HAL
open science

Modélisation de l'influence de la rapidité de recharge totale ou partielle sur les performances électro-thermiques et la durée de vie des batteries pour applications automobiles

Romain Mathieu

To cite this version:

Romain Mathieu. Modélisation de l'influence de la rapidité de recharge totale ou partielle sur les performances électro-thermiques et la durée de vie des batteries pour applications automobiles. Electronique. Université de Bordeaux, 2020. Français. NNT : 2020BORD0026 . tel-02920329

HAL Id: tel-02920329

https://theses.hal.science/tel-02920329v1

Submitted on 24 Aug 2020

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.

THÈSE PRÉSENTÉE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR

SPÉCIALITÉ ÉLECTRONIQUE

Par Romain Mathieu

Modélisation de l'influence de la rapidité de recharge totale ou partielle sur les performances électro-thermiques et la durée de vie des batteries pour applications automobiles

Sous la direction de Jean-Michel Vinassa

Et co-direction de Olivier Briat

Soutenue le *lundi 9 Mars 2020*

Devant le jury composé de :

Présidente	Mme. Marie-Cécile Péra	Professeur des universités	Univ. Franche-Comté, FCLAB
Rapporteurs	M. Christophe Forgez	Professeur des Universités	UTC Compiègne, Roberval
	M. Pascal Venet	Professeur des Universités	Univ. Lyon 1, Ampère
Examinatrices	Mme. Geneviève Duchamp	Professeur des Universités	Univ. Bordeaux, IMS
	Mme. Valérie Sauvant-Moynot	Docteur, Directrice de département	IFP Énergies Nouvelles
Encadrant	M. Philippe Gyan	Docteur, Ing. de recherche	Groupe Renault
Co-Directeur	M. Olivier Briat	Maître de Conférences, HDR	Univ. Bordeaux, IMS
Directeur	M. Jean-Michel Vinassa	Professeur des Universités	Bordeaux INP, IMS

Titre - Modélisation de l'influence de la rapidité de recharge totale ou partielle sur les performances électro-thermiques et la durée de vie des batteries pour applications automobiles

Résumé - La charge rapide des batteries est un enjeu majeur pour le développement de l'automobile électrique. Côté infrastructure, un déploiement de chargeurs de haute voire très haute puissance est en cours. Ces hautes puissances motivent une recherche sur les batteries, dans l'objectif de réduire significativement leurs durées de charge.

Pour une cellule de batterie de caractéristiques données, la puissance de charge est limitée par des considérations électriques, thermiques et de durée de vie. Cette thèse souhaite alors apporter une contribution à la réduction du temps de charge, par une approche numérique de modélisation, simulation et optimisation. Elle compare également 4 références de cellules de différents matériaux et différentes densités d'énergie.

Tout d'abord, des modèles du comportement électrique, thermique et de vieillissement d'une cellule sont développés séparément, puis couplés. De manière systématique, les modèles sont présentés, leurs procédures de calibration sont décrites, et ils sont comparés à des résultats expérimentaux. Une attention particulière est portée à l'effet des forts régimes de courant dans différentes conditions thermiques. Ceci a permis d'étendre leurs domaines de validité respectifs.

Ensuite, une campagne de vieillissement accéléré est réalisée sur 3 références de cellules. Elle compare l'effet du courant de charge, de la tension de fin de charge et de différentes conditions thermiques sur la dégradation, dans le cadre d'un protocole de charge référence. Les résultats ont permis d'identifier plusieurs stratégies pour la réduction du temps de charge, au niveau du choix d'une référence de cellule, de la gestion thermique, et de l'optimisation du protocole de charge.

Enfin, cette dernière stratégie est étudiée. Une méthode de définition par optimisation numérique d'un protocole de charge à plusieurs niveaux de courant constant est développée. Elle se base sur le modèle électro-thermique mis en place. La méthode est utilisée pour définir 5 protocoles de charge optimisés qui sont soumis à des essais de vieillissement accéléré. La dégradation est ensuite comparée à celle observée pour le protocole de charge référence. Dans des conditions comparables au protocole référence, les protocoles optimisés permettent de réduire le temps de charge et/ou la dégradation.

Mots-clés - Véhicule électrique ; Batteries ; Lithium-ion ; Charge rapide ; Modélisation ; Électrique ; Thermique ; Vieillissement ; Protocole de charge ; Optimisation numérique

---

Laboratoire

IMS Bordeaux - Laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système
UMR CNRS 5218
351 Cours de la Libération - Bâtiment A31
33400 - Talence

Title - Modeling of the impact of total or partial fast charge on the electro-thermal performances and the lifetime of batteries for automotive applications

Abstract - Fast charging of batteries is a major challenge for the development of electric vehicles. A deployment of high power chargers is underway. These high power levels motivate research on batteries, with the aim of significantly reducing their charging times.

For a battery cell of given characteristics, the charging power is limited by electrical, thermal and lifetime considerations. This thesis then wishes to make a contribution to the reduction of the charging time, by taking a numerical approach including modeling, simulation and optimization. It also compares 4 cell references of different materials and different energy densities.

First, models of the electrical, thermal and aging behavior of a cell are developed separately, then coupled. In a systematic way, the models are presented, their calibration procedures are described, and they are compared with experimental data. Particular attention is paid to the effect of high current regimes under different thermal conditions. This made it possible to extend their respective domains of validity.

Then, an accelerated aging campaign is carried out on 3 cell references. It compares the effect of the charging current, the end-of-charge voltage and different thermal conditions on the degradation, within the framework of a reference charging protocol. The results made it possible to identify several strategies for reducing the charging time, regarding the choice of a cell reference, thermal management, and the optimization of the charging protocol.

This last strategy is finally studied. A method of definition of a charge protocol, containing several stages of constant current, is developed based on numerical optimization. The method makes uses the electro-thermal model implemented. It is then used to define 5 optimized charging protocols which are subjected to accelerated aging tests. The degradation is compared to that observed for the reference charging protocol. Under comparable conditions with the reference protocol, the optimized protocols make it possible to reduce the charging time and/or the degradation.

Keywords - Electric vehicle ; Batteries ; Lithium-ion ; Fast charge ; Modeling ; Electrical ; Thermal ; Ageing ; Charging protocol ; Numerical optimization

Laboratory

IMS Bordeaux - Laboratory of Integration, from Materials to Systems
UMR CNRS 5218
351 Cours de la Libération - Bâtiment A31
33400 - Talence

Remerciements

Ce manuscrit finalise 3 années de doctorat et je me dois donc de remercier de nombreuses personnes. Je présente d'avance mes excuses pour tous ceux qui ne sont pas cités.

Tout d'abord, je souhaite remercier Messieurs Christophe Forgez et Pascal Venet pour avoir accepté d'évaluer mes travaux. Vous avez su faire des commentaires pertinents sur les forces et les manques qu'ils comportent. Ceci m'a permis d'avoir un point de vue nouveau sur mon travail et il était le bienvenu. Je remercie également les autres membres du jury : Madame Marie-Cécile Péra, qui a magnifiquement présidé, Madame Geneviève Duchamp, grande directrice du groupe Fiabilité, et Madame Valérie Sauvant-Moynot, qui m'avait auparavant accueilli à l'IFP Énergies Nouvelles pour un stage qui m'a beaucoup enrichi. Vous avez tous lu attentivement un manuscrit qui était dense et long, je suis heureux que vous l'ayez finalement jugé intéressant. J'ai beaucoup apprécié les discussions que nous avons pu avoir lors de cette soutenance, qui restera pour moi une belle conclusion.

Parmi les membres du jury, je n'oublie bien sûr pas mes encadrants, auxquels je réserve un paragraphe dédié. Merci à toi Philippe. Tu m'as toujours suivi et donné de nombreux conseils sur tous les aspects de la thèse. Ils m'ont permis d'être plus rigoureux et de construire bloc par bloc le travail qui a abouti à ce manuscrit. J'ai beaucoup appris grâce à toi et cela me servira pendant longtemps. Olivier, merci à toi également. Tu as su m'épauler dans mes rédactions et mettre la main dans le cambouis des équations avec moi. Ta sagesse m'a également aidé à prendre de nombreuses décisions difficiles. Enfin Jean-Michel, merci à toi. Tu as été un vrai directeur de thèse, ce qui fait écho au guerrier que tu es pour faire vivre ton équipe. C'est probablement nécessaire dans une recherche publique de plus en plus incertaine. J'ai apprécié ta droiture et ta franchise qui m'ont permis de toujours savoir où j'en étais et de pousser plus loin. Tous les quatre, nous avons des connaissances et personnalités très différentes, ce qui a mené à des discussions animées mais aussi à un croisement des idées et des disciplines qui, je le crois, fait finalement la richesse de cette thèse.

Je souhaite ensuite remercier toutes les personnes que j'ai pu rencontrer dans le cadre du travail, au sein de l'équipe Innovation Batteries de Renault et du groupe Fiabilité de l'IMS. J'ai apprécié intégrer vos équipes et les discussions que nous avons pu avoir, sources de nombreuses découvertes pour moi. Je remercie également les membres du projet Mobicus, auquel j'ai eu la chance de participer sur sa fin, avec une pensée pour Denis Porcellato. Je remercie les jeunes vigoureux que j'ai côtoyé : Pierre, Caroline, Simon, Georges, Guillaume, Thomas, Laurine, Jean-Marie, Bayanis, Florent, Ming Ming et plein d'autres encore. J'ai passé des moments forts sympathiques avec vous. Aussi gros merci à toi Simone qui nous accueille toujours au laboratoire avec ta grande gentillesse, mais aussi tes petits gâteaux de fin d'après-midi qui m'ont aidé à résister plus longtemps et à entretenir mon ventre. Je vous remercie particulièrement, Jean-Yves et Cyril, pour votre aide précieuse à la mise en place et à la réalisation des essais sur la plateforme Cacyssée. Vous ne faites pas que faciliter le travail, mais vous le permettez tout court. J'en arrive maintenant aux autres membres de l'équipe de rêve des batteries de l'IMS. Grands mercis : à Issam, mon mentor de doctorant, jamais à court de solution(s) quel que soit le problème, à Yuanci, pour ta gentillesse et toute ton aide (et m'avoir proclamé « roi de Matlab »), à Armande, je te souhaite la réussite pour ta carrière d'enseignante chercheuse, à Matthieu, serviable et toujours ardent pour discuter des grandes idées, à Ruben, le (grand) petit dernier.

Je remercie enfin mes proches. Mes amis tout d'abord, que j'ai l'a chance d'avoir. Merci à vous tous et à ceux qui ont pu se déplacer pour la soutenance. Restez comme vous êtes, sans oublier de vous

améliorer tout de même. Merci à toi Quentin, pour avoir supporté toutes mes fantaisies et payer la moitié du loyer. Je ne garderai que des bons souvenirs de la rue de Lalande. Merci à toi Isa, pour avoir partagé ces dernières années avec moi, dans les joies et les moments difficiles. Lo hicimos y ahora podemos mirar al futuro. Enfin merci à toute ma famille et mes plus proches : Pauline, Hervé, Maman, Papa. Vous m'avez toujours soutenu et vous avez continué à le faire pendant mon doctorat. Je vous dois énormément.

J'ai beaucoup appris et surtout grandi pendant cette période. J'en garderai des souvenirs inoubliables. Merci à vous tous, je vous souhaite le meilleur à venir.

Romain, Bordeaux, le 20 Mars 2020.

Table des matières

Table des matières vii

Liste des figures xi

Liste des tableaux xv

Nomenclature xvii

Introduction générale 1

1 Problématique de la charge rapide des batteries dans l'application automobile 3
1.1 Évolution du véhicule électrifié et de sa recharge 4
1.1.1 Contexte de la recharge rapide dans le marché du véhicule électrifié 4
1.1.2 Solutions de recharge des véhicules électrifiés 10
1.1.3 Systèmes de recharge actuels et puissances associées 12
1.2 La charge rapide des cellules de batteries 18
1.2.1 Principe de fonctionnement d'un accumulateur électro-chimique et constituants 18
1.2.2 Grandeurs caractéristiques 19
1.2.3 Passage de la sollicitation en charge entre l'échelle du véhicule et l'échelle de la cellule 22
1.2.4 Origines des limitations du régime de charge des cellules 24
1.2.5 Matériaux d'électrodes pour l'automobile et la recharge rapide 30
1.3 Étude envisagée de la recharge rapide 36
1.3.1 Motivations et objectifs 36
1.3.2 Méthodes envisagées 37
1.3.3 Caractéristiques des cellules étudiées 38
1.4 Conclusion du premier chapitre 40
1.4.1 Présentation du plan 40

2 Modélisation de l'échauffement d'une cellule sous forts courants 43
2.1 Apports de la littérature concernant la modélisation thermique 44
2.2 Objectifs de la modélisation thermique proposée 46
2.3 Phénomènes thermiques et modélisation 47
2.3.1 Bilan thermique des volumes considérés 48
2.3.2 Sources de chaleur internes à la cellule 49
2.3.3 Échanges thermiques internes et vers l'environnement 50
2.3.4 Équations de modèles thermiques de la cellule seule 52
2.4 Détermination des paramètres des modèles de la cellule seule 55
2.4.1 Mesures expérimentales de capacité thermique lors d'un refroidissement . 56
2.4.2 Identification numérique des paramètres à partir d'un échelon de chaleur 62
2.4.3 Comparaison de mesures potentiométriques et calorimétriques de la chaleur entropique 68
2.5 Modélisation fine du comportement thermique des cellules cylindriques 74
2.5.1 Mise en évidence des phénomènes thermiques à considérer 74
2.5.2 Modèle complet et simplifié des cellules cylindriques 76
2.5.3 Identification numérique des paramètres à partir d'un échelon de chaleur 78

2.6 Discussions concernant la modélisation de l'échauffement sous courant 83
2.7 Conclusion sur la modélisation thermique 85

3 Modélisation du comportement électrique sous sollicitation dynamique en courant 87
3.1 Apports de la littérature concernant la modélisation électrique 88
3.2 Objectifs de la modélisation électrique proposée 92
3.3 Comportement électrique et modélisation 93
3.3.1 Éléments du circuit électrique équivalent 93
3.3.2 Synthèse a priori des paramètres à déterminer et de leurs dépendances . . 96
3.3.3 Procédure d'identification des paramètres 97
3.4 Résultats de l'identification des paramètres et dépendances physiques 102
3.4.1 Capacité, définition du SOC et caractéristique de l'OCV 102
3.4.2 Résistance ohmique 103
3.4.3 Résistance de transfert de charge 104
3.4.4 Dépendance de la résistance de transfert de charge au courant 107
3.4.5 Résistances et constantes de temps de diffusion 110
3.5 Prise en compte des phénomènes de diffusion par une définition modifiée du SOC 117
3.5.1 Origine des surtensions de diffusion 117
3.5.2 Modification du modèle par la définition d'un SOC de non-équilibre . . . 118
3.5.3 Identification des paramètres 119
3.5.4 Explication des dépendances SOC-I des résistances de diffusion 122
3.6 Comparaison du modèle électro-thermique à des données expérimentales 124
3.7 Application du modèle à l'estimation de la charge-abilité 128
3.8 Discussions concernant la modélisation électrique 130
3.9 Conclusion sur la modélisation électrique 132

4 Modélisation du vieillissement en cyclage et étude expérimentale de la dégradation en charge rapide selon un protocole référence 133
4.1 Modélisation du vieillissement en cyclage à partir des données du projet MOBICUS 134
4.1.1 Apports de la littérature concernant les modèles de vieillissement 134
4.1.2 Campagne d'essais de vieillissement accéléré 138
4.1.3 Équations du modèle et paramètres à identifier 141
4.1.4 Calibration du modèle 142
4.1.5 Comparaison du modèle à des données expérimentales 148
4.1.6 Discussions sur les prédictions du modèle de l'effet du courant 150
4.2 Étude expérimentale comparative de la dégradation en charge rapide CC-CV . . . 154
4.2.1 Apports de la littérature concernant la dégradation en charge rapide . . . 154
4.2.2 Expériences de vieillissement accéléré 158
4.2.3 Influence du courant de charge sur la dégradation 162
4.2.4 Influence de la tension de fin charge sur la dégradation 164
4.2.5 Influence de la charge sur la dégradation selon les conditions thermiques . 165
4.2.6 Discussions sur le lien entre réduction du temps de charge et dégradation 166
4.3 Conclusion sur la modélisation et l'étude du vieillissement 171

5 Optimisation numérique d'un protocole de charge rapide multi-niveaux et étude expérimentale de la dégradation 173
5.1 Apports de la littérature sur les protocoles de charge et sur leur définition 174
5.1.1 Synthèse des protocoles de charge 174
5.1.2 Synthèse des méthodes de définition d'un protocole de charge 177

5.1.3 Objectifs de la propre étude 182
5.2 Définition d'un protocole de charge rapide multi-niveaux par optimisation numérique 184
5.2.1 Caractéristiques électro-thermiques disponibles des cellules 184
5.2.2 Définition du problème d'optimisation 185
5.2.3 Étude du cas non-contraint 188
5.2.4 Optimisation sous contraintes 191
5.3 Étude expérimentale de la dégradation en charge rapide multi-niveaux optimisée 194
5.3.1 Campagne de vieillissement accéléré en charge rapide optimisée 194
5.3.2 Comparaison de la dégradation en charge CC-CV et multi-niveaux optimisée 197
5.4 Discussions sur l'optimisation du protocole de charge 200
5.5 Conclusion sur la définition de protocoles de charge rapide 202

Conclusion générale **203**
Contributions 203
Perspectives 205

Bibliographie **207**

A Annexes **223**
A.1 Annexes au chapitre 2 223
A.2 Annexes au chapitre 3 225
A.3 Annexes au chapitre 4 230
A.4 Annexes au chapitre 5 232

Liste des figures

1.1 Synthèse des niveaux d'électrification d'un véhicule. 5
1.2 Ventes mondiales de véhicules électriques et hybrides rechargeables et parts de marché entre 2013 et 2018. 6
1.3 Montant estimé des aides financières à l'achat et part de marché des BEV et PHEV en 2015. 7
1.4 Évolution de l'énergie embarquée de BEV sortis et annoncés entre 2010 et 2020. . 9
1.5 Distribution de la distance totale parcourue en une journée par les véhicules personnels aux États-Unis. 10
1.6 Schéma de principe de la recharge d'un véhicule électrique par conduction. 12
1.7 Illustration du fonctionnement (en charge) d'un accumulateur lithium-ion. 19
1.8 Dynamiques temporelles des phénomènes de comportement d'un accumulateur. . 24
1.9 Courant et tension en fonction de la capacité en charge CC-CV à différents régimes de courant. 25
1.10 Effet du régime de courant sur le temps de charge en charge CC-CV. 26
1.11 Effet du régime de courant I_{cc} sur le comportement thermique. 27
1.12 Illustration des principaux mécanismes de dégradation en charge rapide pour une cellule lithium-ion. 28
1.13 Courbe de tension et transitions de phase du graphite. 29
1.14 Images au microscope électronique à balayage de graphite après 200 cycles à différents régimes de courant. 30
1.15 Stratégies d'amélioration des performances des matériaux. 31

2.1 Exemples de conception de cellules vues aux rayons-X. 47
2.2 Schéma des volumes considérés pour les deux géométries et superposition d'un modèle thermique à deux nœuds. 49
2.3 Équipements utilisés pour les essais de calibration thermique. 55
2.4 Équipements utilisés pour l'essai de refroidissement. 57
2.5 Mesures de température lors de l'essai de refroidissement. 59
2.6 Exemple, pour la cellule ref. A, du traitement des données de l'essai de refroidissement pour le modèle Th. A. 59
2.7 Identification des constantes de temps thermiques dans différents environnements pour le cylindre en aluminium lors de l'essai de refroidissement. 61
2.8 Exemple, pour la cellule ref. A, du traitement des données de l'essai de refroidissement en considérant le modèle Th. C. 62
2.9 Exemple, pour la cellule ref. A, des mesures lors de l'essai d'échauffement sous courant alternatif. 63
2.10 Écart de température mesuré et puissance thermique générée calculée pour les quatre cellules lors de l'essai d'échauffement. 65
2.11 Température de surface, dérivées première et seconde et ajustement des modèles Th. A et Th. C pour les références de cellule A et D lors de l'essai d'échauffement. 67
2.12 Exemple, pour la cellule ref. A, du traitement des données et des résultats des mesures potentiométriques de la chaleur entropique. 69
2.13 Mesures de courant et température lors de l'essai d'identification de $\frac{\partial U_{oc}}{\partial T}$ par une méthode calorimétrique pour les références de cellules A et D. 71
2.14 Traitement des données pour l'identification de $\frac{\partial U_{oc}}{\partial T}$ par une méthode calorimétrique pour les cellules A et D. 72

2.15 Comparaison des résultats d'identification du coefficient de chaleur entropique $\frac{\partial U_{oc}}{\partial T}$ selon la méthode potentiométrique ou calorimétrique. 73
2.16 Mesures de températures en surface et aux bornes sous courant alternatif carré pour les cellules ref. A, ref. D et VALENCE IFR26650. 75
2.17 Mesures de températures en surface et aux bornes sous courant alternatif carré pour la cellule A connectée sur deux supports. 75
2.18 Ajustement des résultats de simulation du modèle Th. Ds aux courbes de températures T_s et $T_\oplus$ mesurées sur support BH-1i et CBH-4. 80

3.1 Structure générale des modèles à circuits électriques équivalents. 89
3.2 Illustration des principaux phénomènes internes qui régissent le comportement électrique, représentée à l'échelle d'une particule de matière active et dans le sens de la lithiation. 93
3.3 Structure du modèle à circuit électrique équivalent utilisé et notations des paramètres. 93
3.4 Illustration de la définition du SOC. 94
3.5 Illustration qualitative de l'identification des différents phénomènes électriques en fréquentiel et en temporel. 98
3.6 Exemple des résultats des profils de courant utilisés pour la caractérisation. 101
3.7 Identification de U_{oc} à partir de l'essai en GITT à 45 °C. 102
3.8 Comparaison des OCV des cellules étudiées. 103
3.9 Identification de R_Ω à partir des données d'EIS. 104
3.10 Résistance R_Ω identifiée en fonction de la température et ajustement. 104
3.11 Identification de la résistance $R_\Omega + R_{ct}$ à partir des spectres d'impédance pour la cellule A à 25 °C et à différents SOC. 105
3.12 Identification de la résistance $R_\Omega + R_{ct}$ à partir des spectres d'impédance pour la cellule A à un SOC moyen et à différentes températures. 105
3.13 Résistance R_{ct} identifiée à partir des données d'impédance en fonction de la température et du SOC et ajustement à l'Équation 3.7. 106
3.14 Comparaison entre les mesures de résistances AC, avec l'EIS, et DC, avec un créneau de courant de 2 s. 107
3.15 Mesures de résistances internes pendant les créneaux de courant courts pour la cellule A et à SOC moyen. 108
3.16 Données de R_{ct} extraites des créneaux de courant courts et ajustement de la dépendance au courant. 109
3.17 Quantification de la dépendance de R_{ct} au courant en fonction de la température. 110
3.18 Comparaison de 3 méthodes d'estimation de l'OCV pendant les créneaux. 111
3.19 Mesures de résistances internes pendant les créneaux de courant longs. 112
3.20 Identification de la surtension de diffusion η_{diff} par soustraction de $\eta_\Omega + \eta_{ct}$ aux mesures de tension. 113
3.21 Identification des paramètres de diffusion dans le cas de $n = 1$ élément Z_{RC} de diffusion. 114
3.22 Sensibilités des éléments de diffusion aux conditions de fonctionnement. 115
3.23 Ajustement d'une fonction de dépendance à T et à SOC aux $R_{diff,k}$ identifiés dans le cas $n = 2$ éléments Z_{RC} de diffusion et avec $\tau_{diff,k}$ fixées. 115
3.24 Illustration des phénomènes de diffusion représentés à l'échelle d'une particule de matière active. 117

3.25 Comparaison entre (a) le modèle électrique avec définition de SOC à l'équilibre et éléments Z_{RC} de diffusion et (b) le modèle proposé avec une définition de SOC de non-équilibre. 118
3.26 Identification de ΔSOC_{neq} lors des créneaux de courant de 3 min. 120
3.27 ΔSOC_{neq} identifié à ±1,5 A et à différentes températures. 120
3.28 ΔSOC_{neq} identifié à différents courants et différentes températures. 121
3.29 Valeurs de δ_{sneq} et τ_{sneq} identifiées. 122
3.30 Identification du sous-modèle de $\delta_{sneq} = f(T, I)$. 122
3.31 Explication des dépendances SOC-I des résistances de diffusion à partir du modèle de SOC_{neq}. 123
3.32 Schéma de principe de l'intégration du modèle électro-thermique couplé et d'un bloc de contrôle de la charge dans le simulateur. 125
3.33 Comparaison de la tension (haut) et de la température (bas) entre la simulation et des **charges** CC-CV à différents courants et différentes températures pour la réf. de cellule **A**. 126
3.34 Comparaison de la tension (haut) et de la température (bas) entre la simulation et des **décharges** CC-CV à différents courants et différentes températures pour la réf. de cellule **A**. 127
3.35 Estimation de la charge-abilité par simulation. 128

4.1 Conditions expérimentales des essais de cyclage et de calendaire utilisés pour la calibration du modèle. 139
4.2 Données d'évolution de la capacité lors du projet MOBICUS. 140
4.3 Identification du facteur de dépendance au temps. 142
4.4 Influence des facteurs de vieillissement sur le taux de dégradation. 145
4.5 Comparaison entre le modèle final et les données de capacité en cyclage utilisées pour sa calibration. 147
4.6 Comparaison entre le modèle final et les données de capacité en calendaire utilisées pour sa calibration. 148
4.7 Schéma de principe de l'intégration du modèle de vieillissement à l'outil de simulation. 149
4.8 Comparaison entre les prédictions du modèle et les données expérimentales de vieillissement mixte cyclage/calendaire. 149
4.9 Prédictions du modèle en vieillissement calendaire. 150
4.10 Prédictions du modèle en vieillissement de cyclage. 151
4.11 Prédictions du modèle sur des plages de cyclage étendues. 152
4.12 Informations sur les cellules à l'état initial. 158
4.13 Courant, tension et température de la première charge suivie de 15 min de pause à 25 °C, 4 A. 160
4.14 Tension et température lors des 10 premières heures de cyclage à 25 °C, 4 A. 161
4.15 Influence du courant de charge sur la dégradation. 163
4.16 Influence de la tension de fin de charge sur la dégradation. 164
4.17 Influence de la température ambiante sur la dégradation. 165
4.18 Synthèse des données de vieillissement en charge rapide CC-CV. 167
4.19 Comparaison des pertes de capacité en fonction de l'énergie déchargée cumulée. . 169

5.1 Illustration du profil de courant et de tension de quatre protocoles de charge fondamentaux et mise en évidence de leurs paramètres. 175
5.2 Caractéristiques électro-thermiques disponibles dans le modèle. 184

5.3 Position du pic central du graphite dans l'échelle de SOC des cellules étudiées . . 185
5.4 Limites de recherche de la charge. 187
5.5 Schéma de principe de l'optimisation. 188
5.6 Évolution des fonctions coût individuelles en fonction du courant (cas $n = 1$, CC-CV) 189
5.7 Effet de la pondération sur le protocole optimal (cas $n = 1$, CC-CV) 190
5.8 Exemple du fonctionnement de l'optimisation (cas $n = 2$, MSCC-CV). 190
5.9 Protocoles optimaux à différentes températures pour la réf. de cellule A (cas $n = 10$, MSCC-CV). 191
5.10 Exemple de l'effet des contraintes sur la solution (cas $n = 2$, MSCC). 192
5.11 Protocoles MSCC optimaux pour la campagne de vieillissement. 195
5.12 Comparaison des protocoles MSCC optimisés et CC-CV à 25 °C (Cas A, B et C) : (haut) profils de courant en fonction du temps et (bas) évolution de la capacité relative en fonction du nombre de cycle de charge/décharge. 198
5.13 Comparaison des protocoles MSCC optimisés et CC-CV à 5 et 45 °C (Cas D et E) : (haut) profils de courant en fonction du temps et (bas) évolution de la capacité relative en fonction du nombre de cycle de charge/décharge. 199
5.14 Comparaison des temps de charge et dégradations des protocoles CC-CV et MSCC optimisés. 200

A.1 Estimation de la puissance thermique générée lors de l'essai d'échauffement sous courant alternatif. 223
A.2 Comparaison de la tension (haut) et de la température (bas) entre la simulation et des **charges** CC-CV à différents courants et différentes températures pour la réf. de cellule **B**. 227
A.3 Comparaison de la tension (haut) et de la température (bas) entre la simulation et des **charges** CC-CV à différents courants et différentes températures pour la réf. de cellule **C**. 228
A.4 Comparaison de la tension (haut) et de la température (bas) entre la simulation et des **charges** CC-CV à différents courants et différentes températures pour la réf. de cellule **D**. 229
A.5 Influence du courant de charge sur la dégradation. 230
A.6 Influence de la tension de fin de charge sur la dégradation. 231
A.7 Influence de la température environnementale sur la dégradation. 231
A.8 Calcul d'un courant $I_{max} = f(T, SOC)$ à partir des caractéristiques électro-thermiques du modèle. 232
A.9 Protocoles MSCC optimaux pour la campagne de vieillissement : profils de courant en fonction du SOC simulés pour les cinq conditions. 233
A.10 Comparaison des protocoles MSCC optimisés et CC-CV à 25 °C (Cas A, B et C) : profils de courant en fonction du SOC. 233
A.11 Comparaison des protocoles MSCC optimisés et CC-CV à 5 et 45 °C (Cas D et E) : profils de courant en fonction du SOC. 233

Liste des tableaux

1.1 Calcul des puissances apparentes et actives en régimes mono et triphasé. 13
1.2 Puissances apparentes et actives standards en France en courant alternatif. 14
1.3 Principaux connecteurs actuels et caractéristiques. 14
1.4 Exemples de bornes de recharge disponibles en Europe. 16
1.5 Caractéristiques du pack, des cellules et de la charge des 5 BEVs les plus vendus en Europe en 2017. 23
1.6 Ordres de grandeur caractéristiques de temps et régime de charge. 24
1.7 Principaux matériaux d'électrodes négatives et caractéristiques. 32
1.8 Principaux matériaux d'électrodes positives et caractéristiques. 33
1.9 Caractéristiques des cellules étudiées. 39

2.1 Analogie électrique-thermique. 48
2.2 Modèles thermiques génériques et équations. 54
2.3 Résultats d'identification pour l'essai de refroidissement en considérant le modèle Th. A. 60
2.4 Résultats d'identification pour l'essai de refroidissement du cylindre en aluminium dans différents environnements. 60
2.5 Résultats d'identification pour l'essai de refroidissement en considérant le modèle Th. C. 62
2.6 Résultats d'identification de la résistance d'échange avec l'extérieur R_{s-e} en régime permanent lors de l'essai d'échauffement. 66
2.7 Paramètres identifiés par l'ajustement au modèle Th. A lors de l'essai d'échauffement, pour les cellules A et D. 66
2.8 Modèle thermique complet et simplifié des cellules cylindriques sur support et équations. 77
2.9 Paramètres identifiés par l'ajustement des résultats de simulation du modèle Th. Ds aux courbes de températures T_s et $T_\oplus$ mesurées pour la référence de cellule A sur supports BH-1i et CBH-4. 81

3.1 Paramètres du modèle électrique et dépendances physiques *a priori*. 97
3.2 Niveaux de courants de variations de SOC $I_{\Delta SOC}$ et des créneaux I_p utilisés pour la caractérisation des paramètres de l'impédance. 101
3.3 Comparaison des capacités nominales et des capacités maximales mesurées lors de l'essai de GITT. 103
3.4 Ordres du polynôme de l'Équation 3.7 pour ajuster les données de dépendance à T et au SOC de R_{ct} de chaque cellule et coefficient de détermination. 107
3.5 Niveaux de courants I_{cc} et I_{cv} des essais de charges et décharges CC-CV utilisés pour la comparaison au modèle. 124
3.6 Coefficients d'échange estimés et erreurs sur la tension et la température de surface du modèle par rapport à des **charges** CC-CV pour la réf. de cellule **A**. 126
3.7 Coefficients d'échange estimés et erreurs sur la tension et la température de surface du modèle par rapport à des **décharges** CC-CV pour la réf. de cellule **A**. 127
3.8 Paramètres du modèle électrique initial et dépendances physiques *a posteriori*. . . 130
3.9 Paramètres du modèle électrique avec définition de SOC de non-équilibre et dépendances physiques *a posteriori*. 131

4.1 Conditions d'essais mixtes calendaire/cyclage. 140
4.2 Identification des taux de dégradation k_Q ($\alpha_Q = 0{,}706$) pour toutes les conditions de cyclage et de calendaire. 143
4.3 Résultats de la régression multilinéaire au modèle final. 146
4.4 Synthèse de la littérature sur le vieillissement en charge rapide « non-optimisée ». 155
4.5 Campagne de vieillissement en charge CC-CV sur les trois cellules cylindriques. . 160

5.1 Synthèse bibliographique sur la définition d'un protocole de charge par optimisation numérique. 183
5.2 Seuils de tension des étapes du protocole MSCC utilisées pour la campagne de vieillissement. 194
5.3 Conditions thermiques et contraintes sur le temps de charge et le SOC final pour définir les protocoles MSCC de la campagne de vieillissement. 195
5.4 Campagne de vieillissement en charge MSCC optimisée. 197

A.1 Coefficients d'échange estimés et erreurs sur la tension et la température de surface du modèle par rapport à des **charges** CC-CV pour la réf. de cellule **B**. 227
A.2 Coefficients d'échange estimés et erreurs sur la tension et la température de surface du modèle par rapport à des **charges** CC-CV pour la réf. de cellule **C**. 228
A.3 Coefficients d'échange estimés et erreurs sur la tension et la température de surface du modèle par rapport à des **charges** CC-CV pour la réf. de cellule **D**. 229

Nomenclature

Sigles

μHEV Véhicule micro-hybride (de l'ang. *micro hybrid electric vehicle*).

AC Courant alternatif (de l'ang. *alternative current*.)

BEV Véhicule électrique à batterie de stockage (de l'ang. *battery electric vehicle*).

BMS Système de gestion de la batterie (de l'ang. *battery management system*).

CC-CV Protocole de charge ou décharge composé d'une phase à courant constant suivie d'une phase à tension constante (de l'ang. *constant current-constant voltage*)

CT Protocole de charge selon une trajectoire de courant (de l'ang. *current trajectory*)

DC Courant continu (de l'anglais. *direct current*).

ECM Modèle électrique à circuit équivalent (de l'ang. *equivalent circuit model*)

FCEV Véhicule électrique à pile à combustible (de l'ang. *fuel cell electric vehicle*).

G Matériau d'électrode négative au lithium graphite (formule Li_xC_6)

HEV Véhicule hybride (de l'ang. *hybrid electric vehicle*).

LFP Matériau d'électrode positive au lithium fer phosphate (formule Li_yFePO_4)

LMO Matériau d'électrode positive au lithium manganèse (formule $Li_yMn_2O_4$)

LTO Matériau d'électrode négative au lithium titane (formule $Li_{4x}Ti_5O_{12}$)

mHEV Véhicule hybride léger (de l'ang. *mild hybrid electric vehicle*).

MSCC Protocole de charge à plusieurs niveaux de courant constant (de l'ang. *multi-stage of constant current*)

NCA Matériau d'électrode positive au lithium nickel cobalt aluminium (formule $Li_yNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O_2$)

NEDC Cycle de conduite d'homologation de la Comission Européenne simulant une conduite en ville et sur autoroute. Il est constitué d'accélérations, de décélérations et de paliers de vitesses constants. Il a été remplacé par le cycle WLTP en 2018.

NMC Matériau d'électrode positive au lithium nickel manganèse cobalt (formule $Li_yNi_aMn_bCo_cO_2$)

PC Protocole de charge par impulsions (de l'ang. *pulse charging*)

PHEV Véhicule hybride rechargeable (de l'ang. *plug-in hybrid electric vehicle*).

SEI Couche d'inter-phase électrolyte/solide (de l'ang. *solid electrolyte interphase*)

Th. A/B/C/D/Ds Identifications de modèles thermiques employées dans le chapitre 2

VT Protocole de charge selon une trajectoire de tension (de l'ang. *voltage trajectory*)

WLTP Cycles de conduite d'homologation internationaux. La procédure comprends 3 cycles urbain, extra-urbain et mixte. Les 3 cycles sont constitués de nombreux arrêts et accélérations/décélérations

Abréviations

$\oplus$ Borne positive/négative (thermique)

ξ	Indicateur de vieillissement, désignant selon le contexte une capacité Q, une résistance R, ou les indicateurs d'état de santé SOH_Q et SOH_R	
c	Cœur (thermique)	
ch	Charge	
dch	Décharge	
e	Environnement (thermique)	
nom	Nominal	
s	Surface (thermique)	

Constantes physiques

σ	Constante de Stefan-Boltzmann	$5{,}67 \times 10^{-8}$ W m^{-2} K^{-4}
R_g	Constante universelle des gaz parfaits	8,314 462 J mol^{-1} K^{-1}

Symboles

α_ξ	Facteur de dépendance au temps du modèle de vieillissement (4.1) de l'indicateur ξ	s.u.
ΔSOC	Variation d'état de charge	s.u.
ΔSOC_{neq}	Écart entre SOC_{neq} et SOC_{eq}	s.u.
δ_{sneq}	Amplitude du ΔSOC_{neq} en régime permanent, divisée par I	A^{-1}
$\dot{Q}_\oplus$	Génération de chaleur dans les connexions côté borne positive/négative	W
$\dot{Q}_c$	Génération de chaleur au cœur	W
η	Surtension	V
η_Ω	Surtension ohmique	V
η_{ct}	Surtension de transfert de charge	V
$\eta_{diff,k}$	Surtension de diffusion associée à l'élément Z_{RC} k	V
γ_{soc}	Position du pic central du graphite dans l'échelle de SOC	s.u.
τ_{ct}	Constante de temps associée à la résistance de transfert de charge	s
$\tau_{diff,k}$	Constante de temps associée à la résistance de diffusion de l'élément Z_{RC} k	s
τ_{sneq}	Constante de temps associée à δ_{sneq}	s
$\tilde{J}_{el}$	Coût d'optimisation sur les pertes énergétiques	s.u.
$\tilde{J}_{eoc}$	Coût d'optimisation sur les surtensions en fin de charge	s.u.
$\tilde{J}_{tc}$	Coût d'optimisation sur le temps de charge	s.u.
C_c	Capacité thermique de cœur	J K^{-1}
C_s	Capacité thermique de surface	J K^{-1}
DOD	Profondeur de décharge (ang. *depth of discharge*)	s.u.
E	Énergie	Wh
E_{eff}	Efficacité énergétique	s.u.
h	Coefficient d'échange thermique	W m^{-2} K^{-1}

I	Courant ou intensité	A
I_{cc}	Courant de la phase CC du protocole CC-CV	A
I_{cv}	Courant de fin de la phase CV du protocole CC-CV	A
I_{lb}	Borne inférieure sur le courant pour l'optimisation	A
I_{ref}	Courant minimal référence (C/10 ici)	A
I_{ub}	Borne supérieure sur le courant pour l'optimisation	A
k_ξ	Taux de dégradation du modèle de vieillissement (4.1) de l'indicateur ξ	jours$^{-\alpha}$
P	Puissance	W
Q	Capacité	Ah
Q_0	Capacité à l'état neuf	Ah
Q_{max}	Capacité maximale	Ah
Q_{nom}	Capacité nominale	Ah
R	Résistance interne	Ω
R_0	Résistance à l'état neuf	Ω
R_Ω	Résistance ohmique	mΩ
$R_{\oplus-e}$	Résistance thermique entre la borne positive/négative et l'environnement	K W^{-1}
$R_{c-\oplus}$	Résistance thermique entre le cœur et la borne positive/négative	K W^{-1}
R_{c-s}	Résistance thermique entre le cœur et la surface	K W^{-1}
R_{ct}	Résistance de transfert de charge	mΩ
$R_{diff,k}$	Résistance de diffusion associée à l'élément Z_{RC} k	mΩ
$R_{el,\oplus}$	Résistance électrique produisant la puissance thermique $\dot{Q}_\oplus$	Ω
$R_{s-\ominus}$	Résistance thermique entre la surface et la borne négative (cellules cylindriques)	K W^{-1}
R_{s-e}	Résistance thermique entre la surface et l'environnement	K W^{-1}
SOC	État de charge (ang. *state of charge*)	s.u.
SOC_{eq}	SOC d'équilibre (équivalent à SOC)	s.u.
SOC_{neq}	SOC de non-équilibre	s.u.
SOH	État de santé (ang. *state of health*)	s.u.
SOH_Q	État de santé en capacité	s.u.
SOH_R	État de santé en résistance	s.u.
$T_\oplus$	Température de borne positive/négative	°C
T_c	Température de cœur	°C
T_e	Température extérieure/Température ambiante	°C
T_{max}	Température maximale	°C
T_s	Température de surface	°C

U	Tension	V
U_{cv}	Tension de charge de la phase CV du protocole CC-CV	V
U_{max}	Tension limite haute	V
U_{min}	Tension limite basse	V
U_{nom}	Tension nominale	V
U_{oc}	Tension de circuit ouvert	V
$\frac{\partial U_{oc}}{\partial T}$	Coefficient de chaleur entropique/réversible	V K^{-1}

Introduction générale

L'effort de réduction des émissions de gaz à effet de serre demande une électrification de la mobilité. En particulier, le domaine automobile est fortement sollicité par des normes anti-pollution plus contraignantes et par une prise de conscience écologique grandissante chez les usagers. Afin de répondre à ces attentes, les constructeurs de véhicules développent depuis une dizaine d'années de nouveaux modèles hybrides et électriques. L'alliance Renault-Nissan a investi massivement dans ce domaine. Elle est première mondiale sur le segment des véhicules tout électriques avec 725 000 unités vendues de 2010 à 2018, notamment grâce à ses modèles phares Nissan LEAF et Renault ZOE.

Les progrès réalisés ont conduit à une croissance continue, passant de 200 000 ventes de véhicules électriques rechargeables en 2013 (0,24 % du marché) à 2 millions en 2018 (2,38 % du marché). Les principales attentes des utilisateurs concernent le coût, la fiabilité, l'autonomie et la recharge. Les aides financières et l'augmentation des volumes de production de batteries ont permis de réduire le coût à l'achat du véhicule. Grâce à l'introduction de normes de sécurité dédiées et l'évolution des systèmes de gestion de batteries prévenant les incidents et la dégradation, la fiabilité des véhicules s'est améliorée. L'augmentation de la densité d'énergie des cellules et de la taille des packs batteries ont entraîné une constante augmentation de l'énergie embarquée. L'autonomie procurée allant actuellement de 100 à 500 km, elle satisfait la plupart des trajets urbains et peri-urbains.

Certains trajets longues distances nécessitent cependant un ou plusieurs arrêts pour recharger. L'énergie embarquée dépassant aujourd'hui 50 kWh, le temps de recharge est devenu conséquent avec les systèmes de charge les plus répandus, ce qui allonge la durée de tels trajets. Ainsi, afin d'étendre les usages du véhicule électrique et convaincre de nouveaux utilisateurs, la charge rapide est devenue un axe de recherche et de développement majeur, d'autant plus que le déploiement d'une infrastructure de chargeurs haute puissance est en cours.

Outre la limitation propre au système de charge, la puissance de charge est limitée au niveau de la batterie et de ses cellules. La tension maximale étant plafonnée, il est courant d'appliquer une phase à tension constante pour compléter la charge, ce qui diminue la puissance et rallonge le temps de charge. Les fortes puissances de charge sont également identifiées comme un facteur majeur d'accélération des mécanismes de dégradation. Ces mécanismes et leurs amplitudes dépendent de la température, avec notamment, à chaud, la croissance de la couche d'interface électrolyte solide, et à froid, le dépôt de lithium métallique. La charge rapide non contrôlée peut ainsi aboutir à une fin de vie prématurée de la batterie. L'enjeu pour le constructeur est donc de maximiser l'énergie introduite, dans le minimum de temps, tout en tenant compte des conditions thermiques et en préservant la durée de vie.

Pour répondre à cet enjeu, cette thèse Cifre Renault et IMS propose d'étudier le comportement électrique, thermique et de vieillissement de cellules en charge rapide à partir d'une approche numérique de modélisation, simulation et optimisation, couplée à des essais de vieillissement accélérés. Les principaux objectifs de la thèse sont d'étendre le domaine de validité des modèles électro-thermiques aux forts courants, d'évaluer la charge-abilité théorique de différentes références de cellules, de prendre en compte l'influence de la charge rapide sur la durée de vie des batteries et d'élaborer les protocoles de charge rapide les plus adaptés à l'usage d'un véhicule.

Le traitement de ces objectifs est proposé dans ce manuscrit, qui est découpé en cinq chapitres. Le premier chapitre développe les points clefs de la problématique évoqués dans cette introduction

et abouti au cadre de l'étude développée dans les chapitres suivants. Le deuxième, troisième et quatrième chapitres traitent du comportement et de la modélisation respectivement électrique, thermique et en vieillissement de cellules en conditions de charge rapide. Le cinquième et dernier chapitre utilise les connaissances acquises et les modèles mis en place pour proposer une méthode de définition d'un protocole de charge rapide par optimisation numérique.

Chapitre 1

Problématique de la charge rapide des batteries dans l'application automobile

La charge rapide est un enjeu très important pour le développement de l'automobile électrifiée. Le sujet concerne de nombreux acteurs des domaines politiques, économiques et techniques. Ce premier chapitre développe la problématique générale et la transcrit au périmètre du présent travail, qui se concentre sur la charge d'une cellule de batterie de véhicule. Il est divisé en trois sections.

La première section se place au niveau du véhicule. Tout d'abord, elle aborde le contexte du marché du véhicule électrique et les attentes des clients pour expliciter le besoin de la charge rapide. Ensuite, elle répertorie les modes de recharge d'un véhicule électrique et les systèmes de recharge actuels et futurs afin d'en déduire les niveaux de puissance en jeu.

La deuxième section passe alors au niveau de la cellule. Elle rappelle d'abord les principes généraux des accumulateurs électro-chimiques. Elle étudie ensuite l'exemple de quelques véhicules pour traduire la puissance de charge au niveau du véhicule en une sollicitation au niveau cellule. Également, elle synthétise les différentes origines des limitations du régime de charge pour une cellule. Elle discute finalement des matériaux d'électrode actuels et futurs et de leur intérêt pour l'application automobile et la charge rapide.

La troisième section introduit donc l'étude envisagée pour se rapprocher des limites de la charge. Elle annonce les motivations, les objectifs et les méthodes de recherche envisagées. Elle présente également les différentes références de cellules qui ont été étudiées au cours du travail. La conclusion de ce premier chapitre introduit le contenu des chapitres suivants.

Sommaire

1.1 Évolution du véhicule électrifié et de sa recharge **4**
- 1.1.1 Contexte de la recharge rapide dans le marché du véhicule électrifié 4
- 1.1.2 Solutions de recharge des véhicules électrifiés 10
- 1.1.3 Systèmes de recharge actuels et puissances associées 12

1.2 La charge rapide des cellules de batteries **18**
- 1.2.1 Principe de fonctionnement d'un accumulateur électro-chimique et constituants 18
- 1.2.2 Grandeurs caractéristiques 19
- 1.2.3 Passage de la sollicitation en charge entre l'échelle du véhicule et l'échelle de la cellule 22
- 1.2.4 Origines des limitations du régime de charge des cellules 24
- 1.2.5 Matériaux d'électrodes pour l'automobile et la recharge rapide 30

1.3 Étude envisagée de la recharge rapide **36**
- 1.3.1 Motivations et objectifs 36
- 1.3.2 Méthodes envisagées 37
- 1.3.3 Caractéristiques des cellules étudiées 38

1.4 Conclusion du premier chapitre **40**
- 1.4.1 Présentation du plan 40

1.1 Évolution du véhicule électrifié et de sa recharge

L'objet de cette section est d'introduire la problématique de la recharge du véhicule électrifié. Ceci permettra de faire le lien avec la sollicitation d'une cellule du pack batterie, afin de délimiter la suite de l'étude.

1.1.1 Contexte de la recharge rapide dans le marché du véhicule électrifié

1.1.1.1 Différents niveaux d'électrification

Le terme « véhicule électrifié » englobe un spectre d'architectures mécatroniques variées. Différents niveaux d'électrification, synthétisés graphiquement par la Figure 1.1, peuvent être ainsi distingués [Chan 1993 ; Mester 2007 ; Wastraete 2011 ; Ravey 2012 ; Hannan et al. 2014] :

- **Micro hybride** (μHEV, de l'ang. *micro hybrid electric vehicle*) - D'une puissance électrique inférieure à 5 kW, la micro-hybridation désigne généralement un véhicule à moteur à combustion interne équipé d'une fonction de mise en veille ou « Stop & Start ». Cette dernière permet une légère baisse d'émission de CO_2 dans le cas d'un trafic congestionné. Les batteries associées à cette fonction sont une évolution du plomb-acide, plus puissantes et plus résistantes à la profondeur de décharge et au cyclage.
- **Hybride léger** (mHEV, de l'ang. *mild hybrid electric vehicle*) - L'alterno-démarreur du « Stop & Start » est remplacé par un moteur électrique plus puissant, d'environ 10 kW. Il est alors capable d'assister le moteur à combustion lors de l'accélération. Cette configuration permet de récupérer en partie l'énergie cinétique lors du freinage et la décélération pour recharger la batterie. La batterie est de plus grande taille, passant à 42 V avec du plomb-acide voire 48 V maintenant avec du lithium-ion.
- **Hybride complet** (HEV, de l'ang. *hybrid electric vehicle*) - L'hybridation complète utilise un moteur électrique d'une puissance plus significative, supérieure à 20 kW. Le moteur à combustion peut alors être réduit et le véhicule dispose d'un mode totalement électrique à vitesse modérée. L'autonomie est de quelques kilomètres en raison d'une énergie embarquée limitée. Au départ au nickel-hydrure métallique puis progressivement au lithium-ion, la batterie a une tension comprise entre 150 et 350 V. Le véhicule n'étant pas équipé de moyen de recharge extérieur, la batterie est rechargée par le freinage récupératif ou par la génération d'électricité à partir du moteur à combustion.
- **Hybride rechargeable** (PHEV, de l'ang. *plug-in hybrid electric vehicle*) - L'hybride rechargeable est le compromis le plus complexe entre véhicule à moteur à combustion et électrique. Il embarque un moteur électrique plus puissant et une batterie (lithium-ion) plus grande, avec une énergie comprise entre 5 et 12 kWh. Il dispose ainsi d'une réelle autonomie électrique, de quelques dizaines de kilomètres, tout en profitant du relais du moteur à combustion pour des trajets longues distances. Un moyen de charge extérieur est installé pour récupérer son autonomie électrique.
- **Électrique à batterie** (BEV, de l'ang. *battery electric vehicle*) - Le véhicule électrique à batterie se passe du moteur à combustion interne et conserve le seul moteur électrique, d'une puissance supérieure à 60 kW. Le pack batterie est constitué de cellules lithium-ion, fonctionne à 400 V et embarque une énergie supérieure à 15 kWh. L'autonomie est alors comprise entre environ 100 et 500 km.
- **Électrique à pile à combustible** (FCEV, de l'ang. *fuel cell electric vehicle*) - Le véhicule électrique à pile à combustible (non-représenté sur la Figure 1.1) est similaire au BEV, mais avec une pile à combustible à hydrogène en lieu et place de la batterie. Son autonomie est

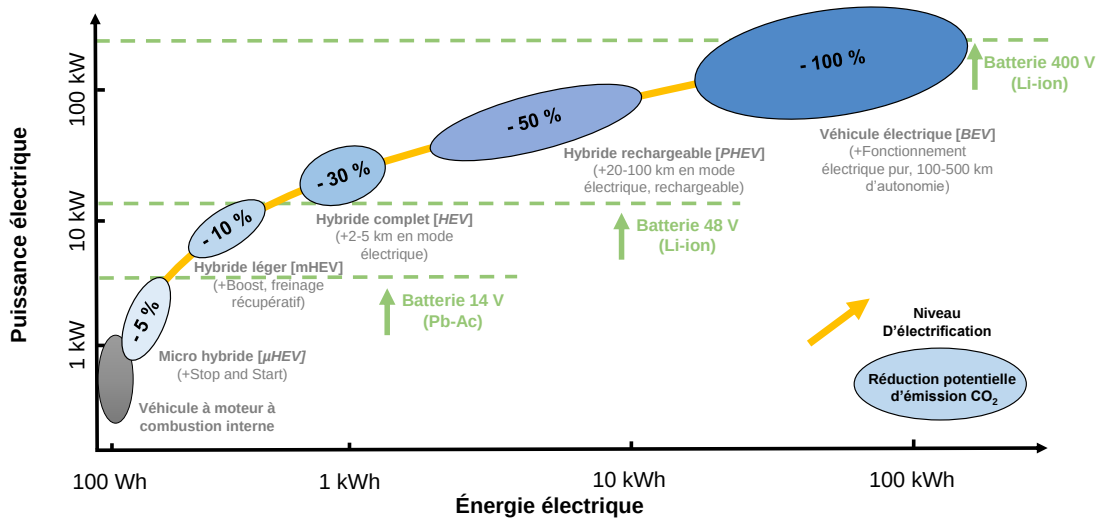


FIGURE 1.1 – Synthèse des niveaux d'électrification d'un véhicule et ordres de grandeur des tensions, puissances et énergies électriques ([CHAN 1993 ; MESTER 2007 ; WASTRAETE 2011 ; RAVEY 2012 ; HANNAN et al. 2014]).

grande, similaire à celle des véhicules à moteur à combustion interne. Il peut également être hybridé avec une batterie, pour des meilleures performances en dynamique et en puissance.

Comme indiqué, les architectures hybrides les moins électrifiées (micro-hybride, hybride léger et hybride complet) n'ont pas de moyen de recharge extérieur. Elles ne sont donc pas considérées dans la suite de la thèse qui porte sur la recharge rapide des batteries. Également, les véhicules à pile à combustible n'ont pas la même problématique de recharge que les véhicules à batteries. Ils ne sont pas non plus considérés. Dans la suite, le terme « véhicule électrifié » désigne alors les hybrides rechargeables (PHEV) et les véhicules électriques à batteries (BEV), et le terme « véhicule électrique » désigne seulement les BEVs.

1.1.1.2 Marché du véhicule électrifié

Les progrès des accumulateurs lithium-ion ont permis l'apparition d'une nouvelle génération de véhicules commerciaux entièrement électriques à la fin des années 2000. Tesla Motors, startup créée en 2003, a sorti en 2009 son premier véhicule, la Roadster, une sportive totalement électrique. Depuis 2010, le véhicule électrique connaît un regain d'intérêt et les constructeurs historiques sortent chacun peu à peu leurs modèles. L'alliance Renault-Nissan s'est engagé rapidement dans la mobilité électrique et a commercialisé plusieurs voitures électriques, par exemple la Leaf (2010), la Fluence (2011), le Kangoo (2011) et la Zoé (2012). Elle est première mondiale sur la vente de véhicules tout électrique avec 725 000 unités vendues entre 2010 et 2018 [1].

Depuis 2010, les ventes de véhicules électrifiés augmentent chaque année. La Figure 1.2, issue d'un rapport de l'Agence Internationale de l'Énergie sur la mobilité électrique [IEA 2019], montre les ventes de voitures électrifiées rechargeables et leurs parts de marché entre 2013 et 2018. La tendance est globalement à la hausse pour les trois principales zones que sont la Chine, l'Europe et les États-Unis, avec une croissance très marquée en Chine. Au niveau mondial, le stock de

1. Groupe Renault, 30/01/2019, *Les ventes des entreprises membres de l'Alliance atteignent 10,76 millions d'unités en 2018* [En ligne]. https://media.group.renault.com/global/fr-fr/renault-nissan-mitsubishi/media/pressreleases/21221696/les-ventes-des-entreprises-membres-de-lalliance-atteignent-1076-millions-dunites-en-2018 [Consulté le 20/08/2019]

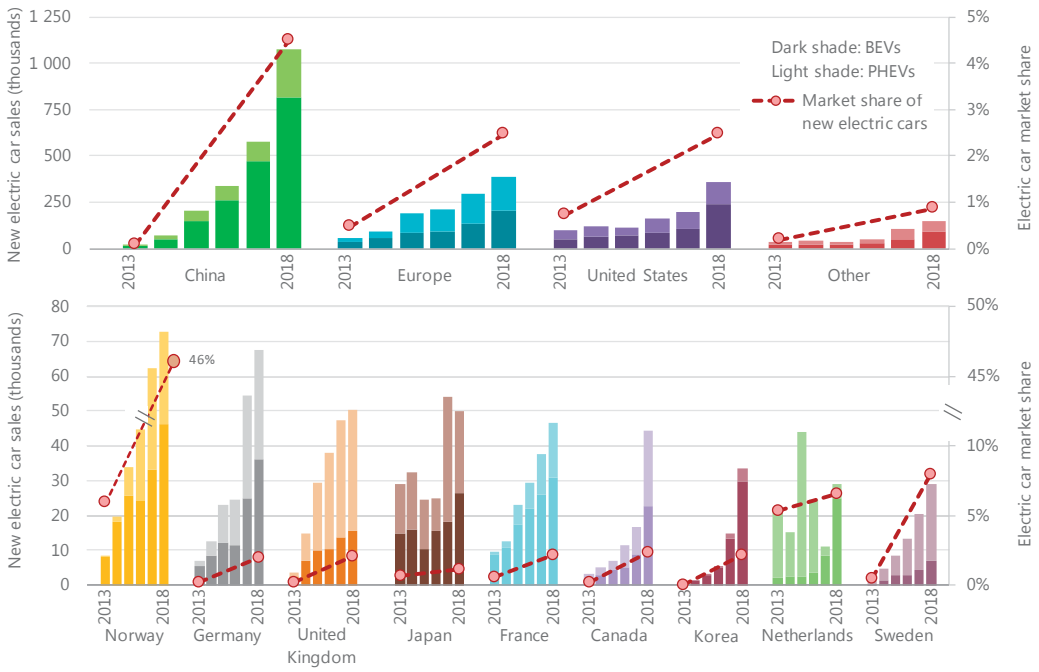


FIGURE 1.2 – Ventes mondiales de véhicules électriques et hybrides rechargeables et parts de marché entre 2013 et 2018 (issue de [IEA 2019]).

véhicules électrifiés rechargeables a dépassé les 5 millions courant 2018, la Chine comptant pour 45 % [IEA 2019]. Les ventes annuelles mondiales sont ainsi passées de 200 000 unités en 2013 (représentant 0,24 % des ventes totales de véhicules neufs) à 2 millions en 2018 (représentant 2,38 % des ventes totales de véhicules neufs).

Le véhicule électrique pénètre donc progressivement le marché automobile mondial. De fortes disparités existent entre pays, par exemple en Norvège où il a compté pour 46 % des ventes en 2018 contre 2 % en France. La suite propose une analyse de certains facteurs, dans les attentes des utilisateurs, qui expliquent de telles disparités et présente des solutions envisagées pour favoriser l'adoption. La recharge rapide est l'une de ces solutions.

1.1.1.3 Attentes des utilisateurs

Un sondage récent d'Ipsos pour Avere-France et Mobivia [2] présente les résultats d'une enquête sur l'opinion des français concernant la mobilité électrique. Dans cette étude, les principaux avantages attribués à la voiture électrique sont l'absence d'émission de particules, le faible niveau sonore du moteur et le faible coût d'utilisation. La conscience environnementale est alors la première motivation d'adoption même si l'aspect financier reste important.

À l'inverse, les principaux inconvénients attribués à la voiture électrique sont l'autonomie limitée, le prix à l'achat, le coût des batteries, et le manque d'infrastructure de recharge. De plus, le principal frein à l'achat d'un véhicule électrique d'occasion est la garantie et la durée de vie des batteries.

Les clients ont donc des attentes avant une adoption du véhicule électrique à plus grande échelle. Ces attentes concernent le coût, la fiabilité, l'autonomie et la recharge.

2. Avere-France, 17/09/2018. *Enquête IPSOS Avere-France/Mobivia : les Français motivés à passer au véhicule électrique s'ils sont bien informés et accompagnés* [En ligne]. `http://www.avere-france.org/Site/Article/?article_id=7408` [Consulté le 26/08/2019].

Attentes liées au coût

Le coût à l'achat d'un véhicule électrifié est en moyenne supérieur à celui d'un véhicule à moteur à combustion, lié principalement au coût de la batterie. En 2010, la batterie représentait 66 % du coût total d'un véhicule électrique [Freyermuth et al. 2016]. Avec l'industrialisation du véhicule électrique à la fin des années 2000, les économies d'échelles, l'amélioration des procédés de fabrication et le choix des matières premières ont fait chuter leur coût de 1000 US$ kWh^{-1} en 2007 à 410 US$ kWh^{-1} en 2014 [Nykvist et al. 2015]. Le coût continue de diminuer (260 US$ kWh^{-1} en 2019) mais le véhicule électrifié reste plus cher [IEA 2019].

Les aides financières diverses ont ainsi joué un rôle essentiel pour encourager le véhicule électrifié. Ces aides étant généralement décidées au niveau gouvernemental, elles expliquent en partie les situations variées du marché selon les pays. Issue de [IEA 2016], la Figure 1.3 montre le montant des aides à l'achat pour différents pays en 2015. La Norvège offre le plus gros montant, en accord avec sa première place en terme de part de marché. Les clients norvégiens déclarent que ces aides sont la raison principale de leur achat [Bjerkan et al. 2016]. La Chine propose également des aides significatives, comparées à la richesse par habitant et aux prix des véhicules, ce qui soutient la forte croissance du véhicule électrifié dans le pays.

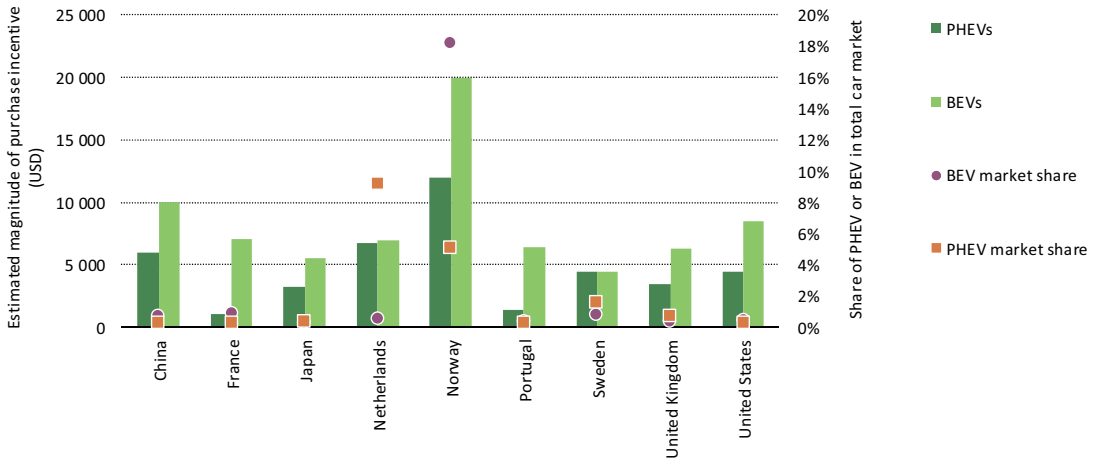


Figure 1.3 – Montant estimé des aides financières à l'achat et part de marché des BEV et PHEV en 2015 (issue de [IEA 2016]).

Outre le coût à l'achat, les coûts d'entretien, d'usage et parfois d'assurance sont à l'avantage du véhicule électrifié [Palmer et al. 2018]. Grâce à la chaîne de traction simplifiée du véhicule électrique, de nombreuses opérations de maintenance disparaissent. La différence de prix entre le carburant et l'électricité est à l'avantage du véhicule électrifié dans de nombreux pays. Par exemple en France, un calcul à partir d'ordres de grandeur montre que les frais de parcours sont environ 3 fois moindres pour l'électrique par rapport au moteur à combustion [3]. Des études suggèrent cependant que les clients ne prennent pas systématiquement en compte d'eux même cet avantage sur la distance lorsqu'ils considèrent l'achat d'un véhicule [Egbue et al. 2012 ; Dumortier et al. 2015].

Attentes liées à la fiabilité

Comme pour tout type de véhicule, les clients ont des attentes sur la fiabilité des véhicules électriques. Au niveau mécanique, les véhicules électriques ont significativement moins de pièces que

3. Paramètres véhicule thermique : prix du carburant 1,4 €/L, consommation 5 L/100km. Paramètres véhicule électrique : prix de l'électricité 0,15 €/kWh, consommation 15 kWh/100km.

les véhicules à moteur à combustion interne. La fiabilité est donc à l'avantage du véhicule électrique en ce qui concerne la mécanique.

Quant à elles, les batteries perdent de l'énergie et de la puissance avec le temps et l'accumulation de cycles de charge-décharge. Le coût de remplacement d'une batterie étant relativement élevé, les constructeurs intègrent un système de gestion électrique et thermique de la batterie. Celui-ci est destiné à la maintenir dans des conditions favorables à sa durée de vie.

Des sondages en ligne sur la base du volontariat sont proposés par l'association Plug-In America pour les propriétaires de deux des véhicules les plus anciens, la Nissan Leaf[4] et la Tesla Model S[5]. Les résultats indiquent que la capacité de la batterie de la Leaf atteint 70 % de sa valeur initiale après 130 000 km en moyenne. Pour la Model S, ils indiquent qu'elle atteint 93 % de sa valeur initiale après 130 000 km en moyenne (version 85 kWh).

Depuis ces premiers modèles les technologies de batteries se sont améliorées ainsi que leurs systèmes de gestion. La confiance des constructeurs dans la durée de vie des batteries se retrouve dans leurs garanties, la plus commune étant 8 ans ou 160 000 km aux États-Unis en 2016[6]. Cette garantie de la batterie est bien supérieure à la garantie constructeur de la voiture en général. Pour ces raisons, la durée de vie de la batterie n'est plus un frein majeur pour les clients. Le sondage d'opinion d'Ipsos indique d'ailleurs qu'elle n'est une inquiétude que lorsqu'il est question de l'achat d'un véhicule d'occasion.

Attentes liées à l'autonomie

Habitués à des autonomies supérieures à 600 km, certains utilisateurs estiment que l'autonomie des véhicules électriques peut ne pas être suffisante pour atteindre leurs destinations [Franke et al. 2012]. Pour certains, l'achat d'un PHEV est une solution intermédiaire, grâce à la présence du relais du moteur à combustion.

En réponse, les constructeurs ont cherché à augmenter l'autonomie des véhicules électriques. Elle a été réalisée par une augmentation de l'énergie embarquée. Cette augmentation est illustrée par la Figure 1.4. Elle a été réalisée soit par une augmentation de la taille du pack batterie ou soit par une augmentation de la densité d'énergie des batteries. Par exemple chez Renault, une nouvelle version de la Zoé est sortie en 2017 avec une énergie embarquée quasi doublée, de 22 kWh à 41 kWh. Son autonomie est ainsi passée de 210 km à 400 km selon le cycle de conduite NEDC (*new european driving cycle*).

Les véhicules électriques qui sortent à l'horizon 2020 ont déjà une énergie embarquée significative. Elle dépasse 50 kWh voire 60 kWh. L'autonomie varie selon le véhicule et les conditions, mais de tels niveaux d'énergie permettent dans quasi tous les cas de rouler au moins 200 km, tout en gardant de la marge. Il convient donc de comprendre à quels usages correspond cette autonomie.

Parmi les données disponibles, un sondage de la *US Federal Highway Administration* traite des habitudes de transport des américains[7]. Il recueille, pour 120 000 foyers représentant 170 000

4. Plug-In America. *LEAF Survey Data Overview* [En ligne]. https://survey.pluginamerica.org/leaf/charts.php [Consulté le 27/08/2019]

5. Plug-In America. *Model S Survey Data Overview* [En ligne]. https://survey.pluginamerica.org/model-s/charts.php [Consulté le 27/08/2019]

6. Department of Energy, 22/02/2016. *Fact #913 : The Most Common Warranty for Plug-In Vehicle Batteries is 8 Years/100,000 Miles* [En ligne]. https://www.energy.gov/eere/vehicles/fact-913-february-22-2016-most-common-warranty-plug-vehicle-batteries-8-years100000 [Consulté le 28/08/2019].

7. Federal Highway Administration. *National Household Travel Survey 2017 Data Now Available* [En ligne]. https://nhts.ornl.gov/ [Consulté le 28/08/2019].

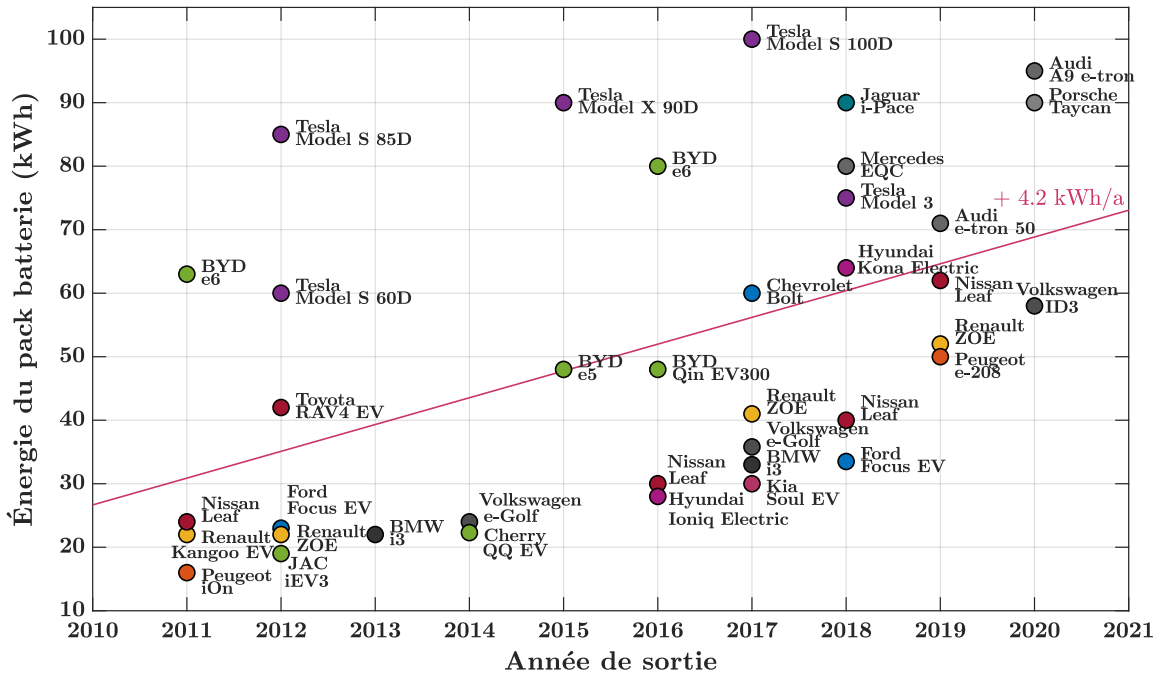


FIGURE 1.4 – Évolution de l'énergie embarquée de BEV sortis et annoncés entre 2010 et 2020 (Données issues de diverses sources constructeurs).

véhicules personnels, les données de tous les trajets effectués sur une journée de semaine ou de week-end, soit près de 1 million de trajets.

La Figure 1.5 rapporte les statistiques de la distance totale parcourue par un véhicule pendant une journée. La plupart des usages sont pour des distances relativement courtes. En semaine, 59,8 % des véhicules parcourent moins de 50 km, 82,8 % moins de 100 km et 94,1 % moins de 200 km. Le week-end, les américains parcourent une plus grande distance mais 89,9 % des véhicules ne font pas plus de 200 km. Si l'on admet la possibilité d'une recharge entre deux jours consécutifs, par exemple sur le lieu de résidence, les véhicules électriques de 2019 répondent à au moins 90 % des usages des américains. Ceci est sans considérer la possibilité d'une recharge intermédiaire dans la journée, lorsque la distance parcourue dépasse l'autonomie.

Un tel jeu de données n'était pas disponible pour la France, mais il est admissible que les distances parcourues y sont plus petites qu'aux États-Unis. Pourtant, dans l'opinion des français, elle reste le frein principal à l'achat d'un véhicule électrique pour 52 % d'entre eux. Il semble donc y avoir une grande différence entre les besoins qu'estiment les utilisateurs et leurs usages réels. Confirmant cette suggestion, une étude a observé que les utilisateurs surestiment initialement leurs besoins d'autonomie, puis que leurs estimations se rapprochent de la réalité après quelques mois de conduite d'un véhicule électrique [FRANKE et al. 2013].

Attentes liées à la recharge

Le sujet de l'autonomie est étroitement lié à celui de la recharge. La recharge des véhicules électriques a l'avantage de pouvoir être faite sans supervision sur le lieu de résidence, s'il est possible d'y installer une borne de charge. Comme vu au paragraphe précédent, ce mode d'utilisation répond à 90 % ou plus des usages. En plus du lieu de résidence, d'autres emplacements de stationnement plus ou moins longues durées pourraient servir à recharger, par exemple dans la rue, sur le lieu de travail ou dans des centres commerciaux.

Certains usages ne correspondent cependant pas à ce cadre. Les utilisateurs cherchent parfois à

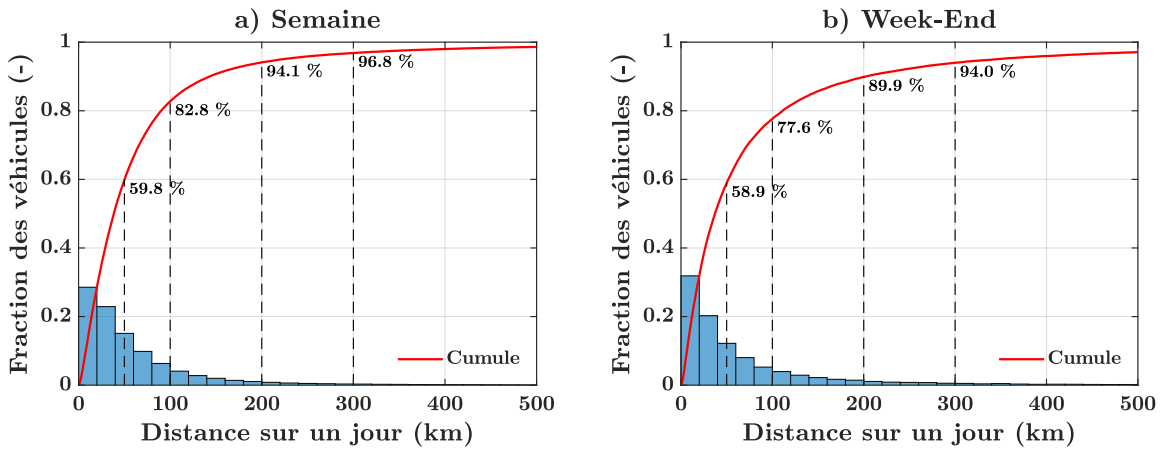


FIGURE 1.5 – Distribution de la distance totale parcourue en une journée par les véhicules personnels aux États-Unis en a) semaine et b) week-end (Produit à partir de données de la *US Federal Highway Administration*, sondage 2017).

parcourir de longues distances d'un seul tenant, généralement avec une contrainte temporelle. C'est par exemple le cas d'un départ en vacances, de la livraison de marchandise, ou d'un professionnel visitant plusieurs clients dans un large périmètre. Si la distance totale dépasse l'autonomie, l'utilisateur doit s'arrêter pour recharger.

Dans ces conditions, la recharge du véhicule électrique est perçue comme plus contraignante que celle d'un véhicule à moteur à combustion interne. Toujours en raison de la haute densité énergétique de l'essence, il est possible de regagner une grande autonomie lors d'une opération de quelques minutes.La recharge d'une batterie est une opération plus longue. En se branchant à un chargeur de 50 kW par exemple, il faut plus d'une heure pour recharger complètement un pack batterie de 50 kWh ou plus.

De tels temps de recharge rallongent la durée totale des trajets longues distances, surtout si plusieurs arrêts sont nécessaires. Pour rendre le véhicule électrique plus flexible et l'adapter à tous les usages, il devient indispensable de réduire le temps de charge des batteries. Il s'agit de l'abaisser vers des temps de pause acceptés par les usagers, par exemple de 10 à 30 min.

En plus d'un temps de remplissage court, les véhicules à moteur à combustion s'appuient sur un réseau de stations-services déjà en place, dense et standardisé. L'infrastructure de recharge des véhicules électriques est quant à elle en développement progressif. Faisant suite à une première génération, une infrastructure de charge intégrant des chargeurs de hautes voire très hautes puissances est en cours d'installation, notamment le long des axes routiers majeurs. Des puissance de charge supérieures à 150 kW sont annoncées [IEA 2018 ; IEA 2019].

C'est dans ce cadre que s'inscrit la présente thèse, qui souhaite apporter une contribution à l'effort de diminution du temps de charge des véhicules électriques à batterie, couramment dénommé « charge rapide ». Les prochaines sous-sections présentent les solutions et systèmes de recharge existants.

1.1.2 Solutions de recharge des véhicules électrifiés

Diverses solutions ont été étudiées pour définir l'analogue de la station-service pour les véhicules électrifiés. Elles peuvent être distinguées en trois catégories : l'échange de batteries, la recharge inductive et la recharge conductive.

L'échange de batteries

L'idée de l'échange de batteries repose sur le remplacement d'une batterie déchargée par une autre totalement chargée au préalable. La durée du remplacement immobilise alors moins longtemps le véhicule que la charge complète de sa batterie. Dans l'hypothèse d'un réseau dense de stations d'échange, l'autonomie serait moins contraignante et les temps de trajet comparables à ceux des véhicules conventionnels.

Pour le véhicule électrique, le propriétaire de la voiture ne supporterait alors plus les coûts de la batterie et de sa maintenance qui seraient transférés vers des sociétés de services spécialisées. Un essai grandeur nature a débuté en 2011 au Danemark et en Israël avec la société Better Place sur des batteries 24 kWh de la Renault Fluence ZE [8]. En 2013, Tesla Motors annonce également que ses modèles seraient compatibles avec un échange de batteries [9].

Cette solution de recharge est aujourd'hui très peu présente car peu de constructeurs ont choisi cette option, les packs batteries ne sont pas standardisés entre les différents constructeurs et les investissements liés aux stations d'échange et à la possession des batteries sont importants.

La recharge par induction

La recharge par induction consiste en un échange d'énergie sans contact grâce au couplage électromagnétique entre deux inductances. L'une appartient à la station de recharge, l'autre au véhicule. Le transformateur haute fréquence ainsi réalisé, associé aux convertisseurs d'électronique de puissance au primaire et au secondaire, constitue une alimentation à découpage susceptible de charger la batterie sans aucun câblage.

Dans le cas d'une recharge statique, malgré la commodité du sans contact et l'esthétique de son intégration, cette solution n'a pas été adoptée pour le moment en raison du coût et des pertes énergétiques liées à la distance et au centrage des batteries.

Basées sur le même principe, des solutions de recharge « dynamiques » ont été proposées. L'idée est de placer une série d'inductance sur la route, à l'intérieur du revêtement ou au niveau des glissières de sécurité, et de dédier une voie à la recharge dynamique. Des preuves de concept ont déjà été dévoilées, par exemple une portion de 100 m de route pouvant charger jusqu'à 20 kW, issue d'un partenariat entre Qualcomm, Renault et Vedecom [10]. Avec une couverture suffisante des routes majeures et une puissance de charge équivalente à la puissance consommée, le véhicule pourrait rouler sans interruptions. Cette solution reste cependant une hypothèse.

La recharge par conduction

La recharge par conduction est donc la solution qui s'est pour le moment imposée. Le réseau électrique déjà mature dans les pays développés fournit une base solide pour l'installation d'une infrastructure de charge dense à moindre coût. Un câble est toujours présent pour lier le chargeur au véhicule, ce dernier est donc immobilisé pendant la charge.

Bien que la tension et le courant au niveau de la batterie soient de type continu, la dénomination

8. New York Times, 29/07/2011. *Plug-and-Play Batteries : Trying Out a Quick-Swap Station for E.V.'s* [En ligne]. https://www.nytimes.com/2011/07/31/automobiles/a-plug-and-play-plan-for-ev-batteries.html?_r=0&mtrref=archive.org [Consulté le 30/08/2019]

9. Tesla, 21/06/2013. *Événement « Échange de batterie », charge complète en 90 secondes* [En ligne]. https://www.tesla.com/fr_FR/videos/battery-swap-event?redirect=no [Consulté le 30/08/2019].

10. Groupe Renault, 18/05/2017. *Renault Kangoo Z.E. : vers la recharge sans contact des véhicules électriques ?* [En ligne]. https://media.group.renault.com/global/fr-fr/renault/media/pressreleases/91420/renault-kangoo-ze-vers-la-recharge-sans-contact-des-vehicules-electriques1 [Consulté le 30/08/2019].

usuelle de la recharge est relative à la nature alternative (AC) ou continue (DC) du raccordement du véhicule au point de charge. Il est question de modes de recharge. La Figure 1.6 propose une illustration schématique de ces différents modes de recharge. Ils peuvent être distingués en trois catégories :

- ① **La charge AC** - Le véhicule est raccordé au réseau AC monophasé par l'intermédiaire d'une prise domestique, une petite borne privée (parfois appelée « wallbox ») ou une borne publique. Le chargeur est alors embarqué et sa puissance est généralement limitée à 10 kW, car l'encombrement et le poids du redresseur (convertisseur AC/DC) sont restreints. Ce mode permet une recharge sur le lieu de résidence qui est qualifiée de lente.
- ② **La charge AC par l'onduleur** - Le principe consiste à tirer parti de l'onduleur (convertisseur DC/AC) du variateur de vitesse reliant la batterie au moteur de traction électrique. Sa topologie bidirectionnelle permet de le faire fonctionner dans certaines conditions en redresseur (convertisseur AC/DC) pour recharger la batterie. Ce dispositif n'est pour le moment présent que sur la Zoé, Renault disposant d'un brevet sur le système de charge dit « Caméléon » fonctionnant jusqu'à 43 kW [Loudot et al. 2012]. Le système permet donc, en étant raccordé à un réseau AC plus puissant (triphasé par exemple), des puissances de charge bien supérieures à celles des chargeurs de bords classiques, tout en réduisant l'encombrement puisque les composants sont déjà présents pour assurer la traction.
- ③ **La charge DC** - L'encombrement et le poids du redresseur sont à l'extérieur du véhicule dans une borne de recharge qui fournit un courant continu. Le coût important du système fait qu'il n'est pas installé pour une utilisation domestique mais plutôt publique, à différents endroits, notamment sur des aires d'autoroutes. La taille du dispositif étant moins contraignante, le système permet des puissances de charge bien supérieures à celles du chargeur de bord. Il est couramment appelé « chargeur rapide DC ».

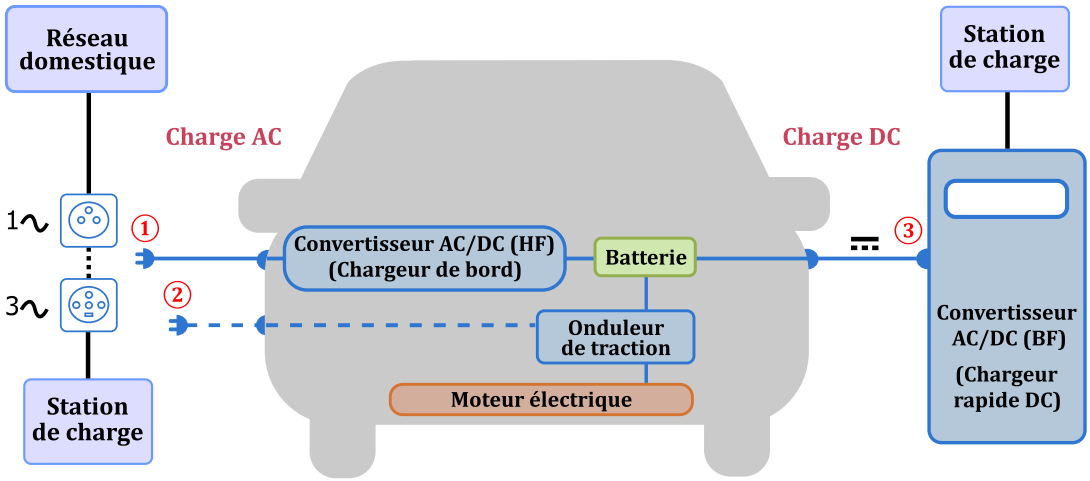


Figure 1.6 – Schéma de principe de la recharge d'un véhicule électrique par conduction.

1.1.3 Systèmes de recharge actuels et puissances associées

Les deux modes de recharge principaux, AC ou DC, consistent à placer le dispositif de conversion de puissance soit à bord du véhicule, soit en dehors. Le coût revient alors soit aux constructeurs automobiles, soit aux acteurs chargés de l'installation de l'infrastructure de charge. La majorité des modèles de véhicules commercialisés supporte les deux modes de recharge, mais sous des formes différentes.

Le succès de l'adoption du véhicule électrique implique donc la collaboration entre les acteurs du développement de l'infrastructure et l'industrie automobile, afin de mettre en place des standards de recharge. Les paragraphes suivant traitent de la situation actuelle de l'infrastructure de recharge, au niveau du réseau électrique et des systèmes de charge. Ceci permet d'identifier les niveaux de puissance à l'entrée du véhicule.

Réseau électrique et niveaux de puissance standards

Dans le monde, l'électricité est généralement transportée sous forme de source de tension alternative triphasée, afin de limiter les pertes de transport. Pour les particuliers, elle est ensuite distribuée sous forme monophasée. Néanmoins, des disparités existent entre les pays au niveau de la tension, et de la fréquence du courant alternatif[11]. Par exemple, tous les pays de l'Union Européenne sont alimentés au niveau domestique en 230 V à 50 Hz alors que l'Amérique du Nord est alimentée en 120 V à 60 Hz. De plus, différents standards de prises existent, pour différents niveaux d'intensité. Les niveaux standards de puissance peuvent donc varier de pays en pays.

En régime sinusoïdal, la présence d'éléments réactifs entraîne un déphasage entre le courant de ligne et la tension simple. Il convient donc de distinguer la puissance apparente S (en VA), produit des valeurs efficaces de la tension et du courant, et la puissance active P (en W), produit de cette même puissance apparente par le facteur de puissance F_p (égale $\cos(\varphi)$ en régime sinusoïdal pur). Le Tableau 1.1 rassemble les expressions de ces puissances, selon qu'il s'agit d'un régime mono ou triphasé. En régime triphasé, la puissance apparente S est le produit du facteur $\sqrt{3}$ par le produit des valeurs efficaces de la tension composée U et du courant I.

Table 1.1 – Calcul des puissances apparentes et actives en régimes mono et triphasé.

	Régime monophasé	**Régime triphasé**
Puissance apparente (VA)	$S = V\,I$	$S = \sqrt{3}U\,I$
Puissance active (W)	$P = V\,I\,F_p$	$P = \sqrt{3}U\,I\,F_p$

Le Tableau 1.2 donne les niveaux de puissance apparente standards rencontrés en France pour des prises d'intensité 16, 32, 63 et 125 A. Une prise domestique standard correspond à du 230 V monophasé à 16 A. On retrouve des niveaux de puissance qui sont récurrents dans le contexte d'une discussion sur la recharge des véhicules électriques.

Ainsi, une « recharge à 7 kW » correspond à une charge à partir d'une prise 32 A en 230 V monophasé, capable de transmettre au plus une puissance apparente de 7,4 kVA. La puissance active est alors légèrement inférieure. Cette prise domestique, doublée d'un abonnement électrique relativement accessible et de l'installation d'une petite borne de recharge, permet de recharger un pack de 60 kWh en une dizaine d'heures. Ce mode de recharge est par exemple adapté pour le lieu de résidence.

Une « recharge à 43 kW », correspond à une charge à partir d'une prise 63 A en 400 V triphasé, capable de transmettre au plus une puissance apparente de 43,6 kVA. La recharge d'un pack de 60 kWh est alors réduite à environ 90 minutes. Ce niveau de puissance est réservé à des clients professionnels.

11. Wikipedia. *Fréquences des courants industriels* [En ligne]. https://fr.wikipedia.org/wiki/Fréquences_des_courants_industriels [Consulté le 02/09/2019].

Table 1.2 – Puissances apparentes et actives standards en France en courant alternatif.

	230 V monophasé		400 V triphasé	
	S_{max}	P_{max}	S_{max}	P_{max}
16 A	3,7 kVA	~ 3,5 kW	11,1 kVA	~ 11 kW
32 A	7,4 kVA	~ 7 kW	22,2 kVA	~ 22 kW
63 A	14,5 kVA	~ 14 kW	43,6 kVA	~ 43 kW
125 A	28,8 kVA	~ 28 kW	86,6 kVA	~ 86 kW

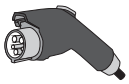
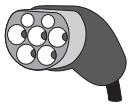
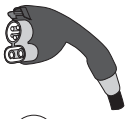
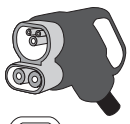
Connecteurs et standards des systèmes de recharge

Outre le réseau électrique général, des systèmes dédiés à la recharge des véhicules électrifiés ont été développés. On distingue ici les connecteurs, qui relient le véhicule à une borne de recharge, et la borne de recharge en elle-même. Les connecteurs ont deux fonctions principales : le transfert de puissance et le transfert de données. Premièrement, ils permettent le passage d'une certaine gamme de puissance, en courant soit continu, soit alternatif, lui-même étant soit monophasé, soit triphasé. Deuxièmement, ils permettent le dialogue entre la borne et le véhicule pour des fonctions de contrôle et de sécurité.

En raison de la diversité des modes de recharge, AC ou DC, et des réseaux électriques, différents connecteurs et différents standards ont été développés. Certains standards se sont imposés en Amérique du Nord, en Europe, au Japon et en Chine. Les principaux connecteurs actuels et leurs caractéristiques sont répertoriés dans le Tableau 1.3.

12. ev-institute.com. *Plug-in Around the EV World [En ligne]*. `http://www.ev-institute.com/images/media/Plug_World_map_v4.pdf` *[Consulté le 03/09/2019]*

Table 1.3 – Principaux connecteurs actuels et caractéristiques (source illustrations [12]).

	Type 1	Type 2	CCS Combo 1	CCS Combo 2	CHAdeMO	Tesla
Fiche mobile						
Socle véhicule						
Région(s)	Amérique du Nord, Japon	Europe (Chine)	Amérique du Nord, Japon	Europe	Amérique du Nord, Japon, Europe	Amérique du Nord
Type courant	1~ AC	1-3~ AC	DC 1~ AC	DC 1-3~ AC	DC	DC
Tension max. (V)	240	400	400 (DC) 240 (AC)	400 (DC) 400 (AC)	500	600
Courant max. (A)	80	63	200 (DC) 80 (AC)	200 (DC) 63 (AC)	125	200
Puissance max. (kW)	19	43	80 (DC) 19 (AC)	80 (DC) 43 (AC)	62,5	120

Pour la **charge AC**, en dehors des fiches et prises domestiques standards de chaque pays, on distingue deux connecteurs :

- **Le type 1** - Il est conçu pour les réseaux monophasés tels que présents en Amérique du Nord ou au Japon. Il permet une puissance maximale de 19,2 kW. Il contient 5 broches : phase, neutre, terre, détection de proximité et contrôle pilote.
- **Le type 2** - Il est conçu pour les réseaux mono et triphasés tels que présents en Europe. Il autorise une puissance maximale de 43,6 kVA. Il contient 7 broches, les deux broches supplémentaires par rapport au type 1 étant pour les phases 2 et 3. Deux précisions sont à faire concernant Tesla et le marché Chinois : les véhicules Tesla d'Europe utilisent un connecteur de type 2 légèrement modifié, et en Chine, tous les véhicules sont équipés d'un connecteur type 2 de genres mâle-femelle inversés et avec des signaux de contrôle différents.

Pour la **charge DC**, quatre standards de charge, utilisant chacun son connecteur, sont en concurrence au niveau mondial [13], [14], [15], [16] :

- **CHAdeMO** - Ce standard est issu d'une initiative japonaise et était initialement supporté par les constructeurs japonais (Nissan, Mitsubishi, Honda, Kia). Le connecteur dispose de deux grandes broches pour les deux lignes de puissance positive et négative, ainsi que de 8 petites broches pour différents signaux de contrôle. Le standard est présent massivement dans le monde. En 2015, 10 000 points de charge compatibles étaient installés puis 20 000 en 2018, et ce en Amérique du Nord, en Europe et en Asie. Initialement de 62,5 kW, la puissance a été révisée à 200 kW en 2017, puis 400 kW en 2018 grâce à l'utilisation de câbles à refroidissement liquide. La mise en place de bornes compatibles avec ces révisions n'ayant débuté qu'à la fin 2018, la majorité des bornes installées correspond actuellement toujours au standard initial.
- **Combined Charging System (CCS)** - Ce standard est issu d'une initiative allemande et est actuellement supporté par la plupart des constructeurs occidentaux. Le connecteur réunit la charge AC et la charge DC et il est différent selon la région. Les deux connecteurs, Combo 1 et Combo 2, sont ainsi respectivement basés sur le type 1 américain et le type 2 européen, et ajoutent les deux broches hautes puissances en dessous. Environ 10 000 points de charge étaient installés en 2018, principalement en Amérique du Nord et en Europe. Initialement à une puissance de 80 kW en mode DC, la méthode a été révisée à 150 kW, puis 200 kW, et devrait atteindre 350 kW. De même que pour CHAdeMO, la plupart des bornes installées ne supportent pas encore les fortes puissances annoncées plus récemment.
- **Superchargeur Tesla** - Il s'agit du standard du réseau de chargeur de Tesla. Un connecteur propriétaire est utilisé en Amérique du Nord et un connecteur de type 2 modifié pour la charge DC est présent en Europe. Fin 2018, le réseau était composé de 1400 stations pour 12 000 points de charge dans ces deux régions. La puissance était initialement limitée à 90 kW, puis est passée à 120 kW et un nouveau modèle a été annoncé à 250 kW début 2019. La plupart des bornes installées opèrent à 120 kW pour le moment. De plus, chaque borne peut être utilisée simultanément par deux véhicules, qui partagent alors la puissance.

13. CHAdeMO Association. *Protocol development* [En ligne]. https://www.chademo.com/activities/protocol-development/ [Consulté le 25/01/2020].
14. CharIn EV. *Combined Charging System Specification* [En ligne]. https://www.charinev.org/ccs-at-a-glance/ccs-specification/ [Consulté le 25/01/2020].
15. Tesla. *Supercharger* [En ligne]. https://www.tesla.com/fr_FR/supercharger?redirect=no [Consulté le 25/01/2020].
16. China National Standards. *Technical specifications of high duty cables and connectors for electric vehicles* [En ligne]. https://www.gbstandards.org/GB_standard_english.asp?code=GB/T%2037133-2018&word=Technical%20specifications%20of%20hi [Consulté le 25/01/2020].

- **Standard chinois (GB/T)** - Ce standard est spécifié pour le marché intérieur de la Chine. Non inclus dans le Tableau 1.3, le connecteur est similaire à celui de CHAdeMO avec les deux broches de puissance aux mêmes endroits mais des broches différentes pour les signaux de contrôle. De même que pour les autres standards, la plupart des bornes installées sont à la puissance initiale du standard de 62,5 kW (400 V × 125 A). La puissance a été mise à jour à 237,5 kW (950 V × 250 A), puis à 400 kW (1000 V × 400 A).

En 2019, la plupart des constructeurs automobiles ont rallié le système CCS et il est requis par l'Union Européenne. Un standard unique pourrait alors apparaître. Cependant la directive européenne autorise encore pour le moment l'implémentation d'autres standards. CHAdeMO, supporté maintenant seulement par Nissan, reste la méthode de charge la plus présente au monde et son réseau est toujours en expansion. De plus, CHAdeMO collabore avec la Chine pour l'élaboration d'un nouveau standard de charge rapide pour les véhicules lourds annoncé à 900 kW. De son côté, le réseau de Tesla est conséquent et le constructeur souhaite le conserver. La situation multi-standards devrait donc perdurer dans les années 2020.

Bornes de recharge

Des bornes de recharge utilisant les connecteurs et standards décrits ci-dessus sont proposées par de nombreux fabricants. Elles diffèrent selon l'application prévue telles que résidentielle, parking d'entreprise ou aire d'autoroute. Le Tableau 1.4 donne des exemples de bornes existantes en Europe.

Pour l'application résidentielle, le véhicule peut directement se recharger sur une prise domestique standard. Cependant la puissance est limitée à 3,5 kW et cette façon de recharger n'est pas recommandée pour des raisons de sécurité. Des boîtiers ou « Wallbox » sont proposés aux particuliers pour des puissances supérieures et plus de sécurité. Vendus à un prix accessible, ils

Table 1.4 – Exemples de bornes de recharge disponibles en Europe.

Fabricant Modèle	**Schneider Electric** EVlink	**EVbox** BusinessLine	**ABB** Terra 53 CJG	**DBT-CEV** Quick Charger Tri-Standard	**Tesla** Supercharger
Borne					
Application	Domestique	Entreprise	Publique	Publique	Publique
Masse (kg)	5,6	11	350	350	n/a
Type de recharge	Lente, Normale, Accélérée	Lente, Normale, Accélérée	Accélérée, Rapide	Accélérée, Rapide	Rapide
Courant	AC	AC	AC, DC	AC, DC	DC
Connecteurs véhicule	Type 2	Type 2	Type 2, CHAdeMO, Combo 2	Type 2, CHAdeMO, Combo 2	Type 2 (adapté DC)
Puissance max. (kW)	7 (1~) 22 (3~)	7 (1~) 22 (3~) (2 véhicules)	43 (AC) 50 (DC)	43 (AC) 50 (DC)	120 (2 véhicules)

permettent une charge normale à domicile, souvent avec des services connectés. Ils supportent jusqu'à 22 kW et une charge accélérée pour les clients alimentés en triphasé.

Le marché des bornes publiques est tout aussi ouvert. Pour satisfaire les différentes méthodes de charge, les fabricants proposent des bornes multi-standards, qui allient deux ou trois connecteurs. Le gérant de la borne dispose de cette option s'il souhaite la compatibilité avec tous les utilisateurs potentiels. Les puissances des bornes peuvent différer de celles annoncées par les standards. Par exemple, certaines délivrent au maximum 50 kW.

L'installation de bornes de recharge à très haute puissance nécessite des raccordements spécifiques au réseau haute tension. Un nombres de borne de charge rapide conséquent et leur utilisation ne serait pas sans impact sur le réseau électrique. La consommation globale et les pics de puissance prévisibles seraient néanmoins acceptables pour le réseau actuel [17].

Évolution récente de l'infrastructure de charge rapide

Jusqu'à 2020, l'infrastructure de charge est donc multi-standards et les bornes de puissance inférieure ou égale à 50 kW représente la majorité des installations [18], en dehors du réseau de Tesla. C'est le cas du réseau Corri-Door, qui regroupent de nombreuses bornes de charge sur les aires d'autoroutes en France.

La situation est cependant en rapide évolution et de nouveaux réseaux de chargeurs à très haute puissance sont en cours d'installation. En France, une extension du réseau Corri-Door a été annoncée, avec des bornes pouvant délivrer jusqu'à 100 kW [19]. En Europe, le consortium Ionity a prévu de déployer 400 bornes de très hautes puissances d'ici 2020, compatibles avec le standard CCS [20]. Ces bornes pourront délivrer jusqu'à 350 kW.

Ces chargeurs vont donc augmenter significativement la puissance de charge des véhicules électriques, ce qui permettra de réduire le temps de charge. Les cellules de batteries sont les réceptrices de cette puissance, ce qui motive une autre contribution à la réduction du temps de charge. La prochaine section introduit alors la problématique de la charge rapide au niveau des cellules de batterie.

17. Automobile-Propre, 26/09/2018, *La voiture électrique et l'impact sur le réseau* [En ligne]. https://www.automobile-propre.com/dossiers/voiture-electrique-impact-reseau-electrique/ [Consulté le 18/03/2020].

18. Data.gouv.fr, *Fichier consolidé des Bornes de Recharge pour Véhicules Électriques* [En ligne]. https://www.data.gouv.fr/fr/datasets/fichier-consolide-des-bornes-de-recharge-pour-vehicules-electriques/ [Consulté le 25/01/2020].

19. Automobile-Propre, 19/10/2018, *Sodetrel devient Izivia et annonce l'extension du réseau Corri-Door* [En ligne]. https://www.automobile-propre.com/sodetrel-devient-izivia-et-annonce-lextension-du-reseau-corri-door/ [Consulté le 25/01/2020].

20. Ionity, *Our network* [En ligne]. https://ionity.eu/en [Consulté le 25/01/2020].

1.2 La charge rapide des cellules de batteries

L'objet de cette section est d'introduire la problématique de la charge rapide dans l'application automobile à l'échelle d'une cellule. Elle rappelle d'abord les principes généraux des accumulateurs. Elle étudie ensuite des exemples de véhicules électriques, pour traduire les puissances évoquées à la section précédente en une sollicitation cellule. Enfin, elle présente l'origine des limitations du régime de charge et discute de l'intérêt de différents matériaux d'électrode dans le cadre de la charge rapide.

1.2.1 Principe de fonctionnement d'un accumulateur électro-chimique et constituants

Le principe du stockage d'un accumulateur se fonde sur la réversibilité de deux réactions d'oxydo-réduction entre deux couples oxydant/réducteur. Une réaction se produit à l'électrode positive, l'autre à l'électrode négative. L'accumulateur fourni ou stocke de l'énergie selon la réaction bilan principale :

$$Ox_1 + Red_2 \underset{charge}{\overset{décharge}{\rightleftharpoons}} Ox_2 + Red_1.$$

Pour les systèmes de stockage embarqués, la plupart des accumulateurs sont basés sur le couple oxydant/réducteur du lithium, Li^+/Li. Cet élément possède en effet des avantages intrinsèques : il a le potentiel de réduction le plus faible, la 3ème plus faible densité, et un petit rayon ionique. Ces propriétés permettent aux accumulateurs au lithium d'atteindre des hautes densités d'énergie et de puissance.

Plusieurs familles d'accumulateurs au lithium existent, mais la quasi-totalité des véhicules électriques actuels utilisent le lithium-ion. Cette famille se distingue par ses deux électrodes, qui sont constituées de matériaux d'insertion ou d'intercalation. Ces matériaux jouent le rôle d'une structure d'accueil pour le lithium, dans lequel il s'insère jusqu'à une certaine limite.

La Figure 1.7 illustre de manière simplifiée le fonctionnement d'un accumulateur lithium-ion dans le sens de la charge. Un générateur extérieur impose un courant d'électrons entre les deux bornes. Au niveau de l'électrode positive, les ions Li^+ se retirent du matériau d'insertion vers l'électrolyte. L'oxydation libère alors des électrons qui alimentent le circuit électrique. Au niveau de l'électrode négative, d'autres électrons participent à la réduction d'autres ions Li^+ qui viennent de l'électrolyte et s'insèrent dans le matériau. Le procédé de charge équivaut donc à insérer des ions lithium dans l'électrode négative, jusqu'à atteindre une certaine concentration.

La Figure 1.7 représente également les principaux constituants d'un accumulateur lithium-ion :

- Les **matières actives positive** et **négative** se présentent sous la forme de grains formant une électrode poreuse. Ces grains contiennent les matériaux d'insertion du lithium et de nombreuses compositions chimiques sont possibles. Une synthèse de ces compositions est faite à la fin de cette section.
- Le **séparateur** forme une barrière physique entre les deux électrodes. Il s'agit d'un polymère poreux qui empêche le passage des grains de matière active mais autorise celui des espèces ioniques.
- L'**électrolyte** baigne les électrodes poreuses et le séparateur pour permettre la conduction ionique. Il est constitué d'un sel de lithium, souvent le hexafluorophosphate $Li^+(PF_6)^-$, dissous dans un mélange de solvants organiques comme le carbonate de diméthyle (DMC) et le carbonate d'éthylène (EC).

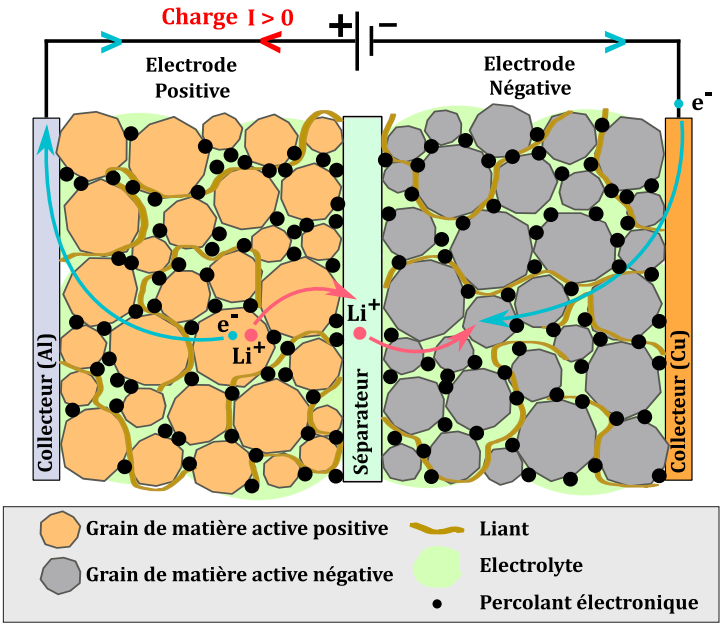


FIGURE 1.7 – Illustration du fonctionnement (en charge) d'un accumulateur lithium-ion.

- Les **collecteurs de courant** sont des couches métalliques qui conduisent les électrons vers les bornes de l'accumulateur. Elles sont le plus souvent en aluminium pour la positive et en cuivre pour la négative.
- Le **percolant électronique** forme un réseau qui favorise la conduction électronique de l'interface électrode/électrolyte jusqu'au collecteur de courant. Il s'agit de noir de carbone.
- Le **liant** assure la stabilité mécanique des différents constituants des électrodes (on parle d'électrode composite). Il s'agit par exemple de polyvinylidene fluoride (PVdF).

En pratique, les deux électrodes sont réalisées séparément par enduction de matière active sur les deux faces de leur collecteur de courant. Après calandrage, l'empilement séparateur / électrode+ / séparateur / électrode- est découpé en bandes. La superposition ou l'enroulement de ces bandes est mis à l'intérieur d'une enveloppe métallique ou polymère, de forme prismatique ou cylindrique. Une fois les collecteurs de courant reliés aux pôles extérieurs, le contenant est rempli d'électrolyte puis scellé. Le résultat constitue une cellule. Un assemblage de plusieurs cellules constitue un module. Un assemblage de plusieurs modules constitue un pack de véhicule.

1.2.2 Grandeurs caractéristiques

Pour décrire le fonctionnement ou l'état d'une cellule, certaines grandeurs caractéristiques et définitions sont couramment employées. Les paragraphes suivants présentent les notations utilisées dans ce travail. Par convention dans le domaine des batteries, un courant électrique I traversant la cellule est positif en charge et négatif en décharge. Les abréviations ch et dch sont utilisées pour se référer respectivement à la charge et à la décharge.

Tension

▶ La **tension** U de la cellule, exprimée en Volt (V), est la différence des potentiels des bornes positive et négative.

▶ La **tension nominale** U_{nom} est la tension de référence de la cellule. Elle peut par exemple être calculée comme la tension à l'équilibre à un état-de-charge moyen ou comme la tension moyenne

en décharge. Elle dépend des matériaux d'électrodes utilisés et varie entre 2, 4 V et 3, 75 V pour le lithium-ion.

▶ Les **limites de tension** haute U_{max} et basse U_{min} bornent la tension de fonctionnement. Pour le lithium-ion, la limite basse varie entre 1,8 V et 3,0 V, la limite haute entre 2,85 V et 4,35 V. Elles dépendent des matériaux d'électrodes et de l'électrolyte et sont fixées selon la plage de fonctionnement de l'électrolyte, les potentiels de dégradation des collecteurs de courant, ou le potentiel de dépôt métallique du lithium. Elles existent donc pour protéger la cellule de réactions secondaires indésirables.

▶ Le **tension de circuit ouvert** U_{oc} est la différence des potentiels des bornes positive et négative lorsque la cellule est à l'équilibre thermodynamique (potentiels de circuit ouvert). Elle dépend surtout des matériaux des électrodes et de la concentration en lithium dans celles-ci une fois au repos, c'est à dire l'état-de-charge.

Quantités d'électricité

▶ La **capacité** Q d'une cellule, exprimée en Ampère-heure (Ah), est la quantité de charge que peut délivrer la cellule à un courant constant donné. Elle varie selon les matériaux d'électrodes et la conception interne de la cellule. Elle tend à diminuer pendant la vie de la cellule.

▶ La **capacité nominale** Q_{nom} est la capacité de la cellule mesurée à l'état neuf, en décharge, entre les deux limites de tension, depuis un état chargé, et dans des conditions de température et de courant fixées (souvent 25 °C, 1 C). C'est la valeur de capacité donnée par le fabricant.

▶ Le **C-rate** exprime la vitesse à laquelle un courant I charge ou décharge une cellule. Il est normalisé par rapport à une certaine capacité Q_x (par rapport à la capacité nominale dans ces travaux). On note « courant de C/n » ou $I_{C/n}$ le courant qui charge/décharge la batterie en environ n heures et calculé selon

$$I_{C/n} = \frac{Q_x}{n}.$$

Selon les conditions, le temps de charge/décharge peut varier significativement des n heures théoriques, notamment à forts régimes de courant à cause de limitations cinétiques.

▶ L'**état de charge** SOC (de l'ang. *state-of-charge*) indique la quantité de charge restante Q_{res} à décharger dans un cellule, rapportée à une certaine capacité Q_{max} représentant une quantité maximale de charge qu'elle peut délivrer depuis un état chargé. Le SOC s'exprime soit sans unité, compris entre 0 et 1, soit en pourcentage, compris entre 0 % et 100 % et se calcule selon

$$SOC = \frac{Q_{res}}{Q_{max}}.$$

Le SOC est une définition mathématique à l'échelle de la cellule qui reflète la concentration en lithium dans les deux électrodes. Différentes définitions existent.

▶ La **profondeur de décharge** DOD (de l'ang. *depth of discharge*) indique la proportion déchargée à partir d'un SOC de 1 d'après

$$DOD = 1 - SOC.$$

▶ La **plage de cyclage** fait référence à la fenêtre de SOC sur laquelle la batterie est chargée/déchargée. La variation de SOC entre les deux valeurs extrêmes de la plage se note ΔSOC. On pourra par exemple désigner de manière équivalente une plage de cyclage de 40 – 60 de SOC ou d'un cyclage de ±10 de SOC autour d'un SOC moyen de 50 %, représentant un ΔSOC de 20 %.

Chute de tension interne

▶ La **résistance interne** R, exprimée en Ohm (Ω), mesure l'opposition de la cellule au passage d'un courant électrique. Elle est le résultat de plusieurs phénomènes électriques et électrochimiques. Ces phénomènes ont une certaine dynamique, la résistance est donc également « dynamique ». Elle varie aussi avec le SOC, la température T, le courant, et le sens de fonctionnement en charge/décharge. Elle tend à augmenter pendant la durée de vie de la cellule. La résistance provoque une surtension lors du passage d'un courant selon

$$U = U_{oc} + RI.$$

Elle est un indicateur des capacités en puissance d'une cellule : plus la résistance est faible, généralement plus le courant peut être important.

▶ La **surtension** η, homogène à une tension, est l'écart entre la tension en fonctionnement et la tension à l'équilibre :

$$\eta = U - U_{oc}.$$

Elle est positive en charge et négative en décharge. Due à la dynamique de certains phénomènes, elle n'est pas immédiatement nulle à l'arrêt du courant.

Performances

▶ La **puissance** P, exprimée en Watt (W), est le débit d'énergie électrique chargée ou déchargée. Elle est égale au produit de la tension et du courant :

$$P = UI.$$

▶ L'**énergie** E, exprimée en Watt-heure (Wh), mesure le travail électrique nécessaire pour recharger ou utilisable en décharge. Elle est l'intégration de la puissance dans le temps t :

$$E = \int_t U(t)I(t)\mathrm{d}t.$$

Cette relation est équivalente à mesurer l'aire sous la courbe de tension en fonction de la capacité chargée/déchargée. Au niveau électro-chimique, l'augmentation de l'énergie d'une cellule peut donc être faite de trois façons : en augmentant le potentiel de l'électrode positive, en diminuant celui de l'électrode négative, ou en augmentant la capacité d'insertion du lithium dans ces deux électrodes.

▶ L'**efficacité énergétique** Eff, sans dimension, mesure la proportion utilisable de l'énergie dépensée pour charger la cellule. Elle se calcule donc comme le rapport entre l'énergie déchargée E_{dch} et l'énergie chargée E_{ch} :

$$Eff = \frac{E_{dch}}{E_{ch}}.$$

Elle mesure ainsi les pertes énergétiques causées par la résistance interne. Elle se calcule sur l'ensemble d'un cycle de charge/décharge et est comprise entre 0 et 1.

État de santé

▶ L'**état de santé** SOH (de l'ang. *state of health*), sans dimension, est un indicateur représentatif de la dégradation de la cellule par rapport son état neuf. En pratique, il est souvent calculé comme l'**état de santé en capacité** SOH_Q, indicateur des pertes en énergie. Cet indicateur est calculé

comme le rapport entre une capacité Q, mesurée dans certaines conditions, et la valeur mesurée dans les mêmes conditions à l'état initial Q_0 :

$$SOH_Q = \frac{Q}{Q_0}.$$

La capacité tendant à diminuer avec le temps et/ou l'usage, le SOH_Q est inférieur ou égal à 1. Il est également possible de considérer une mesure de résistance interne R comme indicateur de l'état-de-santé. La résistance tend quant à elle à augmenter, ce qui indique des pertes en puissance.

