



**HAL**  
open science

# Modélisation des performances et du vieillissement des assemblages parallèles de cellules lithium-ion pour la détermination de l'état de santé et de la durée de vie des batteries

Matthieu Maures

► **To cite this version:**

Matthieu Maures. Modélisation des performances et du vieillissement des assemblages parallèles de cellules lithium-ion pour la détermination de l'état de santé et de la durée de vie des batteries. Electronique. Université de Bordeaux, 2021. Français. NNT : 2021BORD0151 . tel-03282450

**HAL Id: tel-03282450**

**<https://theses.hal.science/tel-03282450v1>**

Submitted on 9 Jul 2021

**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 DE L'INGÉNIEUR  
SPÉCIALITÉ ÉLECTRONIQUE

**Par Matthieu MAURES**

**Modélisation des performances et du vieillissement des  
assemblages parallèles de cellules lithium-ion pour la  
détermination de l'état de santé et de la durée de vie des  
batteries**

Sous la direction de : Olivier BRIAT  
Co-direction de : Jean-Michel VINASSA

Soutenue le 09/06/2021

Devant le jury composé de :

M <sup>me</sup> Marie-Cécile PERA, Professeur des Universités, Université de Franche-Comté, FEMTO-ST	Présidente
M. Christophe FORGEZ, Professeur des Universités, UTC Compiègne, Roberval	Rapporteur
M. Pascal VENET, Professeur des Universités, Université de Lyon 1, Ampère	Rapporteur
M. Ionel VECHIU, Enseignant-Chercheur HDR, ESTIA Bidart, ESTIA-Recherche	Examineur
M <sup>me</sup> Armande CAPITAINE, Maître de Conférences, Bordeaux INP, IMS	Encadrante
M. Jean-Michel VINASSA, Professeur des Universités, Bordeaux INP, IMS	Co-directeur
M. Olivier BRIAT, Maître de Conférences HDR, Université de Bordeaux, IMS	Directeur



# Remerciements

---

En premier lieu, je tiens à adresser mes remerciements à **Olivier** et **Jean-Michel** pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser cette thèse. Des hauts et des bas d'une thèse, il ne faut retenir que les bons moments, et la fierté d'y être arrivé. Je leur dois donc beaucoup, car leurs personnalités complémentaires en font des mentors desquels j'ai beaucoup appris, plus que durant le reste de mes études. **Jean-Michel** fait toujours preuve d'une très grande rigueur scientifique et d'une passion littéraire qui m'ont permis de décupler mes compétences rédactionnelles. **Olivier** quant à lui est un formidable optimiste, qui, dans les heures les plus sombres de la thèse, a toujours su croire en moi quand moi-même je n'y croyais plus. Arrivée au cours de ma thèse, je dois aussi beaucoup à **Armande**, qui a dépensé un temps et une énergie considérable à mon encadrement, en corrigeant et questionnant chaque détail de ma rédaction, dans les articles comme le manuscrit. Cela pourrait paraître démoralisant pour beaucoup, mais cela a permis d'extraire le meilleur du perfectionniste que je suis. Enfin, je tiens à adresser mes remerciements au reste de mes collègues, notamment à **Yuanci**, **Romain**, et **Ruben**, avec qui j'ai partagé la majeure partie de mes journées, les peines comme les joies, et de qui j'ai également beaucoup appris sur les batteries et le monde académique. Un grand merci aussi à **Cyril**, **Jean-Yves** et **Serge**, que j'ai sollicité continuellement durant ma thèse et dont le travail et la réactivité ont permis d'accélérer et de fluidifier tout mon travail. Dédicace à mes stagiaires **David** et **Samuel** qui m'ont également aidé durant ces trois années de thèse.

Je tiens également à dédier une mention spéciale à **Tristan**, qui a encadré mon stage précédent la thèse, et à qui je dois non seulement d'avoir fait le lien entre mes directeurs et moi-même, mais qui m'a surtout aidé à surmonter toutes mes difficultés personnelles durant la thèse. Un centilliard de mercis ne suffirait pas à exprimer ce que je dois à cette âme pure, à qui je ne peux que souhaiter tout le bonheur du monde et une excellente continuation.

Je tiens à présent à remercier l'ensemble des personnes extérieures à l'équipe, à commencer par **ma famille** qui a su faire preuve de compréhension à mesure que je m'éloignais pour travailler, et qui a également su me soutenir inconditionnellement, aussi bien dans mes succès que dans mes échecs. Tout le monde n'a pas la chance de faire les études désirées, et je leur dois donc aujourd'hui le succès de toutes ces années de travail. En parallèle, je ne peux qu'exprimer ma gratitude d'avoir des amis aussi exceptionnels que ceux qui m'ont accompagné durant ce périple. D'abord des amis qui vivent loin des yeux mais tout près du cœur : **Théo & Téo**, **Beyza**, **Jack**, **Jules**, **Lillian**, **Quentin N.**, **Cédric**, **Adrien S.**, **Thomas M.**, **Rodney**, et *el famoso* **Nichatte** qui ont tous manifesté un intérêt dans ce que je faisais et qui pour certains se sont impliqués quotidiennement dans ma réussite. Merci. Mais aussi des amis qui vivent à la fois près des yeux et près du cœur : **Adrien** et **Margaux**, **Mingming**, **Isabelle**, les deux **Florent**, **Marco**, **Mathieu**, **Thomas G.**, **Djeber**, et enfin **JB**, mon nouveau big boss et associé chez **Optikan**. Pour finir, j'adresserai ces dernières lignes au trio infernal, à ces fous qui m'ont supporté dans les moments les plus critiques de ma thèse et qui ont donné plusieurs vies d'énergie à me soutenir et me faire réussir : **Quentin**, **Ghyghy** et pour finir **Marine**. Il n'existe aucun son dans l'Univers capable de former des mots suffisamment puissants pour exprimer ce que je leur dois. Une thèse entière pourrait s'écrire pour détailler ne serait-ce qu'un millième de ce qu'ils ont fait pour moi, je ne m'y étalerai donc pas, mais merci encore à eux, je leur dois vraiment tout.



# Résumé

---

**Titre :** Modélisation des performances et du vieillissement des assemblages de cellules lithium-ion pour la détermination de l'état de santé et de la durée de vie des batteries.

**Résumé :** Ce travail de thèse s'inscrit dans la problématique de la transition énergétique. Depuis quelques années, les cellules lithium-ion sont de plus en plus utilisées pour alimenter les véhicules électriques et soutenir les réseaux d'énergie. Devant les niveaux de puissance et d'énergie mis en jeu, les cellules sont assemblées en série et en parallèle sous forme de batteries pour répondre aux besoins de ces applications. Différents mécanismes de dégradation affectent les cellules. De plus, ils sont modulés par la température, l'état de charge, ou le type de sollicitation électrique. Assemblées en série, les cellules souffrent d'autres contraintes en raison de leurs différentes caractéristiques et points de fonctionnement. Pour limiter les écarts de dégradation et pour des raisons de sécurité, ce type d'assemblage est associé à un système de gestion de batterie, dont le rôle est d'assurer l'équilibrage en tension des cellules.

Cette approche n'est cependant pas utilisée dans les assemblages parallèles. Ce manuscrit vise donc à évaluer et modéliser les écarts de courants liés à la mise en parallèle, et à déterminer si un équilibrage est nécessaire. Cette étude est réalisée de façon expérimentale et en simulation, sur deux technologies de cellules prisées dans les applications de puissance.

En premier lieu, une étude est consacrée au fonctionnement de la cellule individuelle. Celle-ci permet de construire des modèles électriques, thermiques, et de vieillissement, ainsi que leurs différentes interactions. Compte-tenu du besoin des applications visées, l'approche utilisée dans ce manuscrit permet d'étendre les modèles empiriques et semi-empiriques (souvent utilisés pour des besoins de simplicité) à des domaines de validité plus larges, en particulier en température, où la modélisation est réalisée sur l'ensemble de la plage de fonctionnement recommandée des cellules.

En second lieu, les effets de la mise en parallèle de trois cellules sont étudiés. Il s'agit ici d'évaluer les différentes causes (résistance, capacité, température) et effets de déséquilibres sur la répartition des courants à court-terme. Grâce aux modèles construits dans la partie précédente, un outil de simulation permet de comparer la validité des modèles proposés face aux données expérimentales, mais également d'analyser des comportements inaccessibles en pratique, notamment en ce qui concerne les effets résistifs.

En dernier lieu, les effets à long-terme de la mise en parallèle sont analysés. Dans cette partie, l'accent est mis sur le déséquilibre thermique, et deux assemblages de trois cellules sont vieillies avec des protocoles différents pour en comparer les effets. A l'instar de la partie précédente, l'étude est réalisée expérimentalement ainsi qu'en simulation. De plus, une étude succincte met en évidence que certains outils de diagnostic d'état de santé ne fonctionnent plus lorsque l'on passe d'une cellule seule à un assemblage. Cette partie, conjointement aux autres, permet alors de conclure quant aux risques et besoins d'un équilibrage lors de la mise en parallèle.

**Mots-clés :** Batterie, Lithium-ion, État de santé, Assemblage parallèle, Modélisation.

**Unité de recherche :** IMS Bordeaux (Laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système), UMR CNRS 5218 - Bâtiment A31 - 351, Cours de la Libération, 33400, Talence.

# Abstract

---

**Title :** Performance and ageing model of parallel assemblies of Lithium-ion cells for the determination of the state of health and lifespan of batteries.

**Abstract :** This thesis work fits into the energy transition problem. For a few years, Lithium-ion cells have been increasingly used to power electric vehicles and provide support to energy grid networks. To meet the power and energy requirements of those applications, cells are connected in series and parallel to make batteries. Multiple degradation mechanisms occur in the cells. They are affected by temperature, state of charge, or electrical solicitations. When connected in series, cells run into other issues because of their different characteristics and working points. To limit the degradation gap as well as provide safety measure, this type of assembly is connected to a battery management system, whose role is to ensure voltage balancing of the cells.

This method however is not used in parallel assemblies. This document aims at evaluating and modeling the current gaps caused by the parallel assembly, as well as determining if balancing is necessary. This study is both done experimentally and through simulation, on two cell technologies often used in power applications.

Firstly, a study of the inner working of an individual cell is provided. It allows for the creation of electrical, thermal, and ageing models, as well as their interactions. Given the specific needs of the targeted applications, the method used in this document extends empirical and semi-empirical models (often used for their simplicity) to larger domains of validity, most notably with regards to temperature, where the model accounts for the entire recommended working range of the cells.

Secondly, the consequences of connecting three cells in parallel are studied. The purpose of this part is to evaluate the causes (resistance, capacity, temperature) and effects of imbalances of the short-term repartition of currents. Using the different models proposed in the previous part, a simulation tool helps validating them compared to experimental data. It also provides a way to analyse unattainable experimental behaviors, in particular with regards to resistive effects.

Finally, long-term effects of the parallel connection are analysed. In this section, focus is placed onto thermal imbalances. Two parallel assemblies with different ageing protocols are studied to compare their effects. Similarly to the previous part, this study is performed experimentally as well as using simulation. Furthermore, a quick study of state of health diagnosis tools is provided, which hints at their inability to assess correct estimations when going from a cell to an assembly. This part, combined with the others, provides a conclusion regarding the risks and needs of a balancing system when cells are connected in parallel.

**Keywords :** Battery, Lithium-ion, State of Health, Parallel assembly, Model.

**Research Unit :** IMS Bordeaux (Laboratory of Integration of Material to System), UMR CNRS 5218 - A31 Building - 351, Cours de la Libération, 33400, Talence.

# Liste des figures

---

Fig. 1.1 Répartition des émissions de Gaz à Effet de Serre (GES) selon les secteurs <sup>[1]</sup> .....	23
Fig. 1.2 Évolution du marché de la batterie lithium-ion par secteur depuis l'an 2000 <sup>[2]</sup> .....	24
Fig. 1.3 Focus sur les différentes technologies de batteries comparées à d'autres formes de stockages couramment utilisées. ....	25
Fig. 1.4 Principe de fonctionnement d'une cellule lithium-ion en décharge. ....	26
Fig. 1.5 Projections sur l'évolution du marché de différents matériaux d'anodes (a) et de cathode (b) utilisés entre 2015 (cercles intérieurs) et 2025 (cercles extérieurs) <sup>[34]</sup> . ....	30
Fig. 1.6 Cellule prismatique <sup>[42]</sup> .....	31
Fig. 1.7 Cellule poche <sup>[43]</sup> .....	31
Fig. 1.8 Cellule bouton <sup>[44]</sup> .....	32
Fig. 1.9 Cellule cylindrique <sup>[46]</sup> .....	32
Fig. 1.10 Cycle de charge/décharge séparé par une relaxation sur une cellule Samsung. ....	34
Fig. 1.11 Courbe de <i>GITT</i> en décharge et courbe d' <i>OCV</i> associée (a), comparaison de décharges à différents niveaux de courants avec la courbe d' <i>OCV</i> (b). ....	35
Fig. 1.12 Spectre d'impédance d'une cellule lithium-ion. Partie réelle (a), imaginaire (b), et représentation dans le plan de Nyquist avec ses différentes dynamiques (c).....	36
Fig. 1.13 Sondes en température utilisées : PT100-BL2 (a) et thermocouple Type-K (b). ....	37
Fig. 1.14 Comparaison des architectures série/parallèle de batteries pour différents systèmes. ....	39
Fig. 1.15 Exemple de packs de Tesla Model S (a) et du Boeing 787 Dreamliner (b).....	40
Fig. 1.16 Distributions statistiques de quelques grandeurs des cellules NCA étudiées : longueur (a), diamètre (b), masse (c), et capacité (d). ....	41
Fig. 1.17 Températures simulées sur un assemblage de cellules poches Li-Polymer <sup>[52]</sup> , sans refroidissement (a), et avec refroidissement à air (flux se déplaçant du bas vers le haut) (b). ....	42
Fig. 1.18 Températures simulées sur un assemblage de cellules Li-ion cylindriques <sup>[53]</sup> , avec refroidissement à air (a), et refroidissement liquide (b). ....	42
Fig. 1.19 Schéma des différents mécanismes de dégradations survenant dans une cellule, organisés en trois modes de dégradations distincts. ....	44
Fig. 1.20 Causes et effets des différents mécanismes de dégradation au sein d'une cellule. ...	45
Fig. 1.21 Différentes architectures de contrôle : centralisé (a), distribué (b), modulaire (c). ..	47
Fig. 1.22 Exemple de systèmes d'équilibrages passifs (a) et actifs (b). ....	48
Fig. 2.1 Salle des essais, constituée de six enceintes Climats et de multiples potentiostats. ...	53
Fig. 2.2 Potentiostats, dans l'ordre : VMP-3 et ses boosters, BCS-815, HCP-1005 et SP-150. ....	54
Fig. 2.3 Supports utilisés pour la mesure 4-fils des cellules. ....	55
Fig. 2.4 Pointes de contact permettant la mesure 4-fils sur les supports commerciaux utilisés. ....	55



Fig. 2.5 Récapitulatif des modèles de tension de cellules existants <sup>[69]</sup> .....	56
Fig. 2.6 Modèle de schéma électrique équivalent (en décharge). .....	57
Fig. 2.7 Courbes de charge (a) et décharge (b) à C/20 sur cellules Samsung (NCA) pour différentes températures de -20 °C à 55 °C.....	60
Fig. 2.8 Coefficients de corrélations $R^2$ (a, b) et erreurs relatives maximales $\varepsilon_{max}$ (c, d) des modèles de courbe de tension/ $SoC$ (a, c) et d' $IS$ (b, d) .....	62
Fig. 2.9 Comparaison des différents modèles de tension/ $SoC$ pour $N = 15$ .....	63
Fig. 2.10 Courbes d' $IS$ dérivées des modèles d' $OCV/SoC$ représentés sur la figure précédente. ....	64
Fig. 2.11 Courbes de tension/ $SoC$ (a) et d' $IS$ (b) à C/20 pour toutes les températures testées. 65	
Fig. 2.12 Évolution des paramètres de chaque modèle de tension/ $SoC$ avec la température : $v_n$ pour le modèle n°1 (a), hauteur $h_n$ (b), position $p_n$ (c), et largeur $w_n$ (d) pour le modèle n°4.. 65	
Fig. 2.13 Capacités maximales à C/20 de -20 °C à 55 °C pour Samsung (a) et LG (b). ....	67
Fig. 2.14 Reconstruction des courbes d' $IS$ (a,b), de $SoC$ (c,d) à 25 °C, et de tension en fonction de la température (e,f) pour les cellules Samsung NCA (a,c,e), et LG NMC (b,d,f). ....	68
Fig. 2.15 Modèle d'impédance sélectionné décomposé en composants linéaires. ....	69
Fig. 2.16 Protocole de test mis en place pour la modélisation du $GEIS$ en $SoC$ .....	71
Fig. 2.17 Diagramme de Nyquist (a), partie réelle (b), et imaginaire (c) de l'impédance moyenne de trois cellules pour des $SoC$ variant de 100 % à 0 % par pas de 5 %.....	71
Fig. 2.18 Modélisation des spectres d'impédance pour différents $SoC$ .....	72
Fig. 2.19 Modélisation de chaque composant du modèle en fonction du $SoC$ . ....	74
Fig. 2.20 Comparaison des spectres d'impédances des deux cellules NCA neuves à $SoC$ 100 % et 0 °C.....	75
Fig. 2.21 $GEIS$ expérimentales moyennées sur deux cellules NCA neuves pour différents $SoC$ et différentes températures. ....	76
Fig. 2.22 Évolution des valeurs des composants avec le $SoC$ pour différentes températures.. 78	
Fig. 2.23 Modélisation de $k$ en fonction de la température pour les cellules NCA.....	79
Fig. 2.24 Comparaison des parties réelles et imaginaires expérimentales et des modèles combinés sur les chimies NCA et NMC pour des températures de 0 °C à 55 °C.....	80
Fig. 2.25 $SoH_E$ des cellules NCA (a,b) et NMC (c,d) en vieillissement calendaire (a,c) et en cyclage actif (b,d).....	83
Fig. 2.26 Modèles de $SoH_E$ (lignes) paramétrés en température pour le vieillissement calendaire sur NCA (a) et NMC (b). ....	84
Fig. 2.27 Modèles de $SoH_E$ (lignes) paramétrés en température pour le vieillissement en cyclage sur NCA (a) et NMC (b). ....	84
Fig. 2.28 Modèles de $SoH_P$ (lignes) paramétrés en température pour le vieillissement calendaire sur NCA (a) et NMC (b). ....	86
Fig. 2.29 Modèles de $SoH_P$ (lignes) paramétrés en température pour le vieillissement en cyclage sur NCA (a) et NMC (b). ....	86
Fig. 2.30 Spectres d'impédances d'une cellule NCA à $SoC$ 50 % et 25 °C pour différents $SoH_P$ : diagramme de Nyquist (a), partie réelle (b), et partie imaginaire (c). ....	87

Fig. 2.31 Évolution de chaque résistance du modèle en fonction du $SoHP$ , sur chimies NCA (a), et NMC (b). .....	88
Fig. 2.32 Capture d'écran Simulink du simulateur et ses sous-parties. ....	90
Fig. 2.33 Schéma simplifié de la modélisation interne d'une cellule. ....	90
Fig. 2.34 Comparaison entre les résultats expérimentaux et simulés sur chimie NCA (a) et NMC (b) pour les cellules neuves, à 25 °C. ....	94
Fig. 2.35 Comparaison des courbes de tension pour différents C-rate à 25 °C, sur cellules neuves de chimie NCA (a, b), et NMC (c, d), en charge (a, c) et décharge (b, d). ....	95
Fig. 2.36 Reconstruction des températures pour différents C-rate à 25 °C, sur cellules neuves de chimie NCA (a, b), et NMC (c, d), en charge (a, c) et décharge (b, d). ....	96
Fig. 3.1 Schéma de deux cellules simplifiées en parallèle (a), et modèle d' $OCV$ pour l'étude théorique (b). ....	103
Fig. 3.2 Support parallèle et schéma équivalent. ....	105
Fig. 3.3 Comparaison de la répartition des courants d'un assemblage parallèle de trois cellules NCA à différents C-rates. ....	106
Fig. 3.4 Comparaison entre les résultats expérimentaux (a) et simulés (b) de mise en parallèle de cellules NCA à C/2. ....	107
Fig. 3.5 Comparaison entre les résultats expérimentaux (a) et simulés (b) de mise en parallèle de cellules NCA à C/2 en tenant compte des résistances parasites. ....	108
Fig. 3.6 Support conçu pour la mise en parallèle répétable et schéma équivalent d'une voie. ....	109
Fig. 3.7 Démonstration de la répétabilité des essais sur le nouveau support. ....	110
Fig. 3.8 Répartition des courants expérimentaux à différents C-rates, à 25 °C, sur chimie NCA. ....	111
Fig. 3.9 Focus sur les phases de charge et décharge simulées (NCA et NMC) et expérimentales (NCA uniquement) à différents C-rates. ....	112
Fig. 3.10 Répartition des courants simulés sur NCA à 2C sans les résistances du support. ..	113
Fig. 3.11 Écarts en énergie en fonction du C-rate pour les chimies NCA et NMC. ....	114
Fig. 3.12 Comparaison des courants expérimentaux et simulés sur NCA à 2C en introduisant une résistance parasite sur la voie n°1. ....	115
Fig. 3.13 Répartition des courants (sur NCA) suite à l'ajout d'une résistance $R_P$ sur la voie n°1. ....	116
Fig. 3.14 Évolutions des courants de charge expérimentaux et simulés en fonction du $SoHP$ de la cellule n°1 pour des cellules NCA et NMC. ....	117
Fig. 3.15 Évolutions des courants de charge expérimentaux et simulés en fonction du $SoHP$ de la cellule n°1 pour des cellules NCA et NMC. ....	118
Fig. 3.16 Écarts en énergie en fonction de $R_P$ pour les chimies NCA et NMC. ....	119
Fig. 3.17 $SoH_E$ des cellules vieilles en cyclage actif mesurés <i>online</i> (traits) et <i>offline</i> (croix). ....	120
Fig. 3.18 Répartition des courants pour une cellule à différents états de santé sur la voie n°1. ....	121

Fig. 3.19 Évolutions des courants de charge expérimentaux et simulés en fonction du $SoH_E$ de la cellule n°1 pour des cellules NCA et NMC. ....	122
Fig. 3.20 Évolutions des courants de décharge expérimentaux et simulés en fonction du $SoH_P$ de la cellule n°1 pour des cellules NCA et NMC. ....	123
Fig. 3.21 Écarts en énergie en fonction du $SoH_E$ pour les chimies NCA et NMC. ....	124
Fig. 3.22 Assemblage parallèle avec la cellule centrale partiellement isolée thermiquement. ....	125
Fig. 3.23 Comparaison des températures expérimentales (a,c) et simulées (b,d) obtenues à 1C (a,b) et 2C (c,d) pour deux cellules nues (#1 et #3) et une isolée (#2). ....	126
Fig. 3.24 Températures dans un assemblage parallèle dont la cellule centrale est isolée. ....	127
Fig. 3.25 Répartition des courants en parallèle lorsque la cellule centrale est isolée. ....	128
Fig. 3.26 Comparaison des températures expérimentales et simulées sur NCA à 1C et 2C. ....	129
Fig. 3.27 Comparaison des courants expérimentaux et simulés sur NCA à 1C et 2C. ....	129
Fig. 3.28 Évolutions des températures expérimentales et simulées sur NCA à des $C$ -rates de 1C, 1,5C, et 2C, pour des températures ambiantes de 0 °C, 25 °C, et 40 °C. ....	131
Fig. 3.29 Courants expérimentaux et simulés sur NCA à 1,5C et 0 °C, 25 °C, et 40 °C. ....	132
Fig. 3.30 Évolutions des températures simulées sur NMC à des $C$ -rates de 1C, 1,5C, et 2C, pour des températures ambiantes de 25 °C et 40 °C. ....	133
Fig. 3.31 Courants simulés sur NMC à 1,5C pour 25 °C et 40 °C. ....	134
Fig. 3.32 Écarts en énergie en fonction de l'élévation de température sur NCA et NMC. ....	135
Fig. 3.33 Écarts en énergie simulés sur NCA et NMC à 1C et 25 °C pour différentes isolations. ....	135
Fig. 4.1 Chronogramme de tension pour le protocole de <i>check-up</i> appliqué. ....	144
Fig. 4.2 Capacités maximales (a) et impédances à $SoC$ 0 % (b) et $SoC$ 100 % (c) à l'issue du <i>check-up</i> initial des cellules utilisées. ....	145
Fig. 4.3 Températures des cellules lors de la campagne de vieillissement. ....	146
Fig. 4.4 $SoH_E$ en ligne des cellules de références et des assemblages, calculés via l'Eq. 4.1. ....	148
Fig. 4.5 $SoH_E$ en ligne (a,c) et hors-ligne (b,d) des cellules en fonction du nombre de cycles $n$ (a,b) et de l'énergie cumulée $E_{tot}$ (c,d). ....	149
Fig. 4.6 Évolutions des spectres d'impédances des cellules individuelles (a), dans l'assemblage CC (b), et dans l'assemblage CV (c), pour différents <i>check-up</i> . ....	150
Fig. 4.7 $SoH_P$ des cellules en fonction du nombre de cycles (a) et de l'énergie cumulée (b). ....	151
Fig. 4.8 Répartition des courants en charge (gauche) et en décharge (droite) sur l'assemblage CC à différents <i>check-up</i> . ....	152
Fig. 4.9 Répartition des courants en charge (gauche) et en décharge (droite) sur l'assemblage CCCV à différents <i>check-up</i> (phases CC uniquement). ....	153
Fig. 4.10 Courants moyens au cours du vieillissement en fonction du nombre de cycles $n$ (a,c) ou de l'énergie cumulée $E_{tot}$ (b,d) pour les assemblages CC (a,b) et CCCV (c,d). ....	154
Fig. 4.11 Tensions minimales et maximales des cellules en cyclage CC. ....	155
Fig. 4.12 Tensions minimales et maximales des cellules en cyclage CCCV. ....	156
Fig. 4.13 Températures simulées des cellules NCA en cyclage CC (a) ou CCCV (b). ....	157

Fig. 4.14 $SoH_E$ et $SoH_P$ simulés des cellules NCA en fonction du nombre de cycle $n$ .....	158
Fig. 4.15 Courants moyens simulés par cycle $n$ sur les assemblages NCA étudiés.....	159
Fig. 4.16 Températures simulées des cellules NMC en cyclage $CC$ (a) et $CCCV$ (b). .....	160
Fig. 4.17 $SoH_E$ et $SoH_P$ simulés des cellules NMC en fonction du nombre de cycle $n$ . .....	161
Fig. 4.18 Courants moyens simulés par cycle $n$ sur les assemblages NMC étudiés. ....	162
Fig. 4.19 Températures simulées des cellules NCA en cyclage $CCCV$ pour diverses isolations. .....	163
Fig. 4.20 $SoH_E$ et $SoH_P$ simulés des cellules NCA pour différentes isolations.....	164
Fig. 4.21 Courants moyens simulés par cycle $n$ pour différentes isolations. ....	164
Fig. 4.22 Phases $CV$ en ligne de l'assemblage (a) et des cellules le constituant (b) pour différents nombres de cycles de vieillissement réalisés. ....	166
Fig. 4.23 Paramètre $B$ optimal en fonction de la perte de capacité pour l'assemblage et chacune des cellules. ....	167
Fig. 4.24 Courbes d' $IC$ de l'assemblage (a) et des cellules n°1 (b), n°2 (c), et n°3 (d) après divers nombres de cycles de vieillissement. ....	168
Fig. 4.25 Position du dernier pic d' $IC$ $p_4$ en fonction de l'état de santé pour l'assemblage et chacune des cellules. ....	169
Fig. A.1 Graphe de Ragone <sup>[8,9]</sup> de divers systèmes de stockage/production d'énergie <sup>[10-21]</sup> ..	190
Fig. C.1 Courbe de décharge en pseudo- $OCV$ (a) et courbe d' $IC$ associée (b).....	193
Fig. C.2 Courbe d' $IC$ sans filtrage. ....	194
Fig. C.3 Processus de filtrage pour $BW = 80\%$ et $n = 2$ : tension non filtrée (a), mise en évidence du bruit haute fréquence (b), $FFT$ et filtrage (c), reconstruction des signaux (d), comparaison des signaux bruts et filtrés (e), et mise en évidence du filtrage (f). ....	195
Fig. C.4 Comparaison des courbes d' $IC$ brutes et filtrées. ....	196
Fig. C.5 Effet de l'ordre du filtrage $n$ (a) et de la fréquence de coupure $\omega_0$ (b) sur la courbe d' $IC$ . Pour des valeurs extrêmes, la courbe d' $IC$ est inexploitable. ....	197
Fig. D.1 Exemple de courbe logistique (en bleu) et de sa dérivée (en orange) pour $P_0 = 2$ , $K =$ $3000$ et $r = 14$ . Unités arbitraires. ....	198
Fig. E.1 Erreurs relatives des différentes modèles d' $U(SoC)$ (a), de $SoC(U)$ (b), et d' $IS$ (c)..	200
Fig. F.1 Reconstruction des tensions à $5\text{ }^\circ\text{C}$ et $45\text{ }^\circ\text{C}$ pour des cellules neuves.....	201
Fig. F.2 Reconstruction des températures à $5\text{ }^\circ\text{C}$ et $45\text{ }^\circ\text{C}$ pour des cellules neuves. ....	202
Fig. F.3 Reconstruction des tensions et des températures à $25\text{ }^\circ\text{C}$ sur cellules NCA vieilles. .....	203
Fig. F.4 Reconstruction des tensions et des températures à $25\text{ }^\circ\text{C}$ sur cellules NMC vieilles. .....	204

