forme trapézoïdale). Il a été choisi pour cette journée type, de maintenir un SOC de 50 % en début de journée afin de conserver un minimum de 30 % d'état de charge en fin de journée sur le module ([144], [145]).

Au préalable, le module est chargé complètement et rééquilibré avant d'être mis à un état de charge de 50 %. L'équilibrage en tension du module est vérifié sur le profil (Fig. 4.26 gauche), et de très faibles écarts peuvent être observés au niveau des zones plus bruitées en tension, sans causer de forts déséquilibres. Le modèle électrique du module 3S1P est validé (Fig. 4.26 droite) avec une RMSE de 20 mV et une erreur relative inférieure à 1 %.

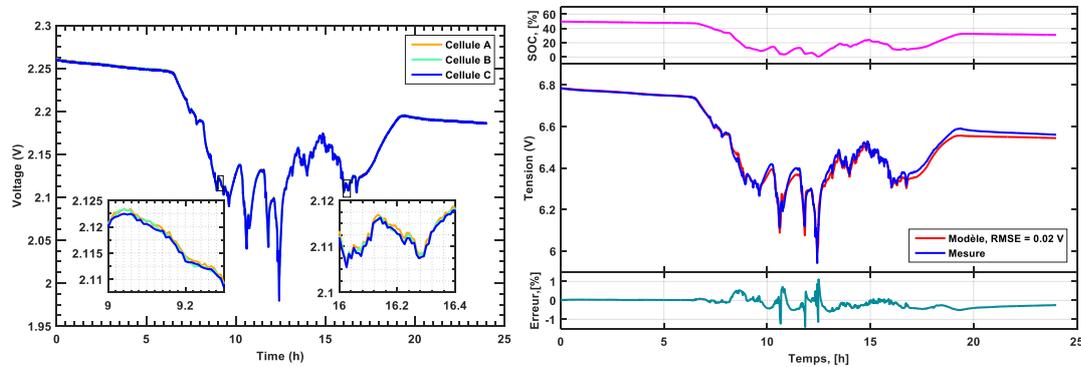


Fig. 4.26. Vérification des tensions des cellules (gauche) et validation du modèle électrique du module (droite).

Le module atteint une profondeur de décharge maximale après 12 h de sollicitation puis atteint un état de charge autour de 30 % en fin de journée. Notons que durant ce profil, l'unité de stockage se décharge pour maintenir l'appel en puissance jour et nuit pour respecter un profil trapézoïdal. Durant la journée, les panneaux photovoltaïques ne produisent pas en continu et c'est donc l'unité de stockage qui fournit l'énergie nécessaire en fonction de l'intermittence des panneaux pour lisser le profil de puissance d'appel (d'où le profil chahuté en décharge). La nuit, les panneaux photovoltaïques ne produisent plus et le maintien en puissance n'est alors plus possible. L'unité de stockage est utilisée pour alimenter l'éclairage et maintenir sous tension quelques dispositifs électriques (d'où le profil plat en décharge). Notons par ailleurs que les courants mis en jeu sont très faibles de l'ordre de $C/20$ à $C/2$. La température de l'enceinte n'est pas régulée et la nature du profil ne permet pas de valider de manière pertinente le modèle thermique (Fig. 4.27). Cependant, certaines corrélations sont constatées entre le profil de température simulé par le modèle et la température mesurée sur la cellule B entre 10 h et 15 h, bien qu'elle soit relativement bruitée.

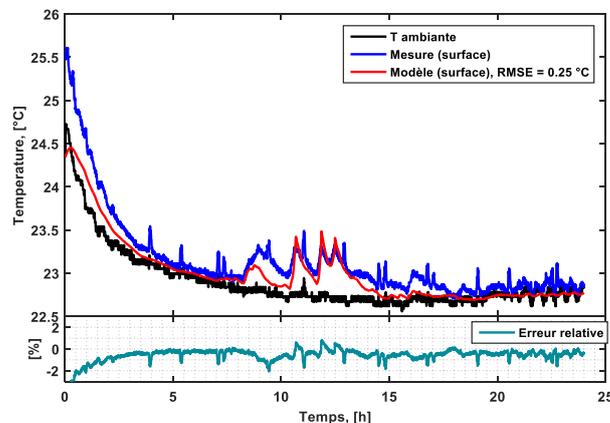


Fig. 4.27. Réponse du modèle thermique pour la cellule B centrale et mesure de température.

4.4.2 Profil réseau 2: simulation d'autoconsommation

Dans le second cas d'étude, la gestion de l'énergie choisie est l'autoconsommation. On entend par le terme d'autoconsommation que l'énergie produite par le champ de panneaux PV est directement consommée sur place par un quartier résidentiel (charges).

Le profil de puissance échangée par le service système sur l'ESS est généré par simulation à partir de données réelles de production PV. Les données de consommation sont estimées pour une journée arbitraire de la consommation d'un quartier résidentiel de type métropole.

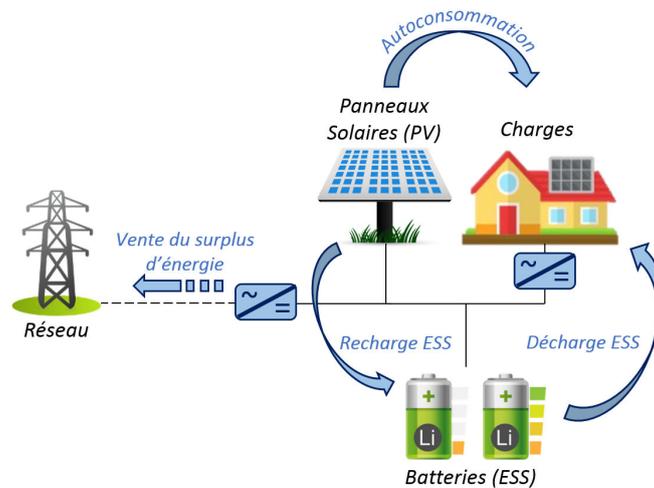


Fig. 4.28. Schéma simplifié de l'architecture réseau pour une gestion d'autoconsommation.

La stratégie d'opération consiste à maintenir une autoconsommation entre 7 h et 18 h et de stocker le premier surplus d'énergie dans la batterie (Fig. 4.28). Lorsque la batterie est pleinement chargée, le second surplus d'énergie est injecté au réseau de distribution. En période de pointe, entre 19 h et 21 h la batterie est sollicitée pour fournir l'énergie nécessaire. L'autoconsommation permet de charger progressivement la batterie au cours de la journée et de solliciter l'ESS en période de pointe en fin de journée.

Les données simulées sont présentées pour une taille de stockage de 16 kWh de tension nominale de 48 V avec un champ photovoltaïque d'une puissance de 6 kWc et un abonnement souscrit à 6 kVA . La taille du stockage a été redimensionnée par rapport à notre module 3S1P de tension nominale de $6,9\text{ V}$ ayant une taille de 138 Wh . Il a été choisi de maintenir le SOC du module à 50% en début et fin de journée.

Les résultats du modèle électrique sont validés pour le profil réseau 2 (Fig. 4.29) avec une erreur quadratique moyenne de 30 mV , le modèle thermique n'a pu être validé à cause des variations de température non significatives.

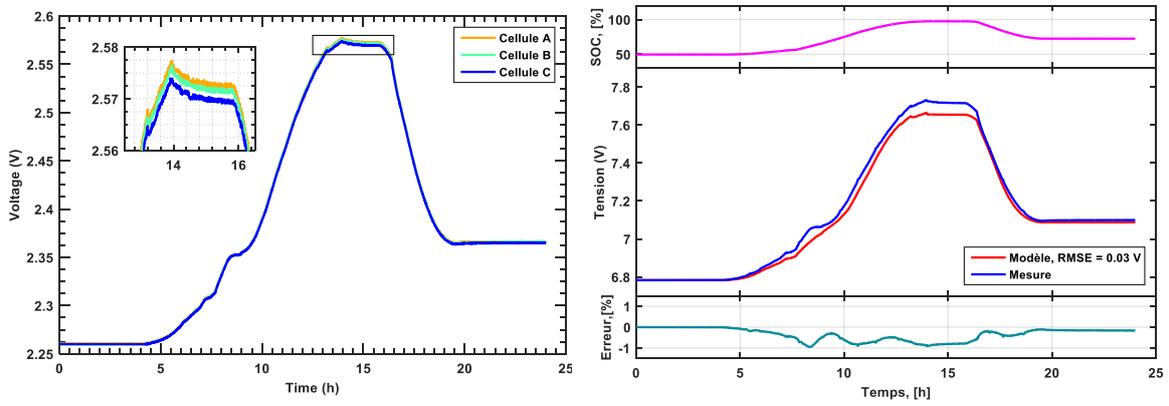


Fig. 4.29. Vérification des tensions des cellules (gauche) et validation du modèle électrique du module (droite).

Conclusion

Dans ce chapitre, plusieurs études du comportement électrothermique d'un module 3S1P ont été réalisées. Dans un premier temps, seul l'élément central a été sollicité électriquement. Dans un second temps, le module complet avant d'être sollicité électriquement. Enfin, le module a été testé selon deux cas d'étude dans le cadre d'application d'un stockage stationnaire raccordé à un réseau électrique intégrant des énergies renouvelables.

Dans la première partie, l'impact de l'échauffement de la cellule centrale du module et des connexions sur l'échauffement des cellules voisines dans le module 3S1P ont été étudiés. Il a été constaté que le clinquant positif présentait un échauffement beaucoup plus important que le clinquant négatif en raison d'un contact électrique non efficace entre les raccords des cellules du module. Il a été également constaté durant le profil 10C de l'importance de la convection forcée sur le refroidissement des cellules du module. La position des cellules dans l'enceinte climatique implique une convection différente sur chaque cellule à cause du régime d'écoulement d'air qui est différent au niveau de ces dernières. L'écoulement d'air dans l'enceinte climatique est turbulent et très probablement tourbillonnaire à certains endroits. Cette constatation a également été vérifiée dans la troisième partie de ce chapitre, lors des essais 10C sur le module entier en condition de convection forcée.

Dans la seconde partie, le modèle du câble a été confronté aux mesures réalisées par imagerie thermique. Les résultats présentés ont montré un bon accord entre le modèle analytique et les observations par la caméra thermique.

Dans la troisième partie, des essais sur le module complet ont été réalisés, une cohérence a été constatée avec ce qui a été observé dans la seconde partie concernant l'implication de la convection forcée lors du profil 10C. Par ailleurs, un échauffement anormal du raccord électrique entre les cellules B et C a été observé. Les résultats des modèles thermiques montrent qu'une connexion non efficace induit une dissipation inhomogène de la chaleur par les clinquants entre les cellules B et C. Ainsi, il a été constaté qu'une quantité de chaleur plus importante est dissipée dans la cellule B.

Enfin, dans la quatrième partie, les résultats obtenus pour des profils de sollicitation de type réseau électrique ont été présentés. Deux cas d'étude ont été étudiés : le premier cas consiste à un maintien de la puissance engagée et le second cas consiste à une autoconsommation résidentielle. Étant donné les profils très énergétiques des cas d'application, la taille du module et l'agencement des cellules non confinées, il n'a pas été possible de valider le modèle thermique de manière pertinente, les échauffements étant bien trop faibles. Cependant, une certaines cohérences de petits échauffements pour le premier cas d'étude a été constatées, malgré un profil de température mesuré très bruité.

De ces études, il résulte d'une part que la qualité de raccordement entre les cellules d'un module est très importante. Ceci a pour conséquence d'éviter l'apparition de points chauds au niveau des connexions et d'éviter un échauffement supplémentaire des cellules. D'autre part, la disposition des cellules dans le module permet de faciliter les échanges thermiques entre les cellules et l'environnement en maximisant l'efficacité du refroidissement.

Conclusion Générale

Les batteries au Lithium-ion ont un avenir prometteur avec l'électrification des véhicules électriques de plus en plus grandissants, et l'usage des systèmes de stockage raccordés au réseau électrique pour faciliter l'introduction des énergies renouvelables. Dans ce contexte énergétique, les systèmes de stockage sont développés dans l'optique d'améliorer leur durée de vie et leur sécurité de fonctionnement. Cette amélioration n'est possible qu'en ayant une bonne maîtrise de la température de fonctionnement qui conditionne à la fois le vieillissement et la sécurité des accumulateurs.

Ces travaux se concentrent sur la caractérisation et la modélisation électrothermique d'une batterie Lithium-ion, en vue de proposer une modélisation fidèle de ses comportements électriques et thermiques, afin d'aider à la conception de modules et de packs de batteries. Un point particulier de ces travaux vise à prédire le comportement thermique des connecteurs de la batterie en modélisant les échauffements des clinquants positif et négatif.

Contributions

La caractérisation électrique de l'accumulateur a été réalisée dans un premier temps par une méthode impulsionnelle et une analyse de la résistance de polarisation. Cependant, cette méthode n'a pas permis de caractériser de manière satisfaisante le comportement dynamique de la batterie, notamment lors de la chute de tension. Par ailleurs, il a été constaté pour la technologie LTO/LOM étudiée que la variation de résistance équivalente en fonction de l'amplitude du courant est négligeable entre les régimes 2C et 5C sur l'ensemble de la plage de SOC. Deux méthodes d'identification ont été utilisées pour déterminer les paramètres électriques d'un modèle dynamique. D'une part, par une analyse temporelle de l'impédance réalisée sur un modèle dynamique d'impédance, et d'autre part, une analyse fréquentielle. Les résultats de simulations ont montré que les deux cartographies de paramètres électriques déterminées par ces méthodes donnent des résultats très comparables. Le modèle électrique de la batterie a été validé avec une erreur relative inférieure à 2 % sur les phases sous courant, ce qui a permis d'estimer les pertes électriques avec la même incertitude.

La modélisation thermique proposée est un couplage entre plusieurs modèles thermiques. Ces modèles ont été développés pour estimer l'évolution de la température de la cellule en son cœur et à sa surface, mais également au niveau des câbles et des clinquants des électrodes positives et négatives. L'analogie des modèles thermiques par des circuits électriques équivalents a permis de faciliter l'interprétation et l'adaptation à l'échelle d'un module 3S1P. Plusieurs sources de chaleur ont été considérées. D'une part la chaleur générée par la batterie, qui comprend la chaleur irréversible par effet Joule et la chaleur réversible due à la variation d'entropie. D'autre part, la chaleur irréversible générée par effet Joule des clinquants au niveau des connexions de la batterie aux câbles de puissance.

Conclusion Générale

Des méthodes de caractérisation thermique ont été développées pour déterminer les principaux paramètres thermiques et géométriques, tels que la variation d'entropie, les résistances de conduction et de transfert de chaleur par convection et rayonnement, la capacité thermique et les surfaces d'échange.

Deux méthodes ont été proposées pour mesurer la variation d'entropie de la cellule en fonction de l'état de charge. Une première méthode a consisté à inverser un modèle thermique réduit à un seul nœud et à utiliser un essai spécifique pour extraire la réponse du terme d'entropie. La seconde méthode a consisté à faire un titrage galvanostatique, avec cyclage thermique sur trois températures, en prenant en compte la variation d'OCV en fonction du temps et de la température. Les deux méthodes ont montré des résultats très comparables, ce qui a permis de les valider.