▸ Le **critère de fin de vie** est un indicateur basé sur le SOH, choisi pour arbitrer l'état de dégradation à partir duquel la cellule ne répond plus aux besoins de son application. Dans la littérature des batteries, les deux critères les plus communs sont un SOH_Q égal à 80 % ou une augmentation de résistance égale à 100 %. Ce premier étant, le plus souvent, plus rapidement atteint que ce dernier, il est courant que seul le SOH_Q soit considéré comme critère de fin de vie. À noter que certains constructeurs utilisent un SOH_Q de 70 % comme critère de fin de vie pour leur garantie batterie, soit 30 % de pertes de capacité.

1.2.3 Passage de la sollicitation en charge entre l'échelle du véhicule et l'échelle de la cellule

Pour cette étude sur la charge rapide, il est utile de faire le lien entre les niveaux de puissance à l'échelle du véhicule et la sollicitation en courant à l'échelle de la cellule. C'est ce qui est proposé ici, en prenant l'exemple de cinq véhicules électriques.

Niveaux de puissance de charge à l'échelle du pack du véhicule

Le véhicule électrique est en plein développement et les caractéristiques techniques évoluent d'année en année. Pour être représentatif de la situation de la charge rapide au début du présent travail, le Tableau 1.5 compare les caractéristiques des véhicules électriques les plus vendus en Europe pour l'année 2017, en termes de pack batterie, de cellules et d'options de charge. La configuration série-parallèle se réfère à la topologie des connexions électriques de toutes les cellules du pack.

Ces cinq véhicules sont tous équipés d'accumulateurs de type lithium-ion (les abréviations des matériaux de la cellule sont définies à la fin de cette section, voir sous-section 1.2.5). Pour ces véhicules, l'énergie embarquée va de 30 kWh à 85 kWh.

Les options de charge peuvent être identifiées à partir des connecteurs installés. La plupart des constructeurs proposent les deux modes de recharge, AC et DC. Seul Renault propose uniquement le mode AC, pouvant cependant aller jusqu'à 43 kW grâce au chargeur Caméléon. À cette puissance, la charge de son pack batterie (41 kWh) dure un peu plus d'une heure. Les autres constructeurs proposent le plus souvent un chargeur de bord limité à 7 kW, pour une charge qui dure entre 5 et 12 heures selon le pack.

Les autres modèles que la ZOE utilisent le mode DC pour des temps de charge réduits. La puissance de charge est en pratique souvent limitée à 50 kW, mise à part la Model S qui autorise jusqu'à 120 kW. De même que pour le mode AC, un temps de charge peut être estimé à partir de la puissance maximale et de l'énergie du pack.

Sollicitation en charge à l'échelle de la cellule

Selon les informations du Tableau 1.5, il est possible de calculer un « C-rate nominal en charge » afin de passer du niveau de puissance véhicule à un régime de courant à l'échelle de la cellule :

Table 1.5 – Caractéristiques du pack, des cellules et de la charge des 5 BEVs les plus vendus en Europe en 2017.

Véhicule	**Marque** Modèle	**Renault** Zoé ZE 40	**Nissan** Leaf	**BMW** i3	**Tesla** Model S	**Volkswagen** e-Golf
	Véhicule					
Pack	**Tension nom. (V)**	355	355	355	355	355
	Énergie (kWh)	41	30	33	85	36
	Configuration (série-parallèle)	96S 2P	96S 2P	96S 1P	96S 74P	96S 3P
Cellule	**Fournisseur**	LG Chem	AESC	Samsung	Panasonic	Samsung
	Matériaux (pos-/neg)	G/NMC	G/LMO-LNO	G/NMC-LMO	G/NCA	G/NMC-LMO
	Capacité nom. (Ah)	64	40	94	3,2	37
Charge	**Connecteurs**	Type 2	Type 2, CHAdeMO	Combo 2	Type 2 (adapté)	Combo 2
	Puissance max. AC/DC (kW)	43 (AC)	7 (AC) 50 (DC)	7 (AC) 50 (DC)	11 (AC) 120 (DC)	7 (AC) 50 (DC)
	C-rate nom. AC/DC	0,96 C (AC)	0,26 C (AC) 1,76 C (DC)	0,22 C (AC) 1,50 C (DC)	0,12 C (AC) 1,43 C (DC)	0,19 C (AC) 1,27 C (DC)

$$\text{C-rate nominal} = \frac{P_{max}}{n_p U_{nom} Q_{nom}},$$

où P_{max} est la puissance maximale autorisée par le véhicule, n_p est le nombre de cellules en parallèle, U_{nom} est la tension nominale du pack et Q_{nom} est la capacité nominale des cellules.

Selon ces hypothèses, les régimes de charge nominaux sont compris entre 0,96 C et 1,76 C (Tableau 1.5). La recharge la plus rapide possible dure donc plus de 30 min. Même pour la Model S reliée à un chargeur qui délivre 120 kW, le régime de charge ne dépasse pas 1,5 C. Cela illustre que le temps de charge n'est pas défini seulement par la puissance du chargeur et qu'il faut également y associer les caractéristiques du pack batterie.

Ces C-rates sont calculés dans l'hypothèse que la puissance maximale est appliquée à la tension nominale du pack. Or, la puissance maximale n'est pas appliquée pendant toute la durée de la charge, et la tension est supérieure à sa valeur nominale pendant la majorité de la charge. Les C-rates en pratique sont donc inférieurs aux valeurs indiquées. Pour ces véhicules, les régimes de charge se situent plutôt aux alentours de 1C. Les temps de charge sont donc d'environ 1 h ou un peu plus d'une heure.

Ordres de grandeurs indicatifs liés à la charge rapide

Le Tableau 1.6 suggère des ordres de grandeurs du temps et du régime de charge, en fonction de la rapidité qualitative de la charge. Pour les charges rapide et ultra-rapide, la charge peut être arrêtée avant que la totalité de l'énergie soit récupérée, pour des raisons de limitations cinétiques

Table 1.6 – Ordres de grandeur caractéristiques de temps et régime de charge.

Recharge	Énergie récupérée	Temps de charge	Régime
Lente	100 %	> 12 h	< C/12
Normale	100 %	< 12 h	> C/12
Accélérée	100 %	< 5 h	> C/5
Rapide	> 80 %	< 1 h	> 1 C
Ultra-rapide	> 60 %	< 15 min	> 2,5 C

en fin de charge. L'objet du présent travail est alors d'étudier l'impact d'une charge répondant aux critères de la charge rapide, tendant vers l'ultra-rapide.

L'augmentation des puissances des futurs chargeurs, allant de 100 kW à 400 kW, se traduit par des régimes de charge allant de 1,5C à 10C à l'échelle de la cellule. Ces régimes de charge ne sont pas anodins et différentes limitations peuvent intervenir. Ces dernières sont évoquées dans la prochaine sous-section.

1.2.4 Origines des limitations du régime de charge des cellules

La limitation du courant de charge d'un accumulateur trouve son origine dans les mécanismes internes de son fonctionnement. La Figure 1.8 résume les principaux phénomènes physiques présents. Ils se produisent selon des dynamiques variées, allant de l'instantané à plusieurs années. Certains de ces mécanismes ont un impact non-négligeable sur les capacités de régime de charge. Dans la suite, ils sont classés en trois catégories, selon leur comportement (i) électrique, (ii) thermique et (iii) de vieillissement.

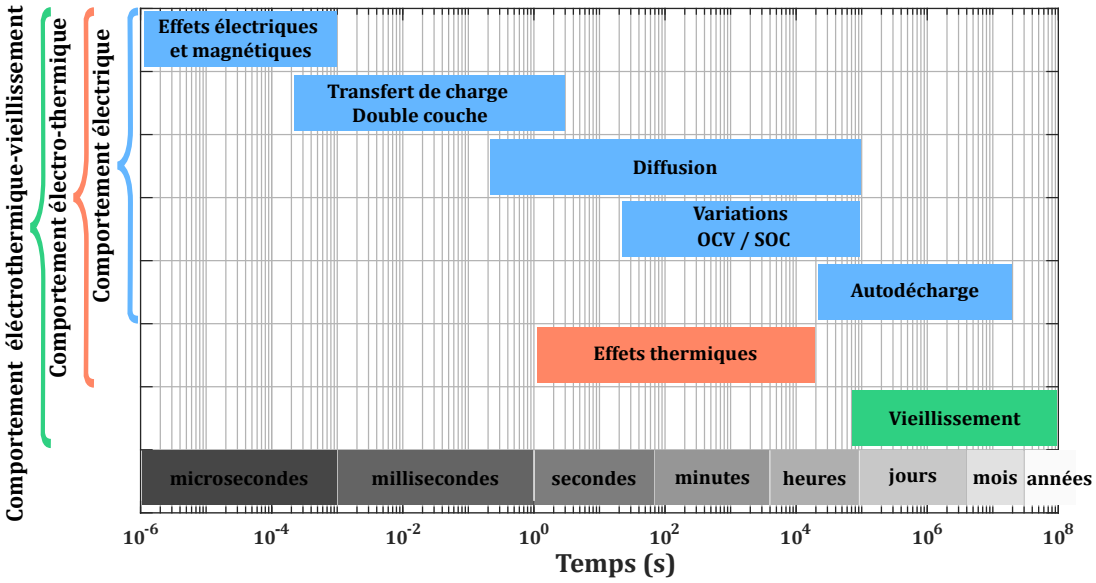


Figure 1.8 – Dynamiques temporelles des phénomènes de comportement d'un accumulateur (adaptée de [Jossen 2006 ; Baghdadi 2017]).

1.2.4.1 Limitations causées par le comportement électrique

Généralement, une charge vise à atteindre une certaine tension. Cette dernière est limitée par la tension maximale U_{max} de la cellule. Lorsque qu'un courant positif parcourt la cellule, des ions

lithium se dés-insèrent de l'électrode positive et d'autres ions lithium s'insèrent dans l'électrode négative. Il en résulte que la concentration en lithium baisse dans la positive et augmente dans la négative. Cela a pour effet d'augmenter le potentiel de circuit ouvert de la positive et de diminuer celui de la négative. Donc, plus l'état de charge SOC augmente, plus la tension de circuit ouvert U_{oc} se rapproche de la tension maximale de charge U_{max}.

En plus des effets de variation de SOC, des phénomènes de la Figure 1.8 ont un effet résistif. C'est le cas des phénomènes électriques et magnétiques, de la cinétique des réactions électrochimiques à l'interface électrode/électrolyte (transfert de charge), et de la diffusion du lithium dans les grains de matière active. Ils opposent une résistance R au passage du courant de charge I, provoquant une surtension η positive. La tension de la cellule U est alors supérieure à sa tension de circuit ouvert U_{oc} et la tension maximale de charge U_{max} est atteinte plus tôt. Le courant doit alors diminuer pour ne pas dépasser cette tension.

Exemple en charge CC-CV

Pour illustrer les limitations d'origine électrique, des essais préliminaires sont effectués selon un protocole de charge standard de type CC-CV, à différents régimes de courant, sur une cellule Panasonic NCR18650B à l'état vieilli, placée dans une enceinte climatique régulée à 25 °C.

Le protocole de charge CC-CV est composé de deux étapes [Eddahech et al. 2014] : une première étape de charge à courant constant I_{cc} (CC, de l'ang *constant current*) jusqu'à ce que la tension atteigne U_{cv}, puis une deuxième étape de charge à la tension constante U_{cv} (CV, de l'ang. *constant voltage*) dans laquelle le courant diminue. Cette deuxième étape s'arrête quand le courant atteint une valeur I_{cv}.

La Figure 1.9 trace les profils de courant et de tension en charge CC-CV en fonction de la capacité chargée pour des régimes I_{cc} allant de C/20 à 3C (avec U_{cv} = 4,2 V et I_{cv} = C/20). La courbe au plus faible régime est la plus proche de l'OCV (on peut parler de « pseudo-OCV »). Son profil Figure 1.9(b) illustre l'effet de l'augmentation du SOC sur le profil de tension de circuit ouvert jusqu'à U_{cv}. Lorsque le régime de courant augmente, les surtensions augmentent. À des régimes de 1C ou plus, elles atteignent des centaines de millivolts. La tension U_{cv} est alors atteinte à plus bas SOC, entraînant le début de la phase à tension constante. Pendant la phase CV, le courant diminue comme visible sur la Figure 1.9(a).

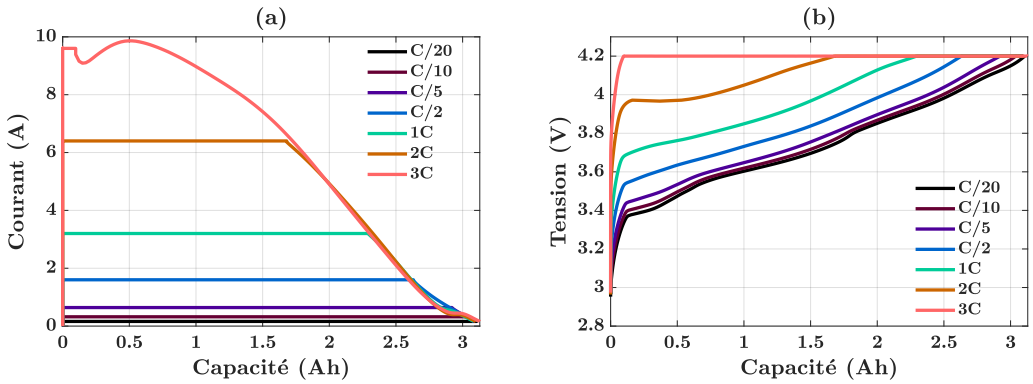


Figure 1.9 – (a) Courant et (b) tension en fonction de la capacité en charge CC-CV à différents régimes de courant à 25 °C pour une cellule Panasonic NCR18650B vieillie.

La Figure 1.10 propose une analyse de l'effet du régime de courant I_{cc} sur le temps de charge. À C/20, toute la charge est effectuée en phase CC (car $I_{cv} = C/20$), pour une durée de charge d'environ 20 h. La Figure 1.10(a) montre la diminution du temps de charge avec l'augmentation

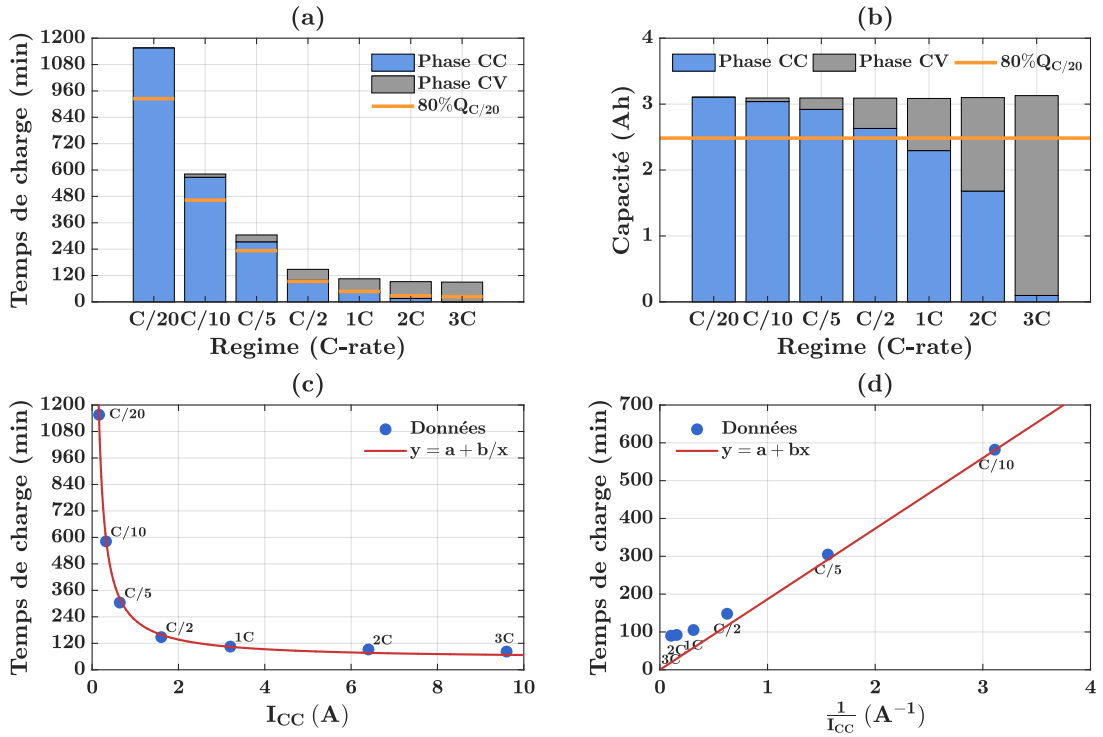


FIGURE 1.10 – Effet du régime de courant I_{cc} sur le temps de charge en charge CC-CV : (a) montre le temps de charge et ses proportions en phase CC et CV, (b) montre la capacité chargée et ses proportions en phase CC et CV, (c) trace le temps de charge en fonction du courant pour montrer qu'il suit approximativement une fonction inverse et (d) trace le temps de charge en fonction de l'inverse du courant pour mettre en évidence l'apparition d'un temps de charge minimum.

du courant. À cause des surtensions, la tension U_{cv} est atteinte plus tôt et la proportion de temps passé en phase CV augmente (Figure 1.10(a)) ainsi que la proportion de capacité chargée en phase CV (Figure 1.10(b)). Par exemple à 2C, la phase CV dure 76 min sur un total de 92 min, soit 82 % du temps pour 46 % de la capacité totale chargée. Ainsi, en allant vers les forts régimes de courant, la phase CV rallonge considérablement la charge. À 3C, elle représente la quasi-totalité de la charge et il en sera de même pour des régimes supérieurs.

La Figure 1.10(c) trace le temps de charge total en fonction du courant I_{cc}. On remarque deux parties distinctes : entre C/20 et C/5, le temps de charge diminue fortement avec l'augmentation du courant, alors qu'il diminue beaucoup moins rapidement entre C/5 et 3C. En d'autres termes, il suit approximativement une fonction inverse du courant, ce que la courbe continue met en évidence en ajustant une telle fonction aux données. La Figure 1.10(d) reprend les mêmes éléments mais les représente en fonction de l'inverse du courant. La courbe ajustée est alors une droite qui tend vers un temps de charge nul lorsque le courant tend vers l'infini. Cependant en pratique, lorsque le courant augmente, le temps de charge s'éloigne de plus en plus de cette droite et tend plutôt vers un temps de charge minimum, ici situé autour de 90 min.

Ainsi, les limitations cinétiques, qui provoquent les surtensions et la phase CV, empêchent la réduction du temps de charge en-dessous d'une certaine limite. À cause des limitations électriques, l'augmentation de la puissance de charge au-delà d'une certaine valeur se traduit par une réduction minime du temps de charge.

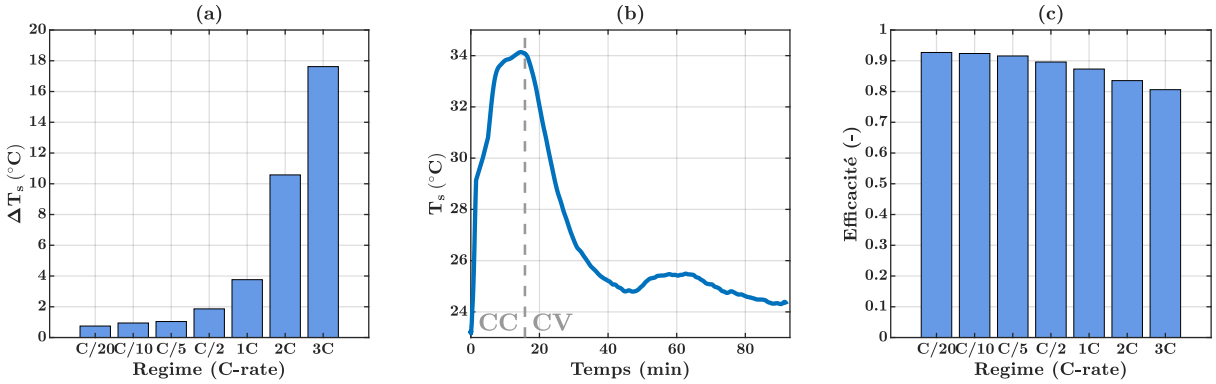


FIGURE 1.11 – Effet du régime de courant I_{cc} sur le comportement thermique. (a) Montre l'écart maximal à la température ambiante pendant la charge, (b) montre le profil de température de la charge à 2C, (c) montre l'efficacité énergétique sur un cycle de charge-décharge (décharges identiques à C/2).

1.2.4.2 Limitations causées par le comportement thermique

Les effets résistifs sont également à l'origine d'effets thermiques, illustrés à partir des mêmes données de charge CC-CV par la Figure 1.11. Les pertes électriques par effet Joule sont une source de chaleur significative à fort régimes de courant. La Figure 1.11(a) montre que les variations maximales de températures pendant la charge augmentent fortement au-delà de 1C. À 3C, l'écart atteint 17,6 °C alors qu'il est de 1,8 °C à C/2.

En exemple, le profil de température de la surface de la cellule mesurée pendant la charge à 2C est rapporté Figure 1.11(b). La température grimpe rapidement au cours de la phase CC pour atteindre un maximum vers la fin de celle-ci. Elle diminue ensuite pendant la phase CV, car la diminution du courant entraîne une diminution de la génération de chaleur.

Les pertes Joule peuvent représenter une part importante de l'énergie fournie pour recharger. La Figure 1.11(c) rapporte l'efficacité énergétique sur un cycle de charge/décharge, la décharge étant toujours identique et effectuée en mode CC-CV ($I_{cc} = C/2$, $U_{cv} = U_{min}$, $I_{cv} = C/20$). L'efficacité passe ainsi de 93 % lors d'une charge à C/20, à 90 % à C/2, puis 81 % à 3C. Ainsi au-delà d'un certain régime, l'augmentation du courant de charge mène plus à des pertes qui réchauffent la cellule qu'à une réduction du temps de charge. Ces premiers éléments sur le comportement électrique et thermique donne une partie d'explication sur les recommandations des fabricants sur la charge « normale », souvent à un régime de C/2. Ce régime permet en effet une forte réduction du temps de charge (Figure 1.10(c)) tout en réchauffant peu la cellule (Figure 1.11(a)). Il peut être considéré comme une valeur « sûre », en deçà des régimes de courant qui correspondent à la charge rapide.

Tout comme la tension de la cellule est limitée à U_{max}, la température d'une cellule peut être limitée à une valeur T_{max}. Cette limite de température existe pour protéger les cellules mais aussi éventuellement d'autres composants du pack batterie d'un véhicule. Le dépassement de cette température limite oblige à fonctionner à une puissance réduite par rapport à la puissance maximale (pour un véhicule, on parle de *derating*) [Barreras et al. 2018]. La puissance étant diminuée, le temps de charge est allongé. De plus, la température augmente plus au sein d'un pack batterie que pour une cellule seule, à cause des connexions électriques et de l'inertie thermique du pack [Keyser et al. 2017]. En outre, des températures excessives peuvent déclencher un emballement thermique, ce qui représente un risque pour la sécurité [Abada et al. 2016]. Cependant, la température est déjà limitée bien en deçà des températures d'emballement thermique, qui sont généralement supérieures à la centaine de degrés.

Outre les limitations intrinsèquement thermiques, les phénomènes électriques évoqués précé-

demment sont tous dépendants de la température. Les effets résistifs sont amplifiés à froid. Par conséquent le temps de charge minimum causé par les limitations électriques augmente lorsque la température baisse. Si l'on ajoute les considérations qui suivent sur le vieillissement, la température doit être considérée et gérée avec précaution dans des conditions de charge rapide.

1.2.4.3 Limitations causées par le comportement en vieillissement

Le vieillissement ne limite pas la puissance lors d'une charge en particulier. En revanche, l'impact de l'accumulation d'événements de charge sur le vieillissement est à considérer. La puissance de charge doit être limitée pour éviter certains mécanismes qui peuvent entraîner une dégradation excessive.

Des revues bibliographiques précédentes répertorient les mécanismes connus [Vetter et al. 2005 ; Birkl et al. 2017]. Les paragraphes suivants se concentrent sur les principaux mécanismes amplifiés par les forts courants de charge, à l'aide de la Figure 1.12 adaptée de Birkl *et al*. Ils sont divisés en deux catégories : les mécanismes d'origine électrochimique et les mécanismes d'origine mécanique.

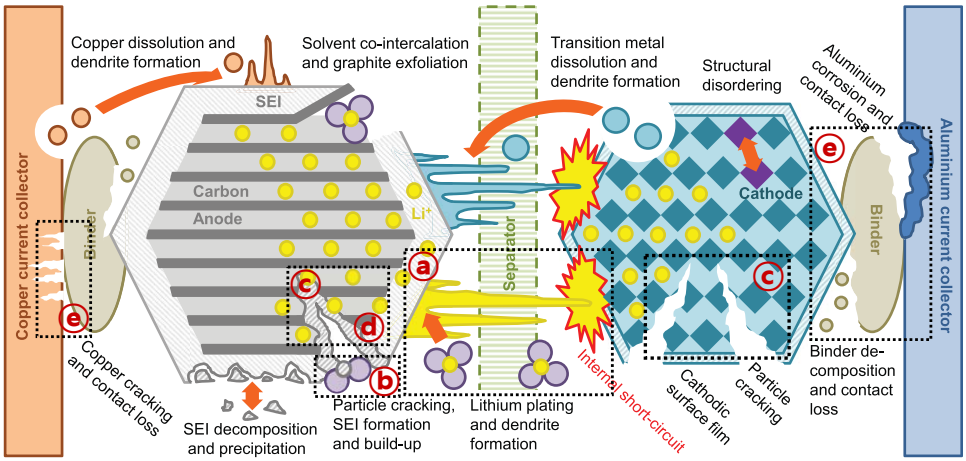


Figure 1.12 – Illustration des principaux mécanismes de dégradation en charge rapide pour une cellule lithium-ion (adaptée de [Birkl et al. 2017]).

Mécanismes de vieillissement d'origine électrochimique

Outre l'insertion/dés-insertion du lithium dans la matière active, des réactions secondaires non-désirées peuvent dégrader la cellule :

- ⓐ La **dépôt de lithium métallique** ou ***lithium plating*** - L'intercalation des ions lithium dans la matière active est limitée par la diffusion du lithium à l'intérieur de celle-ci. Si l'arrivée des ions lithium à l'interface électrolyte/électrode négative est trop rapide (*i.e.* le courant de charge est trop élevé), une partie des Li^+ est réduite et déposée métalliquement à la surface des grains au lieu de s'intercaler normalement. La dépôt du lithium est possible lorsque le potentiel de l'électrode négative est localement inférieur à 0 V par rapport au couple du lithium (0 $V_{vs.\ Li^+/Li}$). La Figure 1.13 montre la courbe de potentiel du graphite, le matériau d'électrode négative le plus courant du lithium-ion. Selon son état de lithiation, le graphite peut se retrouver dans des phases (*i.e.* des structures cristallographiques) différentes, et les plateaux de tension visibles sont caractéristiques des transitions entre ces différentes phases. Plus la lithiation (*i.e.* la charge) avance, plus le potentiel au repos s'approche de 0 $V_{vs.\ Li^+/Li}$, et plus les surtensions locales de l'électrode négative augmentent le

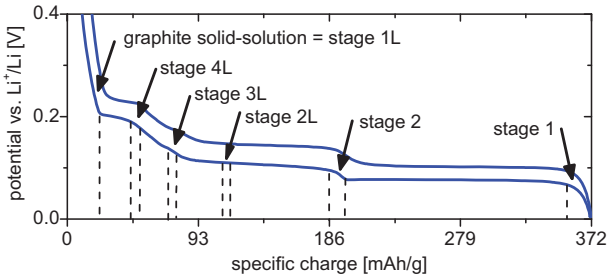


FIGURE 1.13 – Courbe de tension et transitions de phase du graphite (issue de [HEβ 2013]).

risque de dépôt. Le *lithium plating* se produit ainsi plus facilement à hauts SOCs. Le plateau de transition de phase 2 vers 1 commence à environ 50 % de lithiation du graphite. À la fin de ce plateau, le graphite est complètement lithié (phase 1) et le dépôt du lithium devient la réaction principale. Selon la conception de la cellule, l'état de lithiation complet peut arriver soit à la toute fin de la charge, soit lors d'une surcharge au-delà de U_{max}. En dehors des hauts SOCs et forts courants de charge, le dépôt métallique est facilitée par les températures basses. Les conséquences sont la perte d'ions lithium donc de capacité et la perte de matière active négative, le dépôt recouvrant localement la surface. Dans des cas extrêmes, le dépôt métallique forme des dendrites qui peuvent percer le séparateur et entraîner un court-circuit. Le *lithium plating* est considéré comme le mécanisme majeur de dégradation en charge rapide [AHMED et al. 2017].

- ⓑ La **croissance de SEI** - L'électrolyte peut se dégrader au niveau de l'électrode négative lorsqu'il fonctionne en dehors de sa fenêtre de stabilité en potentiel à des états chargés. Les produits de décomposition forment alors une couche passive autour des grains de matière active négative, appelée SEI pour *solid electrolyte interphase*. Cette couche se forme en grande partie au tout début du cyclage de la cellule et protège l'électrode négative. Elle peut continuer de croître lorsque la cinétique de la réaction est accélérée par les SOCs hauts et les températures élevées. Ses conséquences sont la perte de capacité, du lithium étant coincé dans la couche, et l'augmentation de résistance, due à la dégradation de la conductivité ionique de l'électrolyte et à l'effet résistif de la couche passive. Les forts courants de charge sont susceptibles de favoriser cette réaction en créant des surtensions et en augmentant la température. Cependant, la cinétique de la réaction est suffisamment lente pour ne pas être *a priori* significative pendant une charge rapide. C'est plutôt le mécanisme principal de dégradation calendaire, lorsque la cellule reste au repos sur de longues durées. Néanmoins, la destruction partielle de la couche de SEI sous l'effet de l'activité mécanique lors de charges rapides pourrait être significative [LARESGOITI et al. 2015].

Mécanismes de vieillissement d'origine mécanique

Outre les mécanismes d'origine chimique, l'activité mécanique au niveau microscopique lors du passage d'un courant peut dégrader une cellule de différentes manières :

- ⓒ La **fracture de la matière active** - Lors du cyclage, l'intercalation/dés-intercalation du lithium dans/hors de la matière active provoque des changements de volume. Il se produit ainsi une activité mécanique qui, si répétée, peut fracturer les grains de matière active, et ce dans les deux électrodes. En fin de compte, les fractures peuvent conduire à une fragmentation de la matière active. La conséquence principale est la perte de matière active positive et négative, donc de capacité. En dehors des effets répétés du cyclage, les forts régimes de charge peuvent accentuer significativement l'activité mécanique et les dégradations associées comme l'indique la Figure 1.14 issue de [LIN et al. 2017].

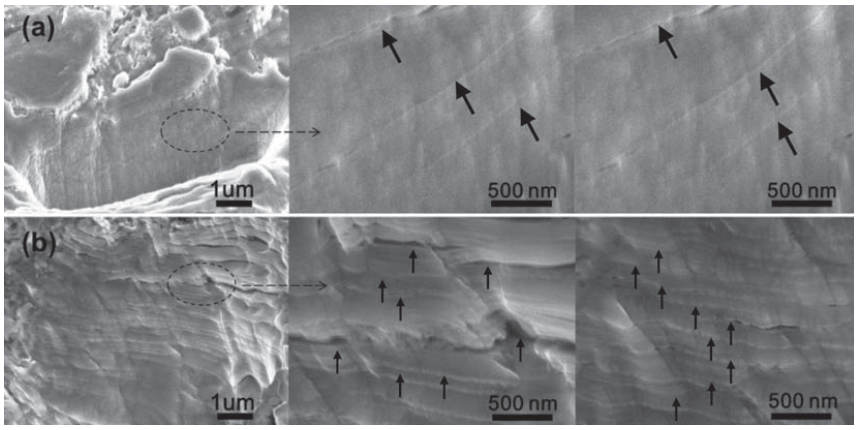


FIGURE 1.14 – Images au microscope électronique à balayage du graphite d'une électrode négative après 200 cycles à (a) C/2 et (b) 4C. Les flèches pointent vers les fractures (issue de [LIN et al. 2017]).

- ⓓ La **fracture de la SEI et sa reformation** - La fracture de la matière active négative peut s'accompagner de la fracture et fragmentation d'une partie de la couche de SEI sous l'effet de l'activité mécanique. De plus, la fragmentation de la matière active négative libère de nouvelles surfaces vierges de SEI. Pour ces deux raisons, la SEI peut se reformer au repos et entraîner la perte de nouveaux ions lithium et par conséquent de capacité.

- ⓔ La **perte de contact électrique** - L'activité mécanique peut conduire à une dégradation des autres composants de l'électrode, ayant pour conséquences des pertes de contact électrique locales [AHMED et al. 2017]. Les conséquences sont la perte de capacité, due à la perte de matière active électriquement isolée des collecteurs de courant, et l'augmentation de la résistance, due à la dégradation des contacts.

La perte de capacité diminue l'énergie des cellules, et finalement l'autonomie d'un véhicule. La perte de résistance dégradera les performances en puissance par rapport à l'état neuf, donc en charge rapide. Ainsi le courant de charge doit être adaptée de manière à minimiser ces deux conséquences défavorables.

Les limitations de courant de charge causées par les comportements électrique, thermique et en vieillissement sont spécifiques à chaque cellule. Les caractéristiques intrinsèques d'une cellule sont déterminées par les matériaux qui la composent et par sa conception. La sous-section qui suit y est d'ailleurs consacrée.

1.2.5 Matériaux d'électrodes pour l'automobile et la recharge rapide

Critères de l'application automobile

Le choix d'une cellule est guidé par un compromis entre les différents besoins d'une application. Pour le véhicule électrique, ce compromis se fait entre la densité d'énergie, la densité de puissance, la durée de vie, la sécurité, le coût et l'impact environnemental.

Les accumulateurs lithium-ion sont utilisés dans l'automobile car ils présentent pour le moment le meilleur compromis. À l'intérieur de cette famille, de nombreux matériaux d'électrode positive et négative existent, certains encore à l'état de recherche, d'autres déjà matures et commercialisés. Avec le besoin de la charge rapide, il est légitime de se demander si d'autres matériaux et d'autres familles de batteries pourraient satisfaire ce nouveau critère sans sacrifier les précédents.

Amélioration des performances pour la charge rapide

L'intérêt d'un matériau d'électrode réside tout d'abord dans ses propriétés théoriques. Sont particulièrement recherchés pour une haute énergie : le potentiel électrique (haut pour l'électrode positive, bas pour l'électrode négative) et une haute capacité spécifique en mAh g^{-1}. Pour une haute puissance, l'intérêt va vers une haute conductivité électronique et un haut coefficient de diffusion du lithium en phase solide. Ces derniers permettront aussi une meilleure cyclabilité et une plus faible dégradation en charge rapide.

Cependant, après la synthèse de ces composés en laboratoire, les propriétés théoriques sont rarement atteintes. De plus, des comportements indésirables peuvent apparaître tels qu'une instabilité mécanique, une forte expansion volumique, une non-réversibilité de l'insertion des ions lithium ou encore des réactions parasites de la matière active avec l'électrolyte. De nombreuses stratégies d'amélioration peuvent être employées au niveau de la structure microscopique (matière active, électrode composite, électrolyte) pour se rapprocher des propriétés théoriques. Elles sont résumées dans la Figure 1.15 [Nitta et al. 2015].

Les stratégies les plus importantes pour la charge rapide sont celles qui permettent de réduire les résistances et d'améliorer la cyclabilité (réduction de la taille des grains de matière active, formation d'une électrode composite mécaniquement stable, amélioration des chemins de conduction, etc.).

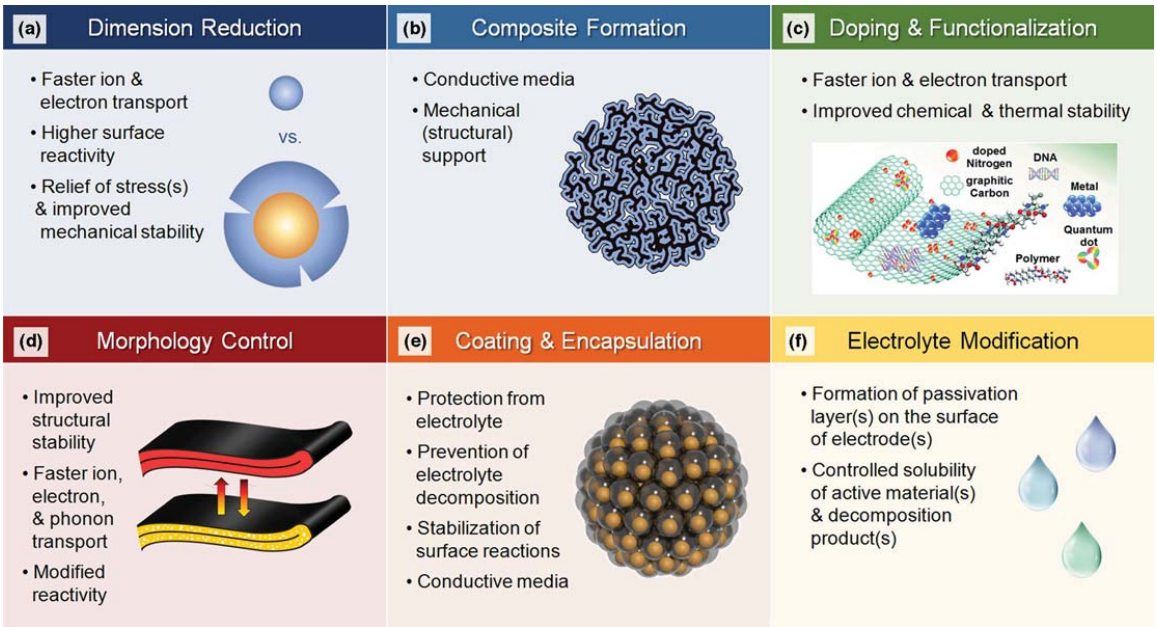


Figure 1.15 – Stratégies d'amélioration des performances des matériaux (issue de [Nitta et al. 2015]).

Mis à part le travail au niveau microscopique, la conception d'une cellule influence également le **compromis énergie-puissance** qu'elle offre [Zheng et al. 2012 ; Lain et al. 2019]. Les mêmes composants sont utilisés, seuls leurs dimensions macroscopiques respectives changent. Une cellule typée énergie utilise des électrodes épaisses, ce qui permet d'augmenter la masse des matériaux actifs électro-chimiquement par rapport aux matériaux inactifs. La densité d'énergie est donc augmentée. Une cellule typée puissance utilise en revanche des électrodes plus fines. Les chemins de conductions électroniques et ioniques sont raccourcis, ce qui permet de diminuer la résistance de la cellule au courant mais diminue également la densité d'énergie. Ainsi, un certain sacrifice d'énergie pourrait permettre d'augmenter les capacités de charge rapide.

Matériaux d'électrode négative

Les principaux matériaux d'électrode négative et leurs caractéristiques sont résumés dans le Tableau 1.7. Pour les accumulateurs au lithium, on distingue trois familles d'électrode négative :

- Le **lithium métallique (Li)** - Elle permet en théorie une très haute densité d'énergie. Son utilisation pose cependant des problèmes de dégradation et de sécurité, à cause du dépôt métallique non-homogène du lithium et la formation de dendrites. La recherche actuelle sur les batteries **tout-solide** relance son intérêt. L'idée est d'utiliser un électrolyte solide, jouant également le rôle de séparateur, qui permet une utilisation sûre du lithium métallique. D'autres électrodes métalliques sans lithium sont également étudiées, par exemple au sodium (Na) et au Magnésium (Mg), pour leurs intérêts environnementaux et de coûts.
- Les matériaux d'**intercalation** - Ils permettent l'intercalation du lithium en jouant le rôle d'une structure d'accueil et sont la base du lithium-ion. Deux types de matériaux d'intercalation d'électrode négative sont couramment utilisés :
  - Les **matériaux carbonés (C)** - En plus de son statut de conducteur, la structure en feuillets du carbone offre une bonne stabilité mécanique et insertion du lithium. On peut distinguer deux groupes : le **graphite (G)**, aux grains larges et ordonnés, et les **carbones durs**, aux grains petits et désordonnés. Le graphite est l'électrode négative la plus commune. Son inconvénient est la formation de la couche de SEI et une densité d'énergie divisée par 10 par rapport au lithium métallique. Sa plus faible densité d'énergie est cependant à relativiser car celles des matériaux d'électrodes positives reste pour le moment limitante.
  - L'**oxyde de lithium-titane ou lithium-titanate (LTO)** - Ses principaux avantages sont la sécurité d'utilisation et sa grande cyclabilité à forts régime de courant. Il est en effet stable thermiquement, ne subit quasi aucune expansion volumique, et son potentiel par rapport au couple du lithium est haut, ce qui le rend très peu sensible au

Table 1.7 – Principaux matériaux d'électrodes négatives et caractéristiques (source [Nitta et al. 2015]).

Famille (abréviation)	Type d'électrode	Composé	Capacité spécifique (mAh g^{-1})	Potentiel moyen ($V_{vs.\ Li^+/Li}$)	Expansion volumique	Limitation(s)
Lithium métal (Li)	Métal	Li	3860	0	Dépends du dépôt de Li	Formation de dendrites
Carbonés (C)	Intercalation	LiC_6	370	0,1	10 %	Croissance de la SEI
Oxyde de lithium - titane (LTO)	Intercalation	$Li_4Ti_5O_{12}$	175	1,55	0,2 %	Faible densité d'énergie
Alliages lithium - métal M (M=Si, Ge, Sn)	Conversion	LiSi LiGe LiSn	3580 (Si) 1380 (Ge) 960 (Sn)	0,3 (Si) 0,5 (Ge) 0,7 (Sn)	270 % (Si) 240 % (Ge) 255 % (Sn)	Forte expansion volumique

dépôt du lithium. Cependant, en plus de son haut potentiel, sa capacité spécifique est réduite de moité par rapport au graphite. Avec en plus son potentiel élevé, la densité d'énergie du LTO est alors divisée d'un facteur 3 à 5 par rapport au graphite.

- Les matériaux de **conversion** - Contrairement aux matériaux d'intercalation, ils subissent un changement de structure cristalline lors de la réaction d'oxydo-réduction avec le lithium. Ainsi des métaux comme le silicium (Si), le germanium (Ge) et l'étain (Sn) peuvent former un alliage avec le lithium. L'avantage est une grande densité d'énergie théorique, notamment pour le silicium. Leur principal désavantage est la forte expansion volumique lors du cyclage, supérieure à 200 %. L'expansion conduit en effet à une dégradation mécanique rapide et donc à une faible cyclabilité.

Matériaux d'électrode positive

Le Tableau 1.8 résume les caractéristiques de matériaux d'électrode positive actuels ou à l'état de recherche. Ils sont plus divers que les matériaux d'électrode négative mais peuvent également être distingués entre matériaux d'intercalation et matériaux de conversion :

- Les matériaux d'**intercalation** - Ce sont les matériaux actuellement utilisés. Ils ont une capacité spécifique en pratique généralement inférieure à 200 mAh g^{-1} et un potentiel situé entre 3 et 5 $V_{vs.\ Li^+/Li}$. Ils peuvent être classés selon leur structure cristalline lamellaire, spinelle ou olivine :
  - Les **oxydes lamellaires $LiMO_2$** (M est un métal de transition) - Ce sont les plus répan-

Table 1.8 – Principaux matériaux d'électrodes positives et caractéristiques (source [Nitta et al. 2015]).

Type	Famille	Composé	Capacité spécifique (mAh g^{-1})	Potentiel moyen ($V_{vs.\ Li^+/Li}$)	Limitation(s)
Intercalation	Oxydes lamellaires $LiMO_2$	$LiCoO_2$ (LCO)	274	3,8	Coût, stabilité
		$LiNiO_2$ (LNO)	275	3,9	Stabilité
		$LiMnO_2$	285	3,3	Stabilité
		$LiNi_{0,33}Mn_{0,33}Co_{0,33}O_2$ (NMC111)	280	3,7	Coût cobalt
		$LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O_2$ (NCA)	279	3,7	Stabilité thermique
		Li_2MnO_3 (Li-rich)	458	3,8	Cyclabilité
	Oxydes spinelles LiM_2O_4	$LiCo_2O_4$	148	4,1	
		$LiMn_2O_4$ (LMO)	142	4,0	Dissolution Mn^{2+}
	Polyanions-Olivines $LiMPO_4$	$LiFePO_4$ (LFP)	170	3,4	Densité d'énergie
		$LiMnPO_4$ (LMP)	171	3,8	Conductivité
		$LiCoPO_4$ (LCP)	275	4,2	Conductivité
Conversion	Lithium-soufre (Li-S)	S	1675	2,4	Cyclabilité
		Li_2S	1166	2,4	Cyclabilité
	Lithium-air (Li-air)	Li_2O_2	> 1000	2,9	Cyclabilité

dus, grâce à leur bonne capacité spécifique. Le premier matériau était le **LCO** (pour lithium cobalt oxyde), proposé en 1980 par le groupe de J.B. Goodenough [Mizushima et al. 1980]. Il possède une haute densité d'énergie, mais il est toxique et coûteux du fait de l'utilisation de cobalt. La recherche a ensuite étudié un remplacement du cobalt avec le **LNO** (pour lithium nickel oxyde), qui a plus tard mené au **NCA** (pour nickel cobalt aluminum) avec une structure et des performances stabilisées. Le NCA possède une haute densité d'énergie et de puissance, mais son coût et sa stabilité thermique sont des désavantages. Il est par exemple utilisé dans les véhicules Tesla. Le **NMC** (pour nickel manganèse cobalt) est un bon compromis énergie/stabilité, le nickel apportant la capacité, le cobalt une structure stable et le manganèse la stabilité thermique. Il est très utilisé dans l'automobile. Des améliorations ont été faites avec le **nickel-rich**, qui vise à augmenter la proportion de Nickel dans le NMC, et passer d'une stœchiométrie 111 à 622 voire 811 [Sun et al. 2009]. Cela permet à la fois d'augmenter la capacité, donc l'énergie stockable, et de diminuer l'utilisation de cobalt, donc le coût. Enfin, le **lithium-rich**, basé sur la structure Li_2MnO_3, vise à augmenter la capacité de stockage du lithium et donc la densité d'énergie [Kim et al. 2016].

— Les **oxydes spinelles LiM_2O_4** - Ils ont l'avantage d'un potentiel de fonctionnement plus élevé avec le désavantage d'une capacité spécifique plus faible. Le plus commun est le **LMO** (pour lithium manganèse oxyde) qui profite des avantages du manganèse : la grande stabilité thermique, la non-toxicité et le faible coût. L'inconvénient du potentiel élevé est la dissolution d'ions Mn^{2+} dans l'électrolyte qui peut favoriser la décomposition de la SEI à l'électrode négative [Wohlfahrt-Merhrens et al. 2004]. Le LMO est parfois mélangé à d'autres matériaux pour améliorer les performances. Le mélange LMO-NMC est par exemple courant.

— Les **polyanions-olivines $LiMPO_4$** - Les matériaux à base de polyanions ont l'avantage d'une stabilité de structure et thermique. Le **LFP** (pour lithium fer phosphate) est le plus représentatif de la structure olivine. Des améliorations incrémentales comme la réduction de la taille des grains et un enrobage de carbone ont permis d'améliorer sa conductivité [Armand et al. 2009]. Il possède ainsi de très bonnes performances en puissance. Il est surtout utilisé par les constructeurs chinois ou pour des véhicules lourds, en raison de son faible coût.

- Les matériaux de **conversion** - Ils sont investiguées pour une rupture en terme de densité d'énergie avec le lithium-ion, grâce à leur grande capacité spécifique théorique. Le changement de structure cristalline les fait cependant souffrir d'une cinétique lente, d'une forte expansion volumique et d'une hystérésis de potentiel marquée entre la charge et la décharge. Ils ont donc, en général, des faibles performances en puissance. Le plus grand intérêt pour les électrodes positives de conversion est dans le **lithium-soufre** et le **lithium-air**. Le lithium-soufre est actuellement le plus avancé mais sa cyclabilité reste très limitée à cause de l'expansion volumique, supérieure à 80 %. De plus, leur grande capacité demande l'utilisation d'une électrode négative métallique et donc d'un électrolyte solide. Elles rejoignent ainsi les problématiques des batteries tout-solide.

Matériaux futurs éventuels pour l'automobile et la charge rapide

En résumé, la recherche sur les matériaux de batteries se fait actuellement selon deux axes. Le premier est l'amélioration incrémentale de la technologie déjà mature du lithium-ion. Le deuxième est la recherche d'une rupture, le *post-lithium-ion*. Les performances en charge rapide des véhicules à venir dépendront des avancées dans ces deux axes.

Au sein du lithium-ion, les matériaux existants les plus prometteurs quant à la charge rapide sont ceux basés sur une électrode positive au LFP ou sur une électrode négative au LTO. Ce ne sont cependant pas les matériaux les plus utilisés dans les véhicules électriques, le graphite pour la négative, et le NCA ou NMC pour la positive, employés pour leur haute densité d'énergie. De plus en plus de véhicules utilisent des structures NMC enrichies en nickel, afin de progresser encore sur l'énergie embarquée tout en diminuant le coût du pack batterie.

Le *post-lithium-ion* se prépare autour du lithium-soufre, lithium-air et des batteries tout-solide. Ces technologies pourraient créer une rupture dans le domaine de l'automobile électrique. Le tout-solide serait particulièrement adapté, de par ces promesses de densité d'énergie, de sécurité et de cyclabilité, la clé de son succès résidant dans la maîtrise de l'électrolyte solide [Famprikis et al. 2019]. Cependant, un point commun de ces technologies encore à l'état de recherche est l'instabilité mécanique de leurs électrodes et donc leur faible cyclabilité. Cette cyclabilité serait drastiquement réduite dans le cas d'un fonctionnement répété à régimes de charge élevés. Elles ne sont donc pas encore assez matures pour être intégrées dans l'application automobile. Des efforts de recherche importants portent actuellement sur les performances en charge rapide.

En conclusion, il est probable que les batteries lithium-ion demeurent le système de stockage majoritaire dans l'automobile jusqu'en 2025 voire 2030. Au sein de la famille lithium-ion, différents développements sont possibles pour améliorer les performances en charge rapide au niveau matériaux. Une possibilité serait l'utilisation des matériaux d'électrodes à la plus forte densité de puissance. Si ces matériaux ne sont pas assez denses en énergie, une autre possibilité sera de conserver les matériaux actuels et d'améliorer leurs performances en puissance. D'un côté, le compromis énergie-puissance pourrait être modifié en jouant sur les dimensions macroscopiques des électrodes, de l'autre, il est possible d'améliorer la cyclabilité par la maîtrise de la structure microscopique.

Après avoir synthétisé les problématiques générales de la charge rapide à l'échelle du véhicule électrique et à l'échelle d'une cellule, la dernière section de ce chapitre introduit l'étude envisagée pour apporter une contribution à l'effort de réduction du temps de charge.

1.3 Étude envisagée de la recharge rapide

1.3.1 Motivations et objectifs

Motivations

La première section a montré que la charge rapide est nécessaire pour adapter le véhicule électrique à la quasi-totalité des usages, et que des chargeurs très hautes puissances sont en cours d'installation. Les puissances annoncées sont telles que ce sont les batteries qui vont limiter la puissance de charge. La deuxième section a présenté les différentes origines de cette limitation à l'échelle d'une cellule, dans ses comportements électrique, thermique ainsi qu'en vieillissement. Deux grandes stratégies sont alors possibles pour réduire le temps de charge :

1. L'amélioration des caractéristiques intrinsèques des accumulateurs.
2. L'exploitation totale de ces caractéristiques.

La première stratégie passe par un travail au niveau des matériaux et de la conception d'une cellule. Elle a été présentée à la fin de la dernière section. La deuxième stratégie vise à améliorer l'usage, une fois que cette cellule est fabriquée et ses caractéristiques déterminées. Il s'agit d'exploiter ces caractéristiques pour réduire au minimum le temps de charge, en d'autres termes il s'agit d'optimiser. C'est dans le cadre de cette deuxième stratégie que la présente thèse souhaite apporter une contribution.

Les développements de ce premier chapitre permettent de formuler l'enjeu central pour le constructeur automobile : **Maximiser l'énergie introduite dans les batteries, dans le minimum de temps, tout en tenant compte des conditions thermiques et en préservant leur durée de vie.**

Certains éléments manquent dans la littérature pour répondre à cet enjeu. En général, la littérature sur l'usage et le vieillissement des batteries s'est concentrée sur la compréhension et la modélisation des étapes de calendaire et de cyclage. L'étude du cyclage considère le passage d'un courant, mais se concentre sur l'effet global de l'accumulation de cycle de charge/décharge, généralement à courant constant, et en faisant varier deux principaux paramètres : le niveau de courant et la plage de cyclage. Ainsi, l'influence de la charge et de la décharge ne sont pas décorrélées et peu d'informations sont disponibles sur le comportement spécifique de l'étape de charge. Une meilleure compréhension est donc nécessaire pour améliorer les protocoles de charge.

Dans la littérature existante sur la charge, quelques études ont été menées à température ambiante, et une grande partie se concentre sur le phénomène de dépôt du lithium à des températures négatives. Il y a un donc manque de compréhension des performances et des mécanismes de vieillissement spécifiques de la charge pour une large gamme de températures (> 0 °C), qui représente la majorité des conditions d'utilisation d'un véhicule.

De plus, il semble que les pleines capacités de courant/puissance de charge des batteries existantes ne sont pas actuellement atteintes. En amont, il y a un manque de méthodes pratiques pour déterminer ces limites selon la cellule, son état et son environnement thermique. De plus, de telles méthodes faciliteraient le choix entre différentes références de cellules pour l'intégration dans un véhicule, grâce à une comparaison directe de leurs performances en charge rapide. Le constructeur pourrait finalement proposer des véhicules électriques avec un temps de charge réduit, tout en préservant la durée de vie du pack batterie.

Objectifs

Pour répondre à l'enjeu de la charge rapide, les objectifs suivants ont été distingués en début de thèse :

1. **Étendre le domaine de validité des modèles électriques et thermiques aux forts courants**. De nombreux modèles mathématiques de comportement électro-thermique ont été proposés, et leur précision s'est améliorée. Cependant, de manière générale, ces modèles s'éloignent de l'expérience lorsque le courant augmente et lorsque la température diminue. L'objectif est donc d'améliorer la précision du modèle, et de la conserver dans une large gamme de températures, d'états de charge et de courants, compatible avec l'application automobile et la recharge rapide. Un sous-objectif sera également de détailler la procédure de calibration et de proposer des stratégies pour réduire les efforts de calibration. C'est en effet important pour le constructeur de pouvoir reproduire facilement et rapidement les méthodes développées sur d'autres cellules.
2. **Évaluer la chargeabilité théorique de différentes références de cellules en fonction de leurs caractéristiques**. Une fois les caractéristiques électriques et thermiques déterminées, il s'agit d'appliquer les modèles de comportement afin d'évaluer un temps de charge limite théorique. La « chargeabilité » ou « acceptance de charge » pourra ainsi être comparée entre différentes cellules.
3. **Prendre en compte l'influence de la charge rapide sur la durée de vie des batteries**. Un temps de charge minimum théorique étant déterminé selon les limitations électriques et thermiques, il s'agit de comprendre comment la charge rapide dégrade les cellules dans le cadre de ces limites. Si la dégradation est importante, le courant de charge doit être diminué et le temps de charge théorique ne peut pas être atteint.
4. **Élaborer les protocoles de charge rapide les plus adaptés à l'usage**. Un véhicule peut se brancher à une borne de recharge avec une batterie dans différents états de charge, de santé, et de températures, et avec des besoins en autonomie et des contraintes temporelles variées. Il faut alors dans un premier temps choisir un protocole de charge permettant à la fois de charger rapidement et d'éviter la dégradation. Dans un deuxième temps, il faut développer une méthode de détermination des paramètres de ce protocole. Ce protocole et ses paramètres vont ainsi piloter le courant et la puissance de charge.

1.3.2 Méthodes envisagées

Le présent travail se place au niveau du composant, c'est à dire à l'échelle de la cellule toute entière. Les sous-composants (électrode négative, positive, électrolyte etc.) ne sont pas étudiés. Il s'agit plutôt de pouvoir faire le lien avec le niveau du système, c'est à dire du pack batteries où est intégré la cellule, du BMS et du véhicule.

L'approche est principalement numérique, tout en gardant un lien avec l'expérimental pour l'acquisition de données et la validation des méthodes numériques. Les méthodes numériques concernent la modélisation, la simulation et l'optimisation. Les modèles choisis seront semblables à ceux qui peuvent exister dans le système de gestion d'un véhicule, de manière à constituer un bloc composant qui peut être intégré dans le modèle du système. La simulation utilisera ces modèles à des fins de compréhension. Enfin, l'optimisation numérique se prêtera au problème de détermination du protocole de charge, traduit en termes mathématiques à l'aide des modèles développés. L'application finale serait alors l'utilisation des algorithmes d'optimisation au sein du système de gestion.

Les méthodes expérimentales s'appuieront sur des essais non-destructifs, sans ouverture de cellules pour des analyses *post-mortem*. Les principaux types d'essais qui seront effectués sont :

- Des essais électriques sur la cellule. Ces essais seront réalisés grâce à des bancs de puissance qui permettent de contrôler le courant, la tension et la puissance, ainsi que de récupérer des données diverses telles que la capacité chargée, l'énergie chargée ou la température.
- La température sera mesurée en surface de la cellule. Des thermocouples de type K seront collés à l'extérieur grâce à du ruban adhésif et thermiquement isolant. De manière systématique, des enceintes climatiques seront utilisées pour maintenir les conditions thermiques environnant les cellules.
- Des essais de vieillissement accéléré. Ces essais utiliseront les mêmes bancs de puissance électriques mais en répétant des cycles de charge/décharge. Ils permettront d'acquérir des données sur le vieillissement en charge rapide et de vérifier l'impact des protocoles de charge sur la dégradation. Le protocole de décharge restera identique.

Enfin, une approche comparative de différentes références de cellules sera menée en parallèle. L'objectif est d'abord de vérifier la transportabilité des méthodes développées, et ensuite d'avoir une meilleure compréhension des performances en charge rapide selon les caractéristiques de la cellule. Plusieurs références de cellules employant différents matériaux d'électrodes et offrant des compromis énergie puissance ont ainsi été sélectionnées et étudiées. Elles sont présentées dans le paragraphe suivant.

1.3.3 Caractéristiques des cellules étudiées

Quatre références de cellules ont été étudiées au cours de cette thèse. Leurs caractéristiques principales sont résumées dans le Tableau 1.9.

Les références **A**, **B** et **C** sont des petites cellules cylindriques au format 18650. Elles ont l'avantages d'être accessibles, peu coûteuses et facilement testables en grandes quantités. Elles sont donc utiles pour acquérir de nombreuses données sur la charge rapide. Le choix s'est porté sur des fabricants reconnus (LG Chem, Samsung et A123 Systems), capables de produire en quantités industrielles des cellules dont les caractéristiques sont très peu dispersées.

La référence **D** est une cellule pouch grand format. Ce type de cellules est le plus couramment utilisé dans les véhicules électriques, Tesla mis à part. Destinée à des clients industriels, elle a été l'objet d'investigations dans le projet collaboratif Mobicus, piloté par Renault [Ben Marzouk et al. 2016]. L'objectif du projet était de comprendre et modéliser le couplage du vieillissement en calendaire et en cyclage. Ces données sont une opportunité de mieux comprendre l'impact du courant sur la dégradation.

Les matériaux d'électrodes de ces cellules sont les plus répandus dans l'application automobile. Les électrodes positives ont des compositions différentes avec du NMC, NCA, LFP et un mélange LMO-NMC. Toutes les électrodes négatives sont basées sur le graphite, celle de la référence A étant mélangée avec une petite proportion d'oxyde de silicium (SiO). Elles représentent des compromis énergie-puissance différents. Les références A et B sont les plus énergétiques et représentatives des cellules les plus souvent utilisées dans l'automobile. La référence D représente un compromis énergie-puissance intermédiaire, et la référence C est la plus typée puissance.

Les fabricants des références A, B et C recommandent un protocole de charge « standard » et « rapide » dans leurs fiches commerciales, selon le protocole CC-CV. Pour la charge standard, les fabricants des références A et B recommandent un régime de charge de C/2, partiellement

Table 1.9 – Caractéristiques des cellules étudiées.

Identification	**A**	**B**	**C**	**D**
Cellule				
Fabricant	LG Chem	Samsung	A123 Systems	LG Chem
Référence	INR18650HG2	INR1865025R	APR18650M1B	n/a
Dimensions (cœur)	65×18,3 mm	64,9×18,3 mm	65 ×18 mm	291×167×11,3mm (240×143×11,3mm)
Masse	0,045 kg	0,044 kg	0,039 kg	0,966 kg
Positive	NMC (811)	NCA	LFP	LMO-NMC(111)
Négative	G-SiO	G	G	G
U_{nom}	3,6 V	3,6 V	3,3 V	3,75 V
Q_{nom}	3,0 Ah	2,5 Ah	1,1 Ah	43,0 Ah
$R_{AC,1kHz}$	15,0 mΩ	13,2 mΩ	12,0 mΩ	n/a
Densité d'énergie	240 Wh kg^{-1} 653 Wh L^{-1}	200 Wh kg^{-1} 544 Wh L^{-1}	93 Wh kg^{-1} 219 Wh L^{-1}	167 Wh kg^{-1} 416 Wh L^{-1}
$U_{min} - U_{max}$	2,5 V - 4,2 V	2,5 V - 4,2 V	2,0 V - 3,6 V	3,0 V - 4,2 V
Températures (en charge)	0 °C - 50 °C	0 °C - 50 °C	−30 °C - 60 °C	−30 °C - 55 °C
Charge standard	CC-CV 1,5 A (C/2), 4,2 V, 50 mA	CC-CV 1,25 A (C/2), 4,2 V, 125 mA	CC-CV 1,5 A (1,36C), 3,6 V	n/a
Charge rapide	CC-CV 4 A (1,33C), 4,2 V, 100 mA	CC-CV 4 A (1,6C), 4,2 V, 100 mA	CC-CV 4 A (3,64C), 3,6 V	n/a
Nb. de cell. dans $m_{pack,cells}$ = 250 kg (Calcul $P_{eq,pack}$)	5560 cellules (E_{pack} = 60kWh)	5560 cellules (E_{pack} = 50kWh)	5560 cellules (E_{pack} = 20kWh)	260 cellules (E_{pack} = 42kWh)

pour les raisons évoquées précédemment (*cf.* sous-sous-section 1.2.4.2). Pour la référence orientée puissance, la valeur du courant est similaire en valeur absolue à 1,5 A. Pour la charge rapide, les trois fabricants recommandent un courant identique en valeur absolue, égal à 4 A.

Enfin, comme les essais sont effectués à l'échelle de la cellule, un critère est défini pour se ramener à l'échelle d'un pack batterie. Deux géométries différentes étant étudiées, le critère est défini par rapport à la masse. Ainsi il est indiqué le nombre de cellules nécessaires pour obtenir une masse de 250 kg de cellules dans un pack (hors autres constituants). C'est l'équivalent d'un pack de 60 kWh pour la cellule la plus énergétique, soit une valeur proche de la moyenne des packs batteries du début des années 2020. Ceci permettra le calcul d'une puissance équivalente au niveau pack $P_{eq,pack}$, afin de donner un ordre de grandeur à comparer avec les niveaux de puissance des chargeurs évoqués.

1.4 Conclusion du premier chapitre

Ce premier chapitre a introduit la problématique générale de la charge rapide, au sein de laquelle s'inscrit cette thèse.

La première section a présenté le contexte industriel de la charge rapide pour les véhicules électriques. Pour répondre aux attentes des usagers, les constructeurs ont augmenté l'énergie embarquée de leurs véhicules. En 2019, elle dépasse 50 kWh, et l'autonomie procurée permet de répondre à environ 90 % des usages. Le temps de charge des batteries est cependant un frein pour les usages plus intensifs, à longues distances. Dans l'effort général de réduction du temps de charge, des chargeurs haute puissance sont en cours de déploiement sur le réseau routier. Les puissances de charge vont aller de 100 kW à 400 kW.

La deuxième section présente la problématique de la charge rapide à l'échelle de la cellule. Il a été montré que les régimes de charge des véhicules en début de thèse étaient d'environ 1C, pour des temps de charge d'une heure ou plus. Les chargeurs hautes puissances en cours d'installation impliquent quant à eux des régimes allant de 1,5C à 10C.

Différentes limitations pouvant restreindre ces régimes ont été présentées, leur origine étant dans le fonctionnement des cellules. Le régime de charge est déjà borné par le comportement électrique. Pour des raisons de cinétique des phénomènes internes, la réduction du temps de charge est limitée au-delà d'un certain régime. Au niveau thermique, les températures froides accentuent ces limitations cinétiques, alors que les températures chaudes peuvent conduire à une diminution de puissance. Enfin le vieillissement doit être considéré car les forts régimes de courant peuvent engendrer une dégradation excessive, à cause notamment du dépôt métallique du lithium et des dégradations liées à une activité mécanique plus intense.

La section se conclue sur la première stratégie de réduction du temps de charge, qui est l'amélioration des caractéristiques des cellules, au niveau des matériaux et de leur conception. L'analyse a montré que l'automobile devrait continuer d'utiliser des cellules lithium-ion dans les prochaines années (début 2020).

La troisième section introduit l'étude envisagée pour apporter une contribution à la réduction du temps de charge. Elle s'inscrit dans la deuxième stratégie, qui est d'optimiser l'usage en charge rapide selon les caractéristiques d'une cellule. L'approche se base sur des méthodes numériques (modélisation, simulation et optimisation) et expérimentales pour l'acquisition de données et la validation. Elle est aussi comparative, et quatre références de cellules seront étudiées. Pour répondre à l'enjeu de la charge rapide, quatre objectifs ont été dégagés :

1. Étendre le domaine de validité des modèles électriques et thermiques aux forts courants.
2. Évaluer la chargeabilité théorique de différentes références de cellules en fonction de leurs caractéristiques.
3. Prendre en compte l'influence de la charge rapide sur la durée de vie des batteries.
4. Élaborer les protocoles de charge rapide les plus adaptés à l'usage.

1.4.1 Présentation du plan

Dans le manuscrit, ces objectifs sont traités au sein des quatre prochains chapitres. Les deux premiers objectifs sont répartis dans les chapitres 2 et 3, le troisième objectif dans le chapitre 4, et le dernier dans le chapitre 5. Les chapitres 2, 3 et 4 étudient et modélisent respectivement le comportement électrique, thermique et en vieillissement. Le chapitre 5 applique les informations acquises et les modèles développés pour améliorer la charge des batteries.

Le deuxième chapitre est consacré à la modélisation de l'échauffement d'une cellule sous courant. Les modèles utilisés sont simples et peu coûteux en calculs, l'objectif étant de fournir une estimation de la température en son cœur et à sa surface. Un fort accent est mis sur la méthode de calibration des paramètres, en prenant l'exemple de plusieurs modèles qui prennent en compte différents phénomènes thermiques. Dans un premier temps, les modèles se bornent à la cellule seule. Une méthode expérimentale de détermination de la capacité thermique est proposée. Une méthode numérique est utilisée pour identifier les autres paramètres du modèle thermique. Enfin deux méthodes sont comparées pour l'estimation de la chaleur entropique, l'une basé sur des mesures de tensions et l'autre sur des mesures de températures. Dans un second temps, un modèle thermique incluant les connexions est proposé ainsi qu'une méthode de calibration de ses paramètres. Il est en effet montré que la qualité des connexions électriques peut significativement impacter l'échauffement.

Le troisième chapitre est consacré à la modélisation du comportement électrique selon la sollicitation en courant. Les modèles utilisés sont de types circuits équivalents, comparables à ceux utilisés pour l'estimation d'états dans un BMS de véhicule. Dans un premier temps, la calibration du modèle est faite en séparant attentivement les différents phénomènes. Dans un second temps, un autre modèle est proposé pour simplifier la prise en compte des phénomènes de diffusion. Il se base sur une définition modifiée du SOC, en accord avec les phénomènes physiques. Le modèle électrique est couplé au modèle thermique, afin de comparer la simulation à de nombreuses données expérimentales de charge/décharge selon un courant constant, réalisées à différents régimes de courant et températures. Les dépendances physiques des paramètres électriques et la procédure de calibration sont discutés. Enfin, le modèle électro-thermique couplé est appliqué pour évaluer la charge-abilité théorique des cellules étudiées.

Le quatrième chapitre est consacré au vieillissement, avec une attention particulière sur l'influence du courant selon les conditions thermiques. Deux études distinctes divisent le chapitre en deux sections. La première section utilise les données du projet Mobicus pour calibrer un modèle de vieillissement. Le modèle proposé est de type semi-empirique et statistique. Il prend en compte l'impact du courant, de la température, de l'état de charge et de leurs interactions. L'effort de calibration du modèle et son applicabilité à la charge rapide sont discutés. La deuxième section étudie expérimentalement la dégradation de trois références de cellules selon le protocole de charge référence CC-CV. Les essais de vieillissement réalisés mesurent l'influence du courant de charge, son impact à différentes températures ambiantes, et l'influence de la tension de charge. À la lumière des résultats de dégradation, des stratégies de réduction du temps de charge sont discutées.

Le cinquième chapitre est consacré à la problématique du protocole de charge. Dans un premier temps, les protocoles de charge possibles et les méthodes de détermination des paramètres du protocole (en courant, puissance, tension) font l'objet d'un état-de-l'art. Le choix d'un protocole à multi-niveaux de courant constant est justifié. Dans un second temps, une méthode de définition du protocole de charge par optimisation numérique est proposée. Elle se base sur les modèles de comportement mis en place. Le problème de la charge est traduit en un problème mathématique. À partir des résultats de la méthode, différents protocoles répondant à différentes conditions (temps de charge, charge totale ou partielle, température ambiante) sont définis avec l'objectif de soit réduire le temps de charge, soit réduire la dégradation. Des essais de vieillissement accéléré selon ces protocoles sont mis en place et les données sont comparées à ceux de la charge CC-CV.

Chapitre 2

Modélisation de l'échauffement d'une cellule sous forts courants

Le modèle thermique considère comme entrées la température environnante et la chaleur générée et calcule en sortie la température de la cellule. Parmi les sources de chaleur internes, les pertes électriques sont calculées par le modèle électrique, objet du chapitre 3. Le comportement thermique est ici traité en amont, de manière à valider le modèle électro-thermique couplé au sein du chapitre sur le comportement électrique. La procédure de calibration décrite dans ce chapitre n'utilise donc pas les résultats du chapitre suivant. Le modèle doit être capable d'estimer la montée en température lors d'une charge rapide, tout en restant peu coûteux en calculs.

L'objet des deux premières sections est de présenter l'état de l'art et les objectifs qui ont guidé la présente étude de la modélisation thermique, réalisée pour plusieurs références de cellules. La troisième section présente les différents phénomènes thermiques à considérer et dérive les équations de plusieurs modèles génériques candidats pour représenter le comportement thermique.

La quatrième section compare alors différentes méthodes d'identification des paramètres de ces modèles. Tout d'abord, un essai de refroidissement est effectué. Il permet d'obtenir une référence de capacité thermique et de coefficient d'échange en dehors du passage d'un courant. Ensuite, un essai d'échauffement sous courant, résultant en un quasi-échelon de chaleur, est appliqué afin d'identifier en une seule méthode tous les paramètres du modèle thermique. Enfin pour l'estimation d'une autre source de chaleur interne, la chaleur entropique, deux méthodes existantes dites potentiométrique et calorimétrique sont comparées.

La cinquième section est motivée par des limitations des modèles génériques pour les cellules cylindriques mises en avant à la section précédente. En particulier, l'influence des connexions utilisées pendant les essais sur l'échauffement est mise en évidence. Un modèle plus complet est alors développé et l'essai d'échelon de chaleur est adapté pour identifier ses paramètres.

Sommaire

2.1 Apports de la littérature concernant la modélisation thermique **44**
2.2 Objectifs de la modélisation thermique proposée **46**
2.3 Phénomènes thermiques et modélisation **47**
2.3.1 Bilan thermique des volumes considérés 48
2.3.2 Sources de chaleur internes à la cellule 49
2.3.3 Échanges thermiques internes et vers l'environnement 50
2.3.4 Équations de modèles thermiques de la cellule seule 52
2.4 Détermination des paramètres des modèles de la cellule seule **55**
2.4.1 Mesures expérimentales de capacité thermique lors d'un refroidissement . . 56
2.4.2 Identification numérique des paramètres à partir d'un échelon de chaleur . 62
2.4.3 Comparaison de mesures potentiométriques et calorimétriques de la chaleur entropique 68
2.5 Modélisation fine du comportement thermique des cellules cylindriques **74**
2.5.1 Mise en évidence des phénomènes thermiques à considérer 74
2.5.2 Modèle complet et simplifié des cellules cylindriques 76
2.5.3 Identification numérique des paramètres à partir d'un échelon de chaleur . 78
2.6 Discussions concernant la modélisation de l'échauffement sous courant **83**
2.7 Conclusion sur la modélisation thermique **85**

2.1 Apports de la littérature concernant la modélisation thermique

Des revues bibliographiques existantes proposent une synthèse des différentes problématiques liées au comportement thermique des accumulateurs lithium-ion [Bandhauer et al. 2011 ; Wang et al. 2016 ; Abada et al. 2016 ; Liu et al. 2017a ; Ma et al. 2018]. Le comportement thermique est généralement considéré pour son influence sur les performances électriques, sur le vieillissement, et l'éventualité d'un emballement thermique. Il fait alors l'objet de diverses modélisations, à des fins de compréhension, de simulation pure ou pour utilisation dans un système de gestion thermique d'un pack batterie de véhicule, par exemple.

Une autre publication d'un consortium américain propose un inventaire des considérations thermiques pour les véhicules dans l'éventualité de la charge ultra-rapide [Keyser et al. 2017]. Les principaux besoins identifiés sont l'augmentation de la puissance de refroidissement des systèmes de gestion thermique et l'amélioration de la conductivité, à la fois à l'intérieur de la cellule et pour les connexions électriques du pack.

Dans la présente étude, le comportement thermique est principalement modélisé pour : (i) considérer l'échauffement causé par la charge rapide, et (ii) l'effet de la température sur les paramètres du modèle électrique et sur la dégradation. Dans ce cadre, une synthèse des apports de la littérature existante est proposée selon plusieurs points clés.

Types de modèles thermiques

Deux grandes approches ou types de modélisation thermique peuvent être distinguées : (i) les modèles de résolution d'équations aux dérivées partielles [Chen et al. 2005 ; Saw et al. 2014] et (ii) les modèles à constantes localisées [Smith et al. 2010 ; Forgez et al. 2010].

La première approche applique les relations physiques des transferts d'énergie thermique au système considéré. Il s'agit alors d'équations aux dérivées partielles couplant la dimension temporelle à une ou plusieurs dimensions spatiales. Si la géométrie du système est suffisamment simple et les différents milieux peuvent être considérés comme homogènes, elle aboutit à des solutions analytiques. Pour des géométries plus complexes, elle est couplée à la méthode des éléments finis qui discrétise le milieu en un certain nombre de volumes en interpolant les propriétés. Ces modèles trouvent des applications pour l'estimation des gradients de températures internes ou encore pour la prédiction d'un emballement thermique [Abada et al. 2016]. Par exemple, Jaguemont *et al.* ont développé un modèle thermique 3D pour calculer la distribution de température de deux cellules pouchs lors d'une charge rapide [Jaguemont et al. 2018].

La deuxième approche réduit le système à un certain nombre de points ou nœuds qui concentrent les propriétés physiques de différents volumes. Elle permet de représenter le comportement thermique sous la forme d'un circuit équivalent, où il s'agit généralement de résoudre des équations différentielles ordinaires selon la dimension temporelle seulement. Par exemple, Forgez *et al.* ont développé un modèle à constantes localisées à deux nœuds pour calculer la température d'une cellule cylindrique en deux points clés, en son cœur et à sa surface [Forgez et al. 2010].

La première approche est donc plus adaptée à l'étude de phénomènes locaux alors que la deuxième est plus adaptée à l'étude d'un comportement global. Cette dernière est aussi moins coûteuse en calculs. Le présent travail étant à des fins de contrôle et dimensionnement optimal, et non à des fins de compréhension détaillée des phénomènes physiques, les modèles à constantes localisées seront utilisés. Un des objectifs sera d'utiliser le modèle le plus simple et générique possible, tout en gardant une bonne précision, pour être applicable à un maximum de références de cellules.

Modélisation de différentes géométries de cellules

La revue de Bandhauer *et al.* montre que les études de modélisation thermique se concentrent pour la plupart sur une seule géométrie de cellule [Bandhauer et al. 2011]. Des références de cellule peuvent cependant se distinguer selon leur format (cylindrique, pouch ou prismatique), leurs dimensions et leur conception (enroulement/empilement interne, géométrie des collecteurs de courant, positions des terminaux). Ces différences de géométrie ont une incidence sur le comportement thermique, encore plus sous forts courants comme c'est le cas pour une charge rapide [Keyser et al. 2017].

Pour les modèles thermiques résolvant des équations aux dérivées partielles, la géométrie doit toujours être considérée finement et le maillage des nœuds adapté selon chaque cas [Chen et al. 2005 ; Smyshlyaev et al. 2011]. La question de la modélisation de différentes géométries de cellule se pose alors dans le présent travail qui étudie des petites cellules cylindriques 18650 et une grande cellule pouch, tout en allant vers la simplification et l'uniformisation.

Identification des paramètres

Outre le modèle utilisé, un autre point important est la procédure de calibration. L'analyse de la littérature indique une grande diversité de méthodes d'identification des paramètres du modèle thermique (hors sources de chaleur). Il est ainsi ardu d'en déduire une approche uniformisée d'identification pour tous les paramètres, indiquant la complexité des phénomènes thermiques.

La thèse de N. Damay réunit des approches analytiques, expérimentales et numériques [Damay 2015]. La plupart des paramètres sont calculés par des relations analytiques, en considérant la géométrie, les dimensions et la nature des matériaux de différents volumes. La capacité thermique du cœur de la cellule et la résistance thermique de convection sont déterminées expérimentalement, en se plaçant dans des conditions qui permettent de simplifier le modèle à un nœud de température. L'essai de calibration est similaire à celui proposé par [Forgez et al. 2010]. Cet essai présente deux avantages considérables : (i) simplifier la prise en compte des sources de chaleur et (ii) se rapprocher d'un échelon de chaleur constant.

Dans cette dernière référence, Forgez *et al.* proposent également l'insertion d'un thermocouple au cœur de la cellule pour faciliter l'identification des paramètres d'un modèle thermique à 2 nœuds de température. Dans la thèse de C-V. Hémery, une autre méthode intrusive est également proposée [Hémery 2013]. Une cartouche chauffante est insérée au centre d'une cellule, ainsi que des thermocouples en différentes positions, afin d'obtenir une mesure expérimentale de la conductivité thermique radiale.

Lin *et al.* proposent une méthode non-intrusive de calibration d'un modèle thermique proche de celui étudié par Forgez *et al.* [Lin et al. 2014]. Basée sur un problème inverse, la méthode identifie simultanément tous les paramètres d'un modèle à deux nœuds de température (cœur, surface), mais seulement à partir d'une mesure en surface lors de l'application d'un profil de courant issu d'un cycle de conduite. Cette méthode sera ici appliquée et couplée à l'essai d'échelon de chaleur proposé par Forgez *et al.* dans l'objectif de simplifier et d'uniformiser la procédure de calibration.

Identification de la chaleur entropique

La chaleur entropique est la deuxième contribution à la chaleur générée après les pertes Joule, qui seront l'objet du chapitre suivant. D'après [Bandhauer et al. 2011], elle est identifiée par trois approches différentes dans la littérature : (i) par une mesure de la variation de la tension en fonction de la température (méthode potentiométrique), (ii) par la soustraction de la chaleur générée en

charge à celle générée en décharge sur un cycle (méthode calorimétrique) ou (iii) par la soustraction de la chaleur ohmique à la chaleur totale générée (méthode calorimétrique avec connaissance des pertes joules).

D'autres études proposent une comparaison entre la méthode potentiométrique et la méthode calorimétrique pour des cellules prismatiques [Damay 2015 ; Allart 2017]. Pour la méthode calorimétrique, la quantité de chaleur générée est estimée par l'inversion du modèle thermique. Les résultats rapportés montrent que les deux méthodes sont en bon accord. Cette comparaison sera ici également effectuée pour vérifier l'applicabilité de la méthode calorimétrique aux cellules cylindriques et pouch de la présente étude. Cette dernière permet de réduire significativement la durée de l'essai de calibration.

Études précédentes au laboratoire IMS

Au sein du laboratoire IMS, la modélisation thermique n'a pour le moment pas fait l'objet d'une thèse dédiée. Elle a par contre été étudiée lors de récentes études de modélisation des batteries [Eddahech 2013 ; Baghdadi 2017 ; Zhang 2019]. Dans la thèse d'A. Eddahech, la capacité thermique d'une cellule est déterminée à l'aide d'un calorimètre en considérant un modèle thermique à un nœud de température. Des mesures potentiométriques de la chaleur entropique sont également effectuées pour deux références de cellules entre 20 % et 80 % de SOC [Eddahech et al. 2013]. Dans la thèse d'I. Baghdadi, les résultats d'A. Eddahech sont réutilisés pour la même cellule étudiée. Le modèle thermique à un nœud de température est plus tard intégré à un modèle d'interconnexion thermique, capable d'étudier les échanges thermiques entre cellules d'un assemblage. Dans la thèse de YC. Zhang, un modèle à un nœud est également considéré. Des mesures potentiométriques de la chaleur entropique sont effectuées pour deux cellules, dans toute la plage de SOC, et une correction de l'influence de la relaxation électrique est proposée. Le modèle thermique simple est alors appliqué dans une méthode d'estimation et de comparaison des performances de différents systèmes de stockage [Zhang et al. 2019].

2.2 Objectifs de la modélisation thermique proposée

L'analyse des travaux existants sur la modélisation thermique a permis de dégager les objectifs de notre étude :

- Sélectionner un modèle nécessitant de faibles ressources de calcul, tout en permettant une précision suffisante lors d'une charge rapide.
- Déterminer si des cellules de géométries différentes peuvent être représentées par un modèle générique ou au contraire, si des modèles différents doivent être utilisés.
- Préciser la procédure de calibration des paramètres.
- Réduire le nombre et la durée des essais nécessaires à la calibration.
- Privilégier les méthodes numériques d'identification des paramètres à partir d'un essai unique et non-intrusif, plutôt que basées sur des observations expérimentales nécessitant des essais multiples (intrusifs ou non-intrusifs) et des instrumentations multiples.
- Préciser les algorithmes d'identification des paramètres.

2.3 Phénomènes thermiques et modélisation

La Figure 2.1 montre deux exemples de cellules de types cylindrique et pouch vues aux rayons-X. Pour la cellule cylindrique, l'enroulement des électrodes se fait autour d'un cylindre creux et le tout est contenu dans un boîtier métallique (Figure 2.1(a)). La borne négative fait partie du boîtier alors que la borne positive en est isolée. La plupart des cellules cylindriques commerciales sont équipées de dispositifs de sécurité [Finegan et al. 2018]. Pour la cellule pouch, les électrodes sont des feuillets empilés les uns sur les autres (Figure 2.1(d)). L'ensemble est placé entre deux fines feuilles d'aluminium, collées entre elles à l'extérieur de l'empilement, et le vide est fait dans l'enveloppe scellée. Seules les languettes des deux bornes dépassent à l'extérieur. Elles sont toutes les deux isolées de l'enveloppe.

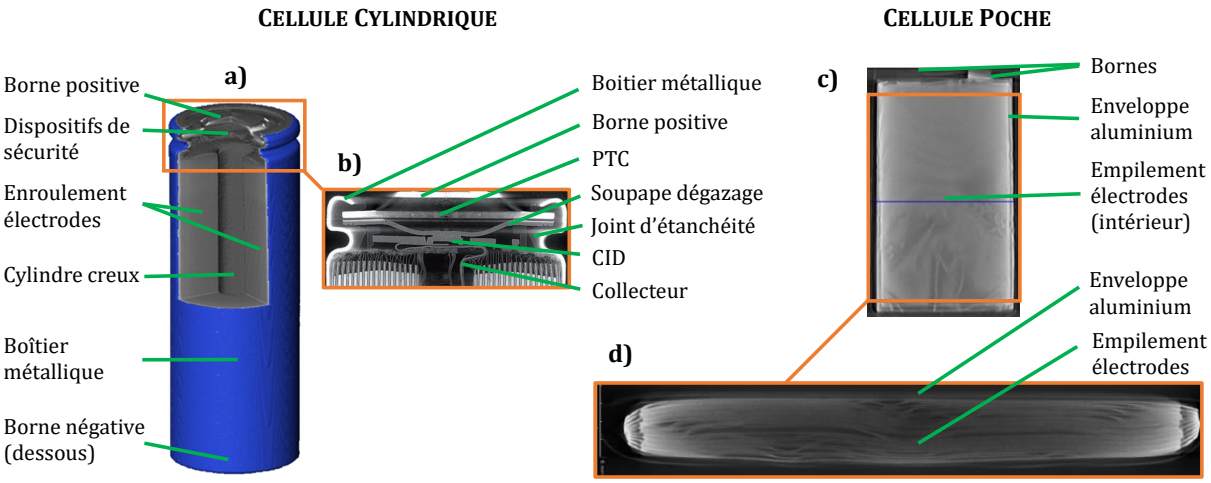


Figure 2.1 – Exemples de conception de cellules vues aux rayons-X. (a) Représentation 3D d'une cellule cylindrique avec (b) zoom sur la partie haute, (c) vue du dessus et (d) en vue coupe d'une cellule pouch (Images issues de (a) [Robinson et al. 2014], (b) [Finegan et al. 2018] et (c,d) [Berckmans et al. 2018]).

Dans une cellule, de la chaleur est donc être générée partout où un courant circule, c'est-à-dire au niveau des bornes, du dispositif de sécurité, des languettes collectrices de courant et dans l'enroulement/empilement des électrodes. Il s'agit de nombreux matériaux aux propriétés thermiques variées et assemblés selon une géométrie complexe. Si la température ambiante est inférieure, la chaleur produite à l'intérieur de la cellule peut se dissiper de différentes manières vers les milieux externes. À l'intérieur de la cellule, la chaleur se déplace par conduction thermique dans les milieux solides. La conduction peut se faire dans toutes les directions vers l'extérieur de la cellule. Les électrodes peuvent être en contact thermique avec l'enveloppe extérieure, ou isolées, selon l'endroit. Elles sont aussi en contact électrique avec les bornes, donc thermique, par les languettes collectrices de courant. Une fois à la surface extérieure, la chaleur peut soit se dissiper par conduction thermique dans les connexions électriques ou autres milieux solides en contact, soit par convection thermique dans le fluide extérieur. La force de la convection dépend du type de fluide et de son écoulement.

La prise en compte complète des phénomènes thermiques se produisant pour une cellule est donc complexe. Cependant, il est possible *a priori* de reproduire le comportement thermique global en réduisant le problème grâce à des hypothèses simplificatrices. L'objet de cette section est alors de détailler les hypothèses utilisées dans ce chapitre pour simplifier le problème.

Les modèles thermiques utilisés dans ce chapitre sont à constantes localisées. Cette approche est utilisée en électronique pour l'analyse des circuits en considérant des composants idéalisés

(résistance, capacitance, inductance) reliés par un réseau de fils parfaitement conducteurs. Pour représenter les phénomènes thermiques, l'approche se base sur l'analogie électrique-thermique. Les équivalences sont indiquées par le Tableau 2.1, ainsi que les notations employées.

Table 2.1 – Analogie électrique-thermique.

Électrique	Thermique	Notation	Unité
Potentiel	Température	T	K
Tension	Différence de température	ΔT	K
Courant	Puissance thermique	$\dot{Q}$	W
Capacité	Capacité thermique	C_{th}	J K^{-1}
Résistance	Résistance thermique	R_{th}	K W^{-1}

2.3.1 Bilan thermique des volumes considérés

Un bilan d'énergie thermique pour un corps ou volume isotherme mène à l'équation

$$\dot{Q}_{acc} = \dot{Q}_{gen} + \dot{Q}_{exc}, \tag{2.1}$$

où $\dot{Q}_{acc}$ est la puissance d'accumulation de chaleur, $\dot{Q}_{gen}$ est la puissance thermique générée au sein de ce corps et $\dot{Q}_{exc}$ est la puissance thermique échangée avec l'extérieur.

La puissance d'accumulation de chaleur décrit l'évolution de la température du corps T à partir de sa masse m (en kg) et de sa capacité thermique massique c_p (en J kg^{-1} K^{-1}) selon

$$\dot{Q}_{acc} = mc_p \frac{dT}{dt}. \tag{2.2}$$

La Figure 2.2 illustre les volumes de la cellule considérés et montre l'exemple d'un modèle thermique à deux nœuds de température. Dans un premier temps, les propriétés de la cellule seront regroupées au maximum dans deux corps isothermes : (i) le cœur de température T_c, constitué principalement de l'enroulement/empilement des électrodes, et (ii) la surface de température T_s, constituée principalement du boîtier ou de l'enveloppe. Il est considéré que la chaleur n'est produite qu'à l'intérieur de la cellule. L'environnement est considéré comme un thermostat, la chaleur transférée vers l'environnement n'a donc pas d'effet sur sa température T_e. Celle-ci est alors un paramètre d'expérience ou de simulation. Le modèle thermique à deux nœuds illustré Figure 2.2 considère que la chaleur peut être transférée par conduction entre le cœur et la surface, et par convection entre la surface et l'environnement. Une référence à $T = 0$ K est considérée.

En appliquant le bilan thermique 2.1 aux deux volumes considérés, cœur et surface, deux équations différentielles de T_c et T_s peuvent être développées. Elles modélisent la dynamique thermique de la cellule. Quatre paramètres physiques $c_{p,c}$, $c_{p,s}$, m_c et m_s sont donc distingués pour les capacités thermiques massiques et masses des deux corps. L'enveloppe étant généralement constituée d'un matériau unique, par exemple acier (cylindrique) ou aluminium (pouch), contrairement au cœur constitué de multiples matériaux, sa masse volumique ρ_s est plus accessible. Son volume v_s peut être estimé pour en déduire la masse avec

$$m_s = \rho_s v_s, \tag{2.3}$$

ou bien, il est possible de peser un boîtier d'acier vide et au bon format pour des cellules cylindriques. La masse du cœur peut alors être déduite de la masse de la cellule complète m_{cell}, mesurable par pesée, avec

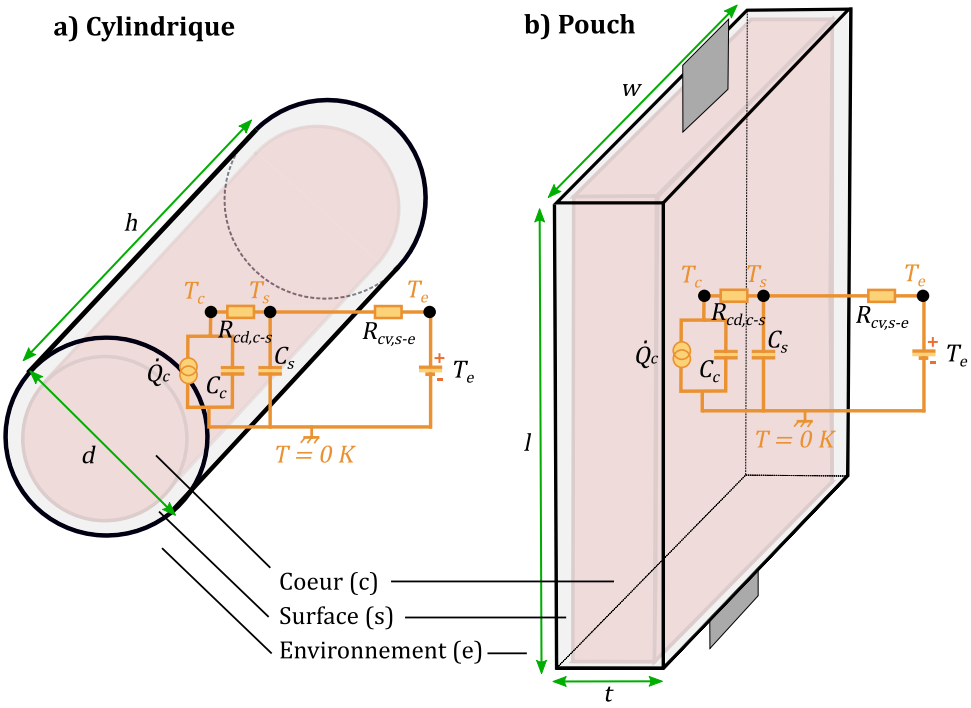


FIGURE 2.2 – Schéma des volumes considérés pour les deux géométries et superposition d'un modèle thermique à deux nœuds (inspirée de [FORGEZ et al. 2010]).

$$m_c = m_{cell} - m_s. \tag{2.4}$$

La capacité thermique de l'enveloppe $c_{p,s}$ est accessible en connaissant le matériau qui la compose. La capacité thermique massique du cœur peut soit être estimée analytiquement en connaissant les matériaux utilisés et leurs proportions, soit expérimentalement selon certaines hypothèses.

Dans le modèle thermique, les macro-paramètres de capacité thermique de cœur C_c (Équation 2.5) et de surface C_s (Équation 2.6) sont utilisés pour alléger les notations. S'ils sont déterminés directement, il n'y a pas besoin de connaître les masses pour la simulation du modèle thermique. Néanmoins, leurs valeurs sont nécessaires pour se ramener à une capacité thermique massique qui peut être comparée à d'autres études de la littérature.

$$C_c = m_c c_{p,c} \tag{2.5}$$

$$C_s = m_s c_{p,s} \tag{2.6}$$

2.3.2 Sources de chaleur internes à la cellule

Lors d'une décharge, l'énergie chimique d'une cellule est convertie en énergie électrique, et inversement lors d'une charge. Pendant ces opérations, une partie de l'énergie est également convertie sous forme thermique. Bernardi *et al.* ont développé un bilan thermodynamique généralisé pour les accumulateurs électro-chimiques [BERNARDI et al. 1985]. Quatre sources de chaleur internes à une cellule y sont distinguées :

- **La chaleur de polarisation** - Cette contribution vient des phénomènes électriques et électro-chimiques qui opposent une résistance au courant (conductivité électrique et ionique, transfert de charge et limitations de diffusion des espèces). Ces phénomènes produisent une surtension par rapport à la tension d'équilibre (*i.e.* polarisation) qui multipliée par le courant donne la chaleur de polarisation. Cette contribution est toujours positive. Elle est également appelée chaleur irréversible ou pertes électriques.

- **La chaleur entropique** - Cette contribution vient du changement d'entropie du système qui accompagne les réactions électro-chimiques se produisant dans les électrodes. Ces réactions peuvent être endothermiques ou exothermiques. Elle est également appelée chaleur réversible.
- **La chaleur de mélange** - Cette contribution vient des gradients de concentration d'espèces qui peuvent se former lors du fonctionnement. La formation et la relaxation de ces gradients respectivement concentre et relâche de l'énergie thermique.
- **La chaleur des changements de phase** - Cette contribution vient des changements de phase qui peuvent se produire dans le système, par exemple une cristallisation. Ces changements de phase peuvent être endothermiques ou exothermiques.

Les chaleurs de mélange et des changements de phase peuvent être négligées devant les deux autres contributions [Bernardi et al. 1985]. De plus elles demandent une modélisation électrochimique fine de la cellule pour pouvoir être prises en compte. Seules les deux premières contributions sont donc conservées ici. La génération de chaleur au cœur de la cellule $\dot{Q}_c$ est décrite selon

$$\dot{Q}_c = I\left(U - U_{oc}\right) + IT_c\frac{\partial U_{oc}}{\partial T}. \tag{2.7}$$

Le premier terme de l'Équation 2.7 correspond aux pertes électriques. Il s'agit d'une sortie du modèle électrique qui est ensuite utilisée comme entrée du modèle thermique. Sa modélisation sera l'objet du chapitre suivant. Dans ce chapitre, les pertes électriques seront estimées par une mesure de la tension.

Le deuxième terme de l'Équation 2.7 correspond à la chaleur entropique. La valeur du changement d'entropie dépend des différentes phases des matériaux présents dans les électrodes positives et négatives dans un état de lithiation donné. Au niveau de ce modèle, elle dépend donc de l'état-de-charge (SOC). La variation d'entropie est liée à la variation d'OCV et à la température par l'énergie libre de Gibbs. Sa prise en compte se ramène finalement à la détermination d'un coefficient $\frac{\partial U_{oc}}{\partial T}$ qui dépend du SOC.

L'hypothèse est faite qu'il n'y a pas de source de chaleur au sein de l'enveloppe de la cellule, la chaleur générée Q_s y est donc nulle :

$$Q_s = 0. \tag{2.8}$$

2.3.3 Échanges thermiques internes et vers l'environnement

Dans l'analogie électrique-thermique, un échange thermique est représenté par un flux thermique $\Phi_{1\to 2}$ (en W) allant d'un point de température T_1 à un point de température T_2 et passant par une résistance thermique R_{th} tel que

$$\Phi_{1\to 2} = \frac{T_1 - T_2}{R_{th}}. \tag{2.9}$$

Les échanges thermiques se font entre le cœur et l'enveloppe de la cellule ($\dot{Q}_{exc,c-s}$) et entre l'enveloppe et l'environnement ($\dot{Q}_{exc,s-e}$). Les flux thermiques sont estimés sur une surface d'échange et la géométrie de la cellule entre en compte. Deux types de géométrie sont distingués (Figure 2.2) :

- Cylindrique, dont les dimensions caractéristiques sont le diamètre d et la hauteur h,
- Pouch, dont les dimensions caractéristiques sont la longueur l, la largeur w et l'épaisseur t.

Ces distinctions sont utiles si, partant des résistances thermiques, on veut revenir à des paramètres physiques comme une conductivité thermique ou un coefficient de convection. Ou alors à l'inverse, si l'on souhaite calculer de manière analytique les résistances thermiques.

Échanges par conduction entre le cœur et la surface

Les échanges thermiques dans la cellule se font principalement par conduction thermique, causée par des gradients de température. Le flux thermique de conduction entre le cœur et la surface $\Phi_{c\to s}$ s'écrit

$$\Phi_{c\to s} = \frac{T_c - T_s}{R_{c-s}}, \tag{2.10}$$

où R_{c-s} est la résistance thermique de conduction entre le cœur et la surface. Son expression dépend de la conductivité thermique λ (en W m^{-1} K^{-1}) et de la géométrie de la cellule selon

$$R_{c-s} = \begin{cases} \frac{\ln\left(r_{ext}/r_{int}\right)}{\lambda 2\pi h}, & \text{pour une cellule cylindrique,} \\ \frac{l_{cd}}{\lambda S_{cd}}, & \text{pour une cellule pouch.} \end{cases} \tag{2.11}$$

Les considérations géométriques sont les suivantes :

- Dans le cas d'une cellule cylindrique, le contact thermique entre l'enroulement des électrodes et le boîtier métallique est supposé moins bon sur les deux surfaces planes que sur la surface courbe. On considère alors que la conduction se fait dans la direction radiale à partir d'un cylindre central de rayon r_{int} (en m) et dirigée vers la surface extérieure courbe de rayon r_{ext} (en m).
- Dans le cas d'une cellule pouch, le contact thermique entre l'empilement des feuillets d'électrodes est supposé moins bon sur les quatre plus petites faces que sur les deux plus grandes. On considère alors que la conduction se fait dans la direction normale à partir du plan central et parallèle aux deux plus grandes faces. Ainsi, l_{cd} (en m) est la longueur du chemin de conduction et S_{cd} (en m²) est la surface d'échange par conduction et on a $l_{cd} = \frac{t}{2}$ et $S_{cd} = 2lw$. À noter que l'on ne prend pas en compte la partie où l'enveloppe est collée sur elle-même, au-delà du cœur actif, dans les dimensions l et w.

Un autre chemin d'échange thermique par conduction de l'intérieur vers la surface est celui passant par les collecteurs de courant vers les bornes de la cellule. Ces collecteurs et bornes étant métalliques, ce sont de bons conducteurs thermiques. Malgré une surface d'échange significativement réduite, la chaleur échangée par ce chemin de conduction pourrait ne pas être négligeable. Dans un premier temps, et pour simplifier le problème, ce phénomène de conduction est négligé devant la conduction à travers l'empilement/enroulement des électrodes.

La puissance thermique échangée au niveau du cœur de la cellule s'écrit alors

$$\dot{Q}_{exc,c} = -\Phi_{c\to s} = \frac{T_s - T_c}{R_{c-s}}. \tag{2.12}$$

Échanges par convection entre la surface et l'environnement

Les échanges thermiques entre la surface de la cellule et l'extérieur peuvent se faire par convection avec un fluide (air ambiant, système de gestion thermique à refroidissement liquide), par conduction avec les milieux solides (connexions électriques, objets juxtaposés) ou par rayonnement électromagnétique. Dans un premier temps, les échanges par conduction seront négligés.

Le flux d'échange par convection entre la surface et l'environnement est exprimé par

$$\Phi_{cv,s\to e} = \frac{T_s - T_e}{R_{cv,s-e}}, \tag{2.13}$$

où $R_{cv,s-e}$ est la résistance thermique de convection. Elle s'exprime en fonction d'un coefficient d'échange par convection h_{cv} (W m^{-1} K^{-1}) et d'une surface d'échange S_{cv} selon l'Équation 2.14. Le coefficient de convection h_{cv} dépend de géométrie de la surface, de la nature du fluide environnant et de son écoulement. Sa modélisation est donc complexe et il est considéré comme un paramètre de simulation qui représente différents environnements de convection. La surface de convection S_{cv} dépend de la surface qui est en contact avec le fluide. Dans le cas où l'on considère toute la surface de la cellule, elle s'exprime selon $S_{cv} = \pi d(\frac{d}{2} + h)$ pour une cellule cylindrique et $S_{cv} = 2(lw + lt + wt)$ pour une cellule pouch.

$$R_{cv,s-e} = \frac{1}{h_{cv}S_{cv}}. \tag{2.14}$$

Le flux d'échange par rayonnement entre la surface et l'environnement est exprimé par

$$\Phi_{rad,s\to e} = \epsilon\sigma S(T_s^4 - T_e^4), \tag{2.15}$$

où ϵ est l'émissivité de la surface (sans unités), σ est la constante de Stefan-Boltzmann ($\sigma \approx 5{,}67 \times 10^{-8}$ W m^{-2} K^{-4}), et S la surface extérieure de la cellule. L'émissivité ϵ dépend du traitement de la surface externe.

Il est possible en tant qu'approximation de ne pas dissocier les deux modes de transferts thermiques et de considérer un coefficient d'échange h global (valide pour un point de fonctionnement). Le flux d'échange $\Phi_{s\to e}$ s'exprime alors avec une résistance thermique d'échange globale R_{s-e} selon

$$\Phi_{s\to e} = hS(T_s - T_e) = \frac{T_s - T_e}{R_{s-e}}. \tag{2.16}$$

La puissance thermique échangée au niveau de la surface s'écrit alors

$$\dot{Q}_{exc,s} = \Phi_{c\to s} - \Phi_{s\to e} = \frac{T_c - T_s}{R_{c-s}} - \frac{T_s - T_e}{R_{s-e}}. \tag{2.17}$$

2.3.4 Équations de modèles thermiques de la cellule seule

Dans l'objectif de simplifier et d'unifier le modèle thermique pour différentes références de cellules, trois modèles thermiques proposés dans la littérature seront comparés. Ces trois modèles ne considèrent que les phénomènes thermiques ayant une influence majeure sur la température de la cellule et ils se distinguent de quelques hypothèses. Ce sont donc des modèles génériques, candidats pour représenter le comportement thermique de différentes cellules.

Selon les hypothèses de chaque modèle, et en appliquant le bilan thermique 2.1 avec les équations 2.2, 2.7, 2.8, 2.12 et 2.17, on aboutit à une ou plusieurs équations différentielles qui régissent la dynamique de T_c et selon le cas T_s. Les modèles thermiques considérés et leurs équations sont résumés dans le Tableau 2.2 :

- Le **modèle Th. A** considère que la cellule complète est regroupée dans un volume de température uniforme T_c et de capacité thermique C_c. Il considère également une seule source de chaleur interne à la cellule $\dot{Q}_c$, commune aux deux autres modèles. Enfin, il considère que la cellule échange avec l'environnement par une résistance thermique R_{s-e}. La dynamique de la température cellule n'est régie que par une seule équation différentielle car le modèle ne distingue pas T_s de T_c. Il s'agit du modèle thermique le plus simple et il est beaucoup utilisé dans la littérature, notamment lorsque la précision de l'estimation de la température n'est pas la priorité.

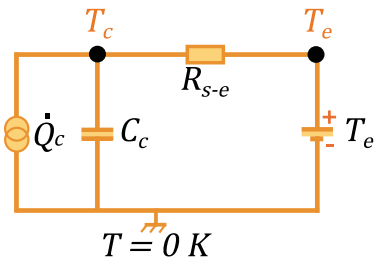
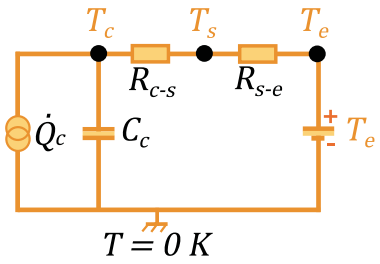
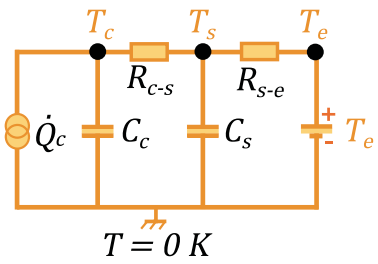
- Le **modèle Th. B** différencie la température de surface de la température de cœur, sans que la surface ait une capacité thermique distincte. Le cœur de la cellule échange donc avec la surface à travers une résistance thermique de conduction R_{c-s}. Les dynamiques de T_c et T_s sont régies par un système composée d'une équation différentielle et d'une autre équation qui traduit la conservation du flux thermique entre l'intérieur et l'extérieur. Il est par exemple utilisé pour estimer la température interne à partir d'une mesure en surface.
- Le **modèle Th. C** différencie en plus la capacité thermique de l'enveloppe de la cellule de celle de son cœur actif. Les dynamiques de T_c et T_s sont régies par un système de deux équations différentielles. Il permet en théorie une estimation plus fine de la température, au prix de plus de puissance de calcul nécessaire.

De nombreux autres modèles pourraient être considérés. Ils peuvent être construits et représentés comme un réseau de sources de chaleur, capacités et résistances thermiques. À partir du circuit équivalent, il est possible d'appliquer les lois de Kirchoff pour aboutir aux mêmes équations qu'en appliquant le bilan thermique de l'Équation 2.1.

Les modèles considérés étant définis, la prochaine étape est la détermination de leurs paramètres. Au maximum, cinq paramètres sont à déterminer : $\dot{Q}_c$ (puissance thermique générée), C_c (capacité thermique de la cellule/cœur actif), R_{c-s} (résistance d'échange thermique entre le cœur et la surface), C_s (capacité thermique de l'enveloppe/boîtier) et R_{s-e} (résistance d'échange thermique avec l'environnement).

En éliminant T_c des systèmes d'équations (Tableau 2.2), les possibilités d'identifier les paramètres sans mesure intrusive apparaissent plus clairement. La prochaine section est alors dédiée à la calibration des modèles thermiques à partir de ces équations, et apportera une première conclusion sur leur généricité.

Table 2.2 – Modèles thermiques génériques et équations.

Identification	**Th. A**	**Th. B**	**Th. C**
Schéma équivalent			
Équations	$\begin{cases} \dot{Q}_c = C_c \frac{dT_c}{dt} + \frac{T_c - T_e}{R_{s-e}} \\ T_s = T_c \end{cases}$ (2.18)	$\begin{cases} \dot{Q}_c = C_c \frac{dT_c}{dt} + \frac{T_c - T_s}{R_{c-s}} \\ \frac{T_c - T_s}{R_{c-s}} = \frac{T_s - T_e}{R_{s-e}} \end{cases}$ (2.19)	$\begin{cases} \dot{Q}_c = C_c \frac{dT_c}{dt} + \frac{T_c - T_s}{R_{c-s}} \\ \frac{T_c - T_s}{R_{c-s}} = C_s \frac{dT_s}{dt} + \frac{T_s - T_e}{R_{s-e}} \end{cases}$ (2.20)
Élimination de T_c	$\frac{dT_s}{dt} = \frac{1}{C_c}\dot{Q}_c + \frac{1}{C_c R_{s-e}}(T_e - T_s)$ (2.21)	$\frac{dT_s}{dt} = \frac{R_{s-e}}{C_c(R_{c-s} + R_{s-e})}\dot{Q}_c + \frac{1}{C_c(R_{c-s} + R_{s-e})}(T_e - T_s)$ (2.22)	$\frac{d^2T_s}{dt^2} = \frac{1}{C_c R_{c-s} C_s}\dot{Q}_c - \frac{C_c(R_{c-s} + R_{s-e}) + C_s R_{s-e}}{C_c R_{c-s} C_s R_{s-e}}\frac{dT_s}{dt} + \frac{1}{C_c R_{c-s} C_s R_{s-e}}(T_e - T_s)$ (2.23)
Exemples dans la littérature	[Ji et al. 2013 ; Shadman Rad et al. 2013 ; Bizeray et al. 2015 ; Zhang et al. 2019]	[Forgez et al. 2010]	[Lin et al. 2014 ; Perez et al. 2017]

2.4 Détermination des paramètres des modèles de la cellule seule

L'objet de cette section est d'identifier les paramètres des modèles considérés (Th. A, Th. B et Th. C). Premièrement, le comportement thermique est mesuré sans génération de chaleur. Ces conditions permettent en théorie d'identifier une capacité thermique et une résistance thermique d'échange avec l'extérieur, si l'on dispose d'un objet dont la capacité thermique est connue. Deuxièmement, le comportement thermique est mesuré lors d'un essai d'échauffement sous courant. Ces conditions permettent en théorie d'identifier tous les paramètres du modèle Th. C. Troisièmement, l'identification de la chaleur entropique est réalisée selon deux méthodes.

Moyens expérimentaux

La Figure 2.3 présente les principaux équipements utilisés dans cette section. Pour les essais qui demandent le passage d'un courant, les cellules doivent être connectées à un banc de puissance.

Les cellules au format 18650 sont connectées à un support Bio-Logic BH-1i, caractérisé pour un courant maximal de 15 A. Celui-ci est dédié aux éléments cylindriques de petites dimensions et la connexion se fait simplement en pressant la partie mobile sur le pôle situé au-dessus de la cellule. De chaque côté, les connexions de puissance et prise de tension sont séparées en deux éléments cylindriques concentriques. Ce montage dit 4-points, fait que la mesure de tensions n'est pas perturbée par les lignes de courant. Depuis leurs supports, les cellules sont connectées à un banc Bio-Logic BCS-815, qui dispose de 8 voies de calibre en tension et en courant 8 V et 15 A.

Pour la cellule au format pouch, un support a été fabriqué à l'IMS. Une plaque PCB (FR4 + cuivre double face) a été découpée en son centre pour y accueillir la cellule. Le cuivre a été mis à nu de chaque côté, au niveau des languettes des bornes. Deux barrettes de cuivre ont été usinées de manière à plaquer avec des boulons les languettes des bornes contre le cuivre nu de la plaque PCB.

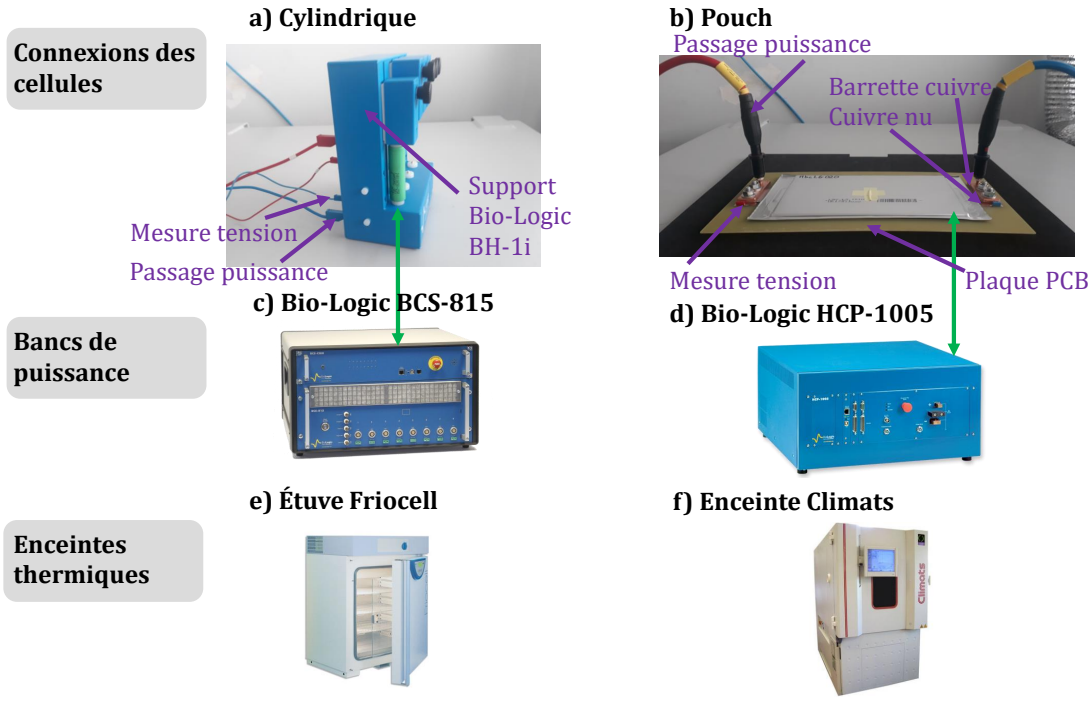


Figure 2.3 – Équipements utilisés pour les essais de calibration thermique : (a) cellule cylindrique connectée au support Bio-Logic BH-1i, (b) cellule pouch connectée au support fabriqué à l'IMS, (c) Bio-Logic BCS-815 (banc de puissance cellule cylindrique), (d) Bio-Logic HCP-1005 (banc de puissance cellule pouch), (e) étuve Friocell et (f) enceinte Climats.