# Liste des tableaux

---

Table 1.1 Caractéristiques des matériaux d'anode <sup>[19,29,33]</sup> .....	28
Table 1.2 Caractéristiques des matériaux de cathode <sup>[19,29]</sup> .....	29
Table 1.3 Caractéristiques des cellules étudiées dans le cadre de cette thèse .....	33
Table 2.1 Caractéristiques des enceintes thermiques utilisées .....	53
Table 2.2 Caractéristiques des stations électrochimiques utilisées .....	54
Table 2.3 Protocole de test appliqué pour l'étude de l' <i>OCV</i> des cellules en température .....	59
Table 2.4 Récapitulatif des modèles comparés .....	61
Table 2.5 Résultats de l'optimisation du modèle de paramètre en température (Eq. 2.9) .....	66
Table 2.6 Paramètres des modèles de capacités maximales en température pour la charge et la décharge, avec leur coefficient de corrélation $R^2$ et leur erreur absolue $\varepsilon$ maximale .....	67
Table 2.7 Protocole de test mis en place pour la caractérisation des spectres d'impédance en état de charge .....	70
Table 2.8 Valeurs optimales des modèles de composants basés sur les Eq. 2.12 et 2.13 .....	73
Table 2.9 Récapitulatif du protocole de test en température .....	75
Table 2.10 Valeurs optimisées du modèle d'impédance en température .....	79
Table 2.11 Caractéristiques des cellules NCA utilisées et protocoles appliqués .....	81
Table 2.12 Caractéristiques des cellules NMC utilisées et protocoles appliqués .....	82
Table 2.13 Valeurs optimales, corrélations, et erreurs maximales des modèles de vieillissement .....	85
Table 2.14 Valeurs optimales, corrélations, et erreurs maximales des modèles de vieillissement .....	87
Table 2.15 Constantes de temps de chaque bloc R//C .....	88
Table 2.16 Coefficients de correction du $SoH_P$ pour chaque résistance .....	89
Table 2.17 Coefficients de convection $h$ ( $W.K^{-1}.m^{-2}$ ) pour différentes conditions de test .....	92
Table 2.18 Protocole de test réalisé pour la validation du simulateur .....	93
Table 2.19 Caractéristiques des cellules utilisées pour la validation .....	93
Table 3.1 Comparaison des courants expérimentaux, simulés et théoriques sur NCA à 2C .....	114
Table 3.2 Caractéristiques des cellules utilisées .....	120
Table 3.3 Protocole de test de répartition des courants à différents <i>C-rates</i> et différentes températures ambiantes .....	130
Table 4.1 Capacités maximales initiales des cellules utilisées .....	143
Table E.1 Comparaison des coefficients de corrélation $R^2$ et des erreurs relatives maximales $\varepsilon_{max}$ pour les différents modèles testés .....	200

# Liste des abréviations

---

<i>BMS</i>	<i>Battery Management System</i>	Système de Gestion de Batterie
<i>CC</i>	<i>Constant Current</i>	Courant Constant
<i>CV</i>	<i>Constant Voltage</i>	Tension Constante
<i>GEIS</i>	<i>Galvanostatic Electrochemical Impedance Spectroscopy</i>	Spectroscopie d'Impédance Électrochimique Galvanostatique
<i>ICA</i>	<i>Incremental Capacity Analysis</i>	Analyse de capacité incrémentale
<i>ISA</i>	<i>Incremental State of Charge Analysis</i>	Analyse d'état de charge incrémental
<i>NCA</i>	<i>Nickel-Cobalt-Aluminium</i>	Nickel-cobalt-aluminium
<i>NMC</i>	<i>Nickel-Manganese-Cobalt</i>	Nickel-manganèse-cobalt
<i>OCV</i>	<i>Open Circuit Voltage</i>	Tension de circuit ouvert
<i>PEIS</i>	<i>Galvanostatic Electrochemical Impedance Spectroscopy</i>	Spectroscopie d'Impédance Électrochimique Potentiostatique
<i>SoC</i>	<i>State of Charge</i>	État de charge
<i>SoH<sub>E</sub></i>	<i>State of Health - Energy</i>	État de santé en énergie
<i>SoH<sub>P</sub></i>	<i>State of Health - Power</i>	État de santé en puissance



# Sommaire

---

Remerciements .....	III
Résumé .....	V
Abstract .....	VI
Liste des figures .....	VII
Liste des tableaux .....	XII
Liste des abréviations .....	XIII
Sommaire .....	XV
Introduction générale.....	17
Chapitre 1 - État de l'art.....	21
1.1 Introduction .....	22
1.2 Différents systèmes de stockage.....	23
1.2.1 Contexte.....	23
1.2.2 Description générale de la cellule Lithium-ion .....	26
1.3 Assemblage des cellules .....	39
1.3.1 Intérêt de l'association de cellules .....	39
1.3.2 Sources de déséquilibres entre cellules .....	41
1.3.3 <i>BMS</i> et prévention des risques.....	47
1.4 Conclusion .....	49
Chapitre 2 - Caractérisation de la cellule lithium-ion .....	51
2.1 Introduction .....	52
2.2 Présentation de la plateforme Cacysée.....	53
2.3 Modélisation de la cellule Lithium-ion .....	56
2.3.1 Différents modèles de cellule .....	56
2.3.2 Proposition de modèle de tension de circuit ouvert.....	58
2.3.3 Proposition de modèle d'impédance .....	69
2.3.4 Effet de l'état de santé.....	81
2.4 Simulateur et validation.....	90
2.4.1 Présentation du simulateur .....	90
2.4.2 Modèle thermique.....	91
2.4.3 Validation .....	93
2.5 Conclusion .....	97



Chapitre 3 - Performances des assemblages parallèles .....	101
3.1 Introduction .....	102
3.2 Préambule à la mesure parallèle .....	103
3.2.1 Aspects théoriques .....	103
3.2.2 Verrous expérimentaux .....	105
3.3 Essais sur trois cellules en parallèle .....	111
3.3.1 Essais en <i>C-rate</i> .....	111
3.3.2 Essais en <i>SoH<sub>P</sub></i> .....	116
3.3.3 Essais en <i>SoH<sub>E</sub></i> .....	120
3.3.4 Essais en température .....	125
3.4 Conclusion .....	137
Chapitre 4 - Vieillissement des assemblages parallèles .....	141
4.1 Introduction .....	142
4.2 Essais expérimentaux de vieillissement .....	143
4.2.1 Protocole de test .....	143
4.2.2 Effet de l'isolation thermique sur les <i>SoH</i> des cellules en parallèle .....	146
4.2.3 Répartition des courants et effet de la phase <i>CV</i> .....	152
4.3 Simulations du vieillissement .....	157
4.3.1 Comparaison aux essais expérimentaux sur NCA .....	157
4.3.2 Comparaison des simulations NCA/NMC .....	160
4.3.3 Extension à d'autres conditions de test .....	162
4.4 Validité des outils de diagnostic .....	165
4.4.1 Exploitation de la phase <i>CV</i> en fin de charge .....	165
4.4.2 Estimation par la capacité incrémentale .....	167
4.5 Conclusion .....	170
Conclusion générale .....	173
Références bibliographiques .....	179
Annexes .....	189

# Introduction générale

---

Aujourd'hui, la crise écologique à laquelle nous faisons face se manifeste chaque jour de façon plus explicite : acidification des océans, montée des eaux, disparition des espèces, et une élévation progressive de la température moyenne de la planète ne sont que quelques exemples du dérèglement progressif de notre climat. Si la réponse à ce dérèglement est relativement lente comparé à ses causes, il existe aujourd'hui de nombreuses solutions pour limiter ce problème.

En outre, l'une des causes principales du réchauffement climatique se situe dans les émissions de gaz à effet de serre, dont les transports et les énergies fossiles sont responsables à hauteur de presque 50 %. De fait, plusieurs solutions techniques ont été proposées pour les diminuer : dans le secteur du transport, le marché de la mobilité électrique est en pleine expansion depuis une dizaine d'années, tandis que dans le secteur des énergies, l'appel aux énergies renouvelables telles que l'éolien ou le photovoltaïque se démocratise de jour en jour. Dans les deux cas, ces systèmes ont besoin de stocker une partie de leur énergie, soit pour des raisons évidentes de portabilité (dans un véhicule), soit pour atténuer le caractère discontinu des énergies (vent ou soleil par exemple). À ce jour, le meilleur système de stockage capable de répondre à ces besoins, aussi bien en matière de coût que de densité d'énergie et de puissance, est la batterie lithium-ion.

Une batterie lithium-ion est un assemblage de cellules que l'on peut connecter en série ou en parallèle afin d'en augmenter la puissance ou l'autonomie. Cette connexion n'est pas anodine : la cellule lithium-ion est un dispositif électrochimique complexe, dont les caractéristiques sont variables de l'une à l'autre. De plus, son fonctionnement est borné à des limitations dont le dépassement peut au mieux aggraver sa dégradation et détériorer sa durée de vie, et au pire, constituer un véritable danger, la cellule pouvant surchauffer et prendre feu, voire exploser.

Traditionnellement, pour atteindre les niveaux de puissance et d'énergie requis dans les systèmes de puissance utilisant ces batteries, il est généralement pratique d'assembler les cellules en série. Cet assemblage a pour intérêt d'augmenter le niveau de tension sans devoir procéder à un système élévateur parfois complexe à concevoir, mais permet également d'utiliser de plus petites cellules, moins chères, et plus fiables. Le risque principal de la mise en série se situe alors dans les surcharges qui peuvent progressivement intervenir si on laisse l'assemblage se déséquilibrer. Les cellules sont alors associées à un système de gestion de batterie, dont le rôle est de mesurer les grandeurs électriques des cellules, d'estimer certaines grandeurs inaccessibles directement (états de charge ou de santé) et de prendre des décisions par le biais d'un système d'équilibrage, afin d'assurer l'harmonisation des cellules entre elles.

Aujourd'hui, pour augmenter encore les capacités de ces systèmes de stockage, il devient de plus en plus courant de procéder également à leur mise en parallèle. Celle-ci se fait en amont de la mise en série, et on considère généralement qu'un ensemble de cellules parallèles se comporte de façon identique à une cellule de plus grande capacité.

Pourtant, cette conclusion n'est pas vraie. De la même façon que divers facteurs (variations intrinsèques, inhomogénéités des températures, des états de charge ou de santé)

conduisent à des déséquilibres en tension lors de la connexion en série, ces mêmes facteurs introduisent des déséquilibres en courant lors de la mise en parallèle. Ces déséquilibres sont d'autant plus sérieux que l'on considère que la température est à ce jour la cause principale de dégradation des cellules dans les batteries. Or, la température d'une cellule est directement liée à son auto-échauffement et à son aptitude à évacuer la chaleur. Cet auto-échauffement est à son tour directement lié au courant traversant la cellule, tandis que son aptitude à évacuer la chaleur dépend de nombreux facteurs dont la compacité de l'assemblage, la présence d'un système de refroidissement, ou plus simplement la température ambiante.

On peut alors légitimement se demander si la divergence des courants ne constitue pas un danger (des courants importants pouvant mener à un emballement thermique) ou une cause possible de divergence dans les états de santé. Plus particulièrement, la température a également pour effet de diminuer la résistance interne, et d'augmenter la capacité maximale des cellules. Or, ces deux facteurs jouent directement sur les niveaux de courant appelés ou délivrés par ces cellules. En outre, une résistance plus faible implique un courant plus fort. Ainsi, une cellule plus chaude est initialement amenée à appeler ou délivrer plus de courant, ce qui conduit donc indirectement à une accélération de sa dégradation. La dégradation des cellules se manifeste quant à elle par une augmentation de la résistance et une diminution de la capacité, en suivant une dynamique très lente. On peut donc alors se demander s'il n'existe pas une compensation entre ces dynamiques rapides et lentes de répartition des courants et de vieillissement. La réponse à cette question viendra justifier ou non le besoin d'un équilibrage ou d'une surveillance de l'état des cellules en parallèle.

D'autres questions seront également soulevées au cours de ce manuscrit, notamment au sujet des contributions respectives des sources de déséquilibre, de la difficulté expérimentale à réaliser un assemblage parallèle non-perturbateur, ou bien encore concernant l'aptitude des outils de diagnostic actuels d'état de santé sur une telle configuration.

Ce manuscrit est découpé en quatre chapitres dont les rôles sont les suivants.

Le premier chapitre consiste avant tout une synthèse bibliographique, qui se veut pédagogique, sur le contexte climatique et économique actuel favorisant l'introduction de la cellule lithium-ion. Ce chapitre détaille également le fonctionnement de cette dernière, ses variantes, ses limitations techniques, ainsi que les causes de sa dégradation. Enfin, ce chapitre présente également les assemblages utilisés dans certains secteurs et systèmes de puissance, et les subtilités liées à leur équilibrage.

Le second chapitre présente une partie des données et du travail réalisé au cours de cette thèse. Après une présentation succincte de la plateforme de tests, ce chapitre s'attèle à la modélisation mathématique de la cellule seule. Pour comprendre les raisons des déséquilibres en courant suite à la mise en parallèle, il est nécessaire de bien comprendre le fonctionnement d'une cellule individuelle. Ici, une approche électronique est privilégiée. En outre, il s'agit de modéliser trois aspects de la cellule : son comportement électrique, son comportement en vieillissement, et son comportement thermique. Puisque la répartition des courants est principalement liée à des écarts de grandeurs électriques (tension, état de charge, impédance), celles-ci seront modélisées en détails, en plusieurs dimensions, en tentant notamment d'être exhaustif en température. L'objectif de ce chapitre est notamment de proposer des modèles de tension et d'impédance valides de  $-20\text{ °C}$  à  $55\text{ °C}$ , ce qui constitue la plage de température recommandée des cellules étudiées. En ce qui concerne les modèles de vieillissement et

modèles thermiques, les connaissances et travaux des thèses précédentes sont réutilisées. Ceci permet d'évaluer les besoins d'amélioration de ces modèles lorsqu'on les compare aux données expérimentales. Pour ce faire, un simulateur est également construit pour combiner l'ensemble de ces modèles. Celui-ci a alors pour but de reproduire les tendances générales des comportements en parallèle, mais aussi d'observer des répartitions difficilement accessibles en pratique.

L'étude des assemblages parallèles est alors découpée en deux parties. Le troisième chapitre s'intéresse tout particulièrement aux répartitions à court-terme, à savoir, sur quelques cycles. Il permet de mettre en évidence les différentes sources possibles de déséquilibres dans la répartition des courants : écarts résistifs, écarts capacitifs, ou encore thermiques. Ce chapitre s'appuie également sur des études théoriques analytiques, et chaque résultat est également comparé à la simulation. De plus, ce chapitre met en évidence les difficultés inhérentes à la construction d'un assemblage parallèle, où la mesure des grandeurs individuelles de chaque cellule n'est pas triviale.

A l'inverse, le quatrième et dernier chapitre présente les répartitions à long-terme, en se basant plus particulièrement sur les écarts de courants liés à des disparités en température, que l'on est susceptible de retrouver au sein d'un assemblage commercial. Il s'agit alors d'évaluer l'effet de ces disparités sur la répartition des états de santé, et d'apporter une réponse quant à leur compensation dues aux dynamiques rapides et lentes. A l'instar des autres chapitres, ces résultats expérimentaux seront également comparés à la simulation, afin de valider définitivement les modèles utilisés, ou de déterminer leurs lacunes et, le cas échéant, de proposer des perspectives d'amélioration. Ces études seront également suivies d'une présentation succincte de deux méthodes de diagnostic développées par l'équipe, et de les confronter à la mise en parallèle. Car si aujourd'hui les méthodes de diagnostic s'accommodent correctement d'une estimation sur une cellule simple, leur application à des assemblages est parfois difficile, en particulier lorsque ceux-ci présentent des disparités de fonctionnement importantes en leur sein.

Enfin, l'ensemble des travaux réalisés sont récapitulés dans une conclusion générale qui fournit des éléments de réponses aux questions et hypothèses présentées tout au long de ce manuscrit. Des perspectives d'amélioration sont proposées, notamment des travaux susceptibles de consolider significativement les résultats produits dans ce manuscrit.



# Chapitre 1 - État de l'art

---

## Table des matières

---

1.1 Introduction .....	22
1.2 Différents systèmes de stockage.....	23
1.2.1 Contexte .....	23
1.2.3 Description générale de la cellule Lithium-ion.....	26
1.3 Assemblage des cellules .....	39
1.3.1 Intérêt de l'association de cellules.....	39
1.3.2 Sources de déséquilibres entre cellules.....	41
1.3.3 <i>BMS</i> et prévention des risques .....	47
1.4 Conclusion.....	49

---

## 1.1 Introduction

La réduction des émissions de gaz à effets de serre passe principalement par l'électrification des moyens de transport. En parallèle, l'accroissement de la consommation d'électricité engendrée nécessite également l'installation de moyens de production plus nombreux, plus puissants, mais aussi plus propres, ce qui passe par le développement des énergies renouvelables. Dans les deux cas, compte-tenu de la nature irrégulière de l'usage ou de la production d'électricité, il est nécessaire de stocker cette dernière.

Pour ce faire, la cellule Lithium-ion est aujourd'hui le meilleur compromis en termes de performances énergétiques et de coût. Toutefois, les niveaux de puissance requis dans ces systèmes nécessitent d'assembler les cellules sous forme de *pack*, en les reliant en série et en parallèle. Cet assemblage conduit irrémédiablement à des variations dans le fonctionnement des cellules entre elles, aussi bien au niveau de leurs caractéristiques électriques (tensions, courants) que thermiques. Un dépassement des conditions limites de fonctionnement d'une cellule pouvant aller de l'accélération de la dégradation jusqu'à l'explosion (en cas de surcharge par exemple), il est nécessaire de procéder à un équilibrage de celles-ci. Cette opération est réalisée par un Système de Gestion de Batterie (*Battery Management System, BMS*).

Toutefois, si l'industrie et la recherche maîtrisent l'équilibrage des cellules en série (en régulant leurs tensions), l'étude des conséquences de leur mise en parallèle reste encore peu explorée. L'équilibrage des cellules au sein d'un assemblage requiert une connaissance avancée non seulement des différentes topologies de mise en série/parallèle et des *BMS*, mais également du fonctionnement interne de celles-ci, et des différentes chimies disponibles. Les objectifs de ce premier chapitre sont donc les suivants :

- Décrire le fonctionnement et les performances générales des cellules Lithium-ion.
- Présenter l'intérêt et les contraintes liées à l'assemblage des cellules Lithium-ion.
- Définir la problématique de la thèse et le plan adopté pour y répondre.

Ce chapitre est découpé de la façon suivante : d'abord, les connaissances établies sur les cellules Lithium-ion sont récapitulées de façon pédagogique. Plusieurs aspects sont présentés : le contexte dans lequel elles interviennent et les raisons de leur popularité, leur principe de fonctionnement et leurs spécificités techniques, ainsi que les grandeurs physiques qui les caractérisent et les moyens expérimentaux existants pour les mesurer.

Ensuite, une présentation des différents types d'assemblages et de systèmes d'équilibrage est proposée. Cette partie permet de justifier en partie la nécessité d'assembler les cellules entre elles pour atteindre des niveaux de puissance et d'énergie plus élevés, mais met également en évidence les problèmes qui en résultent, notamment les différentes divergences dans les caractéristiques des cellules dues aux variations de leurs propriétés intrinsèques, leurs différences de température, ou encore leurs différents états de santé. Elle présente également les différentes solutions techniques existantes pour endiguer ces divergences dans les assemblages série.

Les conclusions de cette partie sont alors tirées. Elles soulèvent des questions légitimes concernant les déséquilibres en parallèle et leurs éventuels remèdes, et permettent de proposer un plan d'étude afin de répondre à la problématique de cette thèse.

## 1.2 Différents systèmes de stockage

### 1.2.1 Contexte

La crise écologique qui frappe notre planète est l'un des défis principaux de l'humanité au XXI<sup>ème</sup> siècle. Si le niveau de vie s'est considérablement amélioré ces dernières décennies, la surconsommation de produits jetables et d'énergies fossiles a conduit à une accélération significative de la dégradation du climat. L'augmentation de la température de la Terre, la montée et l'acidification des océans, et la multiplication des catastrophes naturelles sont autant de phénomènes issus d'un même dénominateur commun : les émissions de gaz à effet de serre (GES). Ces émissions sont en outre dues aux transports et à la production d'énergie à hauteur de 14 % et 25 % respectivement (Fig. 1.1).

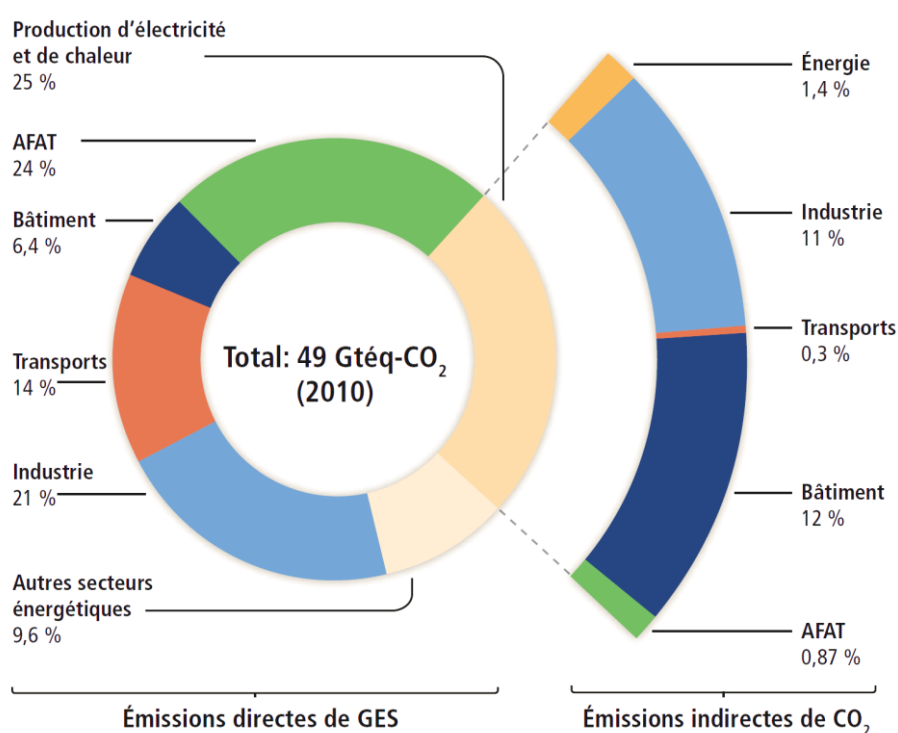


Fig. 1.1 Répartition des émissions de Gaz à Effet de Serre (GES) selon les secteurs<sup>[1]</sup>.

Note : AFAT signifie Agriculture, Foresterie et autres Affectations des Terres.

Plusieurs solutions ont été envisagées pour endiguer ces émissions. En ce qui concerne la production d'électricité, l'appel aux énergies renouvelables passe principalement par le recours aux éoliennes ou aux panneaux photovoltaïques, qui sont toutefois limités par une énergie au caractère fluctuant, dépendante soit de la vitesse du vent dans le premier cas, soit de l'ensoleillement ambiant dans le second cas. En ce qui concerne les transports, la baisse des GES passe par l'électrification des moyens de propulsion. Dans les deux cas, un système de stockage propre adapté aux puissances et aux énergies élevées mises en jeu dans ces systèmes est nécessaire.

Avec une masse volumique de 534 kg/m<sup>3</sup> et une densité d'énergie de 3862 A.h/kg, le lithium est devenu un matériau de choix pour la réalisation de systèmes de stockage d'énergie. Contrairement aux batteries plomb-acide, nickel-cadmium (NiCd) ou nickel-hydrure métallique (NiMH), les batteries à base de lithium bénéficient de densités de puissance et d'énergie bien



plus élevées, ne souffrent pas d'effet mémoire, et ont des courants d'autodécharge bien plus faibles. Parmi celles-ci, les batteries à base de lithium métallique sont les plus énergétiques, mais aussi les plus dangereuses compte-tenu de la forte réactivité du matériau avec l'oxygène. En parallèle, les batteries construites à partir de lithium ionique sont moins énergétiques, mais leur dangerosité est limitée, et leur construction est compatible avec un grand nombre de matériaux (aluminium, fer, cobalt, manganèse, nickel, etc) résultant en une variété importante de chimies adaptées à des applications soit mobiles (électronique grand public) soit de puissance (transports et réseaux d'énergie).

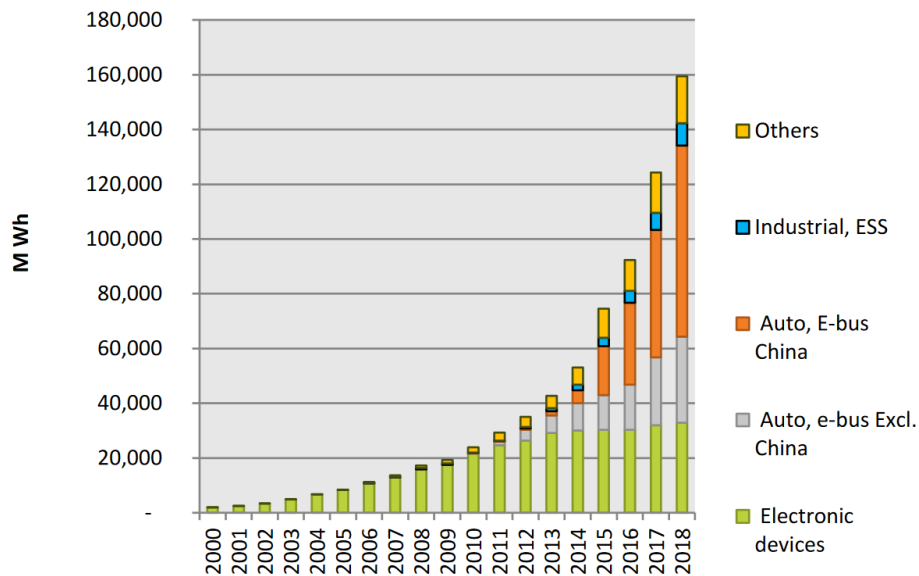


Fig. 1.2 Évolution du marché de la batterie lithium-ion par secteur depuis l'an 2000<sup>[2]</sup>.

Si l'électronique grand public a permis la démocratisation de ces batteries depuis leur commercialisation dans les années 1990, ce n'est qu'avec l'essor du véhicule électrique depuis les années 2010 que la technologie lithium-ion est passée sur le devant de la scène (Fig. 1.2). Les efforts de recherche ont permis non seulement d'améliorer les performances des batteries en termes d'énergie, de puissance et de durée de vie afin de les rendre compétitives avec les véhicules classiques (moteurs à combustion interne), mais également de réduire leur coût, passant de 1100 \$/kW.h en 2010 à 156 \$/kW.h fin 2019<sup>[3]</sup>.

Dans une moindre mesure, l'électrification de l'aéronautique a conduit à un décuplement des besoins en puissance embarqués entre les années 1970 et aujourd'hui<sup>[4]</sup>. Ici, les batteries lithium-ion permettent de remplacer les systèmes hydrauliques et pneumatiques par des systèmes électriques. Ceci entraîne donc une baisse de la masse embarquée et une augmentation de l'efficacité des systèmes et de leur fiabilité, ce qui mène non seulement à une baisse de coût, mais également à une baisse de l'empreinte carbone des appareils concernés<sup>[5,6]</sup> (le secteur aéronautique étant annoncé comme responsable de près de 10 % des émissions à effet de serre en 2050<sup>[7]</sup>).