Les coefficients d'échange thermique au niveau de la surface des cellules et des clinquants, ont été déterminés par une méthode d'optimisation analytique sur les relaxes thermiques. Concernant le coefficient d'échange autour du câble, l'utilisation de nombres adimensionnels de la mécanique de fluide a été nécessaire. Le rayonnement a été identifié par approximation, en fonction de l'émissivité de surface et de la géométrie de la cellule.

Une analyse par tomographie aux rayons X a été réalisée sur 90 % du volume de la cellule. Cette analyse a permis de déterminer la conduction interne de la cellule.

La chaleur générée au niveau des clinquants, qui est causée par un serrage peu efficace des terminaux des câbles sur les clinquants, contribue à l'échauffement global de la cellule. Cette chaleur n'est pas totalement dissipée par les câbles de puissance qui ne permettent pas de dissiper efficacement la chaleur. Le modèle thermique de la cellule a été validé avec une erreur relative inférieure à 2 % en surface et avec une erreur relative inférieure à 5 % pour l'estimation de la température des clinquants.

Le modèle thermique du module a permis de quantifier l'énergie thermique transmise par les connexions vers les cellules reliées en séries. Il a été observé que la convection forcée à 25 °C était différente à la surface des cellules selon leurs positions dans le module. Il a été constaté que l'échauffement anormal des clinquants entre les cellules était causé par le serrage non efficace des connexions entre elles. Par ailleurs, les résultats du modèle thermique du module ont montré que l'échauffement plus important au niveau du clinquant positif ne se dissipe pas de manière homogène entre les cellules.

Le modèle électrothermique a été testé et validé pour le module 3S1P sous des profils de sollicitations dynamiques au régime 10C et sous des régimes CC+CV à 1C, 3C et 5C. La validation est effective avec des erreurs relatives inférieures à 2 % et 5 %, respectivement pour les modèles cellules et clinquants. Les résultats du modèle thermique analytique du câble ont été comparés aux mesures réalisées par imagerie infra rouge de la caméra thermique. Un bon accord entre le modèle analytique et les observations faites a pu être constaté.

Le modèle a également été testé sous sollicitations dynamiques dans le cadre d'applications de type réseau électrique. La validation du modèle électrique a été faite avec une erreur relative inférieure à 2 %. Cependant, il n'a pas été possible de valider de façon pertinente le

modèle thermique pour les profils d'application de type réseau électrique, en raison de la nature très énergétique des profils de sollicitation.

Perspectives

Les résultats de ces travaux encouragent l'utilisation de la simulation pour aider à la conception de modules ou de packs de batteries, pour les applications telles que les véhicules électriques et le stockage stationnaire d'énergie. L'implication de la prise en compte des phénomènes thermiques est essentielle pour améliorer la sécurité, la durée de vie et les performances des accumulateurs au Lithium. C'est pourquoi un couplage fort entre un modèle thermique et un modèle de vieillissement de la batterie est une perspective intéressante.

Par ailleurs, les développements du modèle électrothermique ont fait l'objet d'une simplification et d'une adaptation en vue d'être intégrés dans une plateforme de simulation de systèmes énergétique. Cet aspect est très important pour améliorer la gestion thermique d'un container de batterie associé à un système de conversion. Une autre perspective est d'intégrer des modèles thermiques globalisés à plus grande échelle afin de prévoir l'énergie nécessaire à l'échauffement ou au refroidissement d'un pack et d'estimer la consommation d'un auxiliaire de chauffage ou de refroidissement.

Le modèle thermique permet également d'aider au dimensionnement de systèmes de refroidissement. La recherche de solutions passives de dissipation thermique s'inscrit dans la continuité de ces travaux pour réduire la consommation des systèmes de refroidissement énergivores.

Enfin, ces travaux amènent progressivement vers le développement d'outils de diagnostic thermique afin d'identifier les causes précises d'un dysfonctionnement ou d'un emballement thermique dans le but d'améliorer la sécurité du système de stockage électrochimique.

Références

- [1] “Key World Energy STATISTICS,” IEA, Statistic report, 2016.
- [2] “Planetoscope - Statistiques : Consommation de charbon en Chine.” [Online]. Available: <https://www.planetoscope.com/Source-d-energie/1036-consommation-de-charbon-en-chine.html>.
- [3] T. Trainer, “A critical analysis of the 2014 IPCC report on capital cost of mitigation and of renewable energy,” *Energy Policy*, vol. 104, pp. 214–220, May 2017.
- [4] O. Edenhofer *et al.*, “Working Group III Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change,” *Intergov. Panel Clim. Change Camb. UK*, 2014.
- [5] N. US Department of Commerce, “ESRL Global Monitoring Division - Global Greenhouse Gas Reference Network.” [Online]. Available: <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>.
- [6] J. Rifkin, “La troisième révolution industrielle,” *Comment Pouvoir Latéral Va Transform.*, 2012.
- [7] M. Münnich Vass, “Renewable energies cannot compete with forest carbon sequestration to cost-efficiently meet the EU carbon target for 2050,” *Renew. Energy*, vol. 107, pp. 164–180, Jul. 2017.
- [8] M. Kahia, M. S. B. Aïssa, and C. Lanouar, “Renewable and non-renewable energy use - economic growth nexus: The case of MENA Net Oil Importing Countries,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 71, pp. 127–140, May 2017.
- [9] S. Vinot, “Le développement des véhicules hybrides et électriques,” *IFP Energ. Nouv. Panor.*, 2012.
- [10] IEA, *Global EV Outlook 2016*. International Energy Agency, 2016.
- [11] “Un Mix Electrique 100 % Renouvelable? Analyses et optimisations. Un travail d’exploration des limites du développement des énergies renouvelables dans le mix électrique métropolitain à un horizon 2050.,” ADEM, Artelys, ARMINES-PERSEE, ENERGIES DEMAIN, 2016.
- [12] A. Obadia, *Le stockage de l’énergie électrique : une dimension incontournable de la transition énergétique*. Conseil économique social et environnemental, 2015.
- [13] F. Karoui, *Optimisation des stratégies de gestion des batteries au plomb utilisées dans les systèmes photovoltaïques*. Thèse de doctorat, Grenoble INPG, 2007.
- [14] H. L. Ferreira, R. Garde, G. Fulli, W. Kling, and J. P. Lopes, “Characterisation of electrical energy storage technologies,” *Energy*, vol. 53, pp. 288–298, May 2013.
- [15] B. Zakeri and S. Syri, “Electrical energy storage systems: A comparative life cycle cost analysis,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 42, pp. 569–596, Feb. 2015.
- [16] L. Barelli, G. Bidini, and F. Bonucci, “A micro-grid operation analysis for cost-effective battery energy storage and RES plants integration,” *Energy*, vol. 113, pp. 831–844, Oct. 2016.
- [17] J. O. G. Posada *et al.*, “Aqueous batteries as grid scale energy storage solutions,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 68, Part 2, pp. 1174–1182, Feb. 2017.
- [18] *Directive 2006/66/CE du Parlement européen et du Conseil relative aux piles et accumulateurs ainsi qu’aux déchets de piles et d’accumulateurs et abrogeant la directive 91/157/CEE (Texte présentant de l’intérêt pour l’EEE)*. .
- [19] F. R. Kalhammer, B. M. Kopf, D. H. Swan, V. P. Roan, and M. P. Walsh, “Status and prospects for zero emissions vehicle technology,” *Rep. ARB Indep. Expert Panel*, vol. 1, no. 1, pp. 12–36, 2007.

- [20] B. Nykvist and M. Nilsson, “Rapidly falling costs of battery packs for electric vehicles,” *Nat. Clim. Change*, vol. 5, no. 4, pp. 329–332, Apr. 2015.
- [21] J. Janek and W. G. Zeier, “A solid future for battery development,” *Nat. Energy*, vol. 1, p. 16141, Sep. 2016.
- [22] X. Zuo, J. Zhu, P. Müller-Buschbaum, and Y.-J. Cheng, “Silicon based lithium-ion battery anodes: A chronicle perspective review,” *Nano Energy*, vol. 31, pp. 113–143, Jan. 2017.
- [23] H. Zhou, “New energy storage devices for post lithium-ion batteries,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 8, pp. 2256–2256, Jul. 2013.
- [24] U. R. Farooqui, A. L. Ahmad, and N. A. Hamid, “Challenges and potential advantages of membranes in lithium air batteries: A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*
- [25] J. Vetter *et al.*, “Ageing mechanisms in lithium-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 147, no. 1–2, pp. 269–281, Sep. 2005.
- [26] A. N. Jansen, D. W. Dees, D. P. Abraham, K. Amine, and G. L. Henriksen, “Low-temperature study of lithium-ion cells using a Li₂Sn micro-reference electrode,” *J. Power Sources*, vol. 174, no. 2, pp. 373–379, Dec. 2007.
- [27] F. Xiao, Z. Dong, H. Mao, J. Liu, X. Sun, and Y. Song, “Morphology- and lattice stability-dependent performance of nanostructured Li₄Ti₅O₁₂ probed by in situ high-pressure Raman spectroscopy and synchrotron X-ray diffraction,” *CrystEngComm*, vol. 18, no. 5, pp. 736–743, 2016.
- [28] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, and G. Yushin, “Li-ion battery materials: present and future,” *Mater. Today*, 2014.
- [29] B. Zhao, R. Ran, M. Liu, and Z. Shao, “A comprehensive review of Li₄Ti₅O₁₂-based electrodes for lithium-ion batteries: The latest advancements and future perspectives,” *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 98, pp. 1–71, Dec. 2015.
- [30] Y.-B. He *et al.*, “Gassing in Li₄Ti₅O₁₂-based batteries and its remedy,” *Sci. Rep.*, vol. 2, p. srep00913, Dec. 2012.
- [31] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, and J. B. Goodenough, “A new cathode material for batteries of high energy density,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 15, no. 6, pp. 783–789, Jun. 1980.
- [32] A. Rougier, P. Gravereau, and C. Delmas, “Optimization of the Composition of the Li_{1-z}Ni_{1+z}O₂ Electrode Materials: Structural, Magnetic, and Electrochemical Studies,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, no. 4, pp. 1168–1175, Apr. 1996.
- [33] A. Jaiswal, “Lithium-ion battery based renewable energy solution for off-grid electricity: A techno-economic analysis,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 72, pp. 922–934, May 2017.
- [34] S. Choi and A. Manthiram, “Synthesis and Electrochemical Properties of LiCo₂O₄ Spinel Cathodes,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, no. 2, pp. A162–A166, Feb. 2002.
- [35] K. I. Ozoemena and S. Chen, *Nanomaterials in Advanced Batteries and Supercapacitors*. Springer, 2016.
- [36] “Batterie LFP.” [Online]. Available: http://www.ulmag.fr/mag/technique/batterie_super_B.php.
- [37] S. Grolleau *et al.*, “Calendar aging of commercial graphite/LiFePO₄ cell – Predicting capacity fade under time dependent storage conditions,” *J. Power Sources*, vol. 255, pp. 450–458, Jun. 2014.
- [38] M. Ecker *et al.*, “Calendar and cycle life study of Li(NiMnCo)O₂-based 18650 lithium-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 248, pp. 839–851, Feb. 2014.
- [39] N. Legrand, B. Knosp, P. Desprez, F. Lopicque, and S. Raël, “Physical characterization of the charging process of a Li-ion battery and prediction of Li plating by electrochemical modelling,” *J. Power Sources*, vol. 245, pp. 208–216, Jan. 2014.

- [40] D. Mohanty *et al.*, “Structural transformation of a lithium-rich $\text{Li}_{1.2}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_2$ cathode during high voltage cycling resolved by in situ X-ray diffraction,” *J. Power Sources*, vol. 229, pp. 239–248, May 2013.
- [41] P. Venet, “Amélioration de la sûreté de fonctionnement des dispositifs de stockage d’énergie,” thesis, Université Claude Bernard - Lyon I, 2007.
- [42] X. Feng, M. Ouyang, X. Liu, L. Lu, Y. Xia, and X. He, “Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review,” *Energy Storage Mater.*
- [43] Q. Wang, B. Jiang, B. Li, and Y. Yan, “A critical review of thermal management models and solutions of lithium-ion batteries for the development of pure electric vehicles,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 64, pp. 106–128, Oct. 2016.
- [44] T. M. Bandhauer, S. Garimella, and T. F. Fuller, “A Critical Review of Thermal Issues in Lithium-Ion Batteries,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, no. 3, pp. R1–R25, Mar. 2011.
- [45] Y. Ji and C. Y. Wang, “Heating strategies for Li-ion batteries operated from subzero temperatures,” *Electrochimica Acta*, vol. 107, pp. 664–674, Sep. 2013.
- [46] Y. Ji, Y. Zhang, and C.-Y. Wang, “Li-Ion Cell Operation at Low Temperatures,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 4, pp. A636–A649, Jan. 2013.
- [47] X. Feng *et al.*, “Thermal runaway features of large format prismatic lithium ion battery using extended volume accelerating rate calorimetry,” *J. Power Sources*, vol. 255, pp. 294–301, Jun. 2014.
- [48] S. Al Hallaj, H. Maleki, J. S. Hong, and J. R. Selman, “Thermal modeling and design considerations of lithium-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 83, no. 1–2, pp. 1–8, Oct. 1999.
- [49] H. Rahimi-Eichi, U. Ojha, F. Baronti, and M. Chow, “Battery Management System: An Overview of Its Application in the Smart Grid and Electric Vehicles,” *IEEE Ind. Electron. Mag.*, vol. 7, no. 2, pp. 4–16, Jun. 2013.
- [50] D. Di Domenico, Y. Creff, E. Prada, P. Duchêne, J. Bernard, and V. Sauvant-Moynot, “A Review of Approaches for the Design of Li-Ion BMS Estimation Functions,” *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. D’IFP Energ. Nouv.*, vol. 68, no. 1, pp. 127–135, Jan. 2013.
- [51] M. R. Cosley and M. P. Garcia, “Battery thermal management system,” in *Telecommunications Energy Conference, 2004. INTEL 2004. 26th Annual International*, 2004, pp. 38–45.
- [52] M.-S. Wu, K. H. Liu, Y.-Y. Wang, and C.-C. Wan, “Heat dissipation design for lithium-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 109, no. 1, pp. 160–166, Jun. 2002.
- [53] R. Kizilel, R. Sabbah, J. R. Selman, and S. Al-Hallaj, “An alternative cooling system to enhance the safety of Li-ion battery packs,” *J. Power Sources*, vol. 194, no. 2, pp. 1105–1112, Dec. 2009.
- [54] Z. Rao and S. Wang, “A review of power battery thermal energy management,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, no. 9, pp. 4554–4571, Dec. 2011.
- [55] S. A. Hallaj and J. R. Selman, “A Novel Thermal Management System for Electric Vehicle Batteries Using Phase-Change Material,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, no. 9, pp. 3231–3236, Sep. 2000.
- [56] Z. Ling *et al.*, “Review on thermal management systems using phase change materials for electronic components, Li-ion batteries and photovoltaic modules,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 31, pp. 427–438, Mar. 2014.
- [57] V. Ramadesigan, P. W. C. Northrop, S. De, S. Santhanagopalan, R. D. Braatz, and V. R. Subramanian, “Modeling and Simulation of Lithium-Ion Batteries from a Systems Engineering Perspective,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, no. 3, pp. R31–R45, Jan. 2012.
- [58] J. Sabatier, J. M. Francisco, F. Guillemard, L. Lavigne, M. Moze, and M. Merveillaut, “Lithium-ion batteries modeling: A simple fractional differentiation based model and its associated parameters estimation method,” *Signal Process.*, 2014.