Un connecteur pour les câbles est vissé dans les barrettes usinées. Un petit support pour la mesure de tension est soudé sur le cuivre nu, en dehors de la barrette de cuivre. Une mesure 4-points est ainsi obtenue avec le support fabriqué. Depuis ce support, la cellule pouch est connectée à un banc HCP-1005, disposant d'une voie de calibre en tension et en courant 5 V et 100 A.

Les deux bancs de puissance permettent d'acquérir une mesure de température. Des thermocouples de type K sont collés au centre de la surface extérieure (face de devant pour les 18650, face du dessus pour la cellule pouch) grâce à du ruban adhésif et thermiquement isolant.

Deux types d'enceintes sont disponibles à l'IMS pour maintenir un environnement thermique contrôlé : (i) les étuves Friocell et (ii) les enceintes climatiques Climats. Les enceintes Climats sont équipées de groupes chaud et froid puissants et de ventilateurs destinés à maintenir la température dans l'enceinte proche de la valeur de consigne. L'environnement de convection y est donc fort par rapport aux étuves Friocell. Ceci limite les écarts de température et accélère le retour à l'équilibre thermique. Ce n'est pas forcément ce qui est désiré lors de l'identification des paramètres thermiques. Ainsi, pour favoriser l'échauffement et maximiser le rapport signal sur bruit, une étuve Friocell est utilisée pour maintenir l'environnement thermique dans la plupart des essais. Un essai de mesure de la force de la convection est effectué pour les deux types d'enceintes, ainsi que pour la convection naturelle.

2.4.1 Mesures expérimentales de capacité thermique lors d'un refroidissement

Cadre expérimental

Dans un premier temps, il est proposé de mesurer la capacité thermique des cellules sans sollicitation de courant, afin de disposer d'une référence. La capacité thermique introduit une dynamique, son identification doit donc se faire lors d'un état transitoire. Il a été décidé de procéder à cette identification lors d'un refroidissement thermique. Le principe est de chauffer une cellule dans un environnement à la température T_1 et de la placer dans un environnement à la température T_2 ($T_2 < T_1$), dans lequel elle se refroidit jusqu'à l'équilibre thermique. Ces essais sont effectués dans deux étuves Friocell, aux températures $T_1 = 55$ °C et $T_2 = 25$ °C, comme indiqué Figure 2.4(c).

Comme le cadre théorique qui suit le montre, l'essai de refroidissement sur une cellule seule abouti à plus d'inconnues que d'équations. À minima, une inconnue est liée au coefficient d'échange thermique. Il faut donc disposer d'un objet dont la capacité thermique est connue et qui permette d'identifier un coefficient d'échange qui est similaire à celui de la cellule. Il est proposé d'utiliser un cylindre d'aluminium usiné au format 18650 (Figure 2.4(a)) et une plaque d'aluminium aux dimensions similaires à celles du cœur actif de la cellule pouch (Figure 2.4(b), $l = 236$ mm, $w = 118$ mm, $t = 10$ mm, dimensions légèrement différentes en raison de la plaque de départ) comme objets références. Il est supposé que le coefficient d'échange thermique identifiée pour l'objet d'aluminium est identique à celui de la cellule.

L'essai est réalisé pour une référence de cellule à la fois. La cellule et l'objet référence sont chauffés pendant 2 h après que l'étuve ait atteint la température T_1. Ils sont de plus placés dans une boîte plastique, dont on ferme le couvercle lors du déplacement pour emprisonner de l'air chaud afin de minimiser les pertes. À $t = 2$ h, les deux objets sont déplacés de l'environnement à T_1 vers l'environnement à T_2. La température est mesurée en surface des objets et dans l'environnement.

Cadre théorique

Il n'y a pas de génération de chaleur dans la cellule, on a donc $\dot{Q}_c = 0$. Pour les modèles **Th. A** et **Th. B**, l'équation différentielle de la température de surface (équations 2.21 et 2.22) lors du

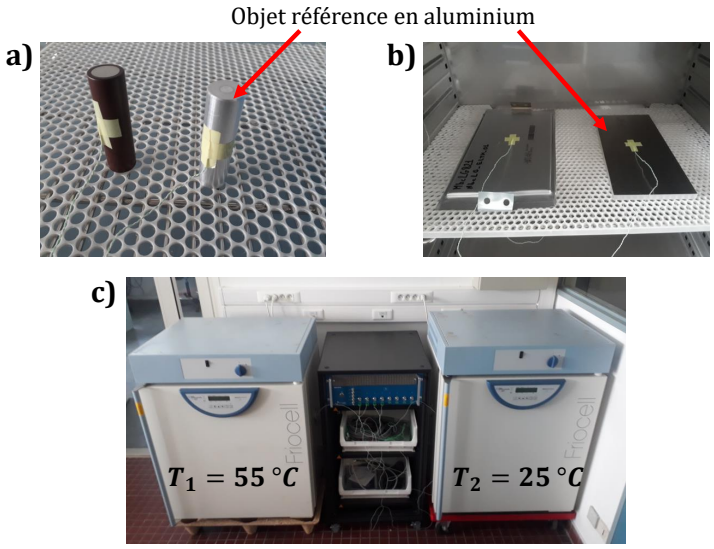


Figure 2.4 – Équipements utilisés pour l'essai de refroidissement : (a) cellule 18650 et cylindre d'aluminium référence, (b) cellule pouch et plaque d'aluminium référence et (c) étuves Friocell de mise à température (gauche) et refroidissement (droite).

refroidissement peut s'écrire selon l'Équation 2.24.

$$-\Delta T_s = T_2 - T_s = \tau_{th}\frac{dT_s}{dt}. \tag{2.24}$$

Autrement dit, il y a une relation linéaire entre l'écart de température $-\Delta T_s$ et la dérivée de la température $\frac{dT_s}{dt}$ de coefficient τ_{th}, homogène à une constante de temps thermique (en s). Cette dernière s'exprime

$$\tau_{th} = \begin{cases} C_c R_{s-e}, & \text{pour le modèle Th. A,} \\ C_c(R_{c-s} + R_{s-e}), & \text{pour le modèle Th. B.} \end{cases} \tag{2.25}$$

Il y a alors deux remarques importantes :

- La première est que l'on identifie une constante de temps τ_{th} et non pas la capacité thermique C_c. On a donc une équation pour deux inconnues (modèle Th. A) ou trois inconnues (modèle Th. B). Si l'on considère le modèle Th. A, il faut donc connaître la résistance d'échange R_{s-e} pour remonter à la capacité thermique. Cette remarque conduit à la proposition de réaliser l'essai pour un objet en aluminium, de la même géométrie et aux mêmes dimensions. Connaissant sa capacité thermique, on identifie sa constante de temps thermique τ_{Al}, de laquelle on déduit R_{s-e}, que l'on suppose identique à celle de la cellule. La masse de l'objet référence a été mesurée par pesée (45,8 g pour le cylindre, 780,6 g pour la plaque), ce qui mène (avec $c_{p,Al} = 897$ J kg^{-1} K^{-1}) aux capacités thermiques $C_{Al} = 41{,}1$ J K^{-1} pour le cylindre, et $C_{Al} = 700{,}2$ J K^{-1} pour la plaque.
- La deuxième remarque découle de la première. Pour pouvoir identifier une capacité thermique C_c valable avec la méthode précédemment décrite, il faut que le comportement thermique de la cellule puisse être représenté par le modèle Th. A. C'est-à-dire que la résistance interne de conduction thermique R_{c-s} doit être négligeable devant la résistance d'échange thermique avec l'extérieur R_{s-e}. Pour le modèle Th. B, il n'est pas possible d'identifier la capacité thermique avec cet essai sans apporter une information supplémentaire sur la conduction interne (mesure de la température interne, mesure décorrélée de la conductivité). Le modèle Th. A est valable pour l'aluminium. En prenant pour conductivité thermique $\lambda_{Al} = 237$ W m^{-1} K^{-1} et pour l'exemple de la géométrie cylindrique, on peut calculer

une résistance de conduction radiale $R_{cd,Al,rd} = 0{,}024$ K W^{-1} et axiale $R_{cd,Al,ax} = 0{,}269$ K W^{-1}. La résistance équivalente est alors $R_{cd,Al,eq} = 0{,}022$ K W^{-1}, ce qui est faible devant la résistance d'échange avec l'extérieur ($R_{s-e} = 11{,}9$ K W^{-1} en considérant $h = 20$ W m^{-2} K^{-1}). Ce n'est pas forcément le cas pour les cellules, qui sont de moins bons conducteurs thermiques. La littérature rapporte des valeurs de conductivité d'environ 0,5 W m^{-1} K^{-1} dans la direction normale à l'empilement, et d'environ deux ordres de grandeurs supérieurs dans la direction longitudinale [Hémery 2013 ; Damay 2015 ; Allart 2017 ; Bolsinger et al. 2019].

Pour le modèle **Th. C**, l'équation différentielle de la température de surface (Équation 2.23) lors du refroidissement peut s'écrire

$$-\Delta T_s = T_2 - T_s = \alpha \frac{d^2 T_s}{dt^2} + \beta \frac{dT_s}{dt}, \tag{2.26}$$

où

$$\begin{cases} \alpha = C_c R_{c-s} C_s R_{s-e}, \\ \beta = C_c (R_{c-s} + R_{s-e}) + C_s R_{s-e}. \end{cases} \tag{2.27}$$

Dans ce cas, on identifie donc deux paramètres regroupés α et β, c'est-à-dire qu'on a deux équations pour quatre inconnues dans le système 2.27, soit une situation similaire à celle du modèle Th. B. Cependant, la capacité thermique de l'enveloppe C_s est *a priori* estimable à partir de la capacité thermique massique du matériau d'enveloppe et d'une estimation de sa masse. En théorie, les quatre paramètres peuvent donc être déterminés lors de l'essai de refroidissement grâce à l'algorithme suivant :

1. Estimer C_s à partir du matériau et des dimensions de l'enveloppe.
2. Prendre R_{s-e} obtenue en considérant le modèle Th. A pour l'objet en aluminium.
3. Isoler R_{c-s} dans le système 2.27 pour déduire sa valeur selon $R_{c-s} = \frac{\alpha R_{s-e}}{\beta C_s R_{s-e} - \alpha - C_s^2 R_{s-e}^2}$.
4. En déduire C_c selon $C_c = \frac{\alpha}{R_{c-s} C_s R_{s-e}}$.

Résultats d'identification du modèle Th. A

La Figure 2.5 montre différentes mesures de températures lors de l'essai de refroidissement. La Figure 2.5(a) contient l'exemple de l'essai complet de la cellule ref. A, avec les mesures de températures de la cellule, du cylindre d'aluminium et des enceintes de chauffe/refroidissement. On peut y observer que la température dans les enceintes est relativement constante pendant toute la durée de l'essai. En outre, la cellule arrive plus rapidement à l'équilibre thermique que l'objet en aluminium, indiquant une constante de temps thermique plus faible.

La Figure 2.5(b) et la Figure 2.5(c) superposent respectivement les relevés de températures des objets d'aluminium et des cellules. Le comportement thermique du cylindre en aluminium semble être répétable entre les trois essais. Aussi, le comportement thermique des trois cellules 18650 apparaît identique lors du refroidissement.

Ces mesures sont tout d'abord traitées selon le cadre théorique du modèle Th. A (Équation 2.24). En premier lieu, les données de température sont filtrées afin de réduire le bruit de mesure. La dérivée numérique de la température de surface $\dot{T}_s$ doit ensuite être calculée. Ici, son calcul est fait par un ajustement glissant d'un polynôme de premier degré aux données de T_s, sur une fenêtre de 200 s. Ce procédé agit également comme un filtre passe-bas, ce qui permet d'obtenir une dérivée plus lisse que la formule des différences finies, qui est fortement sensible au bruit. Pour exemple, les dérivées $\dot{T}_s$ de l'essai de la cellule ref. A sont représentées Figure 2.6(a).

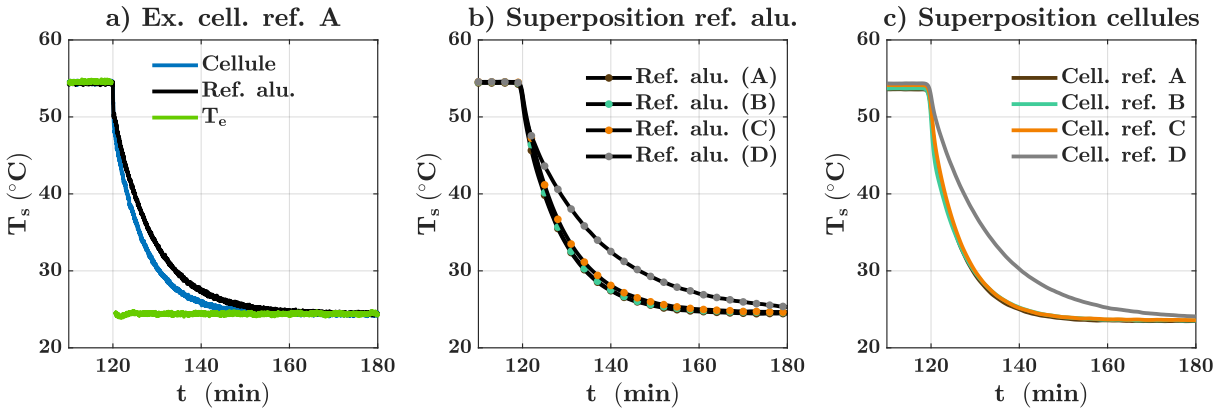


FIGURE 2.5 – Mesures de température lors de l'essai de refroidissement : (a) exemple pour la référence de cellule A, superposition des profils de température pour chaque essai (b) des objets références et (c) des cellules.

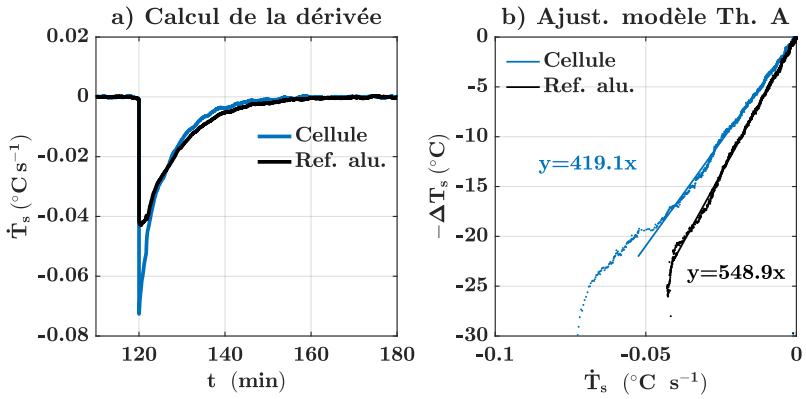


FIGURE 2.6 – Exemple, pour la cellule ref. A, du traitement de données de l'essai de refroidissement pour le modèle Th. A : (a) calcul de la dérivée de la température de surface et (b) ajustement aux données.

Selon l'Équation 2.24, il y a une relation linéaire entre $-\Delta T_s$ et $\dot{T}_s$. Les courbes de la Figure 2.6(b) montrent que c'est globalement ce qui est mesuré, avec une légère déviation pour les points en tout début du refroidissement. Cette déviation peut venir soit de l'ouverture de l'enceinte qui perturbe l'écoulement de l'air en début d'essai, soit d'un effet de bord qui est dû au calcul de la dérivée. Pour minimiser l'influence de ces points dans l'identification de la constante thermique, l'ajustement est fait aux données situées 100 s après le début du refroidissement.

L'ajustement aux données selon l'Équation 2.24 est fait de manière à minimiser la somme du carré des différences courbe-données de chaque point, abrégé comme « critère des moindres carrés » dans la suite. La fonction `lsqcurvefit`, disponible dans la `Optimization Toolbox` du logiciel de calcul MATLAB, est utilisée. Cette fonction appelle un algorithme d'optimisation qui minimise le critère des moindres carrés. La fonction accepte en plus comme entrées des bornes inférieures et supérieures sur la valeur des paramètres à optimiser. Ces bornes ne sont pas utilisées ici. Les autres ajustements de cette section sont effectués de la même manière.

La Figure 2.6(b) donne l'exemple des deux constantes de temps thermiques identifiées τ_{Al} et τ_{cell}, respectivement de l'objet en aluminium et de la cellule. Le Tableau 2.3 rapporte les résultats d'identification pour les quatre références de cellule. À partir des constantes de temps thermiques de la référence en aluminium τ_{Al} et connaissant sa capacité thermique C_{Al}, sa résistance d'échange thermique $R_{s-e,Al}$ est déduite. Connaissant sa surface, un coefficient d'échange h est extrait. Ce coefficient d'échange est supposé égal à celui de la cellule, et sa résistance d'échange thermique

$R_{s-e,cell}$ est déduite connaissant sa surface extérieure. Les résistances $R_{s-e,cell}$ et $R_{s-e,Al}$ sont différentes pour la cellule D car sa surface est différente de celle de la plaque d'aluminium. La capacité thermique de la cellule C_c est enfin déduite de la constante de temps τ_{cell} identifiée, et sa capacité thermique massique $c_{p,s}$ est obtenue connaissant sa masse.

Les C_c identifiées mènent à des capacités thermiques massiques $c_{p,c}$ relativement proches, situées entre 696 et 806 J kg^{-1} K^{-1}. Ces valeurs sont inférieures d'environ 25 % aux valeurs reportées par de nombreuses études (1000 J kg^{-1} K^{-1} dans [Forgez et al. 2010], 1075 dans [Hémery 2013], 1070 dans [Eddahech 2013], 990 dans [Damay 2015], 1054 dans [Allart 2017]). Cette différence pourrait s'expliquer le fait que R_{c-s} n'est pas négligeable devant R_{s-e} lors de cet essai (voir Équation 2.25). Le modèle Th. B devrait alors être considéré, ce qui demande une mesure intrusive ou un autre essai complémentaire. À l'inverse, une étude rapporte une valeur inférieure de 620 J kg^{-1} K^{-1} [Samba 2015].

Table 2.3 – Résultats d'identification pour l'essai de refroidissement en considérant le modèle Th. A.

Cell. ref.	τ_{Al} (s)	τ_{cell} (s)	$R_{s-e,Al}$ (K W^{-1})	h (W m^{-2} K^{-1})	$R_{s-e,cell}$ (K W^{-1})	C_c (J K^{-1})	$c_{p,c}$ (J kg^{-1} K^{-1})
A	549	419	13,4	19,1	13,4	31,3	696
B	537	463	13,1	19,4	13,1	35,3	806
C	577	425	14,0	18,2	14,0	30,4	779
D	1004	823	1,39	11,5	1, 13	728	754

Mesure du coefficient d'échange dans différents environnements

Afin de mesurer le coefficient d'échange dans différents environnements, l'essai de refroidissement a été reproduit à part dans (i) la pièce à l'air libre, représentant la convection naturelle, (ii) dans une étuve Friocell, et (iii) dans une enceinte Climats. Ces essais n'ont été effectués que pour le cylindre en aluminium.

La Figure 2.7 montre l'identification de la constante de temps thermique dans les trois environnements et le Tableau 2.4 rapporte les résultats numériques. Les résultats montrent que la force de convection dépend fortement de l'environnement. Le coefficient h de l'étuve Friocell est cohérent avec les valeurs du Tableau 2.3. Ainsi, il y a un facteur 2 entre le coefficient h de l'étuve Friocell et celui de la convection naturelle dans la pièce, et un facteur 2,4 entre celui de l'enceinte Climats et celui de l'étuve Friocell.

Table 2.4 – Résultats d'identification pour l'essai de refroidissement du cylindre en aluminium dans différents environnements.

Environnement	τ_{Al} (s)	$R_{s-e,Al}$ (K W^{-1})	h (W m^{-2} K^{-1})
Pièce	1088	26,5	9,6
Friocell	537	13,1	19,4
Climats	228	5,5	46,3

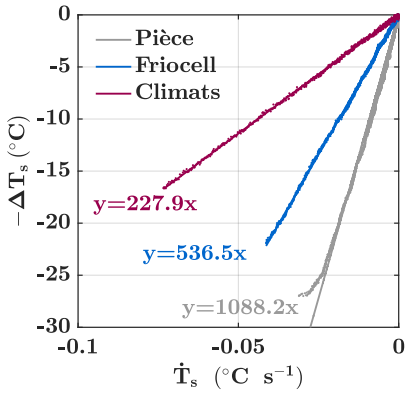


FIGURE 2.7 – Identification des constantes de temps thermiques dans différents environnements pour le cylindre en aluminium lors de l'essai de refroidissement.

Résultats d'identification du modèle Th. C

L'identification des paramètres du modèle Th. C selon l'Équation 2.26 demande de connaître la dérivée seconde de la température de surface $\ddot{T}_s$. Elle est calculée à partir de la dérivée première $\dot{T}_s$, de la même manière que $\dot{T}_s$ a été calculée à partir de T_s. Un exemple est montré pour la cellule A sur la Figure 2.8(a).

L'ajustement aux données selon l'Équation 2.26 est un problème numérique d'une difficulté supérieure à la régression linéaire faite dans le cadre du modèle Th. A. Il s'agit maintenant d'une relation entre trois variables. Les ordres de grandeur des valeurs de ces trois variables sont très éloignés. En effet, $-\Delta T_s$ est de l'ordre de $\sim 10^1$, $\ddot{T}_s$ de l'ordre de $\sim 10^{-5}$ et $\dot{T}_s$ de l'ordre de $\sim 10^{-2}$. Pour le solveur qui doit minimiser le critère des moindres carrés, cela pose problème car il faut des grandes variations de α pour obtenir des variations significatives de la fonction objectif. Il peut soit totalement ignorer d'optimiser le paramètre α, soit ne changer aucun des deux paramètres. En mathématiques, le problème est dit mal conditionné. Une solution est de mettre les variables sur une échelle comparable (*scaling* du problème en ang.). On peut alors utilisé les facteurs d'échelle $\lambda_1 = 10^{-1}$, $\lambda_2 = 10^5$ et $\lambda_3 = 10^2$ pour définir de nouvelles variables :

$$\begin{cases} Y = \lambda_1 \Delta T_s, \\ X_1 = \lambda_2 \ddot{T}_s, \\ X_2 = \lambda_3 \dot{T}_s. \end{cases} \tag{2.28}$$

L'Équation 2.26 peut alors être réécrite comme

$$-Y = AX_1 + BX_2, \tag{2.29}$$

où l'on trouve par identification

$$\begin{cases} A = \frac{\lambda_2}{\lambda_1}\alpha, \\ B = \frac{\lambda_3}{\lambda_1}\beta. \end{cases} \tag{2.30}$$

L'algorithme d'identification du modèle Th. C évoqué auparavant est donc légèrement modifié. L'ajustement est fait selon l'Équation 2.29 pour identifier les nouveaux paramètres regroupés A et B, desquels on déduit les anciens α et β. La Figure 2.8(b) montre l'exemple de l'ajustement pour la cellule A, après s'être ramené à l'échelle de départ. Pour les mêmes raisons évoquées dans le cadre de l'identification du modèle Th. A, l'ajustement est fait 100 secondes après le début du refroidissement. Le Tableau 2.5 rapporte les résultats d'identification pour toutes les cellules. La capacité thermique de surface C_s est déterminée à partir d'une estimation de la masse de l'enveloppe/du

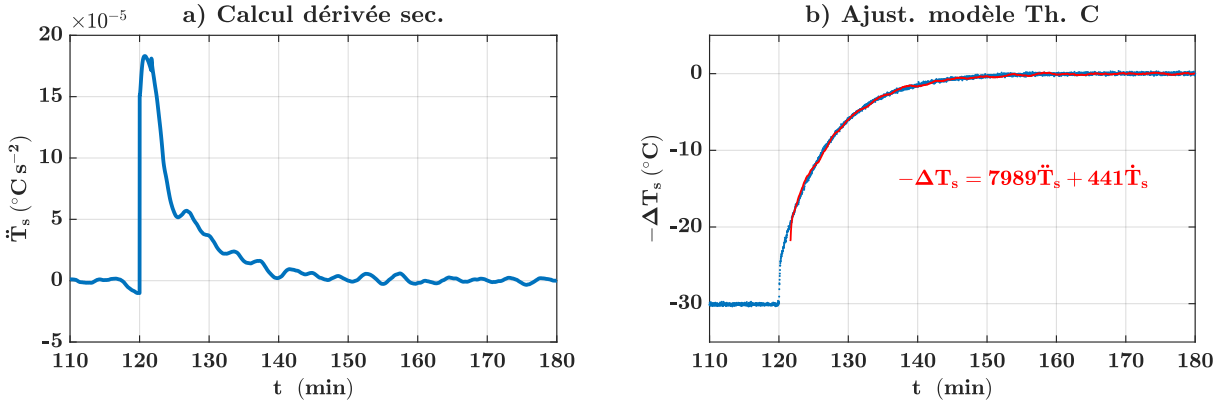


FIGURE 2.8 – Exemple, pour la cellule ref. A, du traitement de données de l'essai de refroidissement en considérant le modèle Th. C : (a) calcul de la dérivée seconde de la température de surface et (b) ajustement aux données.

boîtier, et R_{s-e} est déterminée sur l'objet en aluminium.

Les cas des cellules A, C et D sont similaires. La résistance interne de conduction R_{c-s} identifiée est du même ordre que la résistance d'échange avec l'extérieur R_{s-e}. La capacité thermique massique est plus faible que celle identifiée dans le cadre du modèle Th. A (voir Tableau 2.3). Les valeurs pour ces trois cellules se rapprochent donc de celles rapportées par A. Sambda [SAMBA 2015]. Pour la cellule B, R_{c-s} est identifiée comme négative. Ce résultat ne peut donc pas être accepté. Plusieurs explications sont possibles pour ces résultats. Il est plausible que les paramètres identifiés sont fortement sensibles aux paramètres regroupés identifiés par l'ajustement. Aussi, il se peut que le modèle C ne représente pas correctement le comportement thermique des cellules lors du refroidissement.

TABLE 2.5 – Résultats d'identification pour l'essai de refroidissement en considérant le modèle Th. C.

Cell. ref.	α (s^2)	β (s)	C_s ($J\ K^{-1}$)	R_{s-e} ($K\ W^{-1}$)	R_{c-s} ($K\ W^{-1}$)	C_c ($J\ K^{-1}$)	$c_{p,c}$ ($J\ kg^{-1}\ K^{-1}$)
A	$7{,}99 \times 10^3$	$4{,}41 \times 10^2$	3,93	13,4	8,58	17,7	490
B	$-4{,}74 \times 10^3$	$4{,}52 \times 10^2$	3,93	13,1	−2,45	37,6	1062
C	$1{,}01 \times 10^4$	$4{,}51 \times 10^2$	3,86	14,0	12,4	15,0	487
D	$2{,}49 \times 10^4$	$8{,}56 \times 10^2$	50,2	1,13	1,38	318	350

2.4.2 Identification numérique des paramètres à partir d'un échelon de chaleur

Cadre expérimental

Dans un second temps, il est proposé d'identifier les paramètres lors d'un essai d'échauffement sous courant. Par rapport à l'essai de refroidissement, l'inconvénient est que la génération de chaleur doit être estimée. Un avantage est par contre qu'il permet de se passer de l'objet référence.

Afin de simplifier le problème, l'essai adopté consiste à échauffer la cellule par l'application d'un courant alternatif carré de courte période, pendant une certaine durée. Cet essai présente deux avantages. Premièrement, il simplifie la prise en compte des sources de chaleur. L'emploi d'un courant alternatif carré de courte période permet d'annuler la contribution de la chaleur entropique sur chaque micro-cycle de charge/décharge. La puissance thermique générée se simplifie donc aux pertes électriques. Comme l'état-de-charge varie peu pendant l'essai, les pertes électriques

peuvent être estimées à partir des mesures de la tension et de la tension de circuit ouvert avant l'application du courant. Deuxièmement, il se rapproche d'un échelon de chaleur constant. Les pertes électriques diminuent légèrement lors de l'essai à cause de l'échauffement de la cellule, et se stabilise après un certain temps. Un quasi-échelon de chaleur est ainsi obtenu, et un parallèle peut être fait avec la méthode des échelons de courant, qui est répandue pour l'estimation des paramètres des modèles électriques à circuits équivalents.

Pour cet essai les cellules sont montées sur leurs supports, connectées au banc de puissance et placées dans une étuve FRIOCELL régulée à la température modérée de 25 °C. Les cellules sont mises à un SOC de 50 %. Le déroulement de l'essai est le suivant : tout d'abord, les cellules sont en pause pendant 2 h pour la relaxation électrique et thermique, ensuite, le courant alternatif carré est appliqué pendant 2 h, et enfin, les cellules sont de nouveau en pause pendant 2 h. La période du courant alternatif carré est de 20 s. L'essai est répété pour trois niveaux de courant différents $I_1/I_2/I_3$ (1,5/3,0/4,5 A pour les cellules 18650, 21,5/43,0/64,5 A pour la cellule pouch), de manière à vérifier la validité des paramètres identifiés à différents régimes de courant.

La Figure 2.9 rapporte, pour la référence de cellule A, les mesures de courant, tension et température de surface lors de l'essai aux 3 niveaux de courants, superposées sur la même échelle de temps. La température lors de l'échauffement augmente pendant un régime transitoire puis se stabilise quand un régime permanent est atteint.

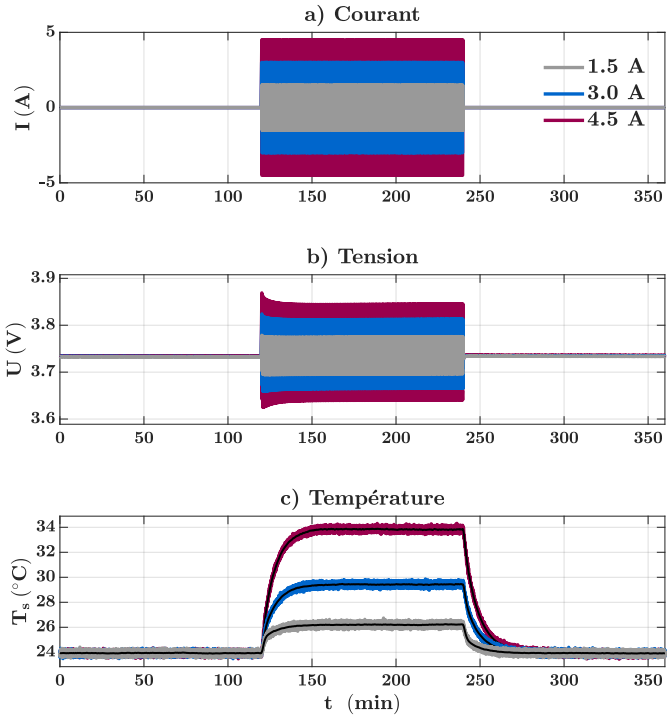


FIGURE 2.9 – Exemple, pour la cellule ref. A, des mesures de a) courant, b) tension et c) température lors de l'essai d'échauffement sous courant alternatif.

Cadre théorique

La génération de chaleur $\dot{Q}_c$ étant ici non nulle, les équations du Tableau 2.2 avec l'élimination de la température de cœur peuvent être directement utilisées. Le principe de l'identification est le même que celui qui a été présenté lors de l'essai de refroidissement : ajuster l'équation différentielle de T_s aux données des différentes mesures et des dérivées calculées de ces mesures.

Pour les modèles **Th. A** et **Th. B**, l'équation différentielle peut s'écrire

$$\dot{T}_s = \alpha \dot{Q}_c + \beta \Delta T_s, \tag{2.31}$$

où les paramètres regroupés α et β s'expriment selon

$$\begin{cases} \alpha = \frac{R_{s-e}}{\tau_{th}}, \\ \beta = -\frac{1}{\tau_{th}}, \end{cases} \tag{2.32}$$

et où τ_{th} est la même constante de temps thermique que dans l'Équation 2.25. Pour le modèle Th. A, on a donc deux équations pour deux inconnues. La résistance d'échange avec l'extérieur R_{s-e} est donc obtenue sans besoin d'une référence de capacité thermique. L'objet en aluminium n'est alors plus utilisé ici. Pour le modèle Th. B, on a toujours deux équations mais pour trois inconnues. Le problème est le même que précédemment : une mesure supplémentaire de la conductivité interne est nécessaire pour pouvoir identifier R_{c-s}. Pour le résoudre, [Forgez et al. 2010] proposent d'introduire un thermocouple au cœur de la cellule. Avec une seule mesure de température en surface, la calibration du modèle Th. B n'est ici pas possible.

Pour le modèle **Th. C**, l'équation différentielle peut s'écrire

$$\ddot{T}_s = \alpha \dot{Q}_c + \beta \dot{T}_s + \gamma \Delta T_s, \tag{2.33}$$

où les paramètres regroupés α, β et γ s'expriment selon

$$\begin{cases} \alpha = \frac{1}{C_c R_{c-s} C_s}, \\ \beta = -\frac{C_c(R_{c-s}+R_{s-e})+C_s R_{s-e}}{C_c R_{c-s} C_s R_{s-e}}, \\ \gamma = -\frac{1}{C_c R_{c-s} C_s R_{s-e}}. \end{cases} \tag{2.34}$$

Dans ce cas, on a trois équations pour quatre inconnues dans le système 2.34. Comme pour l'essai de refroidissement, il est possible d'estimer C_s. Le système d'équations peut alors être résolu. Il est donc en théorie possible de déterminer les quatre paramètres grâce à l'algorithme suivant :

1. Estimer C_s à partir du matériau et des dimensions de l'enveloppe.
2. Calculer R_{s-e} selon $R_{s-e} = -\frac{\alpha}{\gamma}$.
3. Isoler R_{c-s} dans le système 2.34 pour déduire sa valeur selon $R_{c-s} = \frac{R_{s-e}}{\frac{\alpha\beta}{\gamma} C_s - \alpha C_s^2 R_{s-e} - 1}$.
4. En déduire C_c selon $C_c = \frac{1}{\alpha R_{c-s} C_s}$.

Ces équations sont également dérivées dans [Lin et al. 2014] pour la calibration du même modèle thermique pour une cellule cylindrique au format 26650. Dans cette référence, l'identification des paramètres est faite en-ligne avec un algorithme des moindres carrés récursif, avec l'objectif de pouvoir adapter en temps réel les paramètres d'un modèle thermique. L'échauffement de la cellule y est alors fait selon un profil de courant représentatif d'un cycle de conduite. Ici, l'identification est faite hors-ligne et avec un profil d'échauffement moins dynamique. On note que comme pour l'essai de refroidissement, des facteurs d'échelle doivent être utilisés pour améliorer la robustesse de l'identification, et choisis selon les valeurs des signaux mesurés ou calculés ($\ddot{T}_s$, $\dot{Q}_c$, $\dot{T}_s$ et ΔT_s).

Dernière remarque, pour les trois modèles thermiques on a lors du régime permanent d'échauffement la relation 2.35. Ainsi il est possible de déduire R_{s-e} des mesures de températures en régime permanent (voir Figure 2.9(c)) sans avoir besoin d'un ajustement. Cela peut être fait pour le modèle Th. A, et la capacité thermique C_c peut alors être identifiée par ajustement aux données du régime transitoire uniquement.

$$\Delta T_s = R_{s-e}\dot{Q}_c. \tag{2.35}$$

Estimation de la génération de chaleur

La première étape du traitement des données mesurées est d'estimer la puissance thermique générée par la cellule. Comme expliqué dans le cadre expérimental, la contribution de la chaleur entropique est nulle dans ces conditions. La puissance thermique générée se réduit donc aux pertes électriques. Elle peut être estimée à partir des mesures de courant et de tension selon

$$\dot{Q}_c(t) = I(t)\left(U(t) - U_{oc}\right). \tag{2.36}$$

La tension de circuit ouvert U_{oc} est prise comme la valeur de la tension avant l'application du courant alternatif carré. En effet, la Figure 2.9(b) montre que celle-ci reste identique après les deux heures d'application du courant. De plus, les périodes de charge et de décharge ne provoquent que des faibles variations de SOC donc de U_{oc}, négligeables devant les variations de U causées par les surtensions.

La puissance thermique générée $\dot{Q}_c$ calculée par 2.36 varie en dents-de-scie à cause du courant alternatif. Ces dynamiques rapides ne se retrouvent pas dans la dynamique de la température T_s, qui réagit plutôt selon une valeur moyenne. La puissance thermique générée $\dot{Q}_c$ estimée est alors prise comme la moyenne mobile sur une fenêtre de 50 s. Un exemple est disponible dans les annexes (voir section A.1).

La Figure 2.10 rapporte pour les quatre cellules l'écart de température ΔT_s mesuré en surface et la puissance thermique générée $\dot{Q}_c$ calculée à partir de 2.36 puis moyennée. La valeur de $\dot{Q}_c$ est la plus forte au début de l'échauffement, puis diminue légèrement pour atteindre une valeur constante après quelques dizaines de minutes. Un quasi-échelon de chaleur est alors obtenu.

Les écarts de température ΔT_s sont moindres pour la cellule D (pouch) que pour les cellules cylindriques. Pour les trois cellules 18650, la puissance thermique générée est similaire, entre les cellules, à chaque niveau de courant. Pour autant, les écarts de température sont significativement moindres pour la cellule C (environ 3 °C de différence à 4,5 A par rapport aux cellules A et B). Ainsi et contrairement à l'essai de refroidissement, le comportement thermique des 18650 échauffées par un courant n'est pas identique.

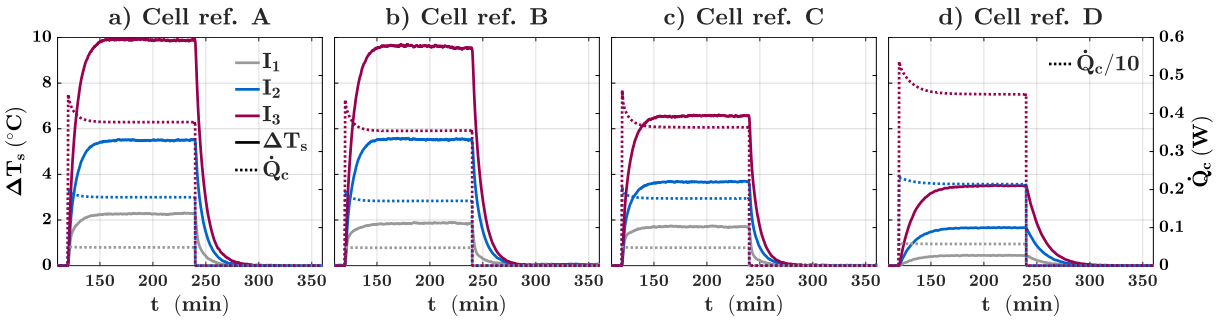


Figure 2.10 – Écart de température ΔT_s mesuré et puissance thermique générée $\dot{Q}_c$ calculée avec 2.36 pour les quatre cellules lors de l'essai d'échauffement. Pour la cellule D, $\dot{Q}_c$ est divisée par un facteur 10 pour une mise à l'échelle.

Résultats d'identification de la résistance d'échange en régime permanent

La puissance thermique générée étant estimée, il est dors-et-déjà possible d'identifier la résistance d'échange R_{s-e} à partir de l'Équation 2.35, qui exprime la relation entre ΔT_s et $\dot{Q}_c$ en régime permanent. Les résultats d'identification sont rapportés par le Tableau 2.6.

Les valeurs identifiées sont différentes de celles identifiées lors de l'essai de refroidissement. Au-delà, et particulièrement pour les cellules 18650, R_{s-e} varie grandement avec chaque courant. Cela pourrait être expliqué par une variation de la force de convection de l'enceinte selon le courant appliqué. Cependant, cette explication est invalidée par le fait que R_{s-e} reste constante pour la cellule pouch D entre les trois courants. De plus, R_{s-e} devrait être similaire entre les cellules 18650, ces objets ayant la même géométrie et étant physiquement positionnés similairement sur le support et dans l'enceinte, ce qui n'est pas le cas. Il semble donc que les valeurs de R_{s-e} identifiées en régime permanent par la relation 2.35 sont erronées pour les cellules 18650. Une explication possible sur ce point est proposée dans la troisième section (voir sous-section 2.5.2). Comme l'Équation 2.35 est valable pour les 3 modèles en régimes permanents, ces remarques le sont également.

Table 2.6 – Résultats d'identification de la résistance d'échange avec l'extérieur R_{s-e} en régime permanent lors de l'essai d'échauffement.

Cellule	I_1	I_2	I_3
A	47,6 K W^{-1}	30,6 K W^{-1}	26,2 K W^{-1}
B	39,6 K W^{-1}	32,4 K W^{-1}	26,9 K W^{-1}
C	36,0 K W^{-1}	20,8 K W^{-1}	18,0 K W^{-1}
D	0,79 K W^{-1}	0,78 K W^{-1}	0,78 K W^{-1}

Résultats d'identification des paramètres par ajustement (Modèle Th. A)

Pour identifier les paramètres du modèle Th. A, l'Équation 2.31 demande en plus de connaître la première dérivée $\dot{T}_s$ lors de l'essai. Elle est calculée à partir de T_s de la même manière que dans la sous-section 2.4.1. Les signaux T_s et $\dot{T}_s$, respectivement mesuré et calculé sont représentés Figure 2.11 pour les références de cellule A et D. Les résultats pour les deux autres cellules 18650 (réf. B et C) sont similaires à ceux de la cellule A.

L'ajustement à 2.31 est fait pour les données allant du début de l'application du courant jusqu'à l'atteinte d'un équilibre thermique après le refroidissement. Ainsi l'ajustement profite des informations contenues dans trois phases distinctes : (i) le régime transitoire lors de l'échauffement, (ii) le régime permanent lors de l'échauffement et (iii) le régime transitoire lors du refroidissement. Un exemple de courbe ajustée pour le courant maximal est représenté Figure 2.11(c) pour la cellule A et Figure 2.11(e) pour la cellule D.

Le Tableau 2.7 rapporte les paramètres du modèle Th. A identifiés selon cette méthode pour les

Table 2.7 – Paramètres identifiés par l'ajustement au modèle Th. A lors de l'essai d'échauffement, pour les cellules A et D.

	I	R_{s-e} (K W^{-1})	h (K m^{-2} W^{-1})	C_c (J K^{-1})	$c_{p,c}$ (J kg^{-1} K^{-1})
Cell. A	I_1	47,0	5,8	5,6	124
	I_2	30,4	9,0	13,7	304
	I_3	26,2	10,4	18,1	402
Cell. D	I_1	0,80	16,2	1238	1282
	I_2	0,78	16,6	1197	1239
	I_3	0,78	16,6	1211	1254

cellules A et D. Les résistances d'échange R_{s-e} sont identiques à celles obtenues par la relation 2.35 lors du régime permanent. Cela montre que les informations contenues dans la phase de régime permanent sous échauffement pèsent suffisamment sur l'ajustement. L'ajustement à l'équation différentielle permet donc d'identifier en une seule étape les deux paramètres R_{s-e} et C_c.

Pour la cellule A (18650), la résistance d'échange R_{s-e} identifiée varie avec le courant d'essai. Il est alors logique qu'il en soit de même pour la capacité thermique C_c, d'après l'Équation 2.25. De plus, et d'après cette même équation, lorsque R_{s-e} augmente, C_c diminue. Les valeurs de C_c sont donc ici faibles parce que R_{s-e} est largement surestimée. En considérant la valeur de R_{s-e} identifiée lors de l'essai de refroidissement (13,4 K W^{-1}), les valeurs de C_c seraient similaires à celles identifiée lors de ce même essai. Ainsi, il semble que des phénomènes thermiques non pris en compte dans le modèle Th. A font que la valeur de R_{s-e} identifiée est erronée, donc celle de C_c aussi. Ces phénomènes sont *a priori* causés par le passage d'un courant dans la cellule et dans les connexions. Un autre modèle, ayant pour objectif de tenir compte de ces phénomènes, sera ainsi proposé à la prochaine section.

Pour la cellule D (pouch), la résistance d'échange R_{s-e} identifiée ne varie pas avec le courant d'essai, il en est donc de même pour la capacité thermique C_c. Les valeurs de capacité thermique massique $c_{p,c}$ sont cette fois supérieures d'environ 25 % à celles rapportées par la littérature. Cette différence pourrait être expliquée par le fait que le modèle Th. A néglige la conduction à l'intérieur de la cellule, qui est prise en compte par le modèle Th. B. En prenant les valeurs de R_{s-e} identifiée lors de cette essai et en posant $c_{p,c}$ = 1000 J kg^{-1} K^{-1}, on obtient à partir de la constante de temps thermique du modèle Th. B (Équation 2.25) une résistance d'échange par conduction R_{c-s} = 0,18 K W^{-1}. Ceci correspond à une conductivité thermique dans la direction normale aux feuillets de

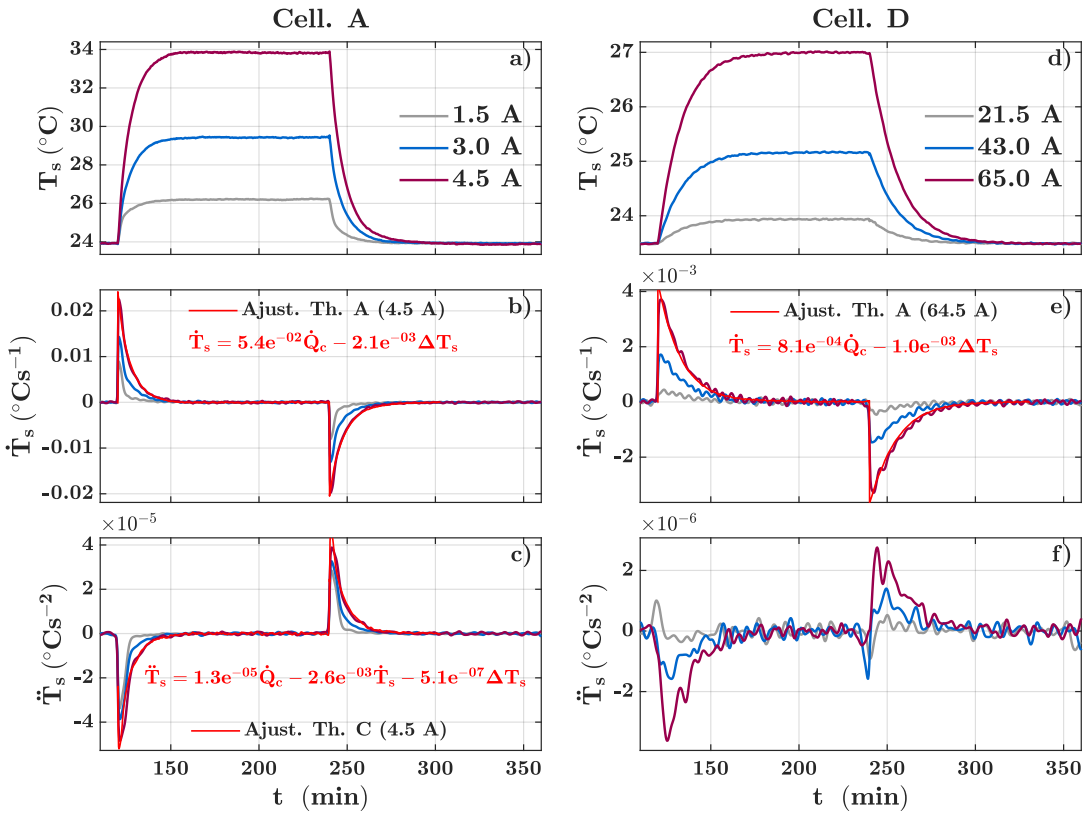


FIGURE 2.11 – Température de surface, dérivées première et seconde et ajustement aux modèles Th. A et Th. C pour les références de cellule A (a-c) et D (d-f) lors de l'essai d'échauffement. L'ajustement n'est montré qu'au courant maximal.

$\lambda = 0{,}41$ W m^{-1} K^{-1} (Équation 2.11), ce qui concorde avec les valeurs rapportées dans la littérature [Hémery 2013 ; Damay 2015 ; Allart 2017 ; Bolsinger et al. 2019]. Ainsi le modèle Th. B représenterait suffisamment bien la cellule ref. D (pouch, grand format). Ce modèle ne pouvant pas être calibré sans mesure de la température interne, le modèle Th. A pourrait être une alternative suffisante.

Résultats d'identification des paramètres par ajustement (Modèle Th. C)

L'ajustement à l'Équation 2.33 nécessite le calcul de la dérivée seconde $\ddot{T}_s$. Elle est calculée à partir de $\dot{T}_s$ et représentée Figure 2.11(c) pour la cellule A et Figure 2.11(f) pour la cellule D.

Pour la cellule D (pouch, grand format) on remarque que l'information contenue dans $\ddot{T}_s$ après les opérations successives de traitement du signal (filtrage et dérivation) est du même ordre que le bruit résiduel. Au plus faible courant, il n'y a même plus d'information dans $\ddot{T}_s$ en raison d'une montée en température trop lente et trop faible. L'identification des paramètres du modèle Th. C par ajustement à 2.33 n'est donc pas possible pour cette cellule.

Pour la cellule A (18650), la dérivée seconde est toujours bien définie. Cependant les essais d'ajustement à l'Équation 2.33 effectués ont montré que les paramètres R_{c-s}, R_{s-e} et C_c identifiés étaient incohérents. Une explication possible est que l'information contenue dans l'essai d'échauffement n'est pas suffisante pour discriminer la valeur de ces 3 paramètres.

En conclusion, seul le modèle Th. A a pu être calibré à partir des résultats de l'essai d'échauffement sans mesure intrusive. Pour la cellule D (pouch, grand format), des paramètres cohérents ont pu être identifiés avec ce modèle. En revanche pour les cellules cylindriques, les paramètres varient significativement avec le courant. Cela suggère que des phénomènes thermiques ne sont pas pris en compte par les trois modèles thermiques génériques considérés. Un nouveau modèle doit alors être développé. Ce sera l'objet de la section suivante.

2.4.3 Comparaison de mesures potentiométriques et calorimétriques de la chaleur entropique

Pour terminer cette section, une comparaison entre deux méthodes de la chaleur entropique est proposée pour les quatre cellules étudiées. La première est dite potentiométrique et constitue une référence. La deuxième est dite calorimétrique et a le potentiel de réduire la durée nécessaire à l'identification.

2.4.3.1 Mesures potentiométriques de la chaleur entropique

Cadre expérimental

Pour l'identification du coefficient de chaleur entropique $\frac{\partial U_{oc}}{\partial T}$, la méthode dite potentiométrique consiste en des mesures de tension de circuit ouvert à différentes températures et différents états-de-charge [Thomas et al. 2003]. À chaque point de SOC, il existe en théorie une relation linéaire entre la tension de circuit ouvert U_{oc} et la température T. Le coefficient $\frac{\partial U_{oc}}{\partial T}$ est identifié comme le coefficient directeur de cette droite.

La dépendance de U_{oc} à la température peut coïncider avec deux autres phénomènes ayant une influence sur la tension : (i) la relaxation électrique et (ii) l'auto-décharge. Ils sont tous les deux amplifiés vers les hautes températures. Pour minimiser leur impact sur les résultats, les mesures de tension sont effectuées à cinq paliers de température allant de modéré à froid : $T = [25 \quad 15 \quad 5 \quad -5 \quad -15]$ °C. Ces deux phénomènes ayant toujours un certain impact aux températures d'essai, une correction des données est effectuée.

Des essais préliminaires ont montré que la majorité de l'information sur la dépendance de U_{oc} à T est contenue dans la première heure après l'établissement d'un palier de température. Ainsi la durée des paliers a été fixée à 2 h. Des mises-à-SOC sont nécessaires pour balayer la plage d'états-de-charge. Celle-ci sont effectuées à la plus haute température, soit 25 °C, afin de minimiser la durée de la relaxation électrique qui précède la première mesure tension et les paliers de températures. Après les mises-à-SOC à 25 °C, 3 h de pause sont effectuées. La plage de SOC est balayée en 11 points dans le sens de la charge, allant de 0 % à 100 % par incréments de 10 %. Les paliers de température sont effectués dans le sens décroissant. Une fois le palier à −15 °C terminé, la température de l'enceinte est ramenée à 25 °C pour la prochaine mise-à-SOC.

Ces essais sont effectués dans une enceinte Climats, dont la température est contrôlée et synchronisée depuis le logiciel de contrôle des bancs de puissance Bio-Logic. Ils durent 165 h, soit près d'une semaine d'essai.

Résultats

La Figure 2.12(a) et la Figure 2.12(b) montrent respectivement les mesures de tension et de température à 50 % de SOC et pour la cellule A. Après 3 h de pause à 25 °C suite à la mise-à-SOC, la tension n'est toujours pas à l'équilibre. La vitesse de relaxation est cependant très ralentie, d'environ 0,5 mV h^{-1}. Elle se ralentit encore plus par la suite, lorsque la température diminue. Pour chaque palier de température on peut observer deux phénomènes distincts : (i) la dépendance de l'OCV à la température, située au début du palier, et (ii) la relaxation électrique (plus éventuel-

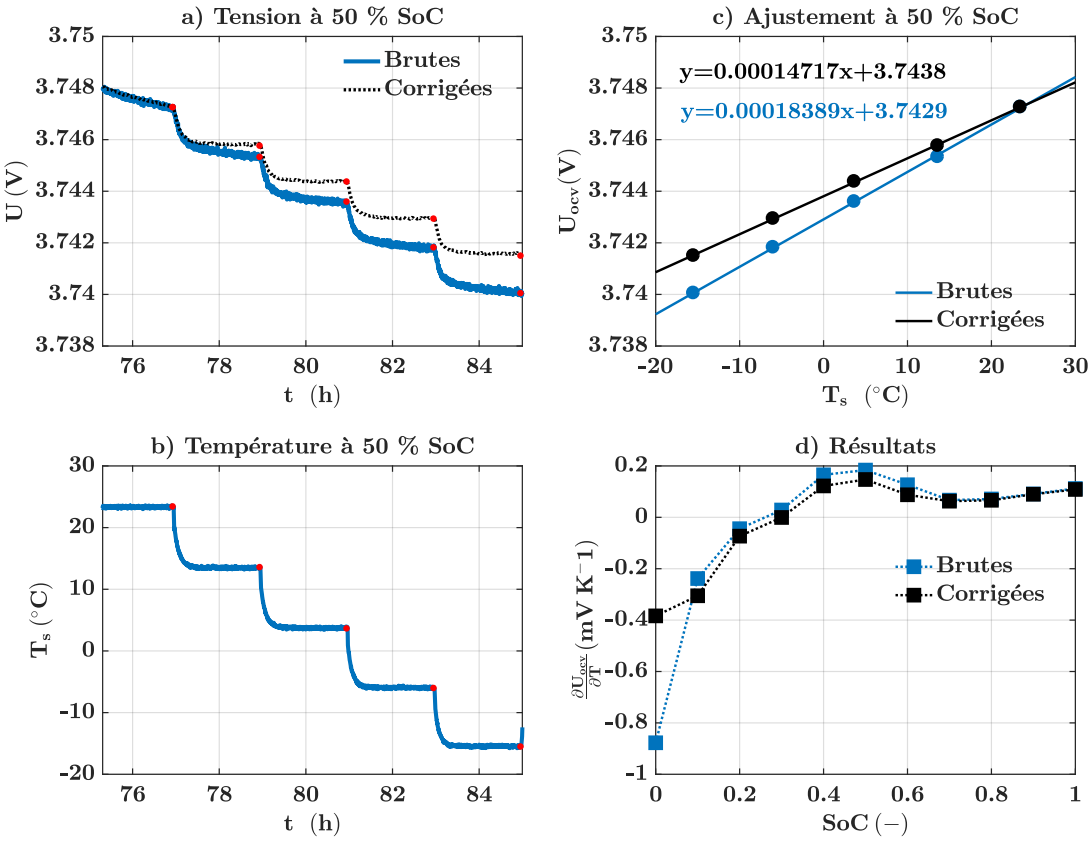


Figure 2.12 – Exemple, pour la cellule ref. A, du traitement des données et des résultats des mesures potentiométriques de la chaleur entropique : a) Mesures de tension et correction des données (les points rouges sont les points d'OCV extraits), b) mesures de températures et c) ajustement à 50 % de SOC, et d) résultats à tous les SOCs.

lement l'auto-décharge), se déroulant pendant toute la durée du palier. Il est possible de retirer l'influence de cette dernière sur la mesure de tension en la supposant linéaire pendant la durée d'un palier [Allart 2017 ; Zhang 2019]. Afin de corriger les données, une droite est ajustée aux mesures de tension dans la dernière heure de chaque palier, et extrapolée pour la première.

La Figure 2.12(c) rapporte les points d'OCV mesurés à 50 % de SOC en fonction de la température, pour les données brutes et corrigées. Dans les deux cas, la relation est bien linéaire, mais la pente est modifiée. Les données sont ajustées à une droite, dont le coefficient directeur est $\frac{\partial U_{oc}}{\partial T}$. Les valeurs identifiées pour ce dernier à chaque point de SOC sont rapportées Figure 2.12(d). La correction des données modifie significativement le coefficient identifié à 0 % de SOC, où la relaxation électrique est la plus marquée.

Le coefficient $\frac{\partial U_{oc}}{\partial T}$ identifié pour la cellule A est négatif entre 0 % et 30 % de SOC, indiquant que la somme des réactions est globalement endothermique à l'échelle de la cellule dans le sens de la charge, puis positif entre 30 % et 100 %, indiquant qu'elle est exothermique. L'opposé se produit dans le sens de la décharge.

2.4.3.2 Mesures calorimétriques de la chaleur entropique

La chaleur entropique peut également être mesurée par une méthode dite calorimétrique [Onda et al. 2003]. Le principe de la méthode est de mesurer la quantité de chaleur générée par la cellule lors d'un cycle de charge/décharge à courant constant. Elle présente l'avantage de réduire significativement la durée de l'essai à quelques heures (environ 12 h contre 165 h dans ces travaux). La mesure potentiométrique étant une référence, l'accord entre les deux mesures doit être vérifier avant de privilégier cette deuxième méthode.

Cadre théorique

Si l'on considère un cycle de charge/décharge à un courant constant de valeur $|I|$, d'après 2.7 les chaleurs générées en charge $\dot{Q}_{ch}$ et en décharge $\dot{Q}_{dch}$ peuvent s'exprimer selon

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{ch}(SOC) &= I^2 R_{ch}(SOC) + |I| T_{ch}(SOC) \frac{\partial U_{oc}}{\partial T}(SOC), \\ \dot{Q}_{dch}(SOC) &= I^2 R_{dch}(SOC) - |I| T_{dch}(SOC) \frac{\partial U_{oc}}{\partial T}(SOC), \end{aligned} \tag{2.37}$$

où R_{ch} et T_{ch} (respectivement R_{dch} et T_{dch}) sont la résistance électrique et la température en charge (respectivement décharge). La différence des deux équations ci-dessus mène à

$$\begin{aligned} &\dot{Q}_{ch}(SOC) - \dot{Q}_{dch}(SOC) \\ &= \underbrace{I^2 \left(R_{ch}(SOC) - R_{dch}(SOC) \right)}_{\Delta \dot{Q}_{el}} + \underbrace{|I| \left(T_{ch}(SOC) + T_{dch}(SOC) \right) \frac{\partial U_{oc}}{\partial T}(SOC)}_{2\dot{Q}_{ent}.} \\ &= \Delta \dot{Q}_{el} + 2\dot{Q}_{ent}. \end{aligned} \tag{2.38}$$

Deux termes distincts apparaissent : (i) la différence des pertes électriques $\Delta \dot{Q}_{el}$ et (ii) la somme des chaleurs entropiques $2\dot{Q}_{ent}$. Il y a alors deux possibilités : soit les pertes électriques sont connues, soit leur différence $\Delta \dot{Q}_{el}$ être négligée. Ce chapitre proposant d'identifier les paramètres du modèle thermique sans connaissance des pertes électriques, c'est la deuxième solution qui est choisie. Pour faire l'hypothèse que $\dot{Q}_{el}$ est négligeable devant $2\dot{Q}_{ent}$, il faut minimiser les pertes électriques par rapport à la chaleur entropique. Cela est de plus en plus vrai lorsque la température augmente et le courant diminue. En se plaçant dans des conditions favorables, on peut donc estimer le coefficient de chaleur entropique selon

$$\frac{\partial U_{oc}}{\partial T}(SOC) \simeq \frac{\dot{Q}_{ch}(SOC) - \dot{Q}_{dch}(SOC)}{|I|\left(T_{ch}(SOC) + T_{dch}(SOC)\right)}. \tag{2.39}$$

Les grandeurs I et T étant mesurées, il reste à estimer la chaleur générée $\dot{Q}$. Il est par exemple possible de le faire par calorimétrie [Kobayashi et al. 2008] ou par inversion d'un modèle thermique [Damay 2015 ; Allart 2017]. La deuxième méthode est choisie pour minimiser les moyens d'essais nécessaires à la calibration. Par exemple, l'inversion du modèle Th. A permet de calculer la chaleur générée selon l'Équation 2.40. Les autres modèles thermiques peuvent être inversés de la même manière. Le calcul de la chaleur générée est ici fait avec le modèle Th. A et les paramètres identifiés lors de l'essai de refroidissement.

$$\dot{Q}_c = C_c \dot{T}_s + \frac{1}{R_{s-e}}(T_s - T_e). \tag{2.40}$$

Cadre expérimental

Pour cet essai, les cellules sont montées sur leurs supports et connectées au banc de puissance. Elles sont placées dans une étuve Friocell, afin de minimiser la force de la convection par rapport à une enceinte Climats. La température de l'enceinte est réglée à $T_e = 40$ °C, pour satisfaire l'hypothèse $\Delta\dot{Q}_{el} \ll 2\dot{Q}_{ent}$. Également pour satisfaire cette dernière, le courant I doit être relativement faible, mais aussi relativement fort pour obtenir un rapport signal/bruit suffisant sur la température des cellules. Il est ainsi fixé à $I = 1{,}5$ A pour les trois cellules 18650 (ref. A, B et C) et à $I = 21{,}5$ A pour la cellule pouch (ref. D).

La procédure d'essai débute par une décharge CC-CV au régime de C/2, et avec maintien de la tension U_{min} jusqu'à un régime de C/10. Les cellules sont au repos pendant 2 h, puis chargées selon un protocole CC au courant I jusque U_{max}, de nouveau au repos pendant 2 h, puis déchargées selon un protocole CC au courant I jusqu'à U_{min}, puis de nouveau au repos. La température est mesurée en surface.

Les mesures de courant et de température pendant le cycle de charge/décharge pour les références de cellules A et D sont présentées Figure 2.13. Une symétrie entre la charge et la décharge peut déjà être observée sur la température. Elle est causée par la chaleur réversible et sera plus évidente une fois les données replacées dans le domaine du SOC. Les caractéristiques de la courbe de

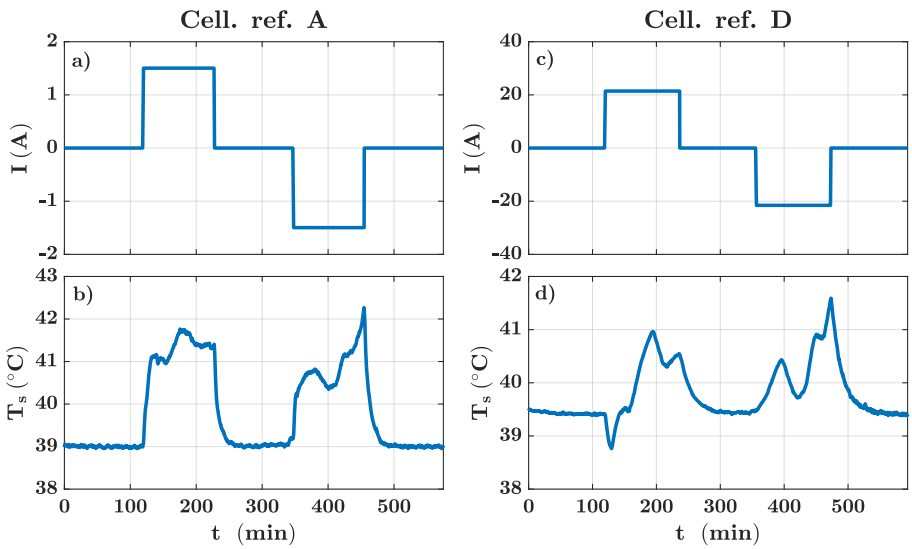


Figure 2.13 – Mesures de courant et température lors de l'essai d'identification de $\frac{\partial U_{oc}}{\partial T}$ par une méthode calorimétrique pour les références de cellules A et D.

température sont plus marquées pour la cellule D que pour la cellule A. Pour la cellule D, une baisse de la température en dessous de la température d'équilibre thermique est observée en début de charge. C'est le signe d'un coefficient $\frac{\partial U_{oc}}{\partial T}$ négatif à bas SOC. Ceci n'est pas observée pour la cellule A, alors que le coefficient a été mesuré comme fortement négatif dans cette zone par la méthode potentiométrique Figure 2.12(d). Il est donc possible que les pertes électriques cachent son influence sur la température en début de charge.

Résultats

Pour le traitement des données, les mesures de températures sont séparées entre l'étape de charge et l'étape de décharge, puis replacées sur une échelle de SOC. Elles sont montrées Figure 2.14(a) pour la cellule A et Figure 2.14(e) pour la cellule D. Les dérivées $\dot{T}_s$ sont calculées de la même manière que précédemment et sont présentées Figure 2.14(b) et Figure 2.14(f).

Les chaleurs générées en charge et en décharge sont estimées par inversion du modèle thermique à partir des données de T_s et du calcul de $\dot{T}_s$ (Équation 2.40). Elles sont présentées Figure 2.14(c) et Figure 2.14(g). Une fois replacée sur une échelle de SOC, la symétrie entre la charge et la décharge est bien observée, notamment pour la cellule D.

Le coefficient de chaleur entropique $\frac{\partial U_{oc}}{\partial T}$ peut alors être estimé par l'Équation 2.39. Les résultats sont présentés Figure 2.14(d) et Figure 2.14(h). Dans la suite les résultats de la méthode calorimétrique sont comparés aux résultats de la méthode potentiométrique.

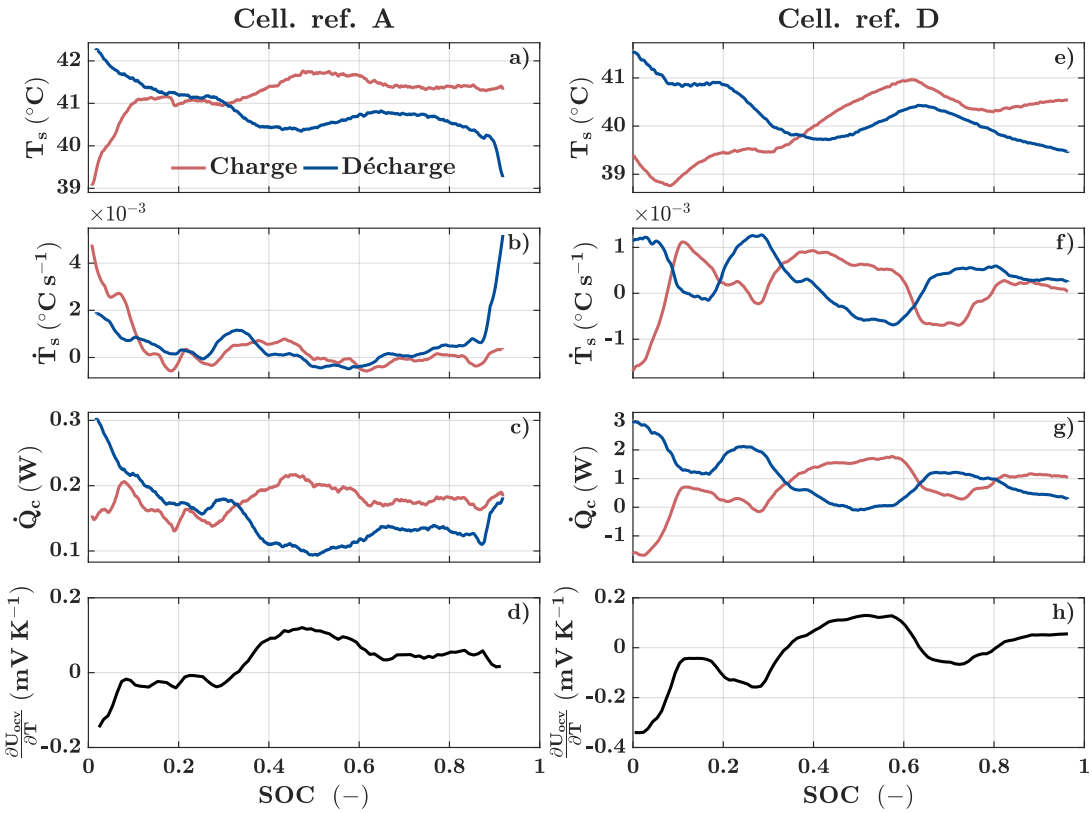


Figure 2.14 – Traitement des données pour l'identification de $\frac{\partial U_{oc}}{\partial T}$ par une méthode calorimétrique pour les cellules A et D : (a, e) température de surface T_s mesurée, (b, f) dérivée de T_s calculée, (c, g) chaleur générée calculée par inversion du modèle thermique et (d, h) coefficient $\frac{\partial U_{oc}}{\partial T}$ identifié.

2.4.3.3 Comparaison des deux méthodes de mesures de la chaleur entropique

Les résultats de l'estimation du coefficient de chaleur entropique $\frac{\partial U_{oc}}{\partial T}$ selon la méthode calorimétrique et la méthode potentiométrique sont comparés Figure 2.15. La méthode potentiométrique étant basée directement sur des mesures et ne nécessitant pas l'utilisation d'un modèle thermique, ses résultats peuvent être ici considérés comme la référence.

Les mêmes caractéristiques de $\frac{\partial U_{oc}}{\partial T}$ sont globalement observées pour les deux méthodes. Pour toutes les cellules, le coefficient de chaleur entropique est négatif entre 0 % et 30 % de SOC. De même, il existe une « bosse » positive, plus ou moins large, autour de 50 % de SOC. Ces caractéristiques générales sont cohérentes avec les mesures de K. E. Thomas [Thomas et al. 2003] sur une démi-pile de graphite, qui est commun à l'électrode négative de toutes les cellules étudiées ici.

Le meilleur accord entre les deux méthodes est pour la cellule D (pouch, LMO-NMC/G). La plus grande différence est observée dans la zone entre 40 % et 60 % de SOC, où $\frac{\partial U_{oc}}{\partial T}$ est surévalué d'environ 0,5 mV K^{-1}. Une surévaluation similaire est observée pour la cellule C (18650, LFP/G) dans la même zone de SOC. Pour ces deux cellules, on observe une remontée locale du $\frac{\partial U_{oc}}{\partial T}$ identifié selon la méthode calorimétrique autour de 15 % de SOC, qui n'est pas visible sur les points discrets de la méthode potentiométrique. Le même phénomène est observé dans [Damay 2015]. Concernant les cellules A (18650, NMC/G-SiO) et B (18650, NCA/G), l'accord entre les deux méthodes est relativement bon entre 30 % et 90 % de SOC. Les deux méthodes divergent cependant significativement entre 0 % et 30 % de SOC. Comme expliqué précédemment, cela pourrait être causé par les pertes électriques en début de charge lors de l'essai de mesure calorimétrique qui masquent alors l'effet de la chaleur entropique.

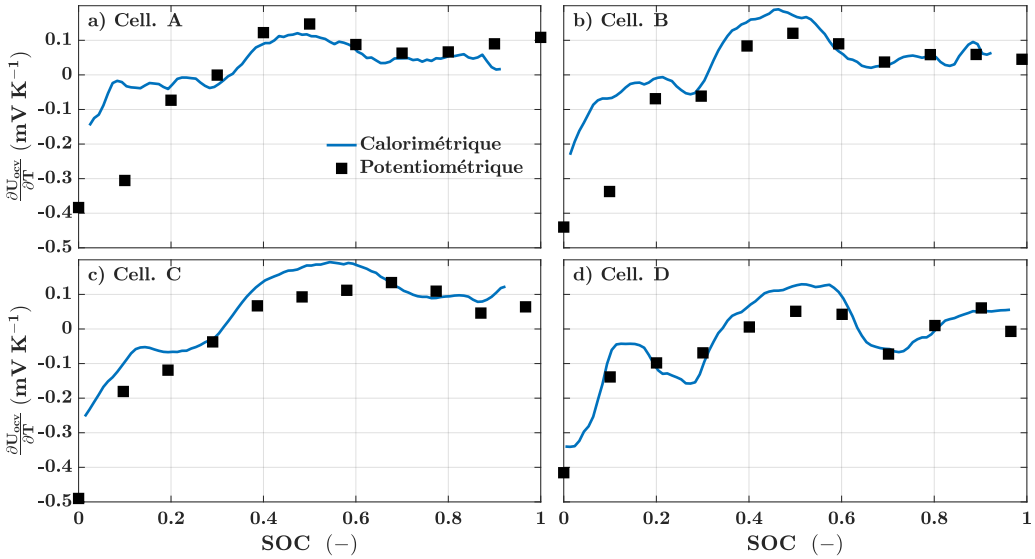


Figure 2.15 – Comparaison des résultats d'identification du coefficient de chaleur entropique $\frac{\partial U_{oc}}{\partial T}$ selon la méthode potentiométrique ou calorimétrique.

Ces résultats suggèrent deux conclusions. Pour la cellule pouch (ref. D), les résultats indiquent que la méthode calorimétrique peut être appliquée pour l'identification de $\frac{\partial U_{oc}}{\partial T}$. Pour les cellules cylindriques, les résultats à bas états-de-charge ne sont pas aussi satisfaisants. Il semble que des phénomènes thermiques lors du passage d'un courant masquent l'effet de la chaleur entropique sur la mesure de température. Cette observation fait écho aux observations formulées sur les résultats de l'essai d'échelon de chaleur (sous-section 2.4.2). Un autre modèle doit alors être proposé pour expliquer l'ensemble de ces observations. C'est l'objet de la prochaine section.

2.5 Modélisation fine du comportement thermique des cellules cylindriques

La section précédente portait sur une méthodologie d'identification des paramètres de trois modèles thermiques génériques. L'essai d'échauffement à trois régimes de courant a mis en évidence l'invalidité de ces modèles pour les cellules cylindriques, alors que des paramètres cohérents ont été obtenus à partir d'un essai de refroidissement. Cela suggère que des phénomènes thermiques liés au passage du courant ne sont pas pris en compte par ces modèles. L'objet de cette section est donc de mettre en évidence ces phénomènes, de proposer un modèle pour les représenter, et d'identifier ses paramètres. Elle se concentre sur les 3 cellules cylindriques.

2.5.1 Mise en évidence des phénomènes thermiques à considérer

Les phénomènes thermiques non pris en compte par les modèles génériques ont été recherchés (i) au niveau de la conception des cellules et (ii) au niveau du support utilisé pour les connecter électriquement.

Influence de la conception des cellules sur le comportement thermique

Dans un premier temps, il a été supposé que la conduction interne vers les pôles n'est pas négligeable. En effet, une différence de conception majeure entre les cellules cylindriques et la cellule pouch est que la borne négative fait partie intégrante du boîtier des cellules cylindriques étudiées. Si la conductivité thermique axiale du cœur vers les bornes est élevée, la chaleur serait alors dissipée plus rapidement pour les cellules cylindriques, le boîtier métallique constituant une grande surface d'échange avec l'extérieur. Cela pourrait expliquer la génération de chaleur positive observée en début de charge sur la Figure 2.13(b) pour la cellule A et négative sur la Figure 2.13(d) pour la cellule D, alors que $\frac{\partial U_{oc}}{\partial T}$ est significativement négatif à l'état déchargé pour les deux références de cellules. Les pertes électriques étant *a priori* les plus élevées à bas SOC, elles pourraient échauffer la surface de la cellule cylindrique rapidement par le chemin thermique cœur-borne négative-surface et masquer l'influence de la chaleur entropique, ce qui ne serait pas le cas pour une cellule pouch.

Cette hypothèse implique que la température de la borne positive des cellules cylindriques serait plus élevée sous courant que celle de la borne négative, car la borne positive est isolée du boîtier. Pour la vérifier, l'essai d'échauffement sous courant a été repris pour les cellules A et D positionnées sur leurs supports (cf. Figure 2.3), mais en mesurant en plus de T_s les températures T_+ et T_- aux bornes positive et négative respectivement. Les températures mesurées sont présentées Figure 2.16(a) pour la cellule A et Figure 2.16(b) pour la cellule D. Pour la cellule cylindrique (ref. A), la température T_+ mesurée est significativement supérieure à T_- (+4 °C), alors que T_s et T_- sont identiques. Pour la cellule pouch (ref. D), aucun écart significatif n'est observé. Ces observations confirment donc l'hypothèse formulée. L'essai a également été réalisé pour une cellule cylindrique Valence IFR26650 disponible à l'IMS. Contrairement à la plupart des références de cellules cylindriques, c'est la borne négative de cette dernière qui est isolée du boîtier et la borne positive qui en fait partie. La Figure 2.16(c) montre que c'est T_- qui est plus élevée dans ce cas. La connexion d'une des bornes des cellules cylindriques au boîtier modifie donc bien leur comportement thermique.

Influence des connexions électriques sur le comportement thermique

Une autre hypothèse a également été formulée : une partie de l'échauffement est causée par une génération de chaleur au niveau des connexions électriques, et cette dernière n'est pas négligeable devant la source de chaleur interne à la cellule $\dot{Q}_c$.

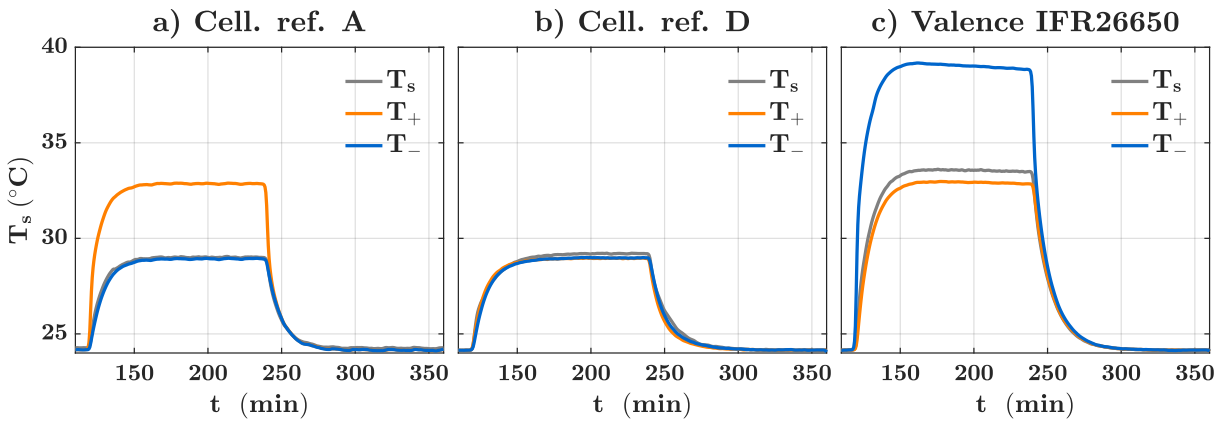


Figure 2.16 – Mesures de températures en surface et aux bornes sous courant alternatif carré pour a) cellule ref. A (I_{AC} = 3 A), b) cellule ref. D (I_{AC} = 64,5 A) et c) cellule Valence IFR26650 (I_{AC} = 6 A). Contrairement à la plupart des références de cellules cylindriques, le pôle négatif de la cellule Valence est isolé du boîtier alors que le pôle positif en fait partie.

Pour vérifier cette hypothèse, un autre support a été utilisé, le Bio-Logic CBH-4[1], également dédié aux cellules cylindriques. Ce support, plus récent que le Bio-Logic BH-1i utilisé dans ces travaux, est caractérisé pour un courant maximal de 32 A contre 15 A pour le BH-1i. Il dispose de pointes de touche différentes et plus larges, pour la connexion aux bornes, et des câbles de plus grosse section, pour le passage de la puissance.

La résistance électrique des câbles de puissance des deux supports a été mesurée en y faisant circuler un courant à l'aide d'une alimentation (avec une barrette de cuivre en lieu et place de la cellule) et en mesurant la chute de tension entre les entrées positive et négative à l'aide d'un voltmètre. Une résistance de 47 mΩ a été mesurée pour le support BH-1i contre 12 mΩ pour le support CBH-4. La résistance électrique du support BH-1i est donc 4 fois supérieure.

L'essai d'échauffement a été réalisé pour la cellule A placée sur le support CBH-4 et sous un courant identique. Les mesures de température pour les deux supports sont comparées Figure 2.17. Les écarts de température confirment l'hypothèse formulée et sont cohérents avec les résistances électriques mesurées. Un ΔT_s de +4,7 °C est mesuré pour le support BH-1i, contre +1,8 °C pour le support CBH-4.

1. Bio-Logic, mai 2018. *Accessories catalog* [En ligne]. https://www.bio-logic.net/assets/brochures/accessories-catalog-bio-logic.pdf [Consulté le 05/11/2019]

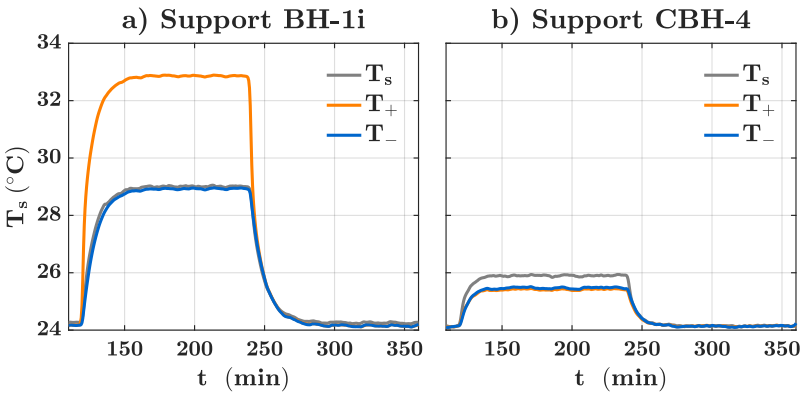


Figure 2.17 – Mesures de températures en surface et aux bornes sous courant alternatif carré pour I_{AC} = 3 A pour la cellule ref. A connectée au support a) Bio-Logic BH-1i et b) Bio-Logic CBH-4.

L'influence des connexions électriques sur l'échauffement des cellules 18650 est donc majeure. Les pertes électriques dans les connexions pourraient également masquer l'influence de $\frac{\partial U_{oc}}{\partial T}$ sur la température Figure 2.13(b). De plus, pour le support CBH-4, les températures aux bornes T_+ et T_- sont identiques et inférieures à T_s. Cela suggère que T_+ est plus élevée avec le support BH-11 parce que la chaleur se dissipe moins facilement de la borne positive. Des explications possibles sont : (i) la section des câbles de puissance dans ce support est réduite par rapport au CBH-4, ce qui indique une plus faible dissipation par conduction dans les connexions électriques et (ii) deux blocs de plastique pressent la cellule (cf. Figure 2.3), ce qui recouvrent ses bornes d'un mauvais conducteur thermique, et donc supprime le contact avec l'air ambiant et la dissipation de chaleur par convection.

La suite propose alors un modèle thermique plus complet, capable de prendre en compte les remarques formulées ci-dessus concernant la conception des cellules cylindriques et l'influence du support utilisé pour les connexions électriques.

2.5.2 Modèle complet et simplifié des cellules cylindriques

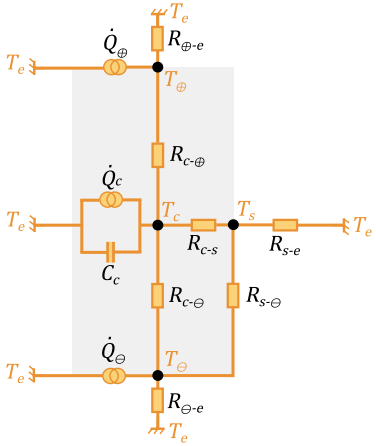
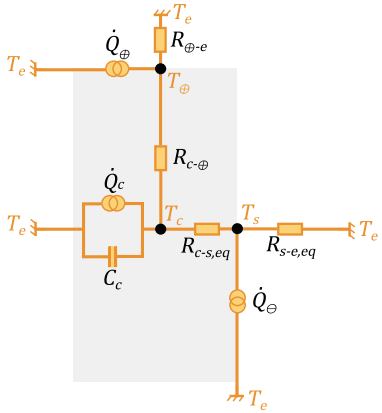
Les remarques formulées ci-dessus conduisent au développement d'un nouveau modèle thermique pour les cellules cylindriques, dénommé ici modèle **Th. D**. Une représentation graphique du circuit thermique du modèle développé est proposée dans le Tableau 2.8. La prise en compte de l'influence de la conception des cellules cylindriques et des connexions électriques sur le comportement thermique amènent à considérer deux corps ou volumes supplémentaires : les bornes positive et négative, respectivement de températures $T_\oplus$ et $T_\ominus$. Les principales hypothèses de ce modèle sont commentées dans la suite.

Certains éléments sont communs aux modèles génériques considérés dans la section précédente : C_c, $\dot{Q}_c$, R_{c-s}, et R_{s-e}. Ce à quoi ils font référence et leur valeur peuvent cependant être modifiés du fait des nouveaux volumes et paramètres considérés par ce modèle. Concernant les capacités thermiques, seule celle de la cellule complète C_c est considérée. C'est-à-dire que les capacités thermiques du boîtier, des bornes et des câbles électriques sont négligées devant C_c.

En plus de la conduction radiale interne du cœur vers la surface de la cellule, prise en compte par la résistance thermique R_{c-s}, le modèle Th. D prend en compte la conduction axiale vers les bornes. Deux nouvelles résistances thermiques sont ainsi introduites : $R_{c-\oplus}$, entre le cœur et la borne positive, et $R_{c-\ominus}$, entre le cœur et la borne négative. La conception des cellules cylindriques incluant des dispositifs de sécurité du côté de la borne positive (cf. Figure 2.1) peut rendre les chemins thermiques vers les bornes très différents. On fait donc une hypothèse d'asymétrie de la conduction interne axiale : $R_{c-\oplus} \neq R_{c-\ominus}$. Par ailleurs, la borne négative fait partie du boîtier métallique. Le modèle Th. D considère alors une résistance thermique $R_{s-\ominus}$, représentant la conduction entre la borne négative et le point de la surface où est mesurée T_s.

Enfin, l'influence des connexions électriques (*i.e.* le support pour cellules cylindriques utilisé ici) est réduite à une source de chaleur et à une résistance thermique du côté de chaque borne. On note $\dot{Q}_\oplus$ et $\dot{Q}_\ominus$ la puissance thermique générée par les pertes électriques dans les connexions de chaque côté. On note également $R_{\oplus-e}$ et $R_{\ominus-e}$ la résistance thermique d'échange entre les bornes et l'extérieur. Ces échanges thermiques peuvent se faire selon deux modes qui vont dépendre de la situation physique de chaque côté : la conduction dans les câbles électriques ou par convection avec l'air ambiant. Les mesures de résistances électriques dans les câbles et l'observation des supports tendent à montrer que la situation physique est identique des deux côtés. On fait donc une hypothèse de symétrie : $\dot{Q}_\oplus = \dot{Q}_\ominus = \dot{Q}_\oplus$ et $R_{\oplus-e} = R_{\ominus-e} = R_{\oplus-e}$. Dans le cadre de cette hypothèse, il n'y a alors que deux paramètres au lieu de quatre, désignés par $\dot{Q}_\oplus$ et $R_{\oplus-e}$.

Table 2.8 – Modèle thermique complet et simplifié des cellules cylindriques sur support et équations.

Identification	Th. D	Th. Ds
Schéma équivalent		
Équations	$\begin{cases} \dot{Q}_c = C_c \frac{dT_c}{dt} + \frac{T_c - T_s}{R_{c-s}} + \frac{T_c - T_\oplus}{R_{c-\oplus}} + \frac{T_c - T_\ominus}{R_{c-\ominus}} & (\mathrm{EqdT_c}) \\ \frac{T_c - T_s}{R_{c-s}} = \frac{T_s - T_\ominus}{R_{s-\ominus}} + \frac{T_s - T_e}{R_{s-e}} & (\mathrm{EqT_s}) \\ \dot{Q}_\ominus + \frac{T_c - T_\ominus}{R_{c-\ominus}} = \frac{T_\ominus - T_s}{R_{s-\ominus}} + \frac{T_\ominus - T_e}{R_{\ominus-e}} & (\mathrm{EqT_\ominus}) \\ \dot{Q}_\oplus + \frac{T_c - T_\oplus}{R_{c-\oplus}} = \frac{T_\oplus - T_e}{R_{\oplus-e}} & (\mathrm{EqT_\oplus}) \end{cases}$ (2.41)	$\begin{cases} \dot{Q}_c = C_c \frac{dT_c}{dt} + \frac{T_c - T_s}{R_{c-s,eq}} + \frac{T_c - T_\oplus}{R_{c-\oplus}} & (\mathrm{EqdT_c}) \\ \dot{Q}_\ominus + \frac{T_c - T_s}{R_{c-s,eq}} = \frac{T_s - T_e}{R_{s-e,eq}} & (\mathrm{EqT_s}) \\ T_\ominus = T_s & (\mathrm{EqT_\ominus}) \\ \dot{Q}_\oplus + \frac{T_c - T_\oplus}{R_{c-\oplus}} = \frac{T_\oplus - T_e}{R_{\oplus-e}} & (\mathrm{EqT_\oplus}) \end{cases}$ (2.42)
Élimination de T_c	$\dot{Q}_{tot} = \begin{cases} \frac{C_c\left(R_{s-\ominus}R_{s-e} + R_{c-s}(R_{s-\ominus}+R_{s-e})\right)}{R_{s-\ominus}R_{s-e}} \frac{dT_s}{dt} - \frac{C_c R_{c-s}}{R_{s-\ominus}} \frac{dT_\ominus}{dt} \\ \quad + \frac{T_s - T_e}{R_{s-e}} + \frac{T_\ominus - T_e}{R_{\ominus-e}} + \frac{T_\oplus - T_e}{R_{\oplus-e}} & (\mathrm{EqdT_s}) \\ \frac{C_c\left(R_{s-\ominus}R_{\ominus-e} + R_{c-\ominus}(R_{s-\ominus}+R_{\ominus-e})\right)}{R_{s-\ominus}R_{\ominus-e}} \frac{dT_\ominus}{dt} - \frac{C_c R_{c-\ominus}}{R_{s-\ominus}} \frac{dT_s}{dt} \\ \quad + \frac{T_s - T_e}{R_{s-e}} + \frac{T_\ominus - T_e}{R_{\ominus-e}} + \frac{T_\oplus - T_e}{R_{\oplus-e}} & (\mathrm{EqdT_\ominus}) \\ \frac{C_c(R_{\oplus-e}+R_{c-\oplus})}{R_{\oplus-e}} \frac{dT_\oplus}{dt} + \frac{T_s - T_e}{R_{s-e}} + \frac{T_\ominus - T_e}{R_{\ominus-e}} + \frac{T_\oplus - T_e}{R_{\oplus-e}} & (\mathrm{EqdT_\oplus}) \end{cases}$ (2.43)	$\dot{Q}_{tot} = \begin{cases} \frac{C_c\left(R_{s-e,eq} + R_{c-s,eq}\right)}{R_{s-e,eq}} \frac{dT_s}{dt} \\ \quad + \frac{T_s - T_e}{R_{s-e,eq}} + \frac{T_\oplus - T_e}{R_{\oplus-e}} & (\mathrm{EqdT_s}) \\ \frac{C_c(R_{\oplus-e}+R_{c-\oplus})}{R_{\oplus-e}} \frac{dT_\oplus}{dt} \\ \quad + \frac{T_s - T_e}{R_{s-e,eq}} + \frac{T_\oplus - T_e}{R_{\oplus-e}} & (\mathrm{EqdT_\oplus}) \end{cases}$ (2.44)

Pour simplifier le modèle Th. D, il est possible de considérer que la résistance de conduction dans le boîtier $R_{s-\ominus}$ est négligeable. Cela revient à faire l'hypothèse que $T_\ominus = T_s$. Les résistances R_{c-s} et $R_{c-\ominus}$ sont alors en parallèle, ainsi que les résistances R_{s-e} et $R_{\ominus-e}$. On note respectivement $R_{c-s,eq}$ et $R_{s-e,eq}$ les résistances équivalentes. Ainsi, il y a deux paramètres en moins à identifier. Le modèle simplifié est dénommé modèle **Th. Ds** (Tableau 2.8).

Les équations des deux modèles sont obtenues par l'application du bilan thermique 2.1 à chacun des quatre corps considérés (cœur, surface, borne positive, borne négative). Elles sont écrites dans le Tableau 2.8. Pour le modèle Th. D, on aboutit donc à un système de quatre équations : une équation différentielle (EqdTc) et trois équations standards (EqTs, $\text{EqT}_\ominus$, $\text{EqT}_\oplus$).

Explication sur les valeurs de R_{s-e} identifiées lors de l'essai d'échauffement

Le modèle développé permet d'expliquer l'identification d'une valeur erronée de la résistance thermique R_{s-e} dans la sous-section 2.4.2. La relation valable en régime permanent et liant ΔT_s à $\dot{Q}_c$ (cf. Équation 2.35 pour les modèle Th. A/B/C) devient l'Équation 2.45 pour le modèle Th. D. Ainsi si la puissance thermique générée dans les connexions ne se compense pas exactement avec la puissance thermique dissipée depuis les bornes vers l'extérieur, une valeur erronée de R_{s-e} est identifiée en considérant les modèles génériques (Th. A, B ou C).

$$\Delta T_s = R_{s-e}\left(\dot{Q}_c + \dot{Q}_\oplus + \dot{Q}_\ominus - \frac{\Delta T_\oplus + \Delta T_\ominus}{R_{\oplus-e}}\right). \tag{2.45}$$

Un modèle décrivant plus finement le comportement thermique observé des cellules cylindriques est donc développé. Par rapports aux modèles thermiques génériques, les équations se sont complexifiées. La prochaine sous-section discute alors des possibilités de calibration des paramètres du modèle Th. D.

2.5.3 Identification numérique des paramètres à partir d'un échelon de chaleur

Cadre expérimental

L'essai d'échauffement sous courant alternatif carré est appliqué dans les mêmes conditions qu'à la sous-section 2.4.2, aux trois mêmes niveau de courant, avec deux mesures de températures supplémentaires aux bornes. Il est réalisé sur les trois références de cellules cylindriques placées sur le support BH-1i, et en plus pour la référence de cellule A sur le support CBH-4 afin de comparer les valeurs des paramètres thermiques extérieurs à la cellule sur les deux supports.

Cadre théorique

Pour le modèle Th. D et les hypothèses formulées à la sous-section précédente, il y a neuf paramètres à identifier : $\dot{Q}_c$, $\dot{Q}_\oplus$, C_c, R_{c-s}, $R_{c-\oplus}$, $R_{c-\ominus}$, $R_{s-\ominus}$, R_{s-e} et $R_{\oplus-e}$. La génération de chaleur de la cellule $\dot{Q}_c$ est toujours estimée à partir des mesures de courant et de tension.

La première difficulté est d'estimer la génération de chaleur dans les connexions $\dot{Q}_\oplus$. Il est considéré qu'elle se calcule selon l'Équation 2.46, où $R_{el,\oplus}$ est la résistance électrique qui génère de la chaleur lorsqu'un courant I circule dans les connexions. C'est donc $R_{el,\oplus}$ qui est à identifier.

$$\dot{Q}_\oplus = R_{el,\oplus} I^2. \tag{2.46}$$

Une résistance électrique de 21,2 mΩ a été mesurée dans chaque voie de puissance (+ ou -) du support BH-1i, et de 4,9 mΩ pour le support CBH-4. La valeur mesurée pour le support BH-1i est significative car elle est de l'ordre de la résistance interne des cellules à 25 °C. Cette résistance est cependant distribuée sur plusieurs centimètres de connexions, alors qu'il faudrait peut-être

considérer que l'échauffement aux bornes est causé par une résistance plus localisée.

Si l'on considère les différentes puissances thermiques générées comme estimées, il reste sept paramètres à identifier. Dans la littérature, la procédure d'identification des modèles thermiques d'une complexité similaire au modèle Th. D mêle le plus souvent le calcul analytique de certains paramètres et l'ajustement des équations à des courbes expérimentales (issues d'un ou plusieurs essais) pour les paramètres restants.

L'identification de tous les paramètres à partir d'un seul essai est cependant préférable pour réduire la durée de la procédure de calibration. C'est ce qui est proposé dans [Samba 2015] : un modèle thermique à constantes localisées est mis en place pour une cellule pouch, considérant également plusieurs résistances thermiques, un essai similaire d'échauffement sous courant alternatif carré est réalisé, et tous les paramètres sont identifiés par ajustement des équations aux courbes de température. Les équations et l'algorithme d'optimisation n'étant cependant par clairement décrits, ces résultats ne peuvent pas être reproduits. De plus, les proportions des puissances thermiques internes de conductivité thermique dans les différentes directions sont calculées en supposant que le coefficient d'échange externe est identique pour chaque face de la cellule pouch étudiée. Ce n'est pas le cas pour les cellules cylindriques ici, car la surface radiale est en contact avec l'air alors que les bornes sont obstruées par le support.

Une des voies explorées a été d'adapter la méthode d'identification par ajustement à l'équation différentielle, utilisée à la section précédente, au cas de ce nouveau modèle. Pour être faite sans mesures intrusives, elle se base sur les équations dont T_c est éliminée (Tableau 2.8). En théorie, il est possible d'identifier tous les paramètres du modèle Th. D en ne supposant qu'un seul paramètre (C_c). Les essais numériques effectués ont cependant suggéré que l'information contenue dans les mesures de l'essai d'échauffement n'était pas suffisante pour discriminer tous les paramètres et obtenir une méthode reproductible. Les équations dérivées sont disponibles dans les annexes (voir section A.1). Dans la suite, une autre méthode a été proposée.

Identification par optimisation des résultats de simulation

Une méthode d'ajustement alternative est d'optimiser la valeur des paramètres du modèle Th. D pour que les températures simulées s'ajustent aux courbes de température mesurées. De plus, cela permet d'optimiser la valeur de $R_{el,\oplus}$, qui doit être nécessairement connue pour laquelle un doute subsiste. C'est ce qui est effectué ici en considérant le modèle simplifié Th. Ds, afin de réduire le problème à six paramètres.

Le modèle Th. Ds est implémenté dans le logiciel de simulation Simulink. Il prend comme entrées les valeurs de $\dot{Q}_c$ et I mesurées. La simulation est effectuée selon les paramètres à optimiser $x = [C_c, R_{el,\oplus}, R_{c-s,eq}, R_{c-\oplus}, R_{s-e,eq}, R_{\oplus-e}]$. Les températures T_s et $T_\oplus$ simulées sont envoyées vers Matlab, où elles sont comparées aux valeurs expérimentales pour calculer une fonction objectif f à minimiser. L'algorithme d'optimisation, également intégré à Matlab, modifie les valeurs de x en fonction des informations contenues dans la valeur de f aux différentes itérations.

La fonction objectif f choisie est la somme de la somme des écarts mis au carré entre les données expérimentales et simulées pour les deux températures T_s et $T_\oplus$, normalisées selon leur ΔT respectif. Il ne s'agit pas exactement d'un problème de moindres carrés tel que résolu par une fonction comme `lsqcurvefit`, qui demande comme entrée une expression analytique. Il faut utiliser une fonction telle que `fmincon`. En observant les valeurs de f sur un intervalle d'un paramètre x_k les autres étant fixés, il est apparu que la fonction objectif n'est pas régulière, c'est à dire qu'elle contient de nombreux minimums locaux qui sont causés par la nature numérique du problème. Une fonction telle que `fmincon` est mise en difficulté car les algorithmes d'optimisa-

tion intégrés sont des méthodes locales et non globales. Une fonction qui fonctionne bien dans ce cas est `fminsearch` qui implémente la méthode dite de Nelder-Mead. L'inconvénient est que `fminsearch` est destinée aux problèmes d'optimisation sans contraintes alors qu'il est préférable d'utiliser des bornes sur les valeurs des paramètres en raison de la nature sous-déterminée du problème. Une solution pour transformer le problème en un problème sans contraintes est proposé par la fonction `fminsearchbnd` (écrite par John D'Errico, mise à disposition sur le site d'échange de l'éditeur de MATLAB [2]) qui enveloppe `fminsearch`. Elle est utilisée ici.

Résultats

Des valeurs initiales des paramètres x_0 sont fournies en entrée de l'algorithme d'optimisation, ainsi que des bornes inférieures x_{lb} et supérieures x_{ub}. Les valeurs ont été sélectionnées selon les ordres de grandeur disponibles dans notre étude et dans la littérature. Une optimisation est lancée pour chaque essai d'échauffement à une valeur de courant et pour une cellule cylindrique associée à un support. L'algorithme est stoppé après 100 itérations. Pour la référence de cellule A associée au support CBH-4, les valeurs des paramètres thermiques intrinsèques à la cellule sont fixées sur la base de leur valeur moyenne obtenue pour le support BH-1i. Ceci permet d'estimer la dépendance au support des paramètres thermiques extérieurs. Les entrées x_0, x_{lb} et x_{ub} et les résultats numériques pour la cellule A sur les deux supports sont rapportés dans le Tableau 2.9.

Les courbes des températures T_s et $T_\oplus$ expérimentales et simulées sont comparées Figure 2.18(a-c) pour la cellule A sur support BH-1i pour les paramètres identifiés dans le Tableau 2.9. La température T_c simulée est également représentée. Un bon ajustement aux données est obtenu à chaque valeur de courant. La valeur de C_c identifiée tend vers la borne inférieure fournie. Pour une cellule de 45 g, cela correspond à une capacité massique d'environ 550 J kg^{-1} K^{-1}. Ces résultats sont simi-

2. https://fr.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/8277-fminsearchbnd-fminsearchcon

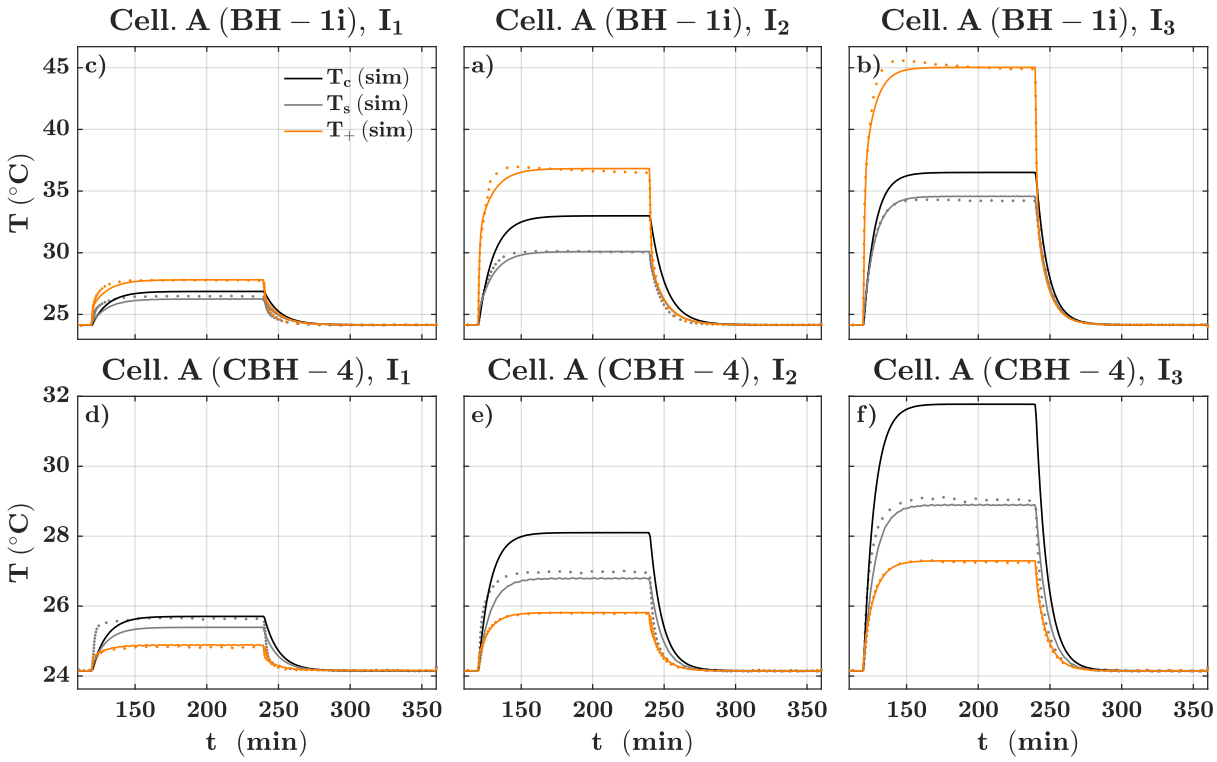


FIGURE 2.18 – Ajustement des résultats de simulation du modèle Th. Ds aux courbes de températures T_s et $T_\oplus$ mesurées (points) pour la cellule A sur support (a-c) BH-1i et (d-f) CBH-4.

laires à ceux de [Samba 2015], qui identifie une valeur en-deçà de celles rapportées en général dans la littérature. La résistance électrique $R_{el,\oplus}$ identifiée aux courant I_1 et I_2 est de l'ordre de celle qui a été mesurée. La valeur identifiée à I_3 est inférieure, mais reste dans un ordre de grandeur comparable. L'échauffement dans les connexions ne serait ainsi pas négligeable. Les valeurs identifiées pour les résistances $R_{c-\oplus}$ et $R_{\oplus-e}$ qui entourent la borne positive sont bien supérieures à celles des résistances $R_{c-s,eq}$ et $R_{s-e,eq}$ qui entourent le reste du boîtier. Ces valeurs expliqueraient l'échauffement constaté au pôle positif pour ce support, car la chaleur a du mal à se dissiper vers la cellule ou vers l'environnement. Enfin, on remarque que l'ajustement au modèle Th. Ds est possible avec des valeurs de $R_{s-e,eq}$ qui varient avec le régime de courant. Les écarts sont cependant bien moindres que pour ceux de R_{s-e} nécessaires pour les modèles génériques (cf. Tableau 2.6). Les valeurs se rapprochent de celles identifiées lors de l'essai de refroidissement (cf. Tableau 2.3). Le modèle Th. Ds représente donc mieux le comportement thermique des cellules cylindriques sur leur support lors du passage d'un courant. La variation des paramètres identifiés avec le courant montre néanmoins qu'il n'explique pas encore tout. Aussi la résistance $R_{el,\oplus}$ identifiée diminue avec le courant alors que l'inverse devrait se produire à cause de la température plus élevée et de la saturation éventuelle du câble. Le modèle Th. Ds pourrait donc être amélioré.

Les courbes sont représentées Figure 2.18(d-f) pour la cellule A sur support CBH-4 pour les paramètres identifiés dans le Tableau 2.9. Les paramètres thermiques intrinsèques à la cellule ont été fixées selon les valeurs identifiées pour le support BH-1i. L'ajustement en enlevant ces degrés de liberté est un peu moins bon que pour ce dernier. L'algorithme a plus de mal à ajuster à la courbe de T_s, notamment au courant I_1. À ce courant, la valeur de $R_{el,\oplus}$ identifiée est de l'ordre de celles identifiées pour le support BH-1i et les deux autres paramètres tendent vers leurs bornes respectives. Ainsi le modèle Th. Ds peine à expliquer les mesures de température à ce courant. Les valeurs de $R_{el,\oplus}$ sont cependant significativement inférieures aux deux courants les plus importants, indiquant une génération de chaleur dans les connexions bien moindre pour le support CBH-4. Les valeurs de $R_{\oplus-e}$ sont également bien inférieures à celles de l'autre support, montrant que la chaleur se dissipe plus facilement depuis les bornes vers l'extérieur avec le support CBH-4. Les valeurs de $R_{s-e,eq}$ sont quant à elles similaires, montrant une dissipation similaire de la chaleur depuis le boîtier vers l'extérieur entre les deux supports. Selon ce modèle, c'est donc la conjugaison de la génération de la chaleur dans les connexions et la dissipation de la chaleur depuis les

Table 2.9 – Paramètres identifiés par l'ajustement des résultats de simulation du modèle Th. Ds aux courbes de températures T_s et $T_\oplus$ mesurées pour la référence de cellule A sur supports BH-1i et CBH-4. Les paramètres marqués d'une $*$ sont internes à la cellule et leurs valeurs sont fixées pour le support CBH-4 aux valeurs moyennes identifiées pour le support BH-1i.

		C_c * (J K^{-1})	$R_{el,\oplus}$ (mΩ)	$R_{c-s,eq}$ * (K W^{-1})	$R_{c-\oplus}$ * (K W^{-1})	$R_{s-e,eq}$ (K W^{-1})	$R_{\oplus-e}$ (K W^{-1})
Entrées	x_0	30,0	5,0	10,0	30,0	15,0	50,0
	x_{lb}	25,0	0,1	1,0	1,0	1,0	20,0
	x_{ub}	50,0	30,0	15,0	100,0	20,0	500,0
BH-1i	I_1	25,0	19,7	8,7	45,3	18,7	158,1
	I_2	25,0	19,2	12,8	83,8	15,0	101,1
	I_3	28,1	13,5	4,0	73,8	13,6	133,6
CBH-4	I_1	26,1	11,4	8,5	67,6	20,0	20,1
	I_2	26,1	2,5	8,5	67,6	14,8	29,8
	I_3	26,1	1,2	8,5	67,6	12,9	34,4

bornes qui explique les différences de températures mesurées entre les deux supports.

L'identification des paramètres du modèle Th. Ds pour les cellules cylindriques conclut cette section. La dernière section conclut notre étude de la modélisation thermique par des discussions sur les résultats.

2.6 Discussions concernant la modélisation de l'échauffement sous courant

L'analyse des apports de la littérature et de notre étude de la modélisation thermique motivent des discussions sur trois points d'intérêts.

Choix du modèle selon le type de cellule

Un des objectifs de notre étude était de simplifier et d'unifier le modèle thermique pour des cellules de différentes géométries/conceptions. Pour cela des modèles génériques disponibles dans la littérature ont été sélectionnés en section 2.3 et leurs paramètres identifiés en section 2.4. Le modèle Th. A considère une capacité thermique et une résistance d'échange thermique avec l'extérieur. Le modèle Th. B y ajoute une résistance d'échange thermique entre le cœur et la surface, représentant la conduction. Le modèle Th. C y ajoute une capacité thermique du boîtier.

La section 2.4 a montré que l'objectif d'unification du modèle thermique ne pouvait pas être atteint. Pour la cellule pouch étudiée, le modèle Th. A a pu être calibré avec des paramètres cohérents et il a pu être inversé pour quantifier la génération de chaleur interne à la cellule. En revanche, ces modèles génériques peuvent s'avérer faux. C'est ce qui a été montré pour les cellules cylindriques étudiées. Un moyen simple de s'en assurer est de faire l'essai de quasi-échelon de chaleur à plusieurs niveaux de courant avec des connexions électriques et un environnement extérieur identiques : si la résistance d'échange thermique avec l'extérieur identifiée à chaque courant varie grandement, et par conséquent la capacité thermique de la cellule, alors les modèles génériques ne peuvent pas physiquement représenter le comportement thermique. De plus, il est utile de mesurer la température en surface en plusieurs points, notamment aux bornes, pour obtenir plus d'information.

Les différentes informations recueillies ont permis de mettre en place un modèle thermique plus complet pour les cellules cylindriques, dit Th. D. Celui-ci considère l'influence que peuvent avoir les connexions électriques, en générant de la chaleur par effet joule et en modifiant les échanges thermiques avec l'extérieur depuis les bornes, ainsi que la conception des cellules cylindriques étudiées, dont la borne négative fait partie du boîtier métallique. Il distingue en plus la conduction interne vers les bornes de celle vers la surface radiale. Aussi, un modèle simplifié Th. Ds négligeant les différences de températures entre la surface et la borne négative peut en être déduit de manière à réduire le nombre de paramètres. L'identification des paramètres du modèle Th. Ds a montré que les paramètres restaient, dans une moindre mesure, dépendants du régime de courant. Il reste donc des observations qui ne sont pas expliquées par le modèle plus complet, ce qui constitue une piste d'amélioration.

En conclusion, le modèle thermique dépendra de la conception de la cellule en question, et de la situation physique. En toute vraisemblance, il faut tout d'abord considérer un modèle complet, similaire au modèle Th. D, et ensuite le simplifier si la situation le permet, voire au contraire y ajouter des éléments. La présentation dans cette étude de différents modèles ainsi que la description de leurs équations permettent de comprendre les hypothèses de chacun d'entre eux. Cette étude peut donc aider le choix d'un modèle thermique ou la construction d'un nouveau.

Minimisation de l'échauffement d'un pack en charge rapide

Les observations faites pour les cellules cylindriques font écho à l'une des remarques de [Keyser et al. 2017] : la qualité des connexions électriques doit être considérée pour minimiser l'échauffement d'un pack batterie dans des conditions de charge rapide. En plus, la conception doit faciliter la

dissipation de la chaleur depuis les bornes et pas seulement en surface. Sur ce point, des études ont été menées sur la possibilité d'un refroidissement aux bornes [Hunt et al. 2016 ; Bolsinger et al. 2019]. En outre, le modèle Th. D permet de faire le lien avec un modèle d'interconnexion thermique d'un assemblage de cellules [Baghdadi 2017].

Procédure de calibration

Différentes stratégies de calibration d'un modèle thermique sont envisagées dans la littérature. Des paramètres peuvent par exemple être estimés par des calculs analytiques [Damay 2015] ou identifiés par des mesures diverses [Allart 2017], certaines nécessitant des moyens intrusifs [Forgez et al. 2010 ; Hémery 2013]. D'autres études proposent d'identifier tous les paramètres d'un modèle (hors sources de chaleur) par des méthodes numériques à partir d'un seul essai non-intrusif [Lin et al. 2014 ; Samba 2015]. Dans une optique industrielle, l'objectif de notre étude était de simplifier et de préciser la procédure de calibration, sans essais intrusifs, de manière à faciliter sa reproduction sur de nouvelles cellules. Cette dernière stratégie a donc été privilégiée.