Cette baisse de coût a également permis l'insertion des batteries lithium-ion dans le secteur des batteries sur réseaux, où, en plus d'apporter des performances supérieures aux batteries plomb-acide, sodium-soufre, ou aux volants d'inertie déjà utilisés, elles permettent de limiter les besoins d'une intervention humaine en profitant de systèmes électroniques automatisés.

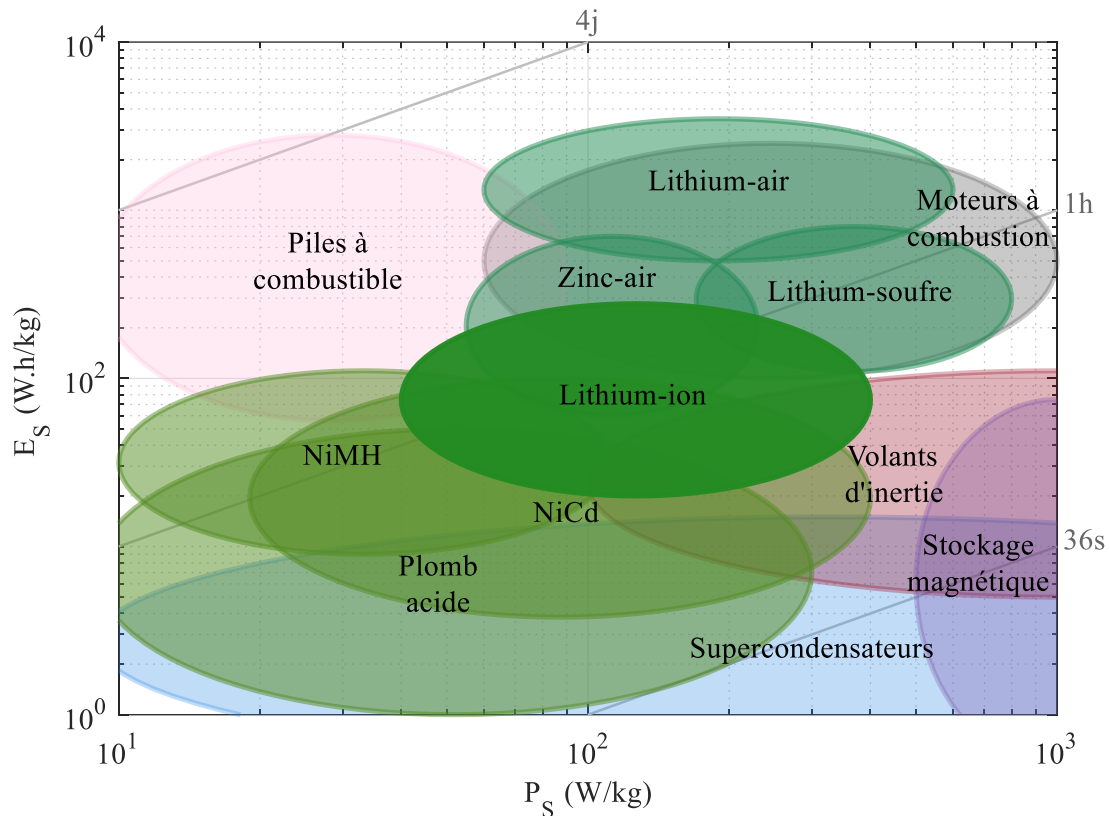


Fig. 1.3 Focus sur les différentes technologies de batteries comparées à d'autres formes de stockages couramment utilisées.

Comparés aux autres systèmes de stockages (Fig. 1.3 et Fig. A.1 en annexe A), les batteries lithium-ion prennent une position centrale. Si les volants d'inertie et les piles à combustible permettent d'approcher des performances proches des moteurs à combustion, les premiers disposent de densités d'énergie beaucoup trop faibles pour être embarqués à bord d'un véhicule commercial (bien que certains autobus aient vu le jour avec de tels systèmes, compte-tenu de la nature courte et répétitive de leurs trajets), et sont donc relégués à un usage type réseau d'énergie conjointement aux centrales<sup>[26]</sup>. Les piles à combustibles quant à elles sont une alternative intéressante aux batteries lithium-ion, bien que leurs densités de puissance soient plus faibles. Ces systèmes ne se rechargent cependant pas électriquement et nécessitent donc des points de recharge en hydrogène pour lesquels l'infrastructure n'est pas prête, les coûts de stockage de l'hydrogène étant encore difficilement amortissables par les industriels<sup>[17]</sup>. De plus, le rendement énergétique inférieur des piles à hydrogène par rapport aux batteries lithium-ion tend à favoriser ces dernières<sup>[18]</sup>. Parallèlement, si les batteries zinc-air, lithium-soufre ou lithium-air présentent des performances proches des moteurs à combustion, elles sont encore au stade du développement, leur faible cyclabilité ne permettant pas encore de les commercialiser à grande échelle<sup>[27]</sup>.

## 1.2.2 Description générale de la cellule Lithium-ion

### Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement d'une cellule (à différencier d'une batterie, cf. l'annexe B) repose sur le stockage de charges électriques sous forme chimique.

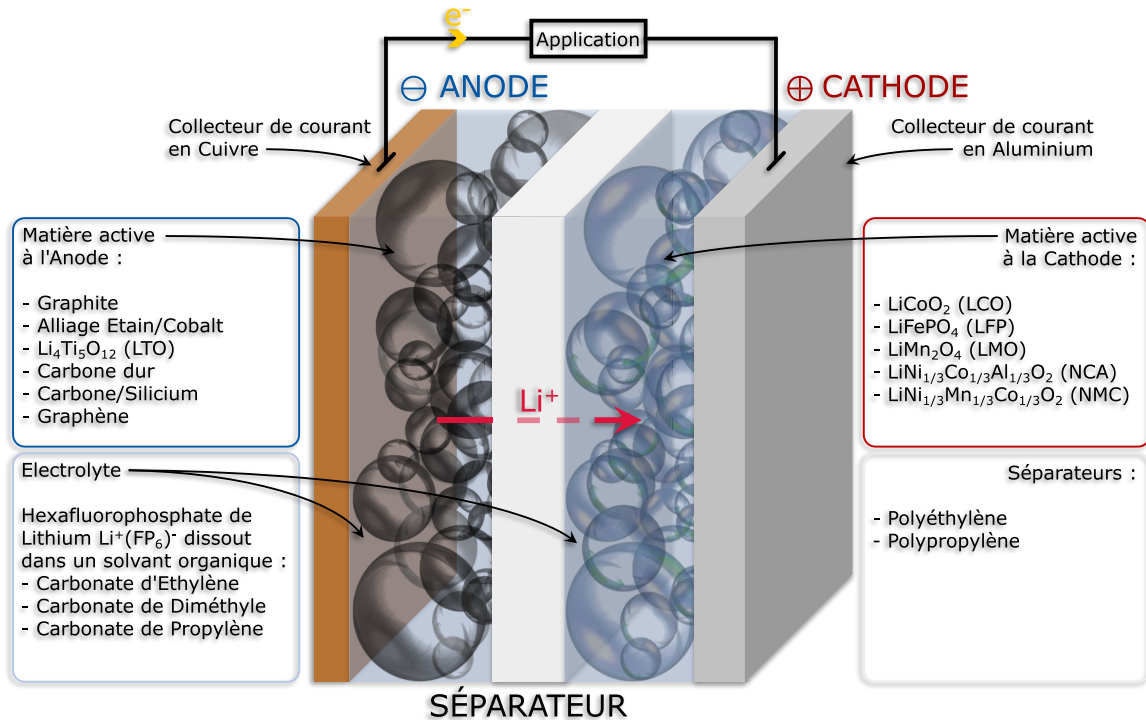


Fig. 1.4 Principe de fonctionnement d'une cellule lithium-ion en décharge.  
(Inspiré de Gao *et al.*<sup>[28]</sup>)

Les cellules sont généralement composées de feuilles enroulées (ou superposées) elles-mêmes constituées d'une association de plusieurs matériaux : deux feuillets métalliques sur lesquels reposent une couche de matière active. Ces deux ensembles sont les électrodes de la cellule. Ils constituent les réservoirs de charges lithium stockant l'énergie électrique sous forme de potentiel chimique. Ces électrodes sont séparées par un isolant électrique prévenant d'éventuels courts-circuits tout en assurant le libre passage des ions. L'ensemble baigne dans un électrolyte (généralement liquide) conduisant les ions lithium (Fig. 1.4).

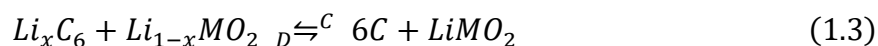
En décharge, les ions lithium de la cellule chargée sont principalement intercalés dans la structure de l'anode. Lorsque la cellule est sollicitée, un ion lithium est libéré tandis qu'un électron est transmis au circuit électrique, d'où, dans le cas d'une anode constituée de graphite, la demi-équation suivante :



Similairement, à la cathode, la recombinaison des ions lithium avec un oxyde métallique (noté  $M$ ) et un électron du circuit électrique conduit à la demi-équation suivante :



La combinaison de ces deux demi-équations permet d'écrire l'équation chimique du fonctionnement de la cellule, en charge ( $\leftarrow^C$ ) comme en décharge ( $\rightarrow_D$ ) :



On notera que ces équations chimiques ne sont jamais totales : en pratique, l'intercalation et la dé-intercalation des ions lithium au sein des structures atomiques de l'anode et la cathode ne sont jamais complètes. Ainsi, on ne considère dans l'état de charge seulement la portion d'ions lithium utiles au fonctionnement de la cellule.

En pratique, les potentiels standards d'anode et de cathode dépendent des matériaux utilisés. Pour la plupart des cellules, la différence entre ces potentiels vaut environ 3.6 V et correspond à la tension nominale de la cellule à un état de charge de 50 %.

### *Dynamique de fonctionnement*

La cinétique des réactions ayant lieu dans la cellule peut se décomposer en différentes parties qu'il est intéressant d'identifier, non seulement pour des raisons pédagogiques, mais également car la construction de certains modèles mathématiques de cellules s'appuie sur l'existence de phénomènes à la dynamique variée.

On dénombre un certain nombre de phénomènes électriques au sein de la cellule que l'on peut classer de la dynamique la plus rapide à la plus lente<sup>[29-31]</sup> :

- Les **phénomènes inductifs** sont les plus rapides et sont généralement issus de la connectique plutôt que des éléments eux-mêmes. S'ils peuvent être inclus dans certains modèles électriques, ils seront généralement négligés car les régimes de cyclage appliqués aux cellules sont généralement considérablement plus lents que les fréquences auxquelles les effets inductifs sont significatifs (de l'ordre de 10 kHz).

- La **chute Ohmique** est un autre phénomène électrique caractérisé par l'élévation (respectivement la chute) brutale de tension résultant d'un front de courant en charge (respectivement décharge). Ce phénomène presque immédiat (inférieur à la milliseconde) modélise les pertes induites par la résistance du passage des électrons dans les conducteurs (électrodes, câblage...) et des ions dans l'électrolyte. Cette chute ohmique est d'autant plus élevée que le courant traversant est important.

- Le **transfert de charge** constitue l'un des phénomènes principaux au sein de la cellule. Il s'agit du mécanisme par lequel un ion lithium libre se déplace d'une électrode à l'autre au travers de l'électrolyte et du séparateur.

- La **diffusion** est le mécanisme par lequel un ion lithium au contact de la matière active va réagir avec celle-ci pour former du  $Li_xC_6$  à l'anode en charge ou du  $Li_xMO_2$  à la cathode en décharge. Il s'agit d'un des phénomènes les plus lents (pouvant durer plusieurs heures) durant lesquels les ions lithium "cherchent" des sites sur lesquels s'intercaler.

- Enfin, l'**équilibre thermodynamique** constitue le mécanisme "final" après la sollicitation en charge ou en décharge d'une cellule. Après l'application d'un courant, les cellules subissent une phase de relaxation dont le comportement initial est similaire à celui du début de charge ou de décharge. Après plusieurs heures, la diffusion complète et la stabilisation thermique de l'ensemble de la cellule conduit à un gradient de concentration stabilisé au sein de celle-ci. La valeur de la tension ne varie donc plus, elle est devenue égale à la tension en circuit ouvert (*Open Circuit Voltage*, ou *OCV*).

Bien sûr, en pratique, la cellule est imparfaite et des réactions se produisent toujours au sein de celle-ci, ce qui peut conduire à deux autres phénomènes bien plus lents et méritants chacun une étude dédiée. Il s'agit de l'**autodécharge** et du **vieillessement**. Ces deux phénomènes se mesurent sur des échelles allant de plusieurs mois à plusieurs années.

L'autodécharge constitue une perte de capacité sans dégradation, analogue au trou que l'on aurait percé dans un récipient rempli d'eau. Si cette autodécharge est réputée faible dans les batteries lithium-ion comparée à d'autres technologies, celle-ci est toutefois mesurable et peut valoir entre 2 %/mois et 25 %/mois selon les conditions de stockage<sup>[32]</sup>. L'autodécharge n'est toutefois pas plus étudiée dans le cadre de cette thèse.

Le vieillissement quant à lui constitue une perte à priori non réversible des performances en énergie et en puissance, analogue à une diminution de la taille physique du récipient rempli d'eau (pour reprendre l'analogie précédente). Ce vieillissement est dû à certaines réactions chimiques parasites au sein de la cellule. Il est affecté par de nombreux facteurs et sera détaillé plus tard dans ce chapitre.

### Compositions et chimies des cellules

Comme décrit précédemment, les cellules sont constituées d'un assemblage de quatre parties aux fonctions spécifiques et aux propriétés variables selon les matériaux utilisés. Ces parties sont l'anode, la cathode, le séparateur, et l'électrolyte.

L'**anode** constitue l'électrode négative de la cellule. Elle stocke les ions lithium dans sa matrice lorsque la cellule est chargée et les libère au cours de la décharge. Elle est constituée d'un collecteur de courant en cuivre recouvert de matière active, généralement du graphite (dans plus de 90 % des cas). Le potentiel de couple oxydant/réducteur du carbone, proche du lithium, permet en effet d'obtenir des tensions de cellule élevées<sup>[33]</sup> (Table 1.1). Toutefois, il est possible de rencontrer des anodes constituées de carbone et d'additifs tels que le silicium, afin d'augmenter leur densité d'énergie (bien que cela résulte en une moins bonne durée de vie<sup>[19]</sup>), ou de matériaux complètement différents tels que des oxydes métalliques, comme le LTO ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ). Ce dernier a pour conséquence la réalisation de cellules aux tensions plus faibles, mais avec des densités de puissance plus élevées, leur permettant notamment de se recharger plus rapidement.

Table 1.1 Caractéristiques des matériaux d'anode<sup>[19,29,33]</sup>.

Note : le lithium seul fait référence au lithium métallique, qui n'est pas utilisé dans la réalisation de cellules lithium-ion.

Composition	Potentiel vs $\text{Li}^+/\text{Li}$ (V)	Densité d'énergie (mA.h/g)	Avantages, Inconvénients	Exemple d'applications
<b>Lithium</b>	0	3862	Haute densité d'énergie, Dangereux	/
<b><math>\text{Li}_x\text{C}_6</math></b>	0,02 - 0,3	372	Peu coûteux, Densité d'énergie faible	Usage général
<b>Li[Métal]</b>	0,3 - 0,7	960 - 3580	Capacité importante, Durée de vie plus faible	/
<b>LTO</b>	1,55	175	Stabilité thermique, sûr, Faible densité d'énergie	eBus

La **cathode** quant à elle constitue l'électrode positive de la cellule. Elle stocke les ions lithium lorsque celle-ci est déchargée, et les libère au cours de la recharge. Elle est constituée d'un collecteur de courant en aluminium recouvert de matière active. Celle-ci se présente généralement sous la forme d'un oxyde métallique, dont la composition affecte les performances de la cellule. Différentes compositions sont utilisées en pratique selon les applications et les besoins en termes de densité d'énergie, de puissance, mais également selon des critères économiques, écologiques, et de sécurité. La Table 1.2 ci-après récapitule les différentes chimies de cathodes.

Table 1.2 Caractéristiques des matériaux de cathode<sup>[19,29]</sup>.

Composition	Potentiel vs Li+/Li (V)	Densité d'énergie (mA.h/g)	Avantages, Inconvénients	Exemple d'applications
<b>LCO</b> (Cobalt)	3,8 - 4	274	Haute densité d'énergie, Coûteux	Usage général, ordinateurs portables
<b>LFP</b> (Fer, Phosphate)	3,4 - 3,5	170	Peu coûteux, sûr, Faible densité d'énergie	Outillage, aviation, véhicules hybrides
<b>LMO</b> (Manganèse)	4	142 - 148	/	Électronique grand public, véhicules hybrides
<b>NCA</b> (Nickel, Cobalt, Aluminium)	3,7 - 4	279	Haute densité d'énergie, Instabilité thermique	Véhicules électriques
<b>NMC</b> (Nickel, Cobalt, Manganèse)	3,7 - 4	280	Haute densité d'énergie, Coûteux	Véhicules électriques, outillage, réseaux d'énergie

Si certains auteurs<sup>[34]</sup> prédisent l'expansion des anodes LTO sur la période 2015 - 2025 pour quelques applications grand public, un certain effort de recherche est réalisé pour la production d'anode à base de graphène<sup>[35]</sup> ou plus récemment de nano-fils de silicium<sup>[36,37]</sup>. Concernant les cathodes, le développement récent des matériaux NCA et NMC, beaucoup plus énergétiques que les LCO (desquels ils sont également plus sûrs), LFP ou encore LMO permet d'accélérer encore l'électrification de la mobilité, ce qui se perçoit très bien sur les évolutions de leur marché (Fig. 1.5) où la part d'utilisation de cathodes NMC doit doubler en 10 ans.

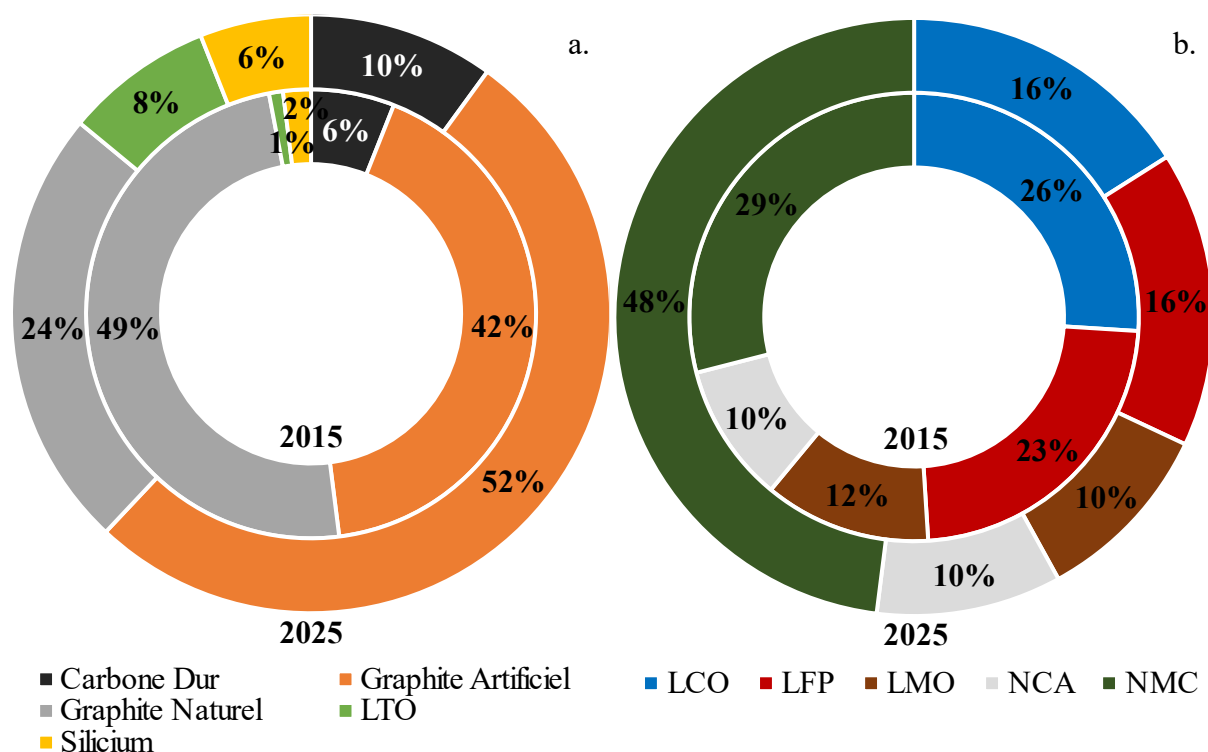


Fig. 1.5 Projections sur l'évolution du marché de différents matériaux d'anodes (a) et de cathode (b) utilisés entre 2015 (cercles intérieurs) et 2025 (cercles extérieurs)<sup>[34]</sup>.

L'**électrolyte** est le matériau au travers duquel les ions se déplacent pour passer d'une électrode à l'autre. Celui-ci peut être solide ou liquide. Sa composition est rarement accessible dans les datasheets constructeurs, et la nomenclature ne permet pas de la connaître, toutefois, la littérature permet de déterminer les composants les plus utilisés ainsi que leur propriétés, notamment Costa *et al.*<sup>[20]</sup> qui proposent une revue des différents polymères utilisés aussi bien pour la constitution d'électrodes que d'électrolytes et de séparateurs.

De manière générale, les cellules Lithium-ion font appel à des électrolytes liquides, qui sont généralement de bons conducteurs ioniques, tels que l'hexafluorophosphate  $\text{LiPF}_6$ , un sel de Lithium dissout dans un solvant organique. Toutefois, de par leur état liquide, ces électrolytes sont dangereux. En cas d'élévation importante de la température, la cellule peut en effet s'emballer thermiquement, conduisant à la vaporisation de son électrolyte liquide et à l'explosion de l'élément<sup>[38,39]</sup>.

Une solution à ce problème consiste à utiliser un électrolyte solide, beaucoup moins sensible aux élévations de température, et où la formation de dendrites est également ralentie, limitant à terme la traversée de l'électrolyte, et donc le court-circuit de la cellule<sup>[40,41]</sup>.

Enfin, le **séparateur** est une membrane assurant l'isolation électrique entre les électrodes afin d'éviter un court-circuit, tout en permettant la traversée des ions Lithium. Il s'agit généralement d'une membrane polymère poreuse.

## Différents formats de cellules

En dehors de la composition des cellules, celles-ci peuvent également se différencier par leur format physique. Il existe quatre formats de cellules, aux fonctions et propriétés particulières.

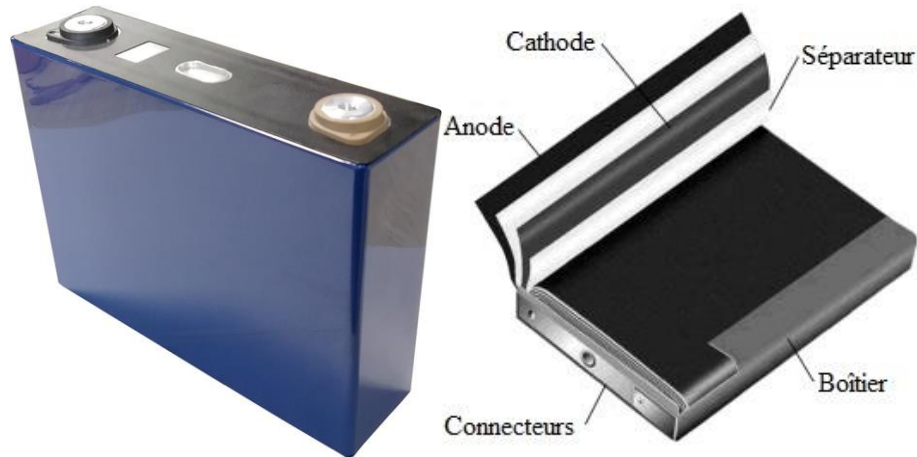


Fig. 1.6 Cellule prismatique<sup>[42]</sup>.

Le format **prismatique** (Fig. 1.6) est un format rigide constitué d'une enveloppe métallique dans laquelle est contenue un enroulement des différentes couches de la cellule sous forme de *jelly roll*. Les bornes positives et négatives de la cellule sont connectées aux électrodes correspondantes via des languettes métalliques. Ce format est couramment utilisé pour des applications où la maintenance est souhaitée la plus simple possible, comme dans certains secteurs électroniques.



Fig. 1.7 Cellule poche<sup>[43]</sup>.

Le format **poche** (Fig. 1.7) présente une géométrie semblable au format prismatique à la différence que celui-ci n'est pas enveloppé dans une coquille rigide, ce qui permet une réduction importante de son coût. La rigidité de tels éléments est donc assurée par le support dans lequel elles sont montées. Compte-tenu de la flexibilité relative de ce format, l'exposition à des températures importantes et la vaporisation de l'électrolyte qui en résulte peut conduire à un gonflement important de l'élément. De plus, contrairement au format prismatique, la construction interne se fait en superposant plusieurs couches distinctes de cellules connectées entre elles en parallèle via les bornes positives et négatives de l'élément.





Fig. 1.8 Cellule bouton<sup>[44]</sup>.

Le format **bouton** (Fig. 1.8) est le plus petit format. Rigide, il est généralement réservé à des applications mobiles (types montres ou calculatrices). Leur construction est plus souvent réalisée à partir de Lithium métallique. Si ce type de cellules n'est pas rencontré dans des applications de puissance, sa géométrie est généralement privilégiée pour la construction de demi-cellules dans la littérature<sup>[45]</sup>.

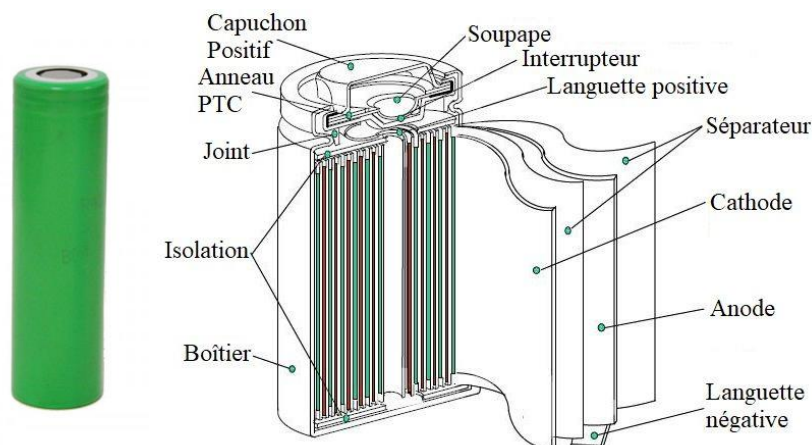



Fig. 1.9 Cellule cylindrique<sup>[46]</sup>.

Le format **cylindrique** (Fig. 1.9) est quant à lui similaire au format prismatique avec un enroulement *jelly roll* placé dans un boîtier dont les dimensions varient de 7,5 mm à 40 mm de diamètre pour une hauteur de 18 mm à 152 mm. La construction de ces cellules est toutefois bien plus complexe, afin d'assurer sa sécurité. On y trouve par exemple la présence d'une "soupape" dont le rôle est de rompre sous l'effet de la pression interne, ce qui peut se produire lors d'un emballement thermique durant lequel l'électrolyte liquide peut se vaporiser. Un "interrupteur" est également présent pour assurer la déconnexion de l'élément lorsque le dégazage se produit. Dans le cas où ces sécurités ne se déclencheraient pas, il existe également un anneau *PTC* (*Positive Thermal Coefficient*) destiné à drastiquement augmenter la résistance interne de la cellule à partir d'une certaine température. Cet anneau sert principalement de protection contre les courts-circuits, et n'est présent que sur d'anciennes chimies de batteries telles que les LCO, mais pas sur les NMC ou les NCA.

### Cellules étudiées et méthodes de caractérisation

Dans le cadre de cette thèse, les cellules étudiées seront des cellules cylindriques au format 18650 (18 mm de diamètre pour 65 mm de haut). Plusieurs références de cellules sont disponibles sur la plateforme de tests, toutefois ce manuscrit ne se concentrera que sur deux d'entre elles (Table 1.3).

Table 1.3 Caractéristiques des cellules étudiées dans le cadre de cette thèse.