- [59] J. Sabatier, M. Merveillaut, J. M. Francisco, F. Guillemard, and D. Porcelatto, “Lithium-ion batteries modeling involving fractional differentiation,” *J. Power Sources*, vol. 262, pp. 36–43, Sep. 2014.
- [60] L. H. Saw, Y. Ye, and A. A. O. Tay, “Electrochemical–thermal analysis of 18650 Lithium Iron Phosphate cell,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 75, pp. 162–174, Nov. 2013.
- [61] K. Somasundaram, E. Birgersson, and A. S. Mujumdar, “Thermal–electrochemical model for passive thermal management of a spiral-wound lithium-ion battery,” *J. Power Sources*, vol. 203, pp. 84–96, Apr. 2012.
- [62] H.-G. Schweiger *et al.*, “Comparison of several methods for determining the internal resistance of lithium ion cells,” *Sensors*, vol. 10, no. 6, pp. 5604–5625, 2010.
- [63] Y. Fernández Pulido, C. Blanco, D. Anseán, V. M. García, F. Ferrero, and M. Valledor, “Determination of suitable parameters for battery analysis by Electrochemical Impedance Spectroscopy,” *Measurement*, vol. 106, pp. 1–11, Aug. 2017.
- [64] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, and C. Montella, *Cinétique électrochimique*, Hermann. Hermann, 1997.
- [65] V. S. Kolosnitsyn, E. V. Kuzmina, and S. E. Mochalov, “Determination of lithium sulphur batteries internal resistance by the pulsed method during galvanostatic cycling,” *J. Power Sources*, vol. 252, pp. 28–34, Apr. 2014.
- [66] B. V. Ratnakumar, M. C. Smart, L. D. Whitcanack, and R. C. Ewell, “The impedance characteristics of Mars Exploration Rover Li-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 159, no. 2, pp. 1428–1439, Sep. 2006.
- [67] J. Chen, Z. Yancheng, and W. Chao-Yang, “Li-Ion Cell Operation at Low Temperatures,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 4, pp. A636–A649, 2013.
- [68] “Les données climatiques pour les villes du monde entier - Climate-Data.org.” [Online]. Available: <https://fr.climate-data.org/>.
- [69] “Optimization Toolbox Documentation - MathWorks France.” [Online]. Available: <https://fr.mathworks.com/help/optim/index.html>.
- [70] T. F. Coleman and Y. Li, “On the convergence of interior-reflective Newton methods for nonlinear minimization subject to bounds,” *Math. Program.*, vol. 67, no. 1–3, pp. 189–224, Oct. 1994.
- [71] T. F. Coleman and Y. Li, “An interior trust region approach for nonlinear minimization subject to bounds,” *SIAM J. Optim.*, vol. 6, no. 2, pp. 418–445, 1996.
- [72] D. D. Macdonald, “Review of mechanistic analysis by electrochemical impedance spectroscopy,” *Electrochimica Acta*, vol. 35, no. 10, pp. 1509–1525, Oct. 1990.
- [73] P. Mauracher and E. Karden, “Dynamic modelling of lead/acid batteries using impedance spectroscopy for parameter identification,” *J. Power Sources*, vol. 67, no. 1–2, pp. 69–84, Jul. 1997.
- [74] T. K. Dong, A. Kirchev, F. Mattera, J. Kowal, and Y. Bultel, “Dynamic Modeling of Li-Ion Batteries Using an Equivalent Electrical Circuit,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, no. 3, pp. A326–A336, Mar. 2011.
- [75] D. DO, “Impédancemétrie impulsionnelle pour batteries Li-Ion,” *JCGE 2008 - LYON*.
- [76] L. E. Turner, “The Mittag-Leffler Theorem: The origin, evolution, and reception of a mathematical result, 1876–1884,” *Hist. Math.*, vol. 40, no. 1, pp. 36–83, Feb. 2013.
- [77] E. Kuhn, C. Forgez, P. Lagonotte, and G. Friedrich, “Modelling Ni-mH battery using Cauer and Foster structures,” *J. Power Sources*, vol. 158, no. 2, pp. 1490–1497, Aug. 2006.
- [78] M. Montaru, *Contribution à l'évaluation du vieillissement des batteries de puissance utilisées dans les véhicules hybrides selon leurs usages*. Grenoble INPG, 2009.

- [79] “The ZARC, another view of the Constant Phase Element.” [Online]. Available: <http://www.consultrsr.net/resources/eis/zarc.htm>.
- [80] Bio-Logic, “EIS measurements with multisine, Application note #19.” [Online]. Available: <http://www.bio-logic.net/wp-content/uploads/20101209-Application-note-19.pdf>.
- [81] “Multisine EIS Implementation: Gamry OptiEIS.” [Online]. Available: <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/optieis-a-multisine-implementation/>.
- [82] “Introducing a Multi-sine EIS Method to Increase Measurement Speed and Avoid Accuracy Losses,” *ECS*, 14-Aug-2017. .
- [83] R. Bragos, R. Blanco-Enrich, O. Casas, and J. Rosell, “Characterisation of dynamic biologic systems using multisine based impedance spectroscopy,” in *IMTC 2001. Proceedings of the 18th IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference. Rediscovering Measurement in the Age of Informatics (Cat. No.01CH 37188)*, 2001, vol. 1, pp. 44–47 vol.1.
- [84] B. Sanchez, E. Louarroudi, E. Jorge, J. Cinca, R. Bragos, and R. Pintelon, “A new measuring and identification approach for time-varying bioimpedance using multisine electrical impedance spectroscopy,” *Physiol. Meas.*, vol. 34, no. 3, pp. 339–357, Mar. 2013.
- [85] D. W. Dees, S. Kawauchi, D. P. Abraham, and J. Prakash, “Analysis of the Galvanostatic Intermittent Titration Technique (GITT) as applied to a lithium-ion porous electrode,” *J. Power Sources*, vol. 189, no. 1, pp. 263–268, Apr. 2009.
- [86] Y. Zhu and C. Wang, “Galvanostatic Intermittent Titration Technique for Phase-Transformation Electrodes,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 6, pp. 2830–2841, Feb. 2010.
- [87] V. S. Kolosnitsyn, E. V. Kuzmina, and S. E. Mochalov, “Determination of lithium sulphur batteries internal resistance by the pulsed method during galvanostatic cycling,” *J. Power Sources*, vol. 252, pp. 28–34, Apr. 2014.
- [88] B. M. Concha and J.-P. Diard, “EIS measurements: Potentio (PEIS) or Galvano (GEIS) mode, that is the question.,” *BioLogic Science Instruments, Application Note*, no. 49, 2013.
- [89] A. Veres, J. G. Noudem, O. Perez, S. Fourrez, and G. Bailleul, “Manganese based spinel – like ceramics with NTC – type thermistor behaviour,” *Solid State Ion.*, vol. 178, no. 5, pp. 423–428, Mar. 2007.
- [90] D. Bernardi, E. Pawlikowski, and J. Newman, “A General Energy Balance for Battery Systems,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 132, no. 1, pp. 5–12, Jan. 1985.
- [91] B. Mounir and C. Naoil, *Echangeurs de chaleur: Technologie, calcul et design*. Editions TECHNIP, 2014.
- [92] C. Forgez, D. Vinh Do, G. Friedrich, M. Morcrette, and C. Delacourt, “Thermal modeling of a cylindrical LiFePO₄/graphite lithium-ion battery,” *J. Power Sources*, vol. 195, no. 9, pp. 2961–2968, May 2010.
- [93] N. Sato, “Thermal behavior analysis of lithium-ion batteries for electric and hybrid vehicles,” *J. Power Sources*, vol. 99, no. 1–2, pp. 70–77, Aug. 2001.
- [94] G. Guo, B. Long, B. Cheng, S. Zhou, P. Xu, and B. Cao, “Three-dimensional thermal finite element modeling of lithium-ion battery in thermal abuse application,” *J. Power Sources*, vol. 195, no. 8, pp. 2393–2398, Apr. 2010.
- [95] M. Xu, Z. Zhang, X. Wang, L. Jia, and L. Yang, “Two-dimensional electrochemical–thermal coupled modeling of cylindrical LiFePO₄ batteries,” *J. Power Sources*, vol. 256, pp. 233–243, Jun. 2014.

- [96] R. Zhao, S. Zhang, J. Gu, J. Liu, S. Carkner, and E. Lanoue, “An experimental study of lithium ion battery thermal management using flexible hydrogel films,” *J. Power Sources*, vol. 255, pp. 29–36, Jun. 2014.
- [97] R. Zhao, J. Gu, and J. Liu, “An experimental study of heat pipe thermal management system with wet cooling method for lithium ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 273, pp. 1089–1097, Jan. 2015.
- [98] P. Gambhire *et al.*, “A reduced order electrochemical thermal model for lithium ion cells,” *J. Power Sources*, vol. 290, pp. 87–101, Sep. 2015.
- [99] E. Schuster, C. Ziebert, A. Melcher, M. Rohde, and H. J. Seifert, “Thermal behavior and electrochemical heat generation in a commercial 40 Ah lithium ion pouch cell,” *J. Power Sources*, vol. 286, pp. 580–589, Jul. 2015.
- [100] K. Jalkanen, T. Aho, and K. Vuorilehto, “Entropy change effects on the thermal behavior of a LiFePO₄/graphite lithium-ion cell at different states of charge,” *J. Power Sources*, vol. 243, pp. 354–360, Dec. 2013.
- [101] R. R. McMurchy, R. G. Payne, and R. L. Dotts, *Thermal Network Modeling Handbook*, NASA., vol. 9–10435. 1972.
- [102] “Pertes de charge linéiques - Nombre de Reynolds.” .
- [103] T. D. Hatchard, D. D. MacNeil, D. A. Stevens, L. Christensen, and J. R. Dahn, “Importance of Heat Transfer by Radiation in Li - Ion Batteries during Thermal Abuse,” *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 3, no. 7, pp. 305–308, Jul. 2000.
- [104] H. Gualous, H. Louahlia-Gualous, R. Gallay, and A. Miraoui, “Supercapacitor Thermal Modeling and Characterization in Transient State for Industrial Applications,” *IEEE Trans. Ind. Appl.*, vol. 45, no. 3, pp. 1035–1044, May 2009.
- [105] F. Doumenc, “Cours : Elements de thermodynamique et thermique, II - Thermique, v. 1.2.” Université Pierre et Marie Curie, 2010.
- [106] R. Liu, J. Chen, J. Xun, K. Jiao, and Q. Du, “Numerical investigation of thermal behaviors in lithium-ion battery stack discharge,” *Appl. Energy*, vol. 132, pp. 288–297, Nov. 2014.
- [107] M. Yazdanpour, P. Taheri, A. Mansouri, and M. Bahrami, “A Distributed Analytical Electro-Thermal Model for Pouch-Type Lithium-Ion Batteries,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, no. 14, pp. A1953–A1963, Jan. 2014.
- [108] A. Tourani, P. White, and P. Ivey, “A multi scale multi-dimensional thermo electrochemical modelling of high capacity lithium-ion cells,” *J. Power Sources*, vol. 255, pp. 360–367, Jun. 2014.
- [109] R. Zhao, J. Gu, and J. Liu, “An investigation on the significance of reversible heat to the thermal behavior of lithium ion battery through simulations,” *J. Power Sources*, vol. 266, pp. 422–432, Nov. 2014.
- [110] Y. Ye, Y. Shi, L. H. Saw, and A. A. O. Tay, “An electro-thermal model and its application on a spiral-wound lithium ion battery with porous current collectors,” *Electrochimica Acta*, vol. 121, pp. 143–153, Mar. 2014.
- [111] Y. Ye, Y. Shi, N. Cai, J. Lee, and X. He, “Electro-thermal modeling and experimental validation for lithium ion battery,” *J. Power Sources*, vol. 199, pp. 227–238, Feb. 2012.
- [112] B. Wu, V. Yufit, M. Marinescu, G. J. Offer, R. F. Martinez-Botas, and N. P. Brandon, “Coupled thermal–electrochemical modelling of uneven heat generation in lithium-ion battery packs,” *J. Power Sources*, vol. 243, pp. 544–554, Dec. 2013.
- [113] A. Khandelwal, K. S. Hariharan, P. Gambhire, S. M. Kolake, T. Yeo, and S. Doo, “Thermally coupled moving boundary model for charge–discharge of LiFePO₄/C cells,” *J. Power Sources*, vol. 279, pp. 180–196, Apr. 2015.