Quatre essais distincts ont été réalisés : (i) un essai de refroidissement hors passage d'un courant, (ii) un essai d'échauffement sous courant produisant un quasi-échelon de chaleur, (iii) un essai d'identification du coefficient de chaleur entropique selon la méthode potentiométrique et (iv) calorimétrique. Une procédure au coût réduit peut être réalisée avec seulement l'essai de quasi-échelon de chaleur et la mesure calorimétrique de la chaleur entropique.

L'essai d'échauffement sous courant a l'avantage d'apporter une information supplémentaire par rapport à l'essai de refroidissement, car ce dernier nécessite de supposer un paramètre, même dans le cas du modèle le plus simple. L'essai d'échauffement est donc préférable pour identifier les paramètres du circuit thermique, hors sources de chaleur. La méthode d'identification est la même que celle proposée dans [Lin et al. 2014] : ajuster des paramètres regroupés à l'équation différentielle, qui est valable à chaque instant, et en déduire les paramètres du circuit thermiques. Dans ce cadre, les équations ont été systématiquement présentées et discutées. Les résultats ont montré que la méthode fonctionne pour des modèles simples, à deux paramètres regroupés comme le Th. A ou Th. B. Elle fonctionne cependant moins bien pour des modèles plus complexes, à partir de trois paramètres regroupés comme pour le Th. C ou Th. D, l'ajustement pouvant être fait pour de nombreuses combinaisons de valeurs des paramètres. Une solution éventuelle serait de modifier l'essai pour obtenir un profil d'échauffement plus dynamique comme fait dans [Lin et al. 2014]. Ceci permettrait de multiplier les données de différents régimes transitoires, et éventuellement de forcer l'ajustement vers la bonne combinaison de paramètre. Un inconvénient est qu'il faut estimer l'influence de la chaleur entropique ainsi que des variations de la tension de circuit ouvert, ce qui a été ignoré dans [Lin et al. 2014]. Une alternative a été proposée en optimisant les paramètres sur la base de résultats de simulation. L'inconvénient est que cette méthode n'est pas déterministe, il faut donc borner la solution. Les paramètres du modèle Th. Ds ont pu être identifiés de cette manière.

L'identification de la chaleur entropique a été comparée selon la méthode potentiométrique et selon la méthode calorimétrique. Cette dernière se base sur l'inversion d'un modèle thermique comme présenté dans [Damay 2015 ; Allart 2017], et permet un gain de temps considérable. Logiquement, il faut que le modèle thermique soit relativement précis pour quantifier la génération de chaleur de manière précise. Ceci a été le cas pour la cellule pouch étudiée. La méthode calorimétrique peut donc s'appliquer pour cette cellule. Pour les cellules cylindriques, il semble que la chaleur générée dans les connexions masque l'influence de la chaleur entropique. La méthode présentée à la sous-sous-section 2.4.3.2 a été adaptée pour le cas du modèle Th. Ds, ce qui nécessite de reproduire l'essai en mesurant en plus la température à la borne positive. Cette information

supplémentaire permet de légèrement corriger les résultats pour qu'ils se rapprochent des mesures potentiométriques. Cependant il semble que toute l'information sur la chaleur entropique ne puisse pas être récupérée. Des doutes subsistent donc pour l'applicabilité de la méthode calorimétrique aux cellules cylindriques et les mesures potentiométriques seront employées dans la suite.

Les modèles thermiques identifiés doivent toujours être validés dans des conditions différentes à celles de la calibration. Ceci sera effectué à la fin du prochain chapitre pour le modèle électrothermique couplé, une fois les pertes électriques dans la cellule modélisées.

2.7 Conclusion sur la modélisation thermique

Ce deuxième chapitre présente l'étude du comportement thermique, qui a été réalisée pour les quatre cellules étudiées. Il commence par un état-de-l'art restreint qui a permis d'identifier les objectifs de la sous-étude. Motivée par un contexte industriel, il a notamment été recherché d'aller vers la simplification et la précision de la procédure de calibration. Une section théorique suit alors pour détailler les hypothèses et équations de trois modèles thermiques génériques.

La section qui suit explore les possibilités de calibration de ces trois modèles avec quatre essais distincts : (i) un essai de refroidissement sans passage de courant, (ii) un essai d'échauffement sous courant résultant en un quasi-échelon de chaleur, (iii) des mesures potentiométriques de la chaleur entropique et (iv) des mesures calorimétriques. Dans chacun, le cadre expérimental et le cadre théorique ont été systématiquement présentés et discutés. Les deux premiers essais permettent l'identification des paramètres du circuit thermique. L'essai d'échauffement présente l'avantage d'identifier un paramètre supplémentaire. La répétition de cet essai à des niveaux de courants distincts a aussi montré l'incohérence des modèles thermiques génériques pour les cellules cylindriques étudiées ici. Pour la cellule pouch étudiée, un modèle cohérent a pu être identifié. Les deux derniers essais ont été comparés pour l'identification du coefficient de chaleur entropique. Pour la cellule pouch, les deux méthodes sont comparables. La méthode calorimétrique peut alors être appliquée pour réduire significativement la durée des essais. Pour les cellules cylindriques, l'accord entre les deux méthodes est significativement moins bon et la méthode calorimétrique sera moins précise. Ce résultat a été attribué ici à la génération de chaleur dans les connexions électriques externes et au fait que la borne négative fasse partie du boîtier métallique, sur lequel est mesurée la température.

Les observations faites pour les cellules cylindriques ont motivé le développement d'un nouveau modèle dans la dernière section. En plus des informations précédentes, le développement du modèle s'est appuyé sur des mesures de températures aux bornes des cellules. Le modèle considère l'influence des connexions électriques (génération de chaleur et modification des modes / magnitudes de transfert thermique avec l'extérieur) et de la conception des cellules (appartenance de la borne négative au boîtier). Un modèle simplifié peut en être déduit en négligeant les écarts de température entre la surface et la borne négative. L'identification des paramètres du circuit thermique basée sur l'ajustement à l'équation différentielle n'a pas été concluante dans le cas de ce modèle complexe. Une solution pourrait être de reconsidérer le profil d'échauffement, afin qu'il apporte des informations plus déterminantes. Ici, les paramètres du modèle simplifié ont été identifiés par une optimisation différente, basée sur des résultats de simulation. Ce modèle plus complet a permis d'améliorer les résultats pour les cellules cylindriques. Des recherches approfondies permettraient de mieux comprendre leur comportement thermique et d'adapter le modèle pour une meilleure précision.

La procédure de calibration la plus simple peut se réduire à deux essais non-intrusifs : (i) un essai

d'échauffement pour l'identification des capacités et résistances thermiques, et (ii) une mesure calorimétrique de la chaleur entropique avec estimation de la chaleur générée par inversion du modèle thermique. Des complications peuvent néanmoins apparaître selon la conception de la cellule, les connexions électriques et l'environnement. La présente étude pourra alors être l'un des points de départs pour la mise en place d'un modèle adapté et sa calibration. Le prochain chapitre identifie les pertes électriques, deuxième contribution à la génération de chaleur. Les modèles thermiques calibrés ici y seront alors comparés à des résultats expérimentaux dans le cadre du couplage électro-thermique.

Chapitre 3

Modélisation du comportement électrique sous sollicitation dynamique en courant

Le modèle électrique fait le lien entre la sollicitation en courant et la réponse en tension. Les modèles étudiés dans ce chapitre sont basés sur des circuits équivalents. L'objectif principal du chapitre est d'estimer fidèlement la tension d'une cellule lors d'une charge rapide. Il est divisé en huit sections.

L'objet des deux premières sections est de présenter l'état-de-l'art et les objectifs. La troisième section présente le modèle considéré, les paramètres à déterminer et propose une méthode d'identification. Les résultats d'identification sont rapportés par la quatrième section. L'identification est faite de manière à séparer les différentes contributions des phénomènes physiques, et à prendre en compte les dépendances des paramètres aux conditions de fonctionnement. La difficulté principale est l'identification des éléments qui régissent les surtensions dîtes de diffusion. La cinquième section propose alors de simplifier la prise en compte de ce phénomène par une définition modifiée du SOC, dît de non-équilibre, qui se veut plus proche du fonctionnement d'une cellule. Cette définition permet d'expliquer les dépendances observées des paramètres de diffusion selon l'intensité du courant, l'état-de-charge et le mode charge ou décharge.

La sixième section couple le modèle développé au modèle thermique et compare la simulation à des données expérimentales de charges/décharges CC-CV à 3 courants et 3 températures. La septième section applique ce modèle à l'estimation de la charge-abilité des cellules. Ceci permet d'estimer des temps de charge théoriques selon les caractéristiques électro-thermiques. Enfin, la huitième section propose des discussions sur la dépendance des paramètres et les implications du modèle considéré sur la procédure de calibration.

Sommaire

3.1 Apports de la littérature concernant la modélisation électrique **88**
3.2 Objectifs de la modélisation électrique proposée **92**
3.3 Comportement électrique et modélisation **93**
3.3.1 Éléments du circuit électrique équivalent 93
3.3.2 Synthèse a priori des paramètres à déterminer et de leurs dépendances . . . 96
3.3.3 Procédure d'identification des paramètres 97
3.4 Résultats de l'identification des paramètres et dépendances physiques **102**
3.4.1 Capacité, définition du SOC et caractéristique de l'OCV 102
3.4.2 Résistance ohmique 103
3.4.3 Résistance de transfert de charge 104
3.4.4 Dépendance de la résistance de transfert de charge au courant 107
3.4.5 Résistances et constantes de temps de diffusion 110
3.5 Prise en compte des phénomènes de diffusion par une définition modifiée du SOC . **117**
3.5.1 Origine des surtensions de diffusion 117
3.5.2 Modification du modèle par la définition d'un SOC de non-équilibre 118
3.5.3 Identification des paramètres 119
3.5.4 Explication des dépendances SOC-I des résistances de diffusion 122
3.6 Comparaison du modèle électro-thermique à des données expérimentales **124**
3.7 Application du modèle à l'estimation de la charge-abilité **128**
3.8 Discussions concernant la modélisation électrique **130**
3.9 Conclusion sur la modélisation électrique **132**

3.1 Apports de la littérature concernant la modélisation électrique

Le modèle électrique est le cœur du modèle de comportement d'une cellule, puisqu'il donne accès à la puissance et à l'énergie stockée et restituée. Le comportement électrique est régi par différents mécanismes électro-chimiques internes à la cellule, se produisant selon des dynamiques allant de l'instantanée à plusieurs jours ([Jossen 2006], Figure 1.8). Comme pour le modèle thermique, il s'agit donc d'un modèle dynamique. L'amplitude des mécanismes électro-chimiques internes étant dépendante de la température, le modèle électrique doit finalement être couplé au modèle thermique. En plus de la température, ses paramètres dépendent également de plusieurs autres variables physiques, ce qui rend la modélisation complexe.

Dans le cadre de ces travaux, le comportement électrique est principalement modélisé pour : (i) étudier par simulation l'étape de charge et (ii) contrôler l'étape de charge. Pour l'application véhicule, cette modélisation doit pouvoir prendre en compte des charges partielles ou complètes, différentes conditions thermiques, différents niveaux de courant/puissance. Dans ce cadre, une synthèse des apports de la littérature existante est proposée selon plusieurs points clefs.

Types de modèles électriques

Les modèles de comportement électrique peuvent être classés selon leur échelle de description des phénomènes, allant de l'échelle atomique à celle de la cellule [Franco 2013]. Parmi toutes les approches proposées, deux principales peuvent être distinguées : (i) les modèles électro-chimiques et (ii) les modèles à circuits électriques équivalents (ECM, de l'ang. *equivalent circuit model*).

Les modèles électro-chimiques exploitent les principes électro-chimiques fondamentaux. Ces modèles consistent à mettre en équation les différents mécanismes de fonctionnement internes. Ces modèles utilisent des équations différentielles aux dérivées partielles, comprenant la dimension temporelle et une ou plusieurs dimensions spatiales. Le plus connu est celui dît de Newman, développé par J. Newman *et al.* [Newman et al. 1975 ; Doyle et al. 1993]. Il tient compte à la fois de la phase liquide (électrolyte) et de la phase solide (les deux électrodes). Chaque électrode est représentée par une particule sphérique et le modèle est dît pseudo-2-dimensionnel. De nombreuses modifications ont également été proposées sur cette base, par exemple l'ajout de la dynamique de l'électrolyte pour la prise en compte des forts régimes de courant [Prada et al. 2012 ; Rahimian et al. 2013], ou les modèles multi-particules pour la prise en compte d'hétérogénéités [Bizeray et al. 2015 ; Majdabadi et al. 2015]. Son principal avantage est la description fines des différents systèmes électro-chimiques de la cellule, qui donne de nombreuses informations physiques. Dans le cadre de la charge rapide, cela permet de prédire le potentiel de l'électrode négative pour éviter le dépôt du lithium, sans avoir besoin de modéliser le mécanisme de vieillissement en tant que tel [Chu et al. 2017]. Ses principaux inconvénients sont le grand nombre de paramètres [Edouard et al. 2016], l'identification difficile de ces derniers [Ecker et al. 2015 ; Falconi 2018] et la grande puissance de calcul nécessaire.

Les modèles à circuits électriques équivalents consistent reproduisent le comportement grâce à une analogie avec un circuit électrique. Comme pour le modèle thermique développé au chapitre précédent, il s'agit de modèles à constantes localisées. Les dimensions spatiales sont donc éliminées, et les équations sont des équations différentielles ordinaires de la seule dimension temporelle. De divers niveaux de complexité, ces modèles sont généralement dédiés à l'étude globale du comportement électrique d'une cellule [Barreras 2017]. Ils peuvent par exemple être utilisés pour l'optimisation numérique de la charge [Abdollahi et al. 2016]. Il est également possible de construire un modèle à circuit équivalent qui distingue les phénomènes des deux électrodes et d'enrichir les composants du modèle avec des lois physiques [Krewer et al. 2018]. Similairement

aux modèles électrochimiques, ceci permet alors d'obtenir une estimation globale du potentiel de l'électrode négative. Leurs principaux avantages sont la simplicité de mise en œuvre, l'identification des paramètres seulement par des mesures électriques et la faible puissance de calcul nécessaire. Ceci facilite leur utilisation pour décrire le comportement d'un assemblage. Leur principal inconvénient est une description souvent moins détaillée du comportement physique de la cellule, et donc une précision plus faible.

Dans notre étude, les modèles électriques à circuits électriques équivalents sont utilisés. L'objectif est de le coupler aux modèles de comportement thermique et en vieillissement, afin de pouvoir utiliser le modèle couplé pour le contrôle de la charge.

Modèles à circuits électriques équivalents

La Figure 3.1 représente la structure générale d'un modèle à circuit électrique équivalent dans la littérature [Barreras 2017 ; Farmann et al. 2018]. Ils sont composés d'une tension d'équilibre, l'OCV, et d'une tension de non-équilibre, appelée surtension et désignée par η. La surtension est à minima prise en compte par une résistance en série R_0, pour un modèle dît statique, et éventuellement par un ou plusieurs élément(s) $R_k C_k$ parallèle(s) (Z_{RC}) mis en série, pour un modèle dît dynamique. Les éléments Z_{RC} permettent la prise en compte des dynamiques électro-chimiques rapides et éventuellement celle des dynamiques plus lentes des phénomènes de diffusion. Cette structure est générale et les éléments peuvent comprendre différents phénomènes selon les études, car il existe de nombreuses définitions de la résistance [Piłatowicz et al. 2015].

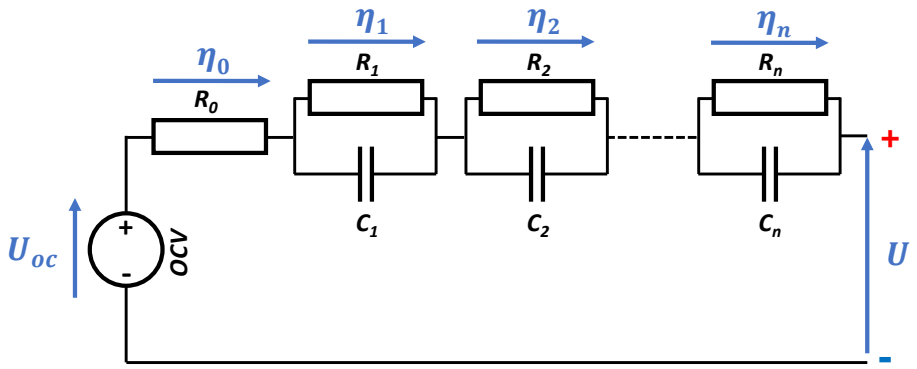


Figure 3.1 – Structure générale des modèles à circuits électriques équivalents.

Les condensateurs C_k des éléments Z_{RC} sont parfois remplacées par des éléments à phases constantes (CPE, de l'ang. *constant phase element*) pour former une impédance Z_{RCPE} [Bertrand et al. 2010 ; Alavi et al. 2015 ; Westerhoff et al. 2016]. Ceci permet de décrire le comportement capacitif imparfait qui est le plus souvent observé sur les spectres d'impédances des cellules lithium-ion. Le modèle est alors dit fractionnaire [Zou et al. 2018], à cause de l'exposant non-entier sur la variable complexe de l'impédance qui fait intervenir des dérivées d'ordres fractionnaires. Pour cette raison, le modèle ne peut pas être simulé comme tel dans le domaine temporel et chaque élément Z_{RCPE} doit être approximé par 3 ou 5 éléments Z_{RC} [Farmann et al. 2018]. Cela revient donc au cas général décrit par la Figure 3.1.

Chaque élément Z_{RC} introduit une constante de temps $\tau_k = R_k C_k$, donc une certaine dynamique du système. Une question sous-jacente à l'établissement du circuit électrique équivalent est alors le nombre d'élément Z_{RC} nécessaire à la description du comportement électrique de la cellule. Celui-ci dépend de l'application et du degré de précision désirés [Barreras 2017]. Par exemple, il est possible de n'utiliser aucun élément Z_{RC} pour une étude comparative des performances de

différentes références de cellules [Zhang et al. 2019], un élément pour l'estimation de l'état-de-charge dans un BMS de véhicule [Waag et al. 2014], deux éléments pour la prédiction de la réponse en tension lors d'un cycle de conduite [Lin et al. 2014] ou celle du temps de décharge [Chen et al. 2006], voire cinq éléments pour la description d'une relaxation électrique de longue durée [Li et al. 2016]. L'étude comparative de différents ECM (selon leur nombre de Z_{RC}/Z_{RCPE}) réalisée par Farmann *et al.* a montré que le modèle à 3 éléments Z_{RCPE} est celui qui s'ajuste le mieux aux spectres d'impédance, mais que le modèle à 3 éléments Z_{RC} permet la meilleure prédiction de tension lors d'une simulation en temporel [Farmann et al. 2018]. Dans la thèse de A. Li, une méthode de décision du nombre d'éléments Z_{RC} et de la valeur des constantes de temps τ_k selon la durée d'une relaxation électrique est proposée [Li 2013]. Dans ce même cadre de l'étude d'une relaxation, d'autres études ont également proposée l'idée d'une « constante de temps variable » qui augmente avec le temps et remplace les différents éléments Z_{RC} [Pei et al. 2014 ; Baghdadi 2017]. Lors d'un régime forcé au contraire, N. Damay a mis en évidence l'atteinte d'un régime pseudo-permanent en moins de 3 min à 25 °C pour une cellule LFP/G [Damay 2015], après lequel l'impédance est constante dans le temps. Ceci voudrait dire qu'un nombre limité d'éléments Z_{RC} suffirait pour décrire le régime forcé, par rapport à la relaxation qui peut durer plusieurs jours.

Identification des paramètres

L'identification des paramètres des modèles à circuits électriques équivalents peut être distinguées en deux parties : (i) la détermination de l'OCV et (ii) la détermination des paramètres de l'impédance, responsable des surtensions.

Pour la détermination de l'OCV, deux méthodes sont les plus répandues : (i) le mode galvanostatique à faible courant continu et (ii) le mode galvanostatique à courant intermittent. La première consiste à charger ou décharger la cellule sur tout son intervalle de tension à très faible courant (typiquement < C/20), de manière à se rapprocher d'un régime d'équilibre (par ex. dans [Lin et al. 2014]). La caractéristique obtenue est une approximation de l'OCV car elle contient des surtensions faibles. La moyenne de cette courbe en charge et décharge est appelée pseudo-OCV. La deuxième méthode consiste à charger ou décharger partiellement la cellule et à mesurer la tension après une certaine durée de relaxation, ceci répété pour plusieurs points de SOC sur tout l'intervalle de tension (par ex. 50 points dans [Birkl et al. 2015]). Ce changement incrémental de SOC est utilisé dans la technique GITT (de l'ang. *galvanostatic intermittent titration technic*). Si la relaxation est complète, la caractéristique obtenue est l'OCV, sinon il s'agit d'une approximation. L'inconvénient de ces deux méthodes est la longue durée pour obtenir une courbe d'OCV complète et fidèle. D'autres approches ont été proposées, par exemple le couplage des deux méthodes précédemment décrites [Damay 2015] ou encore l'extrapolation vers un courant nul de courbes de tension à plusieurs courants [Snihir et al. 2006].

Non-explicite dans la structure du modèle représentée Figure 3.1, il faut cependant préciser que la caractéristique de l'OCV est rapportée sur une échelle de SOC. Cette échelle est généralement définie par rapport à une mesure de capacité référence. Or, la capacité mesurée dépend du courant et de la température [Dubarry et al. 2007 ; Baghdadi 2017]. Il est donc important de conserver une définition cohérente du SOC entre la calibration et la simulation.

Pour la détermination des paramètres de l'impédance, les méthodes de caractérisation relèvent (i) du mode temporel ou (ii) du mode fréquentiel. Le mode temporel consiste à mesurer la réponse en tension à un profil de courant d'excitation allant du DC pur jusqu'à des régimes quasiment impulsionnels. De nombreux profils de courant peuvent être utilisés, par exemple des charges/décharges complètes à courant constant [Rahimian et al. 2011], des créneaux de courant constant de durée fixée [Farmann et al. 2018], des profils en escalier [Li 2013], ou encore des profils fortement dyna-

miques [Alavi et al. 2015]. Le profil le plus couramment utilisé est celui de créneaux de courant constant de durée fixée. De nombreuses études utilisent par exemple l'essai HPPC (*hybrid pulse power characterization test*), standard du DOE (département de l'énergie américain) [Christopherson 2015]. À un SOC donné, ce profil consiste en une décharge à 1C de 30 s, suivie de 40 s de relaxation, puis d'une charge à 0,75C de 10 s. D'autres études utilisent des durées de créneaux plus longues [Chen et al. 2006 ; Damay 2015]. L'inconvénient des créneaux longue durée est qu'ils font davantage varier le SOC et la température, ce qui conduit à invalider l'hypothèse d'un SOC et d'une température constante qui facilite l'identification des paramètres. D'autres études proposent d'exploiter la relaxation électrique qui suit le créneau de courant, pour identifier les paramètres à SOC constant [Li 2013 ; Lin et al. 2014].

Le mode fréquentiel utilise la spectroscopie d'impédance électro-chimique, qui consiste à exciter la cellule par un courant (GEIS) ou tension (PEIS) alternatif dans un intervalle de fréquence, et d'en déduire l'impédance complexe. Les paramètres du circuit électrique équivalent peuvent alors être déterminés par ajustement au spectre d'impédance [Eddahech 2013 ; Westerhoff et al. 2016]. Il est aussi possible d'utiliser des signaux multi-sinusoïdes pour l'obtention du spectre d'impédance [Widanage et al. 2016 ; Firouz et al. 2016]. Enfin, une étude a comparé les modes de caractérisation temporel et fréquentiel [Barai et al. 2018]. Elle conclue que les deux modes permettent d'identifier des résistances similaires, lorsqu'ils sont replacés sur une échelle temporelle identique.

Dépendances des paramètres

La littérature montre que les paramètres du circuit électrique équivalent dépendent des conditions de fonctionnement. Aussi, chaque paramètre du circuit de la Figure 3.1 contient une sous-fonction de mise à jour de sa valeur en fonction des conditions. En pratique, cela revient à interpoler/extrapoler à partir d'une table des valeurs à différents points de fonctionnement ou à utiliser des fonctions multi-variées. Par exemple, il existe des modèles paramétriques de la dépendance de l'OCV au SOC [Karthikeyan et al. 2008 ; Birkl et al. 2015 ; Zhang et al. 2016]. De plus, l'OCV dépend de la température et certains matériaux d'électrodes présentent un hystérésis entre la charge et la décharge [Dreyer et al. 2010].

La littérature montre également de nombreuses dépendances pour les paramètres de l'impédance. Certaines études les considèrent constants [Rahimian et al. 2011] ou seulement dépendants du SOC [Chen et al. 2006], ce qui restreint le domaine d'utilisation du modèle. En plus de la température, qui est un facteur capital [Suresh et al. 2002], le courant est également à considérer à la fois selon son intensité [Farmann et al. 2018 ; Ovejas et al. 2019] et selon son sens en charge ou en décharge [Hu et al. 2012 ; Omar et al. 2012 ; Lin et al. 2014].

Certaines études vont vers une prise en compte complète des dépendances, avec celles à la température, à l'état-de-charge et au régime de courant [Westerhoff et al. 2016 ; Gantenbein et al. 2018 ; Zhang 2019], ou encore en y ajoutant la distinction entre charge et décharge [Waag et al. 2013 ; Damay 2015 ; Baghdadi 2017 ; Allart 2017]. Cependant, la plupart se contente d'une validation pour un seul profil de courant à une seule température, ce qui restreint l'intervalle de confiance du modèle.

La prise en compte complète de ces dépendances complexifie et allonge la durée des essais de calibration, car l'identification doit être répétée sur un nombre de conditions de fonctionnement suffisamment grand pour pouvoir les caractériser. De plus, les dépendances prises en compte selon les paramètres diffèrent entre les études, à cause des définitions variables de la résistance interne. Il serait alors utile de les étudier complètement afin de les réduire ensuite à leur plus petit

dénominateur commun. Ceci permettrait enfin de simplifier le modèle et de réduire la procédure de calibration.

Études précédentes au laboratoire IMS

La modélisation électrique a été traitée au laboratoire IMS à la fois pour les batteries [Eddahech 2013 ; Baghdadi 2017 ; Zhang 2019] et pour les super-condensateurs [El Brouji 2009 ; Bertrand 2011 ; German et al. 2014]. Dans la thèse d'A. Eddahech [Eddahech 2013], un modèle électrique composé de 2 éléments Z_{RCPE} est calibré dans le domaine fréquentiel. L'évolution des paramètres avec le SOC et le SOH est ensuite rapportée. Dans la thèse de YC. Zhang [Zhang 2019], un modèle simple constitué d'une résistance en série avec l'OCV est employé. La dépendance de la résistance à la température, au SOC et au régime de courant est prise en compte, et le modèle est couplé à un modèle thermique. Le modèle est utilisé pour comparer les performances en terme d'énergie et de puissance de différentes technologies. Dans la thèse d'I. Baghdadi [Baghdadi 2017], ce même modèle est adopté avec également un couplage électro-thermique. La résistance est calibrée comme dépendante de la température, du SOC, du courant et de son sens en charge ou en décharge. Le modèle est comparé à de nombreuses conditions expérimentales, notamment à des décharges CC à différents courants (C/3, 1C, 2C) et différentes températures (-18°C, 0°C, 25°C, 45°C). Il est notamment remarqué que l'erreur sur la tension tend à augmenter lorsque le courant augmente et que la température diminue, conditions dans lesquelles les modèles de comportement électrique sont souvent moins performants [Ji et al. 2013].

3.2 Objectifs de la modélisation électrique proposée

L'analyse des travaux existants sur la modélisation électrique a permis de dégager les objectifs de notre étude :

- Sélectionner un modèle qui nécessite de faibles ressources de calcul, tout en permettant une précision suffisante lors d'une charge rapide.
- Préciser la procédure de calibration du modèle.
- Proposer des stratégies de réduction du nombre et de la durée des essais de calibration.
- Identifier les dépendances physiques des paramètres du circuit électrique équivalent et prendre en compte ces dépendances.
- Étendre le domaine de validité du modèle électro-thermique couplé, notamment vers les forts courants et/ou les basses températures.

3.3 Comportement électrique et modélisation

L'objet de cette section est de mettre le modèle en équations et d'en déduire une méthode d'identification. Tout d'abord, elle présente le circuit électrique équivalent utilisé pour représenter le comportement électrique et les équations qui en dérivent. Ensuite, une synthèse *a priori* des sensibilités des paramètres aux conditions de fonctionnement est proposée. Enfin, une procédure de calibration pour identifier ces paramètres et leurs dépendances est exposée.

La modélisation électrique a été faite de manière à représenter les principaux mécanismes de fonctionnement d'une cellule [Jossen 2006] tels qu'illustrés par la Figure 3.2. Ces principaux mécanismes sont : ① le transport de matière dans l'électrolyte (principalement par conduction ionique, en réaction à un courant électrique externe), ② le transport de matière à travers un film passif (par diffusion), ③ le transfert de charge à l'interface (c'est à dire la réaction électro-chimique sous l'effet d'une surtension d'activation) et le transport d'électrons (conduction électronique) et ④ le transport de matière dans la phase solide (par diffusion sous l'effet de gradients de concentration).

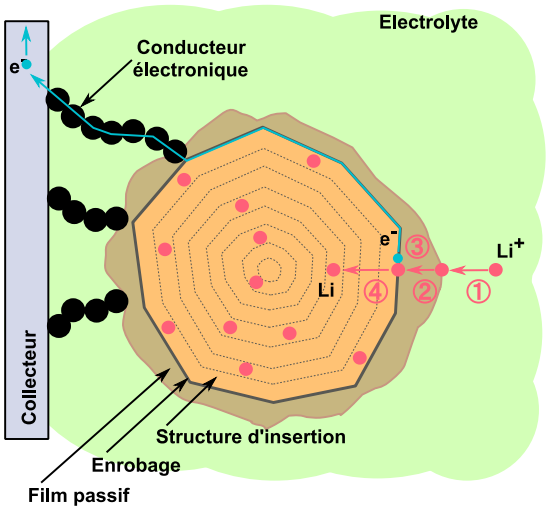


Figure 3.2 – Illustration des principaux phénomènes internes qui régissent le comportement électrique, représentée à l'échelle d'une particule de matière active et dans le sens de la lithiation.

3.3.1 Éléments du circuit électrique équivalent

La structure générale du circuit électrique équivalent de la Figure 3.1 est réutilisée. Certains éléments sont renommés pour correspondre au modèle du fonctionnement interne illustré par la Figure 3.2. Ils sont indiqués par la Figure 3.3. Dans la suite, les principaux éléments du modèle sont définis et les équations présentées.

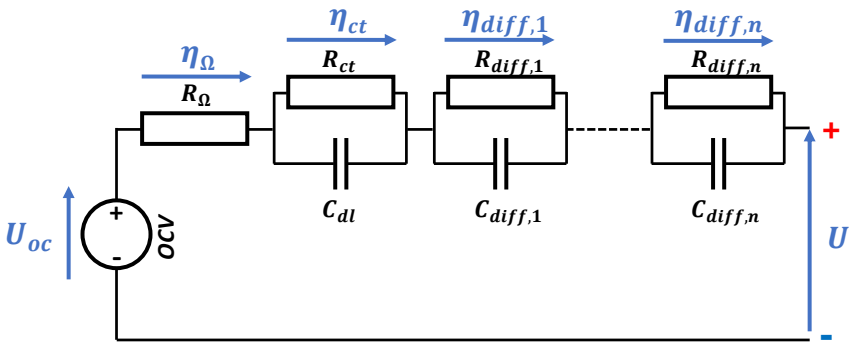


Figure 3.3 – Structure du modèle à circuit électrique équivalent utilisé et notations des paramètres.

Définition de l'état-de-charge (SOC)

Le modèle électrique calcule avant toute chose l'état-de-charge SOC, même si ce n'est pas explicite sur la Figure 3.3. Le SOC est une représentation simplifiée à l'échelle de la cellule de l'état de lithiation des deux électrodes. Il varie entre 0 et 1 (entre 0% et 100%). Face aux différentes définitions du SOC, il nous est apparu d'en proposer une qui sera conservée par la suite.

Le SOC est généralement défini par rapport à une capacité référence. Certaines définitions utilisent des références de capacité qui dépendent du régime cinétique, alors que le SOC est avant tout défini thermodynamiquement [Dubarry et al. 2007], car il fait référence à un réservoir d'ions lithium et une capacité d'insertion disponibles dans un état d'équilibre. Il faut donc utiliser une définition qui reste cohérente entre différents régimes cinétiques. L'étude de la charge CC-CV au premier chapitre a montré que la capacité finale est indépendante du courant I_{cc} pour une même tension U_{cv} et un même courant de fin de charge I_{cv} (Figure 1.10(b)). Ainsi, on dispose de deux points d'ancrage, U_{min} en décharge et U_{max} en charge, qui fournissent les références de SOC 0% et 100% en mode CC-CV avec un courant $I_{cv} = I_{ref}$. Pour ne pas aller au-delà des deux références de SOC, il est utile de fixer un courant référence I_{ref} qui soit plus faible que tous les autres régimes utilisés dans l'étude. Cette définition est illustrée par la Figure 3.4.

En utilisant cette définition, on peut alors mesurer une capacité maximale Q_{max} qui sera la référence de capacité pour le calcul du SOC. Comme la capacité mesurée à un courant I_{ref} augmente quand la température augmente, il est utile de mesurée Q_{max} à une température élevée. Le SOC est calculé par l'Équation 3.1. Dans cette étude, le courant I_{ref} a été fixé à C/10, valeur choisie comme un compromis entre : (i) un régime suffisamment faible pour être proche du régime d'équilibre et (ii) un régime suffisamment fort pour ne pas prolonger les charges CC-CV à trop faibles courants, loin du domaine de la charge rapide. Comme noté dans [Dubarry et al. 2007], la forte pente de l'OCV vers les états déchargés fait que le SOC en fin de décharge est moins dépendant du régime de courant qu'en fin de charge. Il est donc avantageux de commencer les essais depuis l'état déchargé.

$$SOC(t) = SOC_{ini} + \int_{t_{ini}}^{t} \frac{I(t)}{Q_{max}} \mathrm{d}t. \tag{3.1}$$

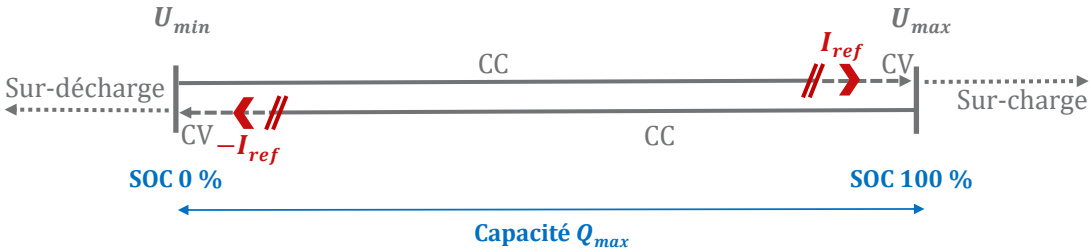


Figure 3.4 – Illustration de la définition du SOC.

Tension de circuit ouvert (U_{oc})

La tension de circuit ouvert U_{oc} est la différence de potentiel de circuit ouvert (OCP) de l'électrode positive et de l'électrode négative. L'OCP d'une électrode est le potentiel électro-chimique d'équilibre et il varie en fonction de son état de lithiation, *i.e.* en fonction de la concentration en lithium. Ainsi, l'OCV dépend du SOC au niveau de la cellule. Comme il a été vu au chapitre précédent, l'OCV dépend également de la température, dans une moindre mesure. La dépendance à la température ayant déjà été mesurée pour la source de chaleur entropique (cf. 2.4.3), elle peut être prise en compte à partir de la caractéristique de l'OCV en fonction du SOC, $U_{oc,ref}$, mesurée

à une température T_{ref}. L'OCV U_{oc} est alors calculé par l'Équation 3.2.

$$U_{oc}(t) = U_{oc,ref}\left(SOC(t)\right) + \left(T_c(t) - T_{ref}\right)\frac{\partial U_{oc}}{\partial T}\left(SOC(t)\right). \tag{3.2}$$

Tension de la cellule (U)

La tension de la cellule U est la superposition d'une tension d'équilibre (l'OCV) et d'une tension de non-équilibre, appelée surtension η. Elle est calculée selon l'Équation 3.3. La surtension peut être divisée en deux catégories, la surtension ohmique η_Ω et la surtension de polarisation η_{pol}. La surtension de polarisation est-elle même divisée en deux catégories, qui sont appelées surtension de transfert de charge η_{ct} et surtension de diffusion η_{diff}.

$$\begin{aligned} U(t) &= U_{oc}(t) + \eta(t), \\ &= U_{oc}(t) + \eta_\Omega(t) + \eta_{pol}(t), \\ &= U_{oc}(t) + \eta_\Omega(t) + \eta_{ct}(t) + \eta_{diff}(t). \end{aligned} \tag{3.3}$$

Surtension ohmique (η_Ω)

La surtension ohmique ou chute ohmique η_Ω est la surtension qui apparaît (disparaît) instantanément à l'établissement (à l'arrêt) du courant. Elle est calculée à partir de la résistance en série R_Ω avec la loi d'Ohm selon l'Équation 3.4.

La résistance ohmique R_Ω définie ici est la résistance causée par la conductivité ionique de l'électrolyte et par la conductivité électronique dans les différents chemins de conduction (collecteurs de courant, percolant électronique, grains de matière active). Elle dépend donc principalement de la température et ne dépend pas en théorie de l'état-de-charge [Piłatowicz et al. 2015].

$$\eta_\Omega(t) = R_\Omega I(t). \tag{3.4}$$

Surtension de polarisation (η_{pol})

La surtension de polarisation η_{pol} regroupe les différents phénomènes physiques et électro-chimiques qui font intervenir une constante de temps, allant de la milliseconde jusqu'à plusieurs jours. La surtension de polarisation n'apparaît donc pas en totalité à l'établissement du courant et ne disparaît pas en totalité lorsqu'il redevient nul.

L'approche standard est de modéliser ces phénomènes par un ensemble de n éléments Z_{RC} en série (figures 3.1 et 3.3), chacun surtension η_i étant associée à une constante de temps $\tau_i = R_i C_i$. Chaque élément Z_{RC} est un système du premier ordre, régi par une équation différentielle. La surtension de polarisation est donc calculée selon le système d'équations 3.5.

Dans la suite, la surtension de polarisation est distinguée entre la surtension de transfert de charge η_{ct} et la surtension de diffusion η_{diff}.

$$\begin{cases} \eta_{pol}(t) = \sum_{i=1}^{n} \eta_i(t), \quad \tau_1 < \tau_2 < \cdots < \tau_n, \\ \text{où} \quad \frac{\mathrm{d}\eta_i(t)}{\mathrm{d}t} + \frac{\eta_i(t)}{\tau_i} = \frac{R_i I(t)}{\tau_i}. \end{cases} \tag{3.5}$$

Élément Z_{RC} de transfert de charge (R_{ct}, τ_{ct})

Le premier élément Z_{RC} décrit généralement les phénomènes électro-chimiques rapides. Ces phénomènes sont le transfert de charge (c'est-à-dire les réactions électro-chimiques des deux électrodes), les phénomènes de double-couche électro-chimique et l'effet résistif de films passifs qui peuvent recouvrir la surface des deux électrodes. Du fait de leur dynamique d'ordre inférieur à

la seconde, il est utile pour la simulation de les regrouper dans un seul élément Z_{RC}. Ici, la résistance est associée au transfert de charge (ct) et le condensateur à la double couche (dl). On notera $R_{ct} = R_1$, $\tau_{ct} = \tau_1 = R_{ct}C_{dl}$ et $\eta_{ct} = \eta_1$.

D'après la littérature, la résistance de transfert de charge R_{ct} dépend de la température et de l'état-de-charge, et peut être différente entre la charge et la décharge [Waag et al. 2013 ; Lin et al. 2014]. De plus, dans les modèles électro-chimiques, les surtensions de transfert de charge sont régies par la loi de la cinétique électro-chimique dite de Butler-Volmer [Newman et al. 1975]. Selon cette loi, la surtension dépend du courant de façon non-linéaire, contrairement à la loi d'Ohm. Ce phénomène peut être intégré dans ce modèle en considérant la résistance de transfert de charge R_{ct} comme dépendante du régime de courant [Farmann et al. 2018].

Élément(s) Z_{RC} de diffusion ($R_{diff,k}, \tau_{diff,k}$)

Les autres éléments Z_{RC} décrivent généralement les phénomènes plus lents, dits de diffusion. Les surtensions de diffusion η_{diff} sont causées par des gradients de concentration, qui se forment car la diffusion du lithium à l'intérieur des grains de matière active est plus lente que leur arrivée en surface sous l'effet du courant appliqué. Les gradients de concentration causent alors des gradients de potentiel électro-chimiques. Les surtensions de diffusion peuvent également être nommées surtensions de concentration. Leurs dynamiques allant de quelques secondes à plusieurs jours, il est utile de les distribuer sur plusieurs constantes de temps [Li et al. 2016]. Le nombre de circuit Z_{RC} dépend donc des dynamiques qui sont à prendre en compte. Les notations utilisées ici sont $R_{diff,k}$, $\tau_{diff,k}$ et $\eta_{diff,k}$.

De même que pour la résistance R_{ct}, la littérature tend à montrer une dépendance de la résistance de diffusion R_{diff} à la température, à l'état-de-charge, au niveau de courant et à son sens (charge/décharge) [Lin et al. 2014 ; Damay 2015 ; Allart 2017]. Le lien entre surtension de diffusion et courant n'est cependant par direct, car il est exprimé dans les modèles électro-chimiques par l'intermédiaire des lois de transport de matière, et par la dépendance du potentiel électro-chimique à la concentration de cette matière [Doyle et al. 1993]. Ce lien entre courant et η_{diff} est important pour notre étude sur la charge rapide.

3.3.2 Synthèse a priori des paramètres à déterminer et de leurs dépendances

Pour calibrer le modèle décrit par le circuit électrique équivalent Figure 3.3, il y a 7 macro-paramètres à déterminer : la capacité maximale Q_{max} qui permet de fixer l'échelle de SOC, la caractéristique de tension de circuit ouvert U_{oc}, la résistance ohmique R_Ω, la résistance de transfert de charge R_{ct} et sa constante de temps τ_{ct}, et la résistance de diffusion R_{diff} et sa constante de temps τ_{diff}. Certains des paramètres étant sensibles aux conditions de fonctionnement, ils font l'objet d'un sous-modèle.

L'analyse des éléments du circuit qui ont été définis et des références ci-dessus permet d'identifier les dépendances *a priori* de chaque paramètre aux conditions de fonctionnement. Le Tableau 3.1 répertorie ces dépendances. La capacité Q_{max} est considérée comme une constante, en accord avec la définition du SOC utilisée. Concernant les constantes de temps τ_{ct} et τ_{diff}, peu de publications rapportent leur évolution avec les conditions de fonctionnement. La température ayant une influence connue sur la cinétique des cellules, elles peuvent être *a priori* considérées comme dépendantes de la température. Ceci est en accord avec [Lin et al. 2014 ; Damay 2015]. D'après [Damay 2015], τ_{diff} diminue quand le régime de courant augmente.

La fin de cette section détaille la procédure de calibration qui a été mise en place pour identifier ces paramètres et leurs dépendances.

Table 3.1 – Paramètres du modèle électrique et dépendances physiques *a priori* (× : dépendance existante *a priori*, ? : dépendance à vérifier).

	Température	État-de-charge	Courant	Sens Ch./Dch.
Q_{max}				
U_{oc}	×	×		×
R_{Ω}	×			
R_{ct}	×	×	×	×
τ_{ct}	×	?	?	?
R_{diff}	×	×	×	×
τ_{diff}	×	?	?	?

3.3.3 Procédure d'identification des paramètres

Comme pour la calibration du modèle thermique, la procédure de calibration du modèle électrique est réalisée pour les 4 références de cellules étudiées. Les moyens expérimentaux utilisés ont déjà été présentés lors du chapitre précédents (cf. section 2.4). Pour rappel : les bancs de puissance Bio-Logic BCS-815 connectés aux cellules cylindriques (réfs. A, B et C) ont un courant maximal de 15 A et le banc de puissance Bio-Logic HCP-1005 connecté à la cellule pouch (réf. D) a un courant maximal de 100 A. Pour chaque essai, les cellules sont placées dans une enceinte climatique Climats afin de réguler la température.

La procédure de calibration comprend deux types d'essais : (i) l'essai de détermination de la capacité maximale et de l'OCV en fonction du SOC et (ii) l'essai de détermination des paramètres de l'impédance.

3.3.3.1 Essai de détermination de la capacité maximale et de l'OCV en fonction du SOC

L'OCV est *a priori* dépendant du SOC, de la température et du sens charge/décharge. La dépendance à la température a déjà été caractérisée au chapitre précédent. Ces travaux se concentrant avant tout sur l'étape de charge, l'hystérésis de l'OCV entre la charge et la décharge n'a pas été étudiée. Les matériaux d'électrodes positives et négatives utilisés sont susceptibles d'avoir un hystérésis, de valeur inférieure à 50 mV à l'échelle de la cellule [Heß 2013 ; Barai et al. 2015 ; Liu et al. 2016a]. L'essai dont il est question est donc la mesure de la caractéristique de l'OCV en fonction du SOC dans le sens de la charge.

Comme expliqué dans l'analyse de la littérature, la mesure de l'OCV peut être faite soit en charge continue soit en charge incrémentale accompagnée de relaxations (GITT). Le mode GITT a été choisi pour enlever en partie l'effet des surtensions. Il s'agit donc de mesures discrètes en fonction du SOC. Pour obtenir un OCV qui décrit bien les caractéristiques de la tension de chaque cellule, l'OCV a été mesuré à 50 points de SOC, soit par incréments d'environ 2%.

Pour réaliser un essai en moins, la capacité maximale Q_{max} peut être déterminée en même temps que la caractéristique de l'OCV. Selon la définition du SOC utilisée, cela nécessite d'utiliser un courant I_{ref} de C/10 comme régime de courant CC pour les créneaux d'incréments de SOC. La capacité maximale est ainsi mesurée lorsque la tension U_{max} est atteinte sous le courant I_{ref}. Pour se rapprocher de la valeur Q_{max} réelle, l'essai est effectué à haute température à $T_{ref} = 45$ °C, afin de minimiser les limitations cinétiques. Un autre avantage de la haute température de l'essai est l'accélération de la relaxation électrique. Les temps de relaxation après chaque incrément de

SOC ont été fixés à 45 min. Ainsi, chaque point d'OCV prend 57 minutes, soit un essai qui dure environ 2 jours. La procédure complète de l'essai est disponible en annexe (voir section A.2).

3.3.3.2 Essai de détermination des paramètres de l'impédance

Comme il a été vu auparavant, les paramètres de l'impédance représentent différents phénomènes qui recouvrent une plage dynamique très étendue. De plus, ils sont sensibles aux conditions de fonctionnement. La procédure de calibration est donc fortement dépendante de ces deux observations. Dans ce cadre, il est d'abord proposé de comparer qualitativement les avantages et les inconvénients d'une caractérisation dans le domaine fréquentiel et dans le domaine temporel.

Comparaison qualitative de la caractérisation dans les domaines fréquentiel et temporel

Cette comparaison repose sur la différence de détermination de l'impédance issue d'une mesure d'EIS et celle issue d'un échelon de courant en temporel. Une illustration graphique qualitative des profils de courant appliqués et des résultats de l'acquisition des deux méthodes est proposée Figure 3.5.

Pour la caractérisation fréquentielle, une GEIS consiste à appliquer un courant AC dans un spectre de fréquence (Figure 3.5(a)). Globalement, la mesure n'entraîne donc pas de variation de SOC, et donc d'OCV, ce qui facilite l'identification. Le résultat principal d'une spectroscopie d'impédance est un spectre de l'impédance complexe dans un intervalle de fréquences. Ce spectre peut par exemple être représenté par un diagramme dit de Nyquist (Figure 3.5(b)). En général pour les cellules lithium-ion, on observe : une queue à hautes fréquences qui correspond aux phénomènes

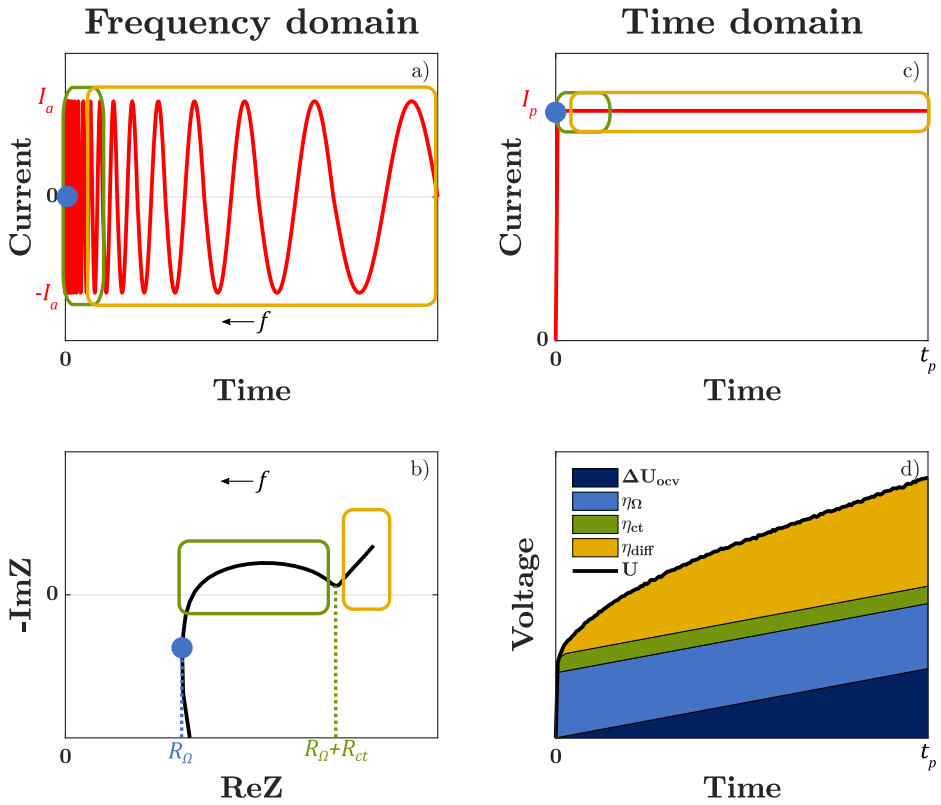


FIGURE 3.5 – Illustration qualitative de l'identification des différents phénomènes électriques en fréquentiel et en temporel (bleu : phénomènes ohmiques, vert : phénomènes de transport de charge, jaune : phénomènes de diffusion).

inductifs, un demi-cercle aplati à hautes/moyennes fréquences, qui correspond aux phénomènes de transfert de charge, de double-couche et de films passifs aux deux électrodes, et enfin une droite à basses fréquences qui correspond aux phénomènes de diffusion. Certains points caractéristiques sont alors directement accessibles depuis le spectre, sans nécessiter d'ajustement à un modèle. Notamment, le décalage du spectre vers la droite par rapport à l'origine de la partie réelle est causé par les phénomènes ohmiques. La résistance R_Ω peut alors être identifiée au minimum de la partie réelle [Piłatowicz et al. 2015]. Un autre point caractéristique est la fin du demi-cercle et le début de la droite de diffusion [Waag et al. 2013]. Il est pris ici comme la somme des résistances $R_\Omega + R_{ct}$, comme le montre la Figure 3.5(b), ce qui permet d'identifier R_{ct}.

Un inconvénient de l'utilisation d'un courant AC est que la charge et la décharge ne sont pas différenciées, ce qui ne permet pas de caractériser la sensibilité des paramètres au sens du courant. Pour être valables, les spectres d'EIS doivent être réalisés dans le cadre des « petits signaux » afin de linéariser le comportement non-linéaire d'une cellule [Gabrielli 1994]. Un inconvénient est donc qu'il n'est pas possible d'accéder aux forts régimes de courant avec cette méthode de caractérisation. Un dernier inconvénient concerne la caractérisation de l'impédance de diffusion. Elle nécessite en effet de descendre à très basses fréquences, ce qui allonge considérablement la durée de l'acquisition.

La caractérisation temporelle est basée sur la réponse indicielle de la cellule qui consiste à lui appliquer un échelon ou créneau de courant I_p pendant une durée t_p (Figure 3.5(c)). Ceci permet de caractériser la sensibilité des paramètres au sens du courant en charge ou en décharge. De plus, les créneaux peuvent être effectués à forts régimes de courant. La sensibilité des paramètres au niveau de courant peut donc être caractérisée dans un domaine représentatif de la charge rapide. Il convient cependant de noter que les forts courants peuvent conduire à atteindre les limites de tension selon les conditions de SOC et de température. Un dernier avantage concerne la caractérisation de l'impédance de diffusion. Sous un créneau de courant DC, la majorité de la résistance de diffusion est atteinte entre quelques dizaines de secondes et la centaine de seconde [Damay 2015]. La durée d'acquisition est donc fortement réduite par rapport à un spectre d'EIS à basse fréquence qui dure plusieurs dizaines de minutes voire plusieurs heures. Il convient cependant de noter que les créneaux de courant doivent être suivis d'une pause pour la relaxation électrique, dont la durée t_r est significativement supérieure à t_p.

Le résultat de l'application d'un créneau de courant DC est l'évolution de la tension dans le domaine temporel (Figure 3.5(d)). Un premier inconvénient est que le courant DC entraîne une variation de SOC, donc une variation d'OCV. Pour accéder à la résistance, il faut donc retirer la variation d'OCV de la variation de tension mesurée. Or, plus le courant I_p et la durée t_p sont élevés, plus les variations de SOC et de température seront élevées. Ces variations d'état pendant la mesure complexifient l'identification, car il faut attribuer un seul état à chaque mesure des paramètres. Un autre inconvénient est que les dynamiques des différents phénomènes ne sont pas aussi clairement séparées que pour un spectre d'EIS. Par exemple, la résistance identifiée au premier échantillon après l'application du courant contient la résistance ohmique R_Ω, mais aussi une partie de la résistance de transfert de charge R_{ct}, car les performances d'échantillonnage du système sont généralement limitées. Un dernier inconvénient est qu'il est nécessaire de procéder à un ajustement des paramètres sur la base d'un modèle, ce qui ne garantit pas qu'on identifie exactement le paramètre désiré.

Séparation des différentes contributions à l'impédance

Les discussions ci-dessus montrent que les modes de caractérisation fréquentiel et temporel ont des avantages et des inconvénients complémentaires. De plus, selon une étude, les deux modes

permettent d'identifier des résultats similaires lorsqu'ils sont replacés sur une échelle temporelle similaire [Barai et al. 2018]. Il a donc semblé avantageux d'utiliser les deux pour faciliter la séparation des différentes contributions à l'impédance et l'étude de leurs sensibilités aux conditions de fonctionnement.

Trois types de profil de courant ont été utilisés pour la caractérisation :

- **Une spectroscopie d'impédance en mode GEIS.** Elle est effectuée à un courant d'excitation $I_a = C/10$ entre $f_{max} = 5$ kHz et $f_{min} = 10$ mHz. L'acquisition d'un spectre dure environ 25 min. Elle permet en théorie d'obtenir directement une mesure de R_Ω ainsi qu'une mesure de R_{ct} à faible courant (Figure 3.5(b)). Ces deux valeurs et le spectre d'impédance en général fournissent également un point de comparaison avec les mesures dans le domaine temporel.
- **Des créneaux de courant courts.** Ils sont effectués pendant une durée $t_p = 2$ s, suivie d'une relaxation de durée $t_r = 10$ s, à 5 régimes de courant I_p, à la fois en charge et en décharge. Leur durée totale, de 2 min, est négligeable devant celle des deux autres types d'essais. Ils permettent en théorie d'identifier la dépendance de la résistance R_{ct} au courant, ainsi qu'au sens de ce dernier. La raison de la séparation des créneaux de courant courts et longs réside dans la faible durée d'échantillonnage utilisée pour les créneaux courts afin de caractériser les phénomènes rapides. Le temps d'échantillonnage a été fixé à $\Delta t_s = 5$ ms. Pour les créneaux de durée longue, cette valeur aurait causé l'acquisition de dizaines de millions de points de mesure.
- **Des créneaux de courant longs.** Ils sont effectués pendant une durée $t_p = 30$ s, suivie d'une relaxation de durée $t_r = 20$ min, à 5 régimes de courant I_p (mêmes valeurs que pour les créneaux courts), à la fois en charge et en décharge. Leur durée totale, d'environ 3 h 20 min, représente la majorité de la durée de ces essais, à cause de la durée t_r élevée pour permettre la relaxation des gradients de concentration. Les effets de R_Ω et de R_{ct} peuvent en théorie être retirés des mesures lors de ces créneaux (Figure 3.5(d)), grâce aux deux caractérisations précédentes, afin d'identifier la résistance de diffusion R_{diff} et sa sensibilité au courant et à son sens. La durée des créneaux $t_p = 30$ s résulte d'un compromis entre : (i) la maximisation de l'établissement de l'impédance de diffusion pendant le créneau et (ii) la minimisation des variations d'états (SOC/OCV/T), qui peuvent être élevées comptes-tenus des forts régimes de courant utilisés.

Ces trois profils de courant sont réalisés pour un point de mesure à un SOC et à une température. Pour identifier la dépendance des paramètres au SOC, ils sont répétés entre 5% et 95% de SOC à une température donnée, par incréments de 10%, soit 10 points de mesures. En plus, une GEIS est effectuée à 0% et à 100% de SOC. Pour identifier la dépendance des paramètres à la température, cet essai est répété à 4 températures. Les valeurs choisies sont $T_e = [-15,\ 5,\ 25,\ 45]$ °C, ce qui permet de couvrir une grande plage de conditions thermiques. Le balayage de SOC à une température donnée représente environ 2,5 jours d'essai. Ces essais durent donc environ 10 jours au total, ce qui constitue la majorité des essais de calibration électro-thermique.

Choix des régimes de courant d'identification

Les niveaux de courant des créneaux utilisés sont indiqués dans le Tableau 3.2. Ils ont été choisis pour étudier la sensibilité des paramètres au courant, dans le domaine de la charge rapide, d'après ce qui a été défini au premier chapitre. Pour les 3 cellules 18650 (A, B et C), les niveaux de courant ont été définis en valeur absolue et par rapport à la cellule la plus énergétique (A). En effet, chaque fabricant recommande un courant de charge rapide de 4 A, identique pour les 3 cellules

(voir Tableau 1.9). Une définition par rapport à des C-rates aurait entraîné des courants soit non-représentatifs de la charge rapide pour la cellule la plus puissante, soit trop élevés pour la cellule la plus énergétique. Selon les valeurs de courant définis, les C-rates vont de C/2 à 2,5 C pour la cellule A. Pour la cellule pouch (réf. D), le courant est limité à 100 A à cause du banc de puissance utilisé. Les valeurs des courants I_p sont diminuées aux températures plus froides de 5 °C et −15 °C, afin de tenir compte de la forte augmentation de la résistance interne. Enfin, les créneaux de courant ne sont pas arrêtés lorsque les limites de tension d'une cellule sont atteintes, afin d'obtenir une caractérisation homogène de l'influence du courant, pour toutes les températures et toute la plage de SOC.

Table 3.2 – Niveaux de courants de variations de SOC $I_{\Delta SOC}$ et des créneaux I_p utilisés pour la caractérisation des paramètres de l'impédance.

Réf. cell.	**A/B/C**	**D**
Q_{nom}	3,0/2,5/1,1 Ah	43,0 Ah
$I_{\Delta SOC}$	1,5 A	20 A
$I_p\left(T_e = \begin{bmatrix}25 & 45\end{bmatrix}\,°C\right)$	$\begin{bmatrix}1{,}5 & 3 & 4{,}5 & 6 & 7{,}5\end{bmatrix}$ A	$\begin{bmatrix}20 & 40 & 60 & 80 & 100\end{bmatrix}$ A
$I_p\left(T_e = 5\,°C\right)$	$\begin{bmatrix}1{,}5 & 2{,}25 & 3 & 3{,}75 & 4{,}5\end{bmatrix}$ A	$\begin{bmatrix}20 & 30 & 40 & 50 & 60\end{bmatrix}$ A
$I_p\left(T_e = -15\,°C\right)$	$\begin{bmatrix}1{,}5 & 2 & 2{,}5 & 3 & 3{,}5\end{bmatrix}$ A	$\begin{bmatrix}20 & 25 & 30 & 35 & 40\end{bmatrix}$ A

À chaque température, le balayage de SOC est fait depuis l'état déchargé vers l'état chargé. La procédure complète de l'essai est indiquée en annexes (voir section A.2). La Figure 3.6 rapporte un exemple de résultat des profils de courant appliqués pour la cellule A, à 25 °C et à environ 50% de SOC. La prochaine section présente le traitement de ces données pour la caractérisation des paramètres du circuit électrique.

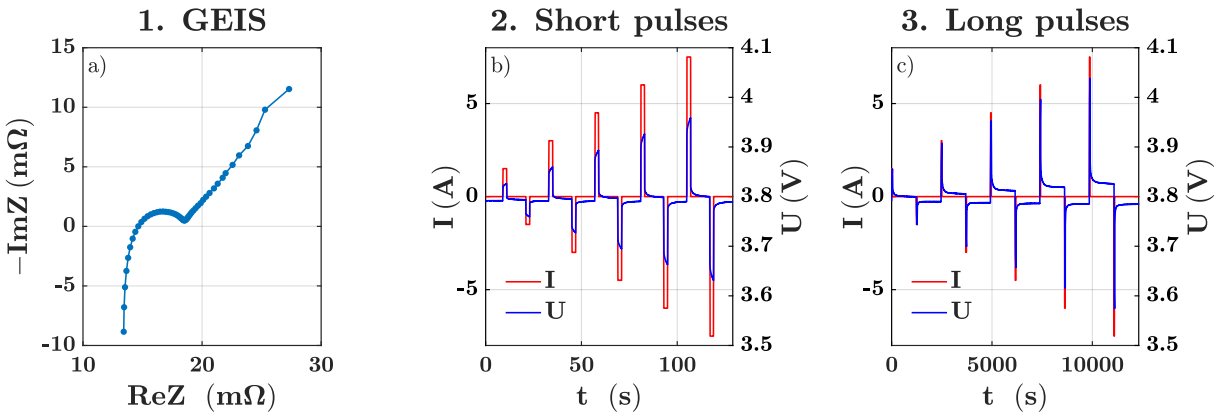


Figure 3.6 – Exemple des résultats sur le spectre d'impédance ou la tension cellule des profils de courant utilisés pour la caractérisation.

3.4 Résultats de l'identification des paramètres et dépendances physiques

3.4.1 Capacité, définition du SOC et caractéristique de l'OCV

Les mesures de tension et le calcul de la capacité chargée lors de l'essai de GITT pour la cellule A sont présentés Figure 3.7. La capacité chargée est calculée par intégration des mesures de courant. L'essai commence par une décharge CC-CV où $I_{cv} = I_{ref} = C/10$ (Figure 3.7(a)). En accord avec la définition du SOC établie à la section précédente, la cellule est alors considérée comme étant à $SOC = 0\%$. Le premier point d'OCV est mesuré après une relaxation électrique de 3 h. Ensuite, le SOC est incrémenté par pas d'environ 2%, et les autres points d'OCV sont mesurés après 45 min de relaxation électrique. Certaines relaxations électriques n'étant pas complètes, la caractéristique obtenue est en théorie légèrement supérieure à l'OCV réel à l'équilibre.

Le dernier point d'OCV est mesurée après le premier créneau où la tension limite haute U_{max} est atteinte (Figure 3.7(a)). En accord avec la définition du SOC établie à la section précédente, la cellule est alors considérée à $SOC = 100\%$. La capacité maximale Q_{max} est ainsi obtenue (Figure 3.7(b)). Son obtention permet donc d'établir l'échelle de SOC et ce dernier peut maintenant être calculé par l'Équation 3.1. Les capacités Q_{max} obtenues pour les cellules étudiées sont comparées avec les capacités nominales Q_{nom} dans le Tableau 3.3. Elles peuvent être différentes. Pour la cellule A, Q_{max} est légèrement inférieure à Q_{nom}. Au contraire, elle est légèrement supérieure la cellule B, et significativement supérieure pour la cellule C. Elle est plutôt en accord pour la cellule D.

Les caractéristiques d'OCV des quatre cellules, replacées sur leurs échelles de SOC respectives, sont comparées Figure 3.8(a). L'OCV de la cellule D est supérieur, en raison de l'emploi d'une électrode positive au LMO-NMC, le LMO ayant un potentiel plus élevé que les autres matériaux (voir Tableau 1.8). Au contraire, l'OCV de la cellule C est inférieur, en raison de l'emploi de LFP.

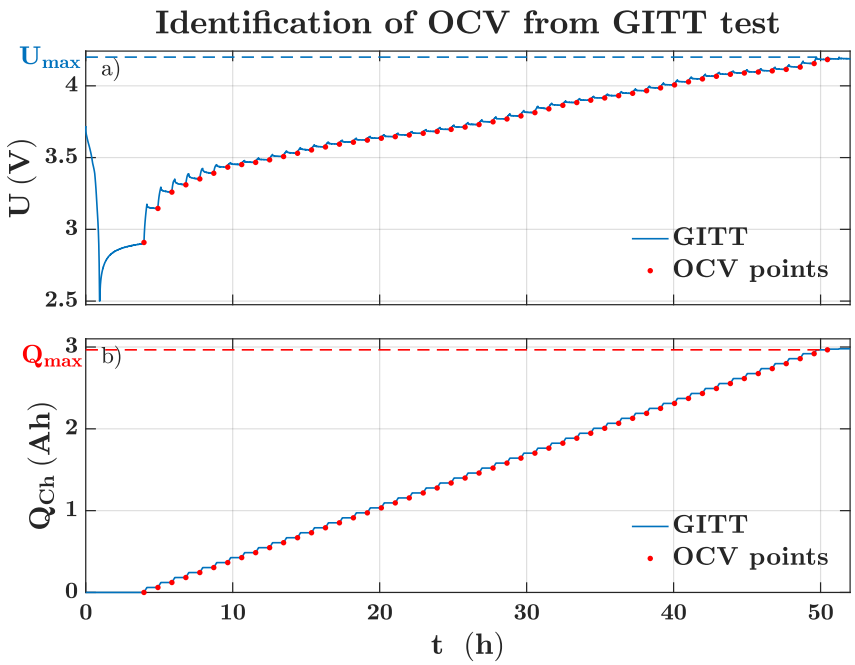


FIGURE 3.7 – Identification de U_{oc} à partir de l'essai en GITT à 45 °C pour la cellule A : (a) mesures de tension et points d'OCV pris à la fin des périodes de repos et (b) mesures de capacité chargée et détermination de la capacité Q_{max}.

Table 3.3 – Comparaison des capacités nominales et des capacités maximales mesurées lors de l'essai de GITT.

Réf. cell.	A	B	C	D
Q_{nom}	3,000 Ah	2,500 Ah	1,100 Ah	43,000 Ah
Q_{max}	2,966 Ah	2,554 Ah	1,272 Ah	43,199 Ah

L'OCV des cellules A et B est d'un niveau similaire. Ces deux cellules emploient respectivement des électrodes positives au NMC et au NCA, avec un fort taux de nickel (80 %). Les caractéristiques d'OCV sont également comparées sur une échelle de densité énergie déchargée Figure 3.8(b). Elles peuvent être ainsi classées par ordre de densité d'énergie croissante : réf. C < réf. D < réf. B < réf. A.

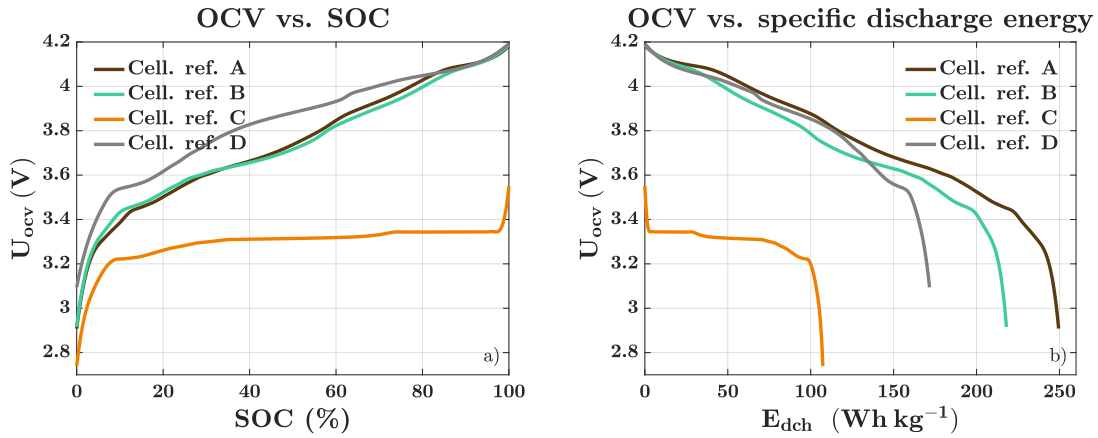


Figure 3.8 – Comparaison des OCV des cellules étudiées : (a) en fonction du SOC et (b) en fonction de l'énergie spécifique E_{dch} au niveau cellule.

L'échelle de SOC de chaque cellule étant maintenant définie et la caractéristique de l'OCV obtenue, la suite traite les résultats des essais de caractérisation de l'impédance.

3.4.2 Résistance ohmique

Les données d'EIS sont suffisantes pour identifier la résistance ohmique R_Ω. Des exemples de spectres mesurés pour la cellule A à différents SOC et différentes températures sont rapportés Figure 3.9. L'évolution de l'état-de-charge lors de ces essais a été calculée comme suit : tout d'abord, l'état-de-charge initial SOC_{ini} est estimé par une mesure de tension à la fin de la relaxation de 3 h qui suit la mise à l'état déchargé en début d'essai et par inversion de la caractéristique de l'OCV, le SOC est ensuite calculé par intégration des mesures de courant.

La Figure 3.9(a) rapporte les spectres d'impédances mesurés à différents SOC et à 25 °C. Le décalage du spectre vers la droite par rapport à l'origine de l'axe de la partie réelle à hautes fréquences est globalement indépendant du SOC, ce qui n'est pas le cas du reste du spectre. La résistance R_Ω, identifiée comme le minimum de la partie réelle, est donc bien indépendante du SOC.

La Figure 3.9(b) rapporte les spectres d'impédances mesurés à différentes températures et à un SOC d'environ 50%. Le décalage du spectre vers la droite augmente légèrement quand la température diminue. La résistance R_Ω est donc bien dépendante de la température, notamment à cause de la baisse de la conductivité ionique de l'électrolyte vers les températures froides. La résistance R_Ω peut donc être prise comme la moyenne de la résistance identifiée à chaque SOC pour une

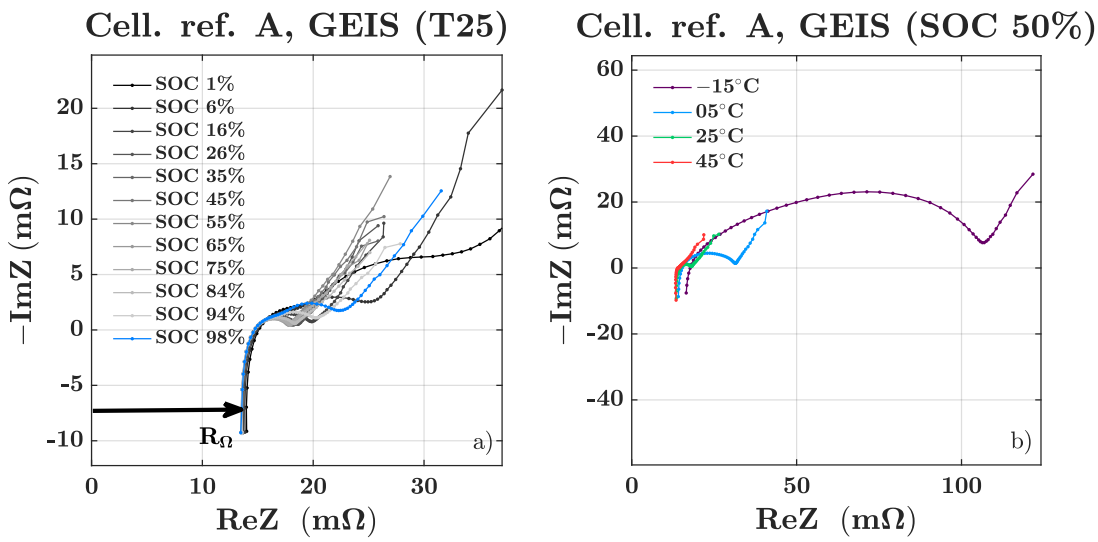


FIGURE 3.9 – Identification de R_Ω à partir des données d'EIS (ex. cellule A) : (a) spectres d'impédance à différents SOC à 25 °C et (b) spectres d'impédance à différentes températures à environ 50% de SOC.

température donnée. La Figure 3.10 présente les R_Ω identifiée en fonction de la température.

Cette dépendance à la température peut être prise en compte par une expression de type Arrhenius, telle que l'Équation 3.6. Dans cette expression, la température T est exprimée en Kelvin, R_g est la constante des gaz parfaits et $R_{\Omega,ref}$ (Ω), E_{a,R_Ω} (J mol^{-1}) et T_{ref} (K) sont des paramètres d'ajustement. La Figure 3.10 présente également l'ajustement à l'Équation 3.6. La résistance ohmique étant identifiée, elle peut être fixée pour le reste du traitement des données de caractérisation de l'impédance.

$$R_\Omega(T) = R_{\Omega,ref} \exp\left(-\frac{E_{a,R_\Omega}}{R_g}\left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T}\right)\right). \tag{3.6}$$

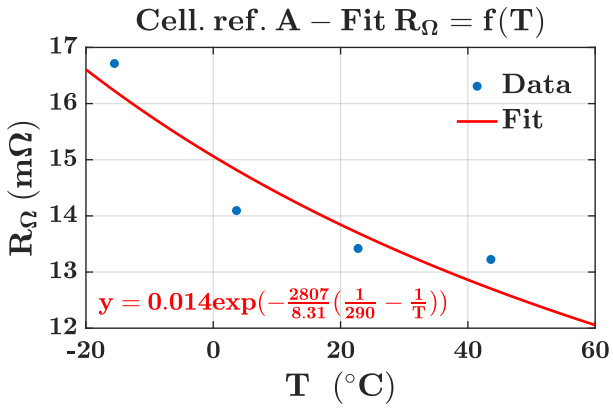


FIGURE 3.10 – Résistance R_Ω identifiée en fonction de la température et ajustement à l'Équation 3.6.

3.4.3 Résistance de transfert de charge

Avant de déterminer la dépendance de la résistance R_{ct} au courant, la sensibilité des éléments de transfert de charge au SOC et à la température est quantifiée à partir des données d'EIS. Ici, le « transfert de charge » fait référence au(x) demi-cercle(s) aplati(s) qui se trouve(nt) entre la queue inductive aux hautes fréquences et la pente diffusive aux basses fréquences.

La Figure 3.11 présente trois exemples de spectres d'impédance à différents SOC et à 25 °C, pour

la cellule A. Trois points de fréquence sont indiqués. À SOC moyen (Figure 3.11(b)), un seul demi-cercle est visible, alors qu'un deuxième demi-cercle à plus basse fréquence apparaît à bas SOC (Figure 3.11(a)) et à haut SOC (Figure 3.11(c)). La comparaison des points de fréquences à 46 Hz (vert) montre que le premier demi-cercle est indépendant du SOC. Ce qui n'est pas le cas du deuxième.

La résistance $R_\Omega + R_{ct}$ est ici identifiée de manière à prendre en compte les deux phénomènes dans un seul élément, c'est à dire à la fin du ou des demi-cercle(s) et avant la pente de diffusion (Figure 3.11). R_{ct} en est déduit, la valeur de R_Ω à une température donnée étant connue. Pour cette cellule, la résistance R_{ct} identifiée augmente à la fois vers l'état déchargé et vers l'état chargé. D'après les fréquences indiquées, la constante de temps correspondante τ_{ct} suit les mêmes variations.

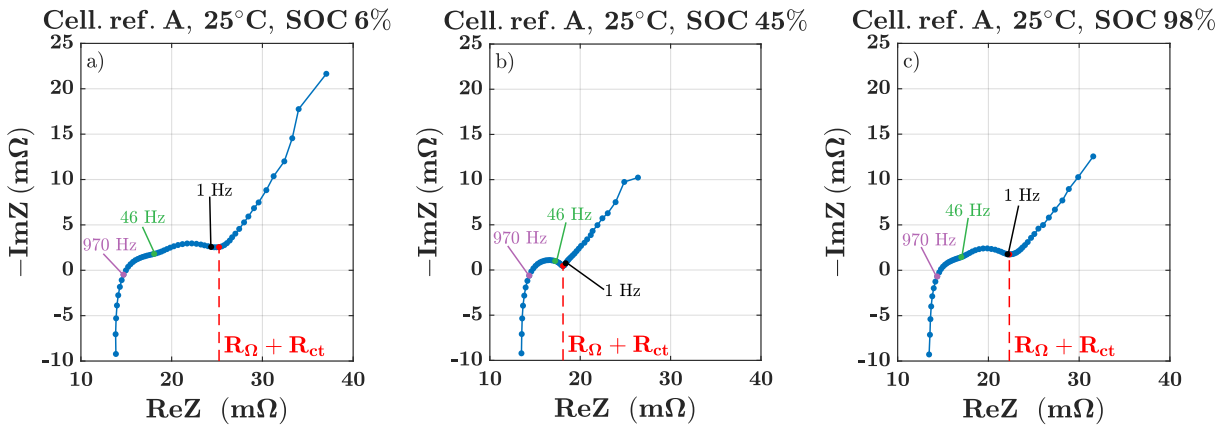


Figure 3.11 – Identification de la résistance $R_\Omega + R_{ct}$ à partir des spectres d'impédance pour la cellule A à 25 °C et à différents SOC : (a) 6%, (b) 45%, (c) 98%. Trois points de fréquence (970 Hz, 46 Hz et 1 Hz) sont indiqués.

La Figure 3.12 présente, pour la même cellule, trois exemples de spectres d'impédance à SOC moyen et à différentes températures. À SOC moyen, un seul demi-cercle aplati peut être distingué pour cette cellule, quelle que soit la température. La comparaison des points $R_\Omega + R_{ct}$ montre que les deux résistances sont du même ordre à 5 °C, mais que R_{ct} est significativement supérieure à R_Ω à -15 °C. La résistance de transfert de charge augmente donc significativement vers les tem-

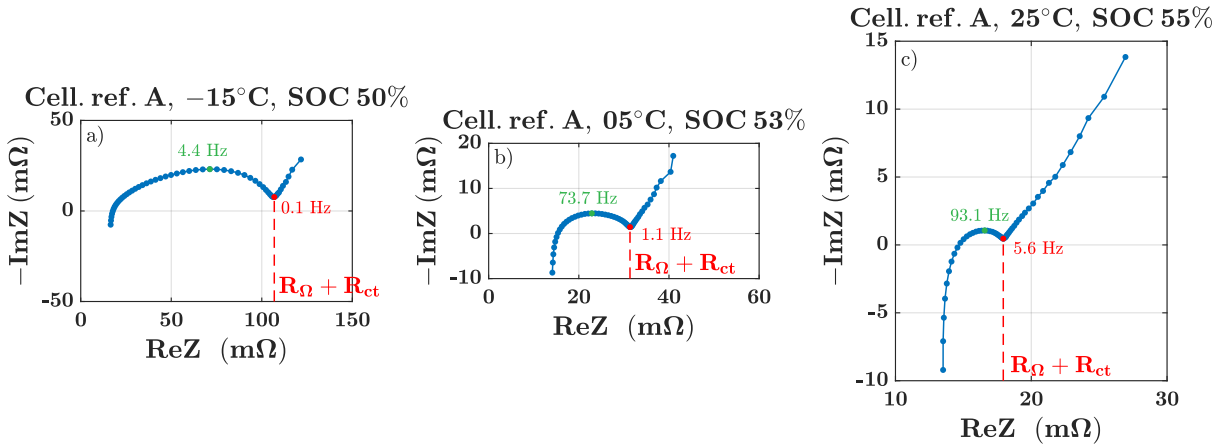


Figure 3.12 – Identification de la résistance $R_\Omega + R_{ct}$ à partir des spectres d'impédance pour la cellule A à un SOC moyen et à différentes températures : (a) -15 °C, (b) 5 °C, (c) 25 °C. Deux points de fréquence caractéristiques sont indiqués : l'apex du demi-cercle (vert) et le point où $R_\Omega + R_{ct}$ est identifié (rouge).

pératures froides. Deux points de fréquence caractéristiques sont indiqués : l'apex du demi-cercle et le début de la pente de diffusion, où est identifiée $R_\Omega + R_{ct}$. Ces deux fréquences augmentent avec la température, ce qui veut dire que la constante de temps τ_{ct} augmente lorsque la température diminue. À l'apex d'un demi-cercle parfait (élément Z_{RC}), la fréquence caractéristique f_c suit la relation $f_c = 1/(2\pi RC)$. La constante de temps τ_{ct} peut donc être estimée à partir de cette fréquence. À -15 °C, là où elle est la plus élevée, elle est de $\tau_{ct} = 36$ ms. Cette valeur est très faible comparé à un pas de simulation de l'ordre de la seconde. Sa prise en compte dans le modèle ne serait intéressante que pour simuler des profils de charge extrêmement dynamique, ce qui n'est généralement pas le cas. La suite considère donc R_{ct} comme une résistance en série, et τ_{ct} avec ses différentes sensibilités ne sont pas prisent en compte.

Les données de R_{ct} extraites sont présentées pour les quatre cellules étudiées Figure 3.13, en fonction de la température T et de l'état-de-charge SOC. Leurs sensibilités à T semblent être similaires, ce qui n'est pas le cas pour le SOC. Pour prendre en compte ces dépendances dans le sous-modèle, il est proposé d'ajuster au logarithme népérien de R_{ct}, de manière à se ramener à un modèle polynomial. L'Équation 3.7 est utilisée. Elle comprend un polynôme d'ordre n de $\frac{1}{T}$ (dépendance de type Arrhenius), un polynôme d'ordre m de SOC, et éventuellement une interaction entre T et SOC. Les différents termes de l'Équation 3.7 pris en compte pour chaque cellule sont rapportés dans le Tableau 3.4, et l'ajustement aux données est montré Figure 3.13. Pour la cellule A par exemple, un polynôme d'ordre 4 du SOC est utilisé pour ajuster la zone plate de R_{ct} dans un large intervalle. Les ajustements sont réalisés avec la fonction `fitnlm` de la `Statistics and Machine Learning Toolbox` de MATLAB.

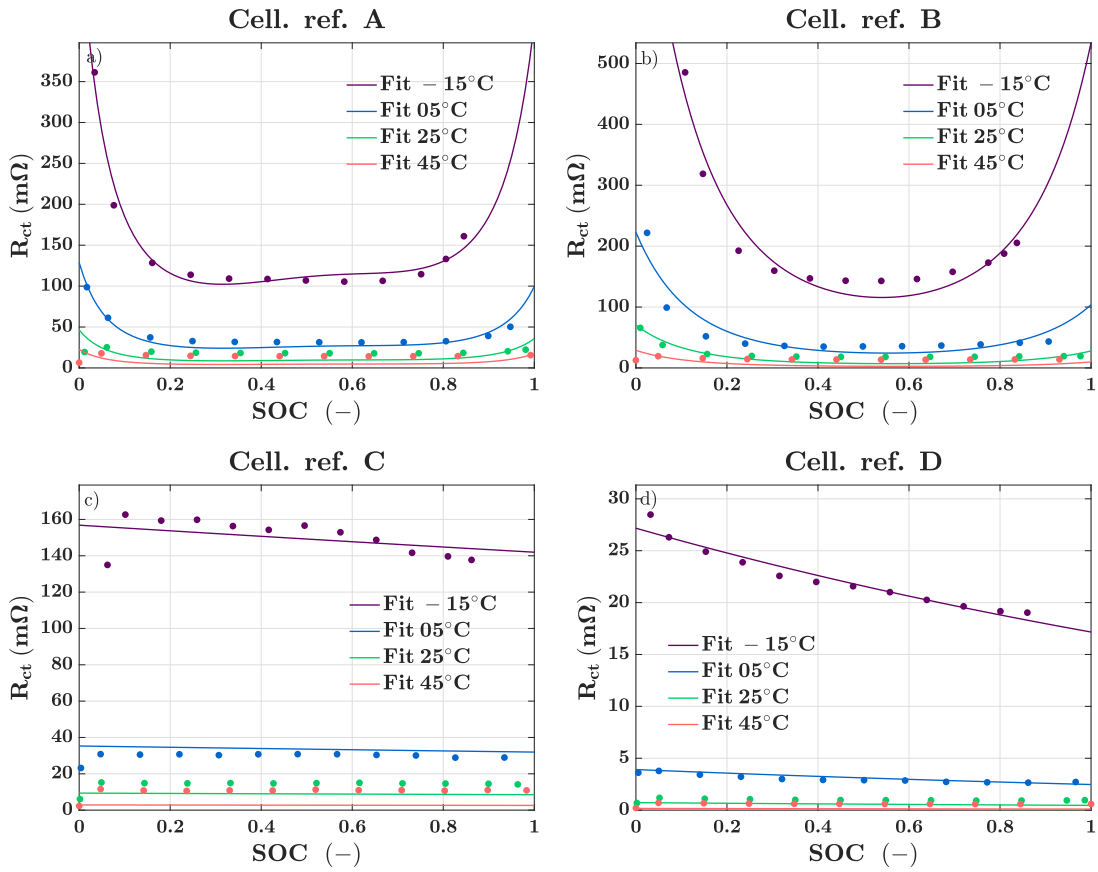


FIGURE 3.13 – Résistance R_{ct} identifiée à partir des données d'impédance en fonction de la température et du SOC et ajustement à l'Équation 3.7.

$$\ln\left(R_{ct}(T, SOC)\right) = \beta_0 + \sum_{i=1}^{n} \beta_{Ti}\frac{1}{T^i} + \sum_{j=1}^{m} \beta_{SOCj} SOC^j + \beta_{TSOC}\frac{1}{T}.SOC. \tag{3.7}$$

Table 3.4 – Ordres du polynôme de l'Équation 3.7 pour ajuster les données de dépendance à T et au SOC de R_{ct} de chaque cellule et coefficient de détermination.

Réf. cell.	Ordre du polynôme $\frac{1}{T}$	Ordre du polynôme SOC	Interaction $\frac{1}{T}.SOC$	R^2
A	2	4	0	0,990
B	2	2	1	0,984
C	1	1	0	0,998
D	1	1	0	0,997

3.4.4 Dépendance de la résistance de transfert de charge au courant

Après avoir traité les données de spectroscopie d'impédance, les mesures de tension lors des créneaux de courants courts de 2 s sont analysés. Ils permettent en théorie d'identifier la dépendance de la résistance R_{ct} au régime de courant et à son sens de charge/décharge.

Dans un premier temps, il est proposé de comparer les mesures de résistances obtenues en fréquentiel et en temporel sur un exemple, à l'aide de la Figure 3.14. Les créneaux courts de 2 s causent de très faibles variations de SOC, et donc d'OCV. La résistance R pendant les créneaux (Figure 3.14(b)) est donc calculée sans retirer la contribution de ΔU_{oc} à la variation de tension ΔU mesurée. Trois points de résistance R_{DC} mesurés à différents instants du créneau sont reportés sur le spectre d'impédance (Figure 3.14(a)). Le pas d'échantillonnage est fixé à $\Delta t_s = 5$ ms avant et après le créneau. En pratique, il n'est pas respecté en tout début du créneau, possiblement à cause d'une limitation du temps de montée et/ou d'échantillonnage du banc de puissance. Le premier point est mesuré environ 30 ms après l'établissement du courant I_p. Sa résistance $R_{DC,1^{st}pt}$ reportée sur le spectre d'EIS correspond à un point déjà avancé du demi-cercle aplati à moyennes fréquences. Cela démontre le besoin d'une mesure d'EIS pour l'obtention d'une résistance ohmique R_Ω plus fiable.

Le point mesurée après 200 ms $R_{DC,200ms}$ est supérieur à $R_{\Omega,EIS}+R_{ct,EIS}$ (Figure 3.14(a)). Dans cet intervalle, une partie de la dynamique du transfert de charge peut être observée pour les créneaux

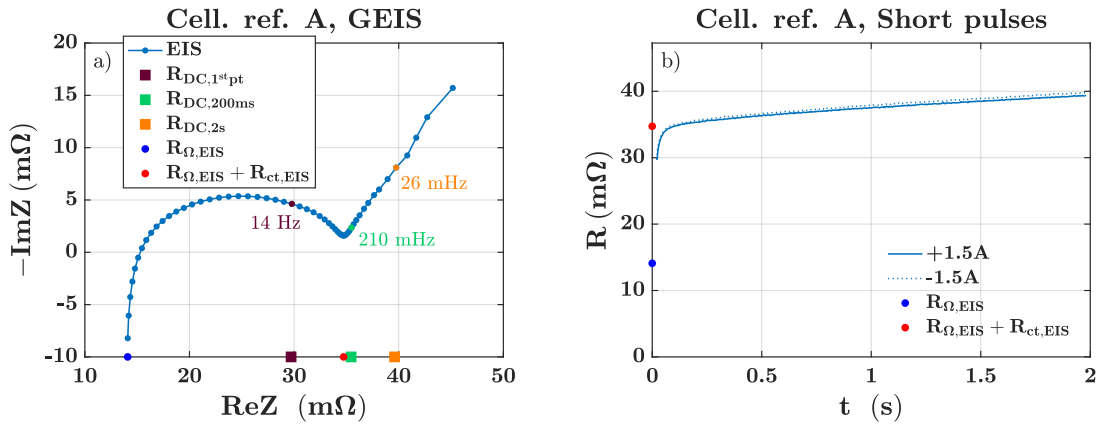


Figure 3.14 – Comparaison entre (a) les mesures de résistances AC, avec l'EIS, et (b) DC, avec un créneau de courant de 2 s, pour la cellule A, à 5 °C et à un SOC moyen.

de courants (Figure 3.14(b)). La suite du créneau semble donc principalement correspondre à la résistance de diffusion, qui suit une tendance linéaire sur cet intervalle de temps. Dans ce cadre, il est possible d'estimer les éléments R_{ct} et τ_{ct} à partir des mesures de tension des créneaux en y ajustant l'Équation 3.8. Le premier terme correspond à la mesure de tension avant le créneau U_0 (V), le deuxième terme à la chute ohmique, le troisième terme à la solution de l'équation différentielle du système du premier ordre Z_{RC} pour un créneau de courant, et le dernier terme ne découle pas du circuit équivalent mais représente la contribution des surtensions de diffusion comme linéaire sur cette période, pilotée par un coefficient α (V s^{-1}). Les paramètres d'ajustement sont R_{ct}, τ_{ct} et α.

$$U(t) = U_0 + R_\Omega I_p + R_{ct} I_p \left(1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau_{ct}}\right)\right) + \alpha t, \quad \text{pour } 0 < t < t_p. \tag{3.8}$$

La Figure 3.15 présente les mesures de résistances pendant les créneaux de courant courts pour la cellule A, à tous les régimes de courant de charge et de décharge et aux 4 températures. À −15 °C, l'effet décrit par l'équation dite de Butler-Volmer est clairement observable (Figure 3.15(a)). Cet effet se traduit par une résistance qui diminue quand le courant augmente. Il est de moins en moins observable au fur et à mesure que la température augmente. De même, il est possible d'observer l'augmentation de la dynamique du transfert de charge quand la température augmente sur cette figure. À 45 °C, la dynamique est déjà complète au premier point mesuré (Figure 3.15(d)). Une dernière remarque importante est que les différences de résistance entre la charge et la décharge sont très faibles comparées à la valeur de $R_\Omega + R_{ct}$. Les seules différences apparaissent vers la fin du créneau, après l'établissement de la résistance de transfert de charge (par ex. Figure 3.15(a)), ce

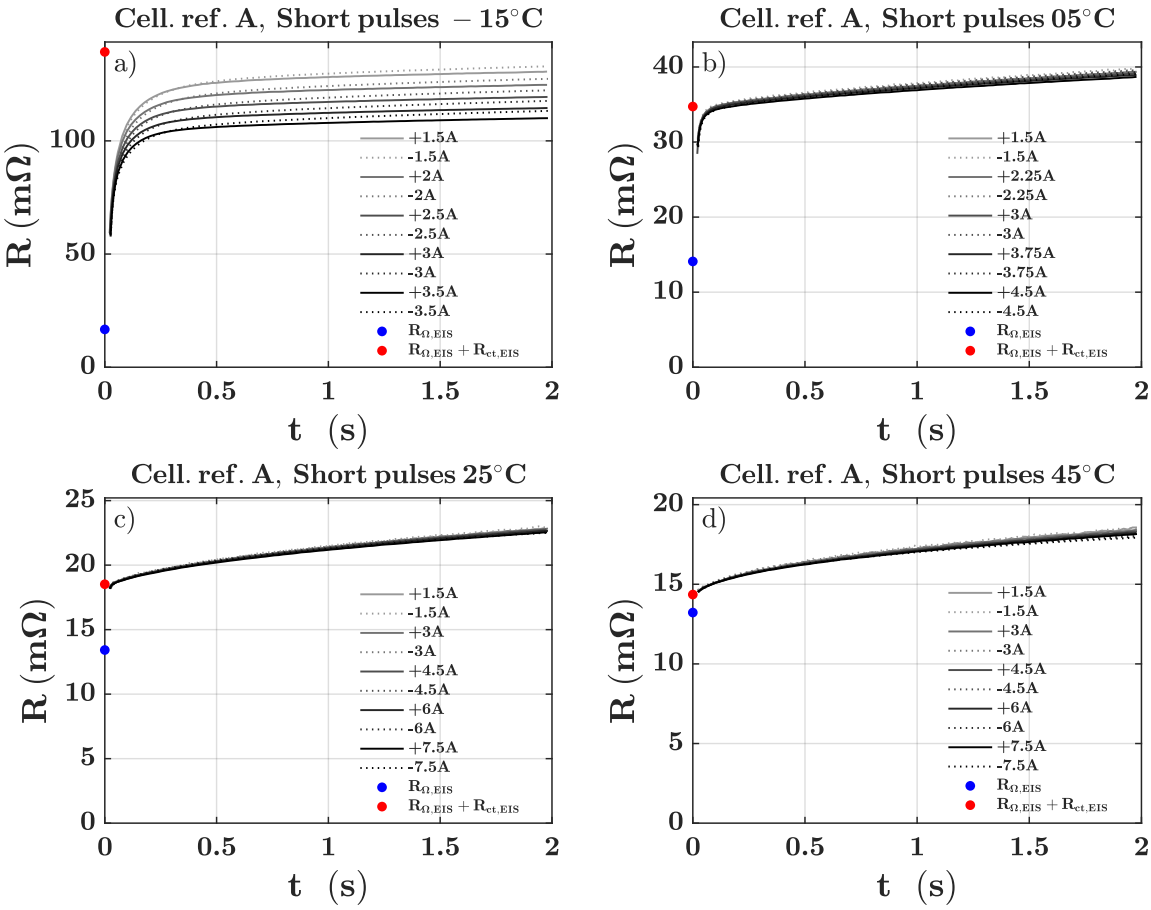


Figure 3.15 – Mesures de résistances internes pendant les créneaux de courant courts pour la cellule A et à SOC moyen, à plusieurs régimes de courants de charge/décharge et à plusieurs températures.

qui suggère que les différences de résistance entre charge et décharge sont principalement causées par les phénomènes de diffusion.

Les valeurs de R_{ct} extraites des données sont présentées Figure 3.16 pour les 4 cellules et températures, en fonction du régime de courant I. Elles sont obtenues à partir de l'ajustement de l'Équation 3.8 aux mesures de tensions des créneaux de courant courts, sauf à 45 °C, où la résistance $R_{ct,EIS}$ est utilisée à la place. Le sous-modèle complet de R_{ct} est donc décrit par l'Équation 3.9. Il est composé d'une résistance à courant nul $R_{ct,I=0}$, dépendante du SOC et de T prise en compte par l'Équation 3.7, et d'une fonction de dépendance au courant $f_{I,R_{ct}}$.

$$R_{ct}(T, SOC, I) = R_{ct,I=0}(T, SOC)\, f_{I,R_{ct}}(I)\,. \tag{3.9}$$

Farmann *et al.* proposent une simplification de l'équation de Butler-Volmer, considérant une symétrie entre la charge et la décharge, et appliquée à l'échelle de la cellule [Farmann et al. 2018]. Cette simplification aboutit à la fonction de dépendance au courant $f_{I,R_{ct}}$ décrite par l'Équation 3.10, où k_I est un paramètre qui englobe les densités de courant d'échange des deux électrodes.

$$f_{I,R_{ct}}(I) = \frac{\ln\left(k_I I + \sqrt{(k_I I)^2 + 1}\right)}{k_I I}. \tag{3.10}$$

L'ajustement aux données de R_{ct} est également présentée par la Figure 3.16. La résistance déter-

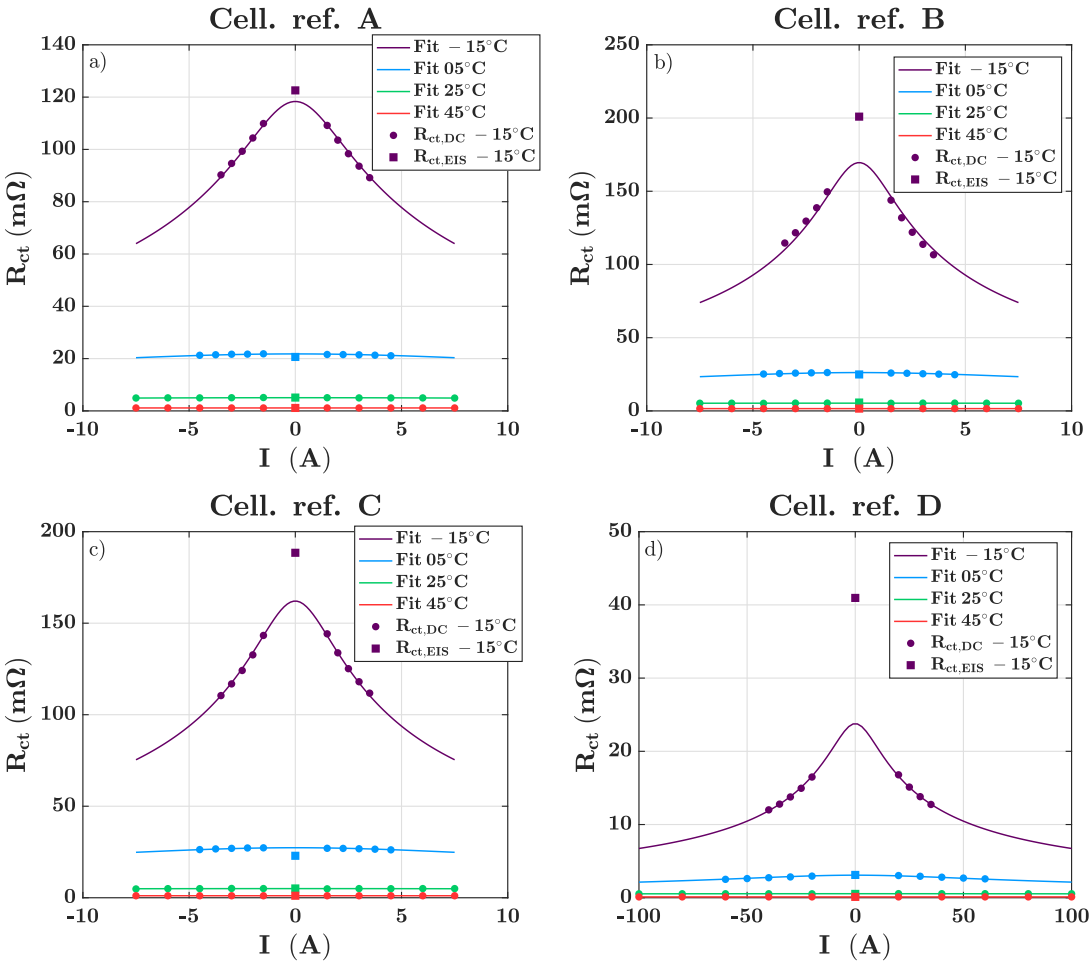


Figure 3.16 – Données de R_{ct} extraites des créneaux de courant courts et ajustement de la dépendance au courant (Équation 3.10), pour les 4 cellules à un SOC moyen, à tous les courants de charge/décharge et toutes les températures.

minée par EIS $R_{ct,EIS}$ y est reportée afin de la comparer à la résistance $R_{ct,I=0}$ ajustée. Les deux valeurs peuvent être différentes, notamment à -15 °C, où $R_{ct,EIS}$ est significativement supérieure. Il semble que $R_{ct,EIS}$ comprenne une partie de la résistance de diffusion à cette température. Les données de $R_{ct,I=0}$ sont donc de nouveau ajustées à l'Équation 3.7, pour prendre en compte la dépendance à T et au SOC.

Comme remarqué auparavant, la dépendance de R_{ct} au courant est liée elle-même la température. La Figure 3.17(a) le met en évidence en normalisant la résistance R_{ct} par rapport à $R_{ct,I=0}$ à chaque température. Dans la fonction de dépendance au courant (Équation 3.10), ceci est déterminé par le paramètres k_I, qui dépend de la température. Les valeurs de k_I identifiées sont rapportées Figure 3.17(b). Le paramètre k_I fait donc l'objet lui-même d'un sous-modèle. Sa dépendance à la température est prise en compte par une loi de type Arrhenius, comme cela a été fait pour la résistance ohmique (cf. Équation 3.6).

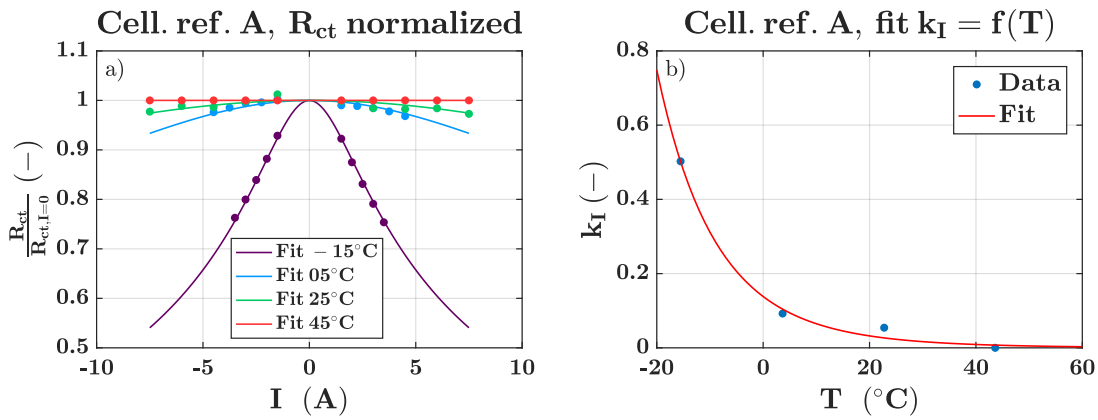


FIGURE 3.17 – Quantification de la dépendance de R_{ct} au courant en fonction de la température : (a) Données et ajustement de R_{ct} normalisée par rapport à sa valeur à courant nul $R_{ct,I=0}$ et (b) valeurs de k_I extraites et ajustement de la dépendance à la température.

3.4.5 Résistances et constantes de temps de diffusion

Cette dernière sous-section traite les données de créneaux de courant dits longs, de durée $t_p = 30$ s, suivies d'une relaxation de durée $t_r = 1200$ s, afin d'identifier les résistances et constantes de temps de diffusion $R_{diff,k}$, $\tau_{diff,k}$.

Identification des surtensions de diffusion

Avant d'identifier les éléments de diffusion, la première étape est d'identifier la partie de la réponse en tension qui est causée par les surtensions de diffusion η_{diff}. D'après l'équation générale de la tension du modèle 3.3, elles s'expriment selon l'Équation 3.11. Pour identifier η_{diff}, il faut donc retirer aux mesures de tension les contributions de l'OCV U_{oc} et des surtensions ohmiques et de transfert de charge $\eta_\Omega + \eta_{ct}$.

$$\eta_{diff}(t) = U(t) - U_{oc}(t) - \eta_\Omega(t) - \eta_{ct}(t). \tag{3.11}$$

Il faut donc tout d'abord estimer la variation de l'OCV pendant les créneaux. Pour cela, 3 méthodes d'estimation de l'OCV sont comparées :

- L'OCV_1 est calculé à partir des mesures de tension, en considérant que les deux états extrêmes (point avant le créneau, point à la fin de la relaxation) sont des états d'équilibres. Il évolue donc linéairement entre $U(0)$ et $U(t_p)$ pendant la durée $[0; t_p]$.

- L'OCV_2 est calculé à partir de la caractéristique mesurée $U_{oc} = f(SOC)$, avec une estimation globale du SOC, c'est-à-dire celle qui est utilisée pour attribuer les états-de-charge des différentes mesures.
- L'OCV_3 est similaire à l'OCV_2, mais avec une estimation locale du SOC. C'est-à-dire que le SOC est recalculé pour chaque créneau par intégration du courant, et où SOC_{ini} est obtenu à partir de la mesure de tension initiale $U(0)$ et par inversion de la caractéristique $U_{oc} = f(SOC)$.

La Figure 3.18 compare ces trois méthodes d'estimation de l'OCV sur un exemple de créneau. Les OCV_2 et OCV_3, calculés à partir de la caractéristique mesurée $U_{oc} = f(SOC)$ sont similaires (Figure 3.18(a)). Ils estiment un ΔU_{oc} inférieur à celui de l'OCV_1, d'environ 15 mV, qui est calculé à partir des mesures de tension extrêmes. Ceci peut être expliqué par le fait que la relaxation n'est pas complète. En effet, la cellule relaxe de 1 mV sur les 10 dernières minutes de la relaxation. La tension pourrait donc atteindre les OCV_2 et OCV_3 si la cellule était laissée au repos pendant une longue durée. Pendant le créneau, les OCV_2 et OCV_3 estiment également une évolution globalement linéaire (Figure 3.18(b)). Ceci peut être expliqué par le fait que les variations de SOC sont relativement faibles (au maximum 2,1% pour la cellule A). L'OCV_2 présente un écart par rapport au premier point de tension $U(0)$ (Figure 3.18(b)). Ceci est causé par une estimation approximative de l'état de la cellule à partir des informations disponibles. Pour d'autres points de données que cet exemple, cela peut aussi conduire à des incohérences par rapport aux mesures de tension.

Pour permettre un traitement automatisé de toutes les données, l'utilisation des OCV_2 et OCV_3 demande une maîtrise parfaite de l'estimation du SOC et des temps de relaxation notamment. Mêmes s'ils sont plus proche de la réalité que l'OCV_1 et donnent globalement de bons résultats, certains créneaux vont demander une modification manuelle. C'est leur principal désavantage, en raison de la taille des données à traitées. Parce qu'il permet un traitement automatisé, l'OCV_1 est utilisé dans la suite.

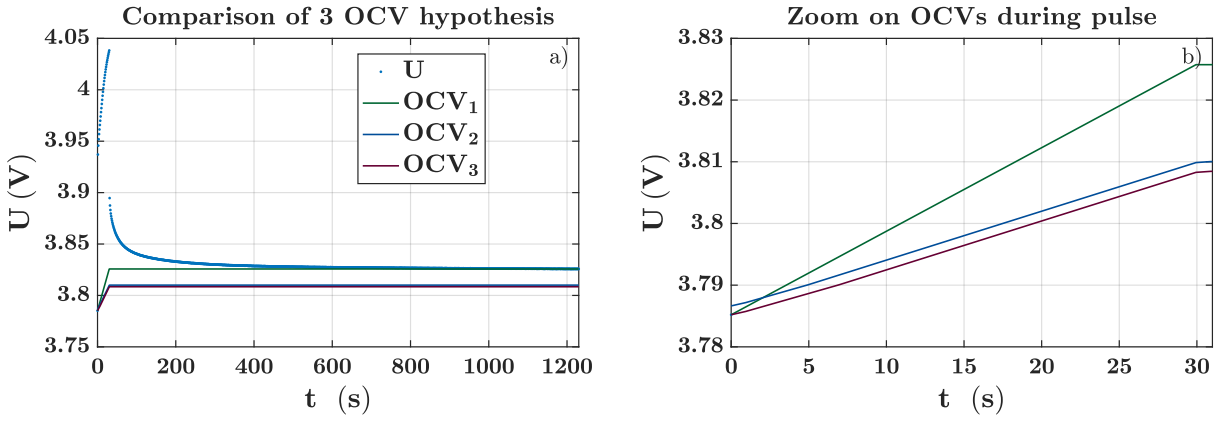


Figure 3.18 – Comparaison de 3 méthodes d'estimation de l'OCV pendant les créneaux : (a) sur toutes les données créneau+relaxation et (b) zoom sur les 3 OCV pendant le créneau. (Ex. cellule A, à 25 °C, à 55 % de SOC et à +7,5 A).

Une fois l'OCV estimé, il est possible d'observer l'évolution de la résistance interne R des cellules pendant les créneaux. Elle est calculée selon l'Équation 3.12. La Figure 3.19 rapporte l'évolution de cette résistance aux 4 températures et aux 5 courants de charge/décharge, pour la cellule A et à un SOC moyen. Les données de $R_{\Omega,EIS}$ et $R_{\Omega,EIS} + R_{ct,EIS}$ y sont reportées pour comparaison.

$$R_{t=t_k} = \frac{U(t_k) - U_{oc}(t_k)}{I_p}. \tag{3.12}$$

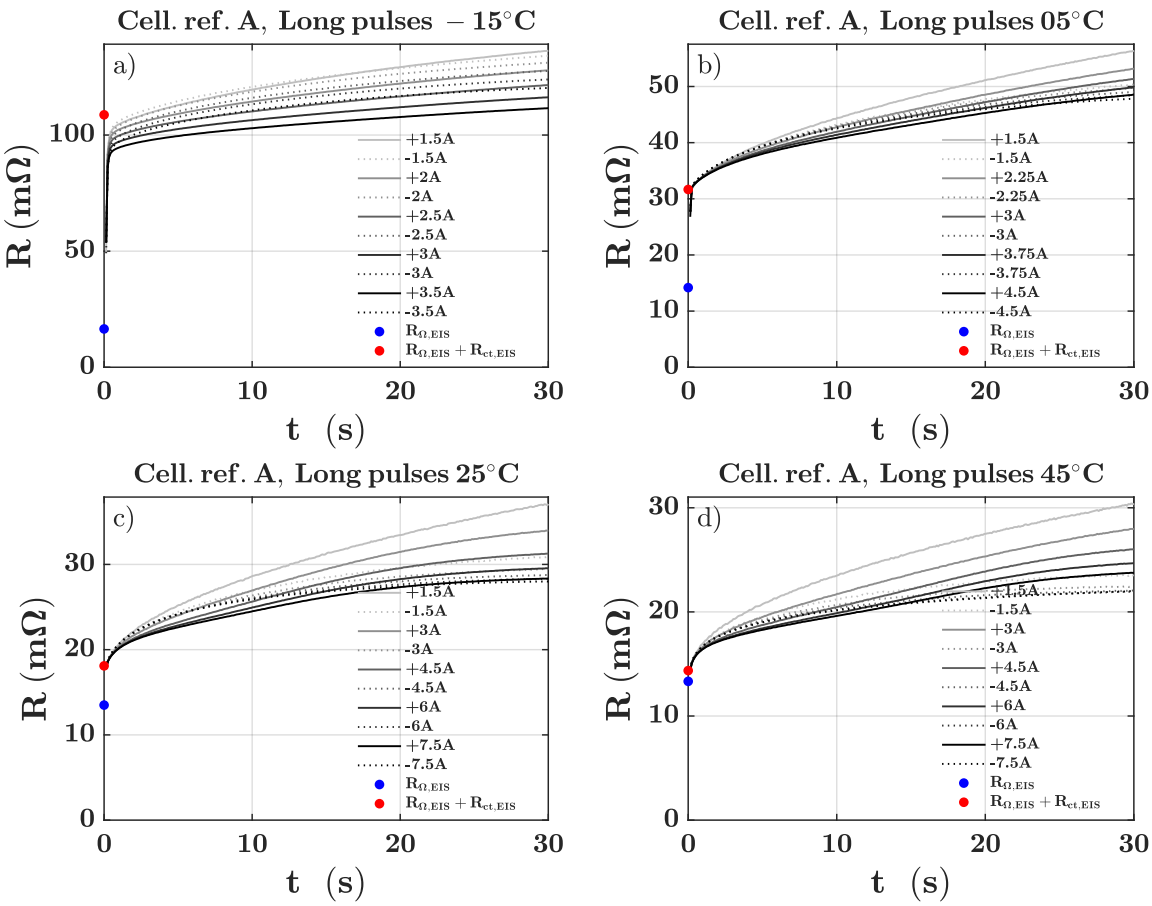


FIGURE 3.19 – Mesures de résistances internes pendant les créneaux de courant longs pour la cellule A à SOC moyen, à plusieurs régimes de courant de charge/décharge et à plusieurs températures.

Plusieurs remarques peuvent être formulées :

- Une différence significative entre la résistance en charge et en décharge peut être observée. De plus l'écart grandit pendant le créneau. Cette observation confirme que les différences entre charge/décharge de la résistance sont causées par les phénomènes de diffusion.
- La résistance de diffusion dépend significativement du régime de courant, et ce à toutes les températures. Au SOC moyen de ces données, la résistance diminue quand le régime de courant augmente.
- En proportion, la contribution des résistances de diffusion à la résistance interne de la cellule augmente lorsque la température augmente.
- Un régime permanent n'est pas toujours atteint à la fin des créneaux. En effet, pour certaines conditions, la résistance continue d'augmenter significativement. Ceci peut poser des problèmes pour l'identification complète des résistances de diffusion.