Constructeur	Samsung	LG
Désignation	INR18650-25R5	INR18650HG2
Masse moyenne (g)	44	45
Matériau d'anode	Graphite	Graphite + SiO
Matériau de cathode	NCA	NMC
Plage de tension (V)	2,5 - 4,2	2,5 - 4,2
Capacité (mA.h)	2500	3000
Courant de charge maximal (A)	4	4
Courant de décharge maximal (A)	20	20
Température de stockage (°C)	-30 - 60	-20 - 60
Température de charge (°C)	0 - 60	0 - 50
Température de décharge (°C)	-20 - 75	-20 - 75

Ces cellules ont notamment fait l'objet de travaux de thèse de la part de Yuanci Zhang<sup>[19]</sup> durant laquelle leurs performances ont été comparées à d'autres technologies ainsi qu'à des supercondensateurs pour déterminer leur compatibilité dans des applications aéronautiques. Il ressort de ces travaux que ces deux cellules disposent, au-delà d'une énergie spécifique élevée, d'un vieillissement calendaire très lent. De plus, si la cellule LG présente une autodécharge plus faible que la Samsung, cette dernière en revanche présente un niveau de sécurité élevé car étant la seule cellule à n'avoir présenté aucun dommage suite à un test de surcharge à 20 V (les autres cellules ayant montré des signes de dangers allant d'un faible dégazage jusqu'à l'explosion).

La plupart des essais réalisés sur de telles cellules consiste en des cycles de charge et de décharge selon des profils variés, à des niveaux de courants allant de la centaine de milliampères à presque une dizaine d'ampères, avec ou non des périodes de pause, le tout dans l'environnement contrôlé d'une enceinte climatique.

L'utilisation de ce matériel conjointement aux appareils de mesure permet l'étude et la caractérisation du fonctionnement des cellules. Les protocoles mis en place sur celles-ci sont généralement découpés en différentes sous-étapes que l'on appelle des techniques. Les techniques les plus couramment utilisées sont les suivantes (les trois premières sont représentées sur la Fig. 1.10) :

- La **relaxation**, qui consiste à ne pas solliciter la cellule en la laissant en circuit ouvert. Cette technique est généralement utilisée soit en début de protocole afin de connaître la tension initiale de la cellule, soit après une sollicitation électrique ou thermique afin d'atteindre l'équilibre thermodynamique de la cellule. Ceci est généralement utile entre deux techniques par exemple, si l'on souhaite éviter que les phénomènes dynamiques n'affectent la technique suivante. Elle peut également servir à assurer que l'élément est dans un état stable avant de le stocker pour un usage ultérieur.
- La **charge CC** (*Constant Current*, ou Courant Continu), qui est une charge durant laquelle un courant de valeur constante est imposé et durant laquelle la tension évolue librement selon les caractéristiques et l'état de la cellule sollicitée. La charge CC s'arrête généralement lorsqu'un critère en tension maximal est atteint.
- La **charge CV** (*Constant Voltage*, ou Tension Constante), qui est une charge durant laquelle la tension est imposée, et le courant évolue librement, le plus souvent en suivant une tendance exponentielle décroissante jusqu'à ce qu'un critère d'arrêt en courant soit atteint. La charge CV est généralement utilisée à la fin d'une charge CC afin de la compléter. L'asymétrie entre la charge et la décharge, en partie due à l'impédance interne de la cellule (dont la valeur est plus élevée à faible état de charge), conduit généralement cette dernière à se recharger moins qu'elle ne se décharge. C'est également pourquoi les décharges sont généralement réalisées en mode CC, l'ajout d'une décharge CV n'étant pas impactante.

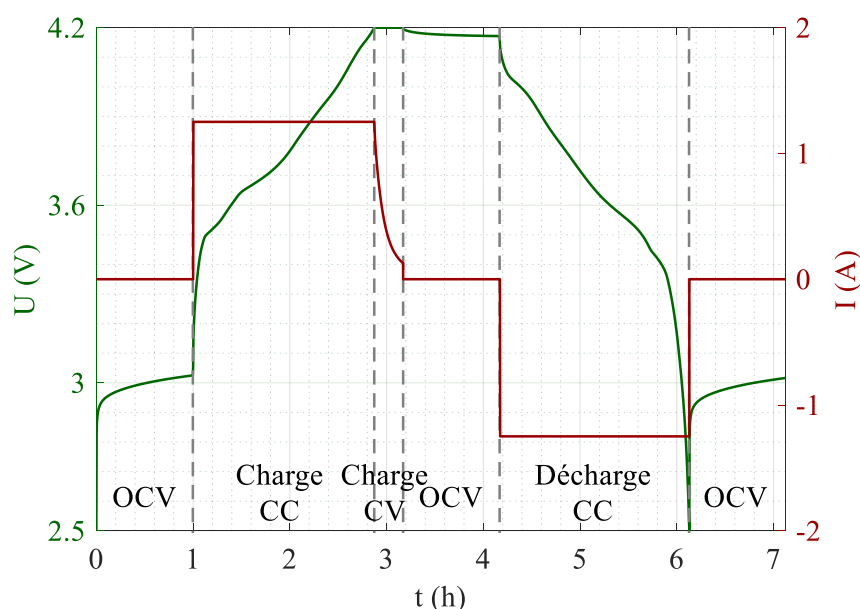


Fig. 1.10 Cycle de charge/décharge séparé par une relaxation sur une cellule Samsung.

- La **GITT** (*Galvano Intermittent Titration Technique*, ou Technique de Titrage Intermittent Galvanostatique), qui est une technique de détermination de la capacité et de la courbe d'OCV. Cette technique consiste en une charge ou une décharge partielle de quelques pourcents du total, à l'issue de laquelle une période de relaxation est imposée pendant une à

plusieurs heures jusqu'à stabilisation de la tension. Une fois la cellule complètement chargée ou déchargée, les points en fin de relaxation peuvent être tracés en fonction des points de capacités intermittents. Les points de tension étant recueillis à l'issue d'une relaxation, ils ne sont pas affectés par des chutes de tension issues d'effets dynamiques indésirables, résultant en une courbe réelle de l'*OCV* en fonction de l'état de charge (Fig. 1.11). Devant la longueur importante de tels types d'essais, on leur préférera généralement des charges ou des décharges à courant faible, la différence étant suffisamment faible pour assimiler leur courbe de tension à une courbe d'*OCV* (on parlera alors de pseudo-*OCV*).

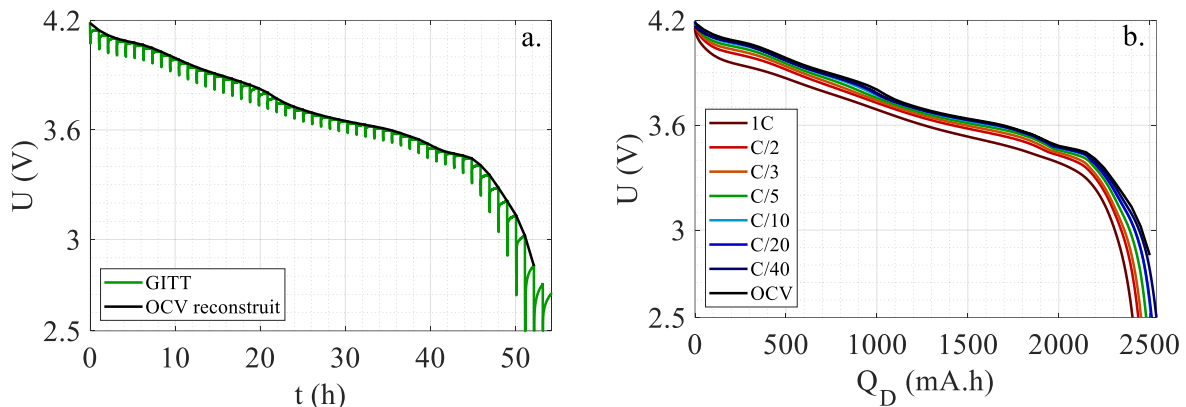


Fig. 1.11 Courbe de *GITT* en décharge et courbe d'*OCV* associée (a), comparaison de décharges à différents niveaux de courants avec la courbe d'*OCV* (b).

S'il existe un faible écart entre les courbes en deçà de 3,4 V, au-delà, les courbes à C/10, C/20, C/40, et l'*OCV* sont pratiquement confondues.

- **L'EIS** (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*, ou Spectroscopie d'Impédance Electrochimique), qui est une technique de mesure d'impédance de la cellule basée sur l'application d'un signal alternatif de faible amplitude. L'excitation peut être réalisée en tension (**PEIS**, *Potentiostatic EIS*), ou en courant (**GEIS**, *Galvanostatic EIS*). Dans les deux cas, le processus consiste en l'application de sinusoïdes allant de hautes fréquences (en général 10 kHz) vers les basses fréquences (en général 10 mHz), avec des amplitudes désirées faibles (de l'ordre de la dizaine de mV en *PEIS*, ou autour des C/20 d'amplitude en *GEIS*) pour éviter que la cellule ne s'écarte de son état stabilisé et linéaire, et que les dynamiques n'affectent trop le spectre mesuré. Les impédances dynamiques mesurées peuvent ensuite être tracées dans un diagramme de Bode ou plus communément dans un plan de Nyquist (Fig. 1.12). Le graphe résultant permet également d'y identifier les différents effets dynamiques mentionnés précédemment (dans *Principe de fonctionnement*).

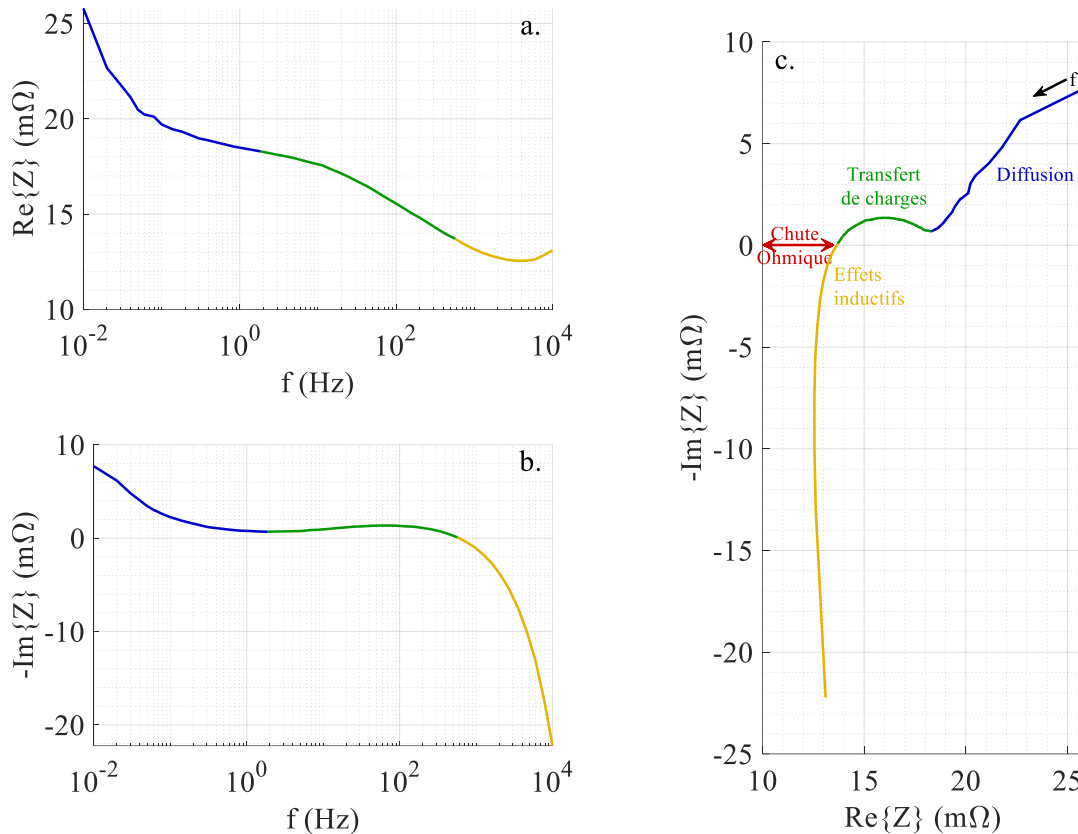


Fig. 1.12 Spectre d'impédance d'une cellule lithium-ion. Partie réelle (a), imaginaire (b), et représentation dans le plan de Nyquist avec ses différentes dynamiques (c).

La combinaison de ces techniques entre elles permet l'élaboration de protocoles plus avancés. Par exemple, le rodage est une opération réalisée sur chaque cellule neuve afin de maximiser l'efficacité coulombienne des cellules et d'augmenter sensiblement leur capacité<sup>[32]</sup>. Cette opération est réalisée en procédant à trois cycles de charge *CCCV*/décharge *CC* entrecoupés de relaxations. Similairement, la répétition de multiples cycles de charge/décharge constitue l'une des principales méthodes de vieillissement accéléré. Il est également possible d'utiliser des protocoles de recharge plus complexes, basés sur des créneaux cycliques de courant, à des niveaux répétés ou progressivement réduits<sup>[47]</sup>, ou des protocoles de décharges représentatifs du mode de fonctionnement d'une application donnée. On parlera dans ce dernier cas de profil de mission.

Au cours de ces essais, plusieurs grandeurs sont mesurées dont il est important de mentionner quelques particularités :

- La **tension** de la cellule, que l'on nommera différemment en fonction de la sollicitation appliquée. Par exemple, durant la relaxation, la cellule n'est pas sollicitée, et sa tension est alors égale à sa **tension de circuit ouvert**, c'est-à-dire son *OCV* (*Open Circuit Voltage*), que l'on notera généralement  $U_{OCV}$ . En charge ou en décharge, la tension  $U$  est égale à la tension d'*OCV* à laquelle s'ajoute (en charge) ou se retranche (en décharge) une chute de tension issue de l'impédance interne de la cellule. Cette tension régit directement les critères d'arrêt en fin de charge ou de décharge. Pour les cellules étudiées, la tension d'arrêt en fin de décharge vaudra  $U_{min} = 2,5 \text{ V}$ , et la tension d'arrêt en fin de charge vaudra  $U_{max} = 4,2 \text{ V}$ . En pratique, des limites

de sécurité sont également imposées lors des tests pour éviter de surcharger ou surdécharger les cellules, et sont fixées à 2,45 V et 4,25 V.

- Le **courant**  $I$ , qui la plupart du temps est la grandeur effectivement responsable de la sollicitation de la cellule. En relaxation, celui-ci est imposé à 0 A. Lors des cycles, celui-ci est souvent fixé à une valeur constante, bien que des profils plus complexes puissent également être réalisés comme c'est le cas lors de profils de missions. La convention veut que l'application d'un courant positif constitue une recharge de la cellule tandis qu'un courant négatif constitue une décharge. Traditionnellement, on parlera de courant en unité de **C-rate** plutôt qu'en ampères. Ceci permet de comparer des cellules de capacités très différentes en leur appliquant un régime identique indépendant de la taille de l'élément. Le **C-rate** est donc défini comme un courant rapporté à la capacité. Par exemple, pour une cellule de capacité  $Q = 2,5 \text{ A.h}$ , on parlera de **C-rates** de 1C ou 2C lorsqu'on sollicitera la cellule avec un courant de 2,5 A ou 5 A respectivement, et de **C-rates** de  $C/2$  ou  $C/20$  pour des courants de 1,25 A ou 125 mA respectivement. Le **C-rate** donne également une indication du temps de recharge ou décharge d'une cellule, un **C-rate** de 2C impliquant une décharge en une demi-heure et un **C-rate** de  $C/20$  impliquant une décharge en 20 heures.

- La **température**  $T$ , qui est mesurée à partir d'un thermocouple positionné à la surface des cellules (Fig. 1.13). Celle-ci est contrôlée non seulement pour assurer la sécurité des éléments, mais surtout pour affecter les essais de diverses façons, car elle est le facteur principal dans l'évolution de la dégradation des cellules<sup>[48]</sup>, en agissant non seulement sur la réaction chimique de charge/décharge principale, mais également sur les réactions chimiques annexes.

a.



b.



Fig. 1.13 Sondes en température utilisées : PT100-BL2 (a) et thermocouple Type-K (b).

- L'**impédance**  $Z$ , à laquelle on accède via les techniques d'EIS, et que l'on décompose en général en sa partie réelle et sa partie imaginaire. On cherchera en général à décomposer cette impédance en une somme de sous-systèmes électriques connus, tels que des résistances et des condensateurs, des systèmes non-linéaires, ou des systèmes définis uniquement dans le domaine fréquentiel. Au-delà de sa modélisation, la mesure d'impédance renseigne sur l'envergure des effets dynamiques se produisant au sein de la cellule, et constitue également un indicateur de son état de santé et de ses performances en termes de puissance.

- La **capacité**  $Q$ , qui constitue la quantité de charges présentes dans la cellule. Contrairement aux autres grandeurs, celle-ci est calculée plutôt que mesurée. Elle s'exprime le plus souvent en A.h ou en mA.h, et il s'agit en théorie de l'intégrale du courant par rapport au temps de charge :

$$Q(t) = \int I(t)dt \quad (1.4)$$

En pratique, la capacité de la cellule variant avec de très nombreux paramètres tels que la température ou le courant, il est utile de définir différentes grandeurs pour des scénarios spécifiques.  $Q_{max}$  représente la **capacité maximale** dans la cellule, une fois rechargée. Les niveaux de courants plus élevés conduisant à des surtensions plus importantes, les charges/décharges à ces courants conduisent généralement à une baisse de la capacité maximale de la cellule car les critères d'arrêts en tension sont atteints plus rapidement (relativement à leur capacité) que pour des régimes de courant faibles. On considèrera ici en général la capacité maximale pour un niveau de courant intermédiaire, à savoir  $C/2$ . On distinguera également  $Q_{max}(t)$  et  $Q_{max}(0)$ , noté  $Q_{i,max}$ , respectivement la **capacité maximale à un instant  $t$**  (et qui tient donc compte de l'état de santé de la cellule), et la **capacité maximale initiale** (quand la cellule est neuve). En principe,  $Q_{i,max}$  est proche de  $Q_{nom}$ , la capacité commerciale de la cellule, une capacité arrondie issue de la documentation technique de l'élément, et sur laquelle on s'appuie pour le calcul des courants en  $C-rate$ . De plus, on notera par  $Q_c$  et  $Q_d$  les **capacités chargées** et **déchargées** au sein des cycles.  $Q_c$  représente alors la capacité insérée dans la cellule au cours de la charge, tandis que  $Q_d$  représente la capacité extraite lors d'une charge. Dans le cas idéal on aura donc  $Q_d(t) = Q_{max}(t) - Q_c(t)$ .

D'autres grandeurs peuvent également être calculées à partir de ces données, telles que les puissances ou énergies consommées ou délivrées, bien qu'elles soient généralement d'importance secondaire.

## 1.3 Assemblage des cellules

### 1.3.1 Intérêt de l'association de cellules

Si l'électronique grand public peut s'accommoder de cellules individuelles pour le fonctionnement de la plupart des appareils, les niveaux d'énergie et de puissance requis à bord des véhicules électriques ou des réseaux de stockage nécessite l'utilisation de plusieurs cellules. La capacité d'une cellule étant une grandeur extensive, il est légitime de penser que la production d'une cellule de grandes dimensions permettrait d'obtenir les énergies souhaitées. Toutefois, cette approche a plusieurs inconvénients. D'abord, la tension d'une cellule varie toujours entre les mêmes valeurs (de 1,8 V à 4,4 V selon les chimies), ce qui est inadapté au fonctionnement des systèmes de puissance, par exemple les moteurs électriques, dont les tensions d'alimentation s'élèvent typiquement à la centaine de Volts. S'il existe des élévateurs de tension, la conception d'un tel dispositif est complexe et énergivore pour de tels écarts de tension entre la source et l'application.

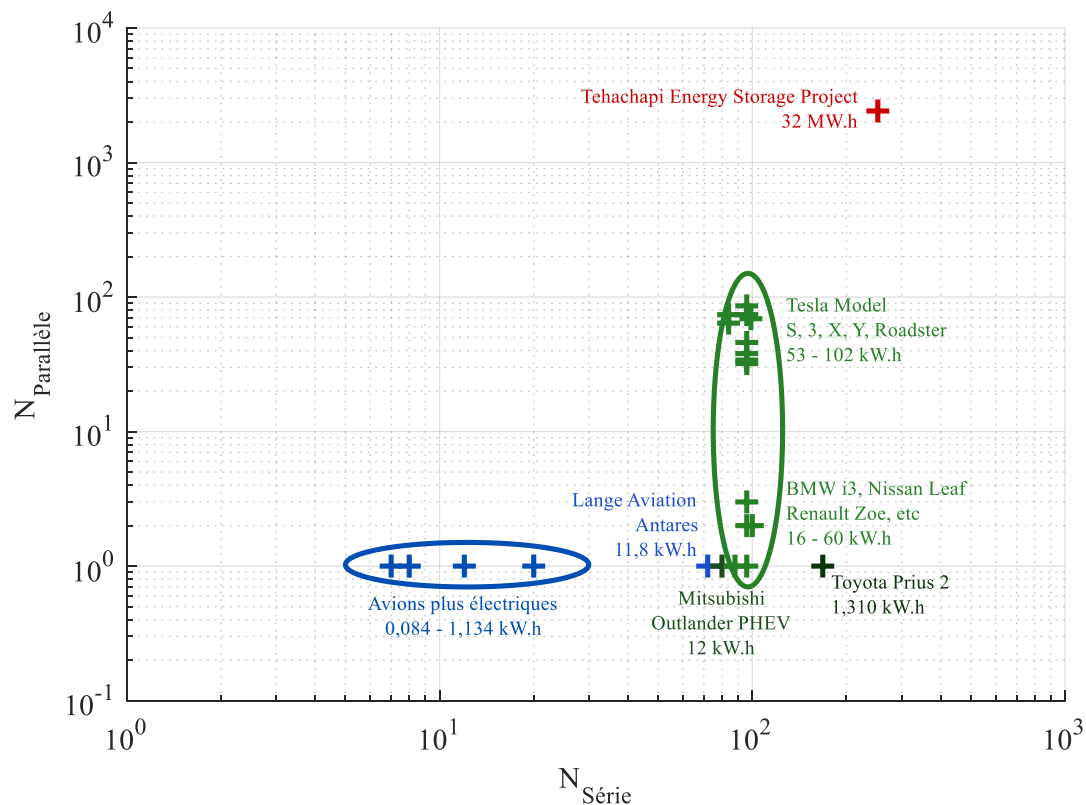


Fig. 1.14 Comparaison des architectures série/parallèle de batteries pour différents systèmes.

C'est pourquoi la plupart des batteries sont constituées de cellules mises en série afin d'additionner leurs tensions et d'atteindre les niveaux désirés pour l'application (Fig. 1.14). Par exemple, la plupart des *MEAs* (*More Electric Aircraft*, avions plus électriques) sont constitués de packs comprenant entre 7 et 20 cellules en série afin d'obtenir des tensions proches du bus de fonctionnement de l'appareil (28 V<sup>[19,49]</sup>) tandis que les véhicules électriques ont en général près d'une centaine de cellules en série afin d'obtenir des tensions de l'ordre de 360 V<sup>[29]</sup>. De manière générale, la mise en série constitue la priorité dans la plupart des systèmes, et la mise



en parallèle n'est réalisée que dans certains d'entre eux afin d'en augmenter considérablement la capacité lorsque le niveau de tension désiré est atteint.



Fig. 1.15 Exemple de packs de Tesla Model S (a) et du Boeing 787 Dreamliner (b).

La mise en parallèle peut alors être réalisée avant la mise en série (comme dans les véhicules Tesla, Fig. 1.15 (a)) ou de façon alternée, comme dans le système sur réseau de Tehachapi<sup>[50]</sup>.

En outre, au-delà de la problématique électrique, l'utilisation d'une cellule seule constitue un problème en cas de défaut non seulement pour l'industriel la produisant, mais également pour l'utilisateur. Sur une chaîne de production, un défaut se logeant dans une cellule peut conduire au rejet de celle-ci. Un petit défaut dans une grande cellule conduit donc à un gaspillage important de matériaux ainsi qu'à une baisse du rendement de production, et donc à une élévation du prix du produit. Similairement, même sur une cellule fonctionnelle, un défaut se logeant au sein d'une cellule durant un accident par exemple conduit à la destruction de l'ensemble de la cellule, là où une cellule de petite dimension affectée peut être remplacée sans devoir remplacer toutes les autres.

### 1.3.2 Sources de déséquilibres entre cellules

Comparé à une cellule individuelle, un assemblage induit une contrainte supplémentaire : l'équilibrage. En effet, les cellules sont toutes imparfaites et différentes, ce qui conduit à de légères différences de fonctionnement, et, à terme, à des tensions, des courants, ou des températures qui peuvent excéder les spécifications techniques de la cellule. Ces déséquilibres sont principalement liés aux variations intrinsèques des caractéristiques des cellules (dues au processus de fabrication), à leur température, mais également à leurs états de santé différents au fur et à mesure de leur utilisation.

#### *Disparités intrinsèques entre cellules neuves*

En premier lieu, les processus de fabrication utilisés pour la production des cellules ne conduisent jamais à la réalisation de cellules rigoureusement identiques. En outre, les matières actives des électrodes sont réalisées par étalement de couches visqueuses sur de fines plaques métalliques qui constituent les collecteurs de courant<sup>[51]</sup>. Si le mixage de la matière active se veut le plus homogène possible, l'utilisation d'additifs, la compression par rouleau et la soudure par ultrasons conduisent irrémédiablement à des différences dont l'effet peut directement s'observer sur la distribution des caractéristiques techniques des cellules (Fig. 1.16).

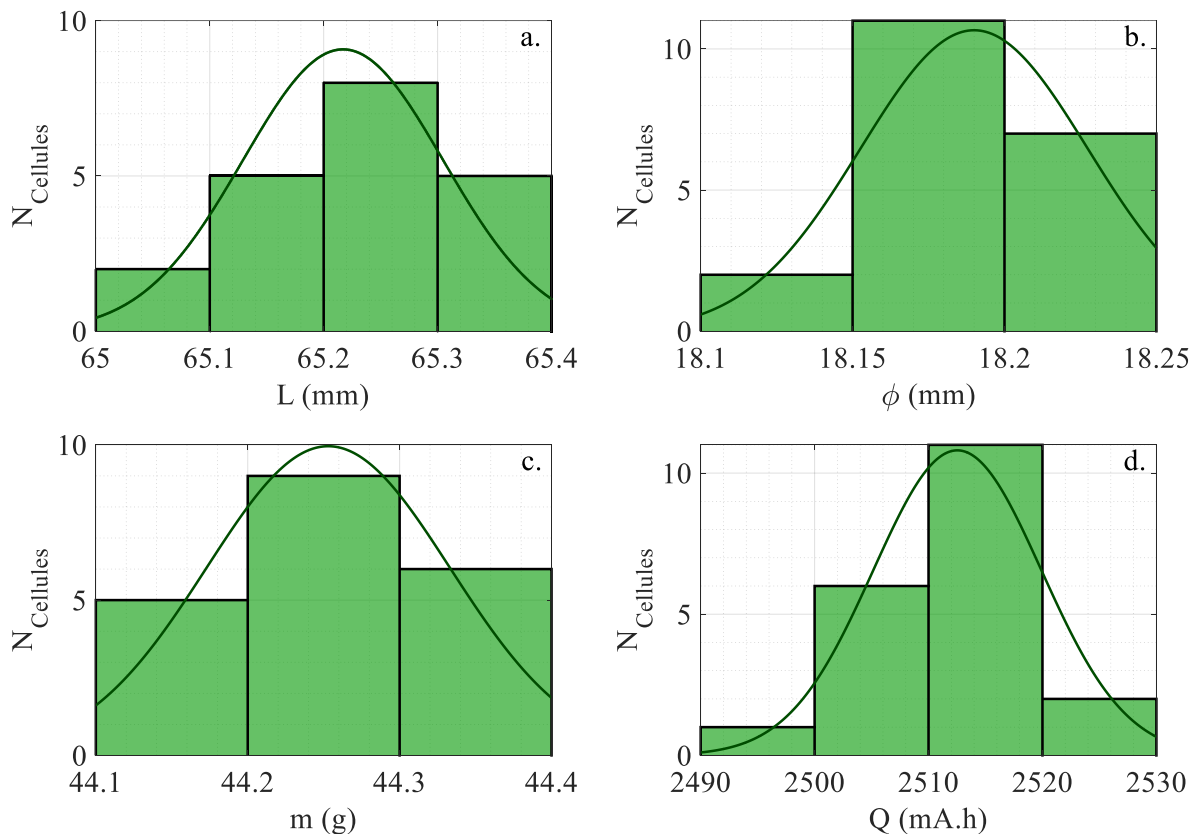


Fig. 1.16 Distributions statistiques de quelques grandeurs des cellules NCA étudiées : longueur (a), diamètre (b), masse (c), et capacité (d).

### Dispersion thermique au sein d'un assemblage

En dehors des disparités intrinsèques, une autre cause de déséquilibre se trouve dans les écarts de température rencontrés au sein d'un assemblage. Pour des raisons économiques, certains systèmes (réseaux, EVs) ne sont pas équipés d'un système de refroidissement, et dans les avions, les batteries seront généralement enfermées dans un boîtier métallique robuste afin de contenir un éventuel incendie et prévenir des risques d'accidents. Dans ces cas, les cellules ne sont pas non plus individuellement régulées en température. Les cellules doivent alors évacuer leur chaleur par rayonnement ou par convection avec l'air ambiant quand celle-ci est permise (Fig. 1.17). Les cellules au cœur de l'assemblage sont donc généralement amenées à chauffer davantage que celles en périphérie.