- [114] A. Greco, D. Cao, X. Jiang, and H. Yang, “A theoretical and computational study of lithium-ion battery thermal management for electric vehicles using heat pipes,” *J. Power Sources*, vol. 257, pp. 344–355, Jul. 2014.
- [115] S. Panchal, I. Dincer, M. Agelin-Chaab, R. Fraser, and M. Fowler, “Thermal modeling and validation of temperature distributions in a prismatic lithium-ion battery at different discharge rates and varying boundary conditions,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 96, pp. 190–199, Mar. 2016.
- [116] X. Lin *et al.*, “A lumped-parameter electro-thermal model for cylindrical batteries,” *J. Power Sources*, vol. 257, pp. 1–11, Jul. 2014.
- [117] B. Coleman, J. Ostanek, and J. Heinzl, “Reducing cell-to-cell spacing for large-format lithium ion battery modules with aluminum or PCM heat sinks under failure conditions,” *Appl. Energy*, vol. 180, pp. 14–26, Oct. 2016.
- [118] H. Park, “A design of air flow configuration for cooling lithium ion battery in hybrid electric vehicles,” *J. Power Sources*, vol. 239, pp. 30–36, Oct. 2013.
- [119] “MATLAB - Le langage du calcul technique.” [Online]. Available: https://fr.mathworks.com/products/matlab.html?s_tid=hp_products_matlab.
- [120] “Simulink - Simulation et model-based design.” [Online]. Available: <https://fr.mathworks.com/products/simulink.html>.
- [121] N. Damay, C. Forgez, M.-P. Bichat, G. Friedrich, and A. Ospina, “Thermal modeling and experimental validation of a large prismatic Li-ion battery,” *IECON 2013 - 39th Annu. Conf. IEEE Ind. Electron. Soc.*, pp. 4694–4699, Nov. 2013.
- [122] D. Allart, M. Montaru, and H. Gualous, “Thermal model of battery for high capacity energy storage systems cell scale model and experimental validation,” in *2017 International Conference on Green Energy Conversion Systems (GECS)*, 2017, pp. 1–6.
- [123] J. H. Lienhard, *A Heat Transfer Textbook*, Fourth Edition. Phlogiston Press, Cambridge Massachusetts, 2016.
- [124] Y. Bertin, *Refroidissement des Machines Electriques Tournantes*. Ed. Techniques Ingénieur, 1999.
- [125] G. Vertiz *et al.*, “Thermal characterization of large size lithium-ion pouch cell based on 1d electro-thermal model,” *J. Power Sources*, vol. 272, pp. 476–484, Dec. 2014.
- [126] J. P. Schmidt, A. Weber, and 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, pp. 311–319, Aug. 2014.
- [127] V. V. Viswanathan *et al.*, “Effect of entropy change of lithium intercalation in cathodes and anodes on Li-ion battery thermal management,” *J. Power Sources*, vol. 195, no. 11, pp. 3720–3729, Jun. 2010.
- [128] A. Samba *et al.*, “Development of an Advanced Two-Dimensional Thermal Model for Large size Lithium-ion Pouch Cells,” *Electrochimica Acta*, vol. 117, pp. 246–254, Jan. 2014.
- [129] K. Jalkanen and K. Vuorilehto, “Entropy change characteristics of $\text{LiMn}_{0.67}\text{Fe}_{0.33}\text{PO}_4$ and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ electrode materials,” *J. Power Sources*, vol. 273, pp. 351–359, Jan. 2015.
- [130] A. Nazari and S. Farhad, “Heat generation in lithium-ion batteries with different nominal capacities and chemistries,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 125, pp. 1501–1517, Oct. 2017.
- [131] L. A. Feldkamp, L. C. Davis, and J. W. Kress, “Practical cone-beam algorithm,” *JOSA A*, vol. 1, no. 6, pp. 612–619, Jun. 1984.
- [132] W. H. Richardson, “Bayesian-Based Iterative Method of Image Restoration*,” *JOSA*, vol. 62, no. 1, pp. 55–59, Jan. 1972.

- [133] L. B. Lucy, “An iterative technique for the rectification of observed distributions,” *Astron. J.*, vol. 79, p. 745, Jun. 1974.
- [134] S. Stewart *et al.*, “Optimizing the Performance of Lithium Titanate Spinel Paired with Activated Carbon or Iron Phosphate,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, no. 3, pp. A253–A261, Mar. 2008.
- [135] P. Gotcu and H. J. Seifert, “Thermophysical properties of LiCoO₂–LiMn₂O₄ blended electrode materials for Li-ion batteries,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 15, pp. 10550–10562, Apr. 2016.
- [136] S. C. Chen, C. C. Wan, and Y. Y. Wang, “Thermal analysis of lithium-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 140, no. 1, pp. 111–124, Jan. 2005.
- [137] R. Zhao, J. Liu, and J. Gu, “The effects of electrode thickness on the electrochemical and thermal characteristics of lithium ion battery,” *Appl. Energy*, vol. 139, pp. 220–229, Feb. 2015.
- [138] P. Arora and Z. (John) Zhang, “Battery Separators,” *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 10, pp. 4419–4462, Oct. 2004.
- [139] D. Aurbach *et al.*, “Design of electrolyte solutions for Li and Li-ion batteries: a review,” *Electrochimica Acta*, vol. 50, no. 2, pp. 247–254, Nov. 2004.
- [140] Q. Sun, Q. Wang, X. Zhao, J. Sun, and Z. Lin, “Numerical study on lithium titanate battery thermal response under adiabatic condition,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 92, pp. 184–193, Mar. 2015.
- [141] C. Lin, K. Chen, F. Sun, P. Tang, and H. Zhao, “Research on thermo-physical properties identification and thermal analysis of EV Li-ion battery,” in *2009 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference*, 2009, pp. 1643–1648.
- [142] “Portable Resistance Meter RM3548 | 3mΩ to 3MΩ - Hioki.” [Online]. Available: https://www.hioki.com/en/products/detail/?product_key=5594.
- [143] P. Marty, “Transferts Thermiques Convectifs, cours de Master 2 - Génie des procédés.” Université Joseph Fourier, Grenoble, 2012.
- [144] M. Z. Daud, A. Mohamed, and M. A. Hannan, “An Optimal State of Charge Feedback Control Strategy for Battery Energy Storage in Hourly Dispatch of PV Sources,” *Procedia Technol.*, vol. 11, no. Supplement C, pp. 24–31, Jan. 2013.
- [145] A. Zeh, M. Müller, M. Naumann, H. C. Hesse, A. Jossen, and R. Witzmann, “Fundamentals of Using Battery Energy Storage Systems to Provide Primary Control Reserves in Germany,” *Batteries*, vol. 2, no. 3, p. 29, Sep. 2016.
- [146] S. Al-Hallaj and J. R. Selman, “Thermal modeling of secondary lithium batteries for electric vehicle/hybrid electric vehicle applications,” *J. Power Sources*, vol. 110, no. 2, pp. 341–348, Aug. 2002.
- [147] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Wiley, 2000.
- [148] B. A. Boukamp, “A Linear Kronig-Kramers Transform Test for Immittance Data Validation,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, no. 6, pp. 1885–1894, Jun. 1995.
- [149] J. M. Esteban and M. E. Orazem, “On the Application of the Kramers-Kronig Relations to Evaluate the Consistency of Electrochemical Impedance Data,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 138, no. 1, pp. 67–76, Jan. 1991.
- [150] J. DIARD, C. Montella, and A. Sadkowsky, “TRANSFORMATION de KRAMERS-KRONIG d’IMPEDANCES de SYSTEMES INSTABLES,” in *Proceeding of the 20th Forum sur les Impédances Electrochimiques (C. Gabrielli, ed.), (Paris)*, 2007.
- [151] A. Sadkowsky, M. Dolata, and J.-P. Diard, “Kramers-Kronig Transforms as Validation of Electrochemical Immittance Data Near Discontinuity,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, no. 1, pp. E20–E31, Jan. 2004.

Références

- [152] M. Schönleber, D. Klotz, and E. Ivers-Tiffée, “A Method for Improving the Robustness of linear Kramers-Kronig Validity Tests,” *Electrochimica Acta*, vol. 131, pp. 20–27, Jun. 2014.
- [153] J. Manceau, “Mesure des tensions alternatives,” *Tech. Ing. Mes. Contrô*, vol. RE2, no. R995, 2005.
- [154] edesignlab, “Vis : Couple de serrage d’une vis et effort appliqué,” *eDesignLab*, 07-Oct-2012. .
- [155] R. Hilpert, “Wärmeabgabe von geheizten Drähten und Rohren im Luftstrom,” *Forsch. Auf Dem Geb. Ingenieurwesens A*, vol. 4, no. 5, pp. 215–224, Sep. 1933.
- [156] J. Padet, “Convection thermique et massique: Principes généraux,” *Tech. Ing. Génie Énergétique*, vol. BE2, no. BE8205, 2005.
- [157] J. Padet, “Convection thermique et massique: Nombre de Nusselt : Partie 1,” *Tech. Ing. Génie Énergétique*, vol. BE2, no. BE8206, 2005.

Annexes

Annexe A

Le potentiel électrochimique.

Le potentiel chimique d'une espèce i se caractérise par son propre potentiel chimique standard μ_i^0 et par son activité a_i , via la relation suivante :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i) \quad (\text{A.1})$$

Où R est la constante d'Avogadro-Boltzmann des gaz parfaits ($R = 3,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et T la température.

Du point de vue de la thermodynamique, les phénomènes électriques qui ont lieu sont dus à la variation d'enthalpie qui correspond au travail électrique dans le système Red-Ox :

$$\Delta G = - nF E \quad (\text{A.2})$$

Où F est la constante de Faraday ($F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$), n est le nombre d'électrons échangé durant la réaction, et E la différence de potentiel entre les deux électrodes $E = (\mu_{\text{Ox}} - \mu_{\text{Red}})$.

Cette variation d'enthalpie libre dépend aussi des potentiels chimiques des espèces i par :

$$\Delta G = \sum_i \alpha_i \mu_i \quad (\text{A.3})$$

Les coefficients stœchiométriques sont représentés par α_i .

En considérant les équations (A.2) et (A.3) et le fait que l'enthalpie libre de réactions chimiques peut s'écrire :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \sum_i \alpha_i \ln(a_i^\circ) \quad (\text{A.4})$$

Où ΔG° et a_i° sont l'enthalpie libre standard et l'activité standard de l'espèce i .

Le potentiel électrique d'une électrode peut alors s'exprimer en fonction de son potentiel standard E^0 , et des activités des espèces oxydantes et réductrices en présence au niveau des électrodes par la relation de Nernst :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \right) \quad (\text{A.5})$$

Résistance interne.

À l'intérieur de la batterie, les différents composants forment des résistances au passage du courant. Par exemple, les collecteurs de cuivre et d'aluminium ont une certaine conductivité électrique ρ_i , dont la résistance R_{col} s'exprime selon la loi de Pouillet :

$$R_{col} = \frac{\rho_i L_i}{S_i} \quad (\text{A.6})$$

Où L et S sont la longueur et l'air de la section du collecteur i .

L'électrolyte présente une conductivité ionique γ qui peut être exprimée par la loi de Kohlrausch en fonction de la charge z , de la concentration c_i et de la mobilité v des espèces i en solution selon :

$$\gamma = \sum_i F |z_i| c_i v_i \quad (\text{A.7})$$

La résistance électrolytique R_e s'écrit alors en fonction de la distance l entre les électrodes de surface s comme le rapport suivant :

$$R_e = \frac{l}{\gamma \cdot s} \quad (\text{A.8})$$

La résistance interne est donc la contribution d'un ensemble de phénomènes résistifs, elle peut se résumer comme la somme de la résistance des collecteurs, de l'électrode et de l'électrolyte :

$$R_{int} = R_{col} + R_{electrode} + R_e \quad (\text{A.9})$$

Phénomène de double couche.

La double couche électrique est une zone qui se situe à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte où se produit la séparation des charges électriques au moment où le cation Li^+ devient mobile en solution. Nous nous plaçons ici dans le cadre de la théorie de Gouy-Chapman [147], où la distribution de la densité n_i des ions à une distance x de l'interface obéit à la statistique de Boltzmann :

$$n_i = n_i^0 \exp \left[- \frac{z_i F (\phi(x) - \phi^s)}{RT} \right] \quad (\text{A.10})$$

Avec ϕ^s le potentiel de la solution. Les régions où le potentiel électrostatique $\phi(x)$ est grand, la densité d'ion Li^+ est réduite et la densité d'espèces chargées négativement tend à augmenter.

Ainsi la densité de charge $\rho(x)$ de tous les ions en solution s'exprime selon :

$$\rho(x) = \sum_i n_i z_i e = \sum_i n_i^0 z_i e \exp \left[- \frac{z_i F (\phi(x) - \phi^s)}{RT} \right] \quad (\text{A.11})$$

Où z est la charge de l'ion i et e est la charge unitaire. Le potentiel de Galvani de la solution obéit à l'équation de Poisson :

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \quad (\text{A.12})$$

Où ε_0 est la permittivité du vide ($\varepsilon_0 = 8,856 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$), ε_r est la constante diélectrique du milieu r . Il en résulte que la dérivée seconde de la différence de potentiel $\Delta\phi = (\phi(x) - \phi^s)$ en fonction de la distance x s'exprime sous une équation de Poisson-Boltzmann :

$$\frac{d^2\Delta\phi}{dx^2} = -\frac{I}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \sum_i n_i^0 z_i e \exp\left[-\frac{z_i F \Delta\phi}{RT}\right] \quad (\text{A.13})$$

Cette équation est similaire à celle obtenue dans la théorie de Debye-Hückel pour le cas des interactions ioniques dans une solution diluée, elle représente la répartition des charges autour de l'ion.

L'approximation de Debye-Hückel (c'est-à-dire lorsque l'on considère $\Delta\phi \ll I$), permet d'obtenir un comportement linéaire de l'équation de Poisson-Boltzmann (A.13) :

$$\frac{d^2\Delta\phi}{dx^2} = \frac{2 z_i^2 F^2 c^0}{\varepsilon_0\varepsilon_r RT} \Delta\phi \quad (\text{A.14})$$

Où c^0 est la concentration de l'électrolyte loin de l'interface. On remarque la longueur de Debye, qui est une mesure quantitative de la distance entre charges dans l'espace des charges:

$$L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0\varepsilon_r RT}{2 z_i^2 F^2 c^0}} \quad (\text{A.15})$$

Plus la concentration c^0 de l'électrolyte augmente, plus la longueur de Debye diminue. Avec l'augmentation de la température, cette longueur augmente.

Ainsi, en considérant l'approximation de Debye-Hückel sur $\Delta\phi$ et sur $\rho(x)$, le phénomène de double couche à un comportement capacitif. Le modèle de Helmholtz permet d'assimiler simplement ce phénomène au comportement d'un condensateur, dont les plaques seraient séparées par la longueur de Debye :

$$C_H = \varepsilon_0\varepsilon_r \sqrt{\frac{2 z_i^2 F^2 c^0}{\varepsilon_0\varepsilon_r RT}} = \frac{\varepsilon_0\varepsilon_r}{L_D} \quad (\text{A.16})$$

En reprenant le cas non linéaire de l'équation de Poisson-Boltzmann (Eq. 2.15), cela permet de prendre en compte la concentration et l'agitation thermique dans une couche diffuse voisine. Le modèle de Gouy-Chapman montre que dans cette zone il existe une capacité différentielle :

$$C_{GC} = \sqrt{\frac{2 z_i^2 e^2 c_i^0 \varepsilon_0 \varepsilon_r}{RT}} \cosh\left(\frac{z_i e \Delta\phi_0}{2RT}\right) \quad (\text{A.17})$$

Où $\Delta\phi_0$ est la différence de potentiel électrostatique entre l'électrode et la solution.

Le modèle de Stern permet de combiner les deux descriptions précédentes (A.16) et (A.17) comme deux capacités en séries par la relation :

$$C_S = \left[\frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \right]^{-1} \quad (\text{A.18})$$

Cependant, ce modèle ne prend pas en compte l'influence des espèces chimiques entre elles, ni des effets de surface qui peuvent aussi agir sur la double couche.

Transfert de charges.

Les charges électriques qui se déplacent à travers le système électrochimique permettent la circulation du courant. Dans le cadre de la théorie cinétique électrochimique, la loi de vitesse qui régit la circulation du courant au niveau de l'anode et de la cathode s'exprime par une équation de Butler-Volmer :

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha_a n F}{RT} (E - E_{eq}) \right] - \exp \left[- \frac{\alpha_c n F}{RT} (E - E_{eq}) \right] \right\} \quad (\text{A.19})$$

Avec j la densité de courant (A.m^{-2}), j_0 la densité de courant d'échange, α_a et α_c sont respectivement les coefficients de transfert de charge anodique et cathodique où $\alpha_a = (1 - \alpha_c)$. E est le potentiel de l'électrode et E_{eq} le potentiel d'équilibre. La différence $\eta = (E - E_{eq})$ est la surtension de transfert de charge. Enfin, n est le nombre d'électrons échangés durant la réaction à l'électrode.