La dernière étape pour identifier η_{diff} est de retirer la contribution des surtensions ohmique et de transfert de charge aux mesures de tension. Pour cela, les valeurs de R_Ω, R_{ct} et τ_{ct} identifiées dans les sous-sections précédentes, sont utilisées pour estimer la surtension $\eta_\Omega + \eta_{ct}$. Ceci est fait pour chaque créneau et pour chaque relaxation à partir de l'Équation 3.13.

$$\eta_\Omega(t) + \eta_{ct}(t) = \begin{cases} R_\Omega I_p + R_{ct} I_p \left(1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau_{ct}}\right)\right), & \text{si } 0 < t \leq t_p, \\ R_{ct} I_p \left(1 - \exp\left(\frac{-t_p}{\tau_{ct}}\right)\right) \exp\left(\frac{-(t-t_p)}{\tau_{ct}}\right), & \text{si } t_p < t \leq t_r. \end{cases} \tag{3.13}$$

La Figure 3.20 présente deux exemples de soustraction de $\eta_\Omega+\eta_{ct}$. Une discontinuité de $U-(\eta_\Omega+\eta_{ct})$ peut être observée entre la fin du créneau et le début de la relaxation. Cette discontinuité peut être attribuée à une diminution de la résistance $R_\Omega+R_{ct}$ entre le début et la fin du créneau, causée par les variations de T et de SOC. Cette discontinuité est surtout significative à -15 °C, là où la résistance $R_\Omega + R_{ct}$ représente la contribution la plus élevée à la résistance. Cette discontinuité a été corrigée en faisant l'hypothèse d'une évolution linéaire entre le début et la fin du créneau. Dans la suite, les surtensions η_{diff} (Équation 3.11) sont donc identifiées comme la différence entre $U-(\eta_\Omega+\eta_{ct})$ corrigée (courbe orange-pointillés) et U_{oc} (courbe verte).

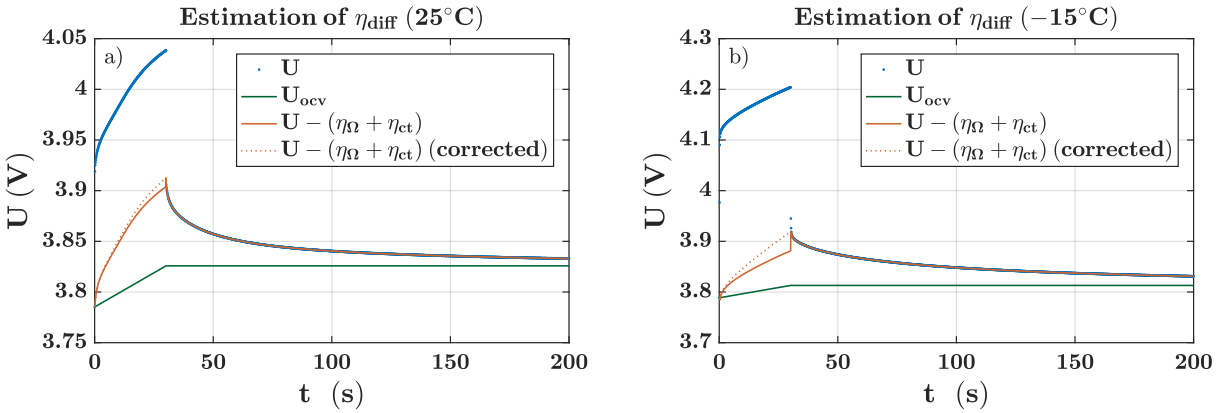


Figure 3.20 – Identification de la surtension de diffusion η_{diff} par soustraction de $\eta_\Omega+\eta_{ct}$ aux mesures de tension pour la cellule A, à un SOC moyen et à +7,5 A : (a) à 25 °C et (b) à -15 °C.

Détermination des paramètres de diffusion

Une fois les surtensions de diffusion η_{diff} extraites des mesures de tension, il reste à déterminer les résistances $R_{diff,k}$ et les constantes de temps $\tau_{diff,k}$. Pour cela, il faut ajuster l'Équation 3.14 aux données de η_{diff}. Il s'agit de la somme des solutions des équations différentielles de chaque élément Z_{RC}, pendant le créneau de courant I_p et pendant la relaxation (Équation 3.5). Il reste deux choix à faire : (i) choisir entre identifier les paramètres sur les données du régime forcé ou bien sur celles de la relaxation et (ii) choisir le nombre n d'éléments Z_{RC}.

$$\eta_{diff}(t)=\begin{cases} I_p\sum_{k=1}^{n}R_{diff,k}\left(1-\exp\left(\frac{-t}{\tau_{diff,k}}\right)\right), & \text{si } 0<t\leq t_p,\\ I_p\sum_{k=1}^{n}R_{diff,k}\left(1-\exp\left(\frac{-t_p}{\tau_{diff,k}}\right)\right)\exp\left(\frac{-(t-t_p)}{\tau_{diff,k}}\right), & \text{si } t_p<t\leq t_r.\end{cases} \tag{3.14}$$

La dynamique de l'établissement de la surtension de diffusion sous courant et celle de sa relaxation sont différentes. En effet, la relaxation est plus lente que l'établissement sous courant (par ex. visible sur les Figures 3.18 et 3.20). Les constantes de temps $\tau_{diff,k}$ identifiées avec 3.14 sont donc différentes selon la période choisie pour l'identification. Dans le cadre de ces travaux sur la charge rapide, la dynamique de la relaxation n'a pas été étudiée et l'ajustement est fait sur la période du créneau de courant. Concernant le nombre n d'éléments Z_{RC} de diffusion, il est limité à $n=2$ en raison de la relativement courte durée des créneaux ($t_p=30$ s).

La Figure 3.21 présente un exemple d'ajustement de 3.14 aux données de η_{diff} en charge et en décharge, réalisé pour le cas $n=1$ élément Z_{RC} de diffusion. L'ajustement est relativement bon pour le cas $n=1$, et il peut être amélioré en augmentant le nombre d'éléments Z_{RC}. L'inconvénient d'augmenter le nombre n d'éléments est que les variations des paramètres entre différentes conditions de fonctionnement deviennent de plus en plus numériques et qu'il est plus difficile d'identifier les sensibilités physiques des paramètres.

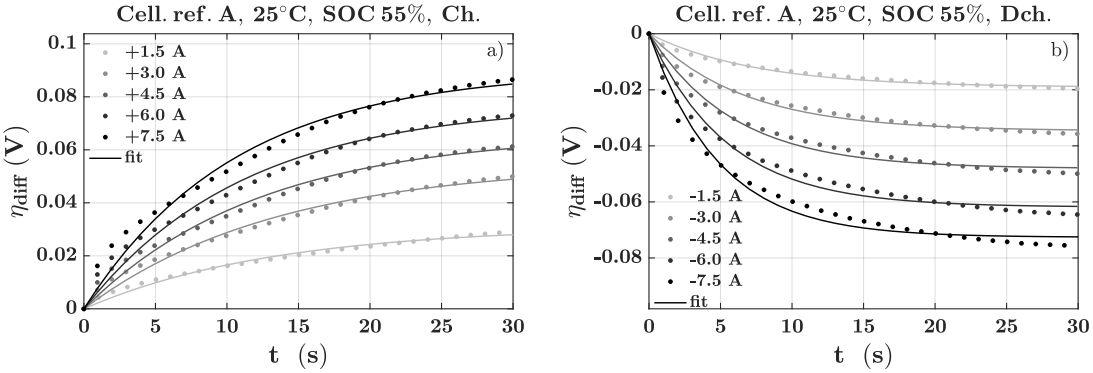


FIGURE 3.21 – Identification de $R_{diff,1}$ et $\tau_{diff,1}$ dans le cas de $n = 1$ élément Z_{RC} de diffusion en ajustant l'Équation 3.14 aux données de η_{diff} pendant les créneaux : exemple (a) en charge et (b) en décharge, pour la cellule A, à 25 °C, autour de 55% de SOC et au plusieurs régimes de courant.

L'identification de $R_{diff,1}$ et $\tau_{diff,1}$ permet d'analyser les dépendances des deux paramètres à la température, au SOC, au régime de courant et à son sens de charge/décharge. La Figure 3.22 regroupe toutes les variations identifiées. Les variations de $R_{diff,1}$ (Figure 3.22(a)) sont commentées :

- **Dépendance à la température :** En règle générale, la résistance de diffusion augmente lorsque la température diminue. Sa dépendance à la température est donc similaire à celles des autres contributions à la résistance interne.
- **Dépendance au SOC :** À une température donnée, la résistance de diffusion est relativement constante entre 15% et 85% de SOC. En charge, elle augmente aux SOC extrêmes et autour de 50% de SOC. En décharge, elle augmente très significativement à bas SOC.
- **Dépendance au sens du courant :** La variation de la résistance de diffusion entre la charge et la décharge dépend notamment du SOC. Entre 30% et 100% de SOC, la résistance en charge est en général supérieure. Vers les états déchargés (< 20 % de SOC), c'est l'inverse qui se produit et la résistance en décharge est supérieure.
- **Dépendance au régime de courant :** En règle générale, la résistance de diffusion diminue lorsque le régime de courant augmente, de manière similaire à la résistance de transfert de charge. Cependant dans certains cas, situés aux SOC extrêmes, elle augmente avec le courant. Notamment, une inversion de la dépendance au régime de courant peut être observée selon le sens du courant. Au SOC le plus faible, la résistance de diffusion en charge diminue lorsque le courant augmente, alors qu'elle augmente en décharge. Au SOC le plus élevé au contraire, elle diminue en décharge et augmente en charge.

À cause des dépendances décrites, il est difficile d'ajuster une fonction analytique aux données de R_{diff}, notamment en raison de l'inversion de la dépendance de $R_{diff,1}$ au régime de courant en fonction du SOC et de son sens de charge/décharge. Les dépendances de la constante de temps $\tau_{diff,1}$ sont moins claires. La plage de variation est cependant faible, et il est possible pour simplifier d'affecter à $\tau_{diff,1}$ une valeur constante, issue d'une moyenne.

De cette façon, un sous-modèle de dépendance de R_{diff} à la température et au SOC, comme cela a été fait pour la résistance $R_{ct,I=0}$ avec l'Équation 3.7, peut être obtenu en moyennant les valeurs aux différents régimes de courant. La Figure 3.23 présente un exemple pour le cas $n = 2$. L'inconvénient d'un tel modèle est qu'il ne prend pas en compte l'influence du régime de courant sur la résistance de diffusion. Ainsi, il est possible que l'erreur du modèle augmente significativement lorsque le régime de courant augmente. Dans le cadre de cette étude sur la charge rapide, il convient donc de préciser le lien entre surtensions de diffusion et courant.

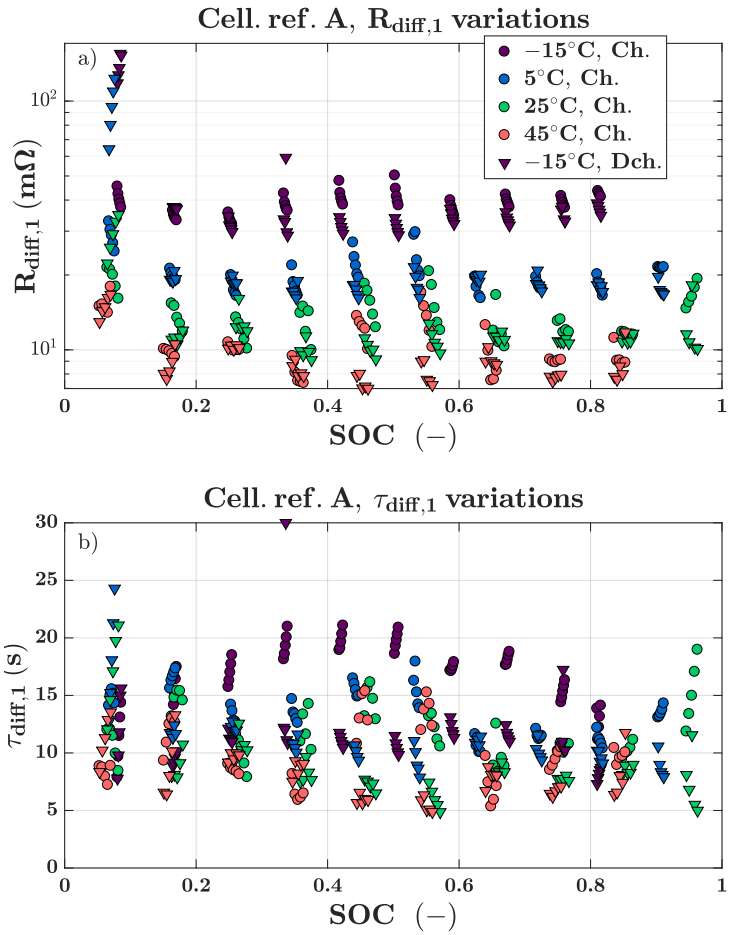


FIGURE 3.22 – Sensibilités des éléments de diffusion aux conditions de fonctionnement (cas $n = 1$ élément Z_{RC} de diffusion) : (a) résistance $R_{diff,k}$ (échelle logarithmique) et (b) constante de temps $\tau_{diff,k}$, en fonction du SOC (en abscisses), de T (couleurs), du sens de charge/décharge (marqueurs) et du régime de courant (décalage abscisses : à chaque point SOC, T,Ch./Dch, les marqueurs sont décalés vers la droite quand le courant augmente).

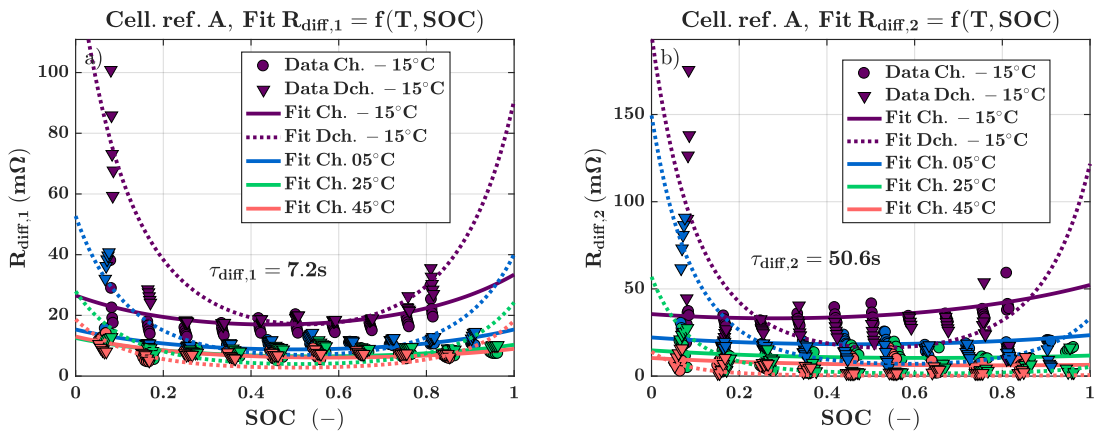


FIGURE 3.23 – Ajustement d'une fonction de dépendance à T et à SOC aux $R_{diff,k}$ identifiés dans le cas $n = 2$ éléments Z_{RC} de diffusion et avec $\tau_{diff,k}$ fixées.

L'inversion du sens de variation de la résistance de diffusion avec le régime de courant, selon le SOC et le sens de charge/décharge est également visible dans [Allart 2017]. En observant les variations de R_{diff} sur les quatre cellules étudiées ici, cette inversion du sens de variation avec le régime de courant semble survenir dans les zones de forts changements de l'OCV (cf. Figure 3.8(a)). La prochaine section propose une explication en se rapprochant du mode de fonctionnement d'une cellule. Un modèle compatible avec les modèles à circuits électriques équivalents est construit.

3.5 Prise en compte des phénomènes de diffusion par une définition modifiée du SOC

L'objet de cette section est de proposer une explication et un modèle du lien entre surtensions de diffusion et courant. Elle est motivée par plusieurs remarques formulées lors de la section précédente : (i) la différence de résistance entre charge et décharge est principalement causée par les phénomènes de diffusion, (ii) le sens de variation de la résistance de diffusion avec le régime de courant peut être inversée selon le SOC et le sens du courant en charge ou en décharge et (iii) cette inversion survient dans les zones d'états-de-charge où l'OCV varie fortement.

Elle commence par décrire le fonctionnement d'une cellule et l'origine des surtensions de diffusion. Cette description mène à proposer de prendre en compte ces surtensions, non pas comme un effet résistif, mais comme un effet de l'état-de-charge. Un modèle simple est alors proposé et, ensuite, ses paramètres sont identifiés. L'identification des paramètres du modèle permet finalement d'expliquer les sensibilités de la résistance de diffusion observées à la section précédente.

3.5.1 Origine des surtensions de diffusion

La Figure 3.24 illustre les phénomènes de diffusion à l'échelle d'une particule de matière active de rayon R dans le sens de la lithiation. L'évolution théorique du profil de concentration en lithium c en fonction de la coordonnée r est également représentée. Quatre étapes sont illustrées :

1. Tout d'abord, la particule est dans un état d'équilibre (Figure 3.24(a)). La concentration en lithium $c(r)$ est homogène et égale à la concentration à l'équilibre c_{eq}.
2. Ensuite, pendant un régime forcé, un courant d'électrons est appliqué (Figure 3.24(b)). Il en résulte un courant d'ions lithium dans l'électrolyte. Après diffusion dans le film passif et le transfert de charge, du lithium est inséré en surface de la particule et la concentration à l'équilibre c_{eq} augmente. La concentration $c(r)$ n'est cependant pas à l'équilibre. Elle est supérieure à c_{eq} vers la surface, et inférieure vers le cœur. Sous l'effet de ces gradients de concentration, le lithium diffuse vers l'intérieur de la particule.
3. Après l'arrêt du courant, la cellule est en relaxation (Figure 3.24(c)). La concentration $c(r)$ n'est toujours pas homogène. Le lithium continue donc de diffuser vers l'intérieur, ce qui diminue l'amplitude des gradients de concentration.

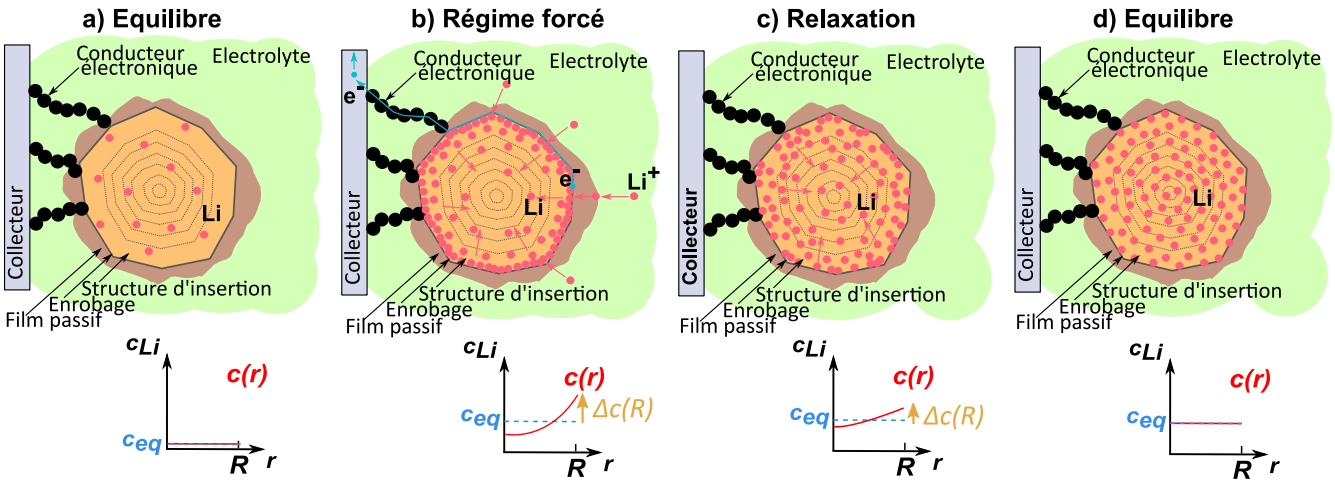


FIGURE 3.24 – Illustration des phénomènes de diffusion représentés à l'échelle d'une particule de matière active dans le sens de la lithiation : (a) lors d'un équilibre de départ, (b) pendant un régime forcé, (c) pendant la relaxation suivante et (d) lors d'un équilibre final.

4. Enfin, après un certain temps, la particule atteint son état d'équilibre (Figure 3.24(d)). La concentration $c(R)$ est de nouveau homogène et égale à la concentration à l'équilibre c_{eq}.

Les phénomènes de diffusion dans les particules de matière active causent donc des gradients de concentration. Le potentiel électro-chimique dépend de la concentration en lithium. Ces gradients de concentration causent donc à leur tour des gradients de potentiel, qui est l'origine des surtensions de diffusion. Ces dernières sont déterminées par le gradient de concentration en surface $\Delta c(R) = c(R) - c_{eq}$ de toutes les particules en contact électrique avec les bornes de la cellule. Les surtensions de diffusion sont ainsi modélisées dans les modèles électro-chimiques [Doyle et al. 1993]. De plus, des simplifications existent pour ne modéliser que la concentration en surface et à l'équilibre [Zhang et al. 2007 ; Han et al. 2015 ; Li et al. 2019].

Dans les modèles à circuits électriques équivalents, la concentration en lithium dans les particules des deux électrodes n'est pas décrite. À l'échelle de ces modèles, l'équivalent de la concentration c est l'état-de-charge SOC. La définition classique du SOC est une définition à l'équilibre, analogue à la concentration c_{eq}. Par analogie, les surtensions de diffusion pourraient donc être prises en compte par un écart entre le SOC de non-équilibre et le SOC d'équilibre. C'est ce qui est proposé dans la suite.

3.5.2 Modification du modèle par la définition d'un SOC de non-équilibre

Il est donc proposé de prendre en compte les surtensions de diffusion η_{diff} par une définition modifiée du SOC. Cette définition est dite de non-équilibre et elle est notée SOC_{neq}. Elle est utilisée comme l'analogue pour les modèles à circuits électriques équivalents, de la concentration en lithium à la surface de la matière active des électrodes. Pour ces modèles, l'analogue du potentiel électro-chimique des électrodes est la tension de circuit ouvert U_{oc}. Comme illustré par la Figure 3.25, ce modèle représente donc les surtensions de diffusion comme un effet du SOC_{neq} sur U_{oc}. Il n'y a donc plus besoin des éléments Z_{RC} de diffusion. La tension de la cellule est exprimée par

$$U(t) = U_{oc}\left(SOC_{neq}(t)\right) + \eta_{\Omega}(t) + \eta_{ct}(t), \tag{3.15}$$

où le SOC de non-équilibre SOC_{neq} est défini comme la somme d'un SOC d'équilibre SOC_{eq} et d'un écart du SOC à l'équilibre ΔSOC_{neq} :

$$SOC_{neq}(t) = SOC_{eq}(t) + \Delta SOC_{neq}(t). \tag{3.16}$$

Le SOC d'équilibre SOC_{eq} est la définition classique du SOC utilisée jusqu'ici (Équation 3.1), calculée par intégration du courant. L'écart du SOC à l'équilibre ΔSOC_{neq} est l'analogue de l'écart de

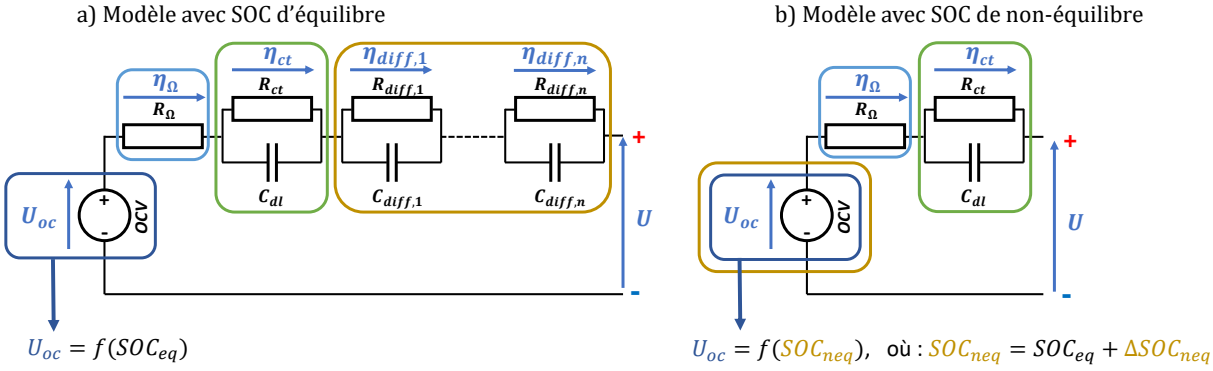


Figure 3.25 – Comparaison entre (a) le modèle électrique avec définition de SOC à l'équilibre et éléments Z_{RC} de diffusion et (b) le modèle proposé avec une définition de SOC de non-équilibre.

concentration à la surface d'une particule et à l'équilibre $\Delta c(R) = c(R) - c_{eq}$. Il s'agit de la partie dynamique de la définition du SOC proposée. Pour simplifier, il est considéré que ΔSOC_{neq} suit la dynamique d'un système du premier ordre :

$$\frac{\mathrm{d}\Delta SOC_{neq}(t)}{\mathrm{d}t} = \frac{\delta_{sneq} I(t)}{\tau_{sneq}} - \frac{\Delta SOC_{neq}(t)}{\tau_{sneq}}, \tag{3.17}$$

où δ_{sneq} (%$_{\mathrm{SOC}}$ A^{-1}) pilote la valeur de ΔSOC_{neq} en régime permanent et τ_{sneq} (s) est la constante de temps qui pilote la dynamique de ΔSOC_{neq}. L'identification de ces deux paramètres fait l'objet de la prochaine sous-section.

3.5.3 Identification des paramètres

Essais de calibration

De nouveaux essais de calibration sont réalisés pour identifier les paramètres du SOC dynamique SOC_{neq}. On recherche toujours de séparer les différentes contributions à la tension. Les profils de courant utilisés sont donc quasi-identiques :

- **Une spectroscopie d'impédance en mode GEIS.** Elle est effectuée selon les mêmes paramètres qu'à la sous-sous-section 3.3.3.2 afin d'obtenir la résistance ohmique R_Ω.
- **Des créneaux de courant courts.** Ils sont effectués selon les mêmes paramètres qu'à la sous-sous-section 3.3.3.2 afin d'obtenir la résistance de transfert de charge R_{ct}.
- **Des créneaux de courant longs.** Ils sont effectués de la même manière qu'à la sous-sous-section 3.3.3.2, aux mêmes 5 niveaux de courant I_p de charge/décharge, mais de durées plus longues. La durée de 30 s était *a posteriori* trop faible pour atteindre un régime permanent de la résistance de diffusion (Figure 3.19). Pour permettre l'atteinte d'un régime permanent de SOC_{neq}, leur durée est fixée à $t_p = 180$ s. La durée de la relaxation est fixée à $t_r = 45$ min. Ils permettent en théorie d'identifier les paramètres δ_{sneq} et τ_{sneq}.

Ces trois profils de courant sont réalisés pour un point de mesure à une température et répétés pour les 4 conditions T_e identiques. Contrairement aux essais de calibration précédents, la plage de SOC n'est pas balayée et les essais sont réalisés à 50 % de SOC uniquement. L'hypothèse de modélisation consiste en effet à ce que les variations de l'impédance avec le SOC (SOC_{eq}) peuvent être expliquées grâce à la nouvelle définition SOC_{neq}. À chaque température, l'essai dure environ 20 h (dont 14 h pour les créneaux de courant longs). Au total, ces essais représentent donc un peu plus de 3 jours.

Identification de l'écart du SOC à l'équilibre (ΔSOC_{neq})

Les deux premières étapes du traitement des données sont identiques à ce qui a été décrit dans la section précédente (identification de R_Ω et R_{ct}). Ensuite, et avant d'identifier les paramètres δ_{sneq} et τ_{sneq}, il faut estimer l'écart du SOC à l'équilibre ΔSOC_{neq} à partir des données de créneaux longs.

L'identification de ΔSOC_{neq} peut se faire en trois étapes. La première est d'isoler la partie de la réponse en tension qui dépend du SOC de non-équilibre ($U_{oc}\left(SOC_{neq}(t)\right)$). Celle-ci est égale à $U(t) - \left(\eta_\Omega(t) + \eta_{ct}(t)\right)$ (Équation 3.15). Cette étape est donc pareille à celle de l'identification des surtensions η_{diff} (Figure 3.20), mis à part qu'aucune estimation de la variation de l'OCV n'est nécessaire. La deuxième étape est d'estimer SOC_{neq}. Ceci peut être fait à partir des mesures de tension par inversion de la caractéristique de l'OCV $U_{oc} = f(SOC)$ (Figure 3.8). La troisième étape est alors d'estimer SOC_{eq}. Il est par exemple possible de le calculer à partir de l'Équation 3.1, où

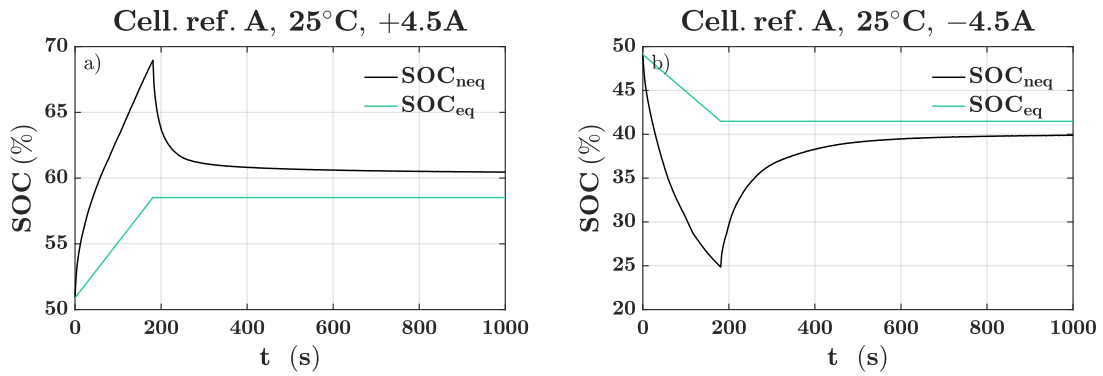


FIGURE 3.26 – Identification de ΔSOC_{neq} à partir de l'estimation de SOC_{neq} et SOC_{eq} lors des créneaux de courant de 3 min et la relaxation (présentée jusqu'à 1000 s) pour la cellule A à 25 °C et ±4,5 A (a) en charge et (b) en décharge.

$SOC_{ini} = SOC_{neq}(t = 0)$. La Figure 3.26 montre deux exemples, en charge et en décharge. Le SOC_{neq} calculé par intégration du courant est ainsi cohérent avec le SOC_{neq} estimé par inversion de la caractéristique de l'OCV. Le SOC_{neq} tend de plus en plus vers SOC_{eq} au cours de la relaxation. L'écart du SOC à l'équilibre ΔSOC_{neq} est alors identifié comme la différence entre la courbe noire et la courbe verte.

Il convient de remarquer que l'estimation du SOC_{neq} par inversion de la caractéristique de l'OCV produit des bons résultats pour les cellules dont l'OCV est pentu. Le SOC_{neq} est plus difficilement identifiable pour celles dont l'OCV est relativement plat. C'est par exemple ici le cas de la cellule C, à cause de son électrode positive au LFP.

La Figure 3.27 présente les ΔSOC_{neq} identifiés à ±1,5 A et à différentes températures. Le ΔSOC_{neq} est positif en charge et négatif en décharge. Il augmente quand la température diminue, ce qui sera donc également le cas du paramètre δ_{sneq}. Concernant la dynamique, le régime permanent semble plus rapidement atteint vers les hautes températures. Le paramètre τ_{sneq} pourrait donc augmenter quand la température diminue. Enfin, une relative symétrie entre la charge et la décharge peut être observée.

La Figure 3.28 rapporte les ΔSOC_{neq} identifiés à différentes températures et à différents courants. L'écart ΔSOC_{neq} estimé augmente en général de moins en moins lorsque le courant augmente. Le

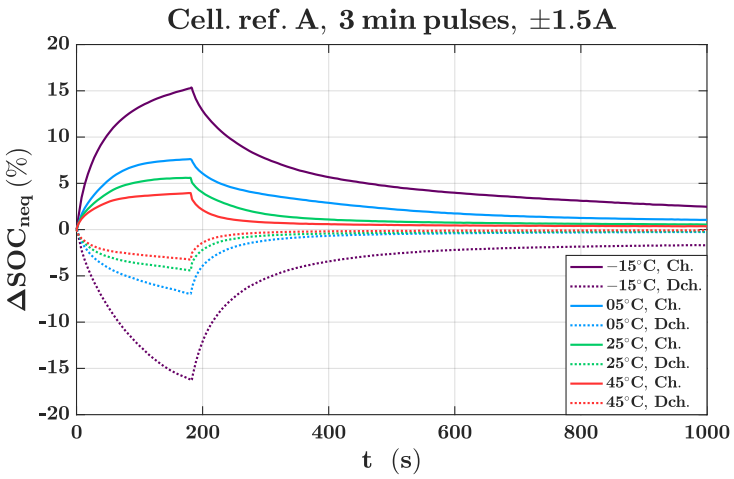


FIGURE 3.27 – ΔSOC_{neq} identifié pendant les créneaux de courant de 3 min et la relaxation (présentée jusqu'à 1000 s) pour cellule A, à ±1,5 A et à différentes températures.

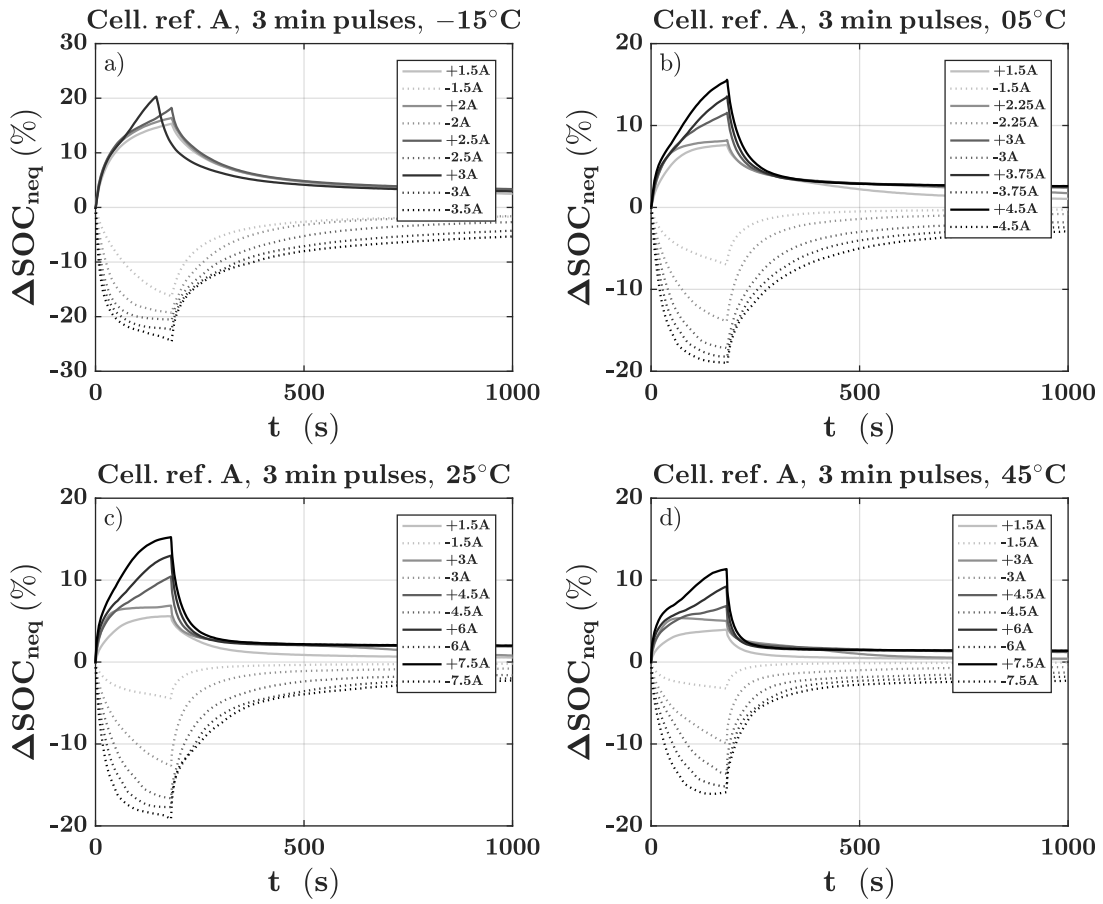


FIGURE 3.28 – ΔSOC_{neq} identifié pendant les créneaux de courant de 3 min et la relaxation (présentée jusqu'à 1000 s) pour la cellule A, à différents courants et différentes températures.

paramètre δ_{sneq} semble donc diminuer avec l'augmentation du courant. Concernant la dynamique, il est possible de remarquer un établissement plus rapide du régime permanent lorsque le courant augmente (surtout visible dans les données de décharge). La constante de temps τ_{sneq} pourrait donc diminuer lorsque le courant augmente. La symétrie entre la charge et la décharge est moins observable aux plus fortes valeurs de courant qu'à ±1,5 A. Ceci pourrait être causé par l'utilisation de la caractéristique $U_{oc} = f(SOC)$, qui a été mesurée uniquement dans le sens de la charge. Ceci conduit à sous-estimer le ΔSOC_{neq} en charge et à le surestimer en décharge.

Identification de δ_{sneq} et τ_{sneq}

L'identification de δ_{sneq} et de τ_{sneq} est faite par ajustement de l'Équation 3.18 (solution de 3.17) aux données de ΔSOC_{neq} des créneaux. La Figure 3.29 rapporte les valeurs identifiées à différentes températures et à différents courants. Le paramètre δ_{sneq} (Figure 3.29(a)) suit les sensibilités identifiées à la température et au courant lors de l'analyse des données de ΔSOC_{neq}. La différence entre la charge et la décharge est relativement faible et semble être causée par l'utilisation de l'OCV mesuré uniquement en charge. Sa dépendance au courant peut être prise en compte par la même fonction que pour la résistance de transfert de charge (Équation 3.10). Ceci moyenne les données en charge et en décharge et gomme en partie les sous-estimations et sur-estimations de ΔSOC_{neq} causées par l'inversion de l'OCV mesuré en charge. Pour la constante de temps τ_{sneq} (Figure 3.29(b)), les sensibilités à la température et au courant sont plus ambiguës. Un deuxième ajustement est donc réalisé en fixant τ_{sneq} à sa valeur moyenne de 42,9 s.

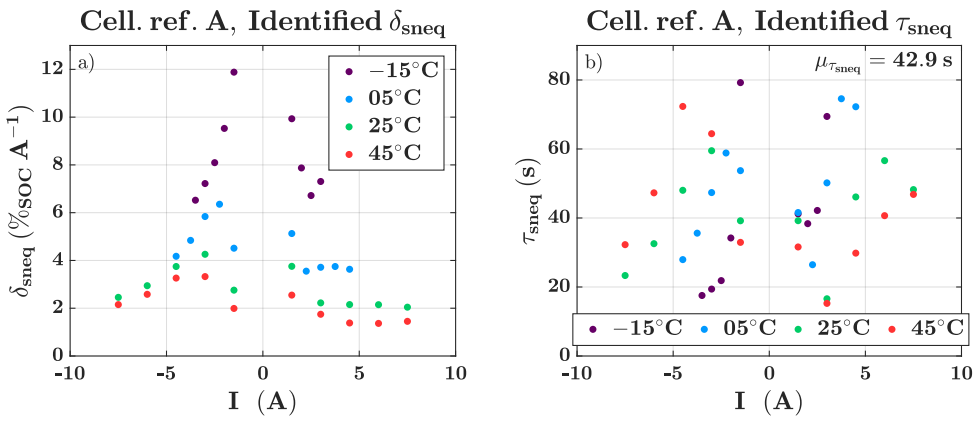


FIGURE 3.29 – Valeurs de (a) δ_{sneq} et (b) τ_{sneq} identifiées par ajustement de Équation 3.18 pour la cellule A à différents courants et différentes températures.

$$\Delta SOC_{neq}(t) = \delta_{sneq} I_p \left(1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau_{sneq}}\right)\right), \quad \text{pour } 0 < t \leq t_p \tag{3.18}$$

La Figure 3.30 résume le sous-modèle du paramètre δ_{sneq}. Sa dépendance au courant à une température donnée est prise en compte par une équation identique à celle utilisée pour R_{ct} (3.10). L'ajustement est présenté par la Figure 3.30(a). Ceci fait apparaître deux sous-paramètres $\delta_{sneq,I=0}$ et $k_{I,sneq}$, qui dépendent tous deux de la température. L'ajustement est fait avec une loi de type Arrhenius (Équation 3.6). Il est présenté par la Figure 3.30(b) pour $\delta_{sneq,I=0}$ et par la Figure 3.30(c) pour $k_{I,sneq}$.

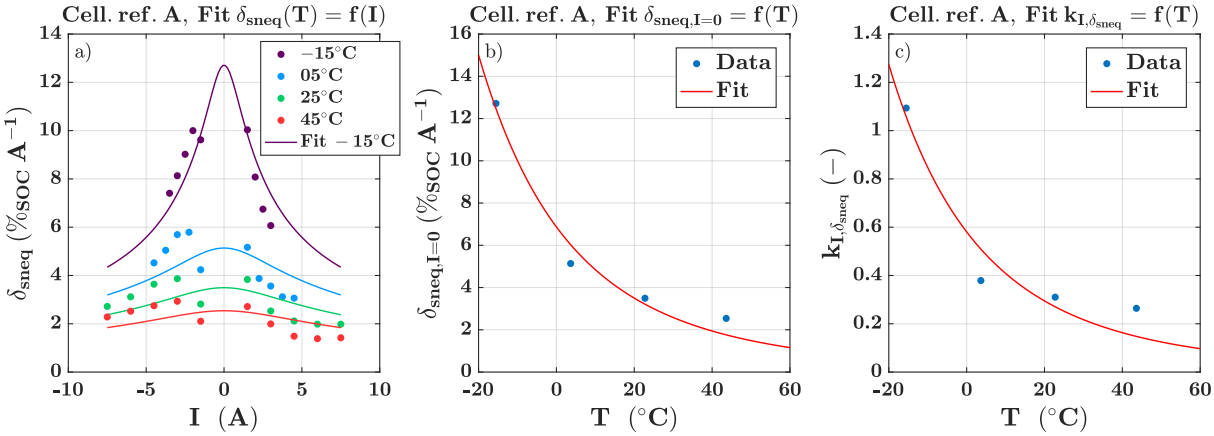


FIGURE 3.30 – Identification du sous-modèle de $\delta_{sneq} = f(T, I)$: (a) ajustement de $\delta_{sneq}(T) = f(I)$, (b) ajustement de $\delta_{sneq,I=0} = f(T)$ et (c) ajustement de $k_{I,\delta_{sneq}} = f(T)$.

3.5.4 Explication des dépendances SOC-I des résistances de diffusion

Le modèle de SOC_{neq} mis en place est finalement utilisé pour proposer une explication aux sensibilités de la résistance de diffusion R_{diff} observées à la section précédente (Figure 3.22(a)). Il s'agit des sensibilités au SOC, au courant et à son sens. La Figure 3.31 prend en exemple la cellule A à 25 °C et aux deux régimes de ±1C et ±2C.

Pour chaque SOC_{eq}, un ΔSOC_{neq} est calculé de manière statique. Celui-ci permet d'estimer l'addition de l'OCV et des surtensions de diffusion à chaque SOC_{eq} d'après l'Équation 3.19, par équivalence entre les deux modèles. Leur addition est représentée Figure 3.31(a). Le ΔSOC_{neq} est positif en charge et négatif en décharge, comme indiqué. Sur l'échelle de SOC_{eq}, ceci a pour effet de dé-

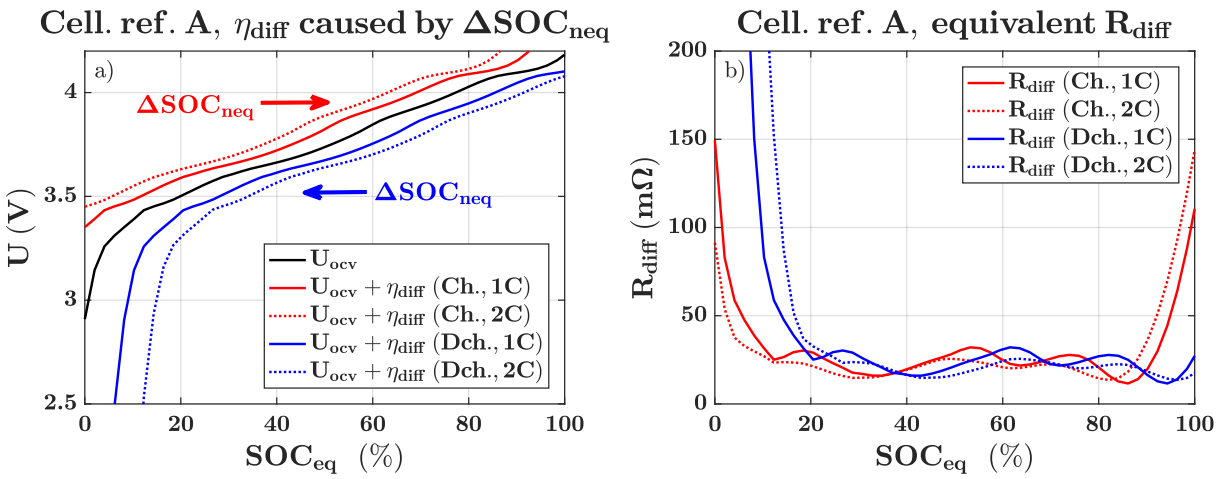


FIGURE 3.31 – Explication des dépendances SOC-I des résistances de diffusion à partir du modèle de SOC_{neq} (ex. pour la cellule A, à 25 °C) : (a) surtension η_{diff} causée par le ΔSOC_{neq} à 1C et 2C en charge et en décharge et (b) résistance R_{diff} équivalente.

caler les caractéristiques de la courbe d'OCV dans le sens opposé : vers la gauche en charge, et vers la droite en décharge.

$$U_{oc}\left(SOC_{neq}\right) = U_{oc}\left(SOC_{eq}\right) + \eta_{diff}\left(SOC_{eq}\right). \tag{3.19}$$

Pour chaque SOC_{eq}, la résistance de diffusion équivalente peut alors être estimée par l'Équation 3.20. Elle est représentée par la Figure 3.31(b). Les sensibilités de R_{diff} observées à la section précédente sont alors retrouvées. À bas SOC (< à 20 %), la résistance de diffusion en décharge est supérieure à celle en charge. Ceci est expliqué par le fait que le courant va dans le sens de la forte pente de l'OCV (Figure 3.31(a)). De même à haut SOC (> à 90 %), la résistance en charge est supérieure car le courant va vers la zone de plus forte pente. Pour la même raison, on retrouve également l'inversion du sens de variation de R_{diff} avec le régime de courant, selon le SOC et le sens du courant.

$$R_{diff}\left(SOC_{eq}\right) = \frac{\eta_{diff}\left(SOC_{eq}\right)}{I}. \tag{3.20}$$

Le modèle développé d'une définition dynamique du SOC, dite de non-équilibre SOC_{neq}, permet donc d'expliquer les sensibilités observées de la résistance de diffusion en fonction du SOC et du courant. La prochaine section propose en plus de comparer ce modèle à des données expérimentales de charge et décharge CC-CV, à différents régimes de courant et à différentes températures. Il est pour cela couplé au modèle thermique développé au chapitre précédent.

3.6 Comparaison du modèle électro-thermique à des données expérimentales

Essais de charges et décharges CC-CV pour comparaison

Un des objectifs de la modélisation thermique et électrique était d'étendre le domaine de validité des modèles aux forts courants de charge, et ce dans une plage de conditions de fonctionnement représentative de l'utilisation d'un véhicule. Pour cela, des essais ont été effectués selon un protocole de charge référence, le protocole CC-CV, à 3 températures et 3 régimes de courant différents. Ils ont également été réalisés en décharge, afin de comparer les prédictions du modèle selon le sens du courant.

Les trois températures ont été sélectionnées (i) pour représenter des conditions thermiques respectivement froides, tempérées et chaudes, et (ii) à des points différents de ceux utilisés pour la calibration. Elles sont les suivantes : $T_e = \begin{bmatrix} 0 & 20 & 40 \end{bmatrix}$ °C. La température est contrôlée avec une enceinte climatique CLIMATS. Les trois régimes de courant ont été définis par rapport à la cellule A, qui est la plus énergétique et la plus représentative des véhicules électriques actuels. Le premier régime de courant choisi correspond à une charge standard, considérée comme non dégradante. Le deuxième est représentatif d'un régime de charge rapide moyen tel qu'il était au début de cette thèse. Enfin, le troisième représente un régime de charge rapide vers lequel devrait tendre progressivement les véhicules électriques. Pour la cellule A, ces 3 régimes correspondent respectivement à C/2, 1C et 2C. Les valeurs de courant utilisés sont résumées dans le Tableau 3.5. Le courant de fin de charge I_{cv} est fixé à la valeur $I_{ref} = C/10$. Les tensions de fin de charge/décharge U_{cv} sont les limites de tension U_{max} et U_{min} respectives à chaque cellule. Les charges et décharges sont ainsi complètes.

TABLE 3.5 – Niveaux de courants I_{cc} et I_{cv} des essais de charges et décharges CC-CV utilisés pour la comparaison au modèle.

Réf. cell.	**A**	**B**	**C**	**D**
Q_{nom}	3,0 Ah	2,5 Ah	1,1 Ah	43,0 Ah
I_{cc}	$\begin{bmatrix} 1{,}5 & 3 & 6 \end{bmatrix}$ A	$\begin{bmatrix} 1{,}5 & 3 & 6 \end{bmatrix}$ A	$\begin{bmatrix} 1{,}5 & 3 & 6 \end{bmatrix}$ A	$\begin{bmatrix} 43 & 65 & 100 \end{bmatrix}$ A
I_{cv}	0,3 A	0,25 A	0,11 A	4,3 A

Couplage électro-thermique et mise en place d'un simulateur

Le modèle électrique et le modèle thermique sont comparés aux données expérimentales de manière conjointe. Ils sont pour cela couplés et intégrés à un simulateur dont le principe est illustré par la Figure 3.32. Le simulateur est intégré dans l'environnement MATLAB-SIMULINK.

La température de cœur de la cellule T_c, sortie du modèle thermique, est une entrée du modèle électrique. Elle affecte le calcul de l'OCV U_{oc}, des différentes contributions à la résistance interne et de l'écart du SOC à l'équilibre ΔSOC_{neq}. Les sorties du modèle électrique, sont des entrées du modèle thermique. L'OCV U_{oc} et la tension U permettent le calcul des pertes électriques. Le SOC (SOC_{eq}) permet le calcul de la chaleur entropique. En plus du couplage des deux modèles, un bloc de contrôle de la charge (et de la décharge) est ajouté. Le protocole CC-CV y est intégré. Il contrôle ainsi le courant I selon la tension de la cellule U et les paramètres du protocole définis. Le courant I est alors une entrée des deux modèles. La simulation est donc effectuée en boucle

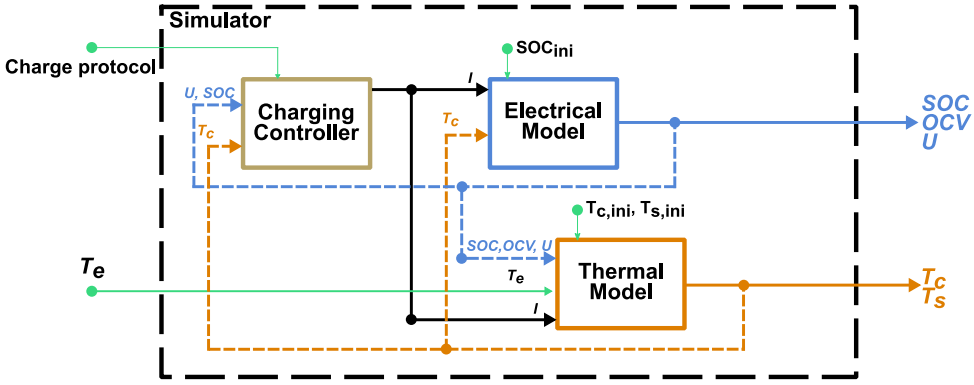


FIGURE 3.32 – Schéma de principe de l'intégration du modèle électro-thermique couplé et d'un bloc de contrôle de la charge dans le simulateur.

fermée, sans utiliser de profil de courant issu de données expérimentales.

Les modèles thermiques et électriques utilisés pour la simulation dépendent de la réf. de cellule. Concernant le modèle thermique, le modèle Th. A (Tableau 2.2) est utilisé pour la cellule D, et le modèle Th. Ds (Tableau 2.8) est utilisé pour les cellules A, B et C. Concernant le modèle électrique, le modèle avec définition de SOC de non-équilibre SOC_{neq} (Figure 3.25(b)) est utilisé pour les cellules A, B et D, et le modèle avec définition de SOC d'équilibre SOC_{eq} et éléments Z_{RC} de diffusion (Figure 3.25(a)) est utilisé pour la cellule C.

Parmi les paramètres du modèle électro-thermique, le seul paramètre de simulation est le coefficient d'échange thermique entre la cellule et l'extérieur h. Il n'a pas été estimé pour les cellules dans l'enceinte CLIMATS au cours du chapitre précédent. Il a par contre été évalué à 43,6 W m^{-2} K^{-1} pour le cylindre en aluminium (Tableau 2.4). Il fait ici l'objet d'une optimisation pour chaque condition de simulation. L'optimisation est faite de manière à minimiser l'écart entre la température de surface T_s expérimentale et simulée, d'après le critère des moindres carrés. La solution est bornée entre 10 et 70 W m^{-2} K^{-1}.

Comparaison modèle-expérience

Les résultats des charges et décharges CC-CV pour la cellule A sont présentés au sein de ce chapitre. Les résultats des charges des cellules B, C et D sont également disponibles dans les annexes (section A.2).

La Figure 3.33 compare la tension U et la température T_s entre la simulation et l'expérience pour les charges CC-CV et la cellule A. Pour ces conditions, le Tableau 3.6 rapporte le coefficient h estimé par optimisation, et les erreurs quadratiques moyennes sur la tension $RMSE_U$ et la température $RMSE_{T_s}$ de la simulation par rapport à l'expérience.

En charge, le modèle sous-estime de manière systématique la tension de quelques dizaines de millivolts (Figure 3.33). Cela pourrait être causé par une sous-estimation soit des résistances R_Ω et R_{ct}, soit de l'écart ΔSOC_{neq}. Au plus faible courant, il est possible d'observer un décalage progressif de la simulation par rapport à l'expérience vers la fin de la charge. Outre une sous-estimation du ΔSOC_{neq}, ceci pourrait également être causé par la non prise en compte de la dépendance de R_{ct} au SOC dans ce modèle. L'erreur sur la tension reste cependant faible. De plus, elle n'augmente pas lorsque le courant augmente et la température diminue (Tableau 3.6). Ensuite, les durées de la phase CV et celles de la charge complète estimées en simulation sont en bon accord avec l'expérimental. Pour ces raisons, le modèle électrique est adapté à l'étude de charges rapides dans un large intervalle de conditions thermiques.

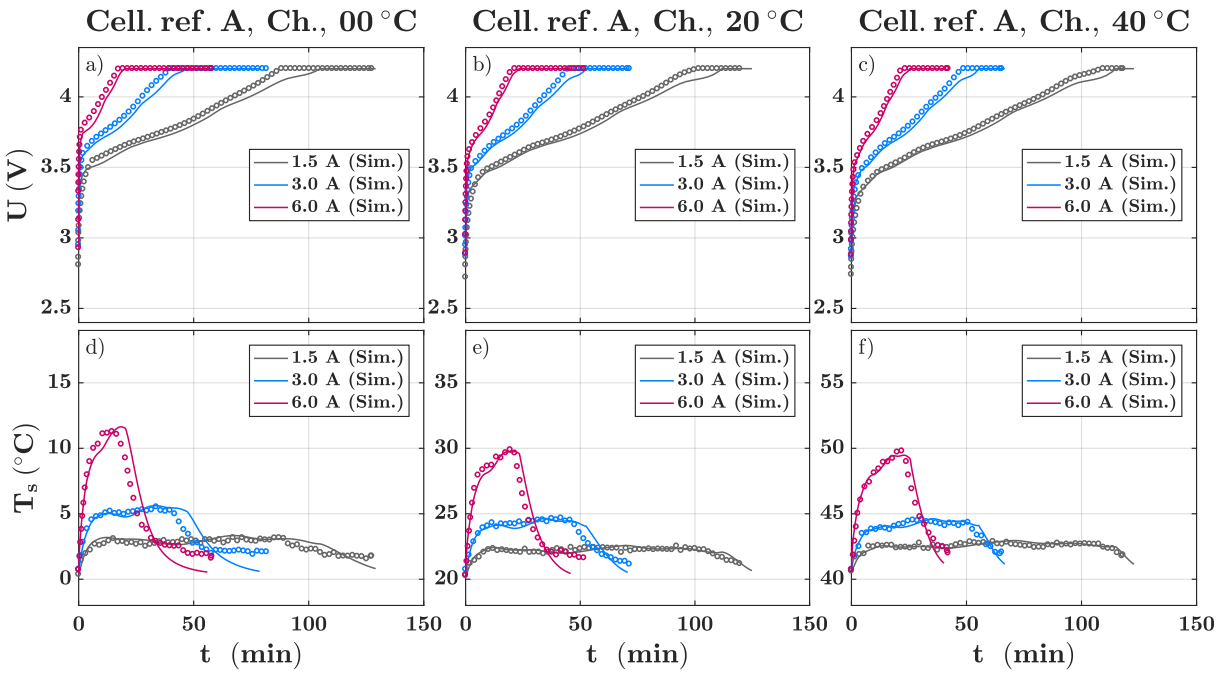


Figure 3.33 – Comparaison de la tension (haut) et de la température (bas) entre la simulation et des **charges** CC-CV à différents courants et différentes températures pour la réf. de cellule **A**.

Table 3.6 – Coefficients d'échange estimés et erreurs sur la tension et la température de surface du modèle par rapport à des **charges** CC-CV pour la réf. de cellule **A**.

T_e	0 °C			20 °C			40 °C		
I_{cc}	1,5	3,0	6,0	1,5	3,0	6,0	1,5	3,0	6,0
h (W m^{-2} K^{-1})	25	47	65	20	40	64	15	35	58
$RMSE_U$ (mV)	46	37	36	44	37	24	38	38	29
$RMSE_{T_s}$ (°C)	0,3	0,8	1,2	0,2	0,4	0,9	0,2	0,3	0,7

Le profil de température simulé est cohérent avec celui mesuré expérimentalement (Figure 3.33). Cela montre la bonne prise en compte de la compétition entre la chaleur entropique et les autres sources de chaleur. Cependant, l'écart entre la simulation et l'expérience est réduit du fait de l'optimisation sur le coefficient h. Ce dernier varie significativement entre les différentes conditions (Tableau 3.6), alors que chaque essai est effectué dans la même enceinte. Notamment le coefficient h estimé augmente quand le courant augmente. Ce résultat est commun aux trois cellules 18650 (réfs. A, B et C), mais n'est pas observé pour la cellule pouch réf. D (annexe section A.2). Cela montre que le modèle Th. Ds construit au chapitre précédent n'explique pas totalement encore le comportement thermique des cellules 18650. Une autre possibilité est une prise en compte erronée des pertes électriques par l'Équation 2.7.

Toujours pour la cellule A, les résultats pour les décharges CC-CV sont rapportés par la Figure 3.34 et le Tableau 3.7. La tension simulée est en très bon accord avec la tension mesurée pour une première partie de la décharge. Dans une deuxième partie, à partir d'environ la moitié de la décharge, la tension simulée est sur-estimée. Ceci pourrait en partie être causé par un effet d'hystérésis de l'OCV. Un tel effet ne serait pas pris en compte ici, car la caractéristique de l'OCV utilisée n'a été mesurée qu'en charge. L'erreur sur la tension en décharge est donc supérieure à celle mesurée en charge (Tableau 3.7). Pour les deux plus hauts niveaux de courant, le modèle basé sur ΔSOC_{neq}

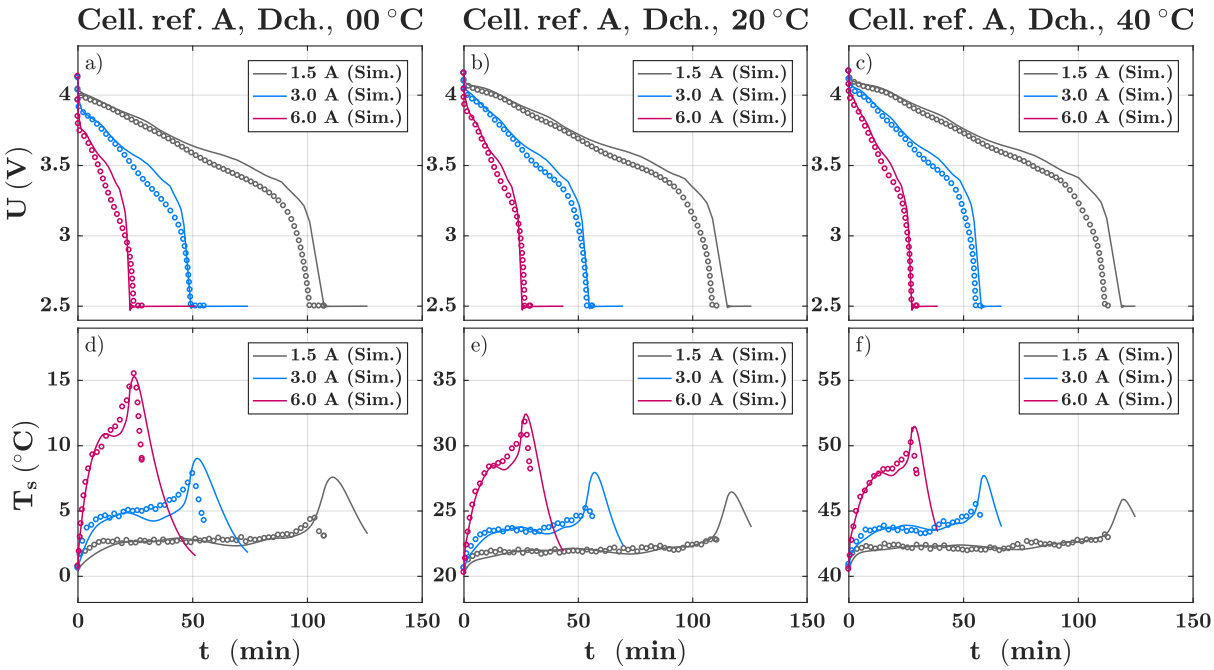


Figure 3.34 – Comparaison de la tension (haut) et de la température (bas) entre la simulation et des **décharges** CC-CV à différents courants et différentes températures pour la réf. de cellule **A**.

Table 3.7 – Coefficients d'échange estimés et erreurs sur la tension et la température de surface du modèle par rapport à des **décharges** CC-CV pour la réf. de cellule **A**.

T_e	0 °C			20 °C			40 °C		
I_{cc}	1,5	3,0	6,0	1,5	3,0	6,0	1,5	3,0	6,0
h (W m^{-2} K^{-1})	26	51	63	20	45	67	14	37	64
$RMSE_U$ (mV)	84	75	128	114	45	110	124	85	53
$RMSE_{T_s}$ (°C)	0,6	1,0	0,9	0,2	0,5	0,9	0,2	0,4	0,7

prévoit bien l'apparition de la brusque pente vers la tension basse U_{min}. De même que pour la charge, le profil de température simulé est cohérent avec l'expérimental (Figure 3.34). Le coefficient h estimé est du même ordre qu'en charge pour chaque condition T_e/I_{cc} (Tableau 3.7).

Pour conclure l'étude de la modélisation électrique, des discussions proposent un retour sur les observations de ce chapitre. Avant cela, le modèle électro-thermique est appliqué pour estimer la charge-abilité des différences références de cellule.

3.7 Application du modèle à l'estimation de la charge-abilité

Un des objectifs de la thèse est d'estimer la charge-abilité théorique des différentes cellules en fonction de leurs caractéristiques électro-thermiques. Le modèle peut être utilisé à cette fin, les caractéristiques de capacité, d'OCV et d'impédance étant déterminées. La charge-abilité fait référence à la puissance de charge maximale que peut accepter une cellule, c'est à dire jusqu'à quel point elle peut être chargée rapidement.

En pratique, les fabricants de cellules indiquent des conditions de fonctionnement maximales qui limitent la puissance de charge, par exemple une tension U_{max} et un courant I_{max}. Si l'on considère la tension limite haute U_{max} comme fixée pour éviter des réactions secondaires indésirables, alors le courant est la variable à augmenter pour réduire le temps de charge. Le profil de courant maximal pour ne pas dépasser la limite de tension haute revient à effectuer une charge CV à la tension $U_{cv} = U_{max}$. C'est ce qui est fait ici par simulation, afin d'estimer un temps de charge minimal théorique.

La Figure 3.35(a) prend l'exemple de la cellule A et compare la simulation d'une charge CV et d'une charge CC-CV avec $I_{cc} = 4$ A (indication I_{max} du fabricant), depuis 0% de SOC jusqu'à 100% ($I_{cv} = C/10$) et à 25 °C. Un pic de courant extrêmement important apparaît au début de la charge CV. Il est déterminé par la hauteur du saut de tension et par la valeur de la résistance $R_\Omega + R_{ct}$. Le courant diminue néanmoins rapidement avec la charge d'une portion de la capacité et l'établissement des surtensions de diffusion. Il atteint la valeur de 4 A en 9 min, pendant lesquelles 86% de la capacité est chargée. Dans une dernière phase, le courant est significativement diminué et les derniers 14 % de SOC sont chargés en 18 min, soit un temps de charge total de 27 min. Cette dernière portion de la charge CV est identique à la phase CV de la charge CC-CV. Cela montre que la charge à très forts régimes de courant doit nécessairement être partielle pour tirer pleinement parti de son potentiel de réduction du temps de charge.

La Figure 3.35(b) compare les temps de charge minimaux théoriques en charge CV des différentes cellules entre -15 °C et 45 °C. En général, le temps de charge des cellules de plus faible capacité est réduit. C'est par exemple le cas cellules B et C par rapport à la cellule A. Cependant, cette tendance peut s'inverser selon l'impédance des cellules, dont les valeurs élevées diminuent le courant. Pour cette raison également, le temps de charge diminue vers les températures élevées, qui accélèrent la cinétique des cellules. À 45 °C, le temps de charge minimal théorique varie entre 4 min, pour la

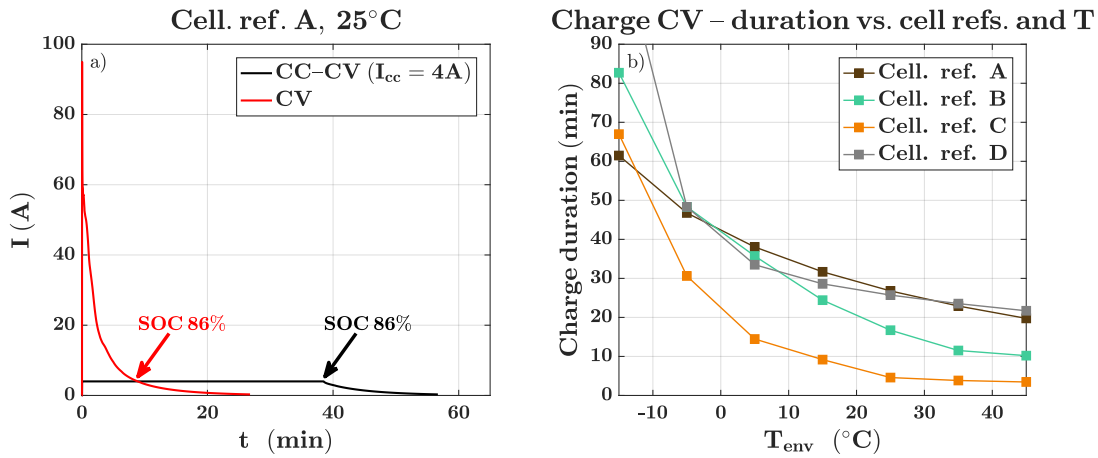


FIGURE 3.35 – Estimation de la charge-abilité en charge CV par simulation : (a) comparaison du courant en fonction du temps pour une charge CC-CV avec $I_{cc} = 4$ A et une charge CV et (b) comparaison des temps de charge pour des charges CV entre les 4 cellules à différentes températures.

cellule C, et 22 min, pour la cellule D. À la vue des valeurs estimées, il semble difficile de charger les cellules dans une durée inférieure à 60 min pour des températures négatives, hormis la cellule C.

Ces estimations par simulation de charge CV donne un potentiel théorique de réduction du temps de charge. Cependant, elles ne prennent pas en compte l'influence des forts régimes de courant sur la dégradation. La dégradation en charge rapide pourrait en effet limiter ce potentiel de réduction du temps de charge. L'effet du courant sur le vieillissement des cellules est l'objet du chapitre suivant.

3.8 Discussions concernant la modélisation électrique

Synthèse a posteriori des dépendances physiques des paramètres électriques

Une synthèse *a priori* des dépendances aux conditions de fonctionnement des paramètres électriques a été proposée lors de la présentation du modèle initial (Figure 3.3) dans le Tableau 3.1. Cette synthèse a motivé la mise en place d'une procédure de calibration pour séparer les différents paramètres et identifier certaines dépendances aux conditions de fonctionnement. Le Tableau 3.8 propose une synthèse *a posteriori* des dépendances qui ont pu être identifiées et celle qui ont été prises en compte dans le modèle :

- La capacité maximale Q_{max} a été considérée comme une constante, en accord avec la définition du SOC utilisée (Équation 3.1). Cette définition a également été nommée plus tard SOC d'équilibre.
- L'OCV U_{oc} a été considéré comme dépendant de la température et du SOC (Équation 3.2). La dépendance à la température avait déjà été mesurée avec l'estimation du coefficient $\frac{\partial U_{oc}}{\partial T}$ dans le chapitre 2. Elle reste beaucoup plus faible que la dépendance au SOC, et influence plus le comportement thermique qu'électrique. L'OCV n'a été mesuré qu'en charge et l'hystérésis n'a pas été étudié.
- La résistance ohmique R_Ω (définie comme le minimum de la partie réelle de l'impédance, Figure 3.5(b)) a été considérée comme dépendante de la température. Sa dépendance à la température est cependant plus faible que celle des autres contributions à la résistance interne (Figure 3.10, Figure 3.13 et Figure 3.22(a)). Son invariabilité avec le SOC est visible sur la Figure 3.9(a).
- La résistance de transfert de charge R_{ct} (définie comme la résistance entre R_Ω et le début de la pente à basse fréquences dans un diagramme de Nyquist, Figure 3.5(b)) a été considérée comme dépendante de la température, du SOC et du courant. Sa dépendance à l'état-de-charge est classée comme « faible » car elle dépend de la cellule (Figure 3.13). Sa dépendance au courant est surtout importante à très basse température (Figure 3.17(a)). En outre, il a été montré qu'elle ne dépendait pas du sens du courant de charge/décharge (Figure 3.15).
- La constante de temps de transfert de charge τ_{ct} n'a pas été intégrée au modèle, à la vue de sa très faible valeur. Elle varie cependant grandement avec la température (Figure 3.12), et varie, selon cette définition, avec le SOC (fréquences du deuxième demi-cercle sur Figure 3.12). Elle semble ne pas dépendre du courant (Figure 3.15).

Table 3.8 – Paramètres du modèle électrique initial (Figure 3.3) et dépendances physiques *a posteriori* (+ : dépendance faible existante, ++ : dépendance forte existante, ? : dépendance à vérifier, ✔ : dépendance prise en compte dans le modèle).

	Température	État-de-charge	Courant	Sens Ch./Dch.
Q_{max}				
U_{oc}	+, ✔	++, ✔		+
R_Ω	+, ✔			
R_{ct}	++, ✔	+, ✔	+, ✔	
τ_{ct}	++	+		
R_{diff}	++, ✔	++, ✔	++, ✔	++, ✔
τ_{diff}	?	?	?	?

- La résistance de diffusion R_{diff} (définie comme le reste de la contribution à la résistance) a été considérée comme dépendante de la température, du SOC et du sens du courant. Les résultats ont montré qu'elle variait avec les quatre types de conditions de fonctionnement (Figure 3.22(a)). En particulier, elle semble être la principale source de différence de la résistance interne entre la charge et la décharge (Figure 3.19). En outre, une inversion du sens de la dépendance au courant a été observée (Figure 3.19). Cette inversion est également observable dans [Allart 2017]. La dépendance au courant de R_{diff} n'a pas été pris en compte dans le modèle, mais a plutôt motivé un second modèle.
- La constante de temps de diffusion τ_{diff} a été considérée comme une constante dans le modèle. La Figure 3.15 montre qu'elle dépend des quatre types de condition de fonctionnement. Les tendances de variation ne sont cependant pas claires. D'après l'étude de [Damay 2015], elle varie avec la température et le courant, et est indépendante du SOC.

Implications du modèle considéré sur la procédure de calibration

Les dépendances des paramètres de l'impédance nécessitent de répéter la caractérisation dans un certain nombre de conditions de fonctionnement. Cela se traduit par des essais très longs, qui constituent la majorité de la procédure de calibration. La procédure utilisée ici représente 10 jours d'essais environ.

Un second modèle a été proposé pour expliquer la dépendance au SOC et au régime de courant des surtensions de diffusion. Il est basé sur la définition d'un SOC dit de non-équilibre, dynamique, qui modifie le calcul de l'OCV. Ce modèle a été calibré en réalisant la caractérisation à un seul point de SOC à chaque température. La procédure utilisée ici représente environ 3 jours d'essais.

La comparaison de ce modèle à des résultats expérimentaux a montré qu'il explique globalement bien la réponse en tension pour des charges et décharges complètes, dans différentes conditions de courant et de température (Figure 3.33 et Figure 3.34). Ceci impliquerait donc qu'il est possible de ne pas prendre en compte la dépendance au SOC des paramètres de l'impédance. Ceci évite de balayer toute la plage de SOC à chaque température, ce qui réduit considérablement la durée de la procédure de calibration.

Des écarts entre le modèle et l'expérience peuvent cependant être observés en tout début et toute fin de charge et de décharge. Cela pourrait éventuellement être causé par un effet du SOC : (i) sur la résistance R_{ct} ou sur (ii) l'écart du SOC à l'équilibre ΔSOC_{neq}. Le Tableau 3.9 propose donc une synthèse des dépendances identifiées de ce modèle, et laisse une interrogation sur ces deux points.

Table 3.9 – Paramètres du modèle électrique avec définition de SOC de non-équilibre (Figure 3.25(b) et dépendances physiques (+ : dépendance faible existante, ++ : dépendance forte existante, ? : dépendance à vérifier, ✔ : dépendance prise en compte dans le modèle).

	Température	État-de-charge	Courant	Sens Ch./Dch.
Q_{max}				
U_{oc}	+, ✔	++, ✔		+
R_{Ω}	+, ✔			
R_{ct}	++, ✔	?	+, ✔	
δ_{sneq}	++, ✔	?	++, ✔	
τ_{sneq}	?	?	?	?

3.9 Conclusion sur la modélisation électrique

Ce chapitre était consacré à la modélisation du comportement électrique par des modèles à circuits électriques équivalents. Dans le cadre de notre étude de la charge rapide, le lien entre la sollicitation en courant et la réponse en tension a fait l'objet d'une attention particulière.

Une première calibration a été réalisée pour un circuit électrique équivalent de type classique. La procédure de calibration est constituée de deux essais distincts : (i) la détermination de l'OCV et (ii) la détermination de l'impédance. Concernant l'impédance, des solutions ont été proposées pour séparer les différentes contributions, afin d'identifier les dépendances des paramètres aux conditions de fonctionnement (température, SOC, régime de courant et sens). Pour cela, une caractérisation à la fois fréquentielle, avec de l'EIS, et temporelle, avec des créneaux de courant (courts, pour les dynamiques rapides, longs, pour les dynamiques lentes), a été utilisée. Ces deux modes de caractérisation se complètent mutuellement. Les résultats ont montré que deux contributions à l'impédance dépendent du régime de courant : la résistance dite de transfert de charge et la résistance dite de diffusion. Il a été vu également que la résistance de diffusion est la principale source de différences de la résistance interne entre la charge et la décharge. Elle présente aussi les dépendances les plus complexes aux conditions de fonctionnement. Notamment, une inversion du sens de variation de la résistance de diffusion selon le SOC et le sens du courant a été observée. Cette inversion semble se produire dans les zones de SOC où l'OCV varie fortement.

Ces dernières observations sur la résistance de diffusion ont motivé le développement d'un second modèle et d'une seconde calibration. Ce modèle fait une analogie avec la manière dont les modèles électro-chimiques prennent en compte les surtensions de diffusion : un effet de la concentration en lithium sur le potentiel de circuit ouvert des deux électrodes. Ceci a conduit à proposer une définition du SOC dite de non-équilibre, qui a un effet sur la tension de circuit ouvert de la cellule. En pratique, celle-ci ajoute une partie dynamique au SOC dit d'équilibre, calculé par intégration du courant, ce qui permet de ne pas utiliser d'éléments Z_{RC} de diffusion. Pour l'identification des paramètres du SOC de non-équilibre, il est proposé d'inverser la caractéristique de l'OCV en fonction du SOC à partir des mesures de tension. L'identification est alors possible pour les cellules dont l'OCV est pentu, mais limitée pour celles dont l'OCV est plat. Enfin, l'utilisation du modèle a permis de calculer une résistance de diffusion équivalente et de retrouver les variations observées avec le SOC, le régime de courant et son sens.

Un simulateur a été mis en place pour coupler le modèle électrique au modèle thermique développé au chapitre précédent. Il a été comparé de manière systématique à des essais expérimentaux de charges et décharges CC-CV complètes, réalisés dans différentes conditions de courant et de température. Le modèle électrique basé sur le SOC de non-équilibre montre un bon accord avec l'expérimental. Il pourrait ainsi être une piste pour à la fois simplifier la prise en compte des surtensions de diffusion et réduire la durée de la procédure de calibration, en enlevant la nécessité de balayer toute la plage de SOC. De plus l'erreur quadratique moyenne, inférieure à 50 mV en charge, est relativement constante dans les différentes conditions de température et de courant. Ceci montre que le modèle construit est adapté à l'étude de la charge rapide dans différentes conditions thermiques.

Enfin, le modèle électro-thermique construit est utilisé pour estimer la charge-abilité des cellules. Ceci est fait selon des charges CV à la tension limite haute, de manière à obtenir un profil de courant maximal et à en déduire un temps de charge minimal théorique. Pour une charge complète et une cellule très énergétique, ce dernier est estimé à environ 42 min à 0 °C, 29 min à 20 °C et 22 min à 40 °C. Le prochain chapitre est alors consacré à l'étude de l'effet du courant sur la dégradation, de manière à clarifier les possibilités de réduction du temps de charge.

Chapitre 4

Modélisation du vieillissement en cyclage et étude expérimentale de la dégradation en charge rapide selon un protocole référence

Le courant est un facteur connu d'accélération du vieillissement des batteries. Sa prise en compte est ici cruciale, car la répétition d'une charge rapide non-contrôlée peut négativement impacter la durée de vie de la batterie du véhicule. Ainsi, un protocole de charge doit être validé en vieillissement avant toute implémentation. L'objet de ce chapitre est d'étudier l'influence du courant sur la dégradation selon les conditions dans lesquelles peut être effectuée la charge d'un véhicule électrique. Il est divisé en deux sections, qui correspondent à deux études distinctes.

La première concerne la modélisation du vieillissement en cyclage de la cellule pouch étudiée, qui utilise les données du projet Mobicus. Les données de cyclage représentent 17 essais qui font varier 4 facteurs : la température, l'état-de-charge, et le courant de charge/décharge. La section commence par décrire les apports de la littérature sur la modélisation du vieillissement, les objectifs de la sous-étude et les essais réalisés, définis selon la méthode des plans d'expériences. Ensuite, la structure d'un modèle de vieillissement précédemment développé à l'IMS est réutilisée. Le modèle est enfin calibré et comparé à des résultats expérimentaux. Son domaine de validité est étendu. La section conclut par des discussions sur la réduction des efforts de calibration et les prédictions du modèle à forts courants.

La deuxième section est une campagne de vieillissement accéléré selon un protocole de charge CC-CV, considéré comme référence. Elle est menée sur les trois cellules cylindriques étudiées, de manière à comparer leur dégradation dans des conditions similaires. Tout d'abord, les apports de la littérature sur le vieillissement en charge rapide sont présentés, les objectifs de la sous-étude déduits, et les essais réalisés présentés. Ils font varier 3 facteurs : le courant de charge, la tension de fin de charge et la température de l'environnement. Les résultats sont ensuite rapportés selon l'impact de chacun. Ils permettent d'identifier les paramètres importants à contrôler selon la cellule, pour obtenir un compromis entre la réduction du temps de charge et de la dégradation.

Sommaire

4.1 Modélisation du vieillissement en cyclage à partir des données du projet MOBICUS **134**
- 4.1.1 Apports de la littérature concernant les modèles de vieillissement 134
- 4.1.2 Campagne d'essais de vieillissement accéléré 138
- 4.1.3 Équations du modèle et paramètres à identifier 141
- 4.1.4 Calibration du modèle 142
- 4.1.5 Comparaison du modèle à des données expérimentales 148
- 4.1.6 Discussions sur les prédictions du modèle de l'effet du courant 150

4.2 Étude expérimentale comparative de la dégradation en charge rapide CC-CV **154**
- 4.2.1 Apports de la littérature concernant la dégradation en charge rapide 154
- 4.2.2 Expériences de vieillissement accéléré 158
- 4.2.3 Influence du courant de charge sur la dégradation 162
- 4.2.4 Influence de la tension de fin charge sur la dégradation 164
- 4.2.5 Influence de la charge sur la dégradation selon les conditions thermiques . . 165
- 4.2.6 Discussions sur le lien entre réduction du temps de charge et dégradation . 166

4.3 Conclusion sur la modélisation et l'étude du vieillissement **171**

4.1 Modélisation du vieillissement en cyclage à partir des données du projet MOBICUS

4.1.1 Apports de la littérature concernant les modèles de vieillissement

Les cellules de batteries se dégradent au cours du temps et de leur utilisation. Des revues existantes proposent une synthèse des différents mécanismes de vieillissement identifiés dans les accumulateurs lithium-ion [Wohlfahrt-Merhrens et al. 2004 ; Vetter et al. 2005 ; Broussely et al. 2005 ; Agubra et al. 2013 ; Birkl et al. 2017]. Ils ont pour conséquences principales une perte de capacité et une augmentation de résistance interne, ce qui affecte les performances des cellules respectivement en énergie et en puissance. Les mécanismes de vieillissement et leurs magnitudes dépendent : (i) des matériaux de la cellule, (ii) de la conception de la cellule et (iii) des conditions de fonctionnement [Palacín 2018].

Deux modes de dégradation peuvent être distingués selon les conditions de fonctionnement : (i) le mode calendaire, lorsqu'aucun courant n'est appliqué et (ii) le mode en cyclage, lorsque les cellules sont soumises à des cycles de charge/décharge. Pour un véhicule électrique, ils correspondent respectivement aux phases de stationnement et de recharge/conduite. Lors du mode calendaire, le principal mécanisme de dégradation rapporté est la croissance de la couche d'interphase électrolyte/solide (SEI) [Pinson et al. 2013]. Ce mécanisme s'accélère à température et SOC élevés. Lors du mode en cyclage, les principaux mécanismes de dégradation rapportés sont le dépôt du lithium sur l'électrode négative [Li et al. 2014] et les divers mécanismes liés à l'activité mécanique dans les deux électrodes [Laresgoiti et al. 2015 ; Lin et al. 2017 ; Ahmed et al. 2017]. La dégradation est accélérée lorsque le courant et la largeur de la plage de cyclage s'élèvent. Les mécanismes de vieillissement en cyclage dépendent également de la température [Waldmann et al. 2014b].

La modélisation du vieillissement a donc des utilités multiples : (i) le diagnostic, afin de comprendre les causes de la dégradation, (ii) le pronostique, afin de prévoir la durée de vie dans différentes conditions de fonctionnement, et (iii) la déduction de stratégies d'usage, afin de contrôler les conditions de fonctionnement pour limiter le vieillissement. Tous sont relativement importants pour notre étude sur la charge rapide, mais le dernier est le point majeur dans l'objectif de contrôler la charge. Dans ce cadre, une synthèse des apports de la littérature est proposée selon plusieurs point clefs. Les objectifs de l'étude en sont déduits.

Types de modèles de vieillissement

Trois approches de modélisation du vieillissement peuvent être distingués : (i) les modèles physico-chimiques, (ii) les modèles semi-empiriques et (iii) les modèles « boîte noire ».

L'approche physico-chimique consiste à modéliser les mécanismes de dégradation par des équations qui se rapprochent des premiers principes. Des modèles ont été proposés pour des mécanismes spécifiques tels que : la croissance de SEI [Christensen et al. 2004 ; Safari et al. 2009 ; Pinson et al. 2013], le dépôt du lithium [Legrand et al. 2014], l'activité mécanique en général [Verbrugge et al. 2009 ; Christensen 2010], les fractures de la matière active [Christensen et al. 2006 ; Zhao et al. 2010], ou la fracture et reformation de la SEI [Laresgoiti et al. 2015]. Des mécanismes différents ont aussi été couplés dans un seul modèle [Purewal et al. 2014 ; Jin et al. 2017 ; Yang et al. 2017 ; Yang et al. 2018]. Ils permettent une description détaillée du vieillissement. Ils se fondent sur la structure d'un modèle électrochimique-thermique couplé, ce qui engendre différents inconvénients, notamment la difficulté d'identification des paramètres par des méthodes non-intrusives et le coût de calcul élevé.

L'approche semi-empirique consiste à acquérir des données dans des conditions expérimentales variées et d'en déduire une fonction mathématique qui exprime la dégradation en fonction des facteurs de vieillissement. De nombreux modèles semi-empiriques ont été proposés, prenant par exemple en compte l'influence : de la température [Bloom et al. 2001 ; Park et al. 2017], de l'état-de-charge ou de la tension [Ecker et al. 2012 ; Schmalstieg et al. 2014 ; Sarasketa-Zabala et al. 2016 ; Redondo-Iglesias et al. 2017 ; Hoog et al. 2018 ; Naumann et al. 2018] pour le calendaire, du courant [Muenzel et al. 2015 ; Baghdadi et al. 2016a ; Petit et al. 2016 ; Suri et al. 2016], et/ou de la plage de cyclage [Gyan et al. 2013 ; Schmalstieg et al. 2014 ; Sarasketa-Zabala et al. 2016] pour le cyclage. Ils permettent une compréhension intermédiaire, qui met en avant l'influence relative de chaque facteur de vieillissement considéré, sans distinguer les mécanismes. Leur principal inconvénient est la nécessité de réaliser des essais de vieillissement accéléré dans un certain nombre de conditions. Le choix de ces conditions détermine la précision du modèle.

L'approche de type « boîte-noire » consiste à utiliser des données disponibles afin d'entraîner un modèle par des méthodes d'apprentissage automatique (*machine learning* en ang.). Des études ont appliqué ces méthodes à l'estimation du vieillissement des batteries [Nuhic et al. 2013 ; Barré et al. 2014 ; Richardson et al. 2017]. Leur principal avantage est qu'aucune connaissance du vieillissement n'est nécessaire *a priori*, alors que leur principal inconvénient est la nécessité de données massives pour entraîner un modèle suffisamment précis. De plus ils ne distinguent pas les mécanismes de dégradation, et l'influence relative de chaque facteur de vieillissement n'est pas explicite.

Dans la suite, l'approche semi-empirique est utilisée. Les entrées nécessaires à un tel modèle sont directement obtenues du modèle électro-thermique couplé mis en place auparavant, ce qui permet le couplage.

Modèles de vieillissement semi-empiriques

Une synthèse des modèles de vieillissement semi-empiriques est proposée dans la thèse d'I. Baghdadi [Baghdadi 2017]. Les études diffèrent par leur campagne de vieillissement, la structure mathématique du modèle établi, et la méthodologie d'établissement de ce modèle. Cette diversité limite la généralisation du modèle et, en amont, de la méthode à de nouvelles références de cellules pour plusieurs raisons.

Certaines études ne prennent pas en compte l'influence de certains facteurs de vieillissement majeurs. Par exemple, le SOC dans le cas du vieillissement calendaire [Bloom et al. 2001 ; Park et al. 2017], ou alors la température et le courant dans le cas du vieillissement en cyclage [Schmalstieg et al. 2014 ; Sarasketa-Zabala et al. 2016]. Les données de calibration ne représentent alors pas complètement les conditions de fonctionnement d'un véhicule électrique. Il en suit que la structure mathématique des modèles ne prend pas en compte certains mécanismes de vieillissement. Par exemple, le dépôt du lithium est physiquement causé par de fortes surtensions. Il s'agit donc d'une interaction entre la température, l'état-de-charge et le courant à l'échelle de ces modèles. Celle-ci n'est généralement pas présente dans les modèles proposés.

Par ailleurs, le couplage entre le mode calendaire et le mode de cyclage est à préciser. Des études se concentrent soit sur le calendaire [Bloom et al. 2001 ; Grolleau et al. 2014 ; Park et al. 2017 ; Redondo-Iglesias et al. 2017 ; Naumann et al. 2018], soit sur le cyclage [Gyan et al. 2013 ; Muenzel et al. 2015 ; Ouyang et al. 2016 ; Suri et al. 2016]. D'autres études prennent en compte les deux modes de vieillissement et deux modèles sont généralement distingués. Le modèle en calendaire réprésente le vieillissement en fonction du temps et le modèle de cyclage est basé soit sur la quantité de charge accumulée [Purewal et al. 2014 ; Schmalstieg et al. 2014 ; Petit et al. 2016], soit

sur le nombre de cycles [Smith et al. 2013 ; Hoke et al. 2014]. Une question est alors l'unification des deux modèles, par exemple en représentant également le cyclage en fonction du temps [Gyan et al. 2013].

Contexte du projet MOBICUS

Cette sous-étude s'inscrit dans le contexte du projet MOBICUS[1] (2014-2017). Il s'agit d'un projet collaboratif français mettant en commun des moyens d'essais, des données expérimentales et des travaux de modélisation. Il impliquait 12 partenaires : Renault, Valeo, EDF, Siemens, Enedis, Controlsys, DBT-CEV, IFPEN, CEA, IFSTTAR, IMS-Bordeaux et EIGSI-La Rochelle. D'autres partenaires étaient également invités : Groupe PSA, SAFT, UTC-Compiègne et La Poste.

Il fait suite à deux autres projets nationaux : SIMSTOCK (2007-2011), portant sur le vieillissement en cyclage, et SIMCAL (2009-2012), portant sur le vieillissement en calendaire. Ils ont donné lieu à de nombreuses publications ([Kassem et al. 2012 ; Gyan et al. 2013 ; Grolleau et al. 2014 ; Eddahech et al. 2014 ; Eddahech et al. 2015 ; Baghdadi et al. 2016a ; Edouard et al. 2016 ; Petit et al. 2016 ; Redondo-Iglesias et al. 2017] pour SIMCAL, et [Dudézert et al. 2009 ; Safari et al. 2010 ; Hafsaoui et al. 2010 ; Gyan et al. 2013 ; Baghdadi et al. 2016a ; Petit et al. 2016] pour SIMSTOCK). Ces travaux ont permis des avancées dans la mise en place de campagnes d'essais et dans le développement de structures mathématiques pour la modélisation du vieillissement.

Le projet MOBICUS étudie à la fois les modes calendaire et de cyclage, qui représentent les conditions d'usage d'un véhicule électrique. Les principaux objectifs du projet étaient d'étudier et de modéliser le couplage entre vieillissement calendaire et en cyclage, et d'en déduire des stratégies de prolongation de la durée de vie des batteries. La campagne d'essai du projet a été présentée lors de deux communications [Ben Marzouk et al. 2016 ; Grolleau et al. 2016]. Elle a été mise en œuvre à l'aide de la méthodologie des plans d'expériences, ce qui lui assure un cadre rigoureux. De plus, les données de cyclage représentent 17 essais qui varient quatre facteurs : la température, l'état-de-charge, et le courant de charge/décharge. Elles sont donc une opportunité pour mieux comprendre l'influence du courant sur la durée de vie dans le cadre de notre étude.

Études précédentes au laboratoire IMS

Le laboratoire IMS a une longue expérience sur l'étude du vieillissement des systèmes de stockage de l'énergie. Il a été étudié pour les accumulateurs [Eddahech 2013 ; Baghdadi 2017 ; Zhang 2019] mais aussi pour les super-condensateurs [El Brouji et al. 2009 ; Briat et al. 2010 ; German et al. 2014]. Dans les travaux d'A. Eddahech, un modèle de vieillissement de la résistance interne est proposé pour le mode calendaire [Eddahech 2013]. Par ailleurs, différentes méthodes d'estimation de l'état-de-santé ont été développées à l'IMS [Eddahech et al. 2012 ; Eddahech et al. 2014 ; Baghdadi et al. 2016b ; Zhang et al. 2018].

La modélisation du vieillissement était le principal sujet des travaux d'I. Baghdadi [Baghdadi 2017]. Après un état-de-l'art des modèles de vieillissement, un modèle inspiré de la cinétique chimique est construit [Baghdadi et al. 2016a]. Sa structure mathématique a l'avantage de permettre de combiner le vieillissement en calendaire et en cyclage dans une seule expression et d'être compatible avec la simulation. De plus, le modèle peut être appliqué à la fois pour l'évolution de la capacité et de la résistance interne.

La suite de cette section rapporte l'analyse d'une partie des nouveaux résultats de vieillissement du projet MOBICUS en utilisant le modèle précédemment construit par I. Baghdadi. Les résultats de

1. Pôle mov'eo. *Fiche du projet MOBICUS*. [En ligne] https://pole-moveo.org/projets/mobicus/ [Consulté le 03/12/2019].

cette analyse ont fait l'objet d'une publication [Mathieu et al. 2017]. Ici, on se concentre sur deux contributions apportées : (i) la méthode de calibration et (ii) la prise en compte de l'impact du courant dans différentes conditions de fonctionnement. Par ailleurs, des stratégies de réduction de l'effort de calibration du modèle de vieillissement ont été proposées dans [Mathieu et al. 2017 ; Baghdadi et al. 2017].

Objectifs de l'étude de la modélisation du vieillissement proposée

L'analyse des travaux existants sur la modélisation du vieillissement a permis de dégager les objectifs de notre étude :

- Étendre le domaine de validité en courant, température, état-de-charge du modèle développé par I. Baghdadi.
- Proposer une structure mathématique qui permette la prise en compte des principaux mécanismes de vieillissement.
- Préciser la méthode d'obtention de cette structure mathématique.
- Déterminer l'intérêt du modèle développé pour l'application de contrôle de la charge.

4.1.2 Campagne d'essais de vieillissement accéléré

Ces paragraphes présentent une partie de la campagne de vieillissement mise en place par les partenaires du projet MOBICUS. Ses résultats sont utilisés par la suite.

Cellules étudiées

La cellule étudiée dans cette section est la référence D. Il s'agit d'une cellule pouch (LMO-NMC/G) de capacité nominale Q_{nom} = 43 Ah pour une densité d'énergie nominale E_{nom} = 167 Wh kg^{-1}. Ses autres principales caractéristiques ont été présentées dans le Tableau 1.9.

Trois cellules subissent chaque essai afin de vérifier la répétabilité. Pour les essais en cyclage, chaque essai est fait sur un module de trois cellules en série.

Le protocole de charge standard utilisé était le suivant : charge CC-CV de paramètres I_{CC} = 43 A (1C), U_{cv} = 4,2 V (×3 pour les modules), I_{CV} = 2,2 A (C/20). À la fin de ce protocole, les cellules sont considérées complètement chargées (SOC = 100 %) et c'est à partir de cette référence que les cellules sont déchargées à un SOC donné.

Essais en cyclage basés sur un plan d'expérience D-optimal

Pour les essais de cyclage, les facteurs de vieillissement retenus sont : la température ambiante (T), l'état-de-charge moyen (SOC), le courant de charge (I_C) et le courant de décharge (I_D). Les notations indiquées dans les parenthèses sont celles employées par la suite.

La température T est variée selon 3 niveaux : 0 °C, 25 °C et 45 °C. Ces derniers ont été choisis de manière à distinguer des comportements de vieillissement à basses ou hautes températures.

L'état-de-charge moyen SOC est varié selon 4 niveaux : 30 %, 65 %, 80 % et 90 %. Les cellules sont cyclées à ±5 % de ces états-de-charge moyens, soit un ΔSOC de 10 %. L'objectif était de mesurer l'influence du cyclage dans différentes fenêtres de SOC ou de tension, qui représentent différents niveaux de lithiation des électrodes.

Les courants I_C et I_D sont variés selon 2 niveaux : `min` et `MAX`, respectivement pour des valeurs de 14 A (C/3) et 43 A (1C). Ces niveaux ont été choisis pour représenter une charge/conduite moins ou plus rapide/consommatrice.

Pour ces quatre facteurs de vieillissement et leurs niveaux choisis, une campagne d'essai constituée de chaque combinaison possible (selon un plan factoriel) dénombre 48 essais. Cependant, le nombre d'essais réalisable était limité à 17 pour des raisons logistiques. Pour respecter cette contrainte, la méthodologie des plans d'expériences optimaux (*optimal design of experiments* en ang., un domaine des statistiques) a été utilisée pour choisir les combinaisons à réaliser. Un plan D-optimal a été choisi, le critère de D-optimalité étant la maximisation du déterminant de la matrice d'information (soit $\det({}^tXX)$, où X est la matrice du plan) [Atkinson et al. 2007].

Dans un but de modélisation, les plans d'expériences peuvent être utilisés sur la base que toute fonction peut être approchée par un polynôme sur un domaine restreint de ses paramètres. Un tel polynôme peut s'écrire comme dans l'Équation 4.1. La variable Y représente ici la réponse mesurée, qui dépend des facteurs contrôlés X_i. Les termes de l'équation représentent différents effets : le premier est le terme constant, le deuxième représente les effets linéaires, le troisième les effets d'interactions, le quatrième les effets quadratiques, et etc. Les coefficients β sont alors les coefficients associés à chaque effet du modèle.

$$Y = \beta_0 + \sum_i \beta_i X_i + \sum_{i \neq j \neq \ldots} \beta_{ij\ldots} X_i X_j \ldots + \sum_i \beta_{ii} X_{ii} + \ldots + \epsilon. \tag{4.1}$$

Un tel modèle doit être fourni *a priori* pour obtenir un plan optimal. En effet, les plans optimaux visent à maximiser l'information obtenue pour un modèle particulier. Le modèle *a priori* pour l'obtention du plan D-optimal a été choisi sur la base des connaissances précédentes du vieillissement. Il contient tous les effets linéaires de chaque facteur et deux effets d'interaction : (i) entre T et SOC de manière à décrire la croissance de SEI et (ii) entre T et I_C pour décrire le dépôt du lithium. Un retour sur ces hypothèses et le plan d'expérience défini est proposé dans [Mathieu et al. 2017].

Les positions des 17 conditions expérimentales du plan D-optimal ainsi déterminé sont représentées Figure 4.1.

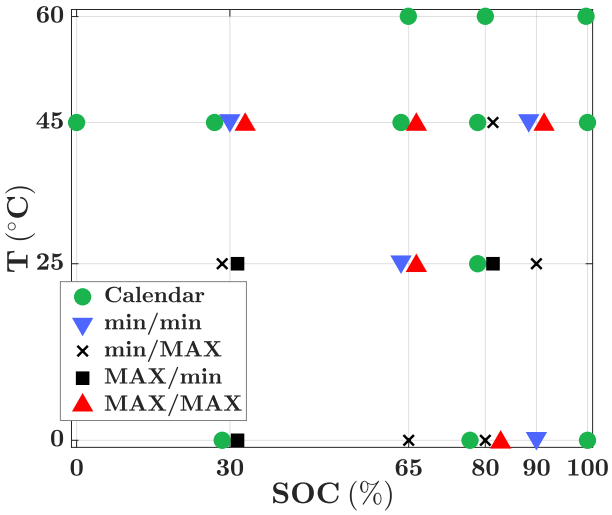


Figure 4.1 – Conditions expérimentales des essais de cyclage et de calendaire utilisés pour la calibration du modèle en fonction du SOC et de T. Les combinaisons de I_C/I_D sont indiquées par les marqueurs.

Essais calendaires

En plus des essais en cyclage, 10 essais calendaires sont réalisés. La température T est variée selon 4 niveaux entre 0 °C et 60 °C. Le SOC est varié selon 5 niveaux entre 0 % et 100 %.

Les positions des 10 conditions expérimentales en calendaire sont représentées par les disques verts Figure 4.1. Tous les niveaux de SOC sont effectués à 45 °C, et toute les niveaux de T sont effectués à 80 % de SOC, de manière à observer respectivement l'influence du SOC à haute température et l'influence de la température à haut SOC. De plus, trois niveaux de SOC sont effectués à 0 °C de manière à observer l'influence du SOC à basse température également.

Autres essais

Les essais précédemment décrits sont ceux utilisés dans cette section pour la calibration du modèle de vieillissement. Pour le valider, les résultats d'essais mixtes calendaire/cyclage sont utilisés. Leur principe est d'alterner des périodes de repos et des périodes de cyclage selon un certain ratio. Les périodes de cyclage se font également à ±5 % autour d'un SOC moyen. Les 6 conditions d'essais choisies sont résumées dans le Tableau 4.1.

D'autres essais ont également été effectués dans le cadre du projet MOBICUS. De plus amples informations peuvent être trouvées dans [Ben Marzouk et al. 2016 ; Grolleau et al. 2016].

Table 4.1 – Conditions d'essais mixtes calendaire/cyclage.

N°	T (°C)	SOC (%)	I_C (A)	I_D (A)	Ratio cyclage/total
1	25	80	MAX	MAX	2h/12h
2	25	65	MAX	MAX	2h/12h
3	25	65	MAX	MAX	6h/12h
4	45	80	MAX	MAX	2h/12h
5	45	65	MAX	MAX	2h/12h
6	45	65	MAX	MAX	6h/12h

Procédures expérimentales

Le protocole des essais de cyclage commence par une décharge jusqu'au SOC moyen −5 % depuis l'état chargé. Les cellules sont ensuite chargées au courant I_C jusqu'à ce que les Ah chargés représentent 10 % de la capacité. Si la limite de tension haute est atteinte en premier, un maintien de tension est appliqué. Après 10 s de pause, les cellules sont déchargées au courant I_D de la même manière et ces cycles de charge/décharge sont ensuite répétés.

Le protocole des essais de calendaire commence par la décharge au SOC depuis l'état chargé. Ensuite les cellules sont laissées au repos et la tension n'est pas maintenue. Les cellules sont donc sujettes à l'auto-décharge.

Des caractérisations intermédiaires (checkups) sont réalisées toutes les 5 semaines de vieillissement. Elles sont réalisées à 25 °C et sur les cellules individuelles, extraites de leur module. Des mesures de capacité et résistance interne sont effectuées. Seules les mesures de capacités sont analysées dans cette section. Elles ont été mesurées en charge et en décharge selon un protocole CC-CV de paramètres : I_{CC} = 4,3 A (C/10), $U_{CV,cha}$ = 4,2 V, $U_{CV,dch}$ = 3,0 V et I_{CV} = 2,2 A (C/20). Les résultats présentés sont la moyenne des mesures en charge et en décharge.

Pour plus d'informations sur les moyens d'essais et les protocoles expérimentaux du projet MOBICUS, il est possible de se référer à [Ben Marzouk et al. 2016 ; Mathieu et al. 2017].

Les données de vieillissement des essais en cyclage et en calendaire sont rapportées par la Figure 4.2. Les essais de cyclage étaient répartis sur 3 vagues d'environ 6 mois et certains essais calendaires ont duré jusqu'à 24 mois. La modélisation et la calibration vont par la suite permettre d'interpréter ces résultats.

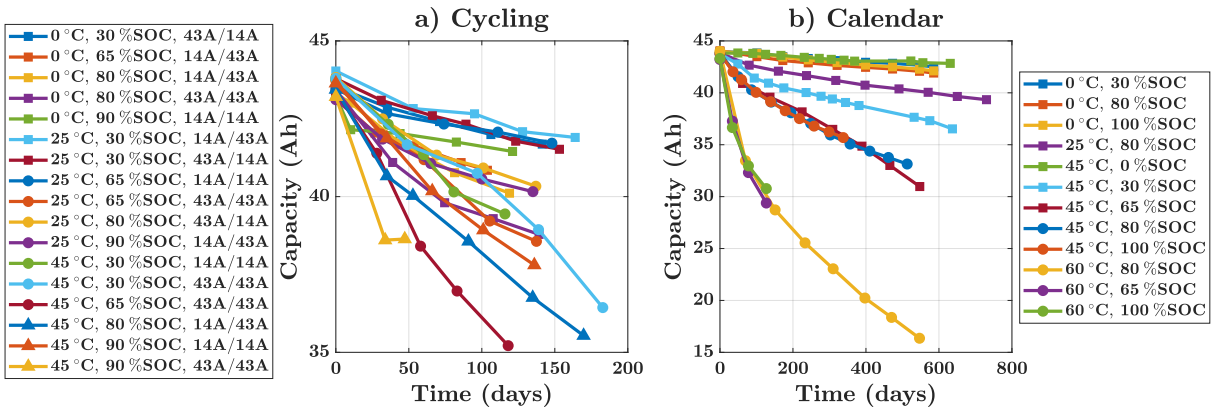


Figure 4.2 – Données d'évolution de la capacité lors du projet MOBICUS en a) cyclage et b) calendaire. Les capacités indiquées sont les moyennes des trois cellules à chaque caractérisation.

4.1.3 Équations du modèle et paramètres à identifier

Modèle de vieillissement

Le modèle utilisé ici est celui développé par I. Baghdadi [Baghdadi et al. 2016a ; Baghdadi 2017]. Il est basé sur le modèle dit de Dakin, qui est inspiré de la cinétique des réactions chimiques. La loi de dégradation d'un accumulateur proposée est

$$\frac{d\xi}{dt^{\alpha_\xi}} = -k_\xi(X_i)\xi. \tag{4.2}$$

Dans cette équation :

- ξ est l'indicateur de vieillissement qui évolue avec le temps t et qu'on cherche à modéliser. Celui-ci peut être une capacité Q, une résistance R ou alors les indicateurs d'états-de-santé SOH_Q et SOH_R.
- k_ξ est le taux de dégradation. Il dépend des facteurs de vieillissement X_i considérés.
- α_ξ est le facteur de dépendance au temps. Ce paramètre donne un degré de liberté supplémentaire pour mieux adapter le modèle à tendance de dégradation mesurée dans le temps.

Ce modèle est basé sur une équation différentielle car c'est sous cette forme qu'il doit être utilisé pour simuler la dégradation dans des conditions variées. De plus, il est basé sur le temps, ce qui permet une intégration simplifiée en simulation ainsi que le passage du mode calendaire au mode cyclage. Dans des conditions constantes (*i.e.* en considérant les facteurs de vieillissement constants), la solution de l'équation différentielle s'écrit

$$\xi(t) = \xi_0 exp\left(-k_\xi(X_i)t^{\alpha_\xi}\right). \tag{4.3}$$

Dans ce cas, ce modèle représente donc la dégradation de ξ avec le temps selon une exponentielle décroissante. La forme de cette exponentielle est pilotée par le facteur de dépendance au temps α_ξ et sa pente par le taux de dégradation k_ξ. Ces deux derniers sont les deux paramètres à calibrer. Le paramètre α_ξ est une constante à fixer, alors que k_ξ est une fonction des facteurs de vieillissement. La difficulté de la calibration réside donc dans la mise en place d'une expression du taux de dégradation k_ξ. Quelques exemples d'expressions de taux de dégradation de la littérature sont présentés dans la suite.

Exemples d'expression du taux de dégradation

Par exemple, Redondo-Iglesias *et al.* ont proposé de modéliser la perte de capacité en vieillissement calendaire selon l'expression 4.4 [Redondo-Iglesias et al. 2017]. Il s'agit d'une loi d'Arrhenius modifiée où le facteur pré-exponentiel A et l'énergie d'activation b dépendent du SOC.

$$k_Q(T, SOC) = A(SOC)exp\left(-\frac{b(SOC)}{T}\right). \tag{4.4}$$

Par ailleurs, I. Baghdadi *et al.* ont proposé l'expression 4.5 pour modéliser la perte de capacité en cyclage [Baghdadi et al. 2016a], où d est une fonction de T. L'expression comprend donc un terme d'interaction entre la température et le courant.

$$k_Q(T, SOC, I) = A\left(exp\left(-\frac{b}{T}\right)exp\left(cSOC\right)exp\left(d(T)I\right)\right). \tag{4.5}$$

Dans la suite, l'influence des facteurs considérés et de leurs interactions sur le taux de dégradation de la capacité est étudiée. L'objectif est donc de déterminer les termes importants dans l'expression du taux de dégradation k_Q.

4.1.4 Calibration du modèle

La calibration du modèle consiste en 3 étapes : (i) fixer le facteur de dépendance au temps α_Q à une valeur constante, (ii) identifier les taux de dégradation $k_{Q,j}$ de chaque essai j avec α_Q fixé et (iii) exprimer le taux de dégradation k_Q comme une fonction des facteurs de vieillissement X_i.

Identification du facteur de dépendance au temps α_Q

Le facteur de dépendance au temps α_Q doit tout d'abord être fixé de manière à fixer la dimension des $k_{Q,j}$. Le paramètre α_Q peut être identifié par régression linéaire, en passant l'expression 4.3 deux fois au logarithme népérien [Baghdadi et al. 2016a] :

$$\ln\left(-\ln\left(\frac{Q(t)}{Q_0}\right)\right) = \ln\left(k_Q\right) + \alpha_Q \ln\left(t\right). \tag{4.6}$$

L'ajustement à 4.6 est fait en laissant la valeur des paramètres $\left(k_Q, \alpha_Q\right)$ libre. La Figure 4.3(a) montre un exemple d'ajustement pour les données de capacité d'une cellule d'un essai. Ceci peut être fait pour chaque cellule n de chaque essai j et on obtient un ensemble de valeurs $\alpha_{Q,j,n}$.

Pour sélectionner une valeur la plus adaptée, il est proposé de réaliser une optimisation sur la valeur de α_Q sur la base d'un critère. Le critère proposé est la maximisation du coefficient de détermination moyen R^2_{avg}. Le résultat est montré Figure 4.3(b). La valeur du facteur de dépendance au temps est fixé par la suite à l'optimum $\alpha_Q = 0{,}706$.

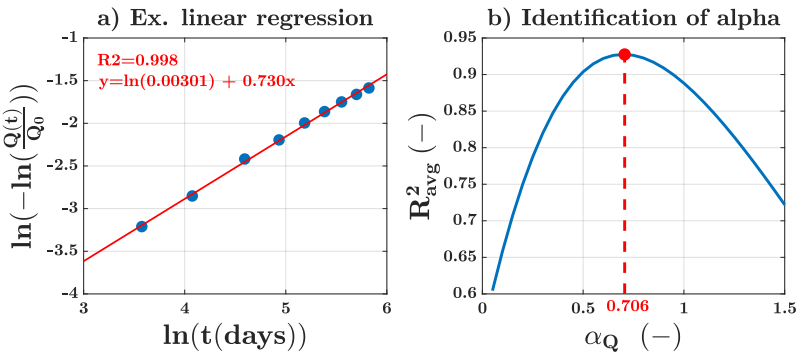


Figure 4.3 – Identification du facteur de dépendance au temps α_Q : (a) exemple de régression avec 4.6 pour l'essai calendaire à 45 °C, 80 % de SOC et (b) identification de α_Q par optimisation sur le critère R^2_{avg}.

Pour commenter cette valeur, il est possible de faire un développement limité au premier ordre de l'Équation 4.3. Celui-ci donne l'Équation 4.7. Pour une valeur $\alpha_Q = 0{,}5$, le développement limité est équivalent à une perte de capacité linéaire selon la racine carré du temps $\sqrt{t}$, qui a été rapportée par de nombreuses études [Marongiu et al. 2015 ; Gyan et al. 2013 ; Bloom et al. 2001 ; Sarasketa-Zabala et al. 2016 ; Smith et al. 2013], notamment pour le vieillissement calendaire. La valeur ici trouvée $\alpha_Q = 0{,}706$ est supérieure et permet de mieux se rapprocher des données présentes. Schmalstieg *et al.* ont proposé une dépendance similaire en $t^{0{,}75}$ pour décrire le vieillissement calendaire d'une cellule NMC/G [Schmalstieg et al. 2014]. La méthode proposée ici permet de s'adapter automatiquement aux données de vieillissement.

$$Q(t) = Q_0\left(1 - k_Q(X_i)t^{\alpha_Q}\right) + o\left((k_Q(X_i)t^{\alpha_Q})^1\right). \tag{4.7}$$

Identification des taux de dégradation $k_{Q,j}$

Une fois α_Q fixé, une nouvelle régression linéaire est faite pour identifier les $k_{Q,j}$. Elle est faite selon l'Équation 4.8, en prenant le logarithme népérien de l'expression 4.3.

$$\ln\left(\frac{Q(t)}{Q_0}\right) = -k_Q(X_i)t^{\alpha_Q}. \tag{4.8}$$

L'ajustement à cette équation est fait pour chaque essai en laissant uniquement le paramètre k_Q libre. Les valeurs du coefficient de dégradation $k_{Q,j}$ identifiées par chaque régression sont rapportées dans le Tableau 4.2 ainsi que le coefficient de détermination R^2. Le R^2 varie entre 0,656 et 0,999, la moyenne sur tous les essais est de 0,960 et la médiane de 0,987. Ceci montre que la majorité des pertes de capacités mesurées suit bien une tendance linéaire en t^{α_Q} avec $\alpha_Q = 0{,}706$.

Table 4.2 – Identification des taux de dégradation k_Q ($\alpha_Q = 0{,}706$) pour toutes les conditions de cyclage et de calendaire.