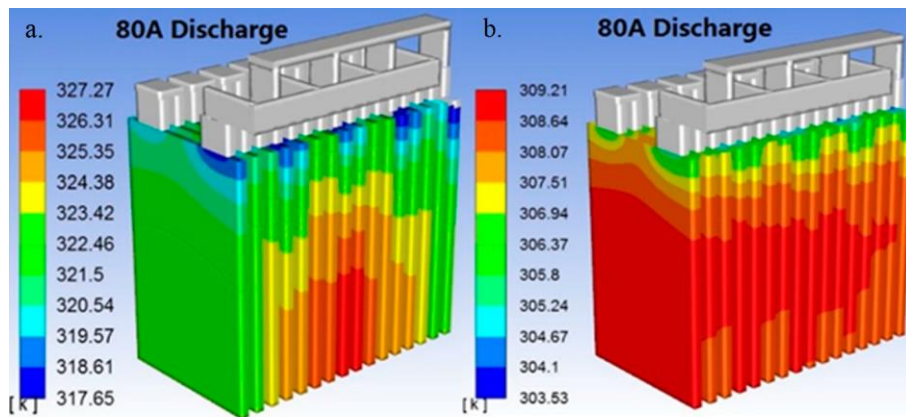


Fig. 1.17 Températures simulées sur un assemblage de cellules poches Li-Polymer<sup>[52]</sup>, sans refroidissement (a), et avec refroidissement à air (flux se déplaçant du bas vers le haut) (b).

Certains véhicules électriques sont toutefois équipés de systèmes de refroidissements liquide élaborés circulant entre toutes les cellules. Ils ne permettent toutefois pas une homogénéisation parfaite de la température du pack, les cellules se trouvant au plus près de la sortie du fluide caloporteur étant plus chaudes que celles se situant à son entrée (Fig. 1.18).

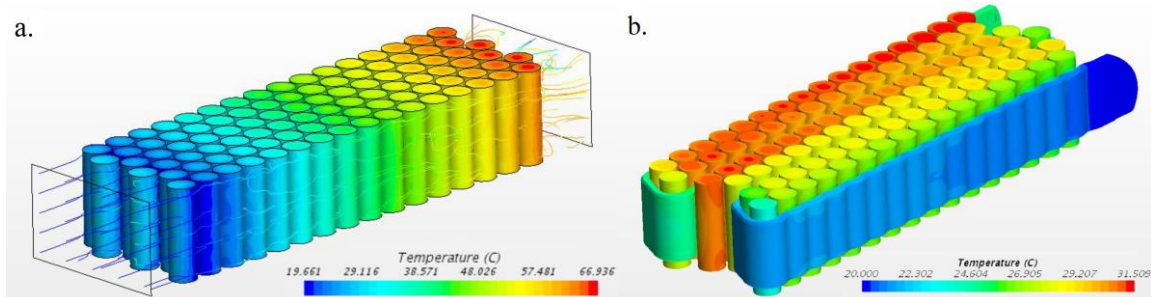


Fig. 1.18 Températures simulées sur un assemblage de cellules Li-ion cylindriques<sup>[53]</sup>, avec refroidissement à air (a), et refroidissement liquide (b).

Ces écarts de températures ne sont pas anodins : lorsque la température d'une cellule augmente, sa capacité maximale aussi, et sa résistance interne diminue, ce qui conduit à la fois à un appel/envoi de courant plus important, mais également à une diminution de l'écart entre la tension de la cellule et son *OCV*.

## Vieillessement des cellules

Enfin, si la température joue sur les caractéristiques électriques des cellules, elle joue également sur un autre facteur de déséquilibre important qui est leur état de santé. Pour une cellule individuelle, plusieurs phénomènes vont contribuer à la dégradation interne de celle-ci et mener à deux effets majeurs sur ses performances<sup>[54,55]</sup> :

- La **perte de capacité**, qui traduit l'inaptitude de la cellule à accumuler ou délivrer les porteurs de charge aussi bien qu'elle ne le faisait à son état initial. Cette perte de capacité se traduit alors par une perte d'énergie pour l'application visée, résultant en une autonomie réduite.
- L'**augmentation de la résistance interne**, résultat d'une baisse de la conductivité des espèces et des matériaux utilisés. Ceci se traduit par une augmentation de la chute de tension entre l'*OCV* de la cellule et sa tension réelle de sortie, résultant non seulement en des pertes par effet Joule plus importantes, mais également, du point de vue de l'application, par une diminution de la puissance utilisable.

On définit alors deux grandeurs pour quantifier ces pertes de performances :

$$SoH_E(t) = \frac{Q_{max}(t)}{Q_{i,max}} \quad (1.5)$$

$$SoH_P(t) = \frac{R_{max}(t)}{R_{i,max}} \quad (1.6)$$

où :

- *SoH<sub>E</sub>* (*State of Health - Energy*) représente l'état de santé comme le rapport entre la capacité maximale de la cellule à un instant *t* et celle mesurée initialement, variant entre 1 (à l'état neuf) et 0 (dégradation maximale). Certains auteurs définiront cette grandeur différemment en y incluant directement un critère de défaillance afin de définir l'état de santé nul comme l'atteinte de ce critère<sup>[54]</sup>. Le critère de défaillance en énergie est généralement défini à 20 % de perte de capacité<sup>[56]</sup> (*SoH<sub>E</sub>* = 0,8), bien que certains constructeurs de véhicules électriques garantissent leurs batteries jusqu'à des *SoH<sub>E</sub>* de 70 %.

- *SoH<sub>P</sub>* (*State of Health - Power*) représente l'état de santé comme un rapport de résistance. Celui-ci vaut 1 pour une cellule neuve et tend vers l'infini quand la cellule se dégrade. Il est possible de définir cet état de santé de façon inverse afin de le faire tendre vers 0 pour une cellule dégradée. Le critère de défaillance admis pour cet état de santé correspond à un doublement de la résistance interne<sup>[56]</sup>. Quoi qu'il en soit, cette définition est basée sur une valeur de résistance représentant la cellule de façon générale, à partir d'une mesure basée sur la norme IEC 62660-1<sup>[57]</sup>. Dans ce manuscrit, l'impédance sera représentée par plusieurs composants dont les valeurs évoluent différemment avec le temps ou le nombre de cycles réalisés par la cellule.

Ces baisses de performance sont directement attribuables aux différents mécanismes de dégradations ayant lieu au sein de la cellule (Fig. 1.19).

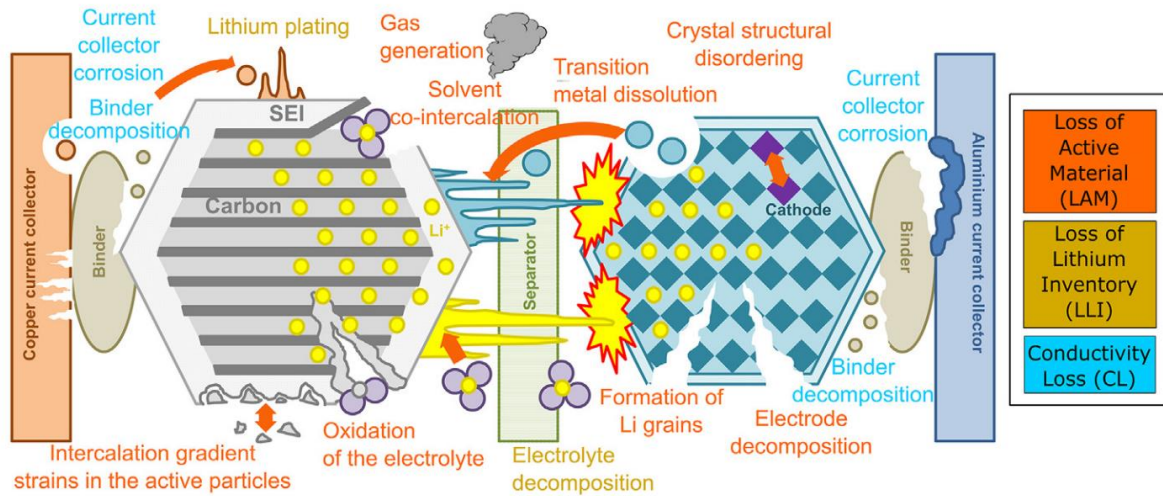


Fig. 1.19 Schéma des différents mécanismes de dégradations survenant dans une cellule, organisés en trois modes de dégradations distincts.

(Issu de Birkl *et al.*<sup>[58]</sup>, adapté par Pastor-Fernández *et al.*<sup>[59]</sup>)

Ces mécanismes sont le fruit de réactions chimiques parasites entre les différents composants de la cellule, notamment l'électrolyte, responsable entre autres de la corrosion des collecteurs et de la dissolution des électrodes<sup>[58]</sup>. La dégradation principale au sein de la cellule reste toutefois issue d'une réaction entre les ions lithium et l'électrolyte : l'interface électrolyte solide (*Solid Electrolyte Interface, SEI*)<sup>[60]</sup>, consomme non seulement des ions lithium et contribue donc directement à la baisse de capacité, mais isole également progressivement la couche de matière active déposée à l'anode, conduisant à la baisse de puissance de la cellule.

Afin de simplifier la compréhension du vieillissement des cellules, et surtout faciliter l'implémentation d'outils de diagnostics au sein des applications, les mécanismes de dégradations ont été rangés en trois modes de dégradations<sup>[59]</sup> :

- La **perte de matière active** (*Loss of Active Material, LAM*), regroupant les mécanismes associés à la dégradation des couches de matière actives sur l'anode et la cathode, à savoir leur dissolution dans l'électrolyte, ou encore leur déstructuration atomique. Certains auteurs différencient les pertes de matière active à l'anode et à la cathode<sup>[58]</sup>.
- La **perte de Lithium cyclable** (*Loss of Lithium Inventory, LLI*), regroupant la formation de *Lithium plating* (dépôt de lithium) à basse température, mais aussi la formation de la SEI mentionnée précédemment.
- La **perte de conductivité** (*Conductivity Loss, CL*), regroupant la corrosion des collecteurs de courants et la décomposition de leurs liants associés.

Les différentes causes des mécanismes et des modes de dégradation sont établies sur la Fig. 1.20 suivante :

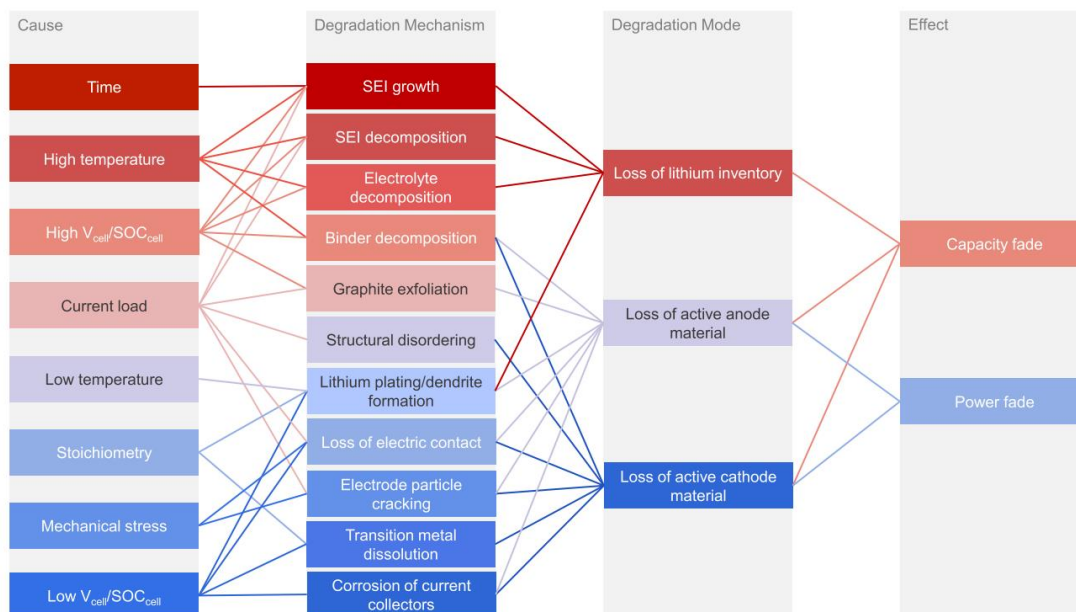


Fig. 1.20 Causes et effets des différents mécanismes de dégradation au sein d'une cellule. (Issu de Birkl *et al.* [58])

Comme cela a été mentionné précédemment, le facteur principal de dégradation est la température. À haute température, la plupart des phénomènes chimiques sont accélérés, ce qui inclut la formation de *SEI* mais aussi la décomposition des électrodes, aussi bien en ce qui concerne la matière active, les liants, ou les collecteurs métalliques. Une exception notable reste toutefois le *Lithium plating* et la formation de dendrites pour lesquels les basses températures jouent un rôle significatif [61,62].

Dans une moindre mesure, l'état de charge (ou le niveau de tension) des cellules est un autre facteur de dégradation affectant l'ensemble des mécanismes présentés, ainsi que le niveau de courant appliqué en cyclage, bien que son effet soit plus indirect et se manifeste généralement au travers de l'auto-échauffement des cellules [29,63].

Bien sûr, le temps passé dans ces conditions affectera d'autant plus la dégradation. Ainsi, plusieurs types de protocoles de vieillissement pourront être définis soit pour représenter le comportement d'un fonctionnement réel, soit pour obtenir des cellules dans un état de vieillissement particulier pour en étudier des mécanismes spécifiques. De manière générale, les protocoles de vieillissement sont séparés en quatre catégories :

- Le **cyclage actif** consiste en l'application d'une sollicitation en courant répétée sur plusieurs cycles. Il peut s'agir de créneaux de courants ou de cycles représentatifs d'une situation réelle comme c'est le cas pour la caractérisation de l'autonomie des véhicules (électriques ou conventionnels) pour lesquels différentes normes de cycles existent : EPA (aux Etats-Unis) ou NEDC (en Europe), et plus récemment WLPT (international et conçu avec les véhicules électriques en tête). On parle alors de profil de mission.
- Le **vieillissement calendaire** consiste simplement en du stockage sans sollicitation, à une température et un état de charge donné. On pourra dans certains cas différencier le

vieillessement calendaire en *OCV* de celui en *floating* (durant lequel le niveau de tension est maintenu, ce qui permet notamment de mesurer l'autodécharge des cellules). Ce type de vieillissement est important car d'une part son étude permet d'évaluer les meilleures conditions de stockage de cellules neuves avant leur utilisation (aussi bien commerciale qu'académique), mais d'autre part, parce qu'il correspond au type de vieillissement principalement rencontré par l'ensemble des cellules sur le marché de la puissance. Si les compagnies aériennes désirent en général minimiser le temps durant lequel leurs appareils sont au sol, les voitures électriques passent quant à elles plus de 90 % de leur temps garées sur un parking en attente d'utilisation<sup>[64]</sup>.

- Le **cyclage thermique** consiste en l'application de cycles en température variable, destinés à reproduire l'effet d'un climat particulier subit par les batteries (basses températures en altitude suivies de température ambiante au sol pour l'aviation par exemple).

- Le **test abusif** quant à lui consiste en des essais de tous types (électriques, thermiques, et/ou mécaniques) avec des amplitudes de sollicitations au-delà des recommandations du constructeur. Ces essais permettent de tester les limites réelles du produit, principalement pour s'assurer du niveau de dangerosité du dispositif en cas de problème, et de prévenir ces risques avec les mesures adaptées (cages de protection, soupapes, etc).

D'autres méthodes de vieillissement peuvent également exister pour des situations plus spécifiques, telles que le cyclage en torsion mécanique pour les cellules au format poche par exemple<sup>[65]</sup>.

Pour en revenir aux déséquilibres, les écarts de vieillissements entre cellules conduisent directement à des écarts de capacités et de résistances d'autant plus grand que la différence de fonctionnement (en température ou en sollicitation électrique) est importante. Ceci peut être problématique pour l'ensemble du pack car certaines cellules peuvent atteindre leur critère de défaillance avant les autres, et ce de façon brutale.

### 1.3.3 BMS et prévention des risques

Au-delà des écarts de performances engendrés par les déséquilibres entre cellules, il existe également un véritable danger d'écarts trop importants. Par exemple, la mise en série de plusieurs cellules pour obtenir une tension donnée peut conduire certaines d'entre elles à fonctionner sur des plages de fonctionnement réduites, là où d'autres fonctionneront sur des plages plus larges qui dépassent leurs bornes recommandées (entre 2,5 V et 4,2 V). Si la surdécharge dégrade irrémédiablement les cellules, elle n'est pas dangereuse (elle est généralement réalisée avant le recyclage de cellules<sup>[66]</sup>). La surcharge en revanche est dangereuse et peut conduire dans le pire des cas à l'explosion de la cellule ce qui n'est en aucun cas souhaitable pour des raisons évidentes de sécurité.

Ainsi, il est nécessaire de procéder à un équilibrage des cellules afin d'éviter que ce type de fonctionnement extrême ne se produise. L'équilibrage permet également d'exploiter chaque cellule de façon optimale en s'assurant que les cellules les plus énergétiques ne soit pas trop sous-utilisées. Il est en pratique réalisé par un Système de Gestion de Batterie (*BMS, Battery Management System*) dont l'architecture de contrôle peut opérer soit directement sur chaque cellule, soit au travers de sous-systèmes intermédiaires. Lelie *et al.*<sup>[67]</sup> et Hoque *et al.*<sup>[68]</sup> proposent des revues des différents systèmes d'équilibrage, de leurs caractéristiques et de leurs performances (Fig. 1.21 et 1.22 ci-après).

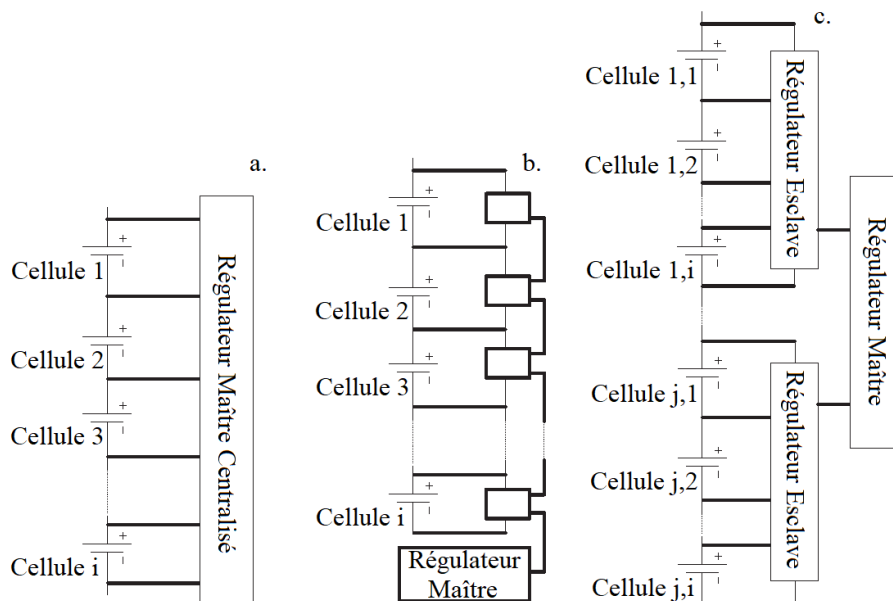


Fig. 1.21 Différentes architectures de contrôle : centralisé (a), distribué (b), modulaire (c). (Issu de Hoque *et al.*<sup>[68]</sup>)

Le *BMS* dispose de trois fonctions principales :

- **L'acquisition** consiste en la récolte des données du pack, à savoir sa tension, sa température, et le courant qui le traverse. La tension est généralement mesurée sur chaque cellule mise en série, avec parfois des systèmes redondants pour s'assurer du non-dépassement des valeurs limites. La température est mesurée via des thermocouples qui peuvent être positionnés aussi bien au niveau des cellules que sur leur connectique dans les packs faisant appel à des niveaux de puissance importants. Enfin le courant peut être mesuré par des résistances *shunts* ou des capteurs à effet Hall bien que ces derniers soient plus coûteux et



présentent des limitations en bande passante (inadaptés pour des mesures de courant à la fois faibles et élevés) et en température (leur intégration près des cellules les amène à chauffer). Les mesures de température et de courant sont généralement complétées d'une estimation numérique de leurs grandeurs afin d'en améliorer la précision et d'éviter les dérives dans le calcul de l'état de charge par exemple.

- **L'estimation** consiste en l'analyse des données et la prédiction de grandeurs qui ne sont pas directement mesurables via des algorithmes ou des modèles. Ce traitement permet en outre l'estimation de l'état de charge soit par l'intégration du courant (qui nécessite alors de tenir compte de la problématique du bruit de mesure sur ce dernier), soit par un modèle basé sur la courbe de tension de la batterie considérée. Il permet également l'estimation de l'état de santé de la batterie, sur la base de modèles prédictifs tenant compte des caractéristiques techniques de celle-ci mais également des différents facteurs de dégradation mentionnés précédemment. L'un des enjeux actuels de la recherche est de proposer des modèles ou des techniques à la fois plus fiables dans leur faculté de prédiction, mais également plus rapides et efficaces. Car si les performances de l'informatique embarquée ne cessent de croître, il est généralement préférable d'avoir un système d'équilibrage qui consomme peu, ce qui n'est pas compatible avec un ordinateur puissant.

- **L'équilibrage** consiste en la régulation des niveaux de tension et d'état de charge sur la base des résultats issus de l'estimation. L'équilibrage prend les décisions optimales pour assurer la protection du pack et ses performances en termes d'autonomie ou d'état de santé. La prise de décision est suivie d'une action concrète réalisée par un système électronique relié aux cellules qui les connecte différemment selon les besoins. L'équilibrage peut être réalisé de façon active ou passive suivant un vaste nombre de topologies aux avantages et inconvénients divers<sup>[67]</sup>. De manière générale on privilégiera les systèmes actifs car bien qu'ils soient plus coûteux, ils sont significativement plus performants en termes de rendement, les systèmes passifs étant basés sur la dissipation de l'excédent énergétique sous forme de chaleur.

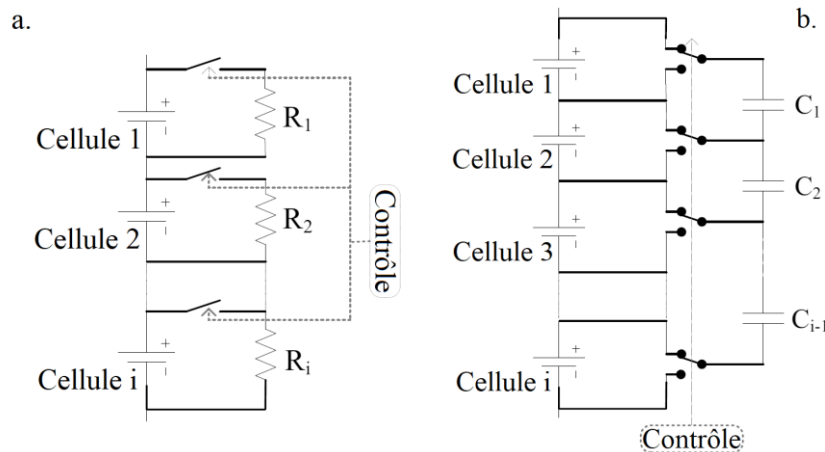


Fig. 1.22 Exemple de systèmes d'équilibrages passifs (a) et actifs (b).  
(Issu de Hoque *et al.*<sup>[68]</sup>)

On notera toutefois que les *BMS* et systèmes d'équilibrage sont réservés au fonctionnement en série de par la dangerosité induite par la surcharge et le nombre généralement plus important de *packs* en série utilisés dans l'ensemble des applications.

## 1.4 Conclusion

Dans ce premier chapitre, les batteries sont présentées comme un assemblage de cellules Lithium-ion dont les performances en termes d'énergie et de puissance sont intermédiaires entre les supercondensateurs et les piles à combustible. Contrairement à des technologies émergentes telles que les batteries Lithium-air ou à base de Soufre ou de Zinc, encore coûteuses et peu fiables, celles-ci sont déjà prépondérantes dans de nombreuses technologies d'outillage et de télécommunication, ce qui en fait une technologie mature. Ces différents avantages font d'elles des candidats idéaux pour accélérer la transition énergétique en appuyant la demande sur les réseaux d'énergie (qu'ils soient fossiles ou renouvelables) ou en permettant le développement de la mobilité électrique. Dans ce dernier cas, les batteries Lithium-ion permettent la production et la démocratisation des voitures électriques avec des performances se rapprochant aujourd'hui de plus en plus des véhicules à moteur à combustion interne classiques. Le secteur de l'aviation profite également de cette technologie en électrifiant davantage ses systèmes secondaires, jusqu'alors dépendant de technologies pneumatiques ou hydrauliques lourdes et complexes à maintenir.

Les contraintes en énergie et en puissance de ces dispositifs nécessitent toutefois de les assembler, car, pour des raisons techniques mais également économiques et logistiques, il est en général préférable d'utiliser un nombre important de petites cellules que de produire des cellules de grandes dimensions. Ainsi, des configurations série et parallèle sont généralement utilisées pour construire des packs répondant aux besoins de l'application.

De par la variabilité dans les caractéristiques des cellules, aussi bien dans leurs propriétés intrinsèques que leurs grandeurs électriques, thermiques ou leur état de santé, les cellules au sein d'un pack sont amenées à subir des conditions de fonctionnement sensiblement différentes, qui, s'ils semblent anodins pour un système fraîchement assemblé, vont généralement s'écarter progressivement au fur et à mesure de leur fonctionnement. Ces écarts peuvent alors contraindre certaines cellules à dépasser leurs points de fonctionnement recommandés, ce qui, au-delà d'une accélération significative de leur dégradation, peut également conduire à des incendies voire des explosions.

Ainsi, les batteries travaillent généralement en conjonction avec un Système de Gestion Batterie. Celui-ci permet la mesure de grandeurs électriques et thermiques, l'estimation de leur état de charge et de santé, mais surtout l'équilibrage à l'aide d'un système électronique dédié conçu pour harmoniser les niveaux de tension des cellules entre elles. Ceci permet de répondre à la problématique du déséquilibre et assure à la fois l'homogénéisation des dégradations mais également la sécurisation de la batterie.

Cependant, compte-tenu des dangers de la mise en série et de la prépondérance des *packs* série aussi bien dans les secteurs aéronautiques que routiers, ces systèmes d'équilibrage et la Recherche et Développement qui leur est consacrée s'articule principalement autour de cette mise en série. Les cellules mises en parallèle sont, la plupart du temps, considérées comme l'équivalent d'une cellule unique de plus grande capacité, sans considération pour les déséquilibres possibles qu'elles peuvent également rencontrer.

Pourtant, les écarts statistiques et thermiques entre cellules d'un assemblage parallèle sont responsables d'une répartition inégale des courants au sein de celles-ci. Les cellules de capacité

plus importantes et/ou de résistance plus faibles sont amenées à appeler ou fournir plus de courant que les autres. Cette élévation du courant conduit directement à une élévation de leur température, qui elle-même provoque une augmentation de capacité et une diminution de résistance interne, entretenant alors un cycle dont on peut questionner les effets sur le fonctionnement des cellules à long-terme, compte-tenu de l'effet supplémentaire de la température et du courant sur la dégradation de celles-ci.

L'enjeu de cette thèse consiste alors à étudier les différentes sources de déséquilibre sur des assemblages parallèles, à établir leurs effets sur leur dégradation à long-terme, et à déterminer *in fine* si, en plus de l'équilibrage série traditionnellement rencontré, il est nécessaire de procéder à un équilibrage parallèle afin d'améliorer la durée de vie de tels assemblages.

L'ensemble du manuscrit se découpe en trois parties.

La première partie s'intéresse d'abord à l'étude de cellules individuelles et à leur modélisation. En particulier, les contraintes de la mise en parallèle sont principalement liées à des aspects thermiques. Le rôle critique de la température est notamment amplifié dans les applications de puissance présentées (notamment compte-tenu des divers environnements de travail impliqués tels que des climats chauds dans un véhicule ou froids en altitude). Un modèle électrique valide sur une large plage de températures sera donc proposé et comparé à d'autres modèles couramment utilisés. Ces modèles seront la base d'un simulateur dont la validité permettra d'envisager la simulation d'assemblages aussi bien pour faciliter la mise en place de protocoles expérimentaux que pour simuler des comportements dans des conditions irréalisables au sein d'un laboratoire.