Le phénomène de transfert de charge a plutôt un comportement résistif vis-à-vis du courant. L'équation (A.19) pouvant être réécrite comme :

$$j = j_0 (\zeta^{1-\alpha} - \zeta^{-\alpha}) \quad (\text{A.20})$$

Où $\zeta = \exp \left(\frac{F\eta}{RT} \right)$, et $\alpha = \alpha_c$.

Dans le cas limite où $(F|\eta|/RT) \ll 1$, la linéarisation des exponentielles de l'équation (A.20), donne une relation quasi linéaire entre le courant et les faibles surtensions [147] :

$$j = j_0 \frac{F\eta}{RT} \Rightarrow R_{ct} = \frac{RT}{j_0 F} \quad (\text{A.21})$$

Ceci s'apparente donc à une résistance ohmique de transfert de charge R_{tc} .

Transport de matière.

Les ions en solution se déplacent également dans l'électrolyte d'une électrode à l'autre. Ce déplacement est un transport de matière (ou transfert de masse) qui modifie localement la concentration des espèces en solution selon différents modes de transport, comme la diffusion, la migration et la convection.

Diffusion

La diffusion se produit sous l'action d'un gradient de potentiel chimique qui induit un changement de concentration c_i de l'espèce i selon une orientation spatiale linéaire x .

Le flux $J_{d,i}$ ($\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-1}$) de diffusion s'exprime selon la loi de Fick :

$$J_{d,i}(x,t) = -D_i \frac{\partial c_i(x,t)}{\partial x} \quad (\text{A.22})$$

Avec D_i le coefficient de diffusion et c_i la concentration de l'espèce i .

Migration

Lors du transfert de charge, un gradient de champs électriques se produit et agit directement sur les espèces chargées en solution. Le potentiel chimique est alors influencé par ce phénomène, et conduit à la relation de Bulter-Guggenheim :

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi \quad (\text{A.23})$$

Où z_i est la charge de l'espèce i , et où ϕ est le potentiel électrostatique.

Sous l'effet du champ électrique $\phi(x,t)$, les ions migrent donc par interaction électrostatique. Cela dépend également de la concentration locale des ions, ce qui conduit à l'expression d'un flux $J_{m,i}$ de migration :

$$J_{m,i}(x,t) = -\frac{z_i F}{RT} D_i c_i(x,t) \frac{\partial \phi(x,t)}{\partial x} \quad (\text{A.24})$$

Convection

Il ne faut pas oublier que des phénomènes convectifs peuvent agir sur les ions en solution à cause d'un gradient de température, d'un gradient de pression ou encore d'une agitation mécanique. Ces transports par convection peuvent se généraliser par une fonction $v(x,t)$, décrivant la vitesse de l'espèce en fonction de l'espace et du temps. Comme les phénomènes sont dynamiques, ils dépendent également de la concentration. Ainsi, le flux de convection $J_{c,i}$ peut s'exprimer comme :

$$J_{c,i}(x,t) = v(x,t) * c_i(x,t) \quad (\text{A.25})$$

Les phénomènes de transfert de matière peuvent être généralisés en combinant les expressions des flux vu aux équations (A.23), (A.24) et (A.25) pour donner l'équation de Nernst-Planck [147] :

$$J_i(x,t) = -D_i \frac{\partial c_i(x,t)}{\partial x} - \frac{z_i F}{RT} D_i c_i(x,t) \frac{\partial \varphi(x,t)}{\partial x} + v(x,t) \cdot c_i(x,t) \quad (\text{A.26})$$

Le comportement des transferts de matière est plus difficilement assimilable à un simple dipôle électrique à cause du caractère dynamique. Généralement, ces comportements sont plus ou moins résistifs et s'assimilent à des impédances dites de diffusion ou de convection.

Annexe B

Modèle de diffusion.

Hypothèse de Warburg :

Pour modéliser la diffusion, plusieurs hypothèses se présentent notamment pour le cas de la diffusion à l'interface électrode-électrolyte. Il a été évoqué dans le modèle de Randles, de l'hypothèse de la diffusion semi-infinie selon Warburg. Cette hypothèse suggère que les ions Lithium se déplacent sur une distance de diffusion infinie. Ceci est vrai en considérant des déplacements aux tout premiers instants de charge ou de décharge lorsque les ions ne sont pas parvenus à traverser toute la couche de diffusion.

Hypothèse de Nernst :

Il est aussi possible de considérer une compétition entre la diffusion et la convection sur une distance finie (diffusion limitée). Dans ce cas, l'approximation se fait selon l'hypothèse de Nernst, qui consiste à dire que la stabilité du déplacement ionique dans une couche de diffusion limitée correspond à un système résistif. Sous l'effet d'un courant constant, l'impédance serait constante.

Hypothèse de diffusion restreinte :

Il est également possible de considérer une diffusion linéaire dans une couche mince, on parle de diffusion restreinte si on considère que le flux de diffusion des ions Lithium est nul au voisinage de l'interface électrode/électrolyte. Dans le cas de cette hypothèse de diffusion restreinte, le comportement de l'impédance est capacitif.

Ainsi on distingue trois grandes approximations pour modéliser la diffusion, l'hypothèse de Warburg, l'hypothèse de Nernst, et l'hypothèse de diffusion restreinte. Pour pouvoir modéliser les différentes hypothèses de diffusion, il est intéressant d'utiliser des éléments à phase constante qui permettent de décrire des impédances avec des ordres non entiers.

L'impédance d'un élément à phase constante est définie en fonction de la pulsation ω comme :

$$Z_{CPE}(i\omega) = \frac{1}{Q(i\omega)^\alpha} \quad (\text{B.1})$$

Où Q est un facteur multiplicatif s'exprimant en $[\Omega^{-(1-\alpha)}]$ et α est l'ordre d'impédance de ce dernier et est compris entre $(0 \leq \alpha \leq 1)$.

L'ordre α influence le comportement de l'impédance d'un CPE en parallèle avec une résistance, en modifiant l'amplitude de la courbure du spectre (Fig. B.1). Le CPE est résistif lorsque α tend vers 0, et capacitif lorsque α tend vers 1.

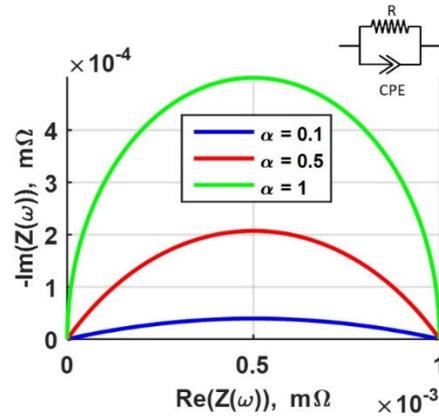


Fig. B.1. Exemple de l'ordre d'impédance d'un CPE en parallèle avec une résistance.

Un exemple est donné pour vérifier les hypothèses sur un diagramme de Nyquist (Fig. B.2).

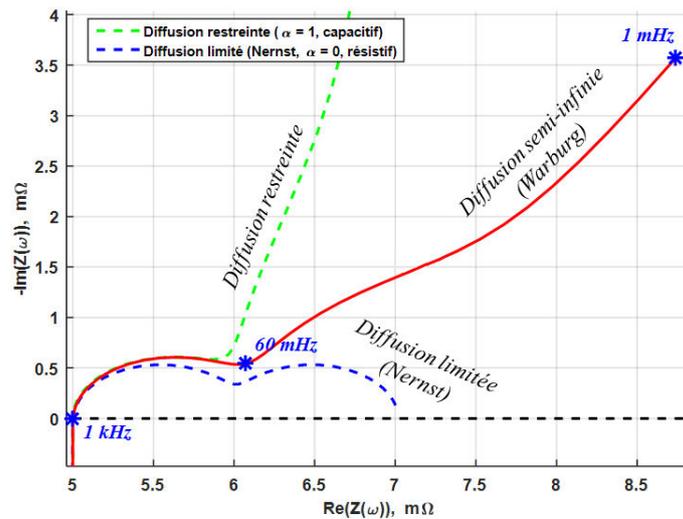


Fig. B.2. Exemple d'un diagramme de Nyquist et influence de l'ordre d'impédance CPE sur la diffusion aux basses fréquences.

Lorsque $\alpha = 1$, on se place dans l'hypothèse de la diffusion restreinte et le CPE se comporte comme une capacité de valeur Q . Lorsque $\alpha = 0,5$, on se place dans l'hypothèse de Warburg de la diffusion semi-infinie, la phase prend alors un angle de 45° . Enfin, lorsque $\alpha \rightarrow 0$, l'hypothèse de Nernst de la diffusion limitée montre que le CPE se comporte comme une résistance. Notons que dans la zone des fréquences entre 60 mHz et 1 kHz , les spectres se comportent de la même manière, car dans cette gamme de fréquences, l'hypothèse de Warburg est vérifiable dans la mesure où les périodes d'excitation sont trop courtes pour que les ions parviennent à traverser totalement la couche de diffusion.

Annexe C

Fidélité des données d'impédance.

Les diagrammes de Bode permettent une première lecture des données et une analyse relativement fiable sur la qualité d'un spectre d'impédance. Cependant, il est parfois possible de comparer les parties réelle et imaginaire de l'impédance par l'intermédiaire des relations de transformations de Kramers-Kronig [148]–[152], si et seulement si le système étudié est défini sur l'intervalle de pulsation $\omega \in [0, +\infty[$. Ces transformations portent le nom de test de Kramers-Kronig, et permettent de vérifier les conditions de causalité, de stabilité, de linéarité, et d'invariance dans le temps de l'impédance d'un système. La transformation analytique de la partie imaginaire est donnée par la forme suivante [148] :

$$\text{Im}\{Z(\omega)\} = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\text{Re}\{Z(x)\} - \text{Re}\{Z(\omega)\}}{x^2 - \omega^2} dx \quad (\text{C.1})$$

La partie réelle de l'impédance est donnée par :

$$\text{Re}\{Z(\omega)\} = Z_{\infty} + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{x \text{Im}\{Z(x)\} - \omega \text{Im}\{Z(\omega)\}}{x^2 - \omega^2} dx \quad (\text{C.2})$$

Où Z_{∞} représente l'impédance extrapolée à l'infinie. La qualité des spectres d'impédance dépend fortement de phénomènes de perturbation, et notamment des harmoniques du signal qui influencent les mesures et du raccordement au système d'acquisition [153]. L'appareillage de mesure présente une certaine impédance d'entrée, ainsi que les câbles de connexion. Comme les impédances dépendent de la fréquence de sollicitation, elles sont susceptibles de créer des erreurs qui ne sont généralement pas négligeables. De plus, il faut ajouter des éventuelles inductances et/ou réactances parasites des câbles. Il faut donc bien veiller à réduire les longueurs de raccordement et garantir un contact optimal des connectiques pour réduire au maximum les phénomènes de perturbation expérimentale. De plus, l'amplitude du signal, la fréquence d'échantillonnage, la durée impulsionnelle et du balayage en fréquence influence aussi la qualité spectrale par la présence de bruit.

Dans notre cas d'expérimentation, l'acquisition est faite par potentiostat, et l'impédance est mesurée par une commande en tension. La fonction de transfert du système d'acquisition est donc une admittance. Dans le cas des batteries, le test n'est pas totalement applicable, car à basse fréquence, le système n'est plus invariant dans le temps à cause de la diffusion. En appliquant les relations de Kramers-Kronig (C.1) et (C.2) sur un modèle d'impédance $R_0 + R_1 // C_1 + R_2 // C_2$, il serait constaté que ceci n'a de sens que pour les composantes dynamiques de l'impédance, à savoir les modules $R // C$.

Il n'est donc pas possible de juger de la fidélité des données pour la partie inductive (très haute fréquence) et pour la partie de diffusion (à très basse fréquence).

Annexe D

Modèle de la résistance thermique du câble.

Le câble peut être vu comme un assemblage de résistances thermiques en séries par portion de câble δL avec la mise en parallèle d'une résistance thermique à travers la gaine isolante. Un schéma simplifié est proposé à la figure ci-dessous :

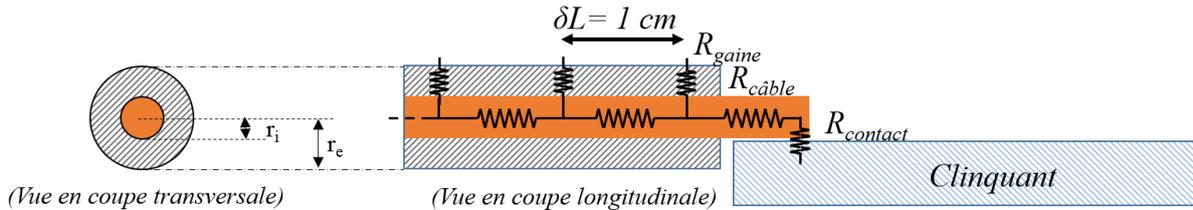


Fig. D.1. Schéma du modèle thermique de conduction dans le câble.

Le réseau de résistances suit une structure de Caueur de conduction thermique. Cette structure permet de représenter la résistance thermique du câble en fonction de sa longueur. Au premier ordre, le modèle devient :

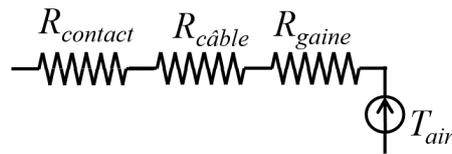


Fig. D.2. Modèle thermique équivalent du câble à l'ordre 1.

La résistance équivalente à l'ordre 1 s'écrit donc :

$$R_{th,eq}^{(1)} = R_{contact} + R_{cable} + R_{gaine} \quad (D.1)$$

Au second ordre, le modèle se complique avec l'association de deux résistances en séries, mises en parallèle avec la résistance thermique de la gaine :

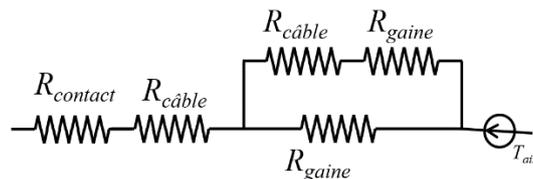


Fig. D.3. Modèle thermique équivalent du câble à l'ordre 2.