N°	T (°C)	SOC (%)	I_C (A)	I_D (A)	k_Q (10^{-5}days$^{-\alpha_Q}$)	R^2
1	0	30	43	14	131	0.998
2	0	65	14	43	217	0.986
3	0	80	14	43	263	0.989
4	0	80	43	43	372	0.978
5	0	90	14	14	159	0.656
6	25	30	14	43	140	0.973
7	25	30	43	14	165	0.964
8	25	65	14	14	121	0.985
9	25	65	43	43	383	0.987
10	25	80	43	14	266	0.987
11	25	90	14	43	234	0.987
12	45	30	14	14	342	0.988
13	45	30	43	43	397	0.892
14	45	65	43	43	697	0.973
15	45	80	14	43	531	0.997
16	45	90	14	14	433	0.987
17	45	90	43	43	785	0.937
18	0	30	0	0	34	0.952
19	0	80	0	0	54	0.997
20	0	100	0	0	43	0.940
21	25	80	0	0	105	0.996
22	45	0	0	0	22	0.750
23	45	30	0	0	185	0.988
24	45	65	0	0	355	0.970
25	45	80	0	0	345	0.998
26	45	100	0	0	341	0.999
27	60	80	0	0	1161	0.995
28	60	65	0	0	1283	0.997
29	60	100	0	0	1199	0.984

Les taux de dégradation les plus élevés sont mesurés pour les conditions calendaires à 60 °C.

Ce qui a été fait jusqu'à présent consiste à retirer la dimension temporelle des données de la Figure 4.2. Celle-ci est maintenant contenue dans le terme t^{α_Q} de la loi de dégradation Équation 4.2. Les données de chaque essai sont donc réduites à un taux de dégradation k_Q. D'après les valeurs du Tableau 4.2, celui-ci dépend significativement des conditions de fonctionnement. La suite étudie donc l'influence de chaque facteur de vieillissement X_i sur le taux de dégradation. L'objectif est de développer une expression $k_Q = f(X_i)$, qui sera le cœur du modèle.

Étude statistique de l'influence des facteurs sur le taux de dégradation

Ici, on propose d'utiliser des méthodes statistiques pour construire l'expression du taux de dégradation. Ceci permet de prendre en compte les effets majeurs des facteurs sur le vieillissement.

Les autres expressions de la littérature (4.4, 4.5) montrent que le taux de dégradation tend à varier exponentiellement en fonction des facteurs. Ainsi, on opère une transformation de la réponse en passant au logarithme $Y = \ln\left(k_Q\right)$ pour se ramener à une forme polynomiale (voir 4.1). De plus, il faut considérer l'inverse de la température $1/T$ du fait de la dépendance de type Arrhenius. Les autres facteurs sont gardés comme tels. Les facteurs considérés sont donc : $X_1 = 1/T$, $X_2 = SOC$, $X_3 = I_C$ et $X_4 = I_D$.

Bien que les essais de calendaire n'aient pas été intégrés dans la définition du plan D-optimal des essais de cyclage, il a été choisi de les intégrer dans l'analyse en considérant un troisième niveau de courant, ce dernier étant nul. Ceci permet de comparer l'impact du courant en cyclage par rapport au calendaire.

Le nombre de combinaisons d'essais (29) disponible est grand pour une campagne de vieillissement d'accumulateurs. Il ne permet cependant pas d'étudier tous les effets possibles des facteurs d'un point de vue statistique. Les interactions entre 3 ou 4 facteurs ne sont donc pas considérées et le modèle est limité aux effets quadratiques. De plus, les effets quadratiques de I_C et I_D sont confondus (aliasés) [Atkinson et al. 2007] avec l'effet constant β_0 et ne sont pas inclus dans le modèle.

Ainsi, le modèle de départ considéré est présenté à l'Équation 4.9. Il comprend tous les effets linéaires (ligne 1), toutes les interactions entre deux facteurs (ligne 2) et les effets quadratiques de la température et de l'état-de-charge (ligne 3).

$$\begin{aligned}\ln\left(k_Q\right) =& \beta_0 + \beta_1\frac{1}{T} + \beta_2 SOC + \beta_3 I_C + \beta_4 I_D \\ &+\beta_{12}\frac{1}{T}.SOC + \beta_{13}\frac{1}{T}.I_C + \beta_{14}\frac{1}{T}.I_D + \beta_{23}SOC.I_C + \beta_{24}SOC.I_D + \beta_{34}I_C.I_D \\ &+\beta_{11}\frac{1}{T^2} + \beta_{22}SOC^2.\end{aligned} \tag{4.9}$$

Pour analyser l'influence des différents effets sur la réponse $\ln\left(k_Q\right)$, on propose de faire une régression multi-linéaire à partir du modèle 4.9. Pour cela, la fonction `regstats` disponible dans la `Statistics and Machine Learning Toolbox` de Matlab est utilisée. Avant de faire la régression, les facteurs sont normalisés selon l'Équation 4.10, où $\overline{X_i}$ est la moyenne des deux niveaux extrêmes de chaque facteur et ΔX_i est leur différence. En procédant ainsi, les coefficients β_{ij} estimés sont directement comparables entre eux. Ceci permet de comparer l'influence de chaque effet ij sur le modèle : plus β_{ij} est grand, plus l'effet ij est important.

$$X_{norm,i} = \frac{X_i - \overline{X_i}}{\Delta X_i/2}, \tag{4.10}$$

Enfin, il faut considérer un ou plusieurs critères statistiques pour vérifier la pertinence du modèle devant les données. Le coefficient de détermination ajustée $adj - R^2$ est choisi. Celui-ci pénalise le R^2 sur la base du nombre de termes du modèle par rapport aux nombres de points de données. Le $adj - R^2$ de la régression multi-linéaire est de 0,957, ce qui montre que le modèle de départ explique déjà bien la dépendance du taux de dégradation aux facteurs de vieillissement.

Les valeurs des coefficients β_{ij} estimées sont comparées Figure 4.4. Plusieurs remarques peuvent être formulées :

- Les facteurs $1/T$ et SOC influencent majoritairement le taux de dégradation k_Q. Ceci est vrai à la fois pour leurs effets linéaires et pour leurs effets quadratiques.
- Les effets linéaires de I_C et I_D ont moins d'influence, mais restent significatifs. L'effet linéaire de I_C est légèrement plus important.
- Les effets d'interactions $1/T.SOC$ et $1/T.I_c$ ont peu d'influence sur k_Q. Ceci est en contradiction avec le modèle qui a servi à établir le plan D-optimal (cf. sous-section 4.1.2), où ils étaient considérés pour représenter respectivement la croissance de SEI et le dépôt du lithium. Il y a deux explications principales à cela : soit ces phénomènes n'ont pas été significatif lors du vieillissement, soit ils sont déjà pris en compte par les termes linéaires et quadratiques de ces facteurs.
- L'interaction de $1/T$ avec I_D est plus significative qu'avec I_C, ce qui va encore à l'encontre de l'hypothèse initiale pour l'établissement du plan d'expérience en cyclage. Ceci pourrait s'expliquer par les différentes combinaisons en cyclage réalisées. Il y avait 5 combinaisons min/MAX contre 3 combinaisons MAX/min (Figure 4.1). De plus aucune combinaison MAX/min n'était placée dans des conditions amplifiant le phénomène de déposition du lithium (basse température, haut SOC).

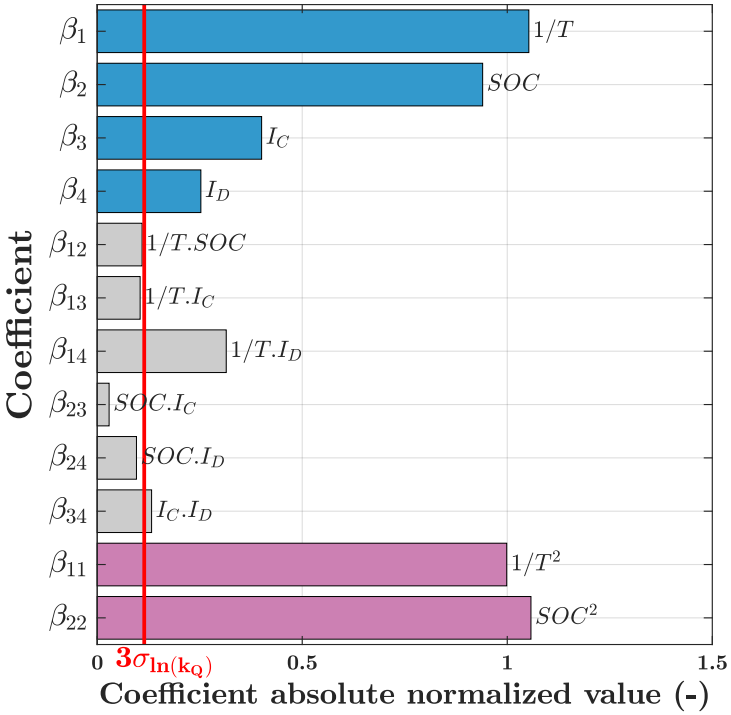


Figure 4.4 – Influence des facteurs de vieillissement sur le taux de dégradation : valeurs normalisées et absolues des coefficients βij pour le modèle de $ln(k_Q)$ de départ (4.9). Plus la valeur de $\beta_{i,j}$ est grande, plus l'effet ij a d'influence dans le modèle.

- Les interactions entre le SOC et les courants I_C/I_D ont le moins d'influence sur k_Q. Ceci montre que l'influence du courant sur la dégradation en cyclage a été peu dépendante de la fenêtre de SOC de cyclage.

Expression du taux de dégradation

Sur la base des remarques ci-dessus, on propose maintenant de simplifier l'expression de $\ln\left(k_Q\right)$. Pour choisir les effets à garder dans le modèle final, il est proposé d'utiliser un critère sur la valeur des β_{ij}. Le critère a été fixé à 3 fois la moyenne de l'écart-type de la réponse ($3\sigma_{\ln(k_Q)}$), où l'écart-type est mesuré sur les 3 cellules de chaque essai, et moyenné entre tous les essais. Il est indiqué par la barre verticale Figure 4.4. Ce critère assure que les effets retenus ont une influence significative sur la réponse par rapport à la dispersion de la mesure. Les effets considérés significatifs avec ce critère sont : tous les effets linéaires, les interactions $1/T.I_D$ et $I_C.I_D$, et les effets quadratiques de la température et de l'état-de-charge.

Il reste une remarque à faire sur les interactions, qui est relative à l'utilisation du modèle de vieillissement. Pour simuler la dégradation sur des profils de vieillissement plus complexes, il est nécessaire de découper le temps en intervalles Δt. Si pendant un certain Δt la cellule est seulement en charge et décharge, il n'est alors pas possible de calculer l'interaction $I_C.I_D$. Cela reviendrait à prendre en compte à la fois l'influence de l'historique et de l'avenir au pas Δt présent. Ce terme n'a donc pas de sens pour la simulation et il n'est pas gardé dans le modèle. Pour la même raison, il faudra plus tard regrouper l'impact des courants I_C et I_D en un seul courant I pour pouvoir simuler. Le terme d'interaction $1/T.I_C$ est donc intégré au modèle final car $1/T.I_D$ est significatif.

Le modèle final proposé est donc celui décrit par l'Équation 4.11. Il est composé de tous les effets linéaires, des interactions $1/T.I_C$ et $1/T.I_D$ et des effets quadratiques de $1/T$ et du SOC.

$$\begin{aligned}\ln\left(k_Q\right) =& \beta_0 + \beta_1\frac{1}{T} + \beta_2 SOC + \beta_3 I_C + \beta_4 I_D \\ &+\beta_{13}\frac{1}{T}.I_C + \beta_{14}\frac{1}{T}.I_D \\ &+\beta_{11}\frac{1}{T^2} + \beta_{22}SOC^2.\end{aligned} \tag{4.11}$$

La régression multilinéaire est de nouveau réalisée pour le modèle final 4.11. Les résultats sont indiqués dans le Tableau 4.3. Le coefficient $adj - R^2$ est de 0,954, montrant que le modèle final simplifié aussi précis que le modèle de départ, tout en utilisant moins de termes. Le terme d'interaction $1/T.I_C$ n'est pas significatif si l'on considère un niveau de confiance de 5% (p-valeur < 0,05),

Table 4.3 – Résultats de la régression multilinéaire au modèle final 4.11.

Coefficient	Effet	Valeur (normalisée)	Valeur (réelle)	p-valeur
β_0	Constant	$-6{,}33$	$1{,}04 \times 10^2$ (-)	$6{,}04 \times 10^{-26}$
β_1	$1/T$	$-1{,}04$	$-6{,}34 \times 10^4$ (K)	$1{,}32 \times 10^{-11}$
β_2	SOC	1,02	$6{,}56 \times 10^0$ (-)	$2{,}59 \times 10^{10}$
β_3	I_C	0,39	$-7{,}39 \times 10^{-2}$ (A^{-1})	$5{,}60 \times 10^{-5}$
β_4	I_D	0,25	$-1{,}15 \times 10^{-1}$ (A^{-1})	$1{,}94 \times 10^{-3}$
β_{13}	$1/T.I_C$	0,20	$2{,}76 \times 10^1$ (K A^{-1})	$1{,}61 \times 10^{-1}$
β_{14}	$1/T.I_D$	0,27	$3{,}80 \times 10^1$ (K A^{-1})	$3{,}53 \times 10^{-2}$
β_{11}	$1/T^2$	0,96	$8{,}83 \times 10^6$ (K^2)	$6{,}27 \times 10^{-7}$
β_{22}	SOC^2	$-1{,}13$	$-4{,}52 \times 10^0$ (-)	$7{,}57 \times 10^{-7}$

tandis que tous les autres termes le sont. L'erreur moyenne relative est de 2,0 % sur $\ln\left(k_Q\right)$ et de 12,6 % sur le taux de dégradation k_Q. En comparaison, l'erreur moyenne relative rapportée sur k_Q dans [Baghdadi et al. 2016a] était de 31 % avec l'expression 4.5. La méthode de calibration et l'expression final qui en résulte ont donc permis d'améliorer la précision du modèle.

Pour vérifier dans le détail l'adéquation de l'expression finale du taux de dégradation 4.11, le modèle construit est comparé aux données de vieillissement en capacité qui ont servi à sa calibration. Pour chaque condition, le taux de dégradation k_Q est calculé à partir de 4.11, et la perte de capacité au cours du temps est exprimée à partir de la solution de la loi de vieillissement 4.3.

La Figure 4.5 et la Figure 4.6 comparent le modèle et aux données d'évolution de la capacité respectivement en cyclage et en calendaire. Dans les deux cas, on observe un très bon accord entre le modèle et les données. L'erreur moyenne absolue sur la capacité relative, calculée sur toutes les caractérisations (sauf initiales), est de 0,82 %. Ainsi, la méthodologie des plans d'expériences peut être appliquée avec succès au vieillissement des batteries, puisqu'il est possible d'observer des tendances claires de la dégradation en fonction des facteurs de vieillissement. De plus, la structure du modèle proposée est adaptée pour représenter à la fois les données en calendaire et en cyclage. En une seule expression du taux de dégradation $k_Q = f(X_i)$, 29 conditions de vieillissement différentes sont correctement représentées.

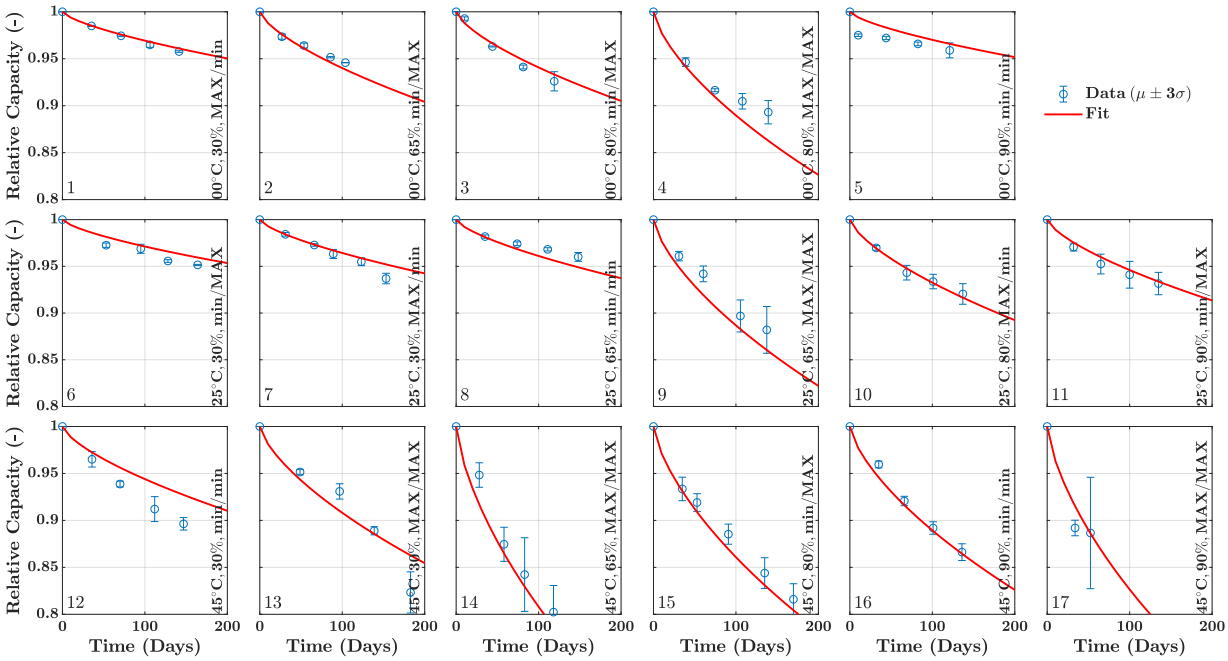


Figure 4.5 – Comparaison entre le modèle final (Équation 4.11) et les données de capacité en **cyclage** utilisées pour sa calibration. Les barres d'erreurs sont tracées à partir de l'écart-type de la capacité σ, calculé sur les 3 cellules de chaque essais et à chaque caractérisation.

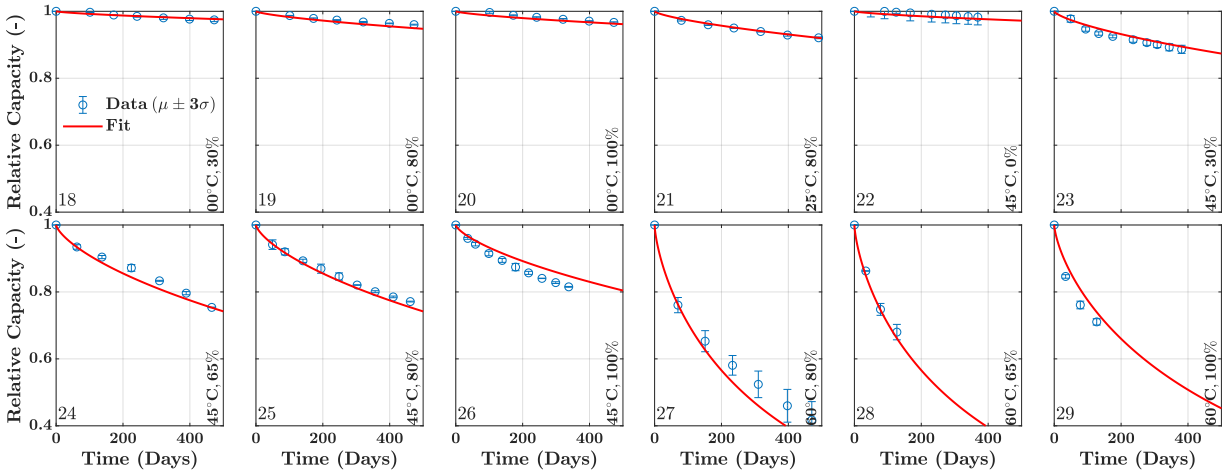


FIGURE 4.6 – Comparaison entre le modèle final (Équation 4.11) et les données de capacité en **calendaire** utilisées pour sa calibration. Les barres d'erreurs sont tracées à partir de l'écart-type de la capacité σ, calculé sur les 3 cellules de chaque essais et à chaque caractérisation.

4.1.5 Comparaison du modèle à des données expérimentales

On propose de valider le couplage du vieillissement en calendaire et en cyclage du modèle calibré sur des données de vieillissement mixte, qui n'ont pas servies lors de la calibration. Avant cela, le modèle doit être intégré en simulation.

Intégration du modèle de vieillissement en simulation

La loi de vieillissement 4.2 est exprimée selon dt^{α_ξ}. Pour être intégré dans SIMULINK, elle doit être reformulée selon dt. Pour cela, il est possible de décomposer le terme de gauche dans 4.2 pour faire apparaître $\frac{dt}{dt^{\alpha_\xi}} = \frac{1}{\alpha_\xi t^{\alpha_\xi - 1}}$ et ensuite d'éliminer le temps t à partir de la solution de l'équation différentielle 4.3. Le résultat est l'Équation 4.12, qui peut être utilisée en simulation.

$$\frac{d\xi}{dt} = -\alpha_\xi k_\xi(X_i) \left(-\frac{1}{k_\xi(X_i)} \ln\left(\frac{\xi}{\xi_0}\right)\right)^{\frac{\alpha_\xi - 1}{\alpha_\xi}} . \tag{4.12}$$

Enfin, comme il a été dit précédemment, une cellule ne peut pas être à la fois en charge et en décharge. Les termes en I_C et I_D doivent donc être regroupés dans un seul terme I en additionnant leurs coefficients β_{ij}, de manière à calculer la valeur de $k_\xi = f(X_i)$ à chaque pas de simulation. L'effet du courant est alors identique en charge et en décharge. La méthode de calibration proposée ici a également été appliquée pour modéliser l'évolution de la résistance (voir annexe section A.3).

La Figure 4.7 montre le principe du couplage du modèle de vieillissement à partir de l'outil de simulation construit au chapitre précédent. Les entrées sont les facteurs de vieillissement X_i qui permettent de calculer les taux de dégradation $k_\xi = f(X_i)$. Les dynamiques de la perte de capacité et de l'augmentation de résistance sont ensuite calculées par l'équation différentielle 4.12. Ceci impacte tout d'abord le calcul du SOC et des surtensions η dans le modèle électrique, et ensuite celui de l'échauffement dans le modèle thermique. Il est également possible de choisir les conditions initiales $SOH_{Q,ini}$ et $SOH_{R,ini}$, pour effectuer des simulations dans différents états-de-santé.

Comparaison de la simulation aux données expérimentales de vieillissement mixte

Le modèle est simulé selon le profil de vieillissement des conditions d'essais mixtes, qui alternent des périodes de cyclage et de calendaire selon différent ratios (voir Tableau 4.1). Ces essais étaient prévus dans le projet MOBICUS dans l'objectif de valider le couplage cyclage/calendaire des mo-

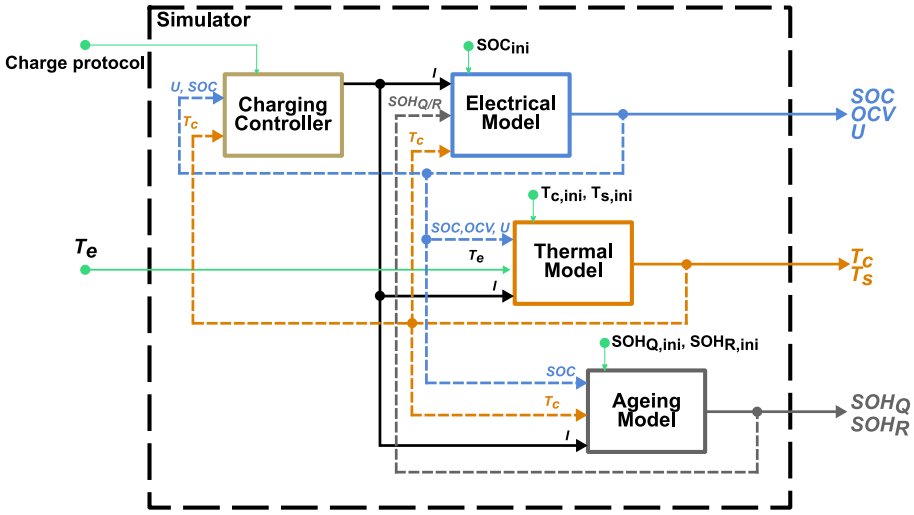


FIGURE 4.7 – Schéma de principe de l'intégration du modèle de vieillissement à l'outil de simulation.

dèles de vieillissement mis en place.

La Figure 4.8 compare le modèle aux résultats expérimentaux. Les prédictions du modèle pour un profil calendaire pur et cyclage pur dans les conditions de l'essai sont également présentées, afin d'observer le couplage des deux et l'influence du ratio temporel cyclage/calendaire.

Le modèle prévoit que le courant augmente la dégradation, donc que le vieillissement en cyclage ou mixte est supérieur au vieillissement en calendaire. Aussi il prévoit que l'augmentation du ratio cyclage/calendaire accélère la dégradation. Ces prédictions sont vérifiées dans les données expérimentales. De plus, la simulation s'accorde bien aux données. L'erreur absolue moyenne sur la capacité relative, calculée sur toutes les caractérisations sauf initiales, est de 1,06 %.

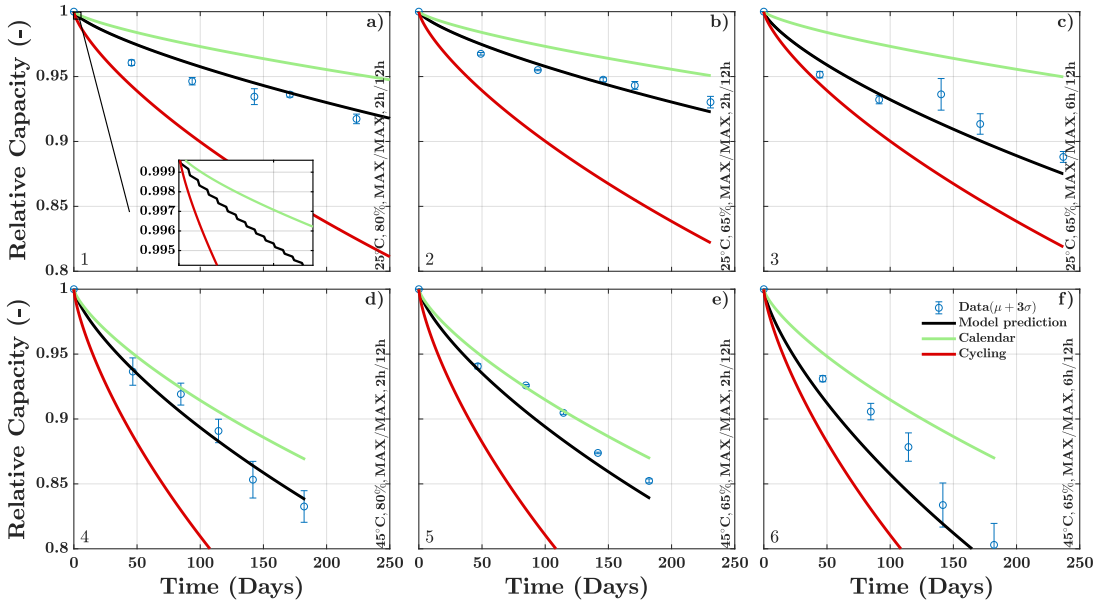


FIGURE 4.8 – Comparaison entre les prédictions du modèle et les données expérimentales de vieillissement mixte cyclage/calendaire.

L'objectif de calibrer un modèle de vieillissement capable de prévoir le couplage entre le vieillissement calendaire et le vieillissement de cyclage est donc atteint sur les données disponibles. Des discussions sont proposées dans la suite pour conclure cette première section.

4.1.6 Discussions sur les prédictions du modèle de l'effet du courant

Ici, on propose des discussions sur la prise en compte de l'effet du courant sur le vieillissement, afin de déterminer l'intérêt du modèle pour notre étude de la charge rapide. Pour cela, le modèle a été séparé entre calendaire et cyclage, avec deux calibrations distinctes, réalisées selon la méthode proposée. Ceci évite que les données d'un mode influence l'ajustement et donc les prédictions.

Prédictions du modèle en calendaire

Le modèle obtenu pour les données de calendaire est celui de l'Équation 4.13, avec un $adj - R^2 = 0.974$. Il contient les effets linéaires et quadratiques de la température et de l'état-de-charge, sans l'effet d'interaction. Ce modèle double-quadratique de T et SOC a également été proposé pour le vieillissement calendaire d'une cellule NCA/G dans [Dubarry et al. 2017].

$$k_{Q,Cal} = exp\left(\beta_0\right) exp\left(\left(\beta_1 + \beta_{11}\frac{1}{T}\right)\frac{1}{T} + \left(\beta_2 + \beta_{22}SOC\right)SOC\right), \quad \text{avec } \alpha_{Q,Cal} = 0{,}706. \tag{4.13}$$

La Figure 4.9 met en évidence l'influence de T et SOC sur le taux de dégradation en calendaire $k_{Q,Cal}$. Le modèle prédit un maximum de vieillissement à 74 % de SOC (Figure 4.9(a)). Il est dû à l'effet quadratique du SOC, qui semble être nécessaire pour ajuster les taux de dégradation relativement similaires à hauts SOC (conditions 24 à 29 du Tableau 4.2). Cette augmentation non-monotone de la dégradation en fonction du SOC a été observée dans d'autres études du vieillissement calendaire [Kassem et al. 2012 ; Keil et al. 2016b ; Lewerenz et al. 2017]. L'étude de Keil *et al.* divise la plage d'états-de-charge en 16 points. Les auteurs ont observé des plateaux de dégradation dans certains intervalles de SOC, qui seraient corrélés avec les plateaux de transition de phase du graphite. L'effet quadratique du SOC moyenne ce comportement.

L'impact de la température sur le taux de dégradation en calendaire correspond à une dépendance de type Arrhenius (Figure 4.9(b)). Le modèle prévoit que la dégradation est faible en dessous de 20 °C, et ce quel que soit le SOC. Au-dessus de cette température, la dégradation augmente exponentiellement. Enfin, le modèle prévoit une très faible dégradation lorsque la cellule est stockée à l'état déchargé, et ce quelle que soit la température.

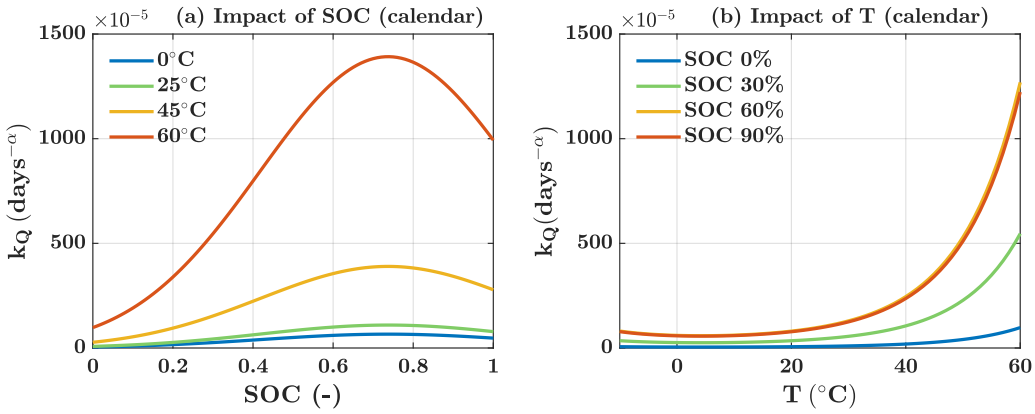


Figure 4.9 – Prédictions du modèle en vieillissement calendaire : influence sur le taux de dégradation $k_{Q,Cal}$ (Équation 4.13) (a) du SOC à différentes températures et (b) de la température à différents SOC.

Prédictions du modèle en cyclage

Le modèle obtenu pour les données de cyclage est celui de l'Équation 4.14, avec un $adj - R^2 = 0{,}951$. Il est similaire au modèle calibré sur les données cyclage+calendaire (4.11), mis à part l'effet quadratique du SOC qui n'est pas significatif sans les données calendaires.

$$k_{Q,Cy} = exp\left(\beta_0\right) exp\left(\left(\beta_1 + \beta_{11}\frac{1}{T}\right)\frac{1}{T} + \beta_2 SOC + \left(\beta_3 + \beta_{13}\frac{1}{T}\right) I\right), \quad \text{avec } \alpha_{Q,Cy} = 0{,}706. \quad (4.14)$$

La Figure 4.10 met en évidence l'influence de T, SOC et I sur le taux de dégradation en cyclage $k_{Q,Cy}$. Il faut noter que le courant a été extrapolé au-delà d'1C, niveau maximal pour la calibration, de manière à étudier les prédictions dans le domaine de la charge rapide. Le modèle prévoit alors que le taux de dégradation en cyclage est plus important que dans les conditions calendaires les plus vieillissantes ($T > 45$ °C, $SOC > 60$ %) pour des régimes de 1,5 C et au-delà.

Sous courant, le modèle prédit que la dégradation augmente de façon monotone lorsque le SOC augmente (Figure 4.10(a)). Ceci va dans le sens d'une dégradation soit par croissance de SEI [Pinson et al. 2013], soit par déposition du lithium [Liu et al. 2016b]. L'impact de différentes fenêtres de cyclage en SOC est cependant faible, comparé à l'impact de T et I. De plus l'interaction $SOC.I$ n'était pas significative dans les données de calibration.

Le modèle prévoit deux phénomènes distincts selon la température lorsque le courant augmente (Figure 4.10(b)). En calendaire, la dégradation augmente lorsque la température augmente. En cyclage, la dégradation augmente avec le niveau de courant. Cependant, cette accélération est supérieure à basses températures. Il apparaît donc un minimum de vieillissement en température T^* pour un courant donné. De plus cette température T^* augmente avec le courant : 18 °C à 1C, 23 °C à 1,5 C et 29 °C à 2C. Ceci est causé par l'interaction entre la température et le courant. Cela implique que plus le courant est élevé, plus il est bénéfique de fonctionner à température élevée pour la durée de vie de la cellule.

Ce minimum de vieillissement a T^* s'explique par une compensation entre les mécanismes de vieillissement en calendaire, accélérés par le chaud, et les mécanismes en cyclage, accélérés par le froid. D'autres études ont également pu observer ce phénomène par l'expérience ou par la simulation [Waldmann et al. 2014b ; Baghdadi et al. 2016a ; Yang et al. 2018]. Le même phénomène peut également être observé sur la Figure 4.10(c), où il se traduit par des croisements selon le niveau de courant entre les courbes à iso-température.

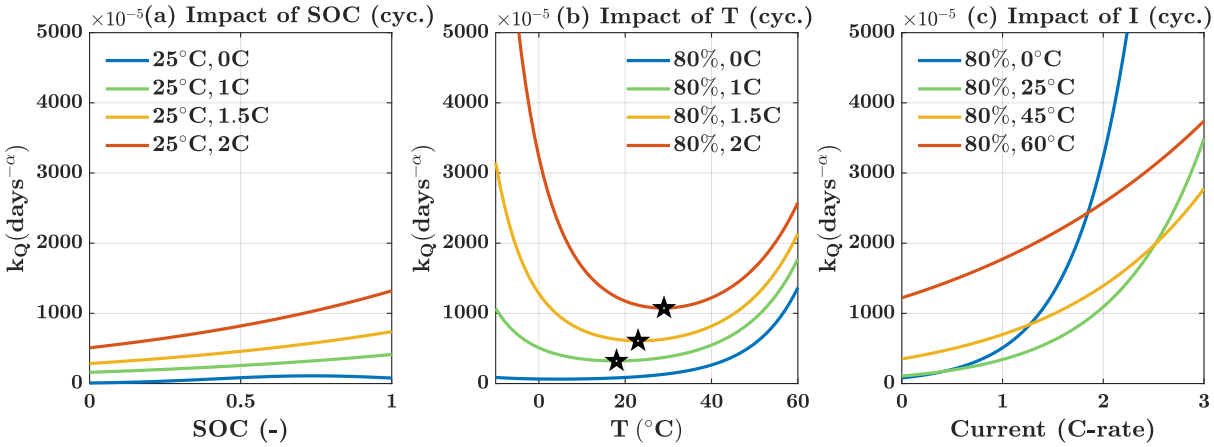


Figure 4.10 – Prédictions du modèle en vieillissement de cyclage : influence sur le taux de dégradation $k_{Q,Cy}$ (Équation 4.14) (a) du SOC à différents I, (b) de la température à différents I et (c) du courant à différentes T. Les conditions à courant nul de (a,b) sont calculées avec $k_{Q,Cal}$.

Application du modèle à l'estimation de la dégradation en charge rapide

Il est rappelé que le modèle a été calibré à partir d'essais de cyclage sur des fenêtres de $\Delta SOC = 10\%$ autour d'un SOC moyen. Pour déterminer son intérêt dans le cadre de la charge rapide, il faut comparer ses prédictions sur des plages de cyclage plus étendues. Des essais supplémentaires

au projet MOBICUS ont été réalisés. Ils cyclent les cellules à 1C/1C entre 30 et 50 % de SOC à 25 °C et entre 30 et 80 % de SOC à 45 °C. Des simulations selon ces conditions sont comparées aux données expérimentales Figure 4.11(a) et Figure 4.11(b).

On observe que le modèle sous-estime significativement la dégradation par rapport aux données expérimentales et qu'il diverge de plus en plus avec l'accumulation du vieillissement. Cette dégradation supplémentaire avec des ΔSOC plus importants peut s'expliquer par les dommages causés par une activité mécanique accrue [Waldmann et al. 2014a ; Xu et al. 2017 ; Lin et al. 2017]. Le ΔSOC est donc un facteur à prendre en compte pour prédire le vieillissement sur des fenêtres de cyclage étendues. Sa prise en compte pose plusieurs défis. Premièrement, il est fortement couplé avec le facteur SOC, ce qui complique l'approche basée sur la méthodologie des plans d'expériences. Deuxièmement, il demande une structure mathématique adaptée. En plus d'un taux de dégradation, il faut développer une nouvelle fonction qui soit capable de compter l'accumulation de dommage en fonction de l'historique. Ceci complique aussi la calibration du modèle. Troisièmement, il faudrait de nombreuses conditions d'essai pour découpler l'influence de tous les facteurs de vieillissement, notamment les interactions du ΔSOC avec la température, le SOC, le courant et la direction de ce courant. Ces données n'étant pas disponibles, ces approches n'ont pas été explorées davantage.

Les charges rapides s'effectuent dans des conditions susceptibles d'accroître l'activité mécanique : courants forts sur des plages de SOC larges. Il est donc probable que l'accumulation d'événements de charges rapides produise une dégradation mécanique significative. Le modèle calibré a été simulé selon un cyclage charge/décharge CC-CV 2C/0,5C entrecoupées de pauses de 15 min. Après l'accumulation de 500 cycles, le modèle prédit une perte de capacité de 5,1% (Figure 4.11(c)).

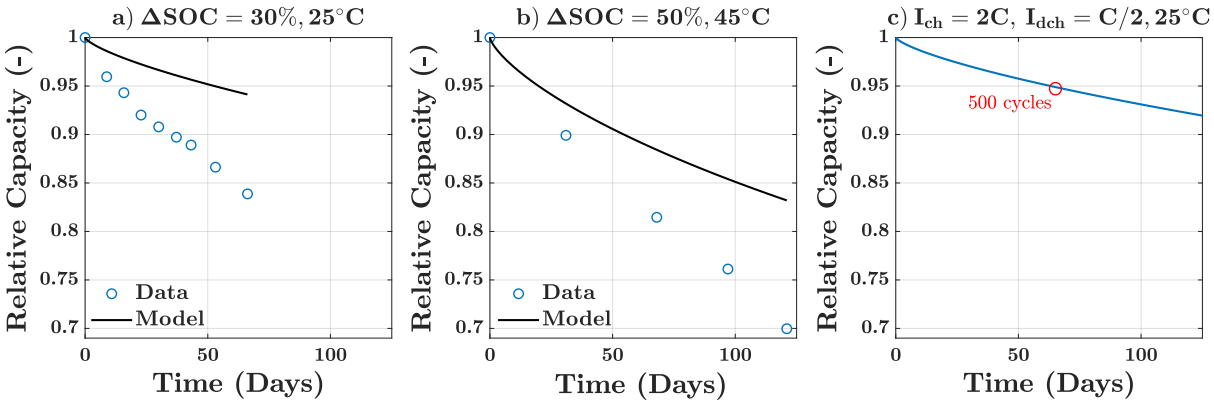


Figure 4.11 – Prédictions du modèle sur des plages de cyclage étendues : comparaison à des données expérimentales de cyclage 1C/1C (a) de 50 à 80 % de SOC à 25 °C (b) de 30 à 80 % de SOC à 45 °C, et (c) simulation pure entre 0 et 100 % de SOC à 25 °C avec charge/décharge CC-CV 2C/0,5C.

Conclusions sur la modélisation du vieillissement

Dans cette section, les résultats de 29 essais de vieillissement (17 en cyclage, 12 en calendaire) sont utilisés pour calibré un modèle de vieillissement semi-empirique. La méthode de calibration proposée permet d'identifier l'impact statistique des facteurs de vieillissement T, SOC et I ainsi que de leurs interactions dans les données recueillies. Par rapport au mode calendaire, le modèle développé prévoit notamment que le courant augmente toujours la dégradation, et que son influence est plus forte vers les températures froides. Pour la cellule étudiée ici, plus le courant appliqué est élevé, plus la température qui minimise le vieillissement est élevée.

Les données du projet MOBICUS et la méthode de calibration proposée ont permis d'étendre le

domaine de validité du modèle. Notamment, l'impact du courant en cyclage est pris en compte pour différentes conditions thermiques. Pour que le modèle soit applicable dans le cas de la charge rapide, il manque cependant la prise en compte du facteur ΔSOC. Cela permettrait notamment de représenter la dégradation mécanique. Ceci aurait nécessité l'acquisition de nouvelles données et le développement d'une nouvelle structure du modèle de vieillissement. Ces approches n'ont pas été explorées dans le cadre de notre étude. Dans la suite, une campagne de vieillissement accéléré de cyclage avec charge rapide CC-CV est proposée. Ceci permet d'acquérir des données de vieillissement de référence en charge rapide.

4.2 Étude expérimentale comparative de la dégradation en charge rapide CC-CV

Cette section se concentre spécifiquement sur l'influence de l'étape de charge sur le vieillissement. Une campagne de vieillissement est réalisée pour apporter certaines contributions par rapport à la littérature.

4.2.1 Apports de la littérature concernant la dégradation en charge rapide

Pour la charge rapide, un temps de charge faible est recherché, tout en chargeant une portion significative de l'énergie et en ayant un impact limité sur la durée de vie.

Pour les rappeler, il faut considérer plusieurs mécanismes de vieillissement (voir 1.2.4.3) : le dépôt du lithium (accéléré lorsque I augmente, SOC augmente et T diminue), la dégradation mécanique (accélérée lorsque I augmente et ΔSOC augmente), et la croissance de SEI (accélérée lorsque T augmente et SOC augmente). De plus, la sensibilité à ces mécanismes dépend de chaque référence de cellule [Palacín 2018].

L'étape de charge est contrôlée par ce qui est appelé dans nos travaux un « protocole de charge ». Quand il est question du vieillissement d'un protocole de charge, il faut donc considérer qu'il s'applique à (i) une cellule de certaines caractéristiques, (ii) à une température donnée, (iii) dans une fenêtre d'états-de-charge donnée, et (iv) pendant un temps de charge donné.

Un protocole de charge peut être contrôlé notamment en courant, en puissance et/ou en tension. Il sera vu dans le prochain chapitre que ce contrôle peut s'effectuer selon des profils plus ou moins complexes. En raison du nombre de facteurs à considérer, l'étude de l'étape de charge est faite en deux temps : (i) la charge « non-optimisée » et (ii) la charge « optimisée ». Par « non-optimisée », il est ici entendu que le protocole de charge n'a pas fait l'objet d'une démarche particulière de définition de ses paramètres pour maximiser ou minimiser certains objectifs de la charge. Il s'agit plutôt d'étudier l'influence de certains paramètres fondamentaux comme le courant et la tension sur la dégradation. Les paragraphes ci-dessous proposent donc une analyse de cette première partie de la littérature. La littérature sur l'optimisation du protocole de charge sera considérée dans le chapitre suivant.

Littérature sur le vieillissement en charge rapide « non-optimisée »

Afin de pouvoir identifier l'influence des paramètres principaux comme le courant et la tension de charge dans la littérature, l'analyse considère le protocole CC-CV et et des protocoles qui s'en rapprochent. Le protocole CC-CV est considéré comme le protocole de charge standard dans la littérature [Waldmann et al. 2015 ; Keil et al. 2016a ; Abdel-Monem et al. 2017]. Ses trois paramètres sont le courant de charge I_{cc}, la tension de fin de charge U_{cv} et le courant de fin de charge I_{cv}.

Le Tableau 4.4 recense des publications qui ont comparé l'influence de plusieurs protocoles de charge CC-CV ou proches sur le vieillissement. Les fenêtres de SOC, les temps de charge et les pertes de capacité sont donnés à titre indicatif. La suite commente les références de ce tableau.

Abdel-Monem *et al.* ont comparé le vieillissement de 8 protocoles de charge sur une cellule orientée puissance [Abdel-Monem et al. 2017]. Il est observé que certains des protocoles réduisent la dégradation par rapport au protocole référence CC-CV à fort régime de courant. Cependant, ces protocoles ont une durée de charge significativement supérieure. La plus faible dégradation pourrait donc être expliqué par un courant moyen réduit.

Table 4.4 – Synthèse de la littérature sur le vieillissement en charge rapide « non-optimisée ».

Ref.	Info. Cellule(s)	T_e	Protocole(s) de charge	Plage(s) SOC	$t_{ch.}$	Info. Vieillissement	Principales observations
[Notten et al. 2005]	*Sony US18650* 90 Wh kg^{-1}	25 °C	CC-CV (1,0C) MSCC-CV (4,50C) +autres	0%-100%	≈ 100 min (CC-CV) (0 – 90% en ≈ 18 min en MSCC-CV)	≈ 20%Q_{loss} (pour les deux, @300 cycles)	— L'application de fort courant en début de charge n'augmente pas la dégradation
[Zhang 2006]	LCO/G 189 Wh kg^{-1}	23 °C	CC-CV (0,5C) CP-CV(0,5E) MSCC-CV (0,56C)	0%-100%	≈ 160 min	≈ 9%Q_{loss} (@100 cycles)	— La dégradation dépend du protocole de charge, pour un temps de charge similaire — Les forts courants peuvent dégrader non seulement à haut-SOCs mais également à bas-SOC (<10%)
[Ansean et al. 2016]	LFP/G 105 Wh kg^{-1}	23 °C	CC-CV (1,0C) MSCC-CV (4, 0C)	0%-100%	≈ 65 min ≈ 23 min	≈ 6%Q_{loss} (pour les deux @1000 cycles)	— Pas d'augmentation significative de la dégradation avec la diminution du temps de charge (en nombre de cycles)
[Keil et al. 2016a]	LMO-NMC/G 103 Wh kg^{-1}	25 °C	CC-CV (à 3 I_{cc}, 5 U_{cv}) +6 autres protocoles	0%-100% (CC-CV à U_{max}) +autres selon U_{cv}	≈ 26 min (CC-CV 4C)	≈ 20%Q_{loss} (CC-CV 4C @500cycles)	— Au même niveau de courant, le courant à plus d'impact en charge qu'en décharge — En charge CC-CV, l'augmentation de I_{cc} et U_{cv} augmente en général la dégradation, mais avec des magnitudes très différentes selon la ref. de cellule — Les forts courants peuvent dégrader non seulement à haut-SOCs mais également à bas-SOC (<20%)
	NMC-LCO/G 96 Wh kg^{-1}				≈ 42 min (CC-CV 4,5C)	≈ 8%Q_{loss} (CC-CV 4,5C @500cycles)	
	LFP/G 93 Wh kg^{-1}				≈ 19 min (CC-CV 4,5C)	≈ 13%Q_{loss} (CC-CV 4,5C @500cycles)	
[Mussa et al. 2017]	NMC-LMO/G 120 Wh kg^{-1}	25 °C	CC (1,5C) CC (0,5C) CC-CV(0,5C)	0%-80% 0%-93% 0%-100%	≈ 30 min ≈ 110 min ≈ 165 min	≈ 12%Q_{loss} (CC 1,5C @1000 cycles)	— La charge CC à plus haut C-rate cause la dégradation la plus faible (en nombre de cycles) — La prolongation de la phase CV jusqu'à 100% SOC dégrade la cellule
[Abdel-Monem et al. 2017]	LFP/G n/a Wh kg^{-1}	25 °C	CC-CV (4,0C) +7 autres protocoles	0%-100%	≈ 26 min	≈ 11%Q_{loss} (@1000 cycles)	— La dégradation dépend du protocole de charge (mais charge la plus rapide pour protocole CC-CV 4C)

Zhang *et al.* ont étudié le vieillissement de 3 protocoles de charge de durées similaires sur une cellule typée énergie [Zhang 2006]. Ceci a été fait pendant 100 cycles autour d'un régime de C/2, puis sur les mêmes cellules autour d'un régime de 1C. Il y est observé que l'augmentation du courant a accéléré la dégradation. Cependant, comme cette augmentation est effectuée sur des cellules déjà vieillies, il n'est pas possible de savoir si elle est causée par l'état-de-santé avancé ou par le régime de courant. Au régime de C/2, le protocole à plus fort courant en début de charge (CP-CV) dégrade plus la cellule. Les auteurs expliquent cette observation par la résistance élevée à bas-SOCs. Ceci a également été observé pour deux références de cellules dans [Keil et al. 2016a]. Au régime de 1C, le protocole à multi-niveaux de courant constant (MSCC-CV), qui atteint la tension de fin de charge à plus fort courant, dégrade plus la cellule. Des mesures selon un montage 3-électrodes ont montré que le potentiel de l'électrode négative était dans la zone de dépôt du lithium lors de ce protocole.

Notten *et al.* ont étudié le vieillissement selon plusieurs protocoles de charge sur une cellule typée puissance [Notten et al. 2005]. Il y est notamment proposé un protocole dit de « *boostcharging* » (MSCC-CV), qui consiste a appliqué un fort régime pendant 5 min en début de charge et de terminer par le protocole CC-CV référence à 1C. Ceci permet de recharger rapidement une portion significative de l'énergie. Il est observé les deux protocoles produisent une dégradation similaire. Ceci est en contradiction avec [Zhang 2006 ; Keil et al. 2016a].

Ansean *et al.* ont étudié le vieillissement selon 2 protocoles de charge sur une cellule orientée puissance [Ansean et al. 2016]. Un protocole multi-niveaux de courant maximal 4C et dégressif (MSCC-CV) est comparé à un protocole CC-CV référence à 1C. Le protocole MSCC-CV permet de recharger une capacité similaire dans un temps environ 3 fois inférieur. Aucune dégradation significative du protocole MSCC-CV par rapport au protocole CC-CV n'est observée, similairement à [Notten et al. 2005].

Mussa *et al.* ont étudié le vieillissement en charge complète et partielle selon des protocoles CC et CC-CV sur une cellule orientée puissance [Mussa et al. 2017]. Il est observé que la prolongation de la charge jusqu'à 100% de SOC par la phase CV dégrade plus la cellule. De plus, la charge partielle en CC au plus haut C-rate est celle qui dégrade le moins. Ainsi, la prolongation de la charge à tension élevée pour charger les dernières portions de la capacité serait plus dégradante que le courant. Il convient cependant de nuancer l'influence du courant ici. Deux essais sont effectués à des régimes de courant faibles pour une cellule typée puissance (C/2). Ceci augmente considérablement la durée de l'étape de charge lors d'un cycle de charge/décharge, ce qui laisse plus de temps au vieillissement calendaire. L'influence de ce dernier n'est pas représentée lors de la comparaison de la dégradation en nombre de cycle. Cette remarque s'applique également pour expliquer la faible influence du courant observé dans [Notten et al. 2005 ; Ansean et al. 2016].

Keil *et al.* ont étudié le vieillissement selon différents protocoles sur trois cellules orientées puissance [Keil et al. 2016a] et selon plusieurs variations des paramètres de ces protocoles. Ceci permet de comparer objectivement l'influence de la charge rapide sur 3 chimies différentes car elles sont soumises à des protocoles expérimentaux identiques, ce qui manque dans la littérature. Lors d'un protocole CC-CV sur toute la plage de SOC, il est observé que la charge dégrade plus que la décharge au même régime de courant. Cette observation va dans le sens d'une dégradation par dépôt du lithium. En CC-CV toujours, il est en général observé que la dégradation augmente (en nombre de cycle) quand I_{cc} et U_{cv} augmentent. Le degré de cette augmentation dépend cependant fortement de la référence de cellule.

La littérature sur le vieillissement en charge rapide rapporte donc des résultats qui sont parfois contradictoires. Par rapport à l'influence de la charge rapide, certaines études montrent qu'elle

mène à une dégradation très significative en quelques centaines de cycles [Zhang 2006 ; Notten et al. 2005 ; Keil et al. 2016a], alors que d'autres montrent que des cellules peuvent enchaîner des milliers de cycles avant d'atteindre la fin de vie [Ansean et al. 2016 ; Mussa et al. 2017 ; Abdel-Monem et al. 2017]. Il peut cependant en être conclue que le courant de charge et la tension de fin de charge ont une influence significative sur la dégradation, et que cette influence dépend de la référence de cellule.

Il existe deux manques importants dans la littérature. Premièrement, la plupart des études sont effectuées sur des cellules orientées puissance. Il n'est ainsi pas possible d'en tirer des conclusions quant à l'influence de la charge rapide sur la durée de vie de cellules typées énergie. Deuxièmement, ces études comparent l'influence des protocoles de charge à une température ambiante d'environ 25 °C. Il n'est ainsi pas possible d'en déduire les possibilités de charge rapide dans différentes conditions thermiques. L'étude proposée dans nos travaux souhaite donc apporter une contribution sur ces deux manques en reprenant les principes de l'étude comparative de [Keil et al. 2016a]. Une partie des résultats de cette étude a fait l'objet d'une communication dans une conférence [Mathieu et al. 2019].

Objectifs de la propre étude du vieillissement en charge rapide

L'analyse de la littérature sur le vieillissement en charge rapide a permis de dégager les objectifs de notre étude :

- Étudier l'influence de la charge rapide sur la durée de vie de cellules orientées énergie.
- Comparer l'influence de la charge rapide sur différentes références de cellules selon des protocoles expérimentaux similaires.
- En déduire les avantages/inconvénients de cellules orientées plutôt énergie ou plutôt puissance dans le cadre de la charge rapide.
- Étudier l'influence d'un même niveau de courant dans des conditions thermiques différentes.
- Étudier l'influence du courant de charge et de la tension de fin de charge.
- En déduire les paramètres importants à contrôler selon la référence de cellule pour la définition d'un protocole de charge optimisé, de manière à trouver un compromis entre la réduction du temps de charge et de la dégradation.

4.2.2 Expériences de vieillissement accéléré

Cellules étudiées

L'étude comparative a été menée sur les 3 cellules cylindriques étudiées. Il s'agit des références de cellules **A** (de LG, 3 Ah, NMC/G-SiO, 240 Wh kg^{-1}), **B** (de SAMSUNG, 2,5 Ah, NCA/G, 200 Wh kg^{-1}) et **C** (de A123, 1,1 Ah, LFP/G, 93 Wh kg^{-1}). Leurs autres caractéristiques ont été présentées au premier chapitre (Tableau 1.9).

Ce sont des cellules commerciales, produites selon des procédés industriels et par des fabricants reconnus. Elles utilisent différents matériaux, et ont des conceptions internes différentes menant à des compromis énergie/puissance différents. La cellule A est représentative des cellules orientées énergie des véhicules électriques actuels, la cellule B est un peu moins énergétique, et la cellule C est typée pour des applications à forte puissance.

Dans les caractéristiques commerciales, chaque fabricant recommande un courant de charge standard et un courant de charge rapide (Tableau 1.9). En charge rapide, la valeur du courant recommandé est identique pour les 3 références de cellules : $I_{fc} = 4$ A. C'est une valeur relativement commune pour les cellules 18650 commerciales [Keil et al. 2016a]. Les caractéristiques commerciales ne font donc pas apparaître de différences de charge-abilité entre ces trois cellules, ou à différentes températures. Les fabricants des cellules A et B recommandent de ne pas charger en dessous de 0 °C, alors que celui de la cellule C recommande de ne pas aller en dessous de -30 °C.

En dehors des caractéristiques commerciales, des informations supplémentaires *a priori* peuvent être obtenues de manières non-intrusives sur les cellules à l'état initial. Cela est fait ici par analyse de tension différentielle et par EIS. La Figure 4.12(a) montre la tension différentielle lors d'une charge à C/10, qui met en évidence les caractéristiques de l'électrode négative en graphite. Un pic caractéristique est mis en évidence. Il correspond au début de la dernière transition de phase du graphite vers l'état complètement lithié LiC_6 et est situé à un état de lithiation d'environ 50 % [Dubarry et al. 2012 ; Heβ 2013]. Le plateau de potentiel qui suit est le plus proche du potentiel de déposition du lithium. Ce pic est situé à 54 % de SOC pour les cellules A et B, et à 72 % pour la cellule C. Ceci est le résultat d'un sur-dimensionnement de l'électrode négative et d'un équilibrage des deux électrodes différents. Selon cette observation seulement, les cellules A et B seraient plus sensibles au dépôt du lithium que la cellule C. La Figure 4.12(b) montre les spectres d'impédance et deux points de fréquences caractéristiques. La résistance à 1 kHz, qui illustre la résistance de conduction ionique et électronique, et la résistance à 1 Hz, à laquelle s'ajoute les phénomènes

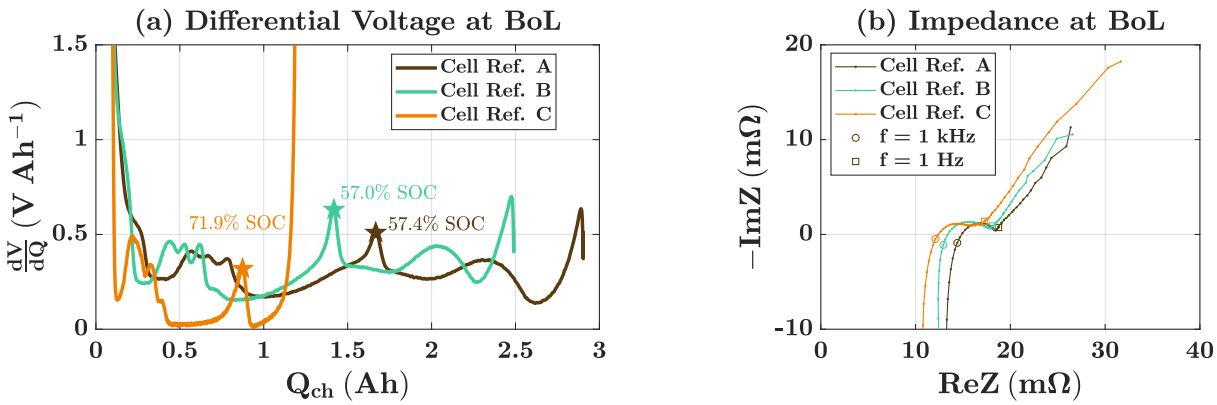


Figure 4.12 – Informations sur les cellules à l'état initial : (a) tensions différentielles lors d'une charge à C/10 avec mise en évidence d'un pic caractéristique du graphite et (b) spectres d'impédance jusqu'à 10 mHz.

électrochimiques rapides (transfert de charge, double couche, couches passives), évoluent dans l'ordre A>B>C. Cet ordre est cohérent avec celui des densités d'énergie des cellules. À 10 mHz à l'inverse, avec l'ajout des phénomènes de diffusion, la résistance est plus grande pour la cellule C que pour les deux autres.

Protocoles de charge et conditions d'essais

Pour mettre en évidence la sensibilité des cellules étudiées à la charge rapide, une campagne de vieillissement accéléré selon le protocole référence CC-CV est réalisée. Les niveaux de courant sont choisis proches du courant de charge rapide recommandé par les fabricants pour la charge rapide, $I_{fc} = 4$ A. Les niveaux de courant sont donc définis en valeur absolu et non en C-rates. Si les courant étaient définis par des C-rates identiques, les cellules de plus hautes capacités seraient pénalisées par de plus fortes densités de courant au niveau des électrodes [Keil et al. 2016a]. Pour cette même raison, le courant de fin de charge est fixé à $I_{cv} = 300$ mA pour toutes les cellules. Cette valeur correspond à un régime de C/10 pour la référence de cellule A. Elle est choisie comme un compromis entre (i) charger en quasi-totalité la capacité des cellules et (ii) ne pas prolonger la durée de la charge à des régimes très faibles.

Selon ce protocole CC-CV, 3 paramètres majeurs ont été variés :

- Le courant de charge I_{cc}. Il est varié selon 3 niveaux : 3 A, 4 A et 5 A. Ces essais sont effectués à une température $T_e = 25$ °C. Ceci permet d'observer la sensibilité des cellules au courant autour de la valeur I_{fc}, tout en restant dans le domaine de la charge rapide. Le C-rate le plus faible testé est donc de 1C pour la référence de cellule A. Les régimes de courant correspondent donc aux valeurs caractéristiques de la charge rapide indiquées dans le premier chapitre (voir Tableau 1.6).
- La tension de fin de charge U_{cv}. Elle est variée selon 2 niveaux : U_{max} et $U_{max} - 100mV$. Les essais sont en général réalisés au niveau $U_{cv} = U_{max}$, qui sera considéré comme une charge complète. Un essai est réalisé à $U_{cv} = U_{max} - 100mV$ à $I_{cc} = 5$ A et $T_e = 25$ °C, de manière à étudier l'intérêt d'une tension de fin de charge réduite lorsque la cellule est chargée à fort régime. Selon la cellule, ceci peut aussi résulter en une charge partielle, ou non.
- La température ambiante T_e. Elle est variée selon 3 niveaux : 5 °C, 25 °C et 45 °C. Ces essais sont effectués à un courant de charge $I_{cc} = 4$ A. Ceci permet d'observer la sensibilité des cellules à la charge rapide, à une valeur de courant identique, à des températures représentatives d'un climat froid, tempéré et chaud.

Il y a donc 6 essais différents, réalisés pour 3 références de cellules. Les conditions d'essais sont résumées dans le Tableau 4.5. Des statistiques d'intérêt sont également extraites des données expérimentales en début de vie et moyennées sur les 10 premiers cycles.

Les durées de charge t_{ch} varient entre 17 min et 70 min. La Figure 4.13 compare le courant et la tension d'une charge dans les mêmes conditions pour les trois cellules. La durée de la phase CV et la proportion de capacité chargée en CV augmentent avec la densité d'énergie de la cellule. En raison de sa capacité inférieure, la cellule C termine les charges significativement plus rapidement que les deux autres cellules.

L'état-de-charge final SOC_f (Tableau 4.5) est calculé par rapport à la capacité mesurée lors de la première caractérisation (décharge à C/10 relative à la capacité de chaque cellule, à 25 °C). En général pour les trois références de cellules, les charges jusqu'à tension limite haute U_{max} atteignent 95 % à 98 % de la capacité. En raison des limitations cinétiques à froid, la capacité chargée à 5 °Cest d'environ 90 %. La charge jusqu'à la tension limite abaissée ($U_{max} - 100mV$) résulte en une

Table 4.5 – Campagne de vieillissement en charge CC-CV sur les trois cellules cylindriques.

Cell.	Conditions d'essai			Données en début de vie (μ sur 10 premiers cycles)					
	T_e (°C)	I_{cc} (A)	U_{cv} (V)	t_{ch} (min)	SOC_f (%)	ΔT_{max} (°C)	$P_{avg,eq,pack}$ (kW)	$P_{max,eq,pack}$ (kW)	α_{cyc} (-)
A (NMC/G-SiO, 3Ah)	5	4 (1,33C)	4,2	66	91,4	12,3	53	93	1,1
	25	3 (1,00C)	4,2	70	98,0	6,8	52	70	1,0
	25	4 (1,33C)	4,2	61	96,2	5,0	60	93	1,1
	25	5 (1,66C)	4,2	52	95,7	12,9	72	117	1,1
	25	5 (1,66C)	4,1	46	83,3	14,6	68	114	1,2
	45	4 (1,33C)	4,2	53	97,8	9,3	70	93	1,1
B (NCA/G, 2,5Ah)	5	4 (1,60C)	4,2	48	88,3	9,9	60	93	1,3
	25	3 (1,20C)	4,2	58	95,2	4,3	54	70	1,1
	25	4 (1,60C)	4,2	47	96,0	5,9	66	93	1,2
	25	5 (2,00C)	4,2	39	96,1	14,4	81	117	1,3
	25	5 (2,00C)	4,1	39	89,1	13,2	73	114	1,4
	45	4 (1,60C)	4,2	45	98,9	7,1	71	93	1,2
C (LFP/G, 1,1Ah)	5	4 (3,64C)	3,6	24	89,3	9,1	56	80	2,2
	25	3 (2,73C)	3,6	27	95,6	3,4	50	60	2,0
	25	4 (3,64C)	3,6	21	98,2	6,2	64	80	2,1
	25	5 (4,55C)	3,6	17	97,4	12,2	81	100	2,2
	25	5 (4,55C)	3,5	20	99,7	7,5	69	97	2,2
	45	4 (3,64C)	3,6	20	94,8	5,0	70	80	2,2

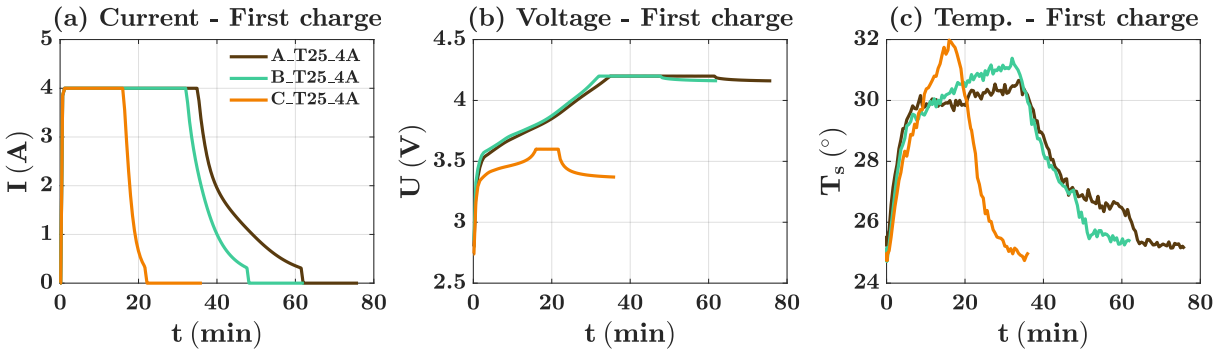


Figure 4.13 – Courant, tension et température de la première charge suivie de 15 min de pause à 25 °C, 4 A.

charge partielle pour la cellule A (83 %) et B (89 %). La cellule C montre cependant un comportement particulier lorsque la tension de fin de charge est diminuée : (i) le temps de charge augmente et (ii) la capacité chargée également. Ce comportement spécifique peut s'expliquer par l'OCV relativement plat en raison de l'électrode LFP [Keil et al. 2016a].

Pour indication, des puissances de charge moyenne et maximum au niveau pack sont calculées selon le critère défini au premier chapitre (voir Tableau 1.9). La puissance moyenne $P_{avg,eq,pack}$ varie entre 50 kW et 81 kW, alors que la puissance maximal $P_{max,eq,pack}$ varie entre 60 kW et 117

kW (Tableau 4.5). Les protocoles de charge définis ici correspondent donc bien au domaine de la charge rapide.

Protocole de cyclage

Un cyclage est donc effectué selon une alternance charge-pause-décharge-pause. Pour observer l'influence de la charge, le protocole de décharge est identique à tous les essais. Les décharges sont effectuées selon un protocole CC jusqu'à la tension limite basse U_{min}. Le courant utilisé est également défini en valeur absolue, avec I_{dch} = 1,5 A. Cette valeur est un compromis entre : (i) maximiser l'influence de la charge par rapport à la décharge sur la dégradation mesurée lors du cyclage et (ii) minimiser le temps effectif d'un cycle pour minimiser l'influence de la dégradation calendaire. La valeur de I_{dch} correspond à un régime de C/2 pour la cellule A.

Les temps de pause sont fixés à 15 min après la charge et après la décharge. Cette valeur est un compromis entre : (i) minimiser l'influence de la dégradation calendaire et (ii) permettre la relaxation thermique pour que la charge et la décharge débutent à la température ambiante. Comme il a été vu à la section précédente, le vieillissement calendaire sera notamment élevé à 45 °C.

La Figure 4.14 montre les mesures de tension et de température pour une condition d'essai lors des 10 premières heures de cyclage. Pour chaque référence de cellules, la température maximale est atteinte en charge. En raison de la définition des courants en valeurs absolues et des capacités des différentes cellules, les cycles n'ont pas la même durée. Pour indication, un ratio de nombre de cycles en fonction d'une durée α_{cyc} est donné Tableau 4.5. Ce ratio est normalisé par rapport au cycle de plus longue durée (212 min). Ainsi à T_e = 25 °C et à I_{cc} = 3 A, la cellule B et la cellule C parcourent respectivement 1,1 et 2,0 fois plus de cycles que la cellule A dans la même durée.

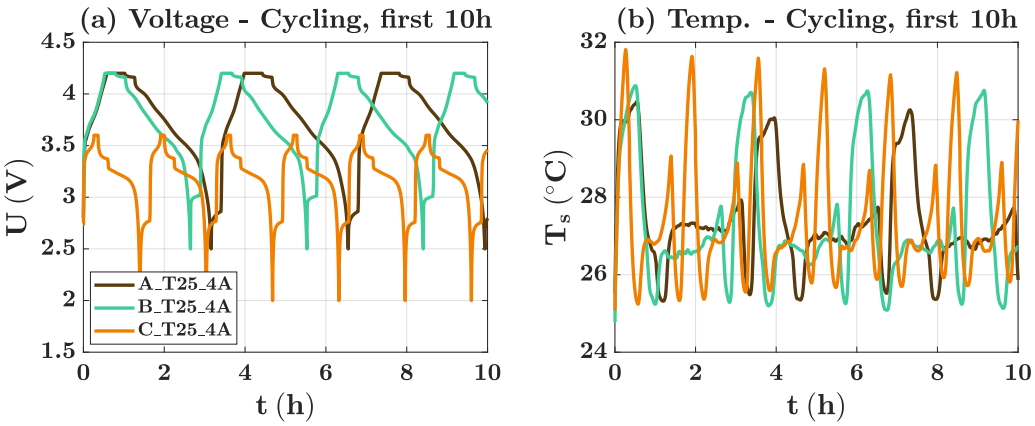


Figure 4.14 – Tension et température lors des 10 premières heures de cyclage à 25 °C, 4 A.

Pour une indication sur la répétabilité du vieillissement, les conditions d'essais sont répétées pour 2 échantillons de cellules. Une exception est faite pour l'essai où la tension U_{cv} est abaissée à $U_{max} - 100mV$, pour laquelle il n'était possible d'utiliser qu'un seul échantillon. Les autres essais ont cependant été répétables sur les deux échantillons et ont permis d'observer des tendances claires.

Le cyclage est effectué grâce à des bancs de puissance Bio-Logic BCS815. Les cellules y sont connectées avec des supports Bio-Logic BH-11 et placées dans 3 enceintes climatiques Climats pour réguler la température à T_e.

Protocole de caractérisation

Des caractérisations initiales, périodiques et finales sont réalisées à une température de 25 °C. Le cyclage est pour cela arrêté tous les 10 jours environ. Le protocole de caractérisation a été choisi de telle manière à : (i) fournir une mesure de capacité et de résistance et (ii) durer environ 24 h soit un dixième du temps de chaque phase de cyclage. Les étapes du protocole sont les suivantes :

1. Mise à température T_e pendant 1 h.
2. Décharge jusqu'à SOC 0 % en mode CC-CV avec : $I_{cc} = 1C$, $U_{cv} = U_{min}$ et $I_{cv} = C/10$.
3. Repos pendant 1 h.
4. Charge à faible courant en mode CC avec : $I_{cc} = C/10$ jusque U_{max}.
5. Repos pendant 30 min.
6. Décharge à faible courant en mode CC avec : $I_{cc} = C/10$ jusque U_{min}. Mesure de Q_{dch}.
7. Charge jusqu'à 50 % de SOC en mode CC avec : $I_{cc} = C/2$ jusqu'à charger $Q_{dch}/2$ Ah.
8. Repos pendant 1 h.
9. Spectroscopie d'impédance en mode GEIS avec : amplitude de l'excitation $I_a = C/10$, fréquences de 10 kHz à 10 mHz. Mesure de résistance.

La capacité qui sera étudiée est la mesure en décharge à C/10 (Q_{dch}). La résistance est mesurée par EIS. Celle qui sera étudiée sera $Re\{Z\}_{1Hz}$, afin d'étudier l'évolution de la résistance à une fréquence fixe. La résistance à 1 Hz contient les effets ohmiques et les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge, double couche, couches passives) comme vu à la Figure 4.12(b).

Critère d'arrêt des essais

Les cellules ayant des caractéristiques énergie/puissance très différentes, les cycles effectués ne représentent pas la même énergie ni la même durée. Aucun critère en nombre de cycle n'a donc été défini. La durée maximale des essais a été fixée à 180 jours de cyclage, soit environ 6 mois d'essai. Pour les cellules qui n'ont pas atteint cette durée, les essais ont été arrêtés lorsque la perte de capacité était supérieure à 50%, soit bien au-delà des critères les plus répandus (20% ou 30%). Ceci a permis d'observer l'influence de la charge rapide sur l'apparition de la phase finale du vieillissement en cyclage, caractérisée par une forte accélération de la dégradation [Schuster et al. 2015]. Aucun critère d'arrêt d'essai n'a été défini par rapport à l'augmentation de résistance. Lorsqu'il est question de « fin de vie » dans la suite de l'analyse, cela se réfère à une perte de capacité de 30 %. Ce niveau correspond à la garantie sur le pack batterie pratiquée de certains constructeurs automobiles.

De manière à ce que les résultats soient comparables avec la littérature sur la charge rapide, le vieillissement est présenté en fonction du nombre de cycles, où un cycle correspond à un événement de charge et de décharge et n'est pas rapporté à une certaine capacité. La représentation en fonction du nombre de jours de cyclage est fournie dans les annexes (section A.3). La suite de cette section présente les résultats en distinguant l'influence de chaque facteur étudié : le courant de charge I_{cc}, la tension de fin de charge U_{cv} et la température T_e.

4.2.3 Influence du courant de charge sur la dégradation

La Figure 4.15 rapporte l'influence du courant de phase CC I_{cc} (à 25 °C) sur l'évolution de la capacité et de la résistance des cellules. L'échelle en nombre de cycles de la référence de cellule C est dilatée d'un facteur 2 par rapport aux autres cellules.

Pour la cellule A, 3 phases de perte de capacité peuvent être distinguées : (i) forte en début de vie, puis (ii) un ralentissement et enfin (iii) une brusque accélération. Les pertes lors de la première phase ne dépendent pas du niveau de courant. Le courant influence par contre l'apparition de la dernière phase du vieillissement. Cette dernière est en effet déclenchée plus rapidement à 4 A et à 5 A qu'à 3 A. Ceci montre que les courants supérieurs ou égaux à 4 A (1,33 C) sont particulièrement dégradants pour cette cellule. L'augmentation de la résistance peut quant à elle être séparée en 2 phases : (i) faible au début suivi (ii) d'une brusque accélération. Cette deuxième phase est simultanée avec la troisième phase observée sur la capacité. Dans la suite, cette brusque accélération de la perte de capacité et de l'augmentation de la résistance, qui mène à la fin de vie, est appelée « défaut » de la cellule.

Pour la cellule B, 3 phases de la perte de capacité peuvent également être distinguées. Les tendances sont cependant différentes de celles observées pour la cellule A. Ainsi la phase d'accélération de la perte de capacité est ici la deuxième. Cette accélération est moins brusque pour cette cellule. Elle conduit de plus à un ralentissement au cours d'une troisième phase, située dans un état de vieillissement très avancé. La cellule B ne subit donc pas le même type de défaut que la cellule A. Les trois phases de vieillissement sont également visibles sur l'augmentation de résistance. L'augmentation de résistance est relativement forte dès le début du cyclage pour cette cellule : elle augmente d'environ 50 % avant l'accélération de la dégradation. Par ailleurs, le niveau de courant n'a d'influence sur la dégradation que dans la dernière phase de la dégradation, dans un état de vieillissement très avancé. Ainsi la dégradation de la cellule B est relativement indépendante du courant de charge et semble être causée par le cyclage en lui-même.

Pour la référence de cellule C, 2 phases de la perte de capacité peuvent être distinguées. Elles correspondent aux phases 2 et 3 observées pour la cellule A. Cette dernière phase correspond au défaut, qui est observé à 4 A et à 5 A. Concernant la résistance, son augmentation est très faible pour cette cellule en dehors du défaut (inférieure à 10 %). Lors du défaut, l'augmentation de résistance s'accélère. L'influence du courant de charge I_{cc} sur cette cellule est donc similaire à

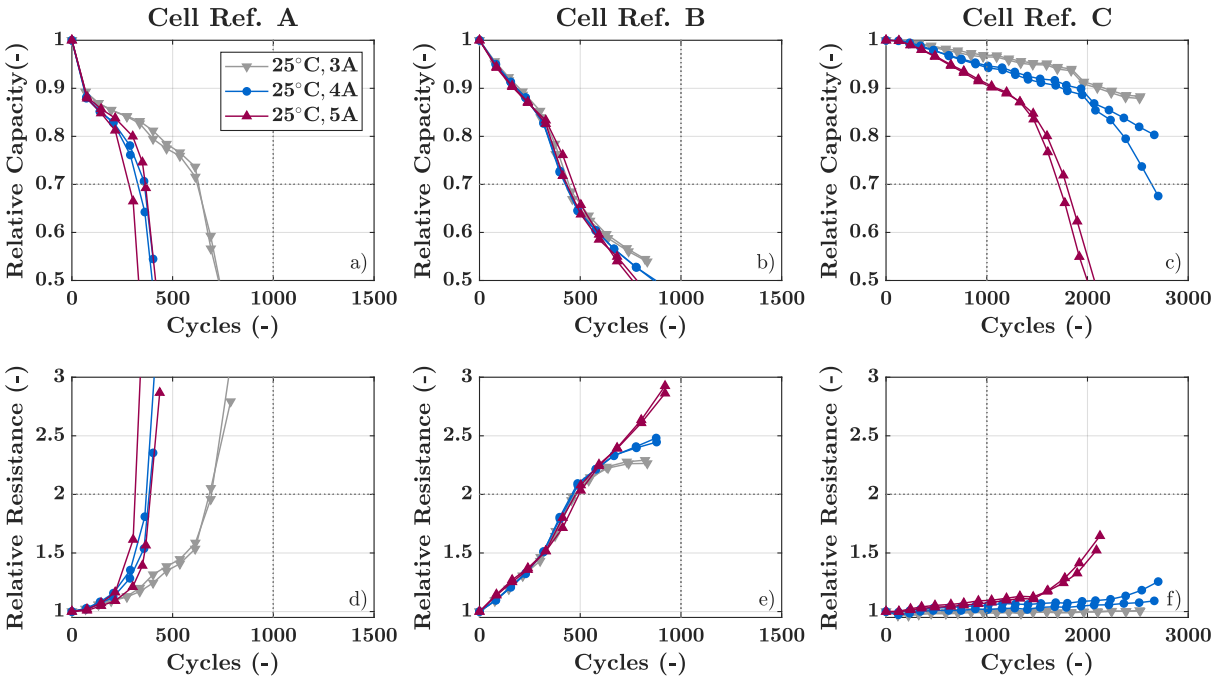


FIGURE 4.15 – Influence du courant de charge sur la dégradation : évolution de la capacité (haut) et de la résistance (bas) en fonction du nombre de cycles pour les trois références de cellules, à 25 °C et à différents courants I_{cc}.

celle observée pour la cellule A : l'augmentation du courant accélère la dégradation et l'apparition du défaut qui mène à la fin de vie.

Pour synthétiser, l'influence du courant de charge I_{cc} sur la dégradation varie pour chaque référence de cellule. Pour les cellules A et C, la dégradation est accélérée lorsque le courant augmente. Il conduit également à l'apparition plus rapide d'un défaut. Ce défaut se caractérise par une brusque accélération de la perte de capacité et de l'augmentation de résistance, qui mènent à la fin de vie de la cellule. Pour la cellule B au contraire, la dégradation et l'apparition de la phase de dégradation accélérée ne dépendent pas du niveau de courant. De plus, cette accélération n'est pas réellement un défaut, puisque la dégradation se ralentie ensuite.

4.2.4 Influence de la tension de fin charge sur la dégradation

La Figure 4.16 rapporte l'influence de la tension de fin de charge U_{cv} (à 25 °C et 5 A) sur l'évolution de la capacité et de la résistance des cellules. Les différentes phases du vieillissement décrites précédemment, respectives à chaque référence de cellule, peuvent également être observées.

Pour la cellule A, l'abaissement de la tension de fin de charge U_{cv} de 100 mV résulte en une charge partielle, environ 83 % de capacité chargée contre 96 %, et de durée réduite, environ 46 min contre 52 min (voir Tableau 4.5). La dégradation est globalement inférieure à celle produite par la charge jusqu'à une tension limite haute. Elle est relativement proche en début de cyclage pour les deux conditions. Cependant, l'abaissement de la tension de fin de charge retarde l'apparition du défaut et prolonge la vie de la cellule de quelques centaines de cycles. Ceci peut être observé à la fois pour la capacité et pour la résistance. Il peut donc être intéressant sur cette cellule de diminuer la tension de fin de charge pour diminuer à la fois la durée de charge et la dégradation, au prix d'une récupération de capacité/énergie réduite.

Pour la cellule B, l'abaissement de la tension de fin de charge U_{cv} de 100 mV résulte également

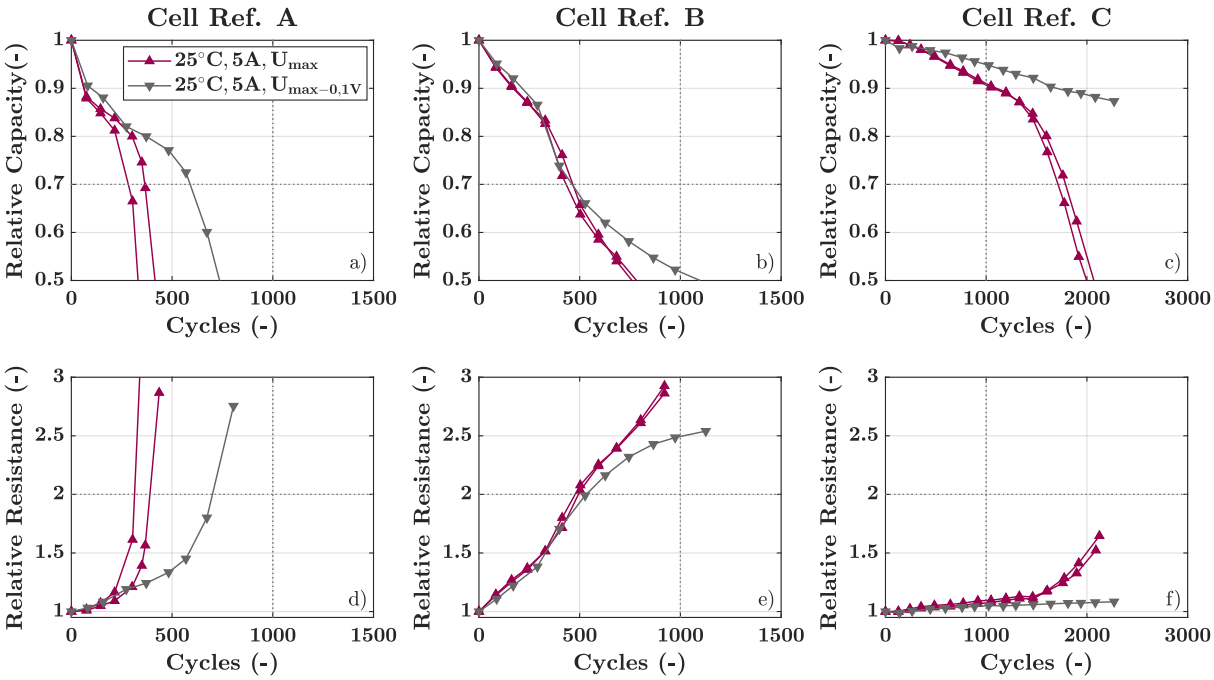


Figure 4.16 – Influence de la tension de fin de charge sur la dégradation : évolution de la capacité (haut) et de la résistance (bas) en fonction du nombre de cycles pour les trois références de cellules, à 25 °C, 5 A et à deux niveaux de tensions.

en une charge partielle, environ 89 % de capacité chargée contre 96 %, mais dont la durée n'est pas réduite, environ 39 min pour les deux conditions (voir Tableau 4.5). Concernant la dégradation, une tendance similaire à celle remarquée pour l'influence du courant peut être observée : le niveau de tension de fin de charge n'a pas d'influence, mis à part dans un état fortement vieilli où l'abaissement de la tension ralentit la dégradation. En général, diminuer la tension de fin de charge a donc moins d'intérêt pour cette cellule : perte d'utilisation en capacité sans diminution significative du temps de charge et de la dégradation.

Pour la cellule C, l'abaissement de la tension de fin de charge U_{cv} de 100 mV résulte au contraire en une charge plus complète, environ 100 % de capacité chargée contre 97 %, et plus longue, environ 20 min contre 17 min (voir Tableau 4.5). Concernant la dégradation, elle est significativement inférieure, aussi bien en terme de capacité qu'en terme de résistance. Après 180 jours de cyclage, aucun défaut n'est apparu pour la condition avec tension abaissée. La dégradation est de l'ordre de celle obtenue pour la condition 25 °C/3 A/U_{max}, pour un temps de charge réduit de 7 min et une meilleure utilisation de la capacité (voir Tableau 4.5). Il est donc intéressant pour cette cellule de charger à fort courant mais avec une tension de fin de charge réduite.

Pour synthétiser, l'influence de la tension de fin de charge U_{cv} sur la dégradation varie également selon la référence de cellule. C'est également le cas pour la proportion de capacité chargée et pour le temps de charge. Concernant la dégradation seulement, une remarque générale similaire à celle de l'influence du courant peut être faite : l'abaissement de la tension de fin de charge permet d'augmenter la durée de vie des cellules A et C, mais n'a pas d'influence sur celle de la cellule B.

4.2.5 Influence de la charge sur la dégradation selon les conditions thermiques

La Figure 4.17 rapporte l'influence de la charge rapide (au courant I_{fc} = 4 A) dans différentes conditions thermiques sur l'évolution de la capacité et de la résistance des cellules.

Pour la cellule A, l'influence de différentes conditions thermiques sur la dégradation en charge

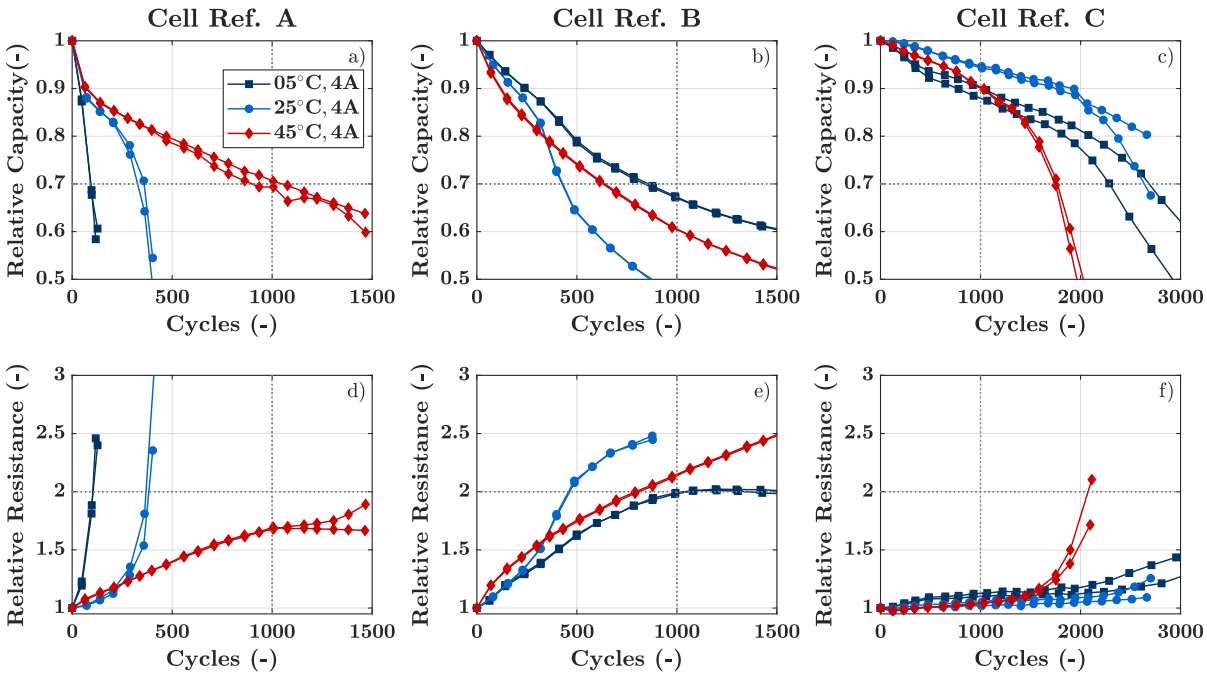


Figure 4.17 – Influence de la température ambiante sur la dégradation : évolution de la capacité (haut) et de la résistance (bas) en fonction du nombre de cycles pour les trois références de cellules, à 4 A et à différentes températures.

rapide est claire. À la température la plus froide (5 °C), la cellule entre directement dans la phase de défaut, avec une brusque perte de capacité et augmentation de résistance. Au contraire, à la température la plus chaude (45 °C), les cellules n'ont pas subi de défaut en 180 jours de cyclage. La dégradation suit une tendance qui se rapproche du vieillissement calendaire. Pour cette cellule et à des régimes de courant important, charger à haute température (> 25 °C) est donc bénéfique, alors que charger à basse température (< 25 °C) entraîne une dégradation très rapide.

Pour la cellule B, l'influence de différentes conditions thermiques sur la dégradation en charge rapide est plus complexe. Bien que la dégradation soit la plus forte en début de cyclage à 45 °C, elle croise la dégradation à 25 °C aux alentours de 80 % de rétention de capacité. La dégradation est ensuite la plus forte à 25 °C, alors qu'aucune phase d'accélération n'est visible à 45 °C pour toute la durée du cyclage. Pour cette cellule également, la charge rapide à haute température engendre une dégradation du type calendaire. À 5 °C, une phase d'accélération de la dégradation est visible autour de 80 % de rétention de capacité. Celle-ci est cependant moins marquée qu'à 25 °C. De plus, c'est à cette température plus froide (5 °C) que la dégradation est minimisée. En plus d'être peu sensible au courant en général, la cellule B est donc peu sensible à un courant fort à froid.

Pour la cellule C, l'influence de différentes conditions thermiques sur la dégradation en charge rapide est également complexe. En début de cyclage, la dégradation est plus rapide à la température la plus froide (5 °C). Cependant, à environ 85 % de rétention de capacité, la dégradation devient plus importante à 45 °C. Contrairement à la cellule A, la cellule subit un défaut à la température la plus chaude, où il apparaît d'ailleurs en premier. Le défaut apparaît également ensuite à 5 °C, puis commence à apparaître à 25 °C, où la dégradation est la plus faible. Pour la cellule C, il est donc plus intéressant de charger autour d'une température ambiante, alors que les températures plus chaudes ou plus froides augmentent la dégradation.

Pour synthétiser, l'influence de différentes conditions thermiques T_e sur la dégradation en charge rapide varie également pour chaque référence de cellule. Pour la cellule A, la dégradation augmente vers les températures froides, alors qu'elle diminue au contraire pour la référence B. Pour ces deux cellules, aucun défaut n'a été observé à la température chaude. Pour la cellule C, la dégradation a été minimisée à la température modérée et le défaut est apparu en premier à la température chaude.

4.2.6 Discussions sur le lien entre réduction du temps de charge et dégradation

Les résultats de notre étude de la dégradation en charge CC-CV montrent un impact contrasté de la charge rapide, entre les trois références de cellules et selon le courant de charge, la tension de fin de charge et les conditions thermiques. Des discussions sont proposées pour identifier des stratégies dans l'optique de la réduction du temps de charge.

Synthèse des données de vieillissement

Afin de mettre en évidence les paramètres importants à contrôler pour limiter la dégradation causée par la charge rapide, il est proposé de réduire les données à un nombre de jours et de cycles avant d'atteindre un critère de fin de vie. Ce critère est fixé à 30 % de perte de capacité par rapport à la capacité initiale. La Figure 4.18 présente cette synthèse des données.

Concernant l'impact du courant de charge I_{cc} et de la tension de fin de charge U_{cv} sur la dégradation, les cellules A et C montrent des tendances similaires : la dégradation augmente quand les niveaux de courant et de tension augmentent. La dégradation de la cellule B est relativement indépendante de ces deux paramètres. Pour cette cellule et les conditions à 25 °C, le critère de fin de vie a été atteint entre 434 cycles et 462 cycles. Pour la cellule A, le nombre de cycles est compris

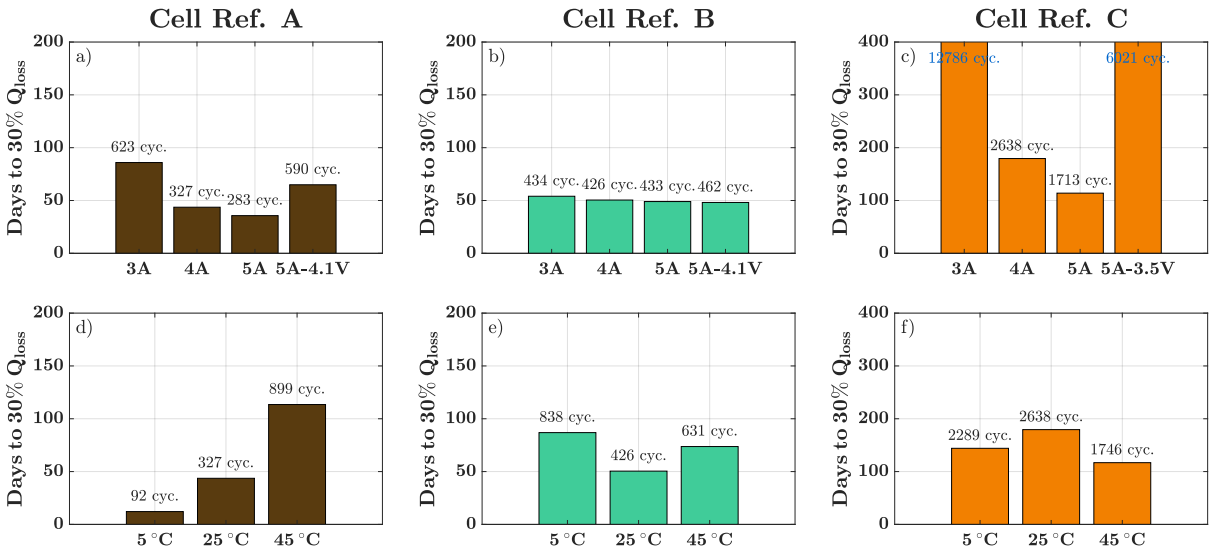


FIGURE 4.18 – Synthèse des données de vieillissement en charge rapide CC-CV : nombre de jours de cyclage et de cycles jusqu'à atteindre 30 % de pertes de capacité pour les essais à 25 °C (haut) et à 4 A (bas) pour les trois références de cellule. Pour chaque condition, le minimum des deux échantillons est rapporté. Pour les conditions qui n'ont pas atteint le critère, une extrapolation linéaire des données expérimentales est réalisée (nombres de cycles en bleu).

entre 283 et 623. Le passage du courant de 3 A (1C) à 4 A (1,33C) a quasiment divisé par deux la durée de vie de la cellule. À l'inverse, l'abaissement de la tension de U_{cv} de 4,2 V à 4,1 V a quasiment multiplié par deux la durée de vie. Ces observations indiquent la sensibilité avec laquelle le courant et la tension doivent être contrôlés lors de la charge de cette cellule. La référence de cellule C montre des tendances similaires, mais présente une plus grande longévité, avec au minimum 1500 cycles avant l'atteinte du critère. Cette cellule orientée puissance est moins sensible à la charge rapide.

Concernant l'impact de la charge rapide à différentes températures ambiantes, chaque référence de cellule a montré une tendance distincte. La dégradation de la cellule A dépend fortement des conditions thermiques. À 5 °C, le critère de fin de vie est atteint en moins de 100 cycles. Pour cette cellule, la charge rapide à des températures froides est donc à éviter. À l'inverse à 45 °C, environ 900 cycles sont parcourus. Les dégradations des cellule B et C sont relativement moins sensibles aux conditions thermique. Pour la cellule B, le nombre de cycles avant l'atteinte du critère varie de 426 à 838. Pour la cellule C, il varie 1746 à 2638. Aux trois niveaux de température testés, il est en particulier observé que la dégradation est minimisée ou maximisée à une certaine température. Cette température est différente pour chaque référence de cellule. Elle est de 45 °C pour la cellule A, 5 °C pour la cellule B et de 25 °C pour la cellule C.

Plusieurs stratégies à employer pour la réduction du temps de charge en considérant la dégradation peuvent être déduites de l'étude réalisée. Ces stratégies concernent : (i) le choix d'une cellule, (ii) la gestion thermique et (ii) le protocole de charge.

Stratégies de choix d'une cellule pour la charge rapide

En dehors des contraintes liées au coût, aux fournisseurs ou aux matières premières, le choix des cellules pour l'application véhicule électrique est également guidée par la contrainte d'autonomie. Ceci demande d'utiliser des cellules denses en énergie. Comme les résultats présentés dans cette section le montrent, entre autres, les performances des cellules orientées énergie sont généralement fortement impactées par la charge rapide. Une question était donc la possible amélioration

de la charge-abilité de cellules plus typées puissance. Dans un usage automobile, leur emploi permettrait des charges de durées certes réduites, mais plus nombreuses pour parcourir une distance identique, à cause d'une plus faible densité d'énergie. Il convient donc de comparer le vieillissement selon l'énergie déchargée cumulée, qui est traduisible en une distance totale parcourue.

Pour avoir un élément de réponse, il est proposé de comparer le vieillissement des cellules B et C, à 25 °C et à 5 A, à celui de la cellule A, à 25 °C et à 3 A. Cette dernière est une référence pour deux raisons : (i) il s'agit de la cellule la plus énergétique et elle est représentative des cellules utilisées dans l'automobile électrique et (ii) le courant de 3 A (1C) est une référence de la charge rapide telle qu'elle était pratiquée jusqu'ici pour ce type de cellule (voir chapitre 1). Il s'agit ainsi de comparer la durée de vie pour un usage automobile de cette référence avec celle de deux autres réf. de cellule, moins énergétiques, lorsque le courant ou la puissance de charge est significativement augmenté(e). Les temps de charge et puissance de charge équivalente au niveau pack étaient indiqués dans le Tableau 4.5.

La Figure 4.19 fait la comparaison. La cellule A, à 25 °C et à 3 A, atteint le critère de 30 % de pertes de capacité au même niveau que la cellule C, à 25 °C et à 5 A, aux alentours de 5500 Wh déchargés. Ainsi pour un gain de puissance de charge moyenne de 58 % (81 kW vs. 52 kW équivalent pack), et une perte d'énergie de 66 % (20 kWh vs. 60 kWh équivalent pack), la cellule C a finalement une durée de vie équivalente en terme d'énergie utilisable à celle de la cellule A. De plus, la cellule C a montré une forte augmentation de la dégradation entre 4 A et 5 A. Ce courant de 5 A est donc proche des limites de la charge de cette cellule. En considérant les fortes attentes des utilisateurs sur l'autonomie (voir chapitre 1), le gain en charge-abilité ne semble pas assez significatif pour justifier une telle perte d'énergie embarquée. La cellule B, à 25 °C et à 5 A, franchit le critère de fin de vie à un niveau significativement inférieur (3500 Wh déchargés). La durée de vie de cette cellule en usage automobile est pénalisée à la fois par sa perte de capacité mais également par son augmentation massive de résistance. Cette augmentation de résistance est d'autant plus indésirable lorsqu'on considère l'échauffement du pack batterie à fortes puissances de charge. De plus, comme sa dégradation est plutôt indépendante du courant de charge et de la tension de fin de charge, il n'y a pas de possibilités pour optimiser le contrôle de la charge, de manière à prolonger la durée de vie de cette cellule.

En conclusion, parmi les cellules étudiées, la cellule la plus énergétique (réf. A) semble toujours fournir le meilleur compromis pour l'application automobile. Dans cette optique, il s'avère donc plus intéressant de choisir cette cellule, et d'utiliser les deux stratégies suivantes pour maîtriser sa dégradation en charge rapide.

Stratégies de gestion thermique pour la charge rapide

En général, l'augmentation de la température accélère les cinétiques, donc diminue la résistance, ce qui a pour effet la diminution du temps de charge et l'augmentation de la capacité chargée (voir Tableau 4.5). L'étude réalisée a également montré qu'à un même régime de courant, la dégradation dépend des conditions thermiques (voir Figure 4.18). Une stratégie envisageable est donc d'appliquer une gestion thermique pour trouver le meilleur compromis entre performances et dégradation en conditions de charge rapide.

La dégradation de la cellule la plus énergétique (réf. A) est minimisée à 45 °C alors que celle de la cellule de plus haute puissance (réf. C) est minimisée à 25 °C (voir Figure 4.18). Ces résultats sont cohérents avec le modèle calibré dans la première section de ce chapitre, qui montrait l'existence d'une température minimisant le vieillissement en cyclage et qui augmente lorsque le courant augmente (voir Figure 4.10). Une étude de Yang *et al.* réalisée par simulation confirme ces résultats

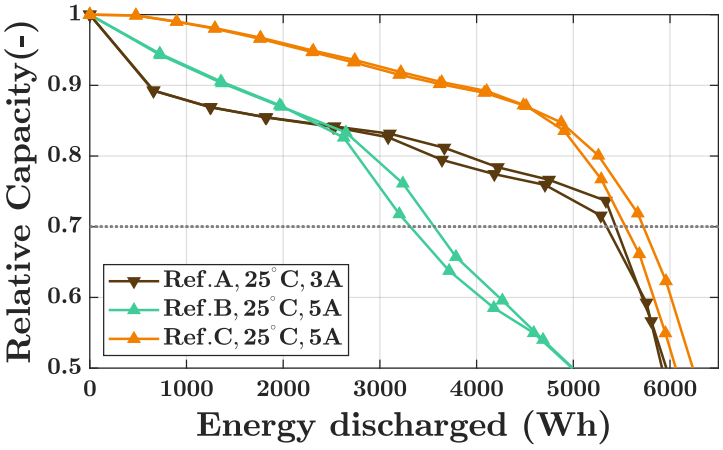


Figure 4.19 – Comparaison des pertes de capacité en fonction de l'énergie déchargée cumulée pour la réf. de cellule A à 25 °C et 3 A et les réf. de cellule B et C à 25 °C et 5 A.

[Yang et al. 2018] : à l'aide d'un modèle électro-chimique couplé à un modèle de dégradation prenant en compte le dépôt du lithium et la croissance de SEI, les auteurs déduisent qu'il existe une température qui minimisent le vieillissement lors d'une charge rapide aux alentours de 20 °C pour une cellule typée puissance (175 Wh kg^{-1}) et 40 °C pour une cellule typée énergie (215 Wh kg^{-1}). Outre le dépôt du lithium, il faudrait aussi considérer la dégradation mécanique. En toute logique, cette dernière diminue également lorsque la température augmente, car le chaud dilate la structure [Spingler et al. 2018] et donc diminue les variations de volume à l'origine de la dégradation mécanique. Ici, pour la cellule A, aucun défaut n'a été observé à 45 °C, contrairement aux autres conditions d'essais (voir Figure 4.17).

Les résultats d'une étude récente de Yang *et al.* suggèrent qu'il est possible de repousser encore plus les limites de la charge : lors d'un cyclage à température dissymétrique, 60 °C en charge et 27 °C en décharge, les auteurs rapportent qu'une cellule NMC-LFP/G (209 Wh kg^{-1}) perd seulement 8 % de capacité après 2500 cycles avec une charge CC-CV à I_{cc} = 6C, partielle, jusqu'à environ 80% de SOC, et d'une durée d'environ 10 minutes [Yang et al. 2019]. Les auteurs attribuent ce résultat aux caractéristiques de la cellule étudiée et à l'utilisation d'une température élevée en charge, ce qui évite le dépôt du lithium, et basse en décharge, ce qui évite la croissance de SEI en minimisant le temps passé à hautes températures.

La gestion thermique s'avère donc être une stratégie envisageable pour la réduction du temps de charge. Elle consiste à placer la cellule dans des conditions thermiques favorables, qui sont un compromis entre les performances et la dégradation lors d'une charge rapide. Les résultats de notre étude suggèrent que ce compromis dépend des matériaux et de la conception de chaque référence de cellule. Pour les cellules NMC/G denses en énergie, ce compromis serait vers les températures élevées. Ceci nécessiterait donc de chauffer les cellules, et donc une conception des cellules, du pack et du système de gestion thermique adaptée. Cette stratégie peut être appliquée avant la charge et pendant la charge pour de meilleurs résultats.

Stratégies d'optimisation du protocole de charge rapide

Les résultats de l'étude réalisée montrent que les performances et la dégradation en charge rapide peuvent dépendre fortement des paramètres du protocole de charge.

En général, le temps de charge diminue quand le courant augmente (voir Tableau 4.5). La réduction du temps de charge est cependant de moins en moins rapide à cause de limitations cinétiques (voir chapitre 1, Figure 1.10). D'un autre côté, l'augmentation du courant peut conduire à une ac-

célération significative de la dégradation. C'était ici le cas des cellules A et C (voir Figure 4.18). Il y a donc un compromis à trouver entre temps de charge réduit et dégradation réduite.

Par ailleurs, augmenter la tension de charge permet d'augmenter la capacité chargée, mais peut aussi augmenter le temps de charge (cf. Tableau 4.5). Une tension de fin de charge au contraire diminuée peut réduire fortement la dégradation. C'était également le cas ici des cellules A et C (voirFigure 4.18). Il y a donc un autre compromis à trouver entre temps de charge réduit, capacité chargée augmentée et dégradation réduite.

L'optimisation du protocole de charge semble donc être envisageable pour la réduction du temps de charge. Elle consiste à adapter les paramètres du protocole pour qu'il réalise un compromis entre les besoins de l'utilisateur du véhicule (temps de charge, énergie récupérée) et la dégradation lors de la charge. Cette stratégie est abordée dans le cinquième et dernier chapitre.

4.3 Conclusion sur la modélisation et l'étude du vieillissement

Ce chapitre était consacré à notre étude de l'influence du courant sur le vieillissement des cellules. Il a été divisé en deux études distinctes : (i) une étude de modélisation du comportement en cyclage et (ii) une étude de vieillissement accéléré sur l'étape de charge en particulier.

Modélisation du vieillissement en cyclage

La première section concerne la modélisation du vieillissement en cyclage de la cellule pouch (réf. D), réalisée grâce aux données du projet MOBICUS. Ces données étaient issues de 29 essais, faisant varier la température et le SOC en calendaire, et faisant varier le courant de charge et de décharge en cyclage. Un modèle de vieillissement développé précédemment à l'IMS a été utilisé. Une méthode de calibration générique est proposée. Notamment, elle propose d'utiliser des critères statistiques pour construire une expression du taux de dégradation. L'expression ainsi construite permet de prendre en compte l'impact statistique de chaque facteur, ainsi que des interactions entre facteurs. Il est montré qu'en une seule expression, il est possible de décrire de manière relativement précise la perte de capacité des 29 conditions, en calendaire et en cyclage, utilisées pour la calibration. Le modèle prédit également bien le vieillissement d'essais mixtes cyclage/calendaire, n'ayant pas servis à la calibration. Le domaine de validité du modèle précédemment développé a été étendu et sa précision améliorée. La méthode de calibration proposée peut être utilisée pour de nouvelles données de vieillissement.

Les prédictions du modèle quant à l'effet du courant sur le vieillissement sont également discutées. Par rapport au mode calendaire, le modèle prévoit que le courant augmente la dégradation de la cellule, et que son influence est amplifiée vers les températures froides. Ceci conduit à l'existence d'une température à laquelle le vieillissement est minimisé. Cette température augmente lorsque le courant augmente. Pour application à la charge rapide, cela implique qu'il est bénéfique de charger à une température élevée. Enfin, il a été montré que le modèle sous-estime la dégradation dans le cas d'une grande fenêtre de cyclage en SOC. Une explication avancée est la dégradation d'origine mécanique, qui n'est pas pris en compte dans le modèle mais qui est à considérer pour la charge rapide. Ceci aurait nécessité la prise en compte d'un nouveau facteur de vieillissement, le ΔSOC, et l'acquisition de nouvelles données. Cette approche n'a pas été explorée davantage dans le cadre de nos travaux. Il a été préféré d'acquérir des données de vieillissement accéléré qui étudient directement l'impact de l'étape de charge.

Étude expérimentale de la dégradation en charge rapide CC-CV

La deuxième section est une étude de vieillissement accéléré en charge rapide CC-CV, afin d'obtenir des données de vieillissement selon un protocole de charge référence. L'étude proposée contribue sur deux principaux manques qui ont été identifiés dans la littérature sur l'influence de la charge rapide sur le vieillissement. Ils étaient : (i) le manque de comparaison entre cellules typées énergie et puissance et (ii) le manque de comparaison de l'influence de la charge dans différentes conditions thermiques. L'étude proposée compare donc les trois références de cellules cylindriques étudiées dans cette thèse. Pour ces cellules, elle compare également l'influence du courant de charge (3/4/5 A) et de la tension de fin de charge (U_{max}/U_{max}-100mV) à 25 °C, et du courant de charge 4 A à différentes températures (5/25/45 °C).

Les résultats de l'étude réalisée ont révélé que l'influence des trois facteurs étudiés dépend fortement de chaque référence de cellule. Pour la cellule A (NMC/G-SiO), typée énergie, la dégradation augmente significativement lorsque le courant augmente ou que la tension de fin de charge augmente. Une tendance similaire est observée pour la cellule C (LFP/G), typée puissance. Au

contraire, pour la cellule B (NCA/G), typée énergie, la dégradation est très peu sensible au courant de charge et à la tension de fin de charge. Concernant l'influence de la charge rapide dans différentes conditions thermiques, il est observé que la dégradation est minimisée à une température différente pour chaque référence de cellule. Pour la cellule A, la dégradation est minimisée à la température de 45 °C, pour laquelle aucun défaut n'est observé durant la période de cyclage. Pour la cellule C, la dégradation est minimisée à 25 °C. Pour ces deux cellules, la température qui minimise le vieillissement confirme ce que prédisait le modèle de vieillissement mis en place à la première section. Pour la cellule B, la perte de capacité est minimisée à la température froide de 5 °C, ce qui n'était au contraire pas prévu par le modèle. Concernant la durée de vie en charge rapide, le critère de fin de vie de 30 % de perte de capacité est atteint entre environ 100 et 900 cycles pour les deux cellules les plus énergétiques (réfs. A et B) alors que toutes les conditions de la cellule haute puissance (réf. C) ont dépassé 1500 cycles.

Les résultats ont permis d'identifier trois stratégies de réduction du temps de charge et de la dégradation. Elles concernent : (i) le choix d'une référence de cellule, (ii) la gestion thermique lors d'une charge rapide et (iii) le protocole de charge. La comparaison de la durée de vie en fonction de l'énergie déchargée cumulée relativise la durabilité sous charge rapide de la cellule haute puissance (réf. C). Pour une puissance de charge augmentée mais une densité d'énergie significativement diminuée, la durée de vie est la même que pour la cellule la plus énergétique (réf. A). La charge-abilité de la cellule B est quant à elle pénalisée par la forte augmentation de résistance qui a été observée. Ainsi la cellule A nous a semblé être la plus intéressante pour une application véhicule, où l'énergie embarquée est un critère majeur. Pour cette cellule, il est possible d'utiliser les deux autres stratégies pour réduire d'avantage son temps de charge. Effectuer la charge à une température élevée permettrait à la fois d'améliorer les performances et de réduire la dégradation. L'optimisation du protocole de charge est aussi à considérer. Cette stratégie consiste à modifier les paramètres du protocole de charge de manière à réaliser un compromis entre temps de charge, l'énergie récupérée et la dégradation.

Le chapitre qui suit se concentre sur l'optimisation du protocole de charge rapide et la définition de ses paramètres, dans l'objectif d'atteindre ce compromis.

Chapitre 5

Optimisation numérique d'un protocole de charge rapide multi-niveaux et étude expérimentale de la dégradation

L'amélioration du protocole de charge des cellules de batteries est une des principales stratégies pour la réduction du temps de charge des véhicules électriques. Il doit répondre à l'enjeu central pour le constructeur, formulé au premier chapitre : maximiser l'énergie introduite dans les batteries, dans le minimum de temps, tout en tenant compte des conditions thermiques et en préservant leur durée de vie. L'objet de ce chapitre est donc de développer les protocoles de charge rapide les plus adaptés à ce compromis. Il est divisé en quatre sections.

La première section propose une synthèse de la littérature sur deux points cruciaux : (i) le protocole de charge et (ii) la méthode de définition des paramètres de ce protocole. Les choix d'un protocole comportant plusieurs étapes de courant constants (multi-niveaux) et d'une méthode de définitions de ces étapes par optimisation numérique y sont justifiés.

La deuxième section développe la méthode de définition du protocole multi-niveaux par optimisation numérique. Elle se base sur le modèle électro-thermique développé au chapitre 2 et 3. Ainsi, la méthode peut être rapidement appliquée à de nouvelles références de cellule. Le compromis de la charge rapide est traduit sous la forme d'un problème mathématique incluant des coûts à minimiser et des contraintes à respecter. La minimisation du vieillissement est prise en compte de manière implicite, à la fois dans la forme du protocole et dans le problème d'optimisation.