La seconde partie se concentre sur la mise en parallèle de trois cellules. Elle présente d'une part les difficultés majeures dans l'étude de la répartition des courants dès lors qu'on s'écarte du simple contact soudé prépondérant dans les assemblages commerciaux. Cette partie met également en évidence les différents effets de déséquilibres divers, aussi bien en capacité, en résistance, mais également lorsque des écarts de température existent au sein d'un assemblage. Ces essais seront également appuyés par le simulateur dont les résultats permettront de valider son bon fonctionnement sur des essais de mise en parallèle simples, en vue de l'exploiter ensuite sur des essais plus complexes.

La troisième partie se concentre sur l'effet d'un déséquilibre lors du vieillissement d'un assemblage. Si la deuxième partie se concentre sur des déséquilibres extrêmes de cellules drastiquement différentes, elle ne met pas en évidence l'écart progressif qui peut apparaître sur un assemblage initialement neuf vieillissant de façon déséquilibrée. Dans cette partie, deux assemblages sont vieillis simultanément avec l'une de leur cellule déséquilibrée en température afin de représenter l'échauffement plus important rencontré par certaines d'entre elles. La simulation permettra ici de valider les modèles thermiques utilisés et de simuler des conditions de vieillissement différentes, comme par exemple des températures ambiantes plus élevées.

À l'issue de ces trois chapitres, une conclusion générale récapitulera l'ensemble des travaux réalisés et permettra de déterminer un ensemble de recommandations concernant un éventuel équilibrage de cellules en parallèle.

# Chapitre 2 - Caractérisation de la cellule lithium-ion

---

## Table des matières

---

2.1 Introduction .....	52
2.2 Présentation de la plateforme Cacyssée.....	53
2.3 Modélisation de la cellule Lithium-ion .....	56
2.3.1 Différents modèles de cellule .....	56
2.3.2 Proposition de modèle de tension de circuit ouvert.....	58
2.3.3 Proposition de modèle d'impédance .....	69
2.3.4 Effet de l'état de santé .....	81
2.4 Simulateur et validation.....	90
2.4.1 Présentation du simulateur.....	90
2.4.2 Modèle thermique .....	91
2.4.3 Validation.....	93
2.5 Conclusion .....	97

---

## 2.1 Introduction

La modélisation des assemblages parallèles requiert avant toute chose une compréhension poussée du fonctionnement de la cellule seule, aussi bien sur le plan électrique, thermique, que sur l'évolution de ses pertes de performances.

En effet, la répartition inégale des courants au sein d'un assemblage et le résultat d'un déséquilibre dont l'origine est multifactorielle. D'une part, une augmentation de la température conduit directement à une augmentation de la capacité, mais aussi et surtout à une diminution importante de la résistance interne de la cellule, laquelle induit en retour une augmentation du courant appelé (en charge) ou délivré (en décharge) par la cellule. Cette augmentation du courant conduit alors à un auto-échauffement plus prononcé, résultant en l'élévation de la température de la cellule. D'autre part, cette dynamique électrothermique est affectée par l'état de santé de la cellule : l'élévation de température conduit en général à une dégradation accrue de la cellule, qui se manifeste à la fois par une baisse de la capacité, mais également par une augmentation de sa résistance interne. En résulte alors une baisse du courant appelé ou délivré, un auto-échauffement moins prononcé, une température plus faible, et donc une vitesse de dégradation diminuée.

Ces deux dynamiques circulaires, en opposition dans leurs conséquences, se produisent néanmoins sur des échelles de temps drastiquement différentes, la dynamique électrothermique évoluant au sein même d'un cycle de charge/décharge là où les dynamiques de vieillissement nécessitent plusieurs dizaines voire centaines de cycles. Il en ressort toutefois que pour comprendre les conséquences de telles dynamiques sur un assemblage parallèle, il est nécessaire de modéliser avec précision l'ensemble de ces effets. Les objectifs de ce second chapitre sont donc les suivants :

- Présenter succinctement les moyens d'essais et les modèles à disposition.
- Proposer des modèles électriques et de vieillissement de cellules NCA et NMC tenant compte de leur température environnante pour des plages de variation importantes, la température étant elle-même issue d'un modèle thermique.
- Construire un simulateur permettant la validation de ces modèles, qui sera par la suite réutilisé pour étudier la répartition des courants en parallèle.

Ce chapitre est découpé de la façon suivante : d'abord, la plateforme de test sera présentée, notamment les appareils et le matériel utilisé. Après quoi, une revue très succincte des modèles de cellules existants sera réalisée, de laquelle découlera le choix de notre modèle.

Le modèle sélectionné se base sur un schéma électrique équivalent, composé d'une source de tension et d'une impédance. Une première étude sera consacrée à la source de tension dont le modèle sera fonction de l'état de charge, de la température, et de l'état de santé. Similairement, l'impédance sera modélisée par un ensemble de composants dont les valeurs sont fonctions de l'état de charge, de la température, et de l'état de santé.

Ce modèle servira alors de base pour la conception d'un simulateur dans lequel sera également inclut un modèle thermique issu de la littérature et de précédents travaux de recherche. Celui-ci permettra alors la validation du modèle, notamment dans les chapitres suivants dédiés aux assemblages.

## 2.2 Présentation de la plateforme Cacysée

Avant de présenter les essais et la modélisation réalisée sur des cellules individuelles, il convient de présenter la plateforme de tests et le matériel utilisé au cours de cette thèse. L'ensemble des essais est réalisé sur la plateforme Cacysée (**C**aractérisation et **c**yclage des systèmes de stockage d'énergie **é**lectrochimiques) du laboratoire IMS de Talence.

La plateforme consiste en trois salles séparées aux fonctions spécifiques : une salle de stockage de matériels divers, dans laquelle se trouve un calorimètre et deux enceintes thermiques MMM Friocell ; une salle de contrôle, divisée en un espace d'assemblage et un espace informatique permettant la communication et la supervision de l'ensemble des enceintes et des appareils de mesure de la plateforme ; et une troisième salle qui contient des réfrigérateurs dédiés au stockage des éléments (batteries et supercondensateurs), des enceintes thermiques Climats (Fig. 2.1), et des stations électrochimiques BioLogic (Fig. 2.2). Si ces salles sont climatisées à 24 °C et sont adaptées à des essais non critiques, la très grande majorité des essais est réalisée dans les enceintes climatiques afin de générer un environnement contrôlé dans lequel la température reste constante.



Fig. 2.1 Salle des essais, constituée de six enceintes Climats et de multiples potentiostats.

Les caractéristiques des enceintes sont les suivantes (Table 2.1) :

Table 2.1 Caractéristiques des enceintes thermiques utilisées.

Constructeur	Climats			MMM
Modèle	EX2211-TA	EX5413-TA	TM385	Friocell
Volume (L)	220	540	/	110
Plage de température (°C)	-65 - 180	-40 - 180	-20 - 150	0 - 100

Ces enceintes peuvent être contrôlées à distance sur les ordinateurs de contrôle via leurs logiciels respectifs ou via l'utilisation d'un script réalisé au sein de la plateforme permettant de les contrôler au sein du logiciel BioLogic, conçu initialement pour le contrôle des stations issues du même constructeur. Ces stations électrochimiques se divisent en plusieurs modèles : les VMP-3 et SP-150, ainsi que leurs boosters respectifs, particulièrement adaptés à la mesure de spectroscopies d'impédance, les BCS-815 et BCS-810, principalement utilisés pour des protocoles de cyclage et de mesures ponctuelles, et les HCP-1005, proposant les mêmes fonctionnalités que les BCS, mais pour des niveaux de courant bien plus élevés.



Fig. 2.2 Potentiostats, dans l'ordre : VMP-3 et ses boosters, BCS-815, HCP-1005 et SP-150.

Les caractéristiques des potentiostats sont les suivantes (Table 2.2) :

Table 2.2 Caractéristiques des stations électrochimiques utilisées.

Constructeur	BioLogic				
Modèle	BCS-810	BCS-815	HCP-1005	SP-150	VMP-3
Plage de tension (V)	0 - 10	0 - 9	0 - 6	-10 - 10	-10 - 10
Plage de courant (A)	-1,5 - 1,5	-15 - 15	-100 - 100	-0,8 - 0,8	-0,4 - 0,4
Résolution	40 $\mu$ V	40 $\mu$ V	/	5 $\mu$ V	5 $\mu$ V
	2 nA	20 nA		760 pA	760 pA

En dehors de ces appareils, il est également nécessaire de mentionner la problématique de la mesure, qui prendra une dimension toute particulière lors de l'étude de la mise en parallèle d'éléments. En pratique, l'application d'un courant au travers d'une cellule conduit irrémédiablement à l'apparition d'une résistance de contact issue de la connectique. Ainsi, une mesure directe de tension à partir de ces contacts conduit à un écart entre la tension aux bornes de la cellule et la tension mesurée. Pour éliminer ce problème, tous les essais seront réalisés en "4-fils", c'est-à-dire en dédiant deux fils à l'application de la sollicitation en puissance, et deux fils à la mesure de tension (l'entrée de mesure des appareils étant haute impédance, le courant appelé est très faible et la chute de tension propre à la connectique devient négligeable).



Fig. 2.3 Supports utilisés pour la mesure 4-fils des cellules.

L'application de la puissance est réalisée via des fiches BNC Banane 4 mm et la mesure par des BNC Banane 2,5 mm. Les supports utilisés dans ce manuscrit seront soit des supports commerciaux types BH1i (supports bleus sur la Fig. 2.3) ou NBH1 aux performances thermiques supérieures (supports noirs sur la Fig. 2.3), soit des supports artisanaux construits pour des besoins particuliers qui seront présentés plus tard.

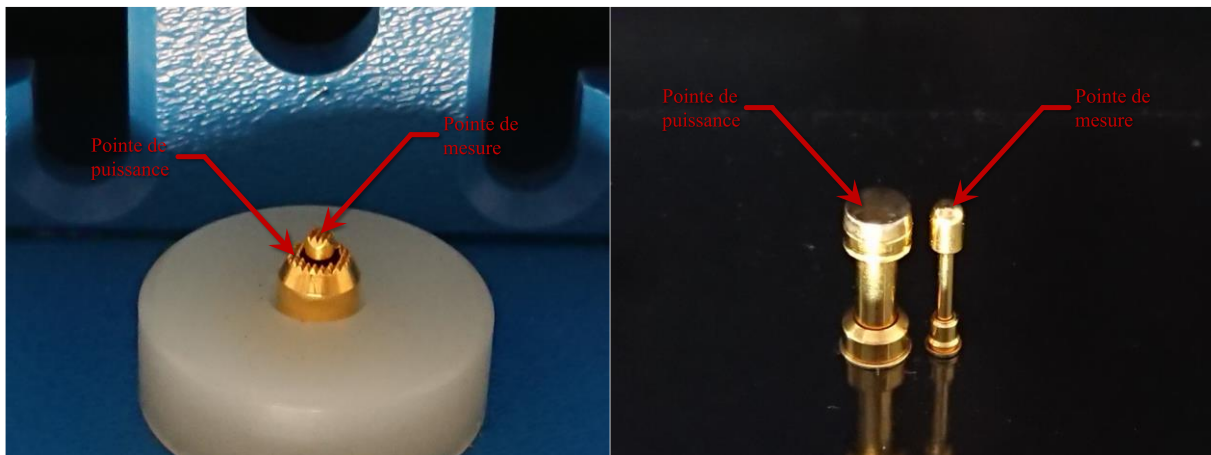


Fig. 2.4 Pointes de contact permettant la mesure 4-fils sur les supports commerciaux utilisés.

Si les pointes de mesure utilisées (Fig. 2.4) sont tout à fait adaptées à la mesure de grandeurs sur des cellules individuelles, leur géométrie crénelée ou arrondie conduit à un contact différent dès lors que les cellules sont retirées puis réintroduites dans un support (dû à l'état de surface imparfait de ces pointes). La résistance parasite introduite ne pourra jamais être éliminée et sera critique lors de la mise en parallèle de cellules. Les conséquences sur le comportement électrique de la mise en parallèle à l'aide de ces supports, et la réalisation de supports spécifiquement conçus pour éliminer ce problème sont présentées dans le Chapitre 3.



## 2.3 Modélisation de la cellule Lithium-ion

### 2.3.1 Différents modèles de cellule

La modélisation d'une cellule peut se faire selon plusieurs approches. Si les grandeurs caractéristiques de la cellule sont en principe issues de processus physico-chimiques, les modèles électrochimiques ne sont pas pour autant ni la seule approche, ni la plus adaptée. Ces modèles se veulent en effet les plus généraux possibles, ce qui contribue à leur complexité et accroît la difficulté à caractériser précisément leurs paramètres. En particulier, dans des scénarios de fonctionnement triviaux, un modèle mathématique simple peut parfois suffire à prédire certains comportements, et ce avec un nombre réduit de paramètres. Ceci conduit inexorablement à des divergences importantes dès que l'on s'éloigne des conditions de fonctionnement utilisées pour leur caractérisation. Ce problème peut alors être résolu par l'usage de modèles annexes intermédiaires offrant un compromis entre leur simplicité et leur capacité prédictive dans un ensemble de scénarios donnés.

Meng *et al.*<sup>[69]</sup> ont fait la synthèse de la plupart des modèles de *SoC* utilisés dans la littérature et les ont classés en quatre grandes catégories sur la base de leur fondement théorique. Leur étude se décompose en deux parties : d'abord une comparaison de ces catégories, avec leurs avantages et inconvénients, puis une comparaison des sous-modèles spécifiques rencontrés dans chacune de ces catégories (Fig. 2.5).

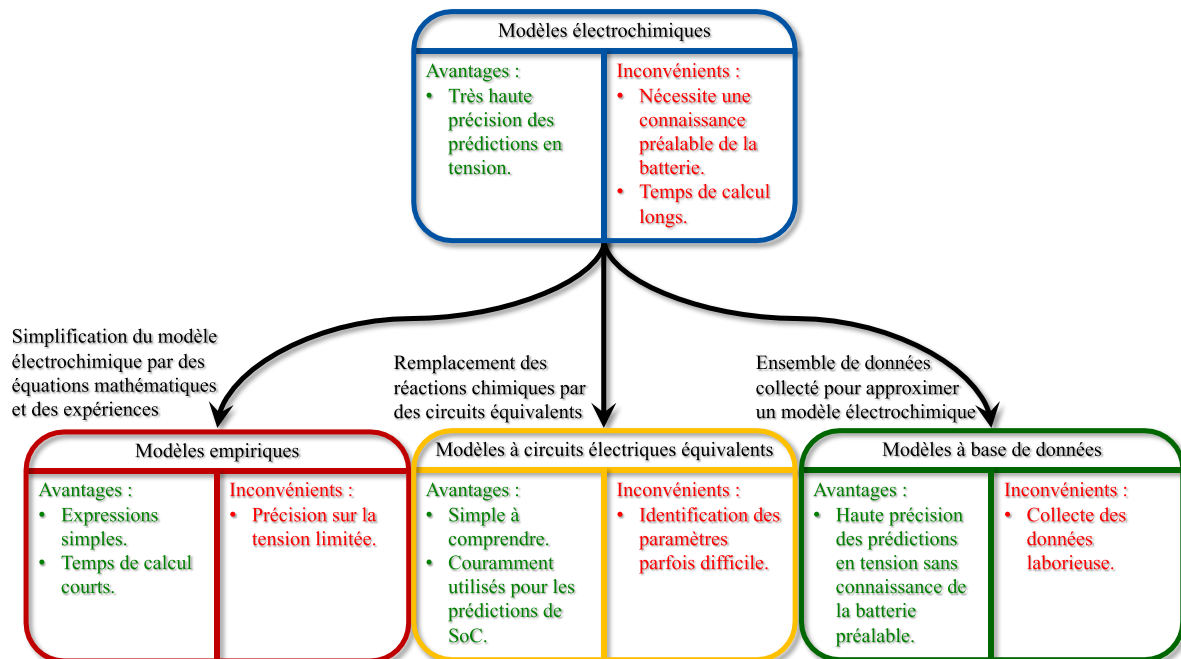


Fig. 2.5 Récapitulatif des modèles de tension de cellules existants<sup>[69]</sup>.

Si les modèles électrochimiques sont la base de tous les autres modèles, ceux-ci font preuve d'une certaine complexité. Ils se construisent notamment sur la base d'équations chimiques fondamentales telles que l'équation de Butler-Volmer, la loi de diffusion de Fick ou la loi d'Ohm, incluses dans une équation différentielle issue de la première loi de l'électrolyse de Faraday. La résolution de cette équation différentielle se fait généralement numériquement en posant des hypothèses simplificatrices. La méthode la plus générale et complexe fait appel au modèle pseudo-2D. Ce modèle considère chaque électrode comme une matrice de grains de

dimensions égales, et calcule les propriétés des ions à partir d'un ensemble de lois chimiques. En simplifiant ces modèles de différentes façons (Fig. 2.5), il est possible de construire des versions plus adaptées à des besoins spécifiques et plus rapides à optimiser (notamment en réduisant le nombre de paramètres, les modèles électrochimiques pouvant en contenir un très grand nombre<sup>[70,71]</sup>), au prix d'une précision parfois réduite et d'une faible capacité à s'adapter à d'autres conditions de fonctionnement. Trois types de modèles simplifiés existent :

- Les modèles empiriques, construits en ajustement des modèles mathématiques simples sur des courbes de données expérimentales, qui présentent l'intérêt d'être rapides à déterminer mais dont la précision est limitée. Par ailleurs, chaque courbe est représentative d'un set de données et un modèle non-physique tel un polynôme est susceptible de pas correctement prédire le comportement réel d'une cellule si l'on extrapole ses prédictions en dehors du domaine dans lequel les essais ont été réalisés.
- Les schémas électriques équivalents, qui se construisent en modélisant chaque dynamique de la cellule par des composants électriques, le plus souvent des résistances et des blocs de résistances et condensateurs en parallèle. Ces modèles peuvent être construits à partir de composants purement linéaires ou à l'aide de modèle fréquentiels plus complexes tels que des *CPE* (*Constant Phase Element*) ou des impédances de Warburg afin de mieux représenter les comportements à basse fréquence. L'utilisation de composants linéaires conduit toutefois à une difficulté d'optimisation accrue tandis que les composants non-linéaires requièrent des modèles supplémentaires pour les implémenter correctement dans des simulateurs purement temporels par exemple.
- Les bases de données, qui constituent simplement un ensemble de résultats préétablis sur lesquels une intelligence artificielle ou un réseau de neurones s'appuie pour prédire le comportement de la cellule. Cette approche nécessite toutefois non seulement le matériel adapté, mais également l'entraînement des réseaux qui passe par une collecte de données suffisamment importante pour couvrir l'ensemble des scénarios possibles, processus généralement long et fastidieux. Ce type de modèle permet toutefois une certaine flexibilité et ses paramètres peuvent être réajustés à la volée au moyen d'algorithmes dédiés<sup>[72,73]</sup>.

Dans ce chapitre, une approche hybride est adoptée. Afin de faciliter son implémentation au sein d'un simulateur, la cellule est modélisée par un schéma électrique équivalent linéaire. Le modèle se présente alors comme suit (Fig. 2.6) :

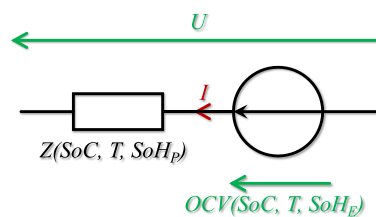


Fig. 2.6 Modèle de schéma électrique équivalent (en décharge).

Ce modèle est constitué d'une impédance, elle-même décomposée en plusieurs composants chacun traduisant des effets plus ou moins rapides, tandis que la source de tension constitue l'OCV de la cellule lorsque son équilibre thermodynamique est atteint. Elle est modélisée par une équation empirique dépendante du *SoC*, de la température, et du *SoH*.

### 2.3.2 Proposition de modèle de tension de circuit ouvert

Dans cette partie, on s'intéresse plus spécifiquement à la modélisation de la source de tension. Lors de la mise en parallèle de cellules, plusieurs facteurs vont contribuer à la dynamique des échanges de courants. Si l'impédance est l'un des critères les plus importants, l'écart d'*OCV* joue également dans la répartition des courants. Puisque cette dernière est affectée par la température et le *SoH* des cellules, la modélisation de l'*OCV* doit également tenir compte de ces deux facteurs afin de permettre à la simulation de reproduire fidèlement cette répartition. Le modèle empirique sélectionné doit donc pouvoir varier en fonction de ces deux grandeurs de sorte que :

$$OCV = f(SoC, T, SoH_E) \quad (2.1)$$

Afin de simplifier l'écriture du modèle, il vaut donc mieux privilégier un modèle empirique basé sur des comportements physiques. Afin de simplifier le processus de modélisation, on écrira la capacité comme suit :

$$Q(OCV, T, SoH_E) = SoC(OCV, T) \times Q_{Max}(T, SoH_E) \quad (2.2)$$

L'*OCV* sera alors la solution numérique pour un point de capacité, température, et état de santé donné. Ce modèle de capacité est alors décomposé en un modèle d'état de charge en tension avec un certain nombre de paramètres  $x$ , lesquels seront eux-mêmes des fonctions de la température ; et un modèle de capacité maximale dépendant uniquement de la température et de l'état de santé. L'effet du courant quant à lui sera pris en compte dans la partie concernant la modélisation de l'impédance. Il interviendra alors dans la chute de tension entre l'*OCV* et la tension mesurée aux bornes de la cellule.

Dans ce manuscrit, l'approche utilisée est basée sur l'*ICA* (*Incremental Capacity Analysis*, Analyse de Capacité Incrémentale), développée par M. Dubarry<sup>[74,75]</sup> afin de mieux prédire les modes de dégradation subis par les cellules et donc d'anticiper une chute brutale de leur *SoH*. L'*ICA* consiste en la dérivation de la capacité par rapport à la tension, ce qui met en évidence les plateaux de tension dans les courbes de charge et de décharge sous la forme de pics (*cf.* annexe C). Ces pics traduisent en pratique des phénomènes de transition de phase cristallographique des composés chimiques en présence et leurs caractéristiques renseignent sur la santé de la cellule. L'intérêt d'utiliser l'*ICA* pour construire un modèle de tension s'explique de la manière suivante :

- L'*ICA* se présentant sous forme de pics, il est relativement simple de *fitter* un modèle mathématique consistant en une somme de pics élémentaires, chacun étant décrit par trois paramètres qui sont : sa hauteur  $h$ , sa position  $p$ , et sa largeur  $w$ .
- Puisque l'*ICA* est dérivée de la courbe de tension et traduit les plateaux de sa courbe, une optimisation réalisée sur une courbe d'*ICA* permettra de reconstruire la courbe de tension avec une très grande fidélité, notamment au niveau des plateaux, dont les écarts lors de la mise en parallèle seront responsables des échanges de courant.
- Les pics d'*ICA* traduisant des phénomènes physico-chimiques au sein de la cellule, ils sont directement affectés aussi bien par la température que par le *SoH<sub>E</sub>*. La hauteur, position et largeur de ces pics seront donc dépendantes de la température. Mais, puisque ces pics sont directement liés à une réaction chimique, la modélisation de ces paramètres  $h(T)$ ,  $p(T)$ , et  $w(T)$  en fonction de la température devrait elle-même suivre une loi physique connue, ce qui simplifiera l'écriture d'un modèle général.

### Protocole de test

Pour écrire un modèle de tension/état de charge paramétré en température, différents essais ont été mis en place. Six cellules neuves, dont les caractéristiques sont présentées dans le Chapitre 1, ont été sélectionnées : trois NCA et trois NMC. Les tests ont tous été réalisés dans une enceinte climatique, le protocole étant appliqué par un BCS-815 enregistrant des points de données toutes les secondes.

Après le rodage des cellules, celles-ci ont été placées dans une enceinte thermique et le protocole de test présenté dans la Table 2.3 leur a été appliqué :

Table 2.3 Protocole de test appliqué pour l'étude de l'OCV des cellules en température.

Étape	Procédure
1	Charge CC/CV des cellules à un courant de C/2
2	Réglage de l'enceinte à la température de test $T_{Test}$ .
3	Relaxation des batteries pendant 3 h
4	Décharge CC des batteries à C/2.
5	Charge CC des batteries à C/20
6	Décharge CC des batteries à C/20
7	Relaxation des batteries pendant 3 h
8	Réglage de l'enceinte à 25 °C
9	Relaxation des batteries pendant ~24 h.
10	Pour chaque température, répétition des étapes 2 à 10.

Le protocole de rodage employé ici est constitué de quatre cycles de charge/décharge. Son rôle est de maximiser l'efficacité Coulombienne des cellules<sup>[80]</sup>. Les charges sont séparées en phase CC à C/2 (1,25 A) et phase CV à la tension maximale de 4,2 V jusqu'à ce qu'un courant limite de C/20 (125 mA) soit atteint. Les décharges sont toutes réalisées en mode CC uniquement à C/2 (1,25 A) jusqu'à atteindre la tension minimale de 2,5 V. Les charges et décharges de ce rodage sont toutes séparées par 1 h de relaxation. Après quoi, la capacité nominale des batteries peut être mesurée à l'issue de la quatrième décharge. Elle servira de capacité de référence pour le reste de l'étude.

Le protocole décrit dans la Table 2.3 peut ensuite être mis en place. Les températures testées sont, dans l'ordre : 55 °C, 40 °C, 25 °C, 10 °C, 0 °C, -10 °C, et -20 °C. Étant donné la lenteur des dynamiques thermiques, il est nécessaire d'attendre plusieurs heures de relaxation avant de procéder au test à proprement parlé. C'est l'objectif de l'**étape 3**. En conséquence, la tension de la batterie chargée diminuera en accord avec sa relaxation. Ainsi, afin de garantir que les plages de tension sur lesquelles sont tracées les courbes d'IC sont toujours identiques, une remise à  $U_{min}$  est réalisée à l'**étape 4**. Après quoi, les charges et décharges à C/20 (125 mA) à la température de test sont réalisées. Ce faible courant permet à la fois de s'affranchir de la phase CV, mais également de limiter l'auto-échauffement des cellules susceptibles de parasiter l'analyse de l'évolution des pics avec la température. On cherche ici à assurer au maximum la constance de la température au cours de l'essai. Additionnellement, afin d'assurer l'alignement des plages de tension des courbes d'IC, aucune relaxation n'est réalisée entre la charge et la décharge. Suite à la décharge en revanche, une relaxation est réalisée alors que la température est réglée à 25 °C (**étapes 7 et 8**). Compte-tenu de la durée des essais, une journée entière peut se produire entre deux tests successifs (**étape 9**), ce qui permet de garantir que chaque essai réalisé à  $T_{Test}$  n'affecte pas le suivant.

Les résultats présentés ci-dessous (Fig. 2.7) concernent les batteries Samsung. Les données des batteries LG serviront plus tard à la validation de la méthodologie et du modèle.

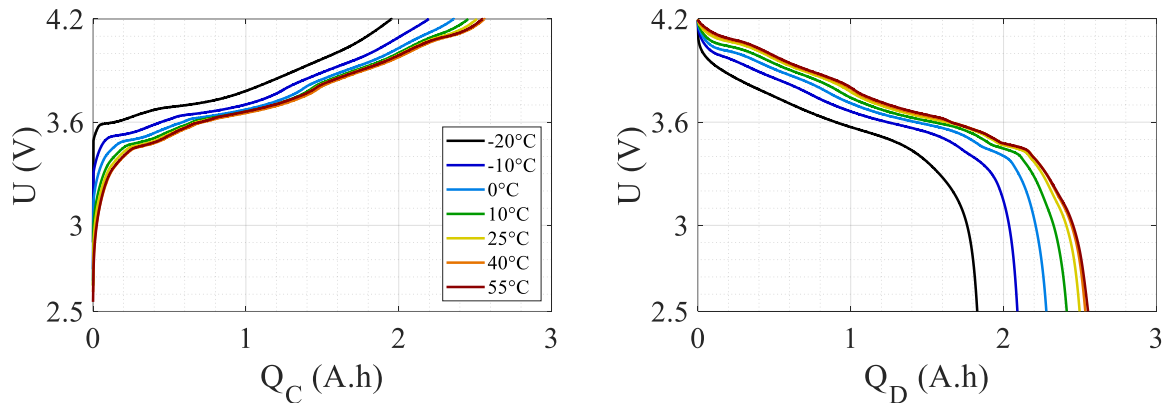


Fig. 2.7 Courbes de charge (a) et décharge (b) à C/20 sur cellules Samsung (NCA) pour différentes températures de  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  à  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Compte-tenu des limitations constructeur des cellules en terme de température de charge qui préconisent de ne pas aller en deçà de  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ainsi que de la contribution significative de l'impédance en début de charge (l'impédance est plus importante à faible SoC, la surtension due aux effets dynamiques y est donc accrue), seules les courbes de décharge seront utilisées pour construire un modèle de pseudo-OCV suffisamment proche de la "vraie" courbe d'OCV.