La résistance thermique de la gaine peut alors s'écrire comme un terme d'une suite $S(n)$ de résistances thermiques, dont le premier terme est $S(1)=R_{gaine}$. Ceci permet d'écrire la résistance équivalente à l'ordre 2 :

$$R_{th,eq}^{(2)} = R_{contact} + R_{cable} + S(2) \quad (D.2)$$

Avec :

$$S(2) = \left[\frac{1}{R_{\text{c\~{a}ble}} + S(1)} + \frac{1}{R_{\text{gaine}}} \right]^{-1} \quad (\text{D.3})$$

Une expression g~{e}n~{e}ralis~{e}e est d~{e}duite ~{a} partir des premiers termes de la suite qui ont ~{e}t~{e} initialis~{e}s. Pour tout entier naturel $n \in [1; +\infty[$:

$$\begin{cases} R_{th,eq}^{(n-1)} = R_{\text{contact}} + R_{\text{c\~{a}ble}} + R_{\text{gaine}} \\ R_{th,eq}^{(n)} = R_{\text{contact}} + R_{\text{c\~{a}ble}} + S(n), \quad \forall n \geq 2 \end{cases} \quad (\text{D.4})$$

Avec la suite de termes :

$$S(n) = \left[\frac{1}{R_{\text{c\~{a}ble}} + S(n-1)} + \frac{1}{R_{\text{gaine}}} \right]^{-1} \quad (\text{D.5})$$

La convection autour du c~{a}ble est prise en compte en ajoutant en s~{e}rie une r~{e}sistance thermique entre la surface de la gaine et l'air au voisinage du c~{a}ble.

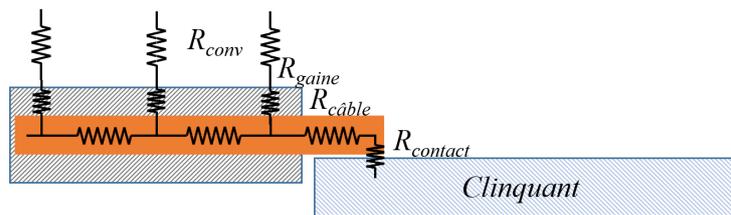


Fig. D.4. Sch~{e}ma du mod~{e}le thermique du c~{a}ble avec convection.

Annexe E

Détermination de la résistance thermique du câble.

Détermination de la résistance thermique de contact

La résistance thermique de contact est difficile à estimer du fait du serrage relatif du terminal du câble sur la cellule. Cependant une clé dynamométrique a été utilisée afin d'estimer le couple de serrage C appliqué sur la vis.

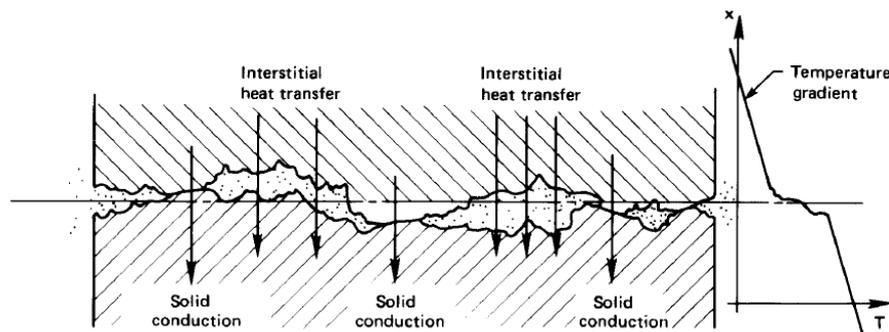


Fig. E.1. Illustration de la résistance thermique de contact et du profil du gradient thermique [123].

Il aurait été possible d'utiliser un tableau de correspondance des coefficients de conduction de surface en fonction des types d'interfaces entre 1 atm et 10 atm . Mais il est apparu utile d'estimer l'ordre de grandeur de la force qui est possiblement exercée par la visserie en fonction du couple de serrage. Ce qui permet d'utiliser l'abaque de Y. Bertin [124] donnant la conductance de contact en fonction de la pression de surface, de la rugosité et du couple de matériaux.

Connaissant les caractéristiques de la vis et du couple de serrage, il est possible d'estimer la force exercée par la vis [154] en utilisant la formule suivante :

$$F = \frac{1000 \times C}{(0,26 \times p) + (0,583 \times \mu_f \times D_f) + (0,5 \times \mu_t \times D_m)} \quad (\text{E.1})$$

<i>Variable</i>	<i>Dénomination</i>	<i>Unité</i>
F	Force	N
C	Couple de serrage	N.m
p	Pas de vis	mm
μ_f	Coefficient de frottement sur filetage	-
μ_t	Coefficient de frottement sur tête de vis	-
D_f	Diamètre du flanc de vis	mm
D_m	Diamètre moyen tête de vis	mm

Table. E.1. Nomenclature des paramètres de l'équation (Eq. E.1).

La force exercée par la vis a été calculée entre 140 N et 420 N selon les couples de serrages respectifs de 1 N.m à 3 N.m . Notons que les valeurs de cette force sont données à titre indicatif, uniquement pour estimer un ordre de grandeur, car il est techniquement très compliqué de déterminer précisément la force exercée par la vis sur la surface de contact. Le pas de vis est mesuré à 1 mm le diamètre du flanc est mesuré à 6 mm et le diamètre moyen de la tête est mesuré à 8 mm . Il a été choisi de considérer raisonnablement des coefficients de frottement identiques de $0,2$ pour un contact Aluminium-Aluminium. La force s'appliquant sur une surface de contact estimée à $S_{\text{contact}} = 2.89\text{ cm}^2$, cela représente donc une pression de contact entre 5 atm et 15 atm .

La conductance surfacique de contact est déterminée à 10 atm par l'abaque [124] pour un contact Aluminium-Aluminium avec un volume interstitiel d'air et une rugosité de $1,7\text{ }\mu\text{m}$. Ce qui donne une conductance d'environ $8000\text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$, et représente une résistance thermique de contact sur la surface $S_{\text{contact}} = 2.89\text{ cm}^2$, d'environ $R_{\text{contact}} = 0,43\text{ K.W}^{-1}$.

Détermination de la résistance thermique de conduction dans le câble

Dans une portion δL de câble en cuivre de conductivité thermique $\lambda_{\text{Cu}} = 398\text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [123] et de rayon $r_i = 5,25\text{ mm}$, la résistance thermique de conduction est :

$$R_{\text{câble}} = \frac{\delta L}{\lambda_{\text{Cu}} \times \pi \times r_i^2} = 0,29\text{ K.W}^{-1} \quad (\text{E.2})$$

Détermination de la résistance thermique de conduction dans la gaine

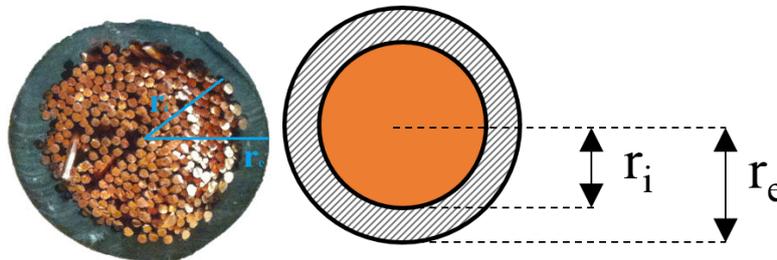


Fig. E.2. Vue en coupe de la section du câble de puissance utilisé pour le branchement de la cellule sur le banc d'acquisition (gauche). Schéma de la section du câble (droite).

La résistance thermique dans la gaine est déterminée par la relation :

$$R_{\text{gaine}} = \frac{\ln\left(\frac{r_e}{r_i}\right)}{2 \times \pi \times \lambda_{\text{gaine}} \times \delta L} \quad (\text{E.3})$$

Où r_e et r_i sont respectivement les rayons externe et interne du câble (visible à la figure Fig. E.2). Le matériau de la gaine étant un PVC⁵³ la conductivité thermique est estimée à $\lambda_{\text{gaine}} = \lambda_{\text{PVC}} = 0.16\text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [123]. Pour une portion de câble de $\delta L = 1\text{ cm}$, la résistance thermique de la gaine est calculée à $R_{\text{gaine}} = 22,13\text{ K.W}^{-1}$.

⁵³ PVC : Poly-Chlorure de Vinyle.

Détermination de la résistance de convection forcée

Propriétés thermophysiques de l'air à 300 K et 1 atm [123].	
Conductivité thermique (λ)	$0,02623 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Viscosité dynamique (μ)	$1,857.10^{-5} \text{ kg}^{-1}.\text{m.s}^{-1}$
Capacité thermique (C_p)	$1007 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Nombre de Prandtl (P_r)	$0,713$

Table. E.2. Tableau des caractéristiques thermophysiques de l'air utilisées pour déterminer la convection autour du câble.

La cellule étant placée dans une enceinte climatique, le régime d'écoulement d'air est turbulent voir tourbillonnaire autour du câble et il est donc très difficile d'estimer précisément la vitesse de l'écoulement et par conséquent le nombre de Reynold. La convection forcée autour du câble est estimée à partir du nombre de Nusselt, qui comme ce qui a été vu correspond au rapport entre conduction et convection (pour un fluide).

Les abaques permettent d'utiliser la relation de corrélation de Hilpert [155] des gaz polyatomiques pour déterminer le lien entre le nombre Nusselt et le nombre de Reynolds de l'écoulement d'air au niveau de la couche limite de la géométrie cylindrique du câble [156], [157] :

$$\bar{N}_u = C \times R_e^n \times P_r^{1/3} \quad (\text{E.4})$$

La correspondance avec le coefficient de convection \bar{h} moyen, est donné par :

$$\bar{h} = \frac{\bar{N}_u \lambda}{D} \quad (\text{E.5})$$

Où D est le diamètre du câble qui est mesuré à $D = 1,33 \text{ cm}$.

Les résultats des calculs sont résumés dans la table suivante (Table E.3) d'après les données des coefficients n et C des travaux de Hilpert [155] :

Nb. Reynolds R_e		n	C	Nb. Nusselt N_u		$h [W.m^{-2}.K^{-1}]$	
<i>1</i>	<i>4</i>	<i>0.330</i>	<i>0.891</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>2</i>
<i>4</i>	<i>40</i>	<i>0.385</i>	<i>0.821</i>	<i>1</i>	<i>3</i>	<i>2</i>	<i>6</i>
<i>40</i>	<i>4000</i>	<i>0.466</i>	<i>0.615</i>	<i>3</i>	<i>26</i>	<i>6</i>	<i>51</i>
<i>4000</i>	<i>40000</i>	<i>0.618</i>	<i>0.174</i>	<i>26</i>	<i>108</i>	<i>51</i>	<i>211</i>
<i>40000</i>	<i>400000</i>	<i>0.805</i>	<i>0.0239</i>	<i>108</i>	<i>686</i>	<i>210</i>	<i>1341</i>

Table. E.3. Tableau récapitulatif des calculs pour le coefficient de convection autour du câble par les relations (3.42) et (3.43) avec les données de [155].

À partir des propriétés thermophysiques (Table E.2) de l'air, du nombre de Prandtl et connaissant le coefficient de convection à la surface de la cellule, et compte tenu du régime turbulent qui règne dans l'enceinte climatique ; le nombre de Reynolds a été estimé entre $4000 < R_e < 40000$ et le nombre de Nusselt entre $26 < N_u < 108$. Une moyenne du nombre de

Nusselt donne $Nu = 67$. La relation (Eq. E.5) permet de représenter le coefficient moyen de convection autour du câble en fonction de son diamètre

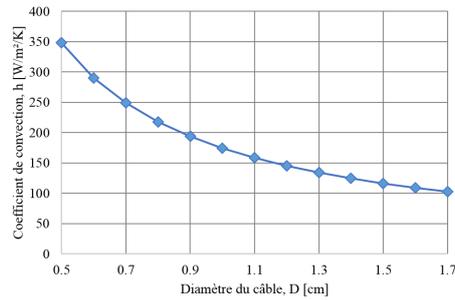


Fig. E.3. Coefficient de convection forcée autour du câble en fonction du diamètre du câble.

Ainsi le coefficient de convection forcée autour du câble peut être raisonnablement estimé par la relation (Eq. E.5) autour de $\bar{h} = 130 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$. Pour une portion de câble $\delta L = 1 \text{ cm}$ et de diamètre $D = 1,33 \text{ cm}$, la résistance thermique de convection autour du câble est :

$$R_{conv,c\grave{a}ble} = \frac{1}{\bar{h} \times \pi \times D \times \delta L} = 18,4 \text{ K.W}^{-1} \quad (\text{E.6})$$

Sont résumées dans le tableau suivant, les résistances thermiques déterminées pour le modèle câble sur l'ordre premier :

Résistance	Valeur pour $\delta L=1 \text{ cm}$ [K.W^{-1}]
$R_{contact}$	0,43
$R_{c\grave{a}ble}$	0,29
R_{gaine}	22,13
$R_{conv,c\grave{a}ble}$	18,40

Table E.4. Résumé des valeurs des résistances thermiques du modèle câble au premier ordre.

En utilisant la relation de la suite (Eq. D.4) de la résistance équivalente du câble sur une longueur totale de $L = 50 \text{ cm}$, comme constaté à la figure (Fig. E.4) la résistance thermique tend rapidement vers une valeur constante de $R_{eq,c\grave{a}ble} = 4 \text{ K.W}^{-1}$.

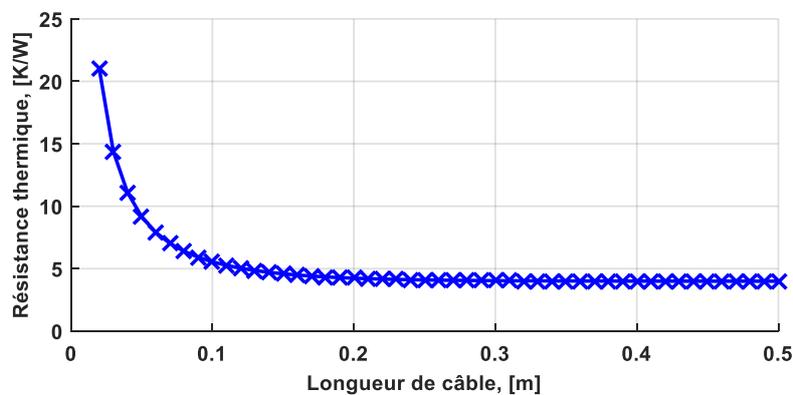


Fig. E.4. Résistance thermique équivalente du câble en fonction de la longueur du câble.