La troisième section utilise la méthode développée afin de mettre en place une campagne de vieillissement accéléré. Elle est réalisée sur la cellule cylindrique la plus dense en énergie (réf. A). Cinq conditions de charge sont sélectionnées selon les conditions thermiques, le temps de charge ou la capacité à charger. Elles déterminent cinq protocoles de charge multi-niveaux optimisés, qui sont ensuite appliqués en cyclage. La dégradation est alors comparée à celle des protocoles CC-CV rapportée au chapitre précédent. La quatrième section propose finalement des discussions sur l'optimisation du protocole de charge pour la réduction du temps de charge.

Sommaire

5.1 Apports de la littérature sur les protocoles de charge et sur leur définition **174**
5.1.1 Synthèse des protocoles de charge 174
5.1.2 Synthèse des méthodes de définition d'un protocole de charge 177
5.1.3 Objectifs de la propre étude 182
5.2 Définition d'un protocole de charge rapide multi-niveaux par optimisation numérique **184**
5.2.1 Caractéristiques électro-thermiques disponibles des cellules 184
5.2.2 Définition du problème d'optimisation 185
5.2.3 Étude du cas non-contraint 188
5.2.4 Optimisation sous contraintes 191
5.3 Étude expérimentale de la dégradation en charge rapide multi-niveaux optimisée . . **194**
5.3.1 Campagne de vieillissement accéléré en charge rapide optimisée 194
5.3.2 Comparaison de la dégradation en charge CC-CV et multi-niveaux optimisée 197
5.4 Discussions sur l'optimisation du protocole de charge **200**
5.5 Conclusion sur la définition de protocoles de charge rapide **202**

5.1 Apports de la littérature sur les protocoles de charge et sur leur définition

L'étude comparative du vieillissement des cellules cylindriques du chapitre 4 a montré que la charge rapide cause une dégradation significative (Figure 4.18). Pour la plage de température étudiée, la référence de cellule la plus énergétique atteint 30% de pertes de capacités entre environ 100 et 900 cycles. Ceci a été vérifié expérimentalement pour des protocoles de charge CC-CV de durées sensiblement supérieures (Tableau 4.5) aux temps de charge minimaux théoriques qui ont été estimés selon le comportement électro-thermique seulement (Figure 3.35(b)). Dans le cadre de ces limites, c'est donc le vieillissement causé par la charge rapide qui limite le temps de charge.

L'enjeu majeur pour la charge rapide des batteries dans les véhicules électriques est alors le suivant : concevoir le profil de courant ou de puissance de charge qui minimise le vieillissement et le temps de charge, tout en respectant certaines contraintes d'énergie chargée. Cette approche consiste à réaliser un compromis qui est contrôlé par le protocole de charge. Deux préoccupations majeures et étroitement liées sont alors à aborder :

1. **Le protocole de charge** à proprement parler, qui va contraindre le profil de courant ou de puissance de charge capable de minimiser la dégradation et le temps de charge.
2. **La définition des paramètres de ce protocole**, qui concerne les valeurs de courant ou de puissance de charge. Comme déjà évoqué, celle-ci doit s'adapter aux différentes caractéristiques de la référence de cellule utilisée et aux différentes conditions de fonctionnement de la charge.

Des réponses diverses sur ces deux points ont été proposées dans la littérature. Cette section en propose alors une synthèse qui se termine par l'exposition des objectifs de la sous-étude.

5.1.1 Synthèse des protocoles de charge

L'étude comparative de Keil *et al.* fait état de nombreux protocoles de charge dans la littérature [Keil et al. 2016a]. Dans cette étude, quatre protocoles fondamentaux se dégagent. Une illustration de leurs profils de courant et de tension est proposée par la Figure 5.1. Elle met en évidence les paramètres qui contrôlent chaque protocole. Cette figure est commentée dans les paragraphes suivants.

Charge à courant constant-tension constante (CC-CV)

Le protocole de charge à courant constant-tension constante (CC-CV) est composé de deux étapes (Figure 5.1(a)). La première est l'étape de courant constant (CC), où un courant I_{cc} est appliqué jusqu'à ce que la tension atteigne U_{cv}. La deuxième est alors l'étape de tension constante (CV), où la tension est maintenue à U_{cv} et le courant décroit progressivement jusqu'à atteindre le critère de fin de charge I_{cv}.

Il est souvent considéré comme le protocole de charge référence dans la littérature [Waldmann et al. 2015 ; Keil et al. 2016a ; Abdel-Monem et al. 2017 ; Fleury et al. 2018]. Il permet en deux étapes simples d'obtenir à la fois un temps de charge réduit et une bonne capacité chargée. Une grande valeur de I_{cc} réduit le temps de charge, tandis qu'une grande valeur de U_{cv} et une petite valeur de I_{cv} augmentent la capacité chargée.

L'étude de vieillissement de Keil *et al.*. a montré que le couple I_{cc}/U_{cv} doit être déterminé selon les caractéristiques de la cellule pour maximiser la durée de vie en charge rapide [Keil et al. 2016a]. Le

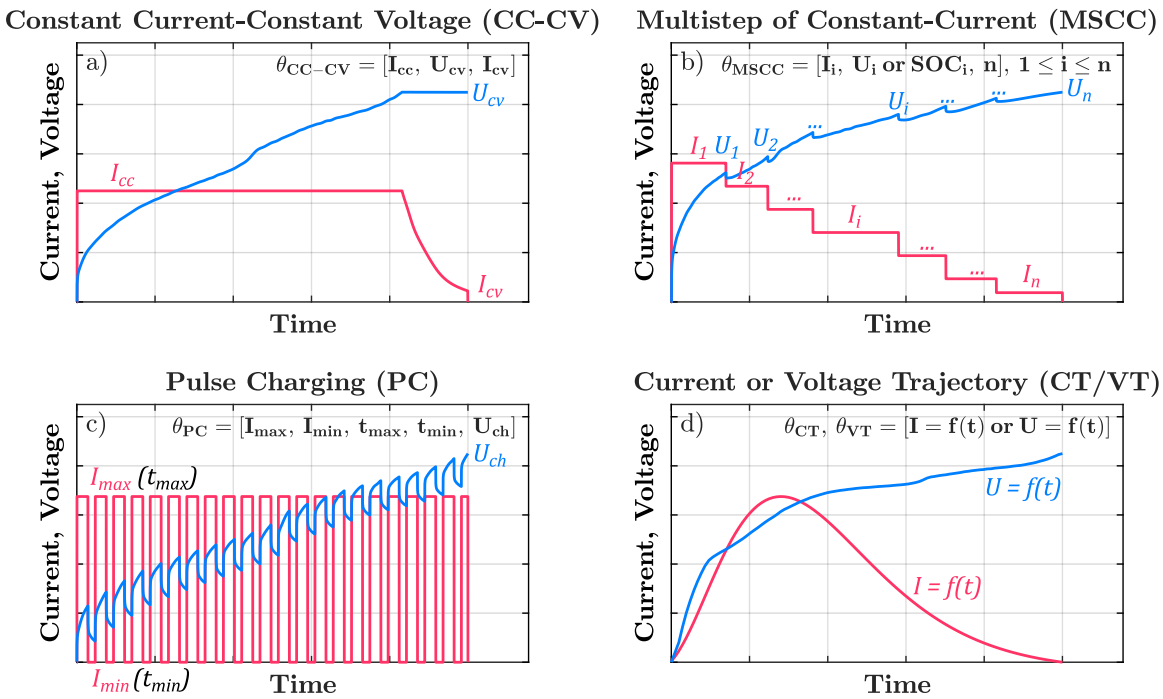


FIGURE 5.1 – Illustration du profil de courant et de tension de quatre protocoles de charge fondamentaux et mise en évidence de leurs paramètres (inspirée de [KEIL et al. 2016a]).

chapitre 4 a également montré que le courant I_{cc} doit être modifié selon les conditions thermiques (Figure 4.18).

Deux cas particuliers du protocole CC-CV existent. Le premier est la charge seulement CC. Dans le cas de la charge rapide, une grande valeur de I_{cc} est appliquée, ce qui conduit à une charge partielle [MUSSA et al. 2017]. Le deuxième cas particulier est la charge seulement CV. Comme il a été vu au chapitre 3, l'application d'une tension U_{cv} élevée à partir d'un état relativement déchargé conduit à des courant extrêmes pendant une courte période (Figure 3.35(c)). Ceci peut négativement impacter la durée de vie [SIKHA et al. 2003]. Par ailleurs, on peut noter qu'une méthode de charge basée sur le protocole CC-CV avec compensation de la chute ohmique a été proposée par M.H. Noh *et al* [NOH et al. 2016 ; NOH 2017]. L'idée est de compenser les surtensions ohmiques, qui ne participent pas à l'accélération des réactions secondaires de dégradation, et donc de rehausser le niveau de tension U_{cv}. Ceci permet de retarder l'apparition de la phase CV, et donc de réduire la durée de la charge.

Charge à multi-niveaux de courant constant (MSCC)

Le protocole de charge à multi-niveaux de courant constant (MSCC) découpe la charge en n étapes (Figure 5.1(b)). Plusieurs étapes de courant constant $[I_1, I_2, \cdots, I_n]$ sont appliqués en association avec des seuils de tensions $[U_1, U_2, \cdots, U_n]$ qui contrôlent la fin de chaque étape. Elle peut également être contrôlée par des seuils de SOC $[SOC_1, SOC_2, \cdots, SOC_n]$.

Le principe du protocole MSCC est présenté dans [KEIL et al. 2016a] avec des limites de tension U_i égales à U_{cv}. Dans ce cas, il est équivalent à un protocole CC-CV dont la phase CV est remplacée par plusieurs étapes CC. Cependant, il peut être appliqué avec les limites U_i croissantes jusqu'à atteindre U_{cv}, ou bien avec des limites en SOC. Dans ces deux cas, son principe revient à appliquer des niveaux de courant différents selon la plage de SOC. Son temps de charge dépend de la définition de toutes les étapes I_i/U_i, dont les grandes valeurs réduisent le temps de charge. La capacité chargée augmente avec une petite valeur de I_n et une grande valeur de U_n.

Plusieurs études ont montré que ce type de protocole pouvait à la fois réduire le temps de charge et le vieillissement [Waldmann et al. 2015 ; Zhang et al. 2017 ; Lin et al. 2018]. Dans l'étude de Waldmann *et al.* par exemple, il est utilisé pour réduire le courant à haute tension de charge afin de réduire le risque de dépôt du lithium [Waldmann et al. 2015].

On rencontre également le MSCC-CV sous forme hybride avec une étape finale de tension constante [Zhang 2006 ; Waldmann et al. 2015 ; Abdel-Monem et al. 2017 ; Suresh et al. 2018 ; Spingler et al. 2018]. Des protocoles dits de *boostcharging* (BC) ont également été étudiés [Notten et al. 2005 ; Keil et al. 2016a ; Ansean et al. 2016]. Ils sont considérés ici comme un cas particulier du protocole MSCC-CV. Ils consistent à ajouter une phase CC de fort courant (*boostcharge*) à un protocole CC-CV. Elle est située par défaut en début de charge. L'étude de Keil *et al.* a montré que débuter l'étape à fort courant à des SOC plus élevés pouvait être bénéfique pour la durée de vie de la batterie [Keil et al. 2016a].

Charge par impulsions (PC)

Le protocole de charge par impulsions (PC) consiste à modifier périodiquement la valeur du courant (Figure 5.1(c)). Le principe de base est d'alterner entre un courant I_{max} pour une durée t_{max} et un courant I_{min} pour une durée t_{min} jusqu'à ce que la tension de fin de charge U_{ch} soit atteinte.

Pour les accumulateurs lithium-ion, la justification de l'utilisation de charges par impulsions est de réduire les gradients de concentration en lithium dans les électrode [Li et al. 2001 ; B. K. et al. 2006 ; Savoye et al. 2012]. Les gradients formés pendant la période t_{max} se relaxent pendant la période t_{min}. La fréquence et le rapport cyclique sont donc des paramètres importants. En plus de la valeur du courant, son sens peut être modifiée périodiquement. Certaines études utilisent ainsi un courant I_{min} négatif [Li et al. 2001 ; Abdel-Monem et al. 2017 ; Schindler et al. 2018]. La temps de charge est déterminé par le courant moyen et la capacité chargée par le couple I_{max}/U_{ch}.

La charge par impulsion a montré des effets bénéfiques sur la durée de vie des accumulateurs plomb-acide [Lam et al. 1995]. Concernant le lithium-ion, il a été observé que la charge par impulsions pouvait allonger la durée de vie [Li et al. 2001 ; Schindler et al. 2018]. Il a aussi été observé que les impulsions n'avaient pas d'effet bénéfique ou néfaste sur la durée de vie par rapport à un protocole à courant constant, lorsqu'un courant moyen identique est utilisé [Savoye 2012 ; Keil et al. 2016a].

Charge selon une trajectoire de courant/de tension (CT/VT)

Il existe également des protocoles de charge selon une trajectoire de courant (CT) ou de tension (VT) (Figure 5.1(d)). Ils consistent à appliquer un profil de courant $I = f(t)$ qui engendre en un profil de tension, ou à appliquer un profil de tension $U = f(t)$ qui induit un profil de courant. Les paramètres des protocoles qui rentrent dans cette catégorie dépendent donc du profil défini.

Le profil de courant représenté Figure 5.1(d) est celui proposé par Guo *et al.* [Guo et al. 2015]. Il est obtenu par une fonction analytique qui est une combinaison entre une pente linéaire croissante et une exponentielle décroissante. Les auteurs utilisent ce profil pour limiter les pertes énergétiques en début de charge, la résistance interne étant plus forte à bas SOC, et limiter les surtensions en fin de charge. Schindler *et al.* proposent un autre profil de courant, basé sur le profil de potentiel de circuit ouvert du graphite [Schindler et al. 2018]. Les profils de courant qui ne sont pas contraints par un protocole particulier, mais qui sont plutôt le résultat d'une optimisation [Abdollahi et al. 2017 ; Perez et al. 2017 ; Chu et al. 2017], rentrent également dans ce cadre. Enfin, une version « lissée » d'un protocole MSCC peut aussi être considérée comme un protocole à trajectoire de courant.

Le temps de charge et la capacité chargée dépendent fortement de la trajectoire de courant définie, et sont à analyser au cas par cas. Il en va de même pour l'effet sur le vieillissement. Guo *et al.* rapportent un effet bénéfique sur la durée de vie de la trajectoire de courant proposée par rapport à un protocole CC-CV [Guo et al. 2015]. Cependant, le courant maximal de la trajectoire est égal au courant I_{cc} du protocole CC-CV. Les temps de charge ne sont donc pas comparables. Schindler *et al.* rapportent un effet bénéfique de la trajectoire de courant proposée, comparée à 3 autres profils de courant [Schindler et al. 2018].

Autres protocoles de charge

Tous les protocoles de charge présentés sur la Figure 5.1 peuvent être contrôlés en puissance plutôt qu'en courant. Il est par exemple possible d'utiliser un protocole à puissance constante-tension constante (CP-CV) [Zhang 2006 ; Tanim et al. 2018]. Un tel protocole est similaire au protocole CC-CV, avec la différence que le courant diminue progressivement pendant la phase à puissance constante.

En outre, les principes de ces différents protocoles peuvent être hybridés pour créer de nouveaux protocoles. C'est par exemple ce qui est fait dans [Abdel-Monem et al. 2017].

Enfin, la charge peut être contrôlée autrement que par des considérations électriques. Un protocole appliquant un contrôle sur la température des cellules a par exemple été proposé par [Patnaik et al. 2019].

5.1.2 Synthèse des méthodes de définition d'un protocole de charge

Outre le choix du protocole de charge, qui définit le profil de courant, la question est également dans la définition des paramètres de ce protocole. Toute la difficulté est dans la définition d'un courant maximal admissible. Dans la littérature, deux grandes approches ont été adoptées : (i) l'approche expérimentale et (ii) l'approche numérique. L'analyse de la littérature sur la définition du protocole de charge est donc distinguée selon ces deux approches.

5.1.2.1 Approches expérimentales de la définition d'un protocole de charge

L'approche expérimentale se base sur des résultats expérimentaux pour définir un critère de limitation du courant de charge. La détection du dépôt du lithium a été particulièrement étudiée, mais la littérature n'y est pas totalement limitée. Différentes approches sont donc abordées dans les paragraphes suivants.

Détection du dépôt du lithium par des essais électriques à 3 électrodes

Le moyen le plus évident de détecter le dépôt du lithium est d'observer le potentiel électrique de l'électrode négative. C'est en effet quand celui-ci devient négatif par rapport au potentiel du couple Li^+/Li que le mécanisme se produit (1.2.4.3). Ceci peut être fait par insertion d'une électrode de référence dans une cellule, pour un montage à 3 électrodes. Il s'agit donc d'un essai intrusif.

Ce principe a par exemple été exploité par Amietszajew *et al.* pour définir un protocole MSCC-CV constitué de 5 niveaux CC [Amietszajew et al. 2018]. Les auteurs n'ont cependant pas rapporté de résultats d'essais de vieillissement. Waldmann *et al.* ont utilisé ce même principe pour définir des protocoles MSCC et MSCC-CV constitués de 2 étapes CC [Waldmann et al. 2015]. Il est observé que ces protocoles permettent de réduire la dégradation par rapport à un protocole CC-CV. Cependant, les protocoles multi-niveaux définis ont un temps de charge supérieur à ce qui peut être considéré comme de la charge rapide.

Plus récemment, Sieg *et al.* ont poussé ce principe un peu plus loin, en chargeant à la limite du dépôt du lithium [Sieg et al. 2019]. Cela revient à effectuer une phase CV, non pas sur la tension de la cellule, mais sur la tension de l'électrode positive (CV_{neg}). Des essais avec un montage 3 électrodes sont en fait effectuées selon un protocole CC-CV_{neg} (courant limité à 9C) pour enregistrer un tableau de valeurs en SOC et en température de la valeur du courant. Ce tableau de valeurs est ensuite utilisé pour déterminer en temps réel la trajectoire de courant de charge d'autres cellules, non-instrumentées, lors d'essais de vieillissement accéléré (courant limité à 5C). Le vieillissement rapporté étant toujours important, d'autres modes de calcul du courant et montages expérimentaux ont été recherchés. Il en résulte une augmentation du temps de charge par rapport aux essais à 3 électrodes. Le protocole de charge le moins dégradant permet de charger complètement une cellule NMC/G de relativement haute densité d'énergie (196 Wh kg^{-1}) en 40 min et à 25 °C. Il conduit à une perte de capacité de 20% en environ 1500 cycles.

Détection du dépôt du lithium dans l'activité mécanique

Bitzer *et al.* ont proposé de détecter le dépôt du lithium par mesure de l'activité mécanique [Bitzer et al. 2014]. Selon une analyse théorique menés par les auteurs, un ion Li^+ réduit sous forme métallique en surface du graphite cause un changement de volume environ 4 fois supérieur à celui d'un ion Li^+ intercalé dans la structure d'accueil. L'expansion volumique du matériau d'électrode positive étant négligeable devant celle du graphite, les changements de volume à l'échelle de la cellule peuvent être attribués au graphite. Un montage avec une jauge de pression est donc construit pour mesurer les changements d'épaisseur d'une cellule pouch. Dans des conditions favorables au dépôt du lithium, un dépassement de l'épaisseur est observé en fin de charge. Ce dépassement disparaît en partie pendant la relaxation qui suit, mais pas totalement. Ceci est attribué à une partie réversible et irréversible du dépôt du lithium. Un dépôt métallique de lithium est observé lors d'une analyse post-mortem.

Ce principe a été exploité par Spingler *et al.* pour définir un protocole de charge [Spingler et al. 2018]. Les changements d'épaisseur d'une cellule pouch sont mesurés par triangulation laser. Le dépassement irréversible d'épaisseur est également observé pour des charges CC-CV à forts courants. Des essais de charge CC à différents courants et jusqu'à différents SOC sont ensuite effectués pour construire une cartographie de l'expansion. Il est observé que les changements d'épaisseur peuvent être localisés, montrant que certains endroits de la cellule sont plus sensibles au dépôt du lithium selon les auteurs. Un protocole de charge MSCC-CV est déterminé à partir de la cartographie, sur la base d'un critère d'expansion volumique locale maximale. Lors d'essais de vieillissement accéléré, le protocole ainsi construit cause une dégradation considérablement réduite par rapport à un protocole CC-CV de même durée de charge. Il permet de charger complètement une cellule NMC/G de relativement haute densité d'énergie (190 Wh kg^{-1}) en 75 min et à 25 °C. Il atteint une perte de capacité de 8% après 1000 cycles.

Ce principe permet donc une détection non-intrusive du dépôt du lithium. Cependant, il ne peut être exploité que pour des cellules pouch, puisque les changements d'épaisseurs ne peuvent pas être observés pour des cellules contraintes mécaniquement.

Détection du dépôt du lithium par observation de la relaxation en tension

Une autre méthode de détection du dépôt du lithium est d'observer la relaxation de la tension après une étape de charge. Lors d'essais électriques sur des demi-piles de graphite, Uhlmann *et al.* ont montré qu'un plateau de tension pouvait être observé pendant la relaxation après un créneau de courant de charge ayant causé un dépôt de lithium [Uhlmann et al. 2015]. Cette observation a également été faite à l'échelle de la cellule [Schindler et al. 2016 ; Bauer et al. 2017].

Ce principe a récemment été exploité par Koleti *et al.* pour définir un protocole de charge [Koleti et al. 2019]. Les auteurs proposent un protocole CC-CV-CC constitué de 3 étapes. Le principe envisagé est d'appliquer la phase CV à partir de la tension où commence le lithium plating. Les auteurs n'utilisent pas une cartographie pré-enregistrée, mais propose une adaptation itérative de la tension de phase CV pendant le cyclage, en fonction des observations de la relaxation de tension des cycles précédents. Le protocole ainsi construit charge complètement une cellule NCA/G dense en énergie (250 Wh kg^{-1}) en environ 100 min. Les charges sont effectuées à 5 °C, soit à une température relativement faible. Le protocole CC-CV-CC permet de réduire la perte de capacité par rapport au protocole CC-CV référence. Cependant, son temps de charge est supérieur et le vieillissement n'est rapporté que pour 50 cycles.

Autres possibilités de détection du dépôt du lithium

D'autres possibilités de détection du dépôt du lithium ont été envisagées. L'une d'elle consiste à utiliser des signatures du spectre d'impédance ou d'autres méthodes fréquentielles [Schindler et al. 2016 ; Harting et al. 2018]. Une autre méthode proposée est basée sur des mesures calorimétriques [Krause et al. 2012 ; Downie et al. 2013]. La spectroscopie paramagnétique électronique a également été suggérée pour détecter le dépôt du lithium en temps réel [Wandt et al. 2018]. L'analyse des modes de dégradation par capacité incrémentale est une autre possibilité [Anseán et al. 2017].

Contrairement aux essais à 3 électrodes et de mesures de l'activité mécanique, ces méthodes n'ont cependant pas encore été exploitées pour la définition d'un protocole de charge.

Détection des fractures des électrodes

Outre le dépôt du lithium, la fracturation de la matière active des électrodes est un mécanisme de vieillissement à considérer à fort courant [Lin et al. 2017]. En dehors d'analyses post-mortem, des méthodes pour détecter l'apparition de fractures ont été proposées. Par exemple, McGrogan *et al.* suggèrent d'observer des signatures dans le spectre d'impédance [McGrogan et al. 2017]. Les auteurs corrèlent ces observations avec des mesures acoustiques, qui avaient été auparavant proposées par Rhodes *et al.* pour étudier l'apparition de fracture dans des électrodes de silicium [Rhodes et al. 2010].

Contrairement aux méthodes d'observation du dépôt du lithium, celles de détection de l'apparition de fractures non pas été exploitées pour la définition d'un protocole de charge. Elle pourrait cependant l'être pour enregistrer des cartographies en courant et en température de la fracturation. Ces cartographies pourraient à leur tour être utilisées pour définir un critère de limitation du courant de charge.

Méthodologie des plans d'expériences

Sans observer de mécanismes de vieillissement en particulier, la méthodologie des plans d'expériences a également été employée pour définir des protocoles de charge. Par exemple dans [Liu et al. 2011 ; Vo et al. 2015], elle est utilisée pour définir un protocole MSCC qui minimise un critère électro-thermique. Ces deux références ne considèrent cependant pas le vieillissement.

Plus récemment, Schindler *et al.* ont proposé d'utiliser la méthodologie des plans d'expériences afin d'identifier un profil de courant de charge qui minimise le vieillissement [Schindler et al. 2018]. Pour cela, 4 différents profils de courants (2 trajectoires de courant et 2 charges par impulsions), neutres en charge, sont considérés. Le plan d'expérience défini différentes combinaisons de ces profils, qui sont superposées à une sollicitation de charge CC. Une campagne de vieillisse-

ment accéléré est réalisée selon ces combinaisons. Une analyse statistique est ensuite réalisée pour identifier les profils (*i.e.* les facteurs) qui minimisent le vieillissement. Celle-ci montre que la superposition du courant CC, d'une trajectoire de courant décroissante, d'interruptions ponctuelles du courant et d'un courant AC à 2,5 Hz minimise le vieillissement au sens statistique. L'inconvénient de cette approche est qu'une campagne de vieillissement étendue doit être effectuée avant de pouvoir définir un protocole de charge.

5.1.2.2 Approche numérique de la définition d'un protocole de charge

L'approche numérique se base sur les résultats de simulation d'un modèle pour définir un protocole de charge. Le modèle en question est un modèle du comportement de la cellule.

Chu *et al.* ont par exemple proposé d'utiliser un modèle électro-chimique pour contrôler le courant de charge [Chu et al. 2017]. De même que dans [Sieg et al. 2019], il est choisi d'effectuer un protocole CV_{neg} de manière à charger à la limite du dépôt du lithium. Il s'agit donc toujours d'utiliser un critère pour limiter le courant, la seule différence étant qu'il est obtenu par l'intermédiaire d'un modèle mathématique.

Cependant, la plupart des articles sur l'approche numérique de définition d'un protocole de charge se base sur des critères très différents. Ils sont fondés sur les méthodes d'optimisation numérique. Cette approche consiste à représenter le compromis de la charge par une fonction mathématique, qu'il faut minimiser ou maximiser.

Le Tableau 5.1 propose une synthèse de différentes références ayant utilisé cette approche. Il est commenté dans les paragraphes suivants selon 3 points clés : (i) le modèle utilisé, (ii) le problème d'optimisation et (iii) la validation des protocoles définis par des essais de vieillissement expérimentaux.

Modèle utilisé

Le premier élément important est le modèle utilisé pour représenter mathématiquement le comportement de la cellule. Dans le Tableau 5.1, des abréviations sont utilisées pour désigner le type de modèle. Tout d'abord, le comportement électrique est soit représenté par un modèle à circuit électrique équivalent (El) ou soit par un modèle électro-chimique (eCh). Ce modèle est ensuite éventuellement couplé avec un modèle thermique (Th) et/ou un modèle de vieillissement (Ag).

Cinq références du Tableau 5.1 utilisent un modèle électrique à circuit équivalent, alors que deux se basent sur un modèle électro-chimique. Le couplage a un modèle thermique est clairement évoqué dans quatre des références. Cependant, l'effet de différentes conditions thermiques n'est étudié dans aucun des articles. Soit la température n'est pas précisée, soit les essais numériques et expérimentaux sont réalisés pour le cas 25 °C.

Trois des références couplent ces modèles à un modèle de vieillissement. Perez *et al.* utilisent un modèle semi-empirique de la perte de capacité [Perez et al. 2017]. Ce modèle prend en compte l'effet de la température et du régime de courant, mais pas du SOC. Il ne peut donc pas totalement prendre en compte un phénomène comme le dépôt du lithium. Les deux références qui utilisent un modèle électro-chimiques modélisent deux mécanismes de vieillissement : la croissance de SEI et le dépôt du lithium [Suresh et al. 2018 ; Lin et al. 2018]. Ils ne sont cependant pas couplés à un modèle thermique, alors que la température est un facteur prépondérant pour ces deux mécanismes.

Définition du problème d'optimisation

La définition du problème d'optimisation peut être distinguée en 3 points : (i) la (les) variables(s) d'optimisation, (ii) les coûts considérés et (iii) les contraintes imposées.

Tout d'abord, la (les) variable(s) d'optimisation dépende(nt) du protocole de charge considéré. Dans le Tableau 5.1, elle est désignée par x. Par exemple, Liu *et al.* considèrent un protocole CC-CV où la seule variable d'optimisation est le courant de la phase CC [Liu et al. 2017b]. Guo *et al.* considèrent un protocole CT où le courant est défini par une fonction analytique [Guo et al. 2015]. Les variables d'optimisation sont alors les paramètres de cette fonction. Le courant optimisé n'est pas forcément contraint par un protocole, comme cela est fait dans [Abdollahi et al. 2017] et [Perez et al. 2017].

Ensuite, différents coûts sur la charge sont considérés. Ces coûts définissent la fonction à minimiser en jouant sur la variable d'optimisation. Dans les références du Tableau 5.1, les coûts sont distingués suivant qu'ils concernent le temps de charge (t_{ch}), les pertes énergétiques causées par effet joule (el, pour *energy losses*), l'échauffement (ΔT), ou la dégradation (ΔSOH). Toutes les références du Tableau 5.1 intègrent un coût sur le temps de charge. Celui-ci demande à augmenter le courant. Tous les autres coûts demandent à l'inverse la réduction du courant. Il y a donc un minimum de la fonction à trouver. Abdollahi *et al.* considèrent à la fois un coût sur les pertes énergétiques et sur l'échauffement [Abdollahi et al. 2017]. Ceci est redondant, car les deux coûts sont très corrélés. Deux références prennent en compte un coût sur l'échauffement [Liu et al. 2017b ; Zhang et al. 2017]. Ceci demande une attention particulière, car un même ΔT peut être causé par des régimes de courant très différents, selon l'importance des échanges thermiques avec l'extérieur. Enfin, les trois références qui utilisent un modèle de vieillissement considèrent un coût sur la dégradation [Perez et al. 2017 ; Suresh et al. 2018 ; Lin et al. 2018].

Ces différents coûts représentent un problème multi-objectifs. Ils sont généralement intégrés dans une seule fonction grâce à une certaine pondération, afin de se ramener à un problème mono-objectif. Le choix des poids utilisés est alors une des difficultés.

Enfin, des contraintes sont imposées. La plupart des références bornent le courant et la tension à des valeurs maximales, afin de ne pas dépasser ces limites. Aussi, une contrainte sur le SOC final est souvent utilisée. Ceci permet d'assurer un minimum de capacité chargée (ou une énergie). Suresh *et al.* bornent le temps de charge à une valeur maximale [Suresh et al. 2018]. Ce dernier étant également intégré comme un coût, le temps de charge du protocole optimal peut être inférieur. Lin *et al.*. *et al.* impose une valeur minimale de la concentration en ions Li^+ dans l'électrolyte [Lin et al. 2018].

Le profil de courant optimal obtenu dépend donc du protocole de charge considéré et du problème d'optimisation défini. Pour ces différentes études, cela mène à des profils très différents, à étudier au cas par cas. Certains résultats présentent un intérêt relatif car la grande majorité du protocole est contrôlée par une phase CV [Abdollahi et al. 2017 ; Liu et al. 2017b]. Par ailleurs, laisser le courant libre peut conduire à des profils de charge singuliers [Perez et al. 2017]. Un protocole plus contraints permet par contre d'obtenir des profils plus réguliers [Guo et al. 2015 ; Zhang et al. 2017 ; Suresh et al. 2018 ; Lin et al. 2018].

Confrontation au vieillissement des protocoles définis par optimisation numérique

Certaines études ne rapportent pas de résultats d'essais de vieillissement accéléré selon les protocoles définis [Abdollahi et al. 2017 ; Liu et al. 2017b ; Suresh et al. 2018]. Il n'est donc pas possible de vérifier l'effet du protocole optimal sur le vieillissement. Lin *et al.* rapportent de tels résultats,

mais ne fournissent pas d'information sur la taille de la cellule étudiée [Lin et al. 2018]. Il n'est donc pas possible de connaître l'orientation énergie ou puissance de la cellule.

Trois études fournissent plus d'information. Dans [Perez et al. 2017], il est observé que le protocole optimal augmente la dégradation par rapport à un protocole CC-CV à temps de charge comparable. Ce résultat semble être expliqué par le fait que l'essai du protocole optimal a été fait sans limiter la tension haute. Dans [Guo et al. 2015], il est observé que le protocole optimal permet de réduire la dégradation par rapport à un protocole CC-CV. Cependant, le temps de charge du protocole CC-CV est significativement inférieur. Dans [Zhang et al. 2017], il est observé que le protocole optimal cause une dégradation identique à un protocole CC-CV pour un temps de charge divisé par 2. Néanmoins, le temps de charge du protocole optimal reste supérieur à l'heure, ce qui est élevé pour la cellule haute puissance utilisée.

5.1.3 Objectifs de la propre étude

L'étude des apports de la littérature a permis de comparer le principe des différents protocoles de charge existants, ainsi que les différentes approches de définition des paramètres de ce protocole. Les choix et les objectifs de notre étude en sont déduits.

Choix de la définition d'un protocole multi-niveaux par optimisation numérique

L'approche de définition des paramètres du protocole de charge par optimisation numérique est choisie. Ce choix s'inscrit dans la continuité des travaux de la présente thèse, menés selon une approche numérique. La littérature existante sur le sujet n'apporte pas assez de résultats expérimentaux pour justifier de les utiliser pour la définition d'un protocole de charge rapide. Il y a donc une contribution à apporter dans le cadre de l'application aux véhicules électriques.

La comparaison des performances des 4 protocoles de charge présenté Figure 5.1 a fait l'objet d'une communication [Mathieu et al. 2018]. Le désavantage majeur du protocole CC-CV dans le cas de la charge rapide est le faible nombre de paramètres réglables. Un courant I_{cc} élevé doit être employé pour réduire le temps de charge. Or, la littérature montre qu'un courant I_{cc} élevé n'a pas le même effet sur le vieillissement en fonction de l'état-de-charge. Le protocole MSCC autorise de modifier la valeur du courant selon le SOC, ce qui permet de se rapprocher des limites de la charge. Un protocole à trajectoire de courant est également envisageable pour cela. Néanmoins, la définition des paramètres du protocole MSCC est plus claire et s'adapte mieux à un problème d'optimisation. Quant à la charge par impulsions, son effet sur le vieillissement reste flou dans la littérature. De plus, le protocole MSCC est simple à implémenter au sein des chargeurs de véhicules électriques. Pour toutes ces raisons, nous avons choisi de réaliser l'optimisation sur la base d'un protocole multi-niveaux MSCC.

Objectifs

- Développer une méthode qui puisse être reproduite rapidement pour de nouvelles références de cellule.
- Représenter le compromis de la charge rapide sous la forme d'un problème d'optimisation.
- Vérifier expérimentalement l'effet des protocoles définis numériquement sur le vieillissement, avec l'objectif de soit diminuer le temps de charge à iso-dégradation, soit diminuer la dégradation à iso-temps de charge, par rapport à une charge rapide CC-CV.

Table 5.1 – Synthèse bibliographique sur la définition d'un protocole de charge par optimisation numérique.

Ref.	Info. Cellule(s)	Modèle	Protocole charge	Coût $t_{ch.}$	Coût el	Coût ΔT	Coût ΔSOH	Contraintes	Essais vieillissement
[Guo et al. 2015]	LCO-NMC/G 180 Wh kg^{-1}	El	CT ($I(t) = f(\alpha, \beta, t)$) $x = [\alpha, \beta]$	×				I, U, SOC	Oui
[Abdollahi et al. 2017]	*Samsung GS4* 121 Wh kg^{-1}	El-Th	CT-CV $x = I_{ct}(t)$	×	×	×		I, U, SOC	Non
[Liu et al. 2017b]	LFP/G	El-Th	CC-CV $x = I_{cc}$	×		×		I, U, SOC	Non
[Zhang et al. 2017]	NMC/G 103 Wh kg^{-1}	El-Th	MSCC $x = [I_1, \cdots, I_n]$	×		×		I, U, SOC	Oui
[Perez et al. 2017]	LFP/G 109 Wh kg^{-1}	El-Th-Ag	CT $x = I(t)$	×			×	I, U, SOC, T	Oui
[Suresh et al. 2018]	non précisé	eCh	MSCC-CV $x = [I_1, \cdots, I_n]$	×	×		×	I, U, t_{ch}	Non
[Lin et al. 2018]	LFP/G	eCh	MSCC $x = [I_1, \cdots, I_n]$	×			×	I, U, SOC, concentration électrolyte	Oui

5.2 Définition d'un protocole de charge rapide multi-niveaux par optimisation numérique

L'objet de cette section est de mettre en place une méthode de définition d'un protocole MSCC par optimisation numérique [Bonnans et al. 1997; Nocedal et al. 2006]. Cette méthode doit pouvoir prendre en compte le compromis demandé au protocole de charge rapide d'un véhicule électrique : maximiser l'énergie introduite dans le minimum de temps, tout en limitant l'effet sur la durée de vie. Il faut également tenir compte de différentes conditions thermiques.

Tout d'abord, les caractéristiques des cellules prises en compte sont rappelées puisqu'elles vont influencer le résultat. Ensuite, la mise en place de la méthode est faite de manière progressive. Un premier problème d'optimisation sans contraintes est formulé. Ce problème non-contraint est ensuite étudié dans différents cas pour mieux comprendre le fonctionnement de l'algorithme. Cette étude conduit à la mise en place d'un deuxième problème d'optimisation, qui inclut cette fois des contraintes. C'est ce deuxième problème qui est utilisé dans la suite pour définir des protocoles de charge à confronter au vieillissement.

5.2.1 Caractéristiques électro-thermiques disponibles des cellules

L'optimisation numérique du protocole de charge est faite sur la base d'un modèle de comportement de la cellule. Il convient donc de rappeler brièvement les informations qui sont disponibles pour la définition d'un protocole.

La Figure 5.2(a) présente l'OCV des réfs. de cellule 18650 en fonction de la capacité. Il y a 3 types d'informations disponibles sur les cellules : (i) la caractéristique de l'OCV en fonction du SOC, (ii) la capacité maximale qui définit l'échelle de SOC de chaque cellule et (iii) la tension maximale U_{max} à ne pas dépasser. Couplées à la cartographie de la résistance interne, elles vont contraindre le courant et donc le temps de charge.

La Figure 5.2(b) présente la cartographie de la résistance interne en charge R_{ch} en fonction de la température et du SOC. Elles permettent le calcul de surtensions, ce qui contraint le temps de charge et entraîne des pertes par effet Joule, donc de l'échauffement.

Ces informations permettent le calcul d'une cartographie du courant maximal I_{max} en fonction de la température et du SOC. Le calcul est fait selon l'Équation 5.1. Un exemple d'une telle car-

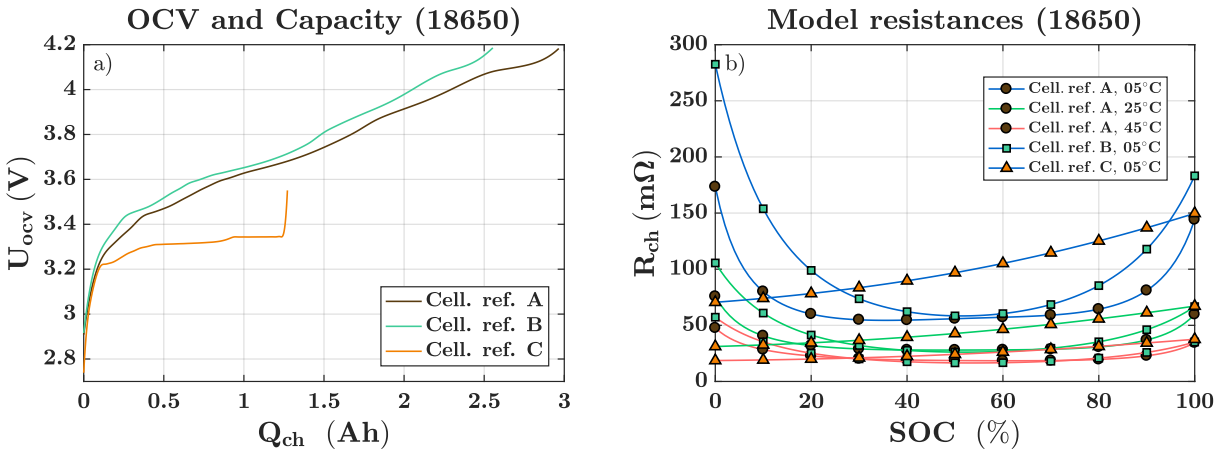


Figure 5.2 – Caractéristiques électro-thermiques disponibles dans le modèle : (a) OCV en fonction de la capacité chargée et (b) résistance interne en charge en fonction du SOC à différentes températures pour les réfs. de cellule 18650.

tographie pour les quatre réfs. de cellule est présentée en annexe (section A.4). Elle est calculée de manière statique à partir du modèle SOC_{eq}. Ceci permet éventuellement d'avoir une borne supérieure sur le courant. Ce principe sera utilisé dans la suite, mais de manière dynamique.

$$I_{max}(T, SOC) = \frac{U_{max} - U_{oc}(SOC)}{R_{ch}(T, SOC)}. \tag{5.1}$$

Outre les informations du modèle électro-thermique, un modèle de vieillissement a été calibré pour la réf. de cellule D. En revanche, le vieillissement des cellules A, B et C n'a pas fait l'objet d'une modélisation. Il est alors choisi de développer la méthode de définition du protocole sans prendre en compte explicitement le vieillissement. Ceci présente l'avantage de ne pas nécessiter de nouveaux essais de vieillissement et une nouvelle modélisation pour définir un protocole de charge d'une nouvelle référence de cellule. La méthode peut alors être réappliquée plus rapidement.

Le vieillissement peut néanmoins être considéré de manière implicite : (i) dans le profil de courant du protocole et (ii) en intégrant des coûts qui poussent à la réduction du courant. La littérature rapporte une accélération du vieillissement causés par les forts courants à bas SOC [Zhang 2006 ; Keil et al. 2016a ; Gao et al. 2018] et à hauts SOCs [Waldmann et al. 2015 ; Gao et al. 2018 ; Schindler et al. 2018 ; Spingler et al. 2018]. En accord avec ces observations, le protocole de charge MSCC permet d'adapter le régime de courant en fonction du SOC.

Concernant l'accélération du vieillissement à hauts SOC, la littérature désigne le dépôt du lithium sur l'électrode négative de graphite comme en partie responsable. Comme il a été discuté au chapitre précédent (voir sous-section 4.2.2), les cellules n'ont pas le même équilibrage entre les deux électrodes. Les transitions de phase du graphite ne se produisent donc pas aux mêmes SOC. Cette information est accessible par un essai électrique simple et non-intrusif. La Figure 5.3 montre la mise en évidence de ces différents équilibrages par tension différentielle à partir d'une courbe de charge à C/10. La position du pic central du graphite est mise en évidence. Elle indique le début de la dernière transition de phase, dont le potentiel est le plus proche de celui où commence le dépôt du lithium. Ici, il est donc proposé de prendre en compte cette information, afin de définir à partir de quel SOC le courant doit être limité.

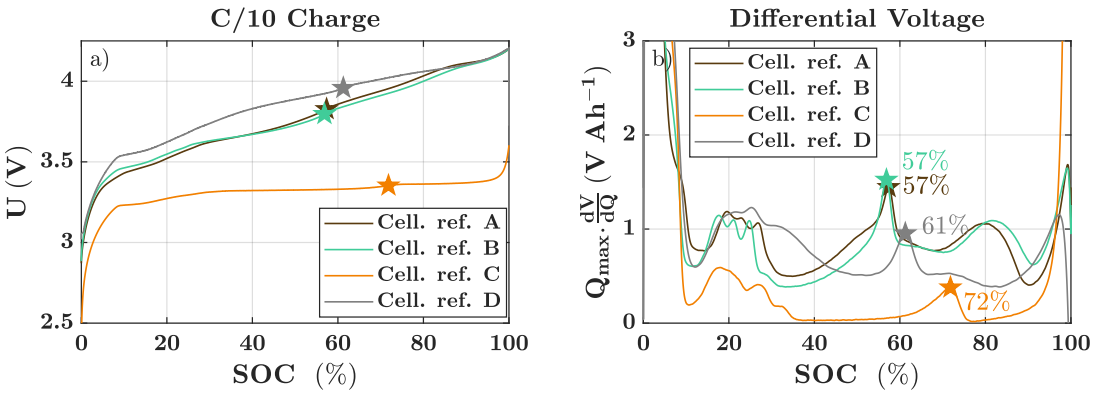


Figure 5.3 – Position du pic central du graphite dans l'échelle de SOC des cellules étudiées : (a) Tension lors d'une charge à C/10 et à 25 °C, (b) tension différentielle correspondante.

5.2.2 Définition du problème d'optimisation

Sur la base des informations qui sont disponibles, un premier problème d'optimisation sans contrainte est mis en place.

Coûts considérés

Trois coûts individuels sont considérés. Leurs valeurs dépendent du vecteur des paramètres d'optimisation $\vec{x}$, qui définissent le protocole de charge. Ici, $\vec{x}$ est composé des différentes valeurs de courant I_i du protocole MSCC. Le nombre de niveau de courant, *i.e* le nombre de variables d'optimisation, est noté n.

Le premier est un coût sur le temps de charge (J_{tc}). Il se calcule simplement selon

$$J_{tc}\left(\vec{x}\right) = \int_{t_0}^{t_f} \mathrm{d}t. \tag{5.2}$$

Le deuxième est un coût sur les pertes énergétiques (J_{el}). Il se calcule par intégration des pertes électriques sur toute la durée de la charge selon

$$J_{el}\left(\vec{x}\right) = \int_{t_0}^{t_f} \left(U(t) - U_{oc}(t)\right) I(t)\mathrm{d}t. \tag{5.3}$$

Le troisième est un coût sur les surtensions en fin de charge (J_{eoc}). Il se calcule par intégration des surtensions dans le domaine du SOC selon

$$J_{eoc}\left(\vec{x}\right) = \int_{SOC_0}^{SOC_f} \left(U(SOC) - U_{oc}(SOC)\right) P_{eoc}(SOC)\mathrm{d}SOC, \tag{5.4}$$

où P_{eoc} est une fonction de pénalité dépendante du SOC :

$$P_{eoc}(SOC) = \begin{cases} 0, & \text{si } SOC < \gamma_{soc}, \\ \left(SOC - \gamma_{soc}\right)^3, & \text{si } SOC \geq \gamma_{soc}, \end{cases} \tag{5.5}$$

et où γ_{soc} est la position du pic central du graphite dans l'échelle de SOC de chaque cellule comme indiqué par la Figure 5.3(b). Le coût J_{eoc} est donc nul tant que la dernière transition de phase du graphite n'a pas commencé, et il pénalise de plus en plus les fortes surtensions quand le SOC est supérieur à γ_{soc}. L'ordre 3 est utilisé pour pénaliser plus que l'ordre 2.

Les deux premiers coûts étaient déjà présents dans certaines études de la littérature sur l'optimisation du protocole de charge (voir Tableau 5.1). Le troisième coût est une proposition pour donner plus d'information à l'algorithme. Le coût J_{tc} pousse dans le sens d'une augmentation du courant, alors que les coûts J_{el} et J_{eoc} poussent dans le sens d'une réduction du courant. Le coût J_{el} sera le plus effectif à bas SOC, quand la résistance interne est élevée (voir Figure 5.2(b)). Le coût J_{eoc} a pour effet de diminuer les surtensions vers la fin de charge, ce qui réduit l'impact de J_{el}. Il prend donc le relais pour faire diminuer le courant en fin de charge.

Limites sur la charge

Les coûts calculés par les équations 5.2, 5.3 et 5.5 telles quelles peuvent avoir des valeurs numériques d'ordres de grandeur très différents. Pour éviter qu'un coût soit disproportionné par rapport aux autres et influence la solution à lui seul, il convient de les normaliser.

Pour cela, il est proposé de mettre en place des limites sur la charge. Une limite inférieure (lb) est une charge standard, considérée comme juste en dehors du domaine de la charge rapide. Par exemple une charge CC-CV avec $I_{cc} = C/2$ pour la réf. de cellule A (voir Tableau 1.9). Une limite supérieure (ub) correspond à une charge la plus rapide possible. Comme vu au chapitre 3

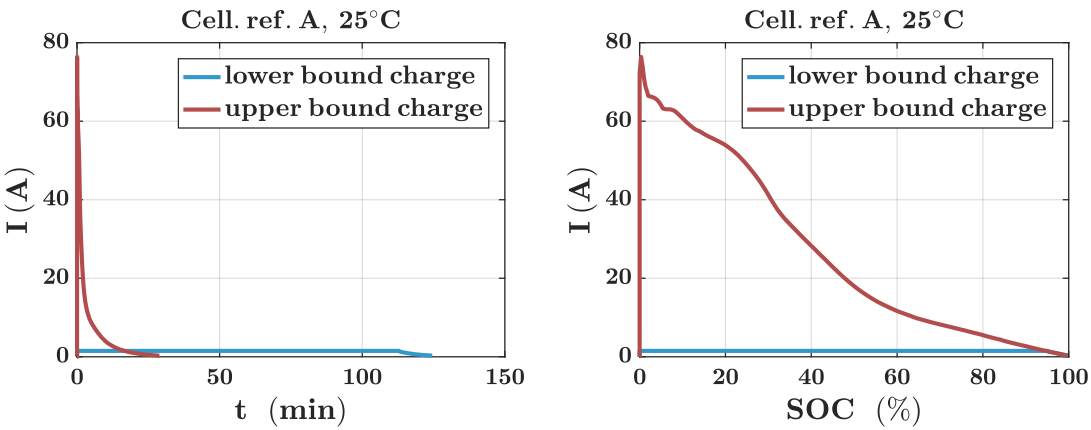


Figure 5.4 – Limites de recherche de la charge : profil de courant des limites inférieure et supérieure de la charge en fonction de (a) du temps et (b) du SOC. Ex. pour la réf. de cellule A.

(voir section 3.7), ceci peut être fait par une charge CV. Ces deux bornes sont représentées par la Figure 5.4.

Dans chaque condition d'optimisation, ces deux charges peuvent être simulées de manière dynamique. Ceci permet d'obtenir des valeurs $J_{i,lb}$ et $J_{i,ub}$, où J_i représente un des trois coûts J_{tc}, J_{el} où J_{eoc}. Ces valeurs permettent enfin de normaliser les coûts J_i selon

$$\tilde{J}_i = \frac{J_i - J_{i,min}}{J_{i,max} - J_{i,min}}, \quad \text{où } J_{i,min} = \min\left(J_{i,lb}, J_{i,ub}\right), \quad \text{et } J_{i,max} = \max\left(J_{i,lb}, J_{i,ub}\right). \tag{5.6}$$

Les coûts $\tilde{J}_i$ normalisées varient donc entre 0 et 1. Ceci est vrai pour des profils de courant de charge situés entre la courbe bleue et la courbe rouge dans le domaine du SOC (Figure 5.4(b)), donc dont le temps de charge est situé entre celui des deux limites (Figure 5.4(a)). Le protocole optimal recherché se situe donc entre ces limites.

Pondération des coûts

Pour se ramener à un problème d'optimisation mono-objectif, une fonction objectif f est construite par pondération des coûts selon

$$f\left(\vec{x}\right) = w_{tc}\tilde{J}_{tc}\left(\vec{x}\right) + w_{el}\tilde{J}_{el}\left(\vec{x}\right) + w_{eoc}\tilde{J}_{eoc}\left(\vec{x}\right), \tag{5.7}$$

où w_{tc}, w_{el} et w_{eoc} sont les poids respectivement affectés à $\tilde{J}_{tc}$, $\tilde{J}_{el}$ et $\tilde{J}_{eoc}$. Le vecteur des poids est noté $\vec{w} = [w_{tc},\ w_{el},\ w_{eoc}]$.

Le problème d'optimisation sans contraintes peut enfin être formulé par

$$\min_{\vec{x}=[I_1,I_2,\cdots,I_n]} f\left(\vec{x}\right). \tag{5.8}$$

Principe de l'optimisation

L'optimisation se base sur le simulateur mis en place au chapitre 3 (voir Figure 3.32). Ce simulateur est codé dans Simulink. Le protocole MSCC a été intégré au bloc de contrôle de la charge. Une logique dédiée a été mise en place avec la bibliothèque `Stateflow` pour permettre d'utiliser différents protocoles de charge (CV, CC-CV, MSCC, MSCC-CV). Les modèles électriques et thermiques utilisés pour chaque réfs. de cellule sont identiques à ceux utilisés au chapitre 3 pour la comparaison à des résultats expérimentaux (voir section 3.6).

L'optimisation est faite dans Matlab. L'algorithme d'optimisation utilisé est la fonction `fmincon`,

avec l'algorithme à régions de confiance et sans contraintes. De nombreux algorithmes d'optimisation nécessitent le gradient $\vec{g}$ de la fonction objectif f, vecteur des dérivées partielles, comme information pour minimiser f. Une propre fonction est donc codée pour fournir à `fmincon` les valeurs de f et $\vec{g}$ à chaque itération k. Le calcul du gradient $\vec{g}$ est fait numériquement, selon la méthode des différences finies centrées. Chaque calcul de gradient demande donc $2n$ simulations.

Le principe de l'optimisation est résumé par la Figure 5.5. À chaque itération k, l'algorithme d'optimisation appelle le simulateur pour simuler la charge selon les paramètres du protocole de charge $\vec{x}_k$ et autour de $\vec{x}_k$. Les différentes variables de sortie simulées permettent ensuite le calcul de la fonction objectif $f(\vec{x}_k)$ et de son gradient $\vec{g}(\vec{x}_k)$. Ces informations sont ensuite fournies à l'algorithme d'optimisation, qui les utilise pour calculer une nouvelle valeur $\vec{x}_{k+1}$ qui va dans le sens de la minimisation de f. Cette boucle continue jusqu'à ce qu'un critère de sortie soit atteint. La dernière valeur $\vec{x}^*$ donne le protocole optimal au sens du problème 5.8.

Pour le protocole MSCC, il est possible d'utiliser un critère de fin des étapes en tension ou bien en SOC. Aussi, différentes conditions de simulation peuvent être fixées. Il est par exemple possible d'effectuer la charge à partir d'un état-de-charge initial différent et/ou dans des conditions thermiques différentes.

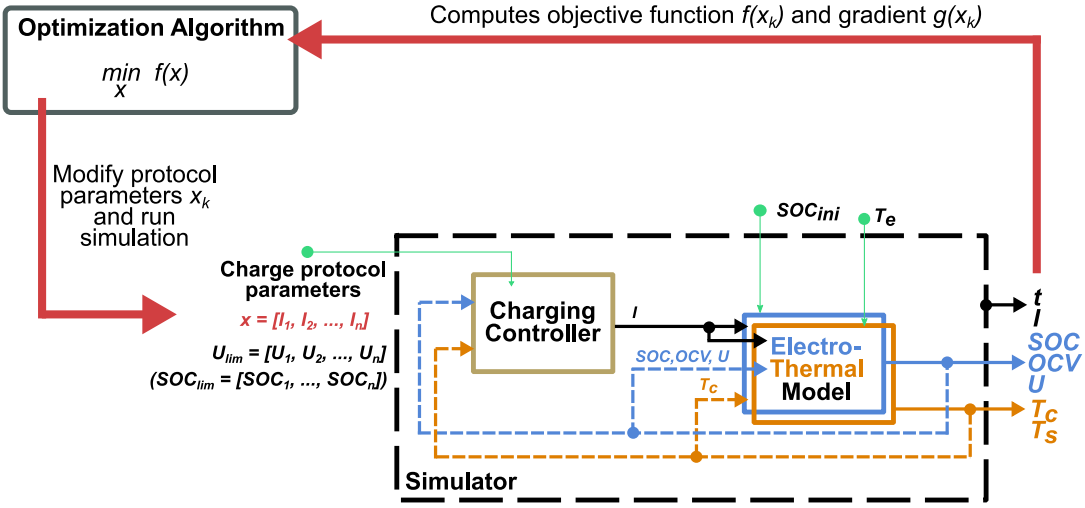


Figure 5.5 – Schéma de principe de l'optimisation.

5.2.3 Étude du cas non-contraint

L'objectif est d'obtenir un protocole de charge MSCC contenant suffisamment d'étapes pour adapter le profil de courant pendant la charge, par exemple dix ($n = 10$). Avant cela, il est utile d'étudier les cas $n = 1$ et $n = 2$ pour mieux comprendre les résultats numériques. Les trois cas sont considérés ici. Comme aucune contrainte n'est fournie à l'algorithme, un protocole MSCC-CV est considéré, de manière à comparer les résultats sur une charge complète ($SOC_{ini} = 0\%$, phase CV de paramètre $U_{cv} = U_{max}$ et $I_{cv} = C/10$).

Cas d'une seule étape ($n = 1$)

Le cas $n = 1$ est tout d'abord étudié. Il revient à celui de la charge CC-CV. Ce cas permet d'observer l'évolution des différents coûts individuels $\tilde{J}_i$ en fonction du régime de courant I_{cc}. Ceci a été fait pour la réf. de cellule A à 25 °C, en simulant des charges pour des courants allant de 1,5 A (C/2) à 9 A (3 C).

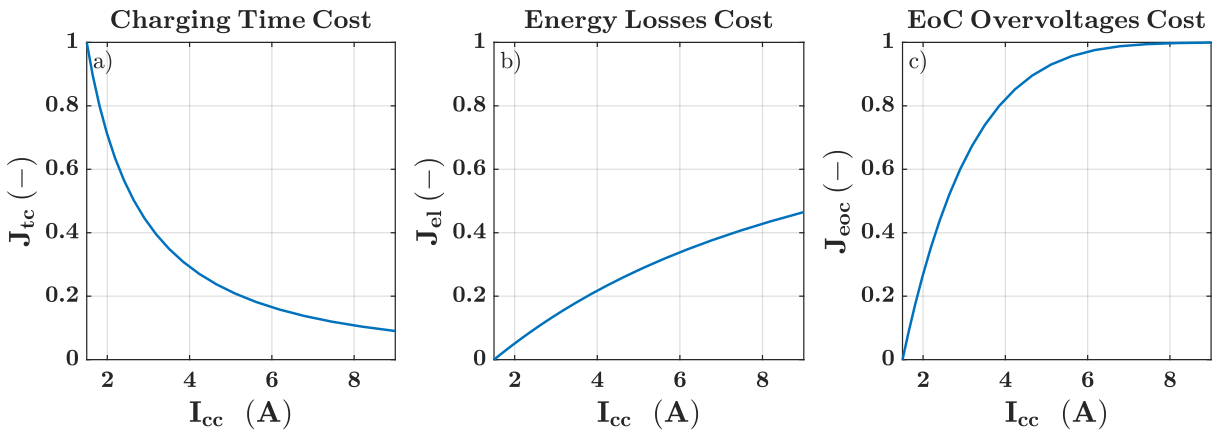


Figure 5.6 – Évolution des fonctions coût individuelles en fonction du courant (cas $n = 1$, CC-CV) : (a) coût sur le temps de charge J_{tc}, (b) coût sur les pertes énergétiques J_{el} et (c) coût sur les surtensions en fin de charge J_{eoc}. (Ex. sur réf. de cellule A, 25 °C)

L'évolution des fonctions coût $\tilde{J}_i$ en fonction du courant est rapportée par la Figure 5.6. Le coût sur le temps de charge $\tilde{J}_{tc}$ diminue rapidement entre 1,5 A et 4 A. Les gains sont par contre moins significatifs après 4 A. Ce ralentissement est causé par des limitations cinétiques (voir chapitre 1). Le coût sur les pertes énergétiques $\tilde{J}_{el}$ varie moins rapidement que les deux autres coûts. La raison est que les pertes électriques pour une charge CC-CV à $I_{cc} = 9$ A sont encore éloignées de leur niveau maximum atteint pour une charge CV (Figure 5.4). Le coût sur les surtensions en fin de charge $\tilde{J}_{eoc}$ suit une tendance similaire au coût $\tilde{J}_{tc}$, mais dans le sens de l'augmentation. Ceci est également causée par des limitations cinétiques qui conduisent à l'atteinte de la phase CV.

Cette étude donne des indications sur le choix de la valeur des poids. Par exemple, le coût $\tilde{J}_{eoc}$ augmente fortement avec le courant. Il convient donc de lui assigner un poids d'une valeur relativement faible. Aussi, le coût $\tilde{J}_{el}$ est faible comparé aux deux autres. Il convient donc de lui assigner un poids d'une valeur relativement forte.

La Figure 5.7 présente un exemple de l'effet de différentes pondérations $\vec{w}$. Ces dernières modifient l'évolution de la fonction objectif f en fonction du courant (Figure 5.7(a)). La pondération choisie influence donc le minimum $\vec{x}^*$ et le protocole optimal obtenu (Figure 5.7(b)). Par exemple, un poids plus élevé de $\tilde{J}_{tc}$ pousse à réduire le temps de charge. Dans la suite, la pondération $\vec{w} = [0,4 \;\; 0,5 \;\; 0,1]$ est utilisée.

Cas de deux étapes ($n = 2$)

Le cas en deux dimensions ($n = 2$) est utile pour comprendre le fonctionnement de l'algorithme d'optimisation. Pour cela, des simulations sont effectuées pour des valeurs de $\vec{x} = [I_1, I_2]$ allant également de 1,5 A (C/2) à 9 A (3 C). Des limites en SOC sont utilisées comme critère de fin des étapes avec $SOC_1 = 50\%$ et $SOC_2 = 100\%$. Ceci permet de tracer les contours de la fonction objectif f comme sur la Figure 5.8(a).

Cette figure montre également le chemin suivi par l'algorithme d'optimisation depuis un itéré initial fourni en entrée $\vec{x}_0 = [2, \; 8]$ A. À chaque itération, l'algorithme calcule une direction de descente (sens de la flèche) et un pas (longueur de la flèche). Ceci est effectué à partir des valeurs de la fonction f et du gradient $\vec{g}$. Pour ce cas, l'algorithme commence tout d'abord par augmenter I_1, pour diminuer le coût sur le temps de charge, puis par diminuer I_2, pour diminuer les deux autres coûts. Le minimum trouvé $\vec{x}^*$ est atteint en 16 itérations. Les profils de courant et de tension en fonction du temps du protocole optimal sont représentés par la Figure 5.8(b).

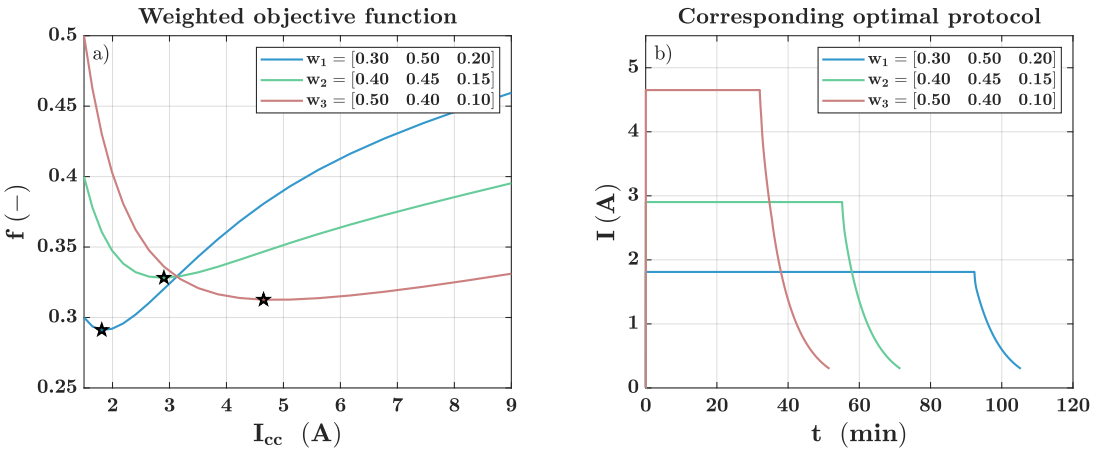


FIGURE 5.7 – Effet de la pondération sur le protocole optimal (cas $n = 1$, CC-CV) : (a) évolution de la fonction objectif f en fonction du courant et mise en évidence du minimum, et (b) profil de courant du protocole optimal en fonction du temps. (Ex. sur réf. de cellule A, 25 °C)

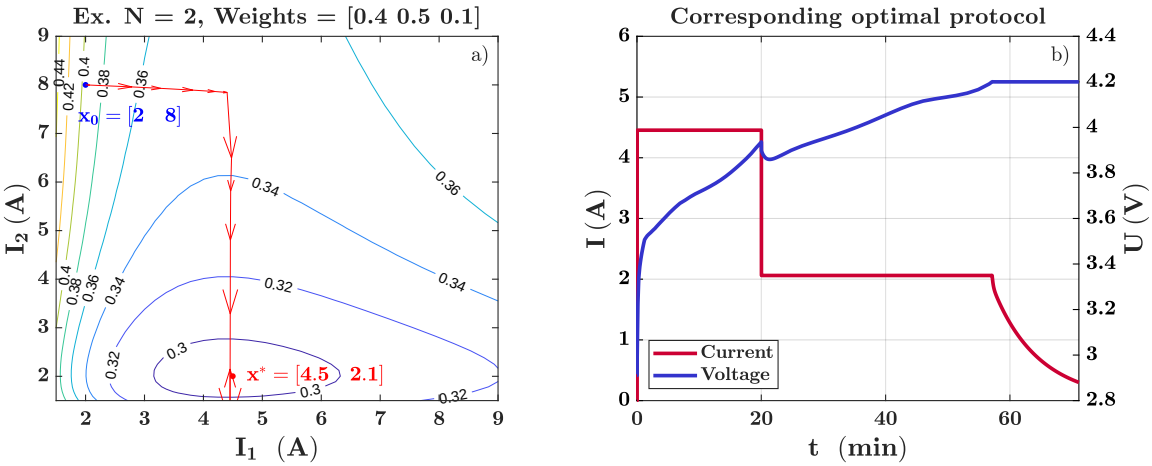


FIGURE 5.8 – Exemple du fonctionnement de l'optimisation (cas $n = 2$, MSCC-CV, $\vec{w} = [0,4 \;\; 0,5 \;\; 0,1]$) : (a) contours de la fonction objectif f et itérations suivies depuis le vecteur initial $\vec{x}_0$ jusqu'au vecteur optimal $\vec{x}^*$ et (b) profils de courant et de tension du protocole optimal en fonction du temps. (Ex. sur réf. de cellule A, 25 °C)

Cas de dix étapes ($n = 10$)

Ce même principe s'étend ensuite aux dimensions supérieures. Un exemple est proposé pour $n = 10$ étapes du protocole MSCC-CV. Des limitations en SOC sont utilisées comme critère de fin de chaque étape, allant de 10% à 100% par pas de 10% de SOC. L'optimisation est lancée pour 3 conditions thermiques différentes, de manière à observer la variation des résultats selon la température.

La Figure 5.9 rapporte les profils de courant et de tension des protocoles optimaux obtenus. Les régimes de courant à différentes températures sont relativement proches, mais les temps de charge significativement différents. Les essais de vieillissement présentés au chapitre 4 montrent cependant une sensibilité au courant très différente pour cette cellule selon les conditions thermiques (voir Figure 4.17). Pour que les régimes de courant soient très différents, il faudrait donc modifier la pondération de la fonction objectif. Ceci aurait pour effet d'amplifier encore les écarts de temps de charge.

Les protocoles obtenus peuvent être découpés en deux parties. Dans la première, le courant oscille

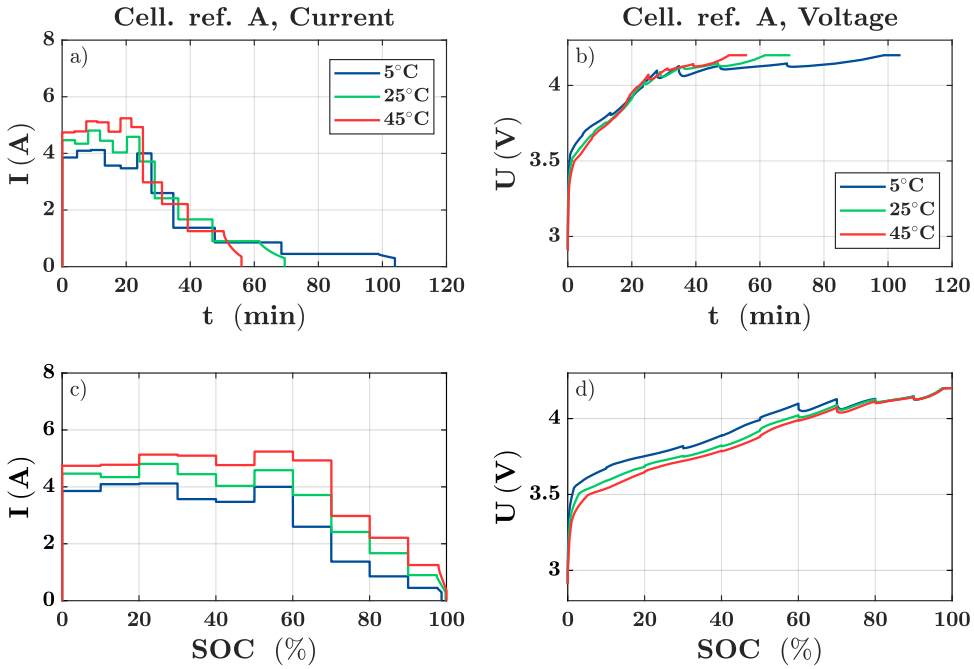


FIGURE 5.9 – Protocoles optimaux à différentes températures pour la réf. de cellule A (cas $n = 10$, MSCC-CV, $\vec{w} = [0,4\ \ 0,5\ \ 0,1]$) : profils de courant et de tension en fonction (a,b) du temps et (c,d) du SOC.

d'étape en étape mais reste relativement constant. Dans la deuxième, le courant décroit à chaque étape jusqu'à la fin de charge. Le coût sur les surtensions en fin de charge $\tilde{J}_{eoc}$ semble donc peser sur le résultat. Ce n'est par contre par le cas du coût sur les pertes énergétiques $\tilde{J}_{el}$, même lorsque la résistance interne est la plus forte, à bas SOC et à basses températures. Les protocoles obtenus sont finalement proches d'un protocole CC-CV, ce qui diminue leur intérêt.

Dans la suite, il est proposé d'utiliser plutôt un problème d'optimisation sous contraintes. Ceci permet de limiter les besoins de modifier la pondération et d'influencer plus directement le protocole obtenu.

5.2.4 Optimisation sous contraintes

Il est proposé de mettre en place différentes contraintes. La formulation du problème d'optimisation sous contraintes considéré est la suivante :

$$\begin{aligned}
\min_{\vec{x}=[I_1,I_2,\cdots,I_n]} \quad & f(\vec{x}) = w_{el}\tilde{J}_{el}(\vec{x}) + w_{eoc}\tilde{J}_{eoc}(\vec{x}) \\
\text{sujet à} \quad & t_f \leq t_{max} \\
& SOC_f \geq SOC_{min} \\
& T(t) \leq T_{max} \quad \forall t \in [t_0; t_f] \\
& \Delta T(t) \leq \Delta T_{max} \quad \forall t \in [t_0; t_f] \\
& I_{lb} \leq I_i \leq I_{ub} \quad \forall i \in [1; n] \\
& I_m > I_{m+1} > \cdots > I_n \quad \text{pour } m \in [1; n]
\end{aligned} \tag{5.9}$$

Le coût sur le temps de charge $\tilde{J}_{tc}$ est retiré de la fonction objectif, et devient une contrainte. Un temps de charge maximal t_{max} peut donc être fixé pour contraindre le profil. Il convient de fixer un temps de charge raisonnable à partir des informations connues sur la charge-abilité des cellules. Par exemple, à partir d'essais de vieillissement références (voir 4.2), où à partir de temps de charge minimaux théoriques (voir 3.7).

Une deuxième contrainte est sur un SOC minimal en fin de charge SOC_{min}. Ceci permet de se passer totalement d'une phase CV en fin de charge, de manière à considérer un protocole MSCC seulement. Aussi, les limites de fin des étapes en SOC peuvent être remplacées par des limites en tension. Cette contrainte est contradictoire avec celle sur le temps de charge. Le profil optimal doit donc réaliser un compromis entre les deux.

Des contraintes thermiques sont considérées. Une contrainte de température maximale T_{max} à ne pas dépasser peut être fournie. De plus, pour ne pas limiter l'effet de cette contrainte aux températures élevées, il est possible de fixer une contrainte sur un échauffement maximal ΔT_{max}.

Des bornes sont intégrées sur les régimes de courant des différentes étapes. Une borne inférieure I_{lb} peut être utilisée pour éviter des courants très faibles qui rallongent le temps de charge. Une borne supérieure I_{ub} permet d'éviter des régimes de courant trop élevés.

Enfin, une contrainte de régularité de décroissance du courant est intégrée. Elle permet d'éviter des oscillations comme observées sur la Figure 5.9. L'étape $m = 1$ où débute cette contrainte peut être choisie. Par exemple, il est possible de poser $m = 1$ pour forcer une décroissance depuis la première étape, et obtenir un profil tel que dans [Spingler et al. 2018]. Sinon, il est possible de poser $m > 1$ pour laisser la liberté d'un courant inférieur en début de charge, et obtenir un profil tel que dans [Guo et al. 2015].

Le problème d'optimisation est donc modifié par rapport au problème non-contraint. La suite propose une étude du cas en 2 dimensions.

Cas de deux étapes ($n = 2$), contraint

Le cas en deux dimensions est utile pour comprendre l'effet des contraintes sur les résultats. Pour cela, un protocole MSCC est considéré avec des limites de tension $U_1 = 4{,}0$ V et $U_2 = 4{,}2$ V. La pondération $\vec{w} = [0{,}8\ 0{,}2]$ est utilisée. Deux contraintes sont fournies : une sur le temps de charge avec $t_f \leq 45$ min et une sur le SOC en fin de charge avec $SOC_f \geq 80$ %.

La Figure 5.10 trace les contours de la fonction objectif f et la position des deux contraintes. La

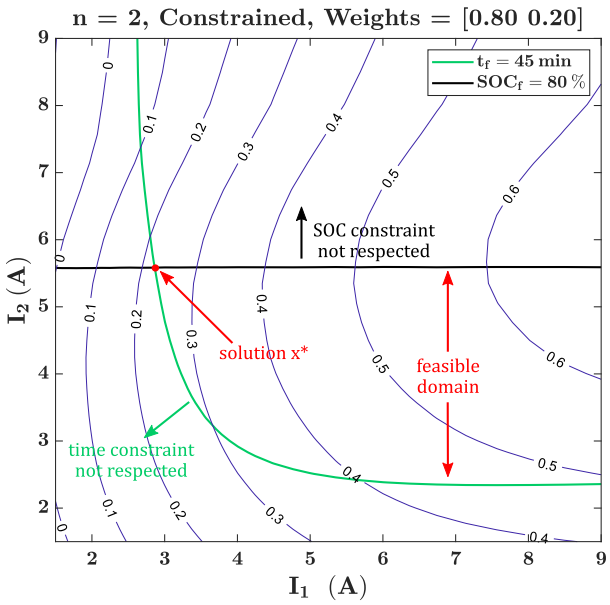


Figure 5.10 – Effet des contraintes sur la solution (cas $n = 2$, MSCC, $\vec{w} = [0,80, 2]$) : contours de la fonction f et position des contraintes sur le temps de charge et le SOC final. (Ex. sur réf. de cellule A, 25 °C)

contrainte sur le SOC dépend seulement du courant de la dernière étape. Tous les courants I_2 situés au-dessus de cette contrainte charge moins de 80 % de la capacité. La contrainte sur le temps de charge dépend par contre du courant des deux étapes. Elle est non-linéaire. Toutes les combinaisons de I_1 et I_2 situées à gauche et en-dessous de cette contrainte mettent plus de 45 min à compléter la charge. Un domaine réalisable est donc délimité et l'algorithme cherche le minimum de f dans ce domaine. Dans ce cas, la solution $\vec{x}^*$ est située à l'intersection des deux contraintes. Les autres contraintes du problème 5.9 peuvent modifier ce résultat.

Dans la suite, le problème d'optimisation sous-contraintes 5.9 est utilisé pour définir des protocoles MSCC qui font l'objet d'une campagne de vieillissement accéléré.

5.3 Étude expérimentale de la dégradation en charge rapide multi-niveaux optimisée

L'objet de cette section est de vérifier l'effet que des protocoles MSCC définis avec le problème 5.9 peuvent avoir sur le vieillissement. Pour cela, la dégradation est comparée à celle causée par le protocole CC-CV, résultats présentés au chapitre précédent. Cinq conditions d'optimisation sont définies pour obtenir des protocoles MSCC optimisés. Ces conditions sont définies de manière à se placer dans des conditions comparables, en termes de temps de charge et de capacité chargée. Les cinq protocoles MSCC optimaux font alors l'objet d'une campagne de vieillissement accéléré.

5.3.1 Campagne de vieillissement accéléré en charge rapide optimisée

Référence de cellule

La campagne de vieillissement accéléré est réalisée pour la réf. de cellule A (18650, NMC/G-SiO, 3 Ah, 240 Wh kg^{-1}). Ses autres caractéristiques ont été présentées au chapitre 1 (voir Tableau 1.9). Il s'agit d'une cellule de haute densité d'énergie.

La campagne de vieillissement selon la charge CC-CV (voir chapitre 4) a montré que la dégradation de cette cellule était sensible au courant de charge, à la tension de fin de charge, et aux conditions thermiques. Il est donc a priori possible d'optimiser la charge de cette cellule, afin de réduire le temps de charge et/ou le vieillissement.

Paramètres communs à chaque condition de simulation

Certains paramètres ont été gardés communs pour chaque condition de simulation. Le nombre d'étape a été fixé à $n = 10$ pour des cas de charge complète, et a $n = 5$ pour un cas de charge partielle. La fin des étapes est contrôlée en tension plutôt qu'en SOC. Le contrôle en tension est plus sûr que le contrôle en SOC pour des essais de vieillissement, car l'échelle de SOC change en fonction de la perte de capacité alors que l'échelle de tension reste identique.

Les seuils de tension U_{lim} utilisés sont indiqués dans le Tableau 5.2. Ils ont été choisis de manière à atteindre progressivement la tension limite haute U_{max}, mais sans effectuer la charge à $U(t) = U_{max}$. Ceci peut aider à limiter le vieillissement causé par des fortes surtensions en fin de charge. Pour la même raison, il est imposé une contrainte de décroissance du courant à partir de la 2ème étape :

$$I_2 > I_3 > \cdots > I_n. \tag{5.10}$$

Les niveaux de courant I_i de chaque étape ont également été bornés entre une valeur inférieure et une valeur supérieure, et l'échauffement maximal est limité. Ces deux contraintes sont :

$$C/10 \leq I_i \leq 3C. \tag{5.11}$$

$$\Delta T(t) \leq 15\,^{\circ}C. \tag{5.12}$$

Table 5.2 – Seuils de tension des étapes du protocole MSCC utilisées pour la campagne de vieillissement.

Étape	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
U_{lim}	U_1	U_2	U_3	U_4	U_5	U_6	U_7	U_8	U_9	U_{10}
Tension (V)	3,60	3,90	4,00	4,05	4,10	4,12	4,14	4,16	4,18	4,20

Conditions de simulation pour la définition de cinq protocoles de charge

Cinq conditions de simulation ont été fournies à l'algorithme d'optimisation de manière à obtenir cinq protocoles MSCC optimaux. Trois paramètres ont été modifiés : (i) la température ambiante, (ii) la contrainte sur le temps de charge, (iii) la contrainte sur la capacité chargée. Ces conditions sont résumées dans le Tableau 5.3. Les profils de courant en fonction du temps des protocoles obtenus en sortie de l'optimisation sont représentés par la Figure 5.11. La représentation en fonction du SOC est également disponible en annexe (section A.4).

Ces conditions ont été choisies pour mener une comparaison avec les protocoles CC-CV de la campagne de vieillissement du chapitre 4, en terme de conditions thermiques, de temps de charge, de capacité chargée (Tableau 4.5) et de dégradation (Figure 4.18). Trois conditions sont effectuées à 25 °C, une à 5 °C et une autre à 45 °C. Les choix effectués pour chaque condition/protocole sont les suivants :

- **Le cas A** vise à réduire la dégradation par rapport au protocole CC-CV à 25 °C et à 4 A, dans un temps de charge similaire. Ce dernier est donc contraint à 60 min. Les profils de courant et de tension en fonction du temps du protocole optimal obtenu sont représentés Figure 5.11(a). Pour respecter les contraintes, le courant du protocole MSCC est supérieur à 4 A pendant les 3 premières étapes. Il est ensuite inférieur à partir de 4,0 V.
- **Le cas B** est similaire au cas A, mais vise à réduire le temps de charge de 10 min. Pour respecter les contraintes, le courant de la 2ème étape du protocole MSCC obtenu atteint la borne supérieure fixée à 9 A (Figure 5.11(b)).

Table 5.3 – Conditions thermiques et contraintes sur le temps de charge et le SOC final pour définir les protocoles MSCC de la campagne de vieillissement.

Nom Essai	T_e	$t_{ch} \leq \cdots$	$SOC_f \geq \cdots$
MSCC A	25 °C	60 min	98 %
MSCC B	25 °C	50 min	98 %
MSCC C	25 °C	35 min	80 %
MSCC D	5 °C	90 min	95 %
MSCC E	45 °C	45 min	98 %

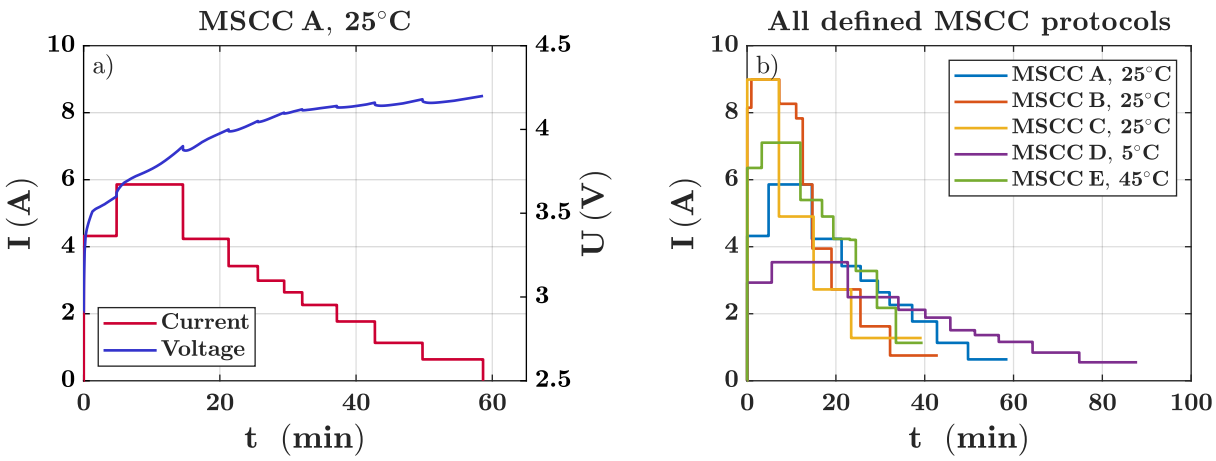


Figure 5.11 – Protocoles MSCC optimaux pour la campagne de vieillissement : (a) profils de courant et tension simulés pour la condition MSCC A et (b) profils de courant simulés pour les cinq conditions.

- **Le cas C** vise à réduire le temps de charge de 10 min par rapport au protocole CC-CV à 25 °C, à 5 A, et de tension de fin de charge abaissée $U_{cv} = U_{max} - 0{,}1$ V. Il traite donc un cas de charge encore plus rapide, mais jusqu'à un état-de-charge partiel. Le nombre d'étapes a été limité à $n = 5$. La tension de fin de charge est identique à celle du protocole CC-CV (Tableau 5.2). Pour respecter les contraintes, le courant des 2 premières étapes du protocole obtenu atteint la borne supérieure (Figure 5.11(b)).
- **Le cas D** vise à réduire la dégradation par rapport au protocole CC-CV à la température froide de 5 °C et à 4 A. Pour cette dernière condition, une perte de capacité ultra-rapide avait été observée, ce qui suggère qu'un tel temps de charge (66 min) ne peut pas être atteint dans ces conditions thermiques. La contrainte sur le temps de charge est donc relaxée à 90 min. Le courant du protocole MSCC obtenu est toujours inférieur à 4 A (Figure 5.11(b)).
- **Le cas E** vise à réduire le temps de charge par rapport au protocole CC-CV à la température chaude de 45 °C et au courant de 4 A. Il avait été observé que cette condition permettait d'allonger la durée de vie, ce qui suggère que le temps de charge (53 min) peut encore être réduit. La contrainte sur le temps de charge est donc fixée à 45 min. Grâce à l'amélioration des cinétiques par les hautes températures, cette durée de charge peut être atteinte sans que le courant du protocole MSCC obtenu n'atteigne la borne supérieure (Figure 5.11(b)).

Cinq protocoles MSCC optimaux sont ainsi obtenus. Quatre traitent le cas d'une charge complète (cas A, B, D et E) et un traite le cas d'une charge partielle (C). Les protocoles obtenus diffèrent sensiblement du protocole CC-CV. Aussi, certains dépassent significativement le courant maximal $I_{fc} = 4A$, recommandé par le fabricant dans les caractéristiques commerciales de cette cellule (Tableau 1.9). Une campagne de vieillissement en cyclage est donc mise en place pour vérifier l'impact de ces protocoles de charge sur la dégradation.

Campagne de vieillissement accéléré

Cinq essais de cyclage sont effectués. La campagne de vieillissement est réalisée selon une procédure identique à celle du chapitre 4 (voir 4.2.2), mis à part que l'étape de charge CC-CV est remplacée par les protocoles MSCC optimaux A, B, C, D et E. Il y a donc toujours 2 échantillons de cellule par essais, les décharges sont effectuées à C/2, et les charges et décharges sont séparées de pauses de 15 min. Également, la procédure de caractérisation périodique reste identique (mesure de la capacité par une décharge à C/10, mesure d'impédance par EIS à 50% de SOC).

Les conditions d'essais sont résumées dans le Tableau 5.4. Les grandeurs d'intérêt sont également extraites des données expérimentales en début de vie, et moyennées sur les 10 premiers cycles. Les temps de charge t_{ch} sont légèrement différents de ceux définis par la contrainte d'optimisation. Ceci est causé par la différence entre le modèle électro-thermique et le comportement réel de la cellule. Par exemple, le protocole MSCC A met expérimentalement 5 min de plus pour compléter la charge, par rapport à la simulation. La différence reste cependant faible pour les autres protocoles, de l'ordre de ± 2 min. Les SOC finaux SOC_f sont également légèrement différents de ceux définis par la contrainte. Ils restent néanmoins du même ordre que ceux des protocoles CC-CV auxquels ils sont comparés (voir Tableau 4.5).

Une puissance de charge moyenne et maximum au niveau pack est calculée selon le critère défini au premier chapitre (voir Tableau 1.9). Pour cette cellule, cela donne une indication des niveaux de puissance si les protocoles de charge étaient appliqués sur un pack batterie de 60 kWh. La puissance maximale $P_{max,eq,pack}$ varie entre 72 kW et 192 kW. Trois conditions dépassent 150 kW. La puissance moyenne $P_{avg,eq,pack}$ varie entre 37 kW et 82 kW. C'est le protocole MSCC E, réalisé à 45 °C, qui atteint la plus haute puissance de charge en moyenne.

Table 5.4 – Campagne de vieillissement en charge MSCC optimisée.

Cell.	Conditions d'essai				Données en début de vie (μ sur 10 premiers cycles)				
	T_e ($°C$)	$t_{ch} \leq \cdots$ (min)	$SOC_f \geq \cdots$ (%)	n (-)	t_{ch} (min)	SOC_f (%)	ΔT_{max} ($°C$)	$P_{avg,eq,pack}$ (kW)	$P_{max,eq,pack}$ (kW)
MSCC A	25	60	98	10	65	96,8	8,6	55	125
MSCC B	25	50	98	10	52	93,5	11,2	69	192
MSCC C	25	35	80	5	37	78,4	15,2	78	191
MSCC D	5	90	95	10	91	90,4	10,2	37	72
MSCC E	45	45	98	10	44	95,1	11,5	82	154

5.3.2 Comparaison de la dégradation en charge CC-CV et multi-niveaux optimisée

La dégradation est maintenant comparée à celle des protocoles CC-CV. L'évolution de la capacité relative en fonction du nombre de cycles de charge/décharge est rapportée. Dans un premier temps, la comparaison est effectuée pour les 3 cas à 25 °C. Dans un second temps, elle est effectuée pour les cas à 5 °C et 45 °C.

5.3.2.1 Comparaison des cas à 25 °C

La Figure 5.12 compare les essais réalisés en charge CC-CV et en charge MSCC à 25 °C. Les profils de courant en fonction du temps des protocoles de charge sont présentés en haut, l'évolution de la capacité relative en fonction du nombre de cycles en bas. Une comparaison des profils de courant en fonction du SOC est également disponible dans les annexes (section A.4).

Cas A

L'essai du protocole MSCC A est comparé à celui du protocole CC-CV avec $I_{cc} = 4$ A, $U_{cv} = U_{max}$, $I_{cv} = C/10$. Les profils de courant en fonction du temps sont comparés Figure 5.12(a). Le temps de charge du protocole MSCC A est supérieur de 4 min. Le courant du protocole MSCC A devient inférieur à celui du protocole CC-CV à partir de 58% de SOC (voir annexes, Figure A.10(a)).

Les évolutions de capacité sont comparées Figure 5.12(d). Dès la première phase de cyclage, le protocole MSCC A cause 3% de pertes de capacité en moins. La dégradation reste inférieure au protocole CC-CV au cours du cyclage. Ce résultat peut être attribué à la décroissance du courant du protocole MSCC vers la fin de charge. Le protocole MSCC A permet de retarder l'atteinte du critère de 30% de pertes de capacité. Ce dernier est atteint après environ 330 cycles pour le protocole CC-CV, et entre 700 et 800 cycles pour le protocole MSCC A.

Cas B

L'essai du protocole MSCC B est également comparé au même protocole CC-CV. Les profils de courant en fonction du temps sont comparés Figure 5.12(b). Le temps de charge du protocole MSCC B est inférieur de 9 min. Le courant du protocole MSCC B devient inférieur à celui du protocole CC-CV à partir de 74% de SOC (voir annexes, Figure A.10(b)), soit 16% de SOC après le protocole MSCC A.

Les évolutions de capacité sont comparées Figure 5.12(e). La dégradation causée lors de la première phase de cyclage est inférieure de 2%. Elle reste légèrement inférieure dans la suite du cyclage. Cela montre que, malgré un courant environ 2 fois supérieur pendant une portion significative

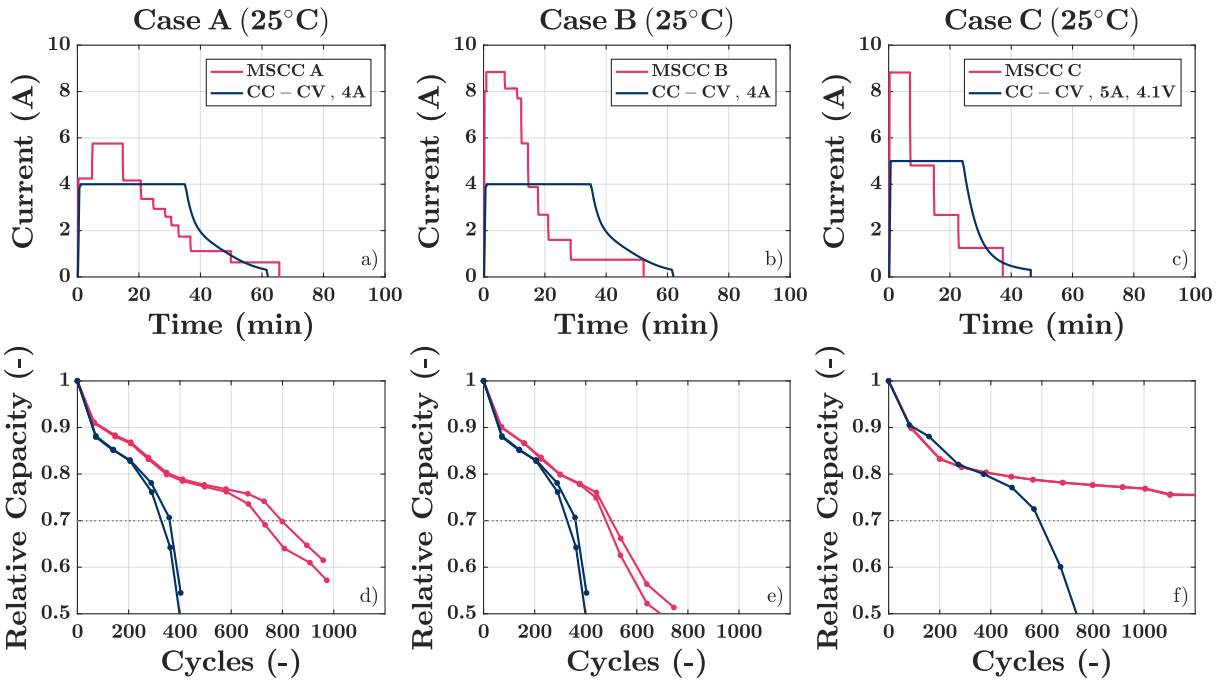


FIGURE 5.12 – Comparaison des protocoles MSCC optimisés et CC-CV à 25 °C (Cas A, B et C) : (haut) profils de courant en fonction du temps et (bas) évolution de la capacité relative en fonction du nombre de cycle de charge/décharge.

de la charge (10 min, de 0% à 59 % de SOC), la dégradation n'a pas été accélérée. Il y a donc une opportunité pour des forts régimes de courant dans une première partie de la charge. La dégradation du protocole MSCC B reste cependant supérieur à celle du protocole MSCC A. Il atteint 30% de pertes de capacité après environ 500 cycles. Ce résultat peut être expliqué à la fois par les forts régimes de courant du protocole MSCC A et par la décroissance plus tardive du courant dans l'échelle de SOC.

Cas C

L'essai du protocole MSCC C est comparé au protocole CC-CV avec $I_{cv} = 5$ A, $U_{cv} = U_{max} - 0{,}1$V , $I_{cv} = C/10$. Ces deux protocoles se terminent à un état-de-charge partiel. Les profils de courant en fonction du temps sont comparés Figure 5.12(c). Le temps de charge du protocole MSCC C est inférieur de 9 min. Le courant du protocole MSCC C devient inférieur à celui du protocole CC-CV à partir de 56% de SOC (voir annexes, Figure A.10(c)). Le SOC final du protocole MSCC C est cependant inférieur de 5%.

Les évolutions de capacité sont comparées Figure 5.12(f). Contrairement aux protocoles MSCC A et B, la perte de capacité causée par le protocole MSCC est similaire à celle causée par le protocole CC-CV. Elle devient même légèrement supérieure ensuite. Aux alentours de 80% de capacité restante cependant, la dégradation du protocole MSCC C se ralentit considérablement. Un défaut est observé pour le protocole CC-CV, mais pas pour le protocole MSCC. Ce résultat peut être expliqué par le SOC final inférieur du protocole MSCC C ou par une modification du profil de courant MSCC C après une forte perte de capacité.

5.3.2.2 Comparaison des cas dans d'autres conditions thermiques (5 °C et 45 °C)

De la même manière, la Figure 5.13 compare les essais réalisés en charge CC-CV et en charge MSCC à 5 °C et à 45 °C.

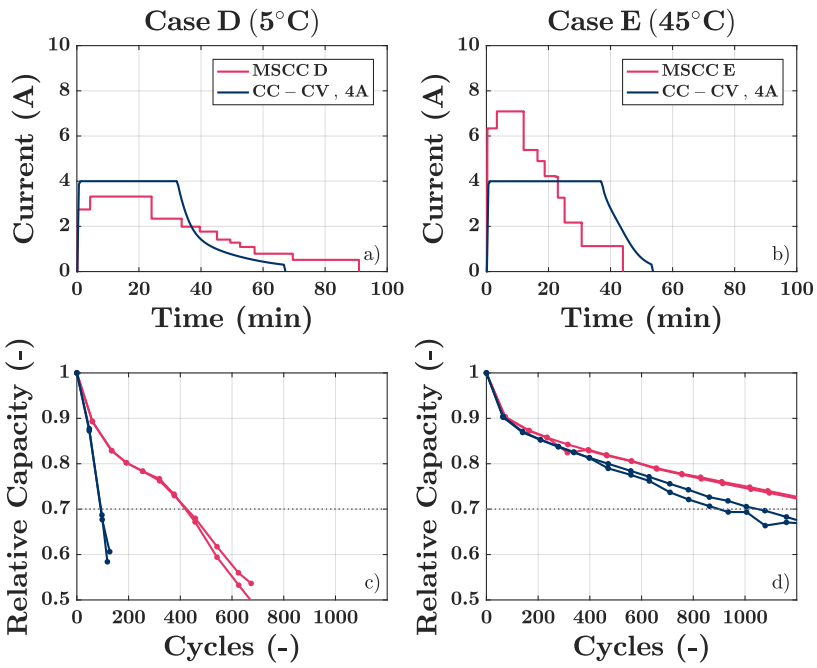


FIGURE 5.13 – Comparaison des protocoles MSCC optimisés et CC-CV à 5 et 45 °C (Cas D et E) : (haut) profils de courant en fonction du temps et (bas) évolution de la capacité relative en fonction du nombre de cycle de charge/décharge.

Cas D

L'essai du protocole MSCC D est comparé au protocole CC-CV avec $I_{cv} = 4$ A, $U_{cv} = U_{max}$, $I_{cv} = C/10$. Ces deux essais sont effectués à la température froide de 5 °C. Les profils de courant en fonction du temps sont comparés Figure 5.13(a). Le temps de charge du protocole MSCC D est supérieur de 25 min. Le courant du protocole MSCC D est toujours inférieur à celui du protocole CC-CV dans l'échelle de SOC (voir annexes, Figure A.11(a)).

Les évolutions de capacité sont comparées Figure 5.13(c). Le protocole MSCC D permet de ralentir la dégradation par rapport au protocole CC-CV. Contrairement à ce dernier, la cellule n'est pas directement en défaut et la première partie de la dégradation, caractérisée par une décroissance de la vitesse de perte de capacité, est observable comme aux températures plus élevées. Le défaut apparaît pour le protocole MSCC D aux alentours de 75% de capacité restante. Les 30% de pertes de capacité sont atteintes après environ 100 cycles pour le protocole CC-CV et après environ 400 cycles pour le protocole MSCC D. Un temps de charge adapté et des régimes de courant inférieurs permettent donc d'augmenter significativement la durée de vie.

Cas E

L'essai du protocole MSCC E et comparé au protocole CC-CV avec $I_{cv} = 4$ A, $U_{cv} = U_{max}$, $I_{cv} = C/10$. Ces deux essais sont effectués à la température chaude de 45 °C. Les profils de courant en fonction du temps sont comparés Figure 5.13(b). Le temps de charge du protocole MSCC E est inférieur de 9 min. Le courant du protocole MSCC E est inférieur à celui du protocole CC-CV à partir de 78% de SOC (voir annexes, Figure A.11(b)).

Les évolutions de capacité sont comparées Figure 5.13(d). Le protocole MSCC E provoque une dégradation similaire au protocole CC-CV en début de cyclage. La dégradation est ensuite inférieure, mais suit une tendance similaire à celle du protocole CC-CV. De même, aucun défaut n'est observé pendant la durée du cyclage, après plus de 1200 cycles. Ce résultat montre qu'il y a une opportunité pour des régimes de courant élevés à des températures élevées.

5.4 Discussions sur l'optimisation du protocole de charge

Des discussions sont proposées sur les résultats obtenus. Elles sont divisées en deux points clés.

Réduction du temps de charge et durée de vie

La Figure 5.14 compare les temps de charge et la dégradation, mesurés selon les protocoles CC-CV non-optimisés et les protocoles MSCC optimisés, pour la réf. de cellule A. Le protocole CC-CV avec I_{cc} = 3 A (1C) et à 25 °C est pris comme référence. La dégradation est comparée sur une échelle d'énergie totale déchargée afin de se rapprocher de l'application véhicule électrique.

Parmi les différentes conditions, deux sont particulièrement intéressantes : (i) la charge à températures élevées et (ii) la charge jusqu'à un SOC partiel. Elles présentent en effet le meilleur compromis entre temps de charge réduit et dégradation réduite. Ceci a été vérifié à la fois pour les protocoles CC-CV et MSCC optimisés (courbes jaunes et vertes).

Une autre possibilité qui n'a pas été étudiée dans ces travaux est celle de la charge depuis un état-de-charge partiel. Il a cependant été observé qu'il y avait une opportunité pour des forts régimes de courant à des SOCs faibles, sans augmenter la dégradation. Plus la charge commence a un état-de-charge élevé, moins cette opportunité peut être exploitée pour réduire le temps de charge.

Les protocoles MSCC optimisés ont permis de réduire la dégradation par rapport aux protocoles CC-CV. Ceci a été fait en adaptant le régime de courant en fonction de la température et de la plage de SOC. La dégradation reste néanmoins proche de celle du protocole CC-CV à 1C et 25 °C. Ceci montre que les forts régimes de courant gardent un impact sur le vieillissement, même lorsque le protocole est adapté. Cette observation est en accord avec les résultats de [Sieg et al. 2019].

Cependant, pour un véhicule électrique, les événements de charge et de décharge ne sont pas effectués avec la même vitesse et la même proximité. La dégradation devrait donc être moins importante.

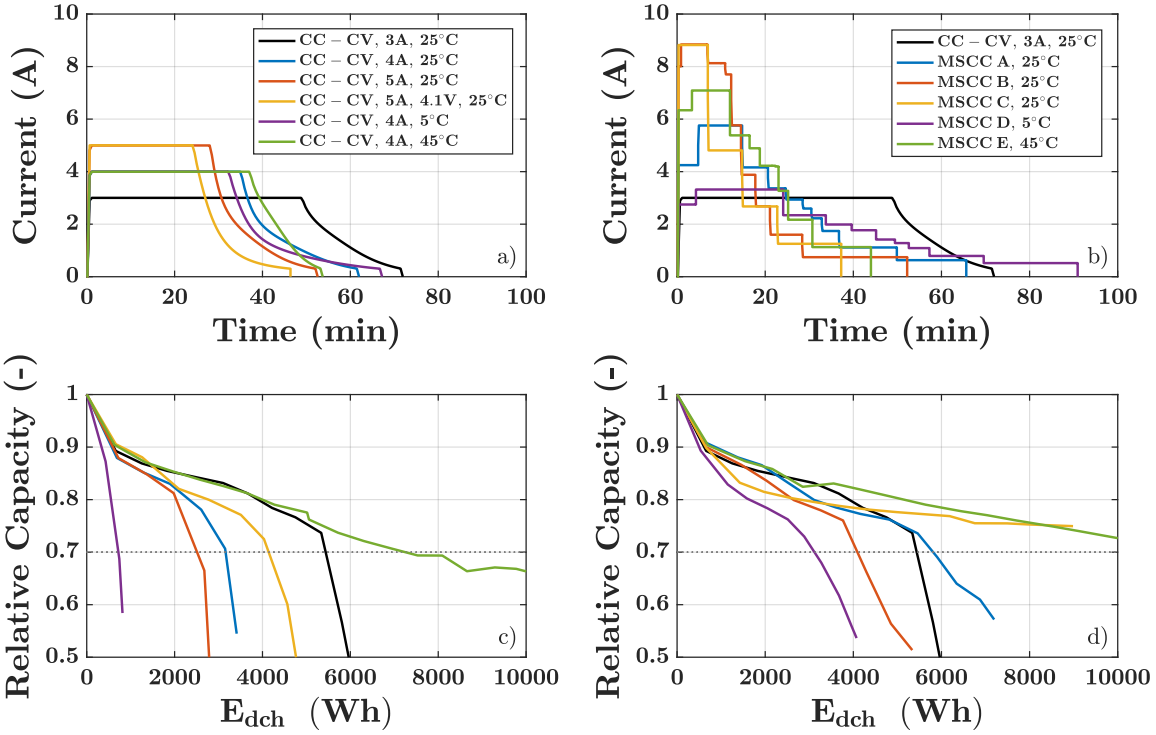


Figure 5.14 – Comparaison des temps de charge et dégradations des protocoles CC-CV et MSCC optimisés.

Méthode de définition d'un protocole de charge par optimisation numérique

Ce chapitre a proposé une méthode de définition d'un protocole de charge MSCC par optimisation numérique. Ceci a été fait seulement sur la base d'information obtenues de manière non-intrusive. L'avantage de cette méthode est donc de pouvoir définir rapidement des protocoles de charge pour de nombreuses conditions, dès lors qu'un modèle électro-thermique a été calibré.

Le vieillissement a été considéré de manière implicite. Tout d'abord, il a été proposé d'utiliser une information sur la position des caractéristiques de l'électrode en graphite dans l'échelle de SOC de la cellule. Ensuite, le profil du protocole MSCC a été contraint de différentes manières : en bornant le courant de charge, en forçant une décroissance du courant simultanément avec une croissance progressive des seuils de tensions et en posant une contrainte de temps de charge adapté.

Différentes pistes peuvent être envisagées pour améliorer la méthode. Tout d'abord, apporter plus d'informations sur les caractéristiques des deux électrodes. Ensuite, les seuils de tensions utilisés pourraient faire eux-mêmes l'objet d'une optimisation ou d'une méthode de définition. Enfin, une stratégie d'adaptation du protocole en fonction de l'état-de-santé devrait être étudiée.

5.5 Conclusion sur la définition de protocoles de charge rapide

Ce dernier chapitre a abordé les problématiques du protocole de charge et de sa méthode pour définir ses paramètres. La question du vieillissement des cellules en charge rapide a fait l'objet d'une attention particulière.

Dans la première section, un état-de-l'art relativement complet a été proposé sur ces deux questions majeures. Il peut servir de base de références pour des travaux sur la charge rapide. Une méthode de définition par optimisation numérique a été sélectionnée, dans la continuité avec les modèles mis en place dans les chapitres précédents. Le cas d'un protocole à multi-niveaux de courant constant (MSCC) a été considéré pour l'optimisation. Ce protocole de charge a l'avantage de permettre d'adapter le courant pendant la charge.

Dans la deuxième section, une méthode d'optimisation numérique du protocole MSCC a été mise en place. Elle s'inspire des travaux antérieurs dans la littérature, en ajoutant des contributions pour améliorer cette approche. Toute la méthode se base sur des informations obtenues sans aucune mesure intrusive. Il a été proposé de prendre en compte une information sur la position des caractéristiques du graphite, qui peut différer selon l'équilibrage de différentes références de cellule. Pour le reste, le modèle électro-thermique calibré dans les précédents chapitres est utilisé. L'étude du cas non contraint a conduit à la proposition d'un problème d'optimisation sous-contraintes. Le temps de charge est intégré comme une valeur à ne pas dépasser, ce qui pousse à l'augmentation du courant. D'autres contraintes sont imposées pour limiter l'impact de celle du temps de charge sur le vieillissement, tout en imposant un minimum de capacité chargée. Ces contraintes sont des thermiques, une borne supérieure sur le courant et une contrainte de régularité de la décroissance du courant. Des protocoles de charge peuvent être ainsi définies pour de nombreuses conditions.

La troisième section étudie expérimentalement l'impact de protocoles de charge obtenus par optimisation numérique. Pour cela, cinq protocoles MSCC sont définis grâce à la méthode mise en place. Ils sont définis selon des conditions comparables à celles de protocoles CC-CV, en terme de températures, de durées de charge et de capacités chargées. Ils font ensuite l'objet d'une campagne de vieillissement accéléré. Il est observé que des courants plus de 2 fois supérieurs à ceux des protocoles CC-CV peuvent être appliqués pendant une portion significative de la charge, sans accélérer la dégradation. Cette opportunité pour de plus forts courant se situe aux états-de-charges faibles. Également, le temps de charge a pu être réduit à haute température, sans accélérer la dégradation. Les températures élevées pendant la charge permettent à la fois une réduction du temps de charge et une longue durée de vie. Une autre possibilité est la charge jusqu'à un état-de-charge partiel et/ou avec une tension de fin de charge abaissée. De manière générale, les protocoles définis numériquement ont permis de diminuer le temps de charge et/ou la dégradation.

La contribution apportée est donc une piste pour la définition de protocoles de charge rapide qui permettent de limiter la dégradation. Dans la quatrième section, des perspectives ont été données pour son amélioration.

Conclusion générale

L'objet de la thèse était de contribuer à la réduction du temps de charge des batteries pour l'automobile électrifiée, en se plaçant au niveau de l'usage. Pour cela, nous avons envisagé de coupler des modèles du comportement électrique, thermique et en vieillissement d'une cellule, dans le but de les appliquer à l'étude de l'étape de charge et à son optimisation. L'approche se voulait donc avant tout numérique, tout en s'appuyant sur des résultats d'essais non-destructifs. Quatre références de cellule, de différentes chimies et différentes densités d'énergie, ont été étudiées.

Les objectifs qui ont été dégagés en début de thèse étaient :

1. Étendre le domaine de validité des modèles électriques et thermiques aux forts courants.
2. Évaluer la charge-abilité théorique de différentes références de cellules.
3. Prendre en compte l'influence de la charge rapide sur la durée de vie des batteries.
4. Élaborer les protocoles de charge rapide les plus adaptés.

La problématique de la charge rapide et l'étude envisagée ont été présentées dans le premier chapitre. Les objectifs dégagés ont été traités dans les chapitres suivants. De manière systématique, chaque chapitre contient un état-de-l'art dédié, l'exposé des objectifs, une validation expérimentale et des discussions sur la portée des résultats.

Contributions

Le deuxième chapitre était consacré à la modélisation du comportement thermique par des modèles à constantes localisées. Entre autres spécificités l'étude a concerné des cellules de différentes géométries. Il a été montré qu'un modèle simple et générique n'était pas suffisant pour représenter le comportement thermique de toutes les cellules. Une différence identifiée pour les cellules cylindriques est la connexion thermique qui existe entre l'une des bornes extérieures et le boîtier. En outre, il a été observé que différentes connexions électriques pouvaient provoquer des échauffements très différents. Un modèle a été proposé pour prendre en compte ces deux observations. Une autre contribution a porté sur les possibilités d'identification de tous les paramètres du modèle thermique, hors sources de chaleur, à partir des résultats d'un essai unique et non-intrusif.

Le troisième chapitre a concerné la modélisation par circuits électriques équivalents. Des solutions ont été proposées pour séparer les différentes contributions à l'impédance et pour identifier leurs sensibilités aux conditions de fonctionnement. Un modèle a été mis en place pour simplifier la prise en compte des surtensions causées par les phénomènes de diffusion. Il propose de les représenter à l'aide d'un effet dynamique sur le SOC, dans une définition appelée SOC de non-équilibre. Cette définition permet de s'affranchir du balayage de toute la fenêtre d'états-de-charge pour identifier les paramètres de l'impédance, ce qui réduit significativement la durée de la calibration.

Le modèle électro-thermique couplé a fait l'objet d'une comparaison à des données expérimentales dans différentes conditions de fonctionnement. Cette comparaison a montré que le modèle électrique basé sur la définition du SOC de non-équilibre proposée permet une bonne prédiction de la tension, en plus d'une erreur stable à différents courants et différentes températures. Il est donc adapté à l'étude de la charge rapide. De manière générale, les études de modélisation du comportement thermique et électrique réalisées ont contribué à la prise en compte plus complète des différentes conditions de fonctionnement. Elles ont aussi apporté des solutions pour réduire la durée de la procédure de calibration des modèles.

Le modèle électro-thermique couplé a également permis d'estimer la charge-abilité théorique des différentes cellules. Pour la cellule la plus dense en énergie, il a été montré que le temps de charge minimal pour une charge complète était supérieur à 20 min à températures élevées, et que des temps de charge inférieures à l'heure étaient difficilement envisageables pour des températures négatives.

Une partie du quatrième chapitre était consacrée à la modélisation du vieillissement en cyclage. Une contribution vient de la méthode de calibration, qui se base sur des critères statistiques pour identifier les termes de la loi de dégradation. Le modèle calibré permet de prendre en compte l'impact du SOC, de la température et du courant comme facteurs de vieillissement, ainsi que celui de leurs interactions. Ce modèle permet d'identifier l'existence d'une température qui minimise le vieillissement à un courant donné. Il prédit que cette température augmente quand le courant augmente. Ceci implique qu'il est bénéfique pour la durée de vie de la cellule de fonctionner à des températures élevées lorsque des régimes de courant importants sont appliqués.

Une autre partie du quatrième chapitre était consacrée à une campagne de vieillissement accéléré en charge rapide CC-CV. Les contributions viennent pour l'une, de la comparaison de cellules de différentes chimies et différents compromis énergie/puissance, pour l'autre de l'étude de l'impact de la charge rapide dans différentes conditions thermiques. Il a été montré que la cellule typée puissance permettait une meilleure charge-abilité et une plus grande cyclabilité par rapport à la cellule la plus typée énergie, mais que ces différences étaient grandement relativisées lors de la comparaison sur une échelle d'énergie déchargée cumulée. La dégradation de l'autre cellule étudiée a été très peu sensible au courant de charge et à la tension de fin de charge, tout en restant significative. La température à laquelle le vieillissement a été minimisé était différente pour chaque référence de cellule. Une température modérée a permis la plus grande durée de vie pour la cellule la plus typée puissance, alors qu'une température élevée a été bénéfique pour la cellule la plus énergétique.

La charge rapide a eu un fort impact sur la dégradation des cellules étudiées. Ceci a été vérifié pour des temps de charge significativement supérieurs aux temps de charge minimaux théoriques estimés à partir du modèle électro-thermique. La limitation de la réduction du temps de charge des cellules vient donc de la considération du vieillissement. Les résultats ont permis d'identifier 3 stratégies envisageables pour la réduction du temps de charge en tenant compte de la dégradation. Ces stratégies interviennent sur les choix d'une cellule, de la gestion thermique et de l'optimisation du protocole de charge. Pour la suite de l'étude, le choix s'est porté sur l'optimisation de la charge de la cellule la plus dense en énergie.