### Modèle d'état de charge en tension

Dans cette partie, on s'intéresse en premier lieu à la construction d'un modèle liant la tension à l'état de charge, la température étant traitée dans un second temps. Les pages suivantes s'appuient donc sur la courbe de décharge à  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  pour construire le modèle proposé. Ce dernier s'appuie sur les équations logistiques pour *fit*ter correctement non seulement les courbes de décharge mais également les courbes d'IC associées, tout en conservant des propriétés physiques issues des analogies que l'on peut faire entre la migration des ions au sein d'une cellule et les populations pour lesquelles ces équations ont été initialement développées.

Celles-ci sont issues des travaux de Pierre-François Verhulst concernant l'étude des évolutions de populations biologiques<sup>[81]</sup>. Dans ces travaux, il considère l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dP}{dt}(t) = rP(t) \left( 1 - \frac{P(t)}{K} \right) \quad (2.3)$$

où  $P(t)$  est la population,  $r$  le taux d'accroissement, et  $K$  la capacité de transport, ou, en d'autres termes, la population maximale qu'un environnement aux ressources limitées est capable de supporter.

La résolution détaillée de cette équation différentielle et la représentation graphique de ses solutions sont disponibles dans l'annexe [D](#). Une relation de passage entre les grandeurs physiques de ces équations et les propriétés géométriques des pics d'IC y est également présentée.

Ces propriétés géométriques ayant elles aussi une signification physique, il sera préférable de réécrire les équations et distributions logistiques à l'aide de ces paramètres, et de simplifier leur écriture en faisant appel aux fonctions hyperboliques :

$$\begin{cases} P(t) = 2hw \left[ 1 + \tanh\left(\frac{t-p}{2w}\right) \right] \\ \frac{dP}{dt}(t) = h \operatorname{sech}^2\left(\frac{t-p}{2w}\right) \end{cases} \quad (2.4)$$

Le modèle proposé est construit en sommant plusieurs équations logistiques basées sur les équations (2.4). Afin de mieux comprendre l'intérêt de celui-ci, il sera comparé à d'autres modèles couramment utilisés dans la littérature (Table 2.4) : deux modèles polynomiaux et un modèle de Nernst étendu<sup>[69,82]</sup>.

Table 2.4 Récapitulatif des modèles comparés.

Nom	Définition
<b>Modèle 1</b>	$U_m(SoC_e) = \sum_{n=0}^{N-1} v_n SoC_e^n \quad (2.5)$
<b>Modèle 2</b>	$SoC_m(U_e) = \sum_{n=0}^{N-1} \eta_n U_e^n \quad (2.6)$
<b>Modèle 3</b>	$U_m(SoC_e) = U_0 - \frac{a}{SoC_e} - bSoC_e + c \ln(SoC_e) + d \ln(1 - SoC_e) \quad (2.7)$
<b>Modèle 4</b>	$SoC_m(U_e) = \sum_{n=1}^{\frac{N}{3}} 2h_n w_n \left[ 1 + \tanh\left(\frac{U_e - p_n}{2w_n}\right) \right] \quad (2.8)$

On notera que les différents modèles ne sont pas tous définis de la même façon : puisqu'il est impossible de retourner analytiquement certaines expressions, celui proposé (modèle n°4) cherche à approximer un état de charge en fonction d'une mesure de tension là où le modèle de Nernst (modèle n°3) approxime une tension à partir d'une mesure d'état de charge. Les polynômes quant à eux sont définis dans les deux sens. Afin de distinguer les grandeurs modélisées des grandeurs expérimentales, on les notera respectivement avec les indices "m" ou "e". La comparaison des modèles se fera alors sur la base de leur coefficient de corrélation et de leur erreur relative avec les données expérimentales.

De plus, puisque l'on cherche à *fitter* non seulement les courbes de décharges mais également leurs courbes d'IC, l'écriture de la dérivée du SoC par rapport à la tension est nécessaire. On parlera alors d'IS (*Incremental State of Charge*) au lieu d'IC. Celle-ci n'étant pas possible pour les modèles n°1 et n°3, leur dérivée sera calculée numériquement dans Matlab® en différenciant le SoC expérimental par rapport à la tension modélisée.

Additionnellement, pour assurer une comparaison équitable entre l'ensemble des modèles, les algorithmes d'optimisation utilisés ne seront pas nécessairement les mêmes. On ne cherche en effet pas à comparer ces algorithmes, mais les modèles pour des paramètres optimisés "au mieux". Différents algorithmes favorisant différents modèles, on conservera pour chacun d'entre eux la meilleure optimisation.

Avant de présenter la comparaison des différents modèles, une étude préalable s'impose. Si le modèle n°3 a un nombre de paramètres définis (5), les modèles n°1, 2, et 4 ont une certaine

modularité. On peut en effet définir les polynômes pour un ordre donné, et similairement, le modèle proposé dépend du nombre de pics/équations logistiques sommées que l'on choisit. En principe, ce nombre dépend directement des transitions de phase électrochimiques des matériaux d'anode et de cathode. Pour chaque électrode, les pics d'IC ou d'IS sont la somme de tous les pics élémentaires. La courbe d'IC ou d'IS se construit ensuite en réalisant le produit de convolution des pics d'anode et de cathode<sup>[83]</sup>. Ici, n'ayant pas accès aux demi-cellules, l'étude se concentre exclusivement sur les courbes d'IS de la cellule entière. On émet alors l'hypothèse que la convolution de deux pics logistiques peut elle-même être approximée par un pic logistique, et on sélectionne le nombre de pics non pas sur la base du nombre de pics élémentaire réellement présent dans la cellule, mais sur un compromis précision/complexité dans lequel on jugera qualitativement du nombre de pics idéal pour que le modèle ne présente pas un nombre de paramètres trop conséquent (bien que toujours en dessous de ce que les modèles purement électrochimiques peuvent proposer), tout en reproduisant fidèlement la courbe de tension.

La comparaison des modèles ne peut donc se faire que sur la base d'un nombre de paramètres fixés. Les graphes ci-dessous (Fig. 2.8) présentent la comparaison des modèles n°1, n°2, et n°4 pour un nombre  $N$  de paramètres donnés.

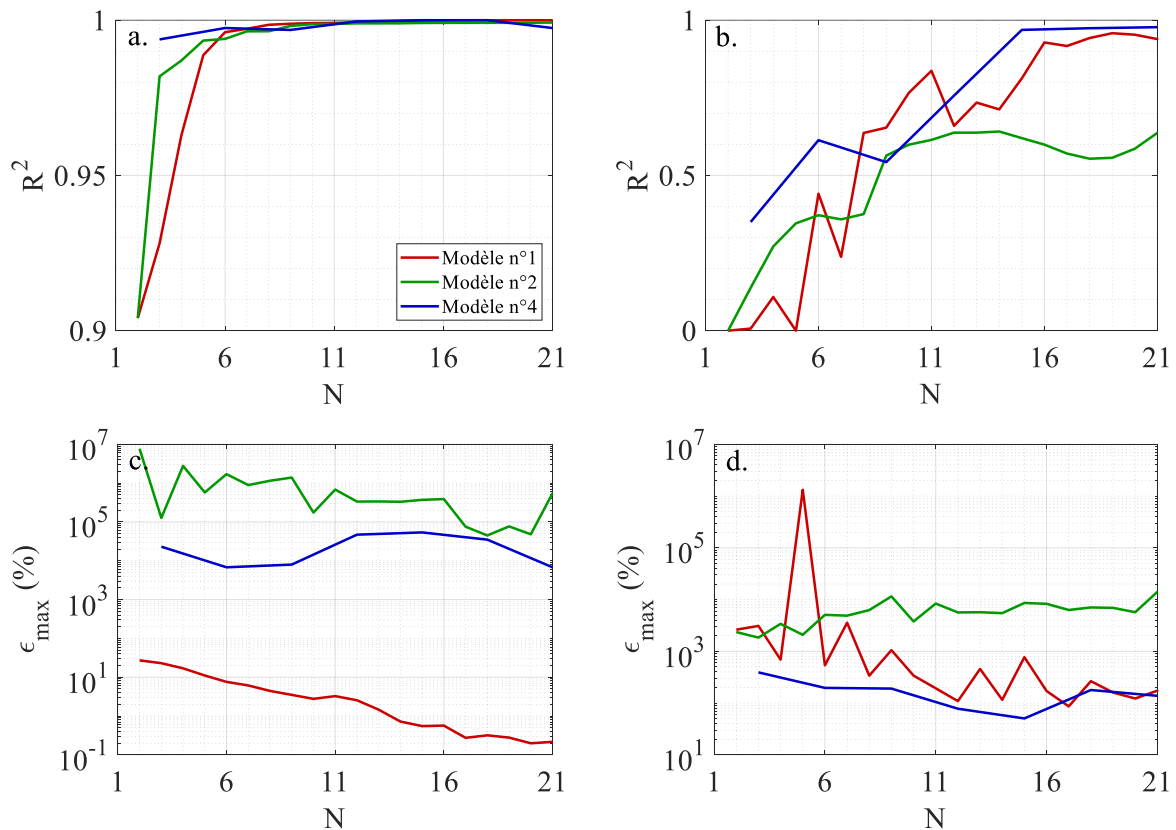


Fig. 2.8 Coefficients de corrélations  $R^2$  (a, b) et erreurs relatives maximales  $\epsilon_{max}$  (c, d) des modèles de courbe de tension/SoC (a, c) et d'IS (b, d) pour les modèles polynomiaux et logistiques en fonction de leur nombre de paramètres  $N$ .

Le nombre de paramètres dans ces modèles vaut "ordre + 1" pour les polynômes, et trois fois le nombre de pics pour le modèle logistique. Au niveau des courbes de tension/SoC, au-delà de deux pics ( $N > 6$ ), l'écart de corrélation entre le modèle polynomial (modèle n°1) et celui proposé (modèle n°4) est négligeable, le coefficient étant supérieur à 0,995. La courbe d'IS en revanche présente une amélioration significative de sa corrélation pour le modèle n°4

proposé, en particulier pour 5 pics ( $N = 15$ ). On notera également que pour des polynômes de degrés très importants, la corrélation chute, en raison du caractère très oscillatoire et instable des polynômes pour des ordres très grands. Au-delà de 5 pics, le modèle proposé ne présente pas de gain significatif de corrélation, suggérant un point optimal pour l'écriture du modèle.

En ce qui concerne les erreurs relatives maximales, celles-ci sont pratiquement inexploitable en tant que tel, avec des pourcentages atteignant des ordres de grandeurs autour du million pour les modèles n°2 et n°4. Ceci peut toutefois s'expliquer simplement : sur ces deux modèles, on cherche à *fit*ter le *SoC* en fonction de la tension. À *SoC* 0 %, le *SoC* expérimental est de l'ordre de  $10^{-6}$  %. Le *SoC* modélisé quant à lui peut facilement induire une erreur absolue sur le *SoC* de quelques dixièmes de pourcents. Le calcul de l'erreur relative en ce point conduit donc à une surévaluation très significative de celle-ci. Ceci est notamment soutenu par la faible erreur entre les tensions expérimentales et calculées par le modèle n°1 (pour lequel ce problème n'existe pas). Le même problème se produit sur l'erreur relative des *IS*, cette fois-ci pour les trois modèles. On y notera toutefois que le modèle proposé présente une erreur maximale plus faible que les polynômes dans ce cas de figure, bien que pour réaliser une comparaison équitable, il reste préférable de présenter l'erreur relative pour chaque point de *SoC* ou de tension, afin d'éliminer le caractère extrême du point à *SoC* 0 %. Cette comparaison est présentée ci-après dans la comparaison des modèles où  $N$  est fixé.

Compte-tenu de cette étude préalable, le nombre de paramètres pour les modèles polynomiaux et logistique est donc fixé à  $N = 15$ , soit des polynômes d'ordre 14 et 5 pics logistiques. Le modèle de Nernst étendu contient quant à lui 5 paramètres. L'optimisation des différents modèles sur une courbe expérimentale aboutit au résultat suivant (Fig. 2.9) :

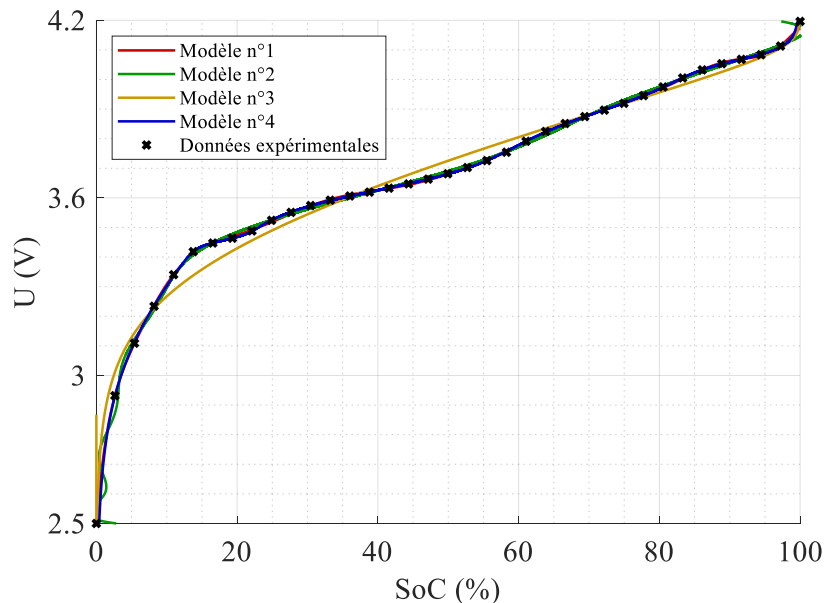


Fig. 2.9 Comparaison des différents modèles de tension/*SoC* pour  $N = 15$ .

En plus de ne pas reconstruire correctement les plateaux de tension, les modèles n°2 et n°3 présentent des artefacts pour les valeurs de tension/*SoC* extrêmes. Ils apportent toutefois une approximation satisfaisante de la courbe de tension dans des cas simples. Toutefois, si l'on s'intéresse aux courbes d'*IS* dérivées de ces modèles (Fig. 2.10), on constate qu'ils sont incapables de reconstruire celles-ci.



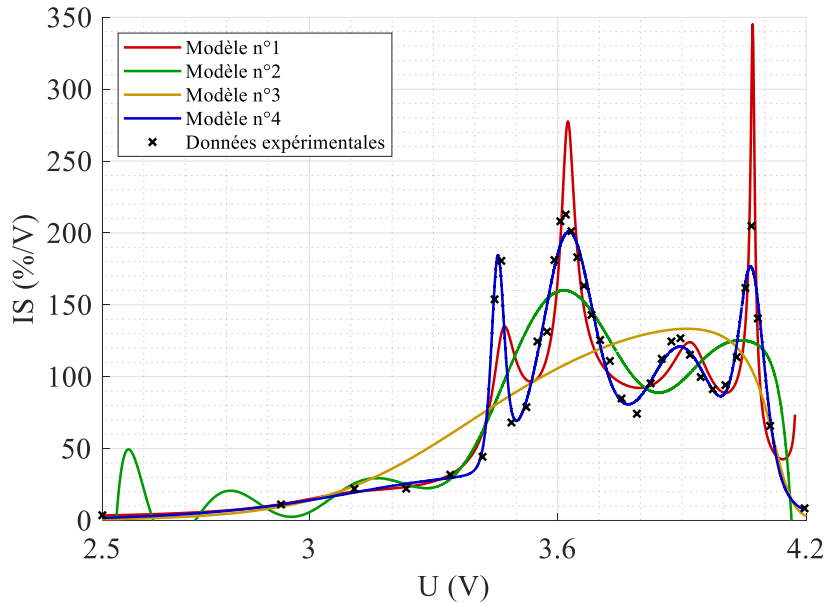


Fig. 2.10 Courbes d'IS dérivées des modèles d'OCV/SoC représentés sur la figure précédente.

Ces modèles ne sont donc pas adaptés à nos besoins. Similairement, le modèle n°1 présente des pics semblables aux données expérimentales mais qui sont parfois surévalués ou décalés, et finalement moins fidèles que ceux issus du modèle n°4 proposé pour un même nombre de paramètres. La quantification des erreurs entre les modèles et les données expérimentales est disponible en annexe E. Au-delà d'une reproduction fidèle des plateaux de tension, le modèle que l'on cherche à construire doit tenir compte d'une autre grandeur d'importance majeur pour le reste de cette thèse : la température. Il est donc nécessaire de modéliser chaque paramètre du modèle en fonction de la température. Sur ce point, l'avantage du modèle proposé sera également mis en avant. Compte-tenu des performances des modèles présentés jusqu'alors, seuls les modèles n°1 et n°4 seront modélisés en température et comparés.

### Paramétrisation en température

Pour ajouter la contribution de la température sur le modèle proposé, on profitera d'un autre avantage de celui-ci : le nombre de paramètres ne change pas avec la dérivation. Celui-ci peut donc être modélisé aussi bien sur les courbes de SoC à partir desquelles on détermine les courbes d'IS, ou être modélisé sur les courbes d'IS, à partir desquelles on reconstruit la courbe de SoC. Cette propriété n'est pas partagée par le modèle polynomial, pour lequel cette approche nécessiterait une double optimisation afin de déterminer la valeur de la constante à l'origine lors de la reconstruction. Pour le modèle proposé, cette propriété permet d'affiner l'optimisation en s'assurant que les paramètres se déplacent de façon régulière avec la température, ce qui facilitera l'écriture d'un modèle simple.

Tracée en fonction du SoC (Fig. 2.11), l'effet de la température sur la courbe de tension est moins marqué que sur la Fig. 2.7. On y constate toutefois une baisse générale du niveau de tension pour un point de SoC donné ainsi qu'un amoindrissement du nombre de plateaux de tensions lorsque l'on parcourt la courbe. Ceci est mis en évidence sur la courbe d'IS où la baisse de température entraîne une baisse générale de la cinétique chimique de la cellule, manifestée par une diminution de l'amplitude des pics, une baisse de leur nombre et un décalage de leur position vers les basses tensions.

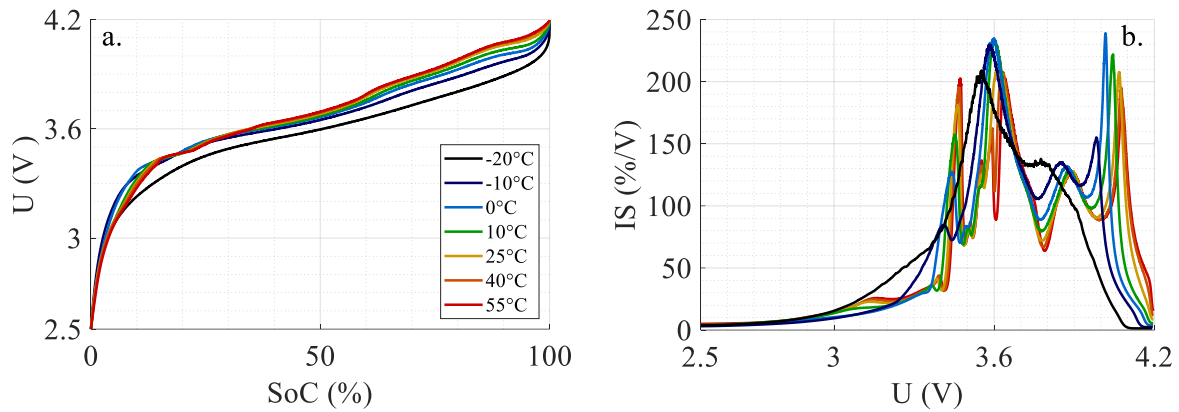


Fig. 2.11 Courbes de tension/*SoC* (a) et d'*IS* (b) à C/20 pour toutes les températures testées.

Les paramètres des modèles n°1 et n°4 sont tracés en fonction de la température sur la Fig. 2.12 ci-dessous :

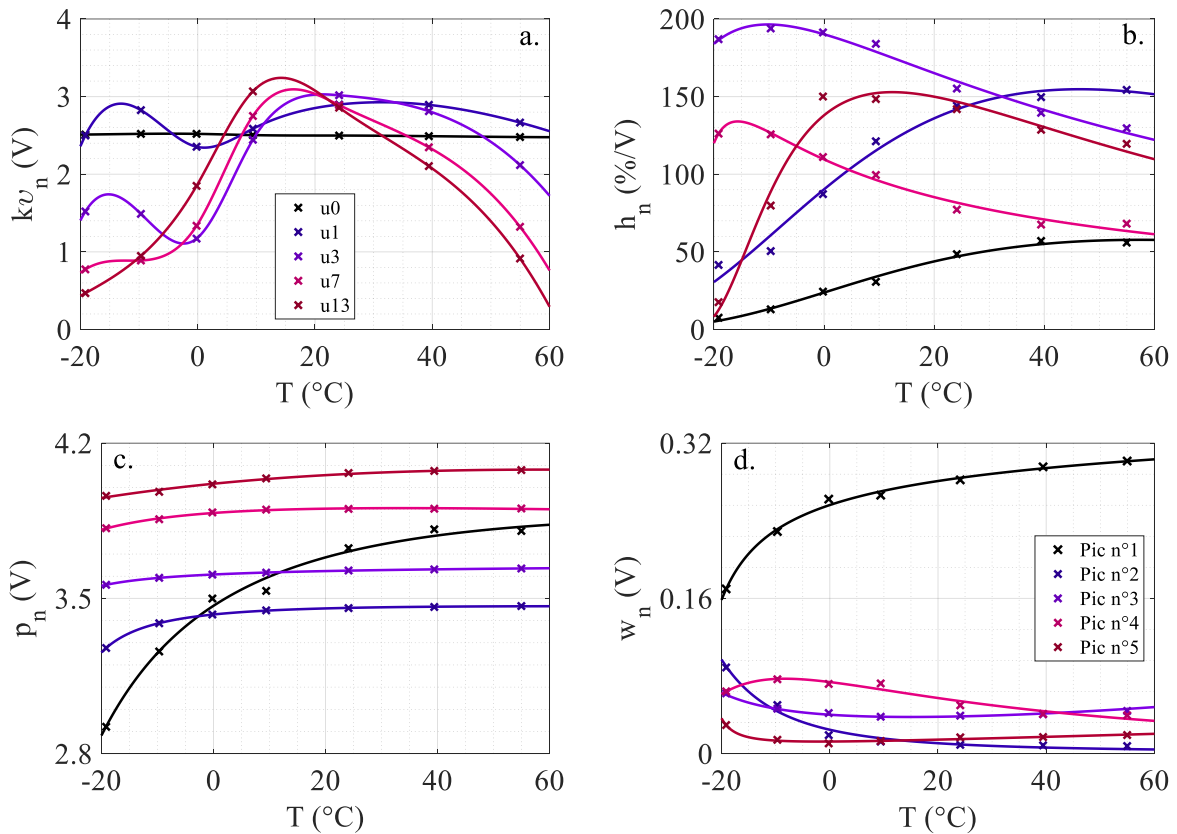


Fig. 2.12 Évolution des paramètres de chaque modèle de tension/*SoC* avec la température :  $v_n$  pour le modèle n°1 (a), hauteur  $h_n$  (b), position  $p_n$  (c), et largeur  $w_n$  (d) pour le modèle n°4.

On y notera que pour le modèle n°1, tous les  $v_n$  ne sont pas représentés et un facteur d'échelle  $k$  est appliqué pour clarifier la lecture, les ordres de grandeurs évoluant de 1 à  $10^{-23}$ .

En terme de modélisation, si les représentations graphiques des paramètres semblent parfois complexes à appréhender, les paramètres  $h_n$ ,  $p_n$ , et  $w_n$  peuvent tous être modélisés par une loi d'Arrhenius étendue<sup>[84]</sup> et décalée :

$$x_n = x_0(T - T_0)^\alpha e^{\frac{-E_a}{k_B(T-T_0)}} \quad (2.9)$$

où  $x_n$  est le paramètre considéré, c'est-à-dire soit  $h_n$  [%/V],  $p_n$  [V], ou  $w_n$  [V] ;  $x_0$  est une constante indépendante de la température,  $T_0$  [K] est la température d'offset,  $\alpha$  est un nombre réel modulant l'effet du pré-facteur en température,  $E_a$  [J] est l'activation d'énergie, et  $k_B$  [J/K] est la constante de Boltzmann.

Table 2.5 Résultats de l'optimisation du modèle de paramètre en température (Eq. 2.9). La corrélation  $R^2$  est supérieure à 0,9585, et l'erreur relative  $\varepsilon$  inférieure à 90%.

$x_n$	$h_1$	$h_2$	$h_3$	$h_4$	$h_5$	$p_1$	$p_2$	$p_3$	$p_4$	$p_5$	$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_4$	$w_5$
$x_0$	$2,1 \cdot 10^{12}$	$2 \cdot 10^{12}$	$3,1 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^5$	6,5	3,7	3,6	4,9	176	0,2	$9,9 \cdot 10^{-8}$	$3,4 \cdot 10^{-9}$	162	$2 \cdot 10^{-4}$
$T_0$	201	197	228	247	244	227	242	239	218	42	247	180	203	234	245
$\alpha$	-4,2	-4,0	-1,1	-0,6	-1,4	$-9 \cdot 10^{-2}$	$-10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$-4 \cdot 10^{-2}$	-0,6	$7 \cdot 10^{-2}$	1,4	3,0	-1,7	-1,0
$E_a/k_B$	537	492	39	6,6	60	14	1,0	0,3	3,7	164	3,1	-570	-252	53	-25

On notera dans cette optimisation (Table 2.5) que les valeurs de  $x_0$  présentent des ordres de grandeurs très variés et que pour trois des paramètres ( $w_2$ ,  $w_3$ , et  $w_5$ ), l'énergie d'activation calculée est négative. Si ceci est possible pour des réactions complexes ou pas à pas<sup>[85]</sup>, la présence de ces signes résulte ici d'avantage d'artéfacts mathématiques traduisant le caractère concave (pour les énergies positives) ou convexe (pour les énergies négatives) de la courbe en température. En pratique, une étude plus approfondie de la thermique des pics d'IS de chaque demi-cellule éliminerait probablement ce problème (bien que cela reste à confirmer).

Quoiqu'il en soit, si le modèle en température proposé est adapté aux paramètres du modèle n°4, celui-ci est incapable de prédire le comportement en température pour les paramètres du modèle n°1. Les variations des paramètres un sont en effet très différentes pour les basses températures, et une modélisation de chaque paramètre avec une équation unique est requise pour reconstruire leur comportement. Compte-tenu du nombre réduit de points de données, cette reconstruction peut être réalisée par un polynôme de degré 6, mais cette approche complexifie davantage le modèle bidimensionnel et ne lui permet alors plus de rivaliser avec le modèle proposé (on notera par ailleurs que sur la Fig. 2.12 (a), les courbes ne sont pas un modèle des paramètres, mais une *spline* passant par tous les points pour mieux illustrer les variations de comportement de ces derniers). Un argument en faveur de ce modèle peut être avancé pour les températures entre 0°C et 60°C pour lesquelles ces paramètres peuvent être modélisés soit par l'Eq. 2.9, soit par une simple parabole, mais dans ce cas, appliquer la réduction de la plage de température sur notre modèle n°4 permet également de réduire significativement la complexité de ce dernier, la plupart des paramètres étant constants ou modélisables par une équation linéaire (à l'exception de  $p_1$  et  $h_2$ ).

### Dépendance en température de la capacité maximale

Le modèle d'état de charge proposé ne constituant qu'une partie du modèle de capacité en tension (voir Eq. 2.2), il reste à modéliser l'évolution de la capacité maximale de la cellule en fonction non seulement de sa température, mais également de son état de santé.