Nomenclature

Lettres et abréviations :

<i>a</i>	Activité chimique
Bi	Nombre de Biot
C	Capacité électrique, <i>Ah</i>
C	Couple de serrage, <i>N.m</i>
<i>c</i>	Concentration, <i>mol.L⁻¹</i>
<i>C_p</i>	Capacité thermique massique, <i>J.kg⁻¹.K⁻¹</i>
CPE	Elément à phase constante (Constant Phase Element)
<i>D</i>	Diamètre, <i>m</i>
<i>D</i>	Coefficient de diffusion, <i>m².s⁻¹</i>
DCR	Résistance en courant continu (Direct Current Resistance), Ω
<i>E</i>	Potentiel ou différence de potentiel, <i>V</i>
<i>e</i>	Charge unitaire élémentaire, $e = 1,602.10^{-19} C$
<i>e</i>	Épaisseur, <i>m</i>
<i>F</i>	Constante de Faraday, $\mathcal{F} \approx 96485 C.mol^{-1}$
<i>F</i>	Force, <i>N</i>
<i>G</i>	Energie libre de Gibbs, <i>J</i>
<i>g</i>	Constante d'accélération de pesanteur, $g = 9,81 m.s^{-2}$
Gr	Nombre de Grashof
<i>H</i>	Enthalpie, <i>J</i>
<i>h</i>	Coefficient d'échange par convection, <i>W.m⁻².K⁻¹</i>
<i>I</i>	Courant, <i>A</i>
<i>i</i>	Courant, <i>A</i>
<i>i</i>	Nombre complexe
Im	Partie imaginaire
<i>J</i>	Flux de diffusion ou de convection, <i>mol.s⁻¹.m⁻¹</i>
<i>j</i>	Densité de courant, <i>A.m⁻²</i>
<i>K</i>	Solution particulière d'une équation différentielle
<i>L</i>	Longueur, <i>m</i>
<i>L</i>	Inductance, <i>H</i>
<i>L</i>	Luminance, <i>cd.m⁻²</i>
<i>l</i>	Petite longueur, distance, <i>m</i>
<i>M</i>	Emittance, <i>W.m⁻²</i>
<i>m</i>	Masse, <i>kg</i>
<i>m</i>	Facteur thermo-géométrique, <i>m^{-3/2}</i>
<i>N</i>	Dernier terme d'une somme, taille de population
Nu	Nombre de Nusselt
<i>n</i>	Nombre d'électrons échangés
<i>n</i>	Densité ionique
<i>n</i>	Vecteur normale à une surface
OCV	Tension à vide (Open Circuit Voltage), <i>V</i>
<i>P</i>	Puissance électrique, <i>W</i>
Pr	Nombre de Prandtl
<i>p</i>	Pas de vis, <i>mm</i>
<i>p</i>	Variable complexe, $p = i\omega$

Nomenclature

Q	Puissance thermique, W
Q	Facteur capacitif, $\Omega^{(1-a)}$
q	Densité de flux thermique volumique, $W.m^{-3}$
R	Constante d'Avogadro-Boltzmann, $R = 3,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$
R	Désigne la résistance électrique ou thermique, Ω ou $K.W^{-1}$
r	Variable d'espace selon le rayon, m
Ra	Nombre de Rayleigh
Re	Partie réelle
Re	Nombre de Reynold
S	Surface ou section, m^2
S	Entropie, $J.K^{-1}$
S	Suite de terme
SOC	Etat de charge (State Of Charge), %
T	Variable de température, K
t	Variable de temps, s
U	Tension de fonctionnement dans la description électrique, V
u	Tension de fonctionnement dans la description électrique, V
V	Tension de fonctionnement dans la description thermique, V
V	Volume, m^3
x	Variable d'espace
x	Nombre d'électrons échangés
y	Variable d'espace
Z	Impédance, Ω
z	Variable d'espace
z	Charge ionique

Symboles Grecs :

α	Coefficient thermique
α	Ordre d'impédance
β	Coefficient thermique
β	Coefficient de dilatation thermique, K^{-1}
γ	Coefficient d'activité d'espèce
γ	Conductivité ionique
Δ	Variation d'une grandeur physique
δ	Petite variation, amplitude, écart, portion
ε	Emissivité thermique
ε	Critère d'optimisation
ε_0	Permittivité du vide, $\varepsilon_0 = 8,856.10^{-12} F.m^{-1}$
ε_c	Efficacité Coulombique
ζ	Facteur de répartition
ζ	Facteur pré-exponentiel
η	Surtension, V
Θ	Estimateur paramétrique
Θ	Température critique, K
λ	Conductivité thermique, $W.m^{-1}.K^{-1}$
μ	Viscosité dynamique, $kg.m^{-1}.s^{-1}$
μ	Potentiel chimique, $J.mol^{-1}$

Nomenclature

μ	Coefficient de frottement
v	Vitesse caractéristique, $m.s^{-1}$
π	Constant d'Archimède, $\pi \approx 3,1416$
ρ	Résistivité électrique, $\Omega.m$
ρ	Masse volumique, $kg.m^{-3}$
σ	Constante de Stefan-Boltzmann, $\sigma = 5,67.10^{-8} W.m^{-1}.K^{-4}$
τ	Constante de temps, s
v	Mobilité chimique, $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$
φ	Densité de flux thermique, $W.m^{-2}$
ϕ	Déphasage, rad
ϕ	Potentiel électrostatique, V
Φ	Flux de chaleur, W
ω	Pulsation, Hz
Ω	Ohmique

Indices et Exposants :

<i>air</i>	L'air ambiant
<i>Al</i>	Elément Aluminium
<i>ARC</i>	Désigne le demi-arc de cercle du spectre d'impédance aux basses fréquences
<i>batt</i>	Désigne la batterie
<i>câble</i>	Désigne le câble
<i>cha</i>	Charge
<i>coeur</i>	Désigne le centre de la cellule
<i>col</i>	Désigne les collecteurs de courant
<i>cond</i>	Transfert thermique par conduction
<i>contact</i>	Zone de contact électrique ou thermique
<i>conv</i>	Transfert thermique par convection
<i>Cu</i>	Elément Cuivre
<i>d</i>	Diffusion
<i>data</i>	Désigne les données mesurées
<i>dc</i>	Double couche
<i>dch</i>	Décharge
<i>diff</i>	Désigne la diffusion
<i>elec</i>	Electrique
<i>electrolyte</i>	Désigne la solution électrolytique
<i>eq</i>	Equilibre
<i>GC</i>	Gouy-Chapman
<i>gaine</i>	Désigne la gaine isolante
<i>H</i>	Helmholtz
<i>i</i>	Indice d'espèce chimique ou de sommation
<i>j</i>	Indice de phase d'une espèce chimique
<i>in</i>	Se réfère à l'intérieur
<i>mesurée</i>	Indique que la donnée est mesurée
<i>neg</i>	Négative ou négatif
<i>nom</i>	Nominal
<i>out</i>	Se réfère à l'extérieur
<i>pol</i>	polarisation

Nomenclature

<i>pos</i>	Positive ou positif
<i>PVC</i>	Désigne le polychlorure de vinyle
<i>qs</i>	Désigne la résistance quasi-stationnaire
<i>rad</i>	Transfert thermique par rayonnement
<i>section</i>	Désigne la section
<i>simulée</i>	Indique que la donnée est simulée
<i>surf</i>	Désigne la surface
<i>surface</i>	Désigne la surface
<i>tc</i>	Désigne de transfert de charge
<i>th</i>	Thermique
<i>W</i>	Warburg

Liste des Figures

Fig. 1.1. Émission mondiale des GES par secteur d'activité [3].	16
Fig. 1.2. Concentration moyenne de CO ₂ mensuel à Mauna Loa [5].	17
Fig. 1.3. Evolution du coût de la batterie et de la densité d'énergie observée entre 2008 et 2015 par le 'Department of Energy' pour les véhicules de type PHEV [10].	19
Fig. 1.4. Exemple du mix énergétique optimal d'un scénario pour une journée de gestion de production. En ordonnée s'ajoute les puissances horaires de production [11].	20
Fig. 1.5. Répartition de la capacité de stockage de l'énergie installée dans le monde [12].	22
Fig. 1.6. Diagramme de Ragone montrant le rapport entre la puissance spécifique et l'énergie spécifique pour différentes technologies d'accumulateur donné à l'échelle d'un élément.	25
Fig. 1.7. Evolution de la densité d'énergie volumique et massique des batteries au lithium-ion et limite physicochimique [15].	26
Fig. 1.8. Principe de fonctionnement général d'une batterie Lithium-ion en décharge	27
Fig. 1.9. Structure cristalline de graphite lithié.	30
Fig. 1.10. Structure cristalline spinelle du LTO [28]. Les Lithiums occupent les sites 16d et 8a (en gris et bleu), les Titanes occupent les sites 16d (en gris) et les Oxygènes occupent les sites 32a (en rouge).	31
Fig. 1.11. Les différents types de structures cristallines pour les matériaux de la cathode. a) l'oxyde lamellaire (LiCoO ₂), b) l'oxyde spinel (LiMn ₂ O ₄), c) l'oxyde olivine (LiFePO ₄) et d) l'oxyde tavorite (LiFeSO ₄ F) [28]. Les sphères verte représentent les sites occupés par les Lithiums.	32
Fig. 1.12. Les conséquences en fonction de la température.	42
Fig. 1.13. Les différentes étapes d'un emballement thermique sur une cellule Lithium-ion en surcharge à 200 A et au double de sa tension nominale.	43
Fig. 1.14. Schéma montrant la place centrale du BMS dans un système énergétique.	44
Fig. 2.1. Modèle en circuit électrique équivalent de Randles d'une électrode.	49
Fig. 2.2. Modèle en circuit électrique équivalent d'une cellule Lithium-ion.	50
Fig. 2.3. Représentation modifiée du modèle de Randles pour la cellule Lithium-ion.	51
Fig. 2.4. Mesures d'OCV et courbe d'extrapolation en charge, en décharge et extrapolation moyenne de l'OCV à 25 °C.	52
Fig. 2.5. Hystérésis de l'OCV entre la charge et la décharge à 25 °C.	53

Fig. 2.6. Mesures d'OCV et interpolation en charge et décharge à partir d'un test d'impulsions à 2C. Régime continu en charge-décharge à C/2 à 25°C.....	54
Fig. 2.7. Principe de détermination de la résistance interne, l'exemple est donné en décharge à un état de charge initiale de 50 % à 25°C et à une amplitude de courant de 100 A.	55
Fig. 2.8. Dépendance de la DCR (à gauche) et de la résistance équivalente (à droite) au temps d'impulsion et au régime de courant. Exemple donné en décharge à SOC 50 % et à 25°C pour les régimes 2C, 5C, 10C et 15C.....	57
Fig. 2.9. Dépendance de la résistance équivalente au temps d'impulsion pour les régimes 2C et 5C à différents états de charge, à 25 °C en décharge.....	58
Fig. 2.10. Dépendance de la résistance avec la température à différent temps d'impulsion en charge et en décharge, l'exemple est donné avec un régime 5C et un état de charge initial de 50 %.	59
Fig. 2.11. Résistance mesurée en fonction du SOC absolu en décharge, aux différents instants de l'impulsion aux températures de 10 °C, 25 °C et 45 °C.	60
Fig. 2.12. Résistance mesurée en fonction du SOC absolu en charge, aux différents instants de l'impulsion aux températures de 10 °C, 25 °C et 45 °C.	60
Fig. 2.13. Courbes de tension au régime C/2 en charge (courbes croissantes) et en décharge (courbes décroissantes) aux température de 10 °C, 25 °C et 45 °C.....	61
Fig. 2.14. Résistance interne extrapolée en fonction du SOC et de la température à partir des mesures de résistance à 25 °C, au régime 5C, l'axe de couleur représente la température.	62
Fig. 2.15. Cartographie 3D de la résistance à 1 seconde extrapolée en fonction du SOC et de la température à partir des mesures de résistance à 25 °C, au régime 5C, l'axe de couleur représente la valeur de la résistance.....	62
Fig. 2.16. Cartographie 3D de la résistance à 60 secondes extrapolée en fonction du SOC et de la température à partir des mesures de résistance à 25 °C, au régime 5C, l'axe de couleur représente la valeur de la résistance.....	63
Fig. 2.17. Evolution de l'état de charge pour un profil de décharge/charge à courant constant à C/2.....	64
Fig. 2.18. Profil de tension et de l'OCV en fonction du temps pour un courant de décharge/charge au régime C/2.....	64
Fig. 2.19. Résistance de polarisation en fonction de l'état de charge pour une charge et une décharge au régime C/2 à 25 °C.	65
Fig. 2.20. Comparaison entre la résistance de polarisation obtenue sur un régime continu à C/2 avec les résistances obtenues par la méthode impulsionnelle aux différents temps d'impulsion à 25 °C en décharge et en charge.....	65
Fig. 2.21. Circuit électrique équivalent (Modèle 1) permettant de vérifier la cartographie.	66

Fig. 2.22. Comparaison de la réponse électrique du modèle OCV+R entre une cartographie de résistance à 60 secondes brutes et une cartographie de résistance corrigée avec les valeurs de résistance de polarisation sur une décharge à courant constant d'amplitude 60 A.....	66
Fig. 2.23. Résultats de simulation du modèle électrique statique (Modèle 1) avec différentes cartographies identifiées à 1s, 10s et 60s pour un profil de décharge/charge à C/2 à 25 °C.	67
Fig. 2.24. Schéma du processus d'identification quantitatif temporel par méthode itérative...68	
Fig. 2.25. Schéma du modèle électrique (Modèle 2) utilisé lors de l'identification des paramètres pour modéliser la réponse en tension.	69
Fig. 2.26. Résultat du modèle de simulation et tension mesurée durant les impulsions de courant n° 2, 3, 5, 7, 10 et 11 en décharge à 5C et à 25°C.	71
Fig. 2.27. Résultat du modèle de simulation et tension mesurée durant les impulsions de courant n° 14, 15, 16, 19, 22 et 23 en charge à 5C et à 25°C.	72
Fig. 2.28. Résultats de l'identification pour les paramètres R_0 et R_1 à 60 s en fonction du SOC, optimisés sur l'essai d'impulsions au régime 2C à 25 °C.....	73
Fig. 2.29. Résultats de l'identification pour le paramètre C_1 en fonction du SOC, optimisé sur l'essai d'impulsions au régime 2C à 25 °C.....	73
Fig. 2.30. Comparaison entre la résistance ohmique R, la résistance équivalente R_0+R_1 et la résistance de polarisation R_{pol} à C/2 en fonction du SOC, en décharge et en charge à 25 °C.	74
Fig. 2.31. Digramme de Nyquist de l'impédance de la batterie à 15 °C à 60 % de SOC en décharge.....	75
Fig. 2.32. Exemple d'un modèle CEE pour l'identification de l'impédance.	76
Fig. 2.33. Schéma du circuit électrique équivalent choisi (Modèle 3) pour modéliser la batterie dans le domaine fréquentiel.	77
Fig. 2.34. Schéma du processus d'identification quantitatif fréquentiel par méthode itérative78	
Fig. 2.35. Diagramme de Nyquist du résultat du modèle d'optimisation durant la décharge à 35 °C	79
Fig. 2.36. Diagramme de Nyquist des spectres d'impédances obtenus à 15 °C pour chaque état de charge pour une gamme de fréquences entre 10 mHz et 1 kHz.....	81
Fig. 2.37. Diagrammes de Nyquist pour sept états de charge différents en décharge et en charge pour une gamme de fréquences entre 10 mHz et 1 kHz.	81
Fig. 2.38. Diagramme de Bode en décharge à 15 °C à différents états de charge.....	82
Fig. 2.39. Diagramme de Nyquist de l'impédance à 60 % d'état de charge en charge et en décharge à différentes températures.....	83