Le cinquième chapitre était consacré à une méthode de définition du protocole de charge par optimisation numérique. Un état-de-l'art sur les différents protocoles de charge et sur les différentes méthodes pour définir un protocole de charge a été réalisé. Le choix de l'optimisation d'un protocole multi-niveaux de courant constant (MSCC) a été fait. L'optimisation se base sur le modèle électro-thermique développé. Différentes contributions ont été apportées pour prendre en compte le vieillissement, non pas explicitement à l'aide d'un modèle, mais implicitement. D'une part, il a été proposé d'ajouter un coût qui pousse à la réduction du courant lorsque la dernière transition de phase du graphite débute. D'autre part, il a été proposé d'ajouter différentes contraintes sur le profil de courant. Le temps de charge est implémenté comme une contrainte à ne pas dépasser.

Cinq protocoles MSCC définis par la méthode d'optimisation numérique mise en place ont fait l'objet d'une campagne de vieillissement accéléré. Ces protocoles ont permis de réduire la dégradation et/ou de réduire le temps de charge. La méthode est donc envisageable pour définir

rapidement des protocoles de charge rapide qui permettent de limiter le vieillissement. Finalement, trois opportunités ont été identifiées pour réduire le temps de charge en tenant compte de la dégradation : (i) appliquer des forts courants à bas états-de-charge, (ii) appliquer des forts courants à température élevées, (iii) arrêter la charge à un état-de-charge partiel et/ou à une tension abaissée.

Perspectives

Les modèles thermiques développés et calibrés ont permis de prévoir convenablement le profil de température pendant une charge. Cependant, un paramètre, le coefficient d'échange avec l'extérieur, a dû être adapté pour les cellules cylindriques selon les conditions en courant. Cela suggère qu'un élément manque et qu'il devrait faire l'objet d'une étude approfondie. Une piste est la non prise en compte de certains phénomènes thermiques dans le modèle des cellules cylindriques. Une autre piste réside éventuellement dans le calcul des pertes électriques depuis le modèle électrique.

Le modèle électrique basé sur la définition d'un SOC de non-équilibre est une piste pour simplifier la prise en compte des surtensions causées par les phénomènes de diffusion. Une formulation mathématique simple a été proposée, basée sur un système du premier ordre. Cette approche pourrait être approfondie. Une comparaison avec des modèles de types électro-chimiques pourraient éventuellement être utilisée.

L'amélioration des prédictions du modèle de vieillissement pour la charge rapide est une autre voie de recherche. Pour les modèles semi-empiriques, cela passe par une prise en compte plus complète de l'impact des facteurs de vieillissement et de leurs interactions. Notamment celui de la fenêtre de cyclage en SOC, qui interagit *a priori* avec les autres facteurs (température, SOC, courant et sens du courant). Pour les modèles physiques, cela passe par une prise en compte plus complète des mécanismes de vieillissement et de leur couplage. Par ailleurs, l'effort de prise en compte de l'effet du vieillissement sur les paramètres des modèles électriques, notamment OCV et impédance, doit être poursuivi.

La méthode d'optimisation numérique d'un protocole MSCC proposée est envisageable pour la définition de protocoles de charge rapide qui permettent de limiter la dégradation. Plusieurs améliorations peuvent être apportées. Les niveaux de tension qui définissent la fin de chaque étape peuvent faire eux-mêmes l'objet d'une optimisation. Par ailleurs, les résultats de la méthode peuvent être améliorés en apportant plus d'information sur les caractéristiques des deux électrodes et sur le vieillissement. En outre, une stratégie d'adaptation du protocole selon l'état-de-santé devrait être étudiée.

Concernant la charge rapide en général, plusieurs stratégies pour la réduction du temps de charge ont été identifiées : (i) le choix d'une cellule, (ii) la gestion thermique et (iii) le protocole de charge. Chacune de ces stratégies constitue des perspectives de recherche approfondie. Elles sont également intrinsèquement liées entre elles, puisque le protocole de charge doit s'adapter aux caractéristiques d'une cellule et aux conditions thermiques. Dans ces travaux, l'usage de ces stratégies a permis un compromis entre temps de charge réduit et dégradation limitée. Leur optimisation et leur couplage permettra la réduction de temps de charge la plus significative pour le véhicule électrifié et ses utilisateurs.

Bibliographie

[Abada et al. 2016] S. Abada et al. « Safety focused modeling of lithium-ion batteries : A review ». *Journal of Power Sources* 306 (2016), p. 178-192. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2015.11.100 (cf. p. 27, 44).

[Abdel-Monem et al. 2017] M. Abdel-Monem et al. « Influence analysis of static and dynamic fast-charging current profiles on ageing performance of commercial lithium-ion batteries ». *Energy* 120.2017 (2017), p. 179-191. DOI : 10.1016/j.energy.2016.12.110 (cf. p. 154, 155, 157, 174, 176, 177).

[Abdollahi et al. 2016] A. Abdollahi et al. « Optimal battery charging, Part I : Minimizing time-to-charge, energy loss, and temperature rise for OCV-resistance battery model ». *Journal of Power Sources* 303 (2016), p. 388-398. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2015.02.075 (cf. p. 88).

[Abdollahi et al. 2017] A. Abdollahi et al. « Optimal charging for general equivalent electrical battery model, and battery life management ». *Journal of Energy Storage* 9 (2017), p. 47-58. DOI : 10.1016/j.est.2016.11.002 (cf. p. 176, 181, 183).

[Agubra et al. 2013] V. Agubra et J. Fergus. « Lithium ion battery anode aging mechanisms ». *Materials* 6.4 (2013), p. 1310-1325. DOI : 10.3390/ma6041310 (cf. p. 134).

[Ahmed et al. 2017] S. Ahmed et al. « Enabling fast charging – A battery technology gap assessment ». *Journal of Power Sources* 367 (2017), p. 250-262. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2017.06.055 (cf. p. 29, 30, 134).

[Alavi et al. 2015] S. M. M. Alavi, C. R. Birkl et D. A. Howey. « Time-domain fitting of battery electrochemical impedance models ». *Journal of Power Sources* 288 (2015), p. 345-352. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2015.04.099 (cf. p. 89, 91).

[Allart 2017] D. Allart. « Gestion et modélisation électrothermique des batteries ». Thèse de doct. Université de Caen Normandie, 2017 (cf. p. 46, 58, 60, 68, 70, 71, 84, 91, 96, 116, 131).

[Amietszajew et al. 2018] T. Amietszajew, E. McTurk, J. Fleming et R. Bhagat. « Understanding the limits of rapid charging using instrumented commercial 18650 high-energy Li-ion cells ». *Electrochimica Acta* 263 (2018), p. 346-352. DOI : 10.1016/j.electacta.2018.01.076 (cf. p. 177).

[Ansean et al. 2016] D. Ansean et al. « Fast charging technique for high power LiFePO4 batteries : A mechanistic analysis of aging ». *Journal of Power Sources* 321 (2016), p. 201-209. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2016.04.140 (cf. p. 155-157, 176).

[Anseán et al. 2017] D. Anseán et al. « Operando lithium plating quantification and early detection of a commercial LiFePO4 cell cycled under dynamic driving schedule ». *Journal of Power Sources* 356 (2017), p. 36-46. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2017.04.072 (cf. p. 179).

[Armand et al. 2009] M. Armand, M. Gauthier, J. Magnan et N. Ravet. *Method for synthesis of carbon-coated redox materials with controlled size*. 2009 (cf. p. 34).

[Atkinson et al. 2007] A. Atkinson, A. Donev et R. Tobias. *Optimum experimental designs, with SAS*. Oxford University Press, 2007, p. 511 (cf. p. 138, 144).

[B. K. et al. 2006] P. B. K. et L. U. « Rapid Charging of Lithium-Ion Batteries Using A Theoretical Analysis ». *Journal of The Electrochemical Society* 153 (2006), p. 533-542. DOI : 10.1149/1.2161580 (cf. p. 176).

[Baghdadi 2017] I. Baghdadi. « Prise en compte des modes de vieillissement dans la modélisation des performances de batteries lithium-ion pour l'évaluation de leur durée de vie en usage automobile ». Thèse de doct. Université de Bordeaux, 2017 (cf. p. 24, 46, 84, 90-92, 135, 136, 141).

[Baghdadi et al. 2016a] I. Baghdadi, O. Briat, J. Y. Delétage, P. Gyan et J. M. Vinassa. « Lithium battery aging model based on Dakin's degradation approach ». *Journal of Power Sources*

325 (2016), p. 273-285. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2016.06.036 (cf. p. 135, 136, 141, 142, 147, 151, 230).

[Baghdadi et al. 2016b] I. Baghdadi, O. Briat, P. Gyan et J.-M. Vinassa. « State of health assessment for lithium batteries based on voltage – time relaxation measure ». *Electrochimica Acta* 194 (2016), p. 461-472. DOI : 10.1016/j.electacta.2016.02.109 (cf. p. 136).

[Baghdadi et al. 2017] I. Baghdadi, R. Mathieu, O. Briat, P. Gyan et J.-m. Vinassa. « Lithium-ion battery ageing assessment based on a reduced design of experiments ». *2017 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)*. Belfort, France : IEEE, 2017. DOI : 10.1109/VPPC.2017.8330871 (cf. p. 137).

[Bandhauer et al. 2011] T. M. Bandhauer, S. Garimella et T. F. Fuller. « A Critical Review of Thermal Issues in Lithium-Ion Batteries ». *Journal of The Electrochemical Society* 158.3 (2011), R1. DOI : 10.1149/1.3515880 (cf. p. 44, 45).

[Barai et al. 2015] A. Barai, G. H. Chouchelamane, Y. Guo, A. McGordon et P. Jennings. « A study on the impact of lithium-ion cell relaxation on electrochemical impedance spectroscopy ». *Journal of Power Sources* 280 (2015), p. 74-80. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2015.01.097 (cf. p. 97).

[Barai et al. 2018] A. Barai, K. Uddin, W. D. Widanage, A. McGordon et P. Jennings. « A study of the influence of measurement timescale on internal resistance characterisation methodologies for lithium-ion cells ». *Scientific Reports* 8.1 (2018), p. 1-13. DOI : 10.1038/s41598-017-18424-5 (cf. p. 91, 100).

[Barré et al. 2014] A. Barré, F. Suard, M. Gérard, M. Montaru et D. Riu. « Statistical analysis for understanding and predicting battery degradations in real-life electric vehicle use ». *Journal of Power Sources* 245 (2014), p. 846-856. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2013.07.052 (cf. p. 135).

[Barreras 2017] J. V. Barreras. « Practical Methods in Li-ion Batteries ». Thèse de doct. Aalborg University, 2017. DOI : 10.5278/vbn.phd.eng.00003 (cf. p. 88, 89).

[Barreras et al. 2018] J. V. Barreras, T. Raj et D. A. Howey. « Derating strategies for lithium-ion batteries in electric vehicles ». *Proceedings : IECON 2018 - 44th Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society*. Washington DC, 2018, p. 4956-4961. DOI : 10.1109/IECON.2018.8592901 (cf. p. 27).

[Bauer et al. 2017] M. Bauer et al. « Multi-phase formation induced by kinetic limitations in graphite-based lithium-ion cells : Analyzing the effects on dilation and voltage response ». *Journal of Energy Storage* 10 (2017), p. 1-10. DOI : 10.1016/j.est.2016.11.006 (cf. p. 178).

[Ben Marzouk et al. 2016] M. Ben Marzouk, A. Chaumond, E. R. Iglesias, M. Montaru et S. Pelissier. « Experimental protocols and first results of calendar and / or cycling aging study of lithium-ion batteries - the MOBICUS project ». *29th Electric Vehicle Symposium*. Montréal, 2016 (cf. p. 38, 136, 139, 140).

[Berckmans et al. 2018] G. Berckmans et al. « Electrical characterization and micro X-ray computed tomography analysis of next-generation silicon alloy Lithium-Ion Cells ». *World Electric Vehicle Journal* 9.3 (2018), p. 1-14. DOI : 10.3390/wevj9030043 (cf. p. 47).

[Bernardi et al. 1985] D. Bernardi, E. Pawlikowski et J. Newman. « A General Energy Balance for Battery Systems ». *Journal of The Electrochemical Society* 132.1 (1985), p. 5-12. DOI : 10.1149/1.2113792. arXiv : 1602.06747 (cf. p. 49, 50).

[Bertrand 2011] N. Bertrand. « Caractérisation électrique, mise en évidence des phénomènes physico-chimiques et modélisation fractionnaire des supercondensateurs à électrodes à base de carbone activé ». Thèse de doct. Université Bordeaux I, 2011 (cf. p. 92).

[Bertrand et al. 2010] N. Bertrand, J. Sabatier, O. Briat et J. M. Vinassa. « Fractional non-linear modelling of ultracapacitors ». *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation* 15.5 (2010), p. 1327-1337. DOI : 10.1016/j.cnsns.2009.05.066 (cf. p. 89).

[Birkl et al. 2015] C. R. Birkl, E. McTurk, M. R. Roberts, P. G. Bruce et D. A. Howey. « A Parametric Open Circuit Voltage Model for Lithium Ion Batteries ». *Journal of The Electrochemical Society* 162.12 (2015), A2271-A2280. doi : 10.1149/2.0331512jes (cf. p. 90, 91).

[Birkl et al. 2017] C. R. Birkl, M. R. Roberts, E. McTurk, P. G. Bruce et D. A. Howey. « Degradation diagnostics for lithium ion cells ». *Journal of Power Sources* 341 (2017), p. 373-386. doi : 10.1016/j.jpowsour.2016.12.011 (cf. p. 28, 134).

[Bitzer et al. 2014] B. Bitzer et A. Gruhle. « A new method for detecting lithium plating by measuring the cell thickness ». *Journal of Power Sources* 262 (2014), p. 297-302. doi : 10.1016/j.jpowsour.2014.03.142 (cf. p. 178).

[Bizeray et al. 2015] A. M. Bizeray, S. Zhao, S. R. Duncan et D. A. Howey. « Lithium-ion battery thermal-electrochemical model-based state estimation using orthogonal collocation and a modified extended Kalman filter ». *Journal of Power Sources* 296 (2015), p. 400-412. doi : 10.1016/j.jpowsour.2015.07.019. arXiv : 1506.08689 (cf. p. 54, 88).

[Bjerkan et al. 2016] K. Y. Bjerkan, T. E. Nørbech et M. E. Nordtømme. « Incentives for promoting Battery Electric Vehicle (BEV) adoption in Norway ». *Transportation Research Part D : Transport and Environment* 43 (2016), p. 169-180. doi : 10.1016/j.trd.2015.12.002 (cf. p. 7).

[Bloom et al. 2001] I. Bloom et al. « An accelerated calendar and cycle life study of Li-ion cells ». *Journal of Power Sources* 101.2 (2001), p. 238-247. doi : 10.1016/S0378-7753(01)00783-2 (cf. p. 135, 142).

[Bolsinger et al. 2019] C. Bolsinger et K. P. Birke. « Effect of different cooling configurations on thermal gradients inside cylindrical battery cells ». *Journal of Energy Storage* 21.September 2018 (2019), p. 222-230. doi : 10.1016/j.est.2018.11.030 (cf. p. 58, 68, 84).

[Bonnans et al. 1997] J.-F. Bonnans, J.-C. Gilbert, C. Lemaréchal et C. Sagastizabal. *Optimisation numérique : Aspects théoriques et pratiques*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1997 (cf. p. 184).

[Briat et al. 2010] O. Briat et al. « Contribution of calendar ageing modes in the performances degradation of supercapacitors during power cycling ». *Microelectronics Reliability* 50.9-11 (2010), p. 1796-1803. doi : 10.1016/j.microrel.2010.07.118 (cf. p. 136).

[Broussely et al. 2005] M. Broussely et al. « Main aging mechanisms in Li ion batteries ». *Journal of Power Sources* 146.1-2 (2005), p. 90-96. doi : 10.1016/j.jpowsour.2005.03.172 (cf. p. 134).

[Chan 1993] C. C. Chan. « An Overview of Electric Vehicle Technology ». *Proceedings of the IEEE* 81.9 (1993), p. 1202-1213. doi : 10.1109/5.237530 (cf. p. 4, 5).

[Chen et al. 2006] M. Chen, S. Member et G. A. Rinc. « Accurate Electrical Battery Model Capable of Predicting Runtime and I – V Performance ». 21.2 (2006), p. 504-511. doi : 10.1109/TEC.2006.874229 (cf. p. 90, 91).

[Chen et al. 2005] S. C. Chen, C. C. Wan et Y. Y. Wang. « Thermal analysis of lithium-ion batteries ». *Journal of Power Sources* 140.1 (2005), p. 111-124. doi : 10.1016/j.jpowsour.2004.05.064 (cf. p. 44, 45).

[Christensen 2010] J. Christensen. « Modeling Diffusion-Induced Stress in Li-Ion Cells with Porous Electrodes ». *Journal of The Electrochemical Society* 157.3 (2010), A366. doi : 10.1149/1.3269995 (cf. p. 134).

[Christensen et al. 2004] J. Christensen et J. Newman. « A Mathematical Model for the Lithium-Ion Negative Electrode Solid Electrolyte Interphase ». *Journal of The Electrochemical Society* 151.11 (2004), A1977. doi : 10.1149/1.1804812 (cf. p. 134).

[Christensen et al. 2006] J. Christensen et J. Newman. « A Mathematical Model of Stress Generation and Fracture in Lithium Manganese Oxide ». *Journal of The Electrochemical Society* 153.6 (2006), A1019. doi : 10.1149/1.2185287 (cf. p. 134).

[Christopherson 2015] J. P. Christopherson. *Battery Test Manual for Plug-In Hybrid Electric Vehicles*. Rapp. tech. Idaho National Laboratory, 2015. doi : INL/EXT-07-12536 (cf. p. 91).

[Chu et al. 2017] Z. Chu et al. « Non-destructive fast charging algorithm of lithium-ion batteries based on the control-oriented electrochemical model ». *Applied Energy* 204 (2017), p. 1240-1250. doi : 10.1016/j.apenergy.2017.03.111 (cf. p. 88, 176, 180).

[Damay 2015] N. Damay. « Contribution à la modélisation thermique de packs batteries LiFePO4 pour véhicules décarbonées ». Thèse de doct. Université de Technologie de Compiègne, 2015 (cf. p. 45, 46, 58, 60, 68, 71, 73, 84, 90, 91, 96, 99, 131).

[Downie et al. 2013] L. E. Downie et al. « In Situ Detection of Lithium Plating on Graphite Electrodes by Electrochemical Calorimetry ». *Journal of The Electrochemical Society* 160.4 (2013), A588-A594. doi : 10.1149/2.049304jes (cf. p. 179).

[Doyle et al. 1993] M. Doyle, T. Fuller et J. Newman. « Modeling of galvanostatic charge and discharge of the lithium/ polymer/insertion cell ». *Journal of the Electrochemical Society* 140.6 (1993), p. 1526-1533. doi : 10.1149/1.2221597 (cf. p. 88, 96, 118).

[Dreyer et al. 2010] W. Dreyer et al. « The thermodynamic origin of hysteresis in insertion batteries ». *Nature Materials* 9.5 (2010), p. 448-453. doi : 10.1038/nmat2730 (cf. p. 91).

[Dubarry et al. 2017] M. Dubarry, A. Devie et K. Mckenzie. « Durability and reliability of electric vehicle batteries under electric utility grid operations : Bidirectional charging impact analysis ». *Journal of Power Sources* 358 (2017), p. 39-49. doi : 10.1016/j.jpowsour.2017.05.015 (cf. p. 150).

[Dubarry et al. 2007] M. Dubarry, V. Svoboda, R. Hwu et B. Y. Liaw. « Capacity loss in rechargeable lithium cells during cycle life testing : The importance of determining state-of-charge ». *Journal of Power Sources* 174 (2007), p. 1121-1125. doi : 10.1016/j.jpowsour.2007.06.185 (cf. p. 90, 94).

[Dubarry et al. 2012] M. Dubarry, C. Truchot et B. Y. Liaw. « Synthesize battery degradation modes via a diagnostic and prognostic model ». *Journal of Power Sources* 219 (2012), p. 204-216. doi : 10.1016/j.jpowsour.2012.07.016 (cf. p. 158).

[Dudézert et al. 2009] C. B. C. Dudézert, P. Gyan, S. Franger, Y. Reynier et H. Burlet. « Application of a mechanical methodology for lithium-ion battery life prediction ». *24th International Battery, Hybrid and Fuel Cell Electric Vehicle Symposium and Exhibition 2009, EVS 24* 3 (2009), p. 2043-2053 (cf. p. 136).

[Dumortier et al. 2015] J. Dumortier et al. « Effects of providing total cost of ownership information on consumers' intent to purchase a hybrid or plug-in electric vehicle ». *Transportation Research Part A : Policy and Practice* 72 (2015), p. 71-86. doi : 10.1016/j.tra.2014.12.005 (cf. p. 7).

[Ecker et al. 2012] M. Ecker et al. « Development of a lifetime prediction model for lithium-ion batteries based on extended accelerated aging test data ». *Journal of Power Sources* 215 (2012), p. 248-257. doi : 10.1016/j.jpowsour.2012.05.012 (cf. p. 135).

[Ecker et al. 2015] M. Ecker et al. « Parameterization of a physico-chemical model of a lithium-ion battery : I. Determination of parameters ». *Journal of the Electrochemical Society* 162.9 (2015), A1836-A1848. doi : 10.1149/2.0551509jes (cf. p. 88).

[Eddahech 2013] A. Eddahech. « Modélisation du vieillissement et détermination de l'état de santé de batteries lithium-ion pour application véhicule électrique et hybride ». Thèse de doct. Université Bordeaux 1, 2013 (cf. p. 46, 60, 91, 92, 136).

[Eddahech et al. 2012] A. Eddahech, O. Briat, N. Bertrand, J. Y. Delétage et J. M. Vinassa. « Behavior and state-of-health monitoring of Li-ion batteries using impedance spectroscopy and recurrent neural networks ». *International Journal of Electrical Power and Energy Systems* 42.1 (2012), p. 487-494. doi : 10.1016/j.ijepes.2012.04.050 (cf. p. 136).

[Eddahech et al. 2014] A. Eddahech, O. Briat et J. M. Vinassa. « Determination of lithium-ion battery state-of-health based on constant-voltage charge phase ». *Journal of Power Sources* 258 (2014), p. 218-227. doi : 10.1016/j.jpowsour.2014.02.020 (cf. p. 25, 136).

[Eddahech et al. 2015] A. Eddahech, O. Briat et J. M. Vinassa. « Performance comparison of four lithium-ion battery technologies under calendar aging ». *Energy* 84 (2015), p. 542-550. doi : 10.1016/j.energy.2015.03.019 (cf. p. 136).

[Eddahech et al. 2013] A. Eddahech, O. Briat et J. M. Vinassa. « Thermal characterization of a high-power lithium-ion battery : Potentiometric and calorimetric measurement of entropy changes ». *Energy* 61 (2013), p. 432-439. doi : 10.1016/j.energy.2013.09.028 (cf. p. 46).

[Edouard et al. 2016] C. Edouard, M. Petit, C. Forgez, J. Bernard et R. Revel. « Parameter sensitivity analysis of a simplified electrochemical and thermal model for Li-ion batteries aging ». *Journal of Power Sources* 325 (2016), p. 482-494. doi : 10.1016/j.jpowsour.2016.06.030 (cf. p. 88, 136).

[Egbue et al. 2012] O. Egbue et S. Long. « Barriers to widespread adoption of electric vehicles : An analysis of consumer attitudes and perceptions ». *Energy Policy* 48.2012 (2012), p. 717-729. doi : 10.1016/j.enpol.2012.06.009 (cf. p. 7).

[El Brouji 2009] E. H. El Brouji. « Prise en compte du vieillissement dans la modélisation des supercondensateurs ». Thèse de doct. Université Bordeaux 1, 2009, p. 139 (cf. p. 92).

[El Brouji et al. 2009] E. H. El Brouji, O. Briat, J. M. Vinassa, N. Bertrand et E. Woirgard. « Impact of calendar life and cycling ageing on supercapacitor performance ». *IEEE Transactions on Vehicular Technology* 58.8 (2009), p. 3917-3929. doi : 10.1109/TVT.2009.2028431 (cf. p. 136).

[Falconi 2018] A. Falconi. « Electrochemical modeling of lithium-ion cell bahaviour for electric vehicles ». Thèse de doct. Université Grenoble Alpes, 2018 (cf. p. 88).

[Famprikis et al. 2019] T. Famprikis, P. Canepa, J. A. Dawson, M. S. Islam et C. Masquelier. « Fundamentals of Inorganic Solid State Electrolytes for Batteries ». *Nature Materials* (2019). doi : 10.1038/s41563-019-0431-3 (cf. p. 35).

[Farmann et al. 2018] A. Farmann et D. U. Sauer. « Comparative study of reduced order equivalent circuit models for on-board state-of-available-power prediction of lithium-ion batteries in electric vehicles ». *Applied Energy* 225.April (2018), p. 1102-1122. doi : 10.1016/j.apenergy.2018.05.066 (cf. p. 89-91, 96, 109).

[Finegan et al. 2018] D. P. Finegan et al. « Identifying the Cause of Rupture of Li-Ion Batteries during Thermal Runaway ». *Advanced Science* 5.1 (2018). doi : 10.1002/advs.201700369 (cf. p. 47).

[Firouz et al. 2016] Y. Firouz et al. « Advanced lithium ion battery modeling and nonlinear analysis based on robust method in frequency domain : Nonlinear characterization and non-parametric modeling ». *Energy* 106 (2016), p. 602-617. doi : 10.1016/j.energy.2016.03.028 (cf. p. 91).

[Fleury et al. 2018] X. Fleury et al. « Fast-charging of Lithium Iron Phosphate battery with ohmic-drop compensation method : Ageing study ». *Journal of Energy Storage* 16 (2018), p. 21-36. doi : 10.1016/j.est.2017.12.015 (cf. p. 174).

[Forgez et al. 2010] C. Forgez, D. Vinh Do, G. Friedrich, M. Morcrette et C. Delacourt. « Thermal modeling of a cylindrical LiFePO4/graphite lithium-ion battery ». *Journal of Power Sources* 195.9 (2010), p. 2961-2968. doi : 10.1016/j.jpowsour.2009.10.105 (cf. p. 44, 45, 49, 54, 60, 64, 84).

[Franco 2013] A. A. Franco. « Multiscale modelling and numerical simulation of rechargeable lithium ion batteries : concepts, methods and challenges ». *RSC Advances* 3 (2013), p. 13027-13058. doi : 10.1039/c3ra23502e (cf. p. 88).

[Franke et al. 2013] T. Franke et J. F. Krems. « What drives range preferences in electric vehicle users ? » *Transport Policy* 30 (2013), p. 56-62. doi : 10.1016/j.tranpol.2013.07.005 (cf. p. 9).

[Franke et al. 2012] T. Franke, I. Neumann, F. Bühler, P. Cocron et J. F. Krems. « Experiencing Range in an Electric Vehicle : Understanding Psychological Barriers ». *Applied Psychology* 61.3 (2012), p. 368-391. doi : 10.1111/j.1464-0597.2011.00474.x (cf. p. 8).

[Freyermuth et al. 2016] V. Freyermuth et A. Rousseau. *Impact of Vehicle Technologies Office Targets on Battery Requirements*. Rapp. tech. Argonne National Laboratory, 2016 (cf. p. 7).

[Gabrielli 1994] C. Gabrielli. *Méthodes électrochimiques - Mesures d'impédances*. 1994 (cf. p. 99).

[Gantenbein et al. 2018] S. Gantenbein, M. Weiss et E. Ivers-Tiffée. « Impedance based time-domain modeling of lithium-ion batteries : Part I ». *Journal of Power Sources* 379.January (2018), p. 317-327. doi : 10.1016/j.jpowsour.2018.01.043 (cf. p. 91).

[Gao et al. 2018] Y. Gao, J. Jiang, C. Zhang, W. Zhang et Y. Jiang. « Aging mechanisms under different state-of-charge ranges and the multi-indicators system of state-of-health for lithium-ion battery with Li(NiMnCo)O2 cathode ». *Journal of Power Sources* 400.3 (2018), p. 641-651. doi : 10.1016/j.jpowsour.2018.07.018 (cf. p. 185).

[German et al. 2014] R. German, P. Venet, A. Sari, O. Briat et J. M. Vinassa. « Improved supercapacitor floating ageing interpretation through multipore impedance model parameters evolution ». *IEEE Transactions on Power Electronics* 29.7 (2014), p. 3669-3678. doi : 10.1109/TPEL.2013.2279428 (cf. p. 92, 136).

[Grolleau et al. 2016] S. Grolleau, I. Baghdadi, P. Gyan, M. Ben-marzouk et F. Duclaud. « Capacity fade of lithium - ion batteries upon mixed calendar / cycling aging protocol ». *29th Electric Vehicle Symposium*. Montréal, 2016 (cf. p. 136, 139).

[Grolleau et al. 2014] S. Grolleau et al. « Calendar aging of commercial graphite/LiFePO4 cell - Predicting capacity fade under time dependent storage conditions ». *Journal of Power Sources* 255 (2014), p. 450-458. doi : 10.1016/j.jpowsour.2013.11.098 (cf. p. 135, 136).

[Guo et al. 2015] Z. Guo, B. Yann, X. Qiu, L. Gao et C. Zhang. « Optimal charging method for lithium ion batteries using a universal voltage protocol accommodating aging ». *Journal of Power Sources* 274 (2015), p. 957-964. doi : 10.1016/j.jpowsour.2014.10.185 (cf. p. 176, 177, 181-183, 192).

[Gyan et al. 2013] P. Gyan et al. « Experimental Assessment of Battery Cycle Life Within the SIMSTOCK Research Program ». *Oil and Gas Science and Technology* 68.1 (2013), p. 137-147. doi : 10.2516/ogst/2013106 (cf. p. 135, 136, 142).

[Hafsaoui et al. 2010] J. Hafsaoui, J. Scordia et F. Sellier. « Development of an electrochemical battery model and its parameters identification tool ». *International Journal of Automotive Engineering* 3.1 (2010), p. 27-33 (cf. p. 136).

[Han et al. 2015] X. Han, M. Ouyang, L. Lu et J. Li. « Simplification of physics-based electrochemical model for lithium ion battery on electric vehicle. Part I : Diffusion simplification and single particle model ». *Journal of Power Sources* 278 (2015), p. 802-813. doi : 10.1016/j.jpowsour.2014.12.101 (cf. p. 118).

[Hannan et al. 2014] M. A. Hannan, F. A. Azidin et A. Mohamed. « Hybrid electric vehicles and their challenges : A review ». *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 29 (2014), p. 135-150. doi : 10.1016/j.rser.2013.08.097 (cf. p. 4, 5).

[Harting et al. 2018] N. Harting, N. Wolff et U. Krewer. « Identification of Lithium Plating in Lithium-Ion Batteries using Nonlinear Frequency Response Analysis (NFRA) ». *Electrochimica Acta* 281 (2018), p. 378-385. doi : 10.1016/j.electacta.2018.05.139 (cf. p. 179).

[Heß 2013] M. Heß. « Kinetics and stage transitions of graphite for lithium-ion batteries ». Thèse de doct. Swiss Federal Institute of Technology of Zurich, 2013. doi : 10.3929/ethz-a-010000442 (cf. p. 29, 97, 158).

[Hémery 2013] C.-V. Hémery. « Etude des phénomènes thermiques dans les batteries Li-ion ». Thèse de doct. Université de Grenoble, 2013 (cf. p. 45, 58, 60, 68, 84).

[Hoke et al. 2014] A. Hoke, A. Brissette, K. Smith, A. Pratt et D. Maksimovic. « Accounting for lithium-ion battery degradation in electric vehicle charging optimization ». *IEEE Journal of Emerging and Selected Topics in Power Electronics* 2.3 (2014), p. 691-700. doi : 10.1109/JESTPE.2014.2315961 (cf. p. 136).

[Hoog et al. 2018] J. de Hoog et al. « A combined thermo-electric resistance degradation model for nickel manganese cobalt oxide based lithium-ion cells ». *Applied Thermal Engineering* 135.February (2018), p. 54-65. doi : 10.1016/j.applthermaleng.2018.02.044 (cf. p. 135).

[Hu et al. 2012] X. Hu, S. Li et H. Peng. « A comparative study of equivalent circuit models for Li-ion batteries ». *Journal of Power Sources* 198 (2012), p. 359-367. doi : 10.1016/j.jpowsour.2011.10.013 (cf. p. 91).

[Hunt et al. 2016] I. A. Hunt, Y. Zhao, Y. Patel et G. J. Offer. « Surface Cooling Causes Accelerated Degradation Compared to Tab Cooling for Lithium-Ion Pouch Cells ». *Journal of The Electrochemical Society* 163.9 (2016), p. 1846-1852. doi : 10.1149/2.0361609jes (cf. p. 84).

[IEA 2016] IEA. *Global EV Outlook 2016*. Rapp. tech. International Energy Agency, 2016 (cf. p. 7).

[IEA 2018] IEA. *Global EV Outlook 2018*. Rapp. tech. International Energy Agency, 2018. doi : 10.1787/9789264302365-en (cf. p. 10).

[IEA 2019] IEA. *Global EV Outlook 2019*. Rapp. tech. Paris : IEA, 2019 (cf. p. 5-7, 10).

[Jaguemont et al. 2018] J. Jaguemont, N. Omar, M. Abdel-Monem, P. Van den Bossche et J. Van Mierlo. « Fast-charging investigation on high-power and high-energy density pouch cells with 3D-thermal model development ». *Applied Thermal Engineering* 128 (2018), p. 1282-1296. doi : 10.1016/j.applthermaleng.2017.09.068 (cf. p. 44).

[Ji et al. 2013] Y. Ji, Y. Zhang et C. Y. Wang. « Li-ion cell operation at low temperatures ». *Journal of the Electrochemical Society* 160.4 (2013). doi : 10.1149/2.047304jes (cf. p. 54, 92).

[Jin et al. 2017] X. Jin et al. « Physically-based reduced-order capacity loss model for graphite anodes in Li-ion battery cells ». *Journal of Power Sources* 342 (2017), p. 750-761. doi : 10.1016/j.jpowsour.2016.12.099 (cf. p. 134).

[Jossen 2006] A. Jossen. « Fundamentals of battery dynamics ». *Journal of Power Sources* 154.2 (2006), p. 530-538. doi : 10.1016/j.jpowsour.2005.10.041 (cf. p. 24, 88, 93).

[Karthikeyan et al. 2008] D. K. Karthikeyan, G. Sikha et R. E. White. « Thermodynamic model development for lithium intercalation electrodes ». *Journal of Power Sources* 185.2 (2008), p. 1398-1407. doi : 10.1016/j.jpowsour.2008.07.077 (cf. p. 91).

[Kassem et al. 2012] M. Kassem et al. « Calendar aging of a graphite/LiFePO 4 cell ». *Journal of Power Sources* 208 (2012), p. 296-305. doi : 10.1016/j.jpowsour.2012.02.068 (cf. p. 136, 150).

[Keil et al. 2016a] P. Keil et A. Jossen. « Charging protocols for lithium-ion batteries and their impact on cycle life-An experimental study with different 18650 high-power cells ». *Journal of Energy Storage* 6 (2016), p. 125-141. doi : 10.1016/j.est.2016.02.005 (cf. p. 154-160, 174-176, 185).

[Keil et al. 2016b] P. Keil et al. « Calendar Aging of Lithium-Ion Batteries I . Impact of the Graphite Anode on Capacity Fade ». *Journal of The Electrochemical Society* 163.9 (2016), p. 1872-1880. doi : 10.1149/2.0411609jes (cf. p. 150).

[Keyser et al. 2017] M. Keyser et al. « Enabling fast charging – Battery thermal considerations ». *Journal of Power Sources* 367 (2017), p. 228-236. doi : 10.1016/j.jpowsour.2017.07.009 (cf. p. 27, 44, 45, 83).

[Kim et al. 2016] S. Kim, W. Cho, X. Zhang, Y. Oshima et J. W. Choi. « A stable lithium-rich surface structure for lithium-rich layered cathode materials ». *Nature Communications* 7 (2016), p. 13598. doi : 10.1038/ncomms13598 (cf. p. 34).

[Kobayashi et al. 2008] Y. Kobayashi et al. « Configurational entropy of lithium manganese oxide and related materials, LiCry Mn2-y O4 (y=0, 0.3) ». *Journal of the Electrochemical Society* 155.1 (2008), p. 14-19. doi : 10.1149/1.2799069 (cf. p. 71).

[Koleti et al. 2019] U. R. Koleti, C. Zhang, R. Malik, T. Q. Dinh et J. Marco. « The development of optimal charging strategies for lithium-ion batteries to prevent the onset of lithium plating at low ambient temperatures ». *Journal of Energy Storage* 24.June (2019). doi : 10.1016/j.est.2019.100798 (cf. p. 179).

[Krause et al. 2012] L. J. Krause, L. D. Jensen et J. R. Dahn. « Measurement of Parasitic Reactions in Li Ion Cells by Electrochemical Calorimetry ». *Journal of The Electrochemical Society* 159.7 (2012), A937-A943. doi : 10.1149/2.021207jes (cf. p. 179).

[Krewer et al. 2018] U. Krewer et al. « Review—Dynamic Models of Li-Ion Batteries for Diagnosis and Operation : A Review and Perspective ». *Journal of The Electrochemical Society* 165.16 (2018), A3656-A3673. doi : 10.1149/2.1061814jes (cf. p. 88).

[Lain et al. 2019] M. J. Lain, J. Brandon et E. Kendrick. « Design strategies for high power vs. High energy lithium ion cells ». *Batteries* 5.4 (2019). doi : 10.3390/batteries5040064 (cf. p. 31).

[Lam et al. 1995] L. T. Lam et al. « Pulsed-current charging of lead/acid batteries - a possible means for overcoming premature capacity loss ? » *Journal of Power Sources* 53.2 (1995), p. 215-228. doi : 10.1016/0378-7753(94)01988-8 (cf. p. 176).

[Laresgoiti et al. 2015] I. Laresgoiti, S. Käbitz, M. Ecker et D. U. Uwe. « Modeling mechanical degradation in lithium ion batteries during cycling : Solid electrolyte interphase fracture ». *Journal of Power Sources* 300 (2015), p. 112-122. doi : 10.1016/j.jpowsour.2015.09.033 (cf. p. 29, 134).

[Legrand et al. 2014] N. Legrand, B. Knosp, P. Desprez, F. Lapicque et S. Raël. « Physical characterization of the charging process of a Li-ion battery and prediction of Li plating by electrochemical modelling ». *Journal of Power Sources* 245 (2014), p. 208-216. doi : 10.1016/j.jpowsour.2013.06.130 (cf. p. 134).

[Lewerenz et al. 2017] M. Lewerenz et al. « Systematic aging of commercial LFP|Graphite cylindrical cells including a theory explaining rise of capacity during aging ». *Journal of Power Sources* 345 (2017), p. 254-263. doi : 10.1016/j.jpowsour.2017.01.133 (cf. p. 150).

[Li 2013] A. Li. « Analyse expérimentale et modélisation d'éléments de batterie et de leurs assemblages – Application aux véhicules électriques et hybrides ». Thèse de doct. Université Claude Bernard Lyon 1, 2013 (cf. p. 90, 91).

[Li et al. 2016] A. Li, S. Pelissier, P. Venet et P. Gyan. « Fast Characterization Method for Modeling Battery Relaxation Voltage ». *Batteries* 2.7 (2016). doi : 10.3390/batteries2020007 (cf. p. 90, 96).

[Li et al. 2001] J. Li, E. Murphy, J. Winnick et P. A. Kohl. « The effects of pulse charging on cycling characteristics of commercial lithium-ion batteries ». *Journal of Power Sources* 102.1-2 (2001), p. 302-309. doi : 10.1016/S0378-7753(01)00820-5 (cf. p. 176).

[Li et al. 2019] Y. Li et al. « A physics-based distributed-parameter equivalent circuit model for lithium-ion batteries ». *Electrochimica Acta* 299 (2019), p. 451-469. doi : 10.1016/j.electacta.2018.12.167 (cf. p. 118).

[Li et al. 2014] Z. Li, J. Huang, B. Yann Liaw, V. Metzler et J. Zhang. « A review of lithium deposition in lithium-ion and lithium metal secondary batteries ». *Journal of Power Sources* 254 (2014), p. 168-182. doi : 10.1016/j.jpowsour.2013.12.099. arXiv : arXiv:1011.1669v3 (cf. p. 134).

[Lin et al. 2017] N. Lin et al. « Understanding the crack formation of graphite particles in cycled commercial lithium-ion batteries by focused ion beam - scanning electron microscopy ». *Journal*

of Power Sources 365 (2017), p. 235-239. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2017.08.045 (cf. p. 29, 30, 134, 152, 179).

[LIN et al. 2018] X. LIN, X. HAO, Z. LIU et W. JIA. « Health conscious fast charging of Li-ion batteries via a single particle model with aging mechanisms ». *Journal of Power Sources* 400.May (2018), p. 305-316. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2018.08.030 (cf. p. 176, 180-183).

[LIN et al. 2014] X. LIN et al. « A lumped-parameter electro-thermal model for cylindrical batteries ». *Journal of Power Sources* 257 (2014), p. 1-11. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2014.01.097 (cf. p. 45, 54, 64, 84, 90, 91, 96).

[LIU et al. 2016a] C. LIU, Z. G. NEALE et G. CAO. « Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries ». *Materials Today* 19.2 (2016), p. 109-123. DOI : 10.1016/j.mattod.2015.10.009 (cf. p. 97).

[LIU et al. 2017a] H. LIU, Z. WEI, W. HE et J. ZHAO. « Thermal issues about Li-ion batteries and recent progress in battery thermal management systems : A review ». *Energy Conversion and Management* 150.May (2017), p. 304-330. DOI : 10.1016/j.enconman.2017.08.016 (cf. p. 44).

[LIU et al. 2017b] K. LIU, K. LI, Z. YANG, C. ZHANG et J. DENG. « Battery optimal charging strategy based on a coupled thermoelectric model ». *Electrochemica Acta* 225 (2017), p. 330-344. DOI : 10.1109/CEC.2016.7748334 (cf. p. 181, 183).

[LIU et al. 2016b] Q. LIU et al. « Understanding of Undesirable Anode Lithium Plating Issues in Lithium-Ion Batteries ». *RSC Adv.* 6 (2016), p. 88683-88700. DOI : 10.1039/C6RA19482F (cf. p. 151).

[LIU et al. 2011] Y. H. LIU, C. H. HSIEH et Y. F. LUO. « Search for an optimal five-step charging pattern for li-ion batteries using consecutive orthogonal arrays ». *IEEE Transactions on Energy Conversion* 26.2 (2011), p. 654-661. DOI : 10.1109/TEC.2010.2103077 (cf. p. 179).

[LOUDOT et al. 2012] S. LOUDOT, B. BRIANE, O. PLOIT et A. VILLENEUVE. *Fast Charging Device for an Electric Vehicle*. 2012 (cf. p. 12).

[MA et al. 2018] S. MA et al. « Temperature effect and thermal impact in lithium-ion batteries : A review ». *Progress in Natural Science : Materials International* 28.6 (2018), p. 653-666. DOI : 10.1016/j.pnsc.2018.11.002 (cf. p. 44).

[MAJDABADI et al. 2015] M. M. MAJDABADI, S. FARHAD, M. FARKHONDEH, R. A. FRASER et M. FOWLER. « Simplified electrochemical multi-particle model for LiFePO4 cathodes in lithium-ion batteries ». *Journal of Power Sources* 275 (2015), p. 633-643. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2014.11.066 (cf. p. 88).

[MARONGIU et al. 2015] A. MARONGIU, M. ROSCHER et D. U. SAUER. « Influence of the vehicle-to-grid strategy on the aging behavior of lithium battery electric vehicles ». *Applied Energy* 137 (2015), p. 899-912. DOI : 10.1016/j.apenergy.2014.06.063 (cf. p. 142).

[MATHIEU et al. 2017] R. MATHIEU, I. BAGHDADI, O. BRIAT, P. GYAN et J.-M. VINASSA. « D-optimal design of experiments applied to lithium battery for ageing model calibration ». *Energy* 141 (2017), p. 2108-2119. DOI : 10.1016/j.energy.2017.11.130 (cf. p. 137, 139, 140).

[MATHIEU et al. 2018] R. MATHIEU, O. BRIAT, P. GYAN et J. M. VINASSA. « Electro-thermal behavior of four fast charging protocols for a lithium-ion cell at different temperatures ». *Proceedings : IECON 2018 - 44th Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society* 1 (2018), p. 1777-1782. DOI : 10.1109/IECON.2018.8591603 (cf. p. 182).

[MATHIEU et al. 2019] R. MATHIEU, C. MARTIN, O. BRIAT, P. GYAN et J.-m. VINASSA. « Comparative Ageing Study of CC-CV Fast Charging for Commercial 18650 Li-Ion Cells : Impact of Environmental Temperature ». *2019 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)*. Hanoi, Vietnam : IEEE, 2019 (cf. p. 157).

[MCGROGAN et al. 2017] F. P. MCGROGAN, S. R. BISHOP, Y.-M. CHIANG et K. J. VAN VLIET. « Connecting Particle Fracture with Electrochemical Impedance in Li X Mn 2 O 4 ». *Journal of The Electrochemical Society* 164.14 (2017), A3709-A3717. DOI : 10.1149/2.0941714jes (cf. p. 179).

[Mester 2007] V. Mester. « Conception Optimale Systémique des Composants des Chaînes de Traction Électrique ». Thèse de doct. École Centrale de Lille, 2007 (cf. p. 4, 5).

[Mizushima et al. 1980] K. Mizushima, P. Jones, P. Wiseman et J. Goodenough. « A new cathode material for batteries of high energy density ». *Materials Research Bulletin* 15 (1980), p. 783-789 (cf. p. 34).

[Muenzel et al. 2015] V. Muenzel, J. de Hoog, M. Brazil, A. Vishwanath et S. Kalyanaraman. « A Multi-Factor Battery Cycle Life Prediction Methodology for Optimal Battery Management ». *Proceedings of the 2015 ACM Sixth International Conference on Future Energy Systems - e-Energy '15* (2015), p. 57-66. doi : 10.1145/2768510.2768532 (cf. p. 135).

[Mussa et al. 2017] A. S. Mussa, M. Klett, M. Behm, G. Lindbergh et R. W. Lindström. « Fast-charging to a partial state of charge in lithium-ion batteries : A comparative ageing study ». *Journal of Energy Storage* 13 (2017), p. 325-333. doi : 10.1016/j.est.2017.07.004 (cf. p. 155-157, 175).

[Naumann et al. 2018] M. Naumann, M. Schimpe, P. Keil, H. C. Hesse et A. Jossen. « Analysis and modeling of calendar aging of a commercial LiFePO4/graphite cell ». *Journal of Energy Storage* 17 (2018), p. 153-169. doi : 10.1016/j.est.2018.01.019 (cf. p. 135).

[Newman et al. 1975] J. Newman et W. Tiedemann. « Porous-electrode theory with battery applications ». *AIChE Journal* 21.1 (1975), p. 25-41. doi : 10.1002/aic.690210103 (cf. p. 88, 96).

[Nitta et al. 2015] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee et G. Yushin. « Li-ion battery materials : Present and future ». *Materials Today* 18.5 (2015), p. 252-264. doi : 10.1016/j.mattod.2014.10.040 (cf. p. 31-33).

[Nocedal et al. 2006] J. Nocedal et S. J. Wright. *Numerical Optimization*. New York : Springer, 2006. doi : https://doi.org/10.1007/978-0-387-40065-5 (cf. p. 184).

[Noh et al. 2016] M. Noh, P. Thivel, C. Lefrou et Y. Bultel. « Fast-charging of lithium iron phosphate battery with ohmic-drop compensation method ». *Journal of Energy Storage* 8 (2016), p. 160-167. doi : 10.1016/j.est.2016.10.005 (cf. p. 175).

[Noh 2017] M. H. Noh. « Fast-charging of Lithium-ion batteries with ohmic-drop compensation method Mohd Hilmi Noh ». Thèse de doct. Université Grenoble Alpes, 2017 (cf. p. 175).

[Notten et al. 2005] P. H. L. Notten, E. Verbitskiy, W. S. Kruijt et H. J. Bergveld. « Oxygen Evolution and Recombination Kinetics Inside Sealed Rechargeable, Ni-Based Batteries ». *Journal of The Electrochemical Society* 152.7 (2005), A1423. doi : 10.1149/1.1921849 (cf. p. 155-157, 176).

[Nuhic et al. 2013] A. Nuhic, T. Terzimehic, T. Soczka-Guth, M. Buchholz et K. Dietmayer. « Health diagnosis and remaining useful life prognostics of lithium-ion batteries using data-driven methods ». *Journal of Power Sources* 239 (2013), p. 680-688. doi : 10.1016/j.jpowsour.2012.11.146 (cf. p. 135).

[Nykvist et al. 2015] B. Nykvist et M. Nilsson. « Rapidly falling costs of battery packs for electric vehicles ». *Nature Climate Change* 5.4 (2015), p. 329-332. doi : 10.1038/nclimate2564 (cf. p. 7).

[Omar et al. 2012] N. Omar et al. « Rechargeable energy storage systems for plug-in hybrid electric vehicles-assessment of electrical characteristics ». *Energies* 5.8 (2012), p. 2952-2988. doi : 10.3390/en5082952 (cf. p. 91).

[Onda et al. 2003] K. Onda, H. Kameyama, T. Hanamoto et K. Ito. « Experimental study on heat generation behavior of small lithium-ion secondary batteries ». *Journal of the Electrochemical Society* 150.3 (2003), p. 285-291. doi : 10.1149/1.1543947 (cf. p. 70).

[Ouyang et al. 2016] M. Ouyang et al. « A dynamic capacity degradation model and its applications considering varying load for a large format Li-ion battery ». *Applied Energy* 165 (2016), p. 48-59. doi : 10.1016/j.apenergy.2015.12.063 (cf. p. 135).

[Ovejas et al. 2019] V. J. Ovejas et A. Cuadras. « State of charge dependency of the overvoltage generated in commercial Li-ion cells ». *Journal of Power Sources* 418.January (2019), p. 176-185. doi : 10.1016/j.jpowsour.2019.02.046 (cf. p. 91).

[Palacín 2018] M. R. Palacín. « Understanding ageing in Li-ion batteries : A chemical issue ». *Chemical Society Reviews* 47.13 (2018), p. 4924-4933. doi : 10.1039/c7cs00889a (cf. p. 134, 154).

[Palmer et al. 2018] K. Palmer, J. E. Tate, Z. Wadud et J. Nellthorp. « Total cost of ownership and market share for hybrid and electric vehicles in the UK, US and Japan ». *Applied Energy* 209.November 2017 (2018), p. 108-119. doi : 10.1016/j.apenergy.2017.10.089 (cf. p. 7).

[Park et al. 2017] J. Park et al. « Semi-empirical long-term cycle life model coupled with an electrolyte depletion function for large-format graphite / LiFePO 4 lithium-ion batteries ». *Journal of Power Sources* 365 (2017), p. 257-265. doi : 10.1016/j.jpowsour.2017.08.094 (cf. p. 135).

[Patnaik et al. 2019] L. Patnaik, A. V. Praneeth et S. S. Williamson. « A Closed-Loop Constant-Temperature Constant-Voltage Charging Technique to Reduce Charge Time of Lithium-Ion Batteries ». *IEEE Transactions on Industrial Electronics* 66.2 (2019), p. 1059-1067. doi : 10.1109/TIE.2018.2833038 (cf. p. 177).

[Pei et al. 2014] L. Pei, T. Wang, R. Lu et C. Zhu. « Development of a voltage relaxation model for rapid open-circuit voltage prediction in lithium-ion batteries ». *Journal of Power Sources* 253 (2014), p. 412-418. doi : 10.1016/j.jpowsour.2013.12.083 (cf. p. 90).

[Perez et al. 2017] H. E. Perez, X. Hu, S. Dey et S. J. Moura. « Optimal Charging of Li-Ion Batteries with Coupled Electro-Thermal-Aging Dynamics ». *IEEE Transactions on Vehicular Technology* 66.9 (2017), p. 7761-7770. doi : 10.1109/TVT.2017.2676044 (cf. p. 54, 176, 180-183).

[Petit et al. 2016] M. Petit, E. Prada et V. Sauvant-moynot. « Development of an empirical aging model for Li-ion batteries and application to assess the impact of Vehicle-to-Grid strategies on battery lifetime ». *Applied Energy* 172 (2016), p. 398-407. doi : 10.1016/j.apenergy.2016.03.119 (cf. p. 135, 136).

[Piłatowicz et al. 2015] G. Piłatowicz, A. Marongiu, J. Drillkens, P. Sinhuber et D. U. Sauer. « A critical overview of definitions and determination techniques of the internal resistance using lithium-ion, lead-acid, nickel metal-hydride batteries and electrochemical double-layer capacitors as examples ». *Journal of Power Sources* 296 (2015), p. 365-376. doi : 10.1016/j.jpowsour.2015.07.073 (cf. p. 89, 95, 99).

[Pinson et al. 2013] M. B. Pinson et M. Z. Bazant. « Theory of SEI Formation in Rechargeable Batteries : Capacity Fade, Accelerated Aging and Lifetime Prediction ». *Journal of the Electrochemical Society* 160.2 (2013), A243-A250. doi : 10.1149/2.044302jes. arXiv : 1210.3672 (cf. p. 134, 151).

[Prada et al. 2012] E. Prada et al. « Simplified Electrochemical and Thermal Model of LiFePO4-Graphite Li-Ion Batteries for Fast Charge Applications ». *Journal of the Electrochemical Society* 159.9 (2012), A1508-A1519. doi : 10.1149/2.064209jes (cf. p. 88).

[Purewal et al. 2014] J. Purewal et al. « Degradation of lithium ion batteries employing graphite negatives and nickel-cobalt-manganese oxide + spinel manganese oxide positives : Part 2 , chemical e mechanical degradation model ». *Journal of Power Sources* 272 (2014), p. 1154-1161. doi : 10.1016/j.jpowsour.2014.07.028 (cf. p. 134, 135).

[Rahimian et al. 2013] S. K. Rahimian, S. Rayman et R. E. White. « Extension of physics-based single particle model for higher charge-discharge rates ». *Journal of Power Sources* 224 (2013), p. 180-194. doi : 10.1016/j.jpowsour.2012.09.084 (cf. p. 88).

[Rahimian et al. 2011] S. K. Rahimian, S. Rayman et R. E. White. « Comparison of single particle and equivalent circuit analog models for a lithium-ion cell ». *Journal of Power Sources* 196.20 (2011), p. 8450-8462. doi : 10.1016/j.jpowsour.2011.06.007 (cf. p. 90, 91).

[Ravey 2012] A. Ravey. « Design and control strategy of powertrain in hybrid electric vehicles ». Thèse de doct. Université de Technologie de Belfort-Montbeliard, 2012 (cf. p. 4, 5).

[Redondo-Iglesias et al. 2017] E. Redondo-Iglesias, P. Venet et S. Pelissier. « Global Model for Self-discharge and Capacity Fade in Lithium-ion Batteries Based on the Generalized Eyring Relationship ». *IEEE Transactions on Vehicular Technology* (2017). doi : 10.1109/TVT.2017.2751218 (cf. p. 135, 136, 141, 230).

[Rhodes et al. 2010] K. Rhodes, N. Dudney, E. Lara-Curzio et C. Daniel. « Understanding the Degradation of Silicon Electrodes for Lithium-Ion Batteries Using Acoustic Emission ». *Journal of The Electrochemical Society* 157.12 (2010), A1354. doi : 10.1149/1.3489374 (cf. p. 179).

[Richardson et al. 2017] R. R. Richardson, M. A. Osborne et D. A. Howey. « Gaussian process regression for forecasting battery state of health ». *Journal of Power Sources* 357 (2017), p. 209-219. doi : 10.1016/j.jpowsour.2017.05.004. arXiv : 1703.05687 (cf. p. 135).

[Robinson et al. 2014] J. B. Robinson et al. « Non-uniform temperature distribution in Li-ion batteries during discharge - A combined thermal imaging, X-ray micro-tomography and electrochemical impedance approach ». *Journal of Power Sources* 252 (2014), p. 51-57. doi : 10.1016/j.jpowsour.2013.11.059 (cf. p. 47).

[Safari et al. 2009] M. Safari, M. Morcrette, a. Teyssot et C. Delacourt. « Multimodal Physics-Based Aging Model for Life Prediction of Li-Ion Batteries ». *Journal of The Electrochemical Society* 156.3 (2009), A145. doi : 10.1149/1.3043429 (cf. p. 134).

[Safari et al. 2010] M. Safari, M. Morcrette, A. Teyssot et C. Delacourt. « Life-Prediction Methods for Lithium-Ion Batteries Derived from a Fatigue Approach ». *Journal of The Electrochemical Society* 157.6 (2010), p. 713-720. doi : 10.1149/1.3374634 (cf. p. 136).

[Samba 2015] A. Samba. « Battery Electrical Vehicles-Analysis of Thermal Ahmadou Samba To cite this version : » thèse de doct. Université de Caen, 2015 (cf. p. 60, 62, 79, 81, 84).

[Sarasketa-Zabala et al. 2016] E. Sarasketa-Zabala et al. « Realistic lifetime prediction approach for Li-ion batteries ». *Applied Energy* 162 (2016), p. 839-852. doi : 10.1016/j.apenergy.2015.10.115 (cf. p. 135, 142).

[Savoye 2012] F. Savoye. « Impact des impulsions périodiques de courant sur la performance et la durée de vie des accumulateurs lithium-ion et conséquences de leur mise en œuvre dans une application transport ». Thèse de doct. Université Claude Bernad Lyon 1, 2012 (cf. p. 176).

[Savoye et al. 2012] F. Savoye, P. Venet, M. Millet et J. Groot. « Impact of periodic current pulses on Li-ion battery performance ». *IEEE Transactions on Industrial Electronics* 59.9 (2012), p. 3481-3488. doi : 10.1109/TIE.2011.2172172 (cf. p. 176).

[Saw et al. 2014] L. H. Saw, Y. Ye et A. A. Tay. « Electro-thermal characterization of Lithium Iron Phosphate cell with equivalent circuit modeling ». *Energy Conversion and Management* 87 (2014), p. 367-377. doi : 10.1016/j.enconman.2014.07.011 (cf. p. 44).

[Schindler et al. 2018] S. Schindler, M. Bauer, H. Cheetamun et M. A. Danzer. « Fast charging of lithium-ion cells : Identification of aging-minimal current profiles using a design of experiment approach and a mechanistic degradation analysis ». *Journal of Energy Storage* 19.March (2018), p. 364-378. doi : 10.1016/j.est.2018.08.002 (cf. p. 176, 177, 179, 185).

[Schindler et al. 2016] S. Schindler, M. Bauer, M. Petzl et M. A. Danzer. « Voltage relaxation and impedance spectroscopy as in-operando methods for the detection of lithium plating on graphitic anodes in commercial lithium-ion cells ». *Journal of Power Sources* 304 (2016), p. 170-180. doi : 10.1016/j.jpowsour.2015.11.044 (cf. p. 178, 179).

[Schmalstieg et al. 2014] J. Schmalstieg, S. Käbitz, M. Ecker et D. U. Sauer. « A holistic aging model for Li(NiMnCo)O2 based 18650 lithium-ion batteries ». *Journal of Power Sources* 257 (2014), p. 325-334. doi : 10.1016/j.jpowsour.2014.02.012 (cf. p. 135, 142).

[Schuster et al. 2015] S. F. Schuster et al. « Nonlinear aging characteristics of lithium-ion cells under different operational conditions ». *Journal of Energy Storage* 1.1 (2015), p. 44-53. doi : 10.1016/j.est.2015.05.003 (cf. p. 162).

[Shadman Rad et al. 2013] M. Shadman Rad, D. L. Danilov, M. Baghalha, M. Kazemeini et P. H. Notten. « Adaptive thermal modeling of Li-ion batteries ». *Electrochimica Acta* 102 (2013), p. 183-195. doi : 10.1016/j.electacta.2013.03.167 (cf. p. 54).

[Sieg et al. 2019] J. Sieg et al. « Erratum to "Fast charging of an electric vehicle lithium-ion battery at the limit of the lithium deposition process" (Journal of Power Sources (2019) 427 (260–270), (S0378775319304586), (10.1016/j.jpowsour.2019.04.047)) ». *Journal of Power Sources* 436.April (2019), p. 260-270. doi : 10.1016/j.jpowsour.2019.226846 (cf. p. 178, 180, 200).

[Sikha et al. 2003] G. Sikha, P. Ramadass, B. S. Haran, R. E. White et B. N. Popov. « Comparison of the capacity fade of Sony US 18650 cells charged with different protocols ». *Journal of Power Sources* 122.1 (2003), p. 67-76. doi : 10.1016/S0378-7753(03)00027-2 (cf. p. 175).

[Smith et al. 2010] K. Smith, G.-h. Kim, E. Darcy et A. Pesaran. « Thermal / electrical modeling for abuse-tolerant design of lithium ion modules ». *International Journal of Energy Research* 34 (2010), p. 204-215. doi : 10.1002/er.1666 (cf. p. 44).

[Smith et al. 2013] K. Smith et al. « Models for Battery Reliability and Lifetime ». *Battery Congress*. Ann Arbor, Michigan, USA : NREL, 2013 (cf. p. 136, 142).

[Smyshlyaev et al. 2011] A. Smyshlyaev, M. Krstic, N. Chaturvedi, J. Ahmed et A. Kojic. « PDE model for thermal dynamics of a large Li-ion battery pack ». *Proceedings of the American Control Conference*. San Francisco, CA, USA : IEEE, 2011, p. 959-964. doi : 10.1109/ACC.2011.5991584 (cf. p. 45).

[Snihir et al. 2006] I. Snihir, W. Rey, E. Verbitskiy, A. Belfadhel-Ayeb et P. H. L. Notten. « Battery open-circuit voltage estimation by a method of statistical analysis ». *Journal of Power Sources* 159.2 (2006), p. 1484-1487. doi : 10.1016/j.jpowsour.2005.11.090 (cf. p. 90).

[Spingler et al. 2018] F. B. Spingler, W. Wittmann, J. Sturm, B. Rieger et A. Jossen. « Optimum fast charging of lithium-ion pouch cells based on local volume expansion criteria ». *Journal of Power Sources* 393.February (2018), p. 152-160. doi : 10.1016/j.jpowsour.2018.04.095 (cf. p. 169, 176, 178, 185, 192).

[Sun et al. 2009] Y.-K. Sun et al. « High-energy cathode material for long-life and safe lithium batteries ». *Nature Materials* 8.4 (2009), p. 320-324. doi : 10.1038/nmat2418 (cf. p. 34).

[Suresh et al. 2002] P. Suresh, a. K. Shukla et N. Munichandraiah. « Temperature dependence studies of a.c. impedance of lithium-ion cells ». *Journal of Applied Electrochemistry* 32 (2002), p. 267-273. doi : 10.1023/A:1015565404343 (cf. p. 91).

[Suresh et al. 2018] R. Suresh et R. Rengaswamy. « Modeling and control of battery systems. Part II : A model predictive controller for optimal charging ». *Computers and Chemical Engineering* 119 (2018), p. 326-335. doi : 10.1016/j.compchemeng.2018.08.017 (cf. p. 176, 180, 181, 183).

[Suri et al. 2016] G. Suri et S. Onori. « A control-oriented cycle-life model for hybrid electric vehicle lithium- ion batteries ». *Energy* 96 (2016), p. 644-653. doi : 10.1016/j.energy.2015.11.075 (cf. p. 135).

[Tanim et al. 2018] T. R. Tanim, M. G. Shirk, R. L. Bewley, E. J. Dufek et B. Y. Liaw. « Fast charge implications : Pack and cell analysis and comparison ». *Journal of Power Sources* 381.January (2018), p. 56-65. doi : 10.1016/j.jpowsour.2018.01.091 (cf. p. 177).

[Thomas et al. 2003] K. E. Thomas et J. Newman. « Heats of mixing and of entropy in porous insertion electrodes ». *Journal of Power Sources* 119-121 (2003), p. 844-849. doi : 10.1016/S0378-7753(03)00283-0 (cf. p. 68, 73).

[Uhlmann et al. 2015] C. Uhlmann, J. Illig, M. Ender, R. Schuster et E. Ivers-Tiffée. « In situ detection of lithium metal plating on graphite in experimental cells ». *Journal of Power Sources* 279 (2015), p. 428-438. doi : 10.1016/j.jpowsour.2015.01.046 (cf. p. 178).

[Verbrugge et al. 2009] M. W. Verbrugge et Y.-T. Cheng. « Stress and Strain-Energy Distributions within Diffusion-Controlled Insertion-Electrode Particles Subjected to Periodic Potential

Excitations ». *Journal of The Electrochemical Society* 156.11 (2009), A927. DOI : 10.1149/1.3205485 (cf. p. 134).

[VETTER et al. 2005] J. VETTER et al. « Ageing mechanisms in lithium-ion batteries ». *Journal of Power Sources* 147.1-2 (2005), p. 269-281. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2005.01.006 (cf. p. 28, 134).

[VO et al. 2015] T. T. VO, X. CHEN, W. SHEN et A. KAPOOR. « New charging strategy for lithium-ion batteries based on the integration of Taguchi method and state of charge estimation ». *Journal of Power Sources* 273 (2015), p. 413-422. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2014.09.108 (cf. p. 179).

[WAAG et al. 2014] W. WAAG, C. FLEISCHER et D. U. SAUER. « Critical review of the methods for monitoring of lithium-ion batteries in electric and hybrid vehicles ». *Journal of Power Sources* 258 (2014), p. 321-339. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2014.02.064 (cf. p. 90).

[WAAG et al. 2013] W. WAAG, S. KÄBITZ et D. U. SAUER. « Experimental investigation of the lithium-ion battery impedance characteristic at various conditions and aging states and its influence on the application ». *Applied Energy* 102 (2013), p. 885-897. DOI : 10.1016/j.apenergy.2012.09.030 (cf. p. 91, 96, 99).

[WALDMANN et al. 2014a] T. WALDMANN et al. « A Mechanical Aging Mechanism in Lithium-Ion Batteries ». *Journal of the Electrochemical Society* 161.10 (2014), A1742-A1747. DOI : 10.1149/2.1001410jes (cf. p. 152).

[WALDMANN et al. 2015] T. WALDMANN, M. KASPER et M. WOHLFAHRT-MEHRENS. « Optimization of Charging Strategy by Prevention of Lithium Deposition on Anodes in high-energy Lithium-ion Batteries - Electrochemical Experiments ». *Electrochimica Acta* 178 (2015), p. 525-532. DOI : 10.1016/j.electacta.2015.08.056 (cf. p. 154, 174, 176, 177, 185).

[WALDMANN et al. 2014b] T. WALDMANN, M. WILKA, M. KASPER, M. FLEISCHHAMMER et M. WOHLFAHRT-MEHRENS. « Temperature dependent ageing mechanisms in Lithium-ion batteries - A Post-Mortem study ». *Journal of Power Sources* 262 (2014), p. 129-135. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2014.03.112 (cf. p. 134, 151).

[WANDT et al. 2018] J. WANDT, P. JAKES, J. GRANWEHR, R. A. EICHEL et H. A. GASTEIGER. « Quantitative and time-resolved detection of lithium plating on graphite anodes in lithium ion batteries ». *Materials Today* 21.3 (2018), p. 231-240. DOI : 10.1016/j.mattod.2017.11.001 (cf. p. 179).

[WANG et al. 2016] Q. WANG, B. JIANG, B. LI et Y. YAN. « A critical review of thermal management models and solutions of lithium-ion batteries for the development of pure electric vehicles ». *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 64 (2016), p. 106-128. DOI : 10.1016/j.rser.2016.05.033 (cf. p. 44).

[WASTRAETE 2011] M. WASTRAETE. *Dossier Technique : Véhicules électriques et hybrides*. Rapp. tech. Association Nationale pour la Formation Automobile, 2011 (cf. p. 4, 5).

[WESTERHOFF et al. 2016] U. WESTERHOFF, K. KURBACH, F. LIENESCH et M. KURRAT. « Analysis of Lithium-Ion Battery Models Based on Electrochemical Impedance Spectroscopy ». *Energy Technology* 4.12 (2016), p. 1620-1630. DOI : 10.1002/ente.201600154 (cf. p. 89, 91).

[WIDANAGE et al. 2016] W. D. WIDANAGE et al. « Design and use of multisine signals for Li-ion battery equivalent circuit modelling. Part 2 : Model estimation ». *Journal of Power Sources* 324 (2016), p. 61-69. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2016.05.014 (cf. p. 91).

[WOHLFAHRT-MERHRENS et al. 2004] M. WOHLFAHRT-MERHRENS, C. VOGLER et J. GARCHE. « Aging mechanisms of lithium cathode materials ». *Journal of Power Sources* 127 (2004), p. 58-64. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2003.09.034 (cf. p. 34, 134).

[XU et al. 2017] R. XU, H. SUN, L. S. de VASCONCELOS et K. ZHAO. « Mechanical and Structural Degradation of LiNi x Mn y Co z O 2 Cathode in Li-Ion Batteries : An Experimental Study ». *Journal of The Electrochemical Society* 164.13 (2017), A3333-A3341. DOI : 10.1149/2.1751713jes (cf. p. 152).

[Yang et al. 2017] X. G. Yang, Y. Leng, G. Zhang, S. Ge et C. Y. Wang. « Modeling of lithium plating induced aging of lithium-ion batteries : Transition from linear to nonlinear aging ». *Journal of Power Sources* 360 (2017), p. 28-40. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2017.05.110 (cf. p. 134).

[Yang et al. 2018] X. G. Yang et C. Y. Wang. « Understanding the trilemma of fast charging, energy density and cycle life of lithium-ion batteries ». *Journal of Power Sources* 402.September (2018), p. 489-498. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2018.09.069 (cf. p. 134, 151, 169).

[Yang et al. 2019] X.-g. Yang et al. « Asymmetric Temperature Modulation for Extreme Fast Charging of Lithium-Ion Batteries Asymmetric Temperature Modulation for Extreme Fast Charging of Lithium-Ion Batteries ». *Joule* 3 (2019), p. 1-18. DOI : 10.1016/j.joule.2019.09.021 (cf. p. 169).

[Zhang et al. 2016] C. Zhang et al. « A generalized SOC-OCV model for lithium-ion batteries and the SOC estimation for LNMCO battery ». *Energies* 9.11 (2016). DOI : 10.3390/en9110900 (cf. p. 91).

[Zhang et al. 2017] C. Zhang et al. « Charging optimization in lithium-ion batteries based on temperature rise and charge time ». *Applied Energy* 194 (2017), p. 569-577. DOI : 10.1016/j.apenergy.2016.10.059 (cf. p. 176, 181-183).

[Zhang et al. 2007] Q. Zhang et R. E. White. « Comparison of approximate solution methods for the solid phase diffusion equation in a porous electrode model ». *Journal of Power Sources* 165.2 (2007), p. 880-886. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2006.12.056 (cf. p. 118).

[Zhang 2006] S. S. Zhang. « The effect of the charging protocol on the cycle life of a Li-ion battery ». *Journal of Power Sources* 161.June (2006), p. 1385-1391. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2006.06.040 (cf. p. 155-157, 176, 177, 185).

[Zhang 2019] Y. C. Zhang. « Performance and ageing quantification of electrochemical energy storage elements for aeronautical usage ». Thèse de doct. Université de Bordeaux, 2019 (cf. p. 46, 70, 91, 92, 136).

[Zhang et al. 2018] Y. C. Zhang et al. « Efficient state of health estimation of Li-ion battery under several ageing types for aeronautic applications ». *Microelectronics Reliability* 88-90.May (2018), p. 1231-1235. DOI : 10.1016/j.microrel.2018.07.038 (cf. p. 136).

[Zhang et al. 2019] Y. C. Zhang et al. « Non-isothermal Ragone plots of Li-ion cells from datasheet and galvanostatic discharge tests ». *Applied Energy* 247.February (2019), p. 703-715. DOI : 10.1016/j.apenergy.2019.04.027 (cf. p. 46, 54, 90).

[Zhao et al. 2010] K. Zhao, M. Pharr, J. J. Vlassak et Z. Suo. « Fracture of electrodes in lithium-ion batteries caused by fast charging ». *Journal of Applied Physics* 108 (2010). DOI : 10.1063/1.3492617 (cf. p. 134).

[Zheng et al. 2012] H. Zheng, J. Li, X. Song, G. Liu et V. S. Battaglia. « A comprehensive understanding of electrode thickness effects on the electrochemical performances of Li-ion battery cathodes ». *Electrochimica Acta* 71 (2012), p. 258-265. DOI : 10.1016/j.electacta.2012.03.161 (cf. p. 31).

[Zou et al. 2018] C. Zou et al. « A review of fractional-order techniques applied to lithium-ion batteries , lead-acid batteries , and supercapacitors ». *Journal of Power Sources* 390.March (2018), p. 286-296. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2018.04.033 (cf. p. 89).

Annexe A
Annexes

A.1 Annexes au chapitre 2

Estimation de la chaleur générée

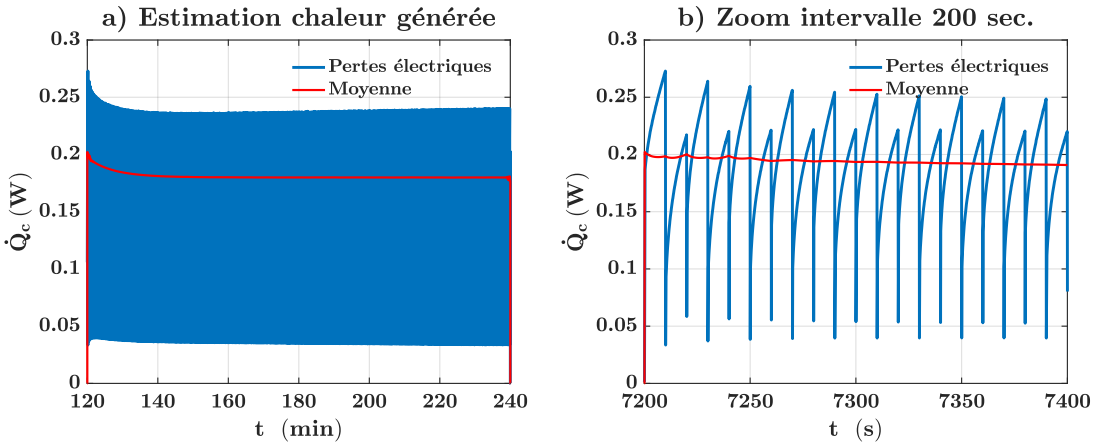


Figure A.1 – Exemple, pour la cellule ref. A, de l'estimation de la puissance thermique générée lors de l'essai d'échauffement sous courant alternatif à 3 A avec a) toute la période d'application du courant et b) zoom sur les 200 premières secondes.

Identification des paramètres du modèle Th. D ou Th. Ds par ajustement à l'équation différentielle

La température de cœur T_c n'est pas mesurée et doit être éliminée du système 2.42 (voir Tableau 2.8). Ceci est possible en différenciant les expressions ($\mathrm{EqT_s}$), ($\mathrm{EqT_\ominus}$) ou ($\mathrm{EqT_\oplus}$), puis en y remplaçant le terme $\frac{dT_c}{dt}$ avec ($\mathrm{EqdT_c}$) et les termes $T_c - T_*$ (où $* : s, \ominus, \oplus$) avec ($\mathrm{EqT_s}$), ($\mathrm{EqT_\ominus}$) et ($\mathrm{EqT_\oplus}$). On aboutie donc à trois nouvelles équations différentielles dans 2.44 : ($\mathrm{EqdT_s}$), ($\mathrm{EqdT_\ominus}$) et ($\mathrm{EqdT_\oplus}$). On remarque que des paramètres disparaissent de chaque équation : $R_{c-\oplus}$ et $R_{c-\ominus}$ disparaissent de ($\mathrm{EqdT_s}$), R_{c-s} et $R_{c-\oplus}$ de ($\mathrm{EqdT_\ominus}$), et R_{c-s} et $R_{c-\ominus}$ de ($\mathrm{EqdT_\oplus}$). Il faut donc ajuster successivement à chacune des trois équations différentielles dont T_c a été éliminée pour identifier les paramètres.

L'exemple de ($\mathrm{EqdT_s}$) est développé. Cette équation peut s'écrire

$$\dot{Q}_{tot} = \alpha \dot{T}_s + \beta \dot{T}_\ominus + \gamma \Delta T_s + \delta \left(\Delta T_\oplus + \Delta T_\ominus \right), \tag{A.1}$$

où $\dot{Q}_{tot} = \dot{Q}_c + \dot{Q}_\oplus + \dot{Q}_\ominus$ et les paramètres regroupés α, β, γ et δ s'expriment

$$\begin{cases} \alpha = \frac{C_c\left(R_{s-\ominus}R_{s-e} + R_{c-s}(R_{s-\ominus}+R_{s-e})\right)}{R_{s-\ominus}R_{s-e}}, \\ \beta = -\frac{C_c R_{c-s}}{R_{s-\ominus}}, \\ \gamma = \frac{1}{R_{s-e}}, \\ \delta = \frac{1}{R_{\oplus-e}}. \end{cases} \tag{A.2}$$

Concrètement, l'algorithme d'optimisation chargé d'ajuster l'Équation A.1 aux données expérimentales identifie quatre paramètres regroupées $[\alpha, \beta, \gamma, \delta]$ qui dépendent de cinq paramètres physiques d'intérêt $[C_c, R_{c-s}, R_{s-\ominus}, R_{s-e}, R_{\oplus-e}]$. De même, l'ajustement à ($\mathrm{EqdT_\ominus}$) et ($\mathrm{EqdT_\oplus}$)

aboutit à un système sous-déterminé. Une solution est d'alors de supposer la valeur de C_c, qui est commune aux trois équations différentielles et n'est pas directement identifiable par l'ajustement. Cette supposition semble raisonnable car elle permet d'identifier en théorie les six autres paramètres. Il est par exemple possible de la calculer à partir de la capacité thermique massique $c_{p,c}$, dont la valeur est relativement constante d'après la littérature. Ainsi les paramètres du modèle Th. D peuvent être identifié selon

$$\begin{cases} C_c = m_c c_{p,c}, \\ R_{\oplus-e} = \frac{1}{\delta}, \\ R_{s-e} = \frac{1}{\gamma}, \\ R_{c-s} = R_{s-e}\frac{\alpha+\beta-C_c}{C_c}, \\ R_{s-\ominus} = -R_{c-s}\frac{\beta}{Cc}. \end{cases} \tag{A.3}$$

Les premiers essais numériques d'ajustement ont montré que l'algorithme d'optimisation chargé de minimiser le critère des moindres carrés n'identifie pas de lui même des valeurs de $[\alpha, \beta, \gamma, \delta]$ entraînant des valeurs de $[C_c, R_{c-s}, R_{s-\ominus}, R_{s-e}, R_{\oplus-e}]$ cohérentes. Il est alors proposé d'aider au maximum l'algorithme en ajoutant des contraintes sur la valeur des paramètres regroupées. Pour cela, la fonction `fmincon`, disponible dans la `Optimization Toolbox` de MATLAB, peut être utilisée en choisissant par exemple la méthode d'optimisation des points intérieurs. À partir des équations A.2 et A.3, l'ensemble des contraintes (c) qui peuvent être fournies à l'algorithme est

$$(c) = \begin{cases} \alpha + \beta > C_c, \\ \beta < 0, \\ \gamma > 0, \\ \delta > 0, \\ \Delta T_s^* \gamma + \left(\Delta T_\oplus^* + \Delta T_\ominus^*\right)\delta = \dot{Q}_{tot}^*. \end{cases} \tag{A.4}$$

Les quatre premières sont des contraintes d'inégalité qui forcent les paramètres du modèle Th. D à être tous positifs. La dernière est une contrainte d'égalité exprimant la relation en régime permanent d'échauffement (l'exposant $*$ désigne les valeurs de $\dot{Q}_{tot}$, ΔT_s, $\Delta T_\oplus$ et $\Delta T_\ominus$ lors de ce régime).

Les essais numériques d'ajustement sous les contraintes (c) n'ont pas été plus concluants : même sous contraintes, il existe de nombreuses combinaisons des paramètres $[\alpha, \beta, \gamma, \delta]$ qui produisent un ajustement similaire à A.1. Parmi ces combinaisons, il n'est pas possible de savoir laquelle mène à la combinaison des paramètres $[C_c, R_{c-s}, R_{s-\ominus}, R_{s-e}, R_{\oplus-e}]$ qui décrit la réalité physique. Il faudrait alors borner les paramètres de manière à aboutir aux paramètres physiques. Pour cela, il faudrait connaître leurs valeurs, ce qui enlève l'intérêt de procéder à un tel ajustement.

En conclusion, l'information contenue dans l'essai d'échauffement n'est pas suffisante pour en déduire une méthode reproductible d'identification des paramètres du modèle Th. D. C'est pourquoi une autre méthode a été proposée dans le chapitre 2.

A.2 Annexes au chapitre 3

Procédure de détermination de la capacité maximale et de l'OCV en fonction du SOC

1. **Mise à température T = 45 °C** : pause de $\Delta t = 2$ h.
2. **Mise à SOC 0 %** : décharge CC-CV de paramètres $I_{cc} = C/2$, $U_{cv} = U_{min}$, $I_{cv} = I_{ref} = C/10$.
3. **Mesure d'OCV à l'état déchargé** : pause de $\Delta t = 3$ h et mesure d'OCV.
4. **Incrément de SOC** : charge CC à $I_{cc} = I_{ref}$, arrêtée lorsque $\Delta Q = Q_{nom}/50$ ou lorsque $U = U_{max}$.
5. **Mesure d'OCV** : pause de $\Delta t = 45$ min et mesure d'OCV.
6. **Boucle** : revenir à l'étape 4 ou fin de la boucle (à l'étape 5) lorsque U_{max} est atteinte (à l'étape 4, mesure de Q_{max}).

Procédure de détermination des paramètres de l'impédance à une température $T_{env,i}$

1. **Mise à température $T_{env,i}$** : pause de $\Delta t = 2$ h.
2. **Mise à l'état déchargé (SOC_{min})** : décharge CC-CV de paramètres $I_{cc} = C/2$, $U_{cv} = U_{min}$, $I_{cv} = I_{ref} = C/10$.
3. **Pause à l'état déchargé** : pause de $\Delta t = 3$ h.
4. **GEIS à SOC_{min}** : GEIS de paramètres $I_a = I_{ref} = C/10$, $f_{max} = 5$ kHz, $f_{min} = 10$ mHz, 10 points de fréquence par décade, 3 mesures à chaque fréquence.
5. **Pause après GEIS à SOC_{min}** : pause de $\Delta t = 15$ min.
6. **Incrément de SOC** ($SOC_{min} \rightarrow SOC_{min} + 5\% = SOC_k, k = 1$) : charge CC à $I_{cc} = I_{\Delta SOC}$ arrêtée lorsque $\Delta Q = Q_{max}/20$. Initialiser $k = 1$.
7. **Pause après incrément de SOC vers SOC_k** : pause de $\Delta t = 1$ h.
8. **GEIS à SOC_k** : idem étape 4.
9. **Pause après GEIS à SOC_k** : idem étape 5. Initialiser j = 1.
10. **Créneau de courant court en charge à $\sim SOC_k$** : charge CC de courant $I_{cc} = I_{p,j}$, arrêtée lorsque $\Delta t = 2$ s (échantillonnage $\Delta t_s = 5$ ms).
11. **Pause après créneau de courant court en charge à $\sim SOC_k$** : pause de $\Delta t = 10$ s (échantillonnage $\Delta t_s = 5$ ms).
12. **Créneau de courant court en décharge à $\sim SOC_k$** : décharge CC de paramètres idem à étape 10.
13. **Pause après créneau de courant court en décharge à $\sim SOC_k$** : idem étape 11.
14. **Boucle sur le courant des créneaux courts à $\sim SOC_k$** : si $j < 5$, alors $j = j+1$ et retourner à l'étape 10, si $j = 5$, alors réinitialiser $j = 1$ et passer à l'étape suivante.
15. **Créneau de courant long en charge à $\sim SOC_k$** : charge CC de courant $I_{cc} = I_{p,j}$, arrêtée lorsque $\Delta t = 30$ s (échantillonnage $\Delta t_s = 100$ ms).
16. **Pause après créneau de courant long en charge à $\sim SOC_k$** : pause de $\Delta t = 20$ min (échantillonnage $\Delta t_s = 100$ ms).
17. **Créneau de courant long en décharge à $\sim SOC_k$** : décharge CC de paramètres idem à étape 15.
18. **Pause après créneau de courant long en décharge à $\sim SOC_k$** : idem étape 16.
19. **Boucle sur le courant des créneaux longs à $\sim SOC_k$** : si $j < 5$, alors $j = j+1$ et retourner à l'étape 15, si $j = 5$, alors passer à l'étape suivante.
20. **Incrément de SOC** ($SOC_k \rightarrow SOC_k + 10\% = SOC_{k+1}$) : charge CC-CV de paramètres : $I_{cc} = I_{\Delta SOC}$, $U_{cv} = U_{max}$, $I_{cv} = I_{ref}$, arrêtée lorsque $\Delta Q = Q_{max}/10$.
21. **Pause après incrément de SOC vers SOC_{k+1}** : idem étape 7.
22. **Boucle sur le SOC** : si $k < 10$, alors $k = k+1$ et retourner à l'étape 8, si $k = 10$, alors passer à l'étape suivante.
23. **GEIS à SOC_{max}** : idem étape 4. Arrêt de l'essai.

Comparaison du modèle électro-thermique à des charges CC-CV pour les réfs. de cellule B, C et D

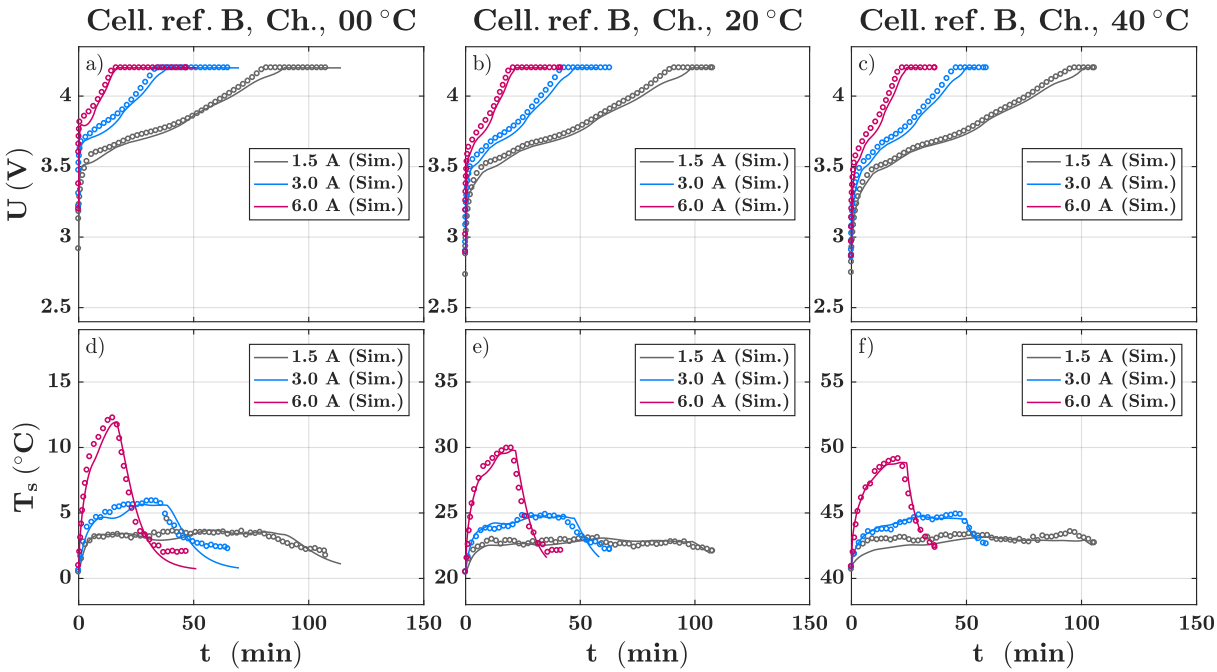


Figure A.2 – Comparaison de la tension (haut) et de la température (bas) entre la simulation et des **charges** CC-CV à différents courants et différentes températures pour la réf. de cellule **B**.

Table A.1 – Coefficients d'échange estimés et erreurs sur la tension et la température de surface du modèle par rapport à des **charges** CC-CV pour la réf. de cellule **B**.

T_{env}	0 °C			20 °C			40 °C		
I_{cc}	1,5	3,0	6,0	1,5	3,0	6,0	1,5	3,0	6,0
h (W m^{-2} K^{-1})	21	45	62	11	30	54	10	26	49
$RMSE_U$ (mV)	33	34	30	36	42	37	29	43	54
$RMSE_{T_s}$ (°C)	0,3	0,6	0,7	0,3	0,4	0,7	0,5	0,3	0,6

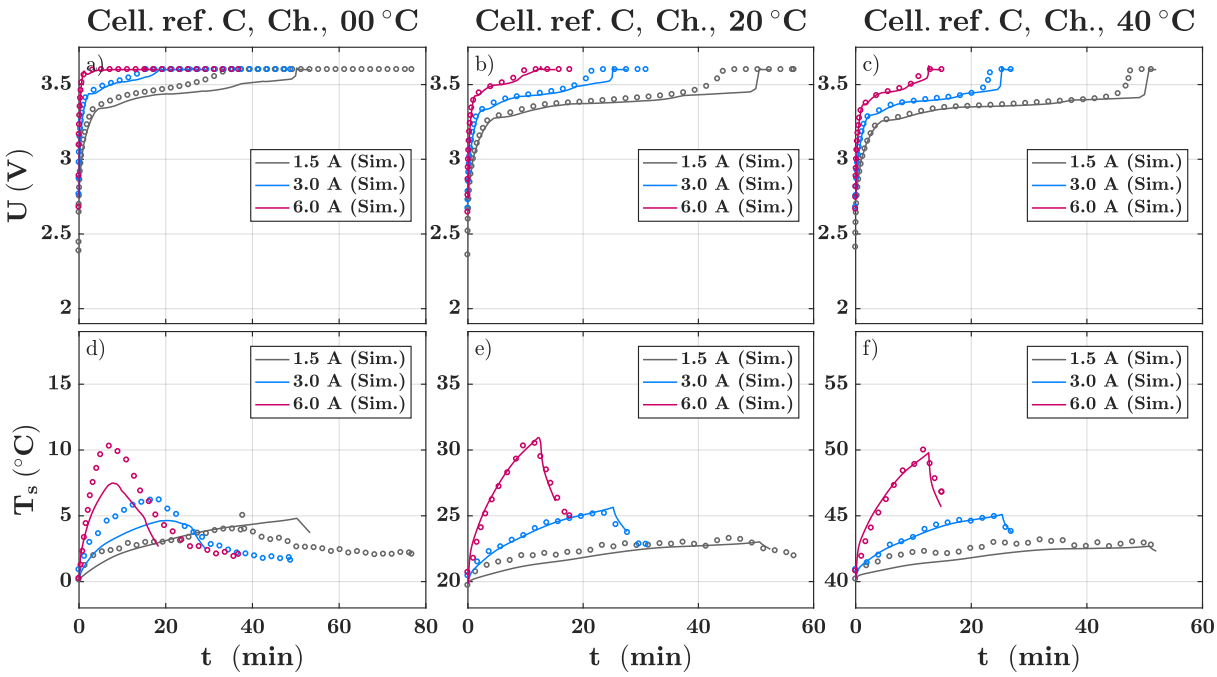


Figure A.3 – Comparaison de la tension (haut) et de la température (bas) entre la simulation et des **charges** CC-CV à différents courants et différentes températures pour la réf. de cellule **C**.

Table A.2 – Coefficients d'échange estimés et erreurs sur la tension et la température de surface du modèle par rapport à des **charges** CC-CV pour la réf. de cellule **C**.

T_{env}	0 °C			20 °C			40 °C		
I_{cc}	1,5	3,0	6,0	1,5	3,0	6,0	1,5	3,0	6,0
h (W m^{-2} K^{-1})	10	45	70	10	24	41	10	23	42
$RMSE_U$ (mV)	53	18	13	57	32	15	48	37	22
$RMSE_{T_s}$ (°C)	2,0	2,7	3,9	0,5	0,3	0,7	0,6	0,2	0,9

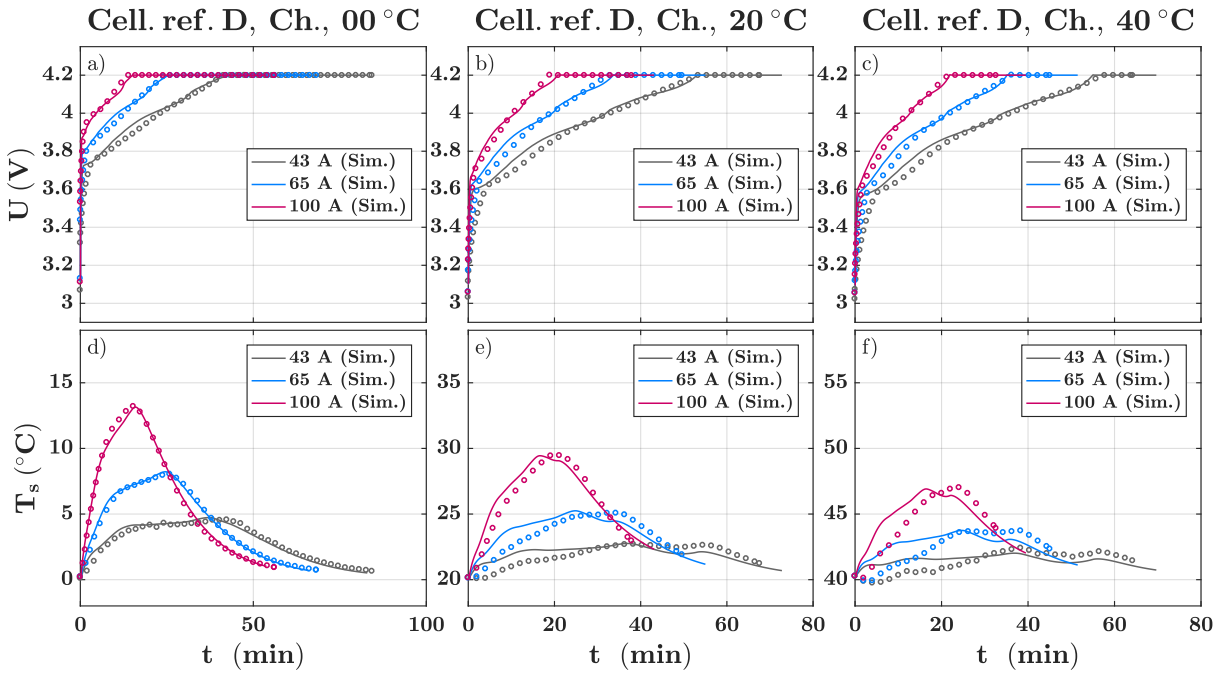


Figure A.4 – Comparaison de la tension (haut) et de la température (bas) entre la simulation et des **charges** CC-CV à différents courants et différentes températures pour la réf. de cellule **D**.

Table A.3 – Coefficients d'échange estimés et erreurs sur la tension et la température de surface du modèle par rapport à des **charges** CC-CV pour la réf. de cellule **D**.

T_{env}	0 °C			20 °C			40 °C		
I_{cc}	1,5	3,0	6,0	1,5	3,0	6,0	1,5	3,0	6,0
h (W m^{-2} K^{-1})	32	30	29	33	28	24	39	34	29
$RMSE_U$ (mV)	32	24	17	48	42	32	55	50	43
$RMSE_{T_s}$ (°C)	0,3	0,2	0,3	0,6	0,8	0,8	0,7	1,0	1,4

A.3 Annexes au chapitre 4

Modèle d'augmentation de la résistance

Les données d'évolution de la résistance ont également fait l'objet d'une modélisation. La résistance analysée a été mesurée lors d'un créneau de décharge à 2C, à 10 s, à 25 °C et à 100 % de SOC. Sur les données de vieillissement en cyclage, aucun effet significatif du courant sur l'évolution de $R_{dch,10s,25°C,100\%}$ n'a pu être identifiée. L'influence du courant n'a alors pas été pris en compte. Un bon résultat a par contre été obtenu en calibrant un modèle $k_R = f(T_{env}, SOC)$ sur les données calendaire, et en l'appliquant aux données de cyclage avec la température de la cellule, sujette à l'échauffement. Le modèle calibré sur les données de calendaire en suivant la méthodologie présentée précédemment est exprimé par l'Équation A.5.

$$\ln\left(k_R\right) = \beta_0 + \beta_1 \frac{1}{T} + \beta_2 SOC + \beta_{12} \frac{1}{T}.SOC, \quad \text{avec } \alpha_R = 0{,}741. \tag{A.5}$$

Le modèle est relativement simple, constitué des deux effets linéaires de la température et de l'état-de-charge ainsi que de leur interaction. Il explique cependant très bien les données, avec un $adj-R^2$ de 0,989. Cette expression est similaire à d'autres proposées dans la littérature [Baghdadi et al. 2016a ; Redondo-Iglesias et al. 2017]. Le modèle prévoit que l'augmentation de la résistance est accélérée à hautes températures et à hauts états-de-charge. Toutes ces observations vont dans le sens d'une augmentation de résistance due à la croissance de SEI, donc d'une dégradation essentiellement calendaire.

Évolution de la capacité et de la résistance lors du vieillissement en charge rapide CC-CV

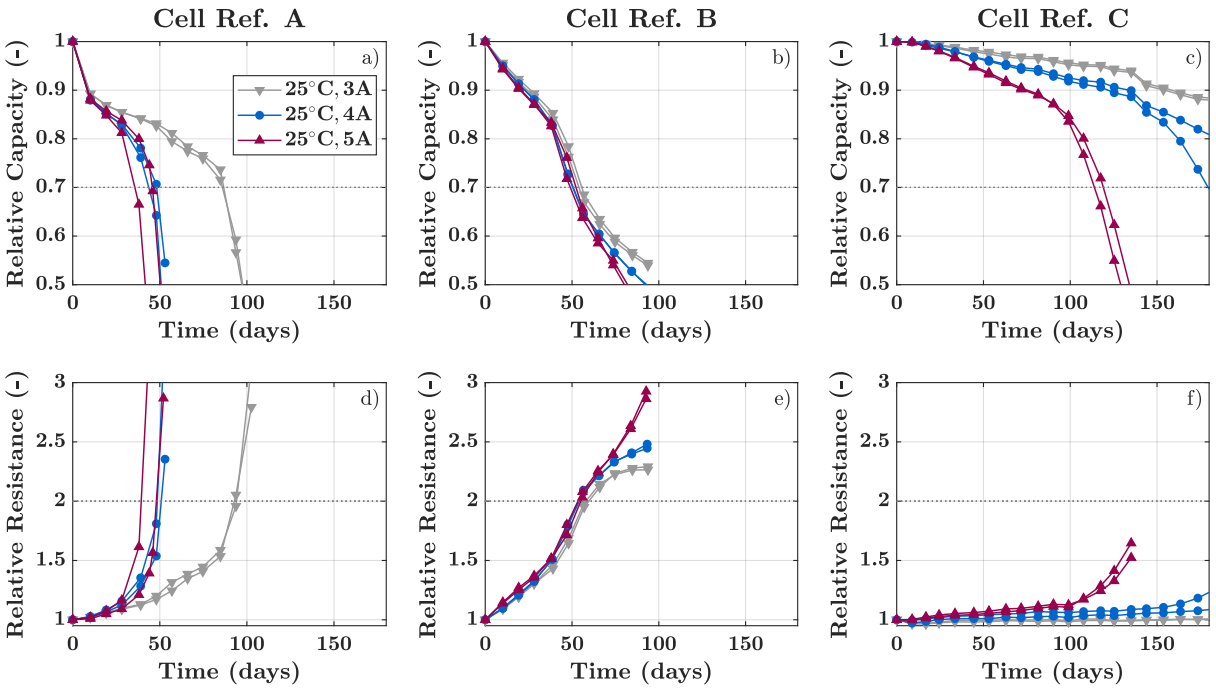


Figure A.5 – Influence du courant de charge sur la dégradation : évolution de la capacité (haut) et de la résistance (bas) en fonction du temps de cyclage pour les trois références de cellules, à 25 °C et à différents courants I_{cc}.

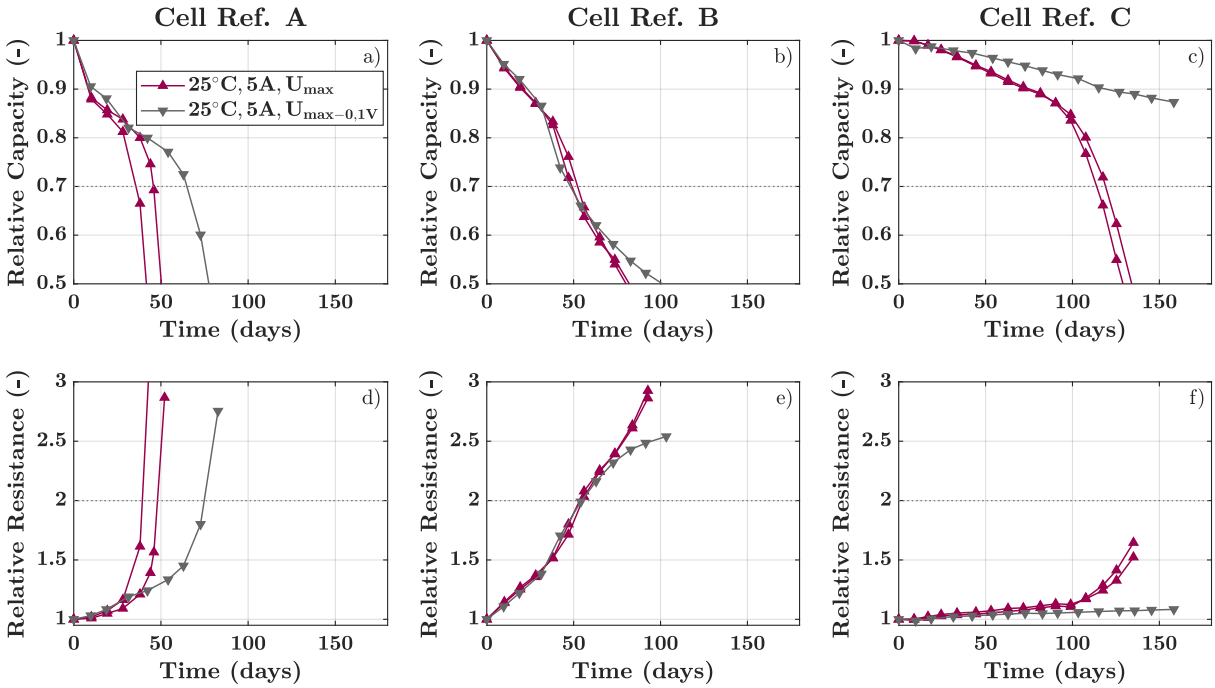


FIGURE A.6 – Influence de la tension de fin de charge sur la dégradation : évolution de la capacité (haut) et de la résistance (bas) en fonction du temps de cyclage pour les trois références de cellules, à 25 °C, 5 A et à deux niveaux de tensions.

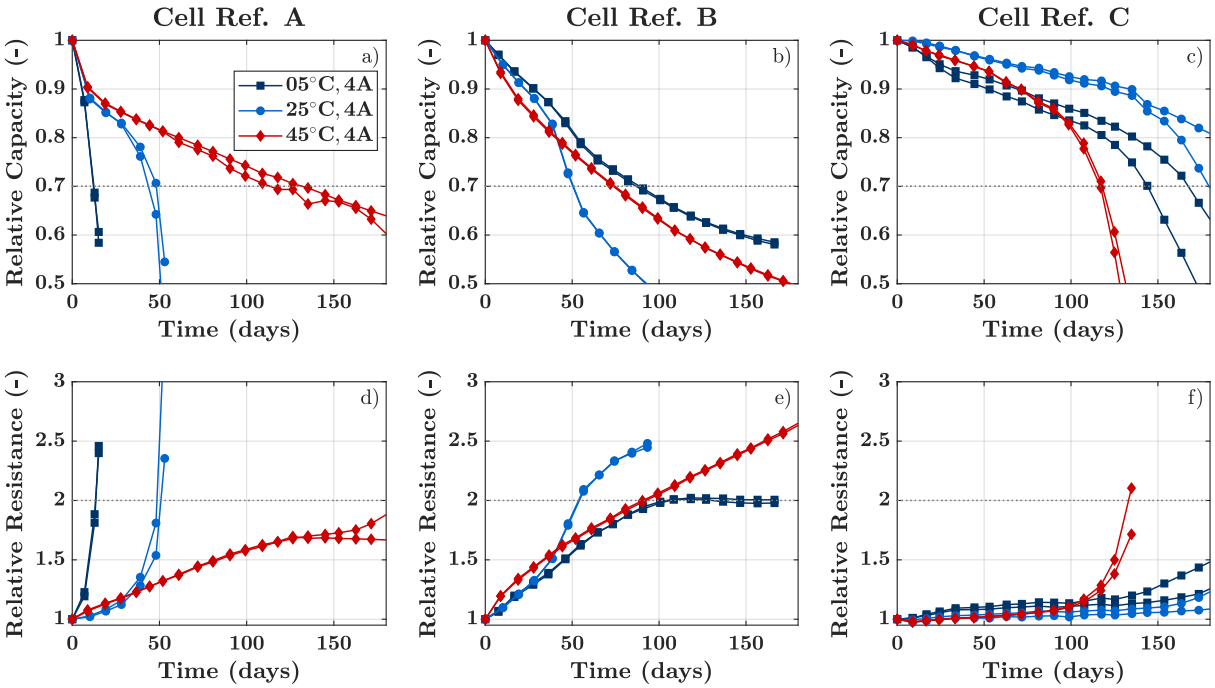


FIGURE A.7 – Influence de la température environnementale sur la dégradation : évolution de la capacité (haut) et de la résistance (bas) en fonction du temps de cyclage pour les trois références de cellules, à 4 A et à différentes températures.

A.4 Annexes au chapitre 5

Calcul d'un courant $I_{max} = f(T, SOC)$ à partir des caractéristiques électro-thermiques du modèle

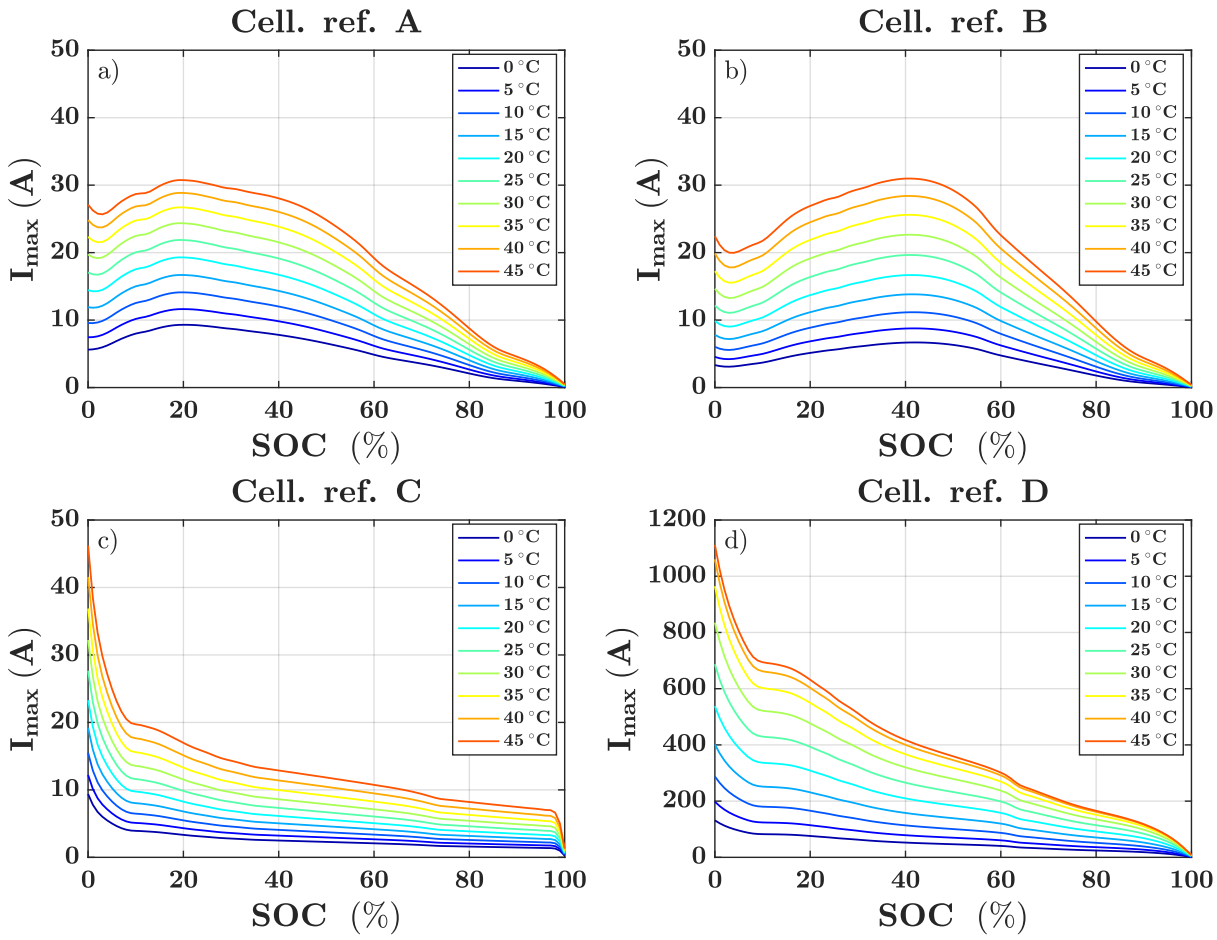


FIGURE A.8 – Calcul d'un courant $I_{max} = f(T, SOC)$ à partir des caractéristiques électro-thermiques du modèle. (Cartographie calculée de manière statique d'après l'Équation 5.1 à partir du modèle basé sur SOc_{eq}).

Définition de cinq protocoles de charge MSCC optimisés

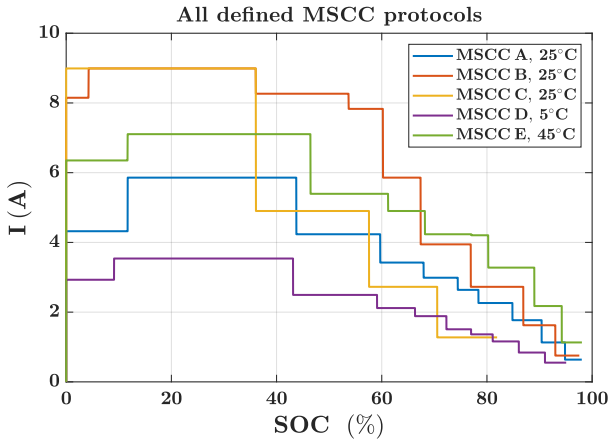


Figure A.9 – Protocoles MSCC optimaux pour la campagne de vieillissement : profils de courant en fonction du SOC simulés pour les cinq conditions.

Campagne d'essais de vieillissement

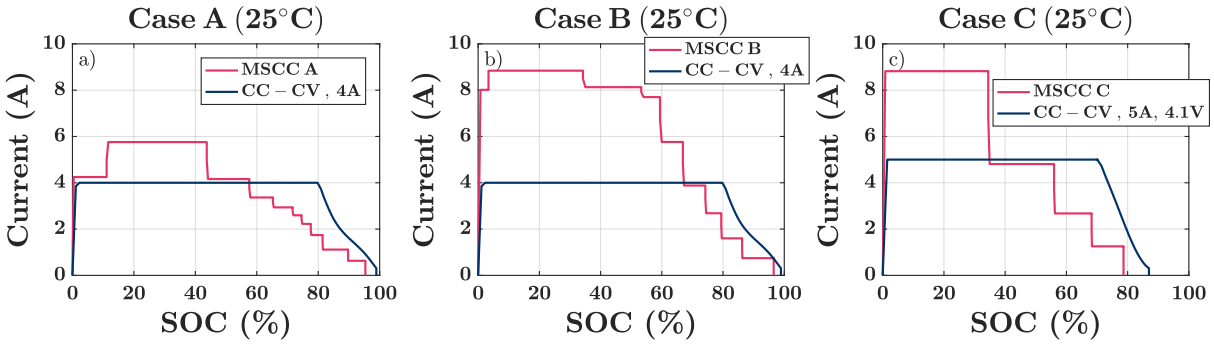


Figure A.10 – Comparaison des protocoles MSCC optimisés et CC-CV à 25 °C (Cas A, B et C) : profils de courant en fonction du SOC.

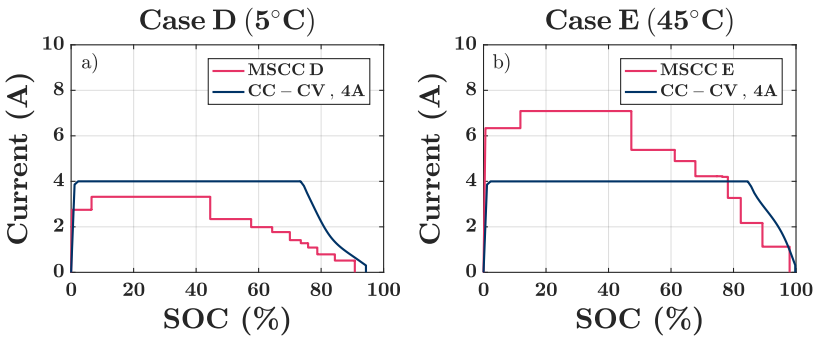


Figure A.11 – Comparaison des protocoles MSCC optimisés et CC-CV à 5 et 45 °C (Cas D et E) : profils de courant en fonction du SOC.