Table des Figures

Fig. 2.40 Diagrammes de Bode à 60 % d'état de charge en décharge à différentes températures.....	83
Fig. 2.41. Résultats de l'évolution de la résistance électrolytique R_0 en fonction de l'état de charge, obtenue par identification durant la décharge aux différentes températures.....	84
Fig. 2.42. Résultats de l'évolution de la résistance de transfert de charge R_1 et R_2 en fonction de l'état de charge, obtenue par identification durant la décharge aux différentes températures.....	85
Fig. 2.43. Résultats de l'évolution des capacités C_1 et C_2 en fonction de l'état de charge, obtenue par identification durant la décharge aux différentes températures.	85
Fig. 2.44. Résistance R_0 en fonction de la température pour différents états de charge et charge et en décharge.	86
Fig. 2.45. Cartographie de la résistance R_0 en charge et en décharge, extrapolée linéairement selon le SOC et interpolée par une loi de thermistance en fonction de la température. ...	87
Fig. 2.46. Cartographie de la capacité de diffusion C_2 en charge et en décharge, extrapolée linéairement selon le SOC et de la température.....	87
Fig. 2.47. Modèle électrique de la batterie dans le domaine temporel composé de deux modules parallèles R/C en série.....	89
Fig. 2.48. Modèle électrique réduit de la batterie dans le domaine temporel composé d'un seul module parallèle R//C.	90
Fig. 2.49. Résultats de validation du modèle électrique (Modèle 2) pour un profil CC+CV au régime 1C à 25 °C ; comparaison des cartographies des résistances et de la capacité par méthode temporelle (carto 1) et par méthode fréquentielle (carto 2).	91
Fig. 2.50. Résultats de validation du modèle électrique (Modèle 2) pour le profil 10C de période 10 s à 25 °C ; comparaison des cartographies des résistances et de la capacité par méthode temporelle (carto 1) et par méthode fréquentielle (carto 2).	91
Fig. 2.51. Résultats de simulation et confrontation aux données pour comparaison des modèles électriques sur une décharge au régime 1C.	92
Fig. 2.52. Validation du modèle électrique 2 (OCV+R+R//C) sous sollicitations CC+CV aux régimes 1C, 3C et 5C à 25 °C.....	93
Fig. 2.53. Validation du modèle électrique 2 (OCV+R+R//C) sous sollicitations dynamiques 10C, à 25 °C.....	93
Fig. 3.1. Schéma du modèle thermique des sources de chaleur et de la capacité thermique par analogie électrique, la résistance symbolise les échanges de chaleur.....	100
Fig. 3.2. Schéma du modèle thermique de conduction par analogie électrique.....	102
Fig. 3.3. Schéma représentant le modèle thermique de la cellule par analogie avec des composants électriques.	108
Fig. 3.4. Schéma du modèle thermique simplifié à deux nœuds.	109

Fig. 3.5. Profil thermique 3D avec contour et image infrarouge prisent par caméra thermique après deux heures de sollicitations dynamiques au régime 10 C de période 10 s.	111
Fig. 3.6. Représentation schématique du modèle thermique de la connectique, photo d'un clinquant de la cellule.	112
Fig. 3.7. Imagerie MEB d'une vue en coupe du clinquant et zoom sur la zone de surface où est observé un placage.	113
Fig. 3.8. Image en superposition de la surface du clinquant par micro-analyse EDX, en rouge la présence des atomes de Phosphore et en vert la présence des atomes de Nickel.	113
Fig. 3.9. Image en superposition d'une vue en coupe du clinquant par micro-analyse EDX, en magenta la présence des atomes de Phosphore, en cyan la présence des atomes de Nickel et en bleu la présence des atomes d'Aluminium.	114
Fig. 3.10. Spectres de dispersion en énergie réalisée des zones 1 et 2 dans la masse du clinquant de la figure (Fig.3.9).	114
Fig. 3.11. Profil de répartition radiale de la puissance électrique, pour une portion de câble de 50 cm sous courant de 200 A.	115
Fig. 3.12. Profil radial de température dans la gaine isolante en fonction de son épaisseur. .	116
Fig. 3.13. Schéma du modèle analytique du câble longitudinal.	117
Fig. 3.14. Profil de température en fonction du temps et de la longueur du câble.	119
Fig. 3.15. Illustration du couplage des modèles thermiques.	120
Fig. 3.16. Couplage du modèle électrothermique de la cellule.	121
Fig. 3.17. Simplification du modèle thermique à un nœud.	122
Fig. 3.18. Image de la cellule isolée dans la mousse	123
Fig. 3.19. Résultat du profil d'entropie obtenu par l'inversion du modèle thermique à un nœud en charge et en décharge (gauche). Profil d'entropie moyen comparé au résultat de la littérature [127] pour la même technologie LMO/LTO (droite).	124
Fig. 3.20. Variation de l'OCV en fonction de la variation de température au cours du temps pour le SOC = 20 % durant la charge.	125
Fig. 3.21. Variation d'OCV mesuré et corrigé en fonction du temps après une charge.	125
Fig. 3.22. Points d'OCV mesurée et corrigé en fonction de la température à SOC = 20 % durant la charge.	126
Fig. 3.23. Entropie estimée par inversion du modèle thermique en charge et en décharge, comparée aux points d'entropie mesurés par méthode potentiométrique (gauche). Entropie moyenne estimée par inversion du modèle thermique comparée avec les points d'entropie mesurée par méthode potentiométrique (droite).	127
Fig. 3.24. Ajustement par optimisation du coefficient d'échange thermique sur des données de relaxation thermique.	128

Fig. 3.25. (a) Diagramme de Tukey du paramètre h optimisé sur les relaxes thermiques d'un échantillon d'essais à 10 °C. (b) Diagramme de Tukey du paramètre h optimisé sur les relaxes thermiques d'un échantillon d'essais à 25 °C.....	128
Fig. 3.26. Ajustement par optimisation sur la conductance thermique à partir des données mesurée de la relaxe thermique du clinquant positif durant un essai en enceinte climatique thermorégulée à 25 °C.	129
Fig. 3.27. Schéma illustrant le principe de la tomographie d'objet par rayons X.	130
Fig. 3.28. Image de la cellule à analyser par tomographie avec la matérialisation des zones de sondage.	131
Fig. 3.29. Montage de la cellule dans le tomographe, elle est positionnée sur un plateau amovible.....	131
Fig. 3.30. Exemple d'analyse par imagerie dans une tranche de la cellule et visualisation des plans de coupe sur l'objet 3D reconstitué.	132
Fig. 3.31. Vue en coupe de la partie haute de la cellule avec différentes couleurs selon les niveaux de gris.	132
Fig. 3.32. Représentation 3D par colorimétrie des niveaux de gris du tomogramme aux extrémités hautes de la cellule.	133
Fig. 3.33. Représentation par CAO des géométries de la connexion interne et externe de la cellule à l'une de borne.	133
Fig. 3.34. Vue en coupe centrée sur la point de jonction des nappes de raccordement des électrodes.	134
Fig. 3.35. Vue en coupe dans l'extrémité de latérale de la cellule dans le gap d'air, les nappes des électrodes de l'une des bornes sont raccordées ensemble en deux parties qui viennent se souder sur les parties latérales du collecteur interne de courant.....	134
Fig. 3.36. Vue en coupe des points de soudure laser caractérisés par la présence de petites croix au niveau du contact entre les nappes des électrodes et le collecteur interne de courant.....	135
Fig. 3.37. Vue en coupe du tomogramme inférieur de la cellule à l'extrémité de l'enroulement des électrodes (gauche), et reconstitution CAO de l'enroulement entrent de la connexion.	135
Fig. 3.38. Identification des zones les plus pertinentes à l'extrémité de l'enroulement d'électrodes pour la détermination de la conductivité thermique équivalente dans l'épaisseur de la cellule.	136
Fig. 3.39. Schéma en coupe de l'enroulement en spirale des électrodes dans le boîtier.	136
Fig. 3.40. Mesure au pied à coulisse numérique de l'épaisseur totale de la cellule avec une résolution de 50 μm	138
Fig. 3.41. Schéma simplifié du dispositif expérimental.....	139

Fig. 3.42. Bloc d'Aluminium réalisé pour l'étalonnage du calorimètre (a). Système des cellules tête-bêche (b). Le film chauffant est placé au centre de chaque montage, sa présence est visible par la présence des fils rouges.	140
Fig. 3.43. Mesure de la capacité calorifique en fonction de la température. Les intervalles de confiances sont représentés par les zones bleues, jaunes et vertes respectivement à 1σ , 2σ et 3σ	140
Fig. 3.44. Comparaison des quantités de chaleur dissipée par la batterie mesurée et simulée pour différents régimes de charge et décharge.	142
Fig. 3.45. Photos du montage de la cellule dans l'enceinte climatique et illustration du positionnement des thermocouples.	143
Fig. 3.46. Échauffement de la cellule durant les décharges sous courant constant aux régimes 1C, 3C et 5C avec comparaison de la réponse en température du modèle thermique.	144
Fig. 3.47. Puissance thermique de la chaleur générée et dissipée durant le profil CC+CV en charge 3C et décharge CC à 5C (gauche). Échauffement pour le même profil (droite) durant les phases sous courant.	144
Fig. 3.48. Histogramme des quantités de chaleur générées et dissipées pour chaque type de transfert thermique et pour chaque régime de courant en charge et en décharge.	145
Fig. 3.49. Quantité de chaleur générée et dissipées selon les différents transferts thermiques pour un régime de sollicitation dynamique 10C de période 10s.	146
Fig. 3.50. Positionnement des thermocouples et profils de température respectifs enregistrés.	147
Fig. 3.51. Images de caméra thermique à différent temps durant le profil 10c de période de sollicitation de 10 s.	147
Fig. 3.52. Validation du modèle thermique de surface pour le profil dynamique 10C de période 10 s.	149
Fig. 3.53. Validation du modèle thermique des clinquants pour le profil dynamique 10C de période 10 s.	150
Fig. 3.54. Validation du modèle thermique de surface pour le profil CC+CV en charge à 3C et CC en décharge à 5C.	150
Fig. 3.55. Validation du modèle thermique des clinquants pour le profil CC+CV en charge à 3C et CC en décharge à 5C.	151
Fig. 4.1. Schéma de l'assemblage du module 3S1P avec positionnement des thermocouples et des câbles de puissance sur la cellule centrale B.	155
Fig. 4.2. Exemple pour validation du modèle électrique sur la cellule B.	156
Fig. 4.3. Résultats de validation du modèle thermique de la surface et des clinquants de la cellule B pour un profil 10C à 10 s.	157

Table des Figures

Fig. 4.4. Images infrarouges prises par caméra thermique durant le profil 10C 10 s sur la cellule B à différent temps.	157
Fig. 4.5. Illustration du bilan d'énergie thermique dans le cas où la cellule centrale B est sollicitée par le profil 10C.....	158
Fig. 4.6. Profil de température des cellules A et C (voisine de B) et réponse du modèle thermique pour chaque cellule.....	158
Fig. 4.7. Validation du modèle électrique pour les deux décharges à 3C et 5C sur la cellule B.	159
Fig. 4.8. Résultats de validation du modèle thermique de la surface et des clinquants de la cellule B pour un profil CC+CV à 3C et 5C.....	160
Fig. 4.9. Illustration du bilan d'énergie thermique dans le cas où la cellule centrale B est sollicitée en CC+CV à 3C et 5C.	160
Fig. 4.10. Profil de température des cellules A et C (voisine de B) et réponse du modèle thermique pour chaque cellule.....	160
Fig. 4.11. Images infrarouges prises par caméra thermique durant le profil 5C sur la cellule B à différent temps.	162
Fig. 4.12. Comparaison des résultats du modèle thermique du câble et des points de mesures par imagerie thermique sur le câble. À gauche, le profil de température en fonction de la longueur de câble. À droite, profil spatiotemporel de la température le long du câble. .	163
Fig. 4.13. Charge d'équilibrage en tension avec critère d'arrêt des cellules du module (gauche), et vérification de la capacité des trois cellules (droite).....	164
Fig. 4.14. Schéma du modèle électrique du module 3S1P.....	165
Fig. 4.15. Schéma simplifié du couplage des modèles thermiques du module 3S1P et illustration de l'identification des paramètres électriques et thermiques pour le module 3S en enceinte thermorégulée à 25 °C.	166
Fig. 4.16. Vérification des tensions des cellules (gauche) et validation du modèle électrique (droite).....	167
Fig. 4.17. Images infrarouges prises par caméra thermique durant le profil 10C 10 s sur le module 3S1P à différent temps. De gauche à droite les cellules A, B et C.	167
Fig. 4.18. Résultat de validation des modèles thermiques des clinquants aux extrémités positive et négative du module pour des sollicitations dynamiques de à 10C et 10 s. ...	168
Fig. 4.19. Validation des modèles thermiques des cellules A, B et C du module 3S1P durant le profil 10C 10 s, en considérant les ratios $\xi_4 = 50 \%$ et $\xi_4 = 50 \%$	169
Fig. 4.20. Validation des modèles thermiques des cellules A, B et C du module 3S1P durant le profil 10C 10 s, en considérant les ratios $\xi_4 = 70 \%$ et $\xi_4 = 30 \%$	169
Fig. 4.21. Validation du modèle électrique pour le profil CC+CV à 3C sur le module 3S1P.	170

Table des Figures

Fig. 4.22. Validation thermique des clinquants (gauche) et des cellules (droite) du module 3S1P pour le profil CC+CV à 3C.	171
Fig. 4.23. Validation du modèle électrique pour le profil CC+CV à 5C sur le module 3S1P.	171
Fig. 4.24. Validation thermique des clinquants (gauche) et des cellules (droite) du module 3S1P pour le profil CC+CV à 5C.	172
Fig. 4.25. Schéma simplifié de l'architecture réseau pour une gestion de maintien de la puissance engagée.	173
Fig. 4.26. Vérification des tensions des cellules (gauche) et validation du modèle électrique du module (droite).	174
Fig. 4.27. Réponse du modèle thermique pour la cellule B centrale et mesure de température.	174
Fig. 4.28. Schéma simplifié de l'architecture réseau pour une gestion d'autoconsommation.	175
Fig. 4.29. Vérification des tensions des cellules (gauche) et validation du modèle électrique du module (droite).	176

Liste des Tableaux

Table 1.1. Principales caractéristiques de quelques technologies de stockage avec leurs avantages et inconvénients [14]–[17].	24
Table 1.2. Résumé des différentes chimies de matériaux pour la cathode selon leur structure cristalline avec leur spécificité théorique et leur niveau de développement [28].	33
Table 1.3. Quelques accidents recensés dans le monde de véhicules électriques impliquant directement la batterie [36].	40
Table 2.1. Résumé des différents modèles électriques étudiés avec leurs avantages et inconvénients.	94
Table 3.1. Liste des paramètres représentés à la figure (Fig. 3.3).	108
Table 3.2. Résumé des caractéristiques thermogéométriques des matériaux probables à l'intérieur du boîtier.	138
Table 3.3. Résultats des calculs de conductivité thermique.....	138
Table 3.4. Résultats des paramètres de l'ajustement et capacité calorifique estimée à 25 °C.	141
Table 4.1. Tableau résumé des paramètres utilisés pour le calcul du nombre de Grashof.	161
Table 4.2. Résumé des résultats du bilan d'énergie thermique du modèle.....	170
Table 4.3. Résumé des résultats du bilan d'énergie thermique du modèle pour les régimes CC+CV à 3C et 5C en charge et décharge cumulées.	172