De manière générale, la capacité maximale est croissante avec la température. En effet non seulement la cinétique chimique des batteries est favorisée par cette élévation de température, mais leur résistance interne diminue également avec celle-ci, conduisant à une chute de tension plus faible et donc à une profondeur de charge ou de décharge plus importante. Comme mentionné précédemment, la modélisation ne s'appuie pour la suite que sur les résultats de décharge. La capacité maximale déchargée (Fig. 2.7 (b)) pour chaque température est représentée sur la Fig. 2.13 ci-dessous :

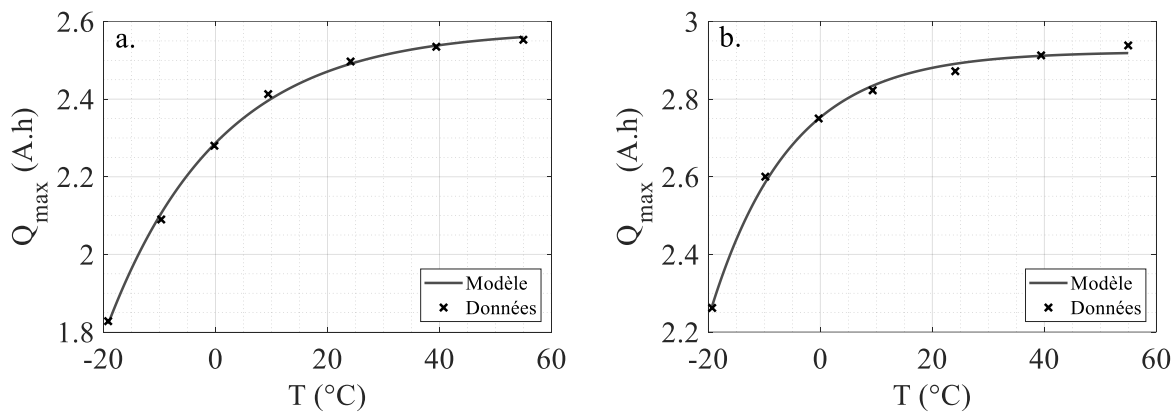


Fig. 2.13 Capacités maximales à C/20 de -20 °C à 55 °C pour Samsung (a) et LG (b).

Celle-ci peut alors s'exprimer comment une fonction exponentielle de la température :

$$Q_{max}(T) = Q_1 + Q_2 \left( 1 - e^{-\frac{T-T_1}{T_2}} \right) \quad (2.10)$$

où les paramètres  $Q_1$  et  $Q_2$  [A.h] sont des capacités et  $T_1$  et  $T_2$  [K] des températures dont les valeurs figurent dans la Table 2.6 ci-dessous.

Table 2.6 Paramètres des modèles de capacités maximales en température pour la charge et la décharge, avec leur coefficient de corrélation  $R^2$  et leur erreur absolue  $\epsilon_{max}$  maximale.

Chimie	$Q_1$ (A.h)	$Q_2$ (A.h)	$T_1$ (K)	$T_2$ (K)	$R^2$	$\epsilon_{max}$ (A.h)	$\epsilon_{max}$ (%)
NCA	1,821	0,7580	253,99	20,09	0,9984	0,0168	0,76
NMC	2,268	0,6548	253,84	14,27	0,9967	0,0197	0,67

Ici, le modèle s'appuie sur les données expérimentales moyennées de trois cellules. Toutefois, il existe des variations statistiques de capacités maximales entre différentes cellules. Pour calculer la capacité d'une autre cellule à une température donnée, on procède donc à un produit en croix. Celui-ci est calculé à partir de la capacité maximale de référence (à C/2 et 25°C) de la cellule à modéliser, et de la moyenne des capacités maximales des cellules utilisées ci-dessus, à savoir 2,447 A.h pour les Samsung (NCA) et 2,881 A.h pour les LG (NMC).

La validation du modèle combiné peut se faire sur les cellules Samsung (NCA) en reconstruisant la courbe d'OCV à partir des courbes d'IS pour toutes les températures, mais également sur les cellules LG (NMC) dont la chimie est différente mais où les modèles proposés fonctionnent aussi.

La Fig. 2.14 ci-dessous présente ces reconstructions :

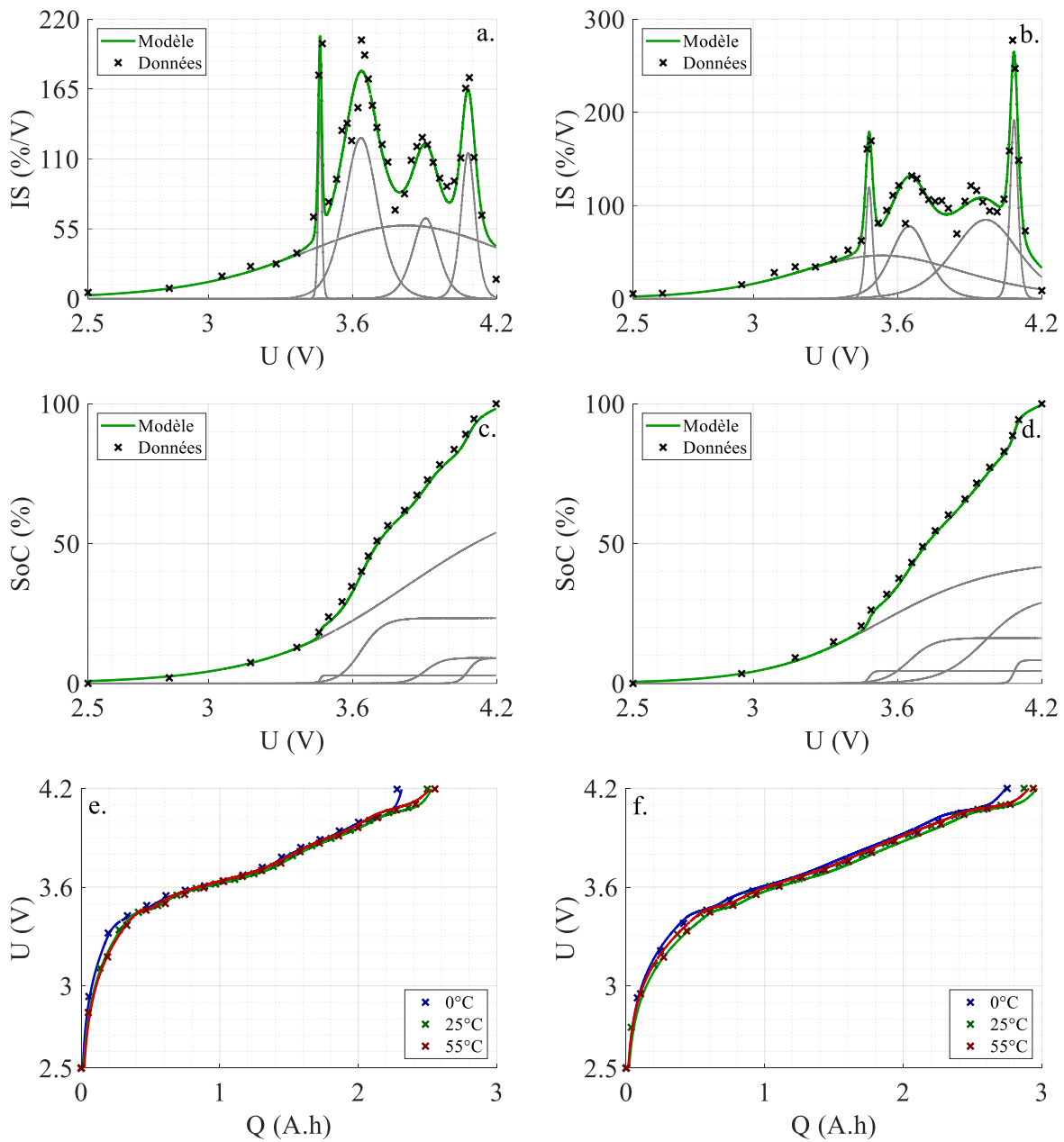


Fig. 2.14 Reconstruction des courbes d'IS (a,b), de SoC (c,d) à 25 °C, et de tension en fonction de la température (e,f) pour les cellules Samsung NCA (a,c,e), et LG NMC (b,d,f).

La reconstruction se montre très fidèle ( $R^2$  supérieur à 0,9987,  $\varepsilon_{max}$  inférieur à 23,1 %, et  $\varepsilon_{moy}$  inférieur à 4,9 % en négligeant les cas infinis pour les SoC faibles) pour l'ensemble des courbes, aussi bien sur la chimie NCA que NMC.

En conclusion, le modèle proposé, qui bien que complexe en apparence, permet de reproduire des points de SoC ou de capacité pour n'importe quel couple ( $OCV$ ,  $T$ ) de façon plus fiable et plus simple qu'un modèle purement polynômial. La nature semi-physique de ce modèle permet également d'envisager une étude beaucoup plus approfondie du comportement thermique de chaque électrode.

### 2.3.3 Proposition de modèle d'impédance

Pour tenir compte de l'effet du courant sur le fonctionnement de la cellule, il est nécessaire, en plus du modèle de capacité précédent, d'écrire un modèle d'impédance. Celui-ci permettra de tenir compte de effets dynamiques qui s'adjoignent à la courbe de tension, de modéliser les phénomènes de relaxation, mais sera également primordial dans la modélisation de la répartition des courants d'un assemblage parallèle.

De façon analogue à la capacité, le modèle d'impédance sera décomposé en différents composants élémentaires dont les valeurs varieront avec l'état de charge, la température, et l'état de santé. Leur modélisation se fera donc en trois temps en ajoutant successivement la contribution de chaque grandeur sur le modèle précédent.

Avant de déterminer les valeurs de ces composants, il est au préalable nécessaire de déterminer la topologie du modèle d'impédance. Zhang *et al.*<sup>[86]</sup> propose une revue des modèles d'impédance existants, sur lesquels il est possible d'ajouter ou retirer des composants afin d'améliorer la qualité des *fits* ou réduire les ressources de calcul demandées. Entre autre, certaines études<sup>[87]</sup> s'intéressent au compromis précision/complexité. Il en ressort que différentes applications peuvent avoir des besoins différents, les batteries sur réseaux s'accommodant très bien d'un modèle d'impédance constitué d'une seule résistance, tandis que les véhicules électriques nécessiteront deux réseaux R//C (RC parallèle) voire plus. Il ressort également que, lorsqu'il s'agit d'optimiser un modèle sur des données expérimentales, un bon compromis est atteint avec l'utilisation de trois réseaux R//C pour lequel l'optimisation converge plus rapidement vers une solution qu'avec deux réseaux par exemple. En conséquence, le modèle d'impédance retenu dans le cadre de cette thèse sera le suivant (Fig. 2.15) :

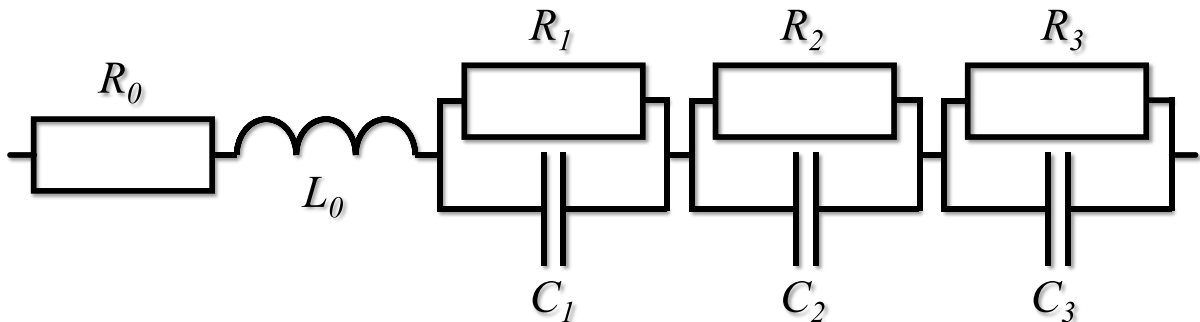


Fig. 2.15 Modèle d'impédance sélectionné décomposé en composants linéaires.

On y notera alors un détail important : celui-ci n'inclut que des composants linéaires et idéaux, à la différence des impédances de Warburg ou des éléments à phase constante<sup>[88]</sup>. Ceci résulte d'une difficulté d'implémentation de tels composants dans le simulateur qui ne les propose pas, bien qu'il soit possible de concevoir ces blocs en approximant ces composants non-linéaires par une succession de réseaux RC en échelle ou parallèle<sup>[89,90]</sup>. Similairement, certaines approches sont capables de reproduire des comportements fidèles en utilisant des constantes de temps variables pour définir les composants. Dans les deux cas, cela nécessite une optimisation supplémentaire pour chacun des paramètres ajoutés, et l'on peut également questionner la légitimité de ces modèles en termes de signification physique.

### Modèle d'impédance en état de charge

Pour modéliser l'impédance d'une cellule en fonction de son état de charge, de sa température, et de son état de santé, plusieurs protocoles réalisés sur différentes cellules ont été mis en place, et seront décrits dans chacune des sous-parties. Dans celle-ci, on s'intéresse plus précisément à la modélisation de l'impédance en fonction de son état de charge.

Pour ce faire, trois cellules Samsung (et LG) neuves et préalablement rodées ont été utilisées. Les cellules sont chargées à C/2 (1,25 A) en mode CC/CV (courant d'arrêt de C/20, soit 125 mA) puis relaxent pendant une heure. La première *GEIS* est alors réalisée, suivie d'une heure de relaxation, puis d'une décharge à C/20 pendant exactement une heure, ce qui représente 5 % de baisse d'état de charge. Cette décharge est suivie d'une relaxation d'une heure puis la seconde *GEIS* est réalisée, le reste du protocole se répétant jusqu'à la décharge de la cellule.

L'ensemble du test est réalisé à 25 °C dans une enceinte climatique. Le protocole est récapitulé dans la Table 2.7 ci-dessous et représenté sur la Fig. 2.16 ci-après.

Table 2.7 Protocole de test mis en place pour la caractérisation des spectres d'impédance en état de charge.

Étape	Action
1	Thermalisation (1 h) à 25 °C puis charge CC/CV à C/2 ( <i>Cutoff</i> à 4,2 V et C/20)
2	Relaxation d'1 h.
3	<i>GEIS</i> de 10 kHz à 10 mHz avec $I_a = 125$ mA.
4	Relaxation d'1 h.
5	Décharge CC à C/20 pendant 1 h.
6	Répétition des étapes 2 à 5, 20 fois (jusqu'à $SoC = 0$ %).
7	Relaxation d'1 h, mise à $SoC$ 50 % et stockage.

Le choix de la décharge à C/20 est basé sur deux contraintes :

- Premièrement, afin d'éviter la déconnexion/reconnexion des cellules à un BCS, ou de recourir à l'usage d'un booster dont la précision est limitée. Il s'agit alors d'une contrainte matérielle issue des limitations en courant des cartes du spectromètre.
- Secondement, ce régime de courant permet d'assurer que les états de charge testés sont représentatifs de l'état de charge réel de la cellule. En outre, en tenant compte du léger niveau de charge/décharge induit par les *GEIS*, l'état de charge résiduel à l'issue du test est de 0,5 %. Avec un régime de courant plus élevé (C/2 par exemple), cet écart est accru, et, puisque la chute de tension pour chaque décharge intermédiaire est plus importante, la durée de relaxation avant de procéder à la *GEIS* est également plus importante.

Les *GEIS* sont réalisées avec un courant sinusoïdal d'amplitude C/20 afin de limiter au maximum l'éloignement de la cellule de son état de stabilité thermodynamique. Afin d'accélérer les essais, le mode "*Multisine*" des spectromètres est activé. Celui-ci permet d'appliquer une composition de sinusoïdes en deçà de 1 Hz et de diviser par quatre la durée des spectroscopies. Les fréquences vont de 10 kHz à 10 mHz à raison de 9 points par décade et chaque point enregistré est le résultat d'une moyenne de trois périodes.

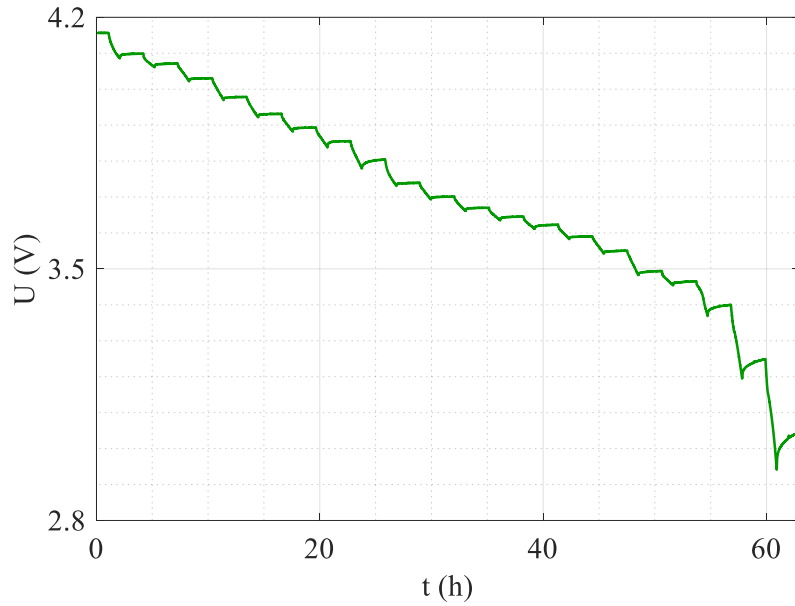


Fig. 2.16 Protocole de test mis en place pour la modélisation du *GEIS* en *SoC*.

À l'issue de ce test, l'ensemble des spectres peut être représenté pour les 21 points de *SoC* utilisés (Fig. 2.17) :

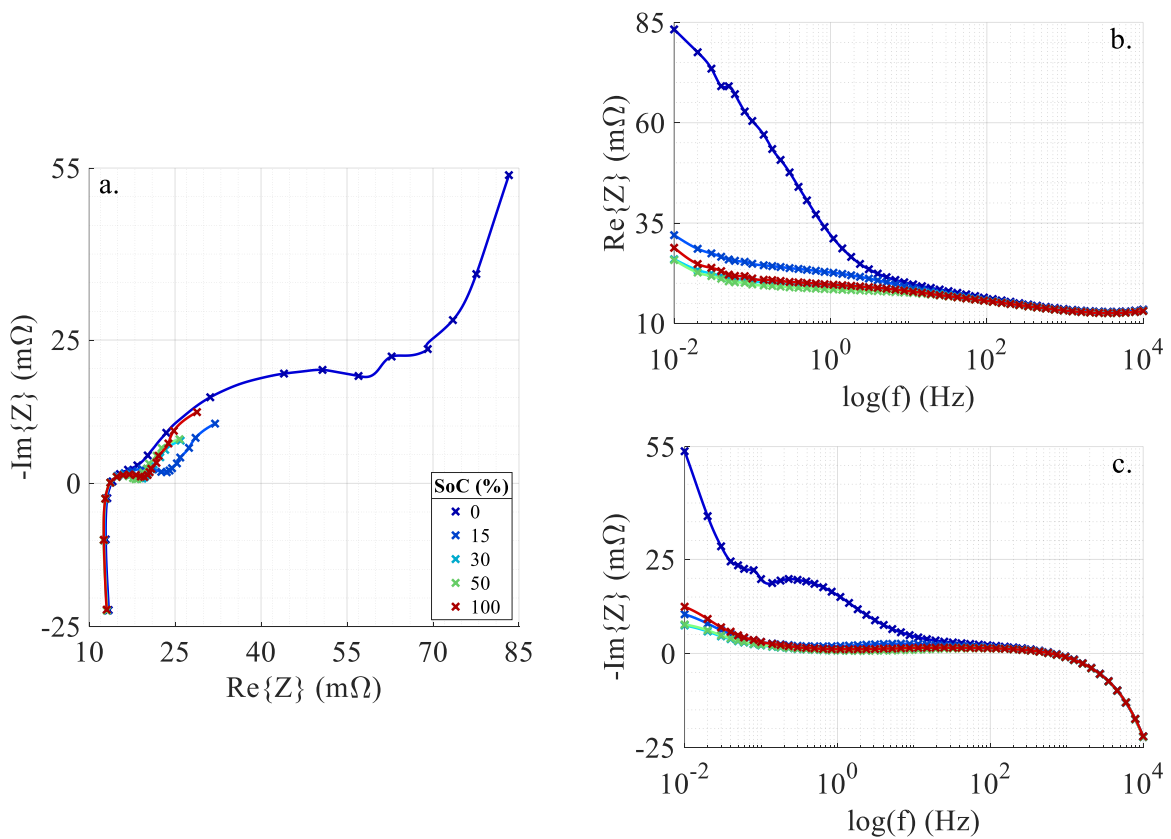


Fig. 2.17 Diagramme de Nyquist (a), partie réelle (b), et imaginaire (c) de l'impédance moyenne de trois cellules pour des *SoC* variant de 100 % à 0 % par pas de 5 %. (Pas tous représentés.)



Pour plus de clarté, on peut représenter la modélisation pour chaque *SoC* de la façon suivante (Fig. 2.18) :

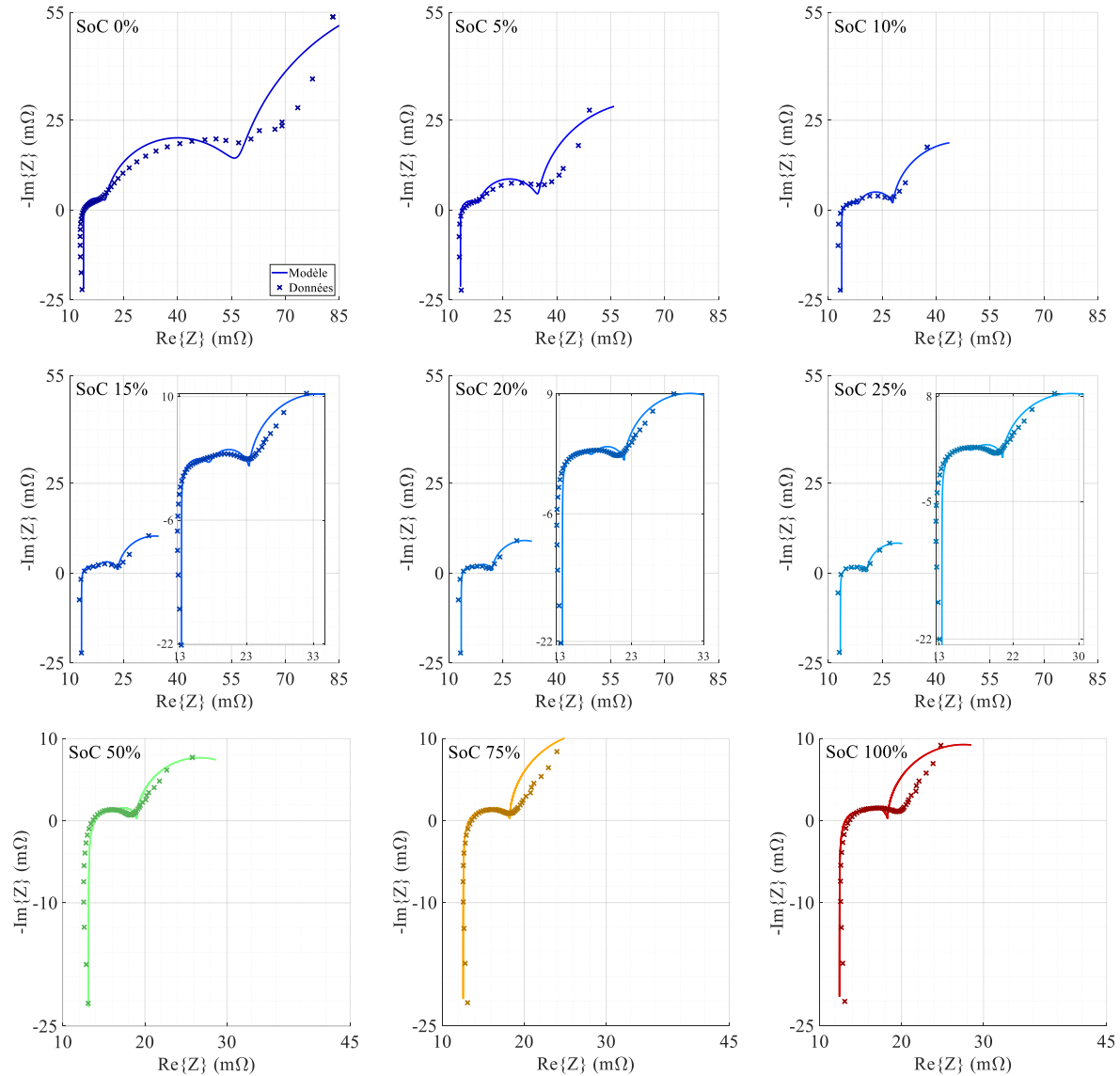


Fig. 2.18 Modélisation des spectres d'impédance pour différents *SoC*.

On note sur la Fig. 2.17 que pour des états de charge supérieurs à 25 %, le spectre reste pratiquement le même, ce qui est également mis en évidence sur les parties réelles et parties imaginaires en fonction de la fréquence où l'ensemble des courbes converge vers une même représentation, à l'exception du comportement très basse fréquence où les *SoC* les plus élevés présentent des impédances légèrement plus élevées. Cette variation est toutefois négligeable dans ce cas.

L'impédance théorique du spectre est, dans le cas du modèle sélectionné :

$$Z_{th}(j\omega) = jL_0\omega + R_0 + \frac{R_1}{1 + jR_1C_1\omega} + \frac{R_2}{1 + jR_2C_2\omega} + \frac{R_3}{1 + jR_3C_3\omega} \quad (2.11)$$

où l'on cherche les valeurs optimales des composants, avec  $L_0$  [H] une inductance modélisant les effets très haute fréquence,  $R_0$  [ $\Omega$ ] la résistance responsable de la chute ohmique,  $R_l$  [ $\Omega$ ] la résistance de transfert de charge,  $C_l$  [F] le condensateur double couche modélisant l'interface

entre les électrodes et l'électrolyte, et  $R_2$  [ $\Omega$ ],  $C_2$  [F],  $R_3$  [ $\Omega$ ], et  $C_3$  [F], des composants modélisant la diffusion.

En optimisant à la fois sur les parties réelles et imaginaires des données le modèle proposé, on peut reconstruire le spectre dans le domaine de Nyquist comme cela est présenté sur la Fig. 2.18. On y constate alors qu'il existe une erreur assez importante entre les spectres théoriques et expérimentaux, en particulier à basse fréquence. Toutefois, cela s'explique d'abord par le choix du modèle qui, limité par des composants linéaires, ne peut reproduire fidèlement certains comportements généralement modélisés par des *CPEs* (*Constant Phase Elements*) ou des impédances de Warburg, et, par ailleurs, par le choix de la représentation. En effet, en choisissant de tracer la partie imaginaire en fonction de la partie réelle, les deux erreurs se cumulent et la courbe théorique est alors décalée aussi bien sur l'axe des abscisses que les ordonnées. Cet effet n'est pas présent sur les représentations fréquentielles des parties réelles et imaginaires pour lesquelles on observe un bon accord entre les courbes expérimentales et théoriques, avec des coefficients de corrélation  $R^2$  supérieurs à 0,9440 (pour la partie imaginaire) et 0,9798 (pour la partie réelle) pour tous les points de *SoC*, et des erreurs relatives moyennes inférieures à 25 % (pour la partie imaginaire) et 3,8 % (pour la partie réelle).

En récupérant la valeur de chaque composant en fonction du *SoC*, on peut ensuite construire un modèle pour chacun d'entre eux en fonction de l'état de charge. On cherche en pratique à *fitter* chacune des tendances par le modèle le plus simple possible. En l'occurrence,  $L_0$  et  $R_0$  sont considérées comme constantes avec le *SoC*. Les autres composants, notés  $X$  dans le cas général (à l'exception de  $C_3$ ) sont quant à eux fortement décroissants sur les premiers points de *SoC* puis constants le reste du temps. On modélisera ces composants par l'équation suivante :

$$X(\text{SoC}) = ae^{-\frac{\text{SoC}}{b}} + c \quad (2.12)$$

Le condensateur  $C_3$  quant à lui, augmente de façon quasi-monotone avec le *SoC* et peut se modéliser avec l'équation suivante :

$$C_3(\text{SoC}) = a \left( 1 - e^{-\frac{\text{SoC}}{b}} \right) + c \quad (2.13)$$

Le modèle mathématique obtenu pour chaque composant est comparé à la mesure faite sur les courbes *fittees* d'*EIS* précédemment déterminées.

La valeur des paramètres de chaque modèle est donnée dans la Table 2.8 ci-dessous :

Table 2.8 Valeurs optimales des modèles de composants basés sur les Eq. 2.12 et 2.13.

	$R_0$	$L_0$	$R_1$	$C_1$	$R_2$	$C_2$	$R_3$	$C_3$
<b>a</b>	/	/	3,03 m $\Omega$	242 mF	33,6 m $\Omega$	5,60 F	102 m $\Omega$	657 F
<b>b</b>	/	/	17,1 %	12,4 %	5,81 %	23,8 %	5,26 %	10,2 %
<b>c</b>	13,0 m $\Omega$	354 nH	2,99 m $\Omega$	142 mF	3,00 m $\Omega$	2,25 F	18,9 m $\Omega$	144 F

Les courbes présentées sur la Fig. 2.19 montrent un bon accord entre la modélisation et les valeurs de composants optimisées, présentant une corrélation supérieure à 0,9145 et une erreur maximale relative inférieure à 35 % (et qui vaut en moyenne 6,2 %).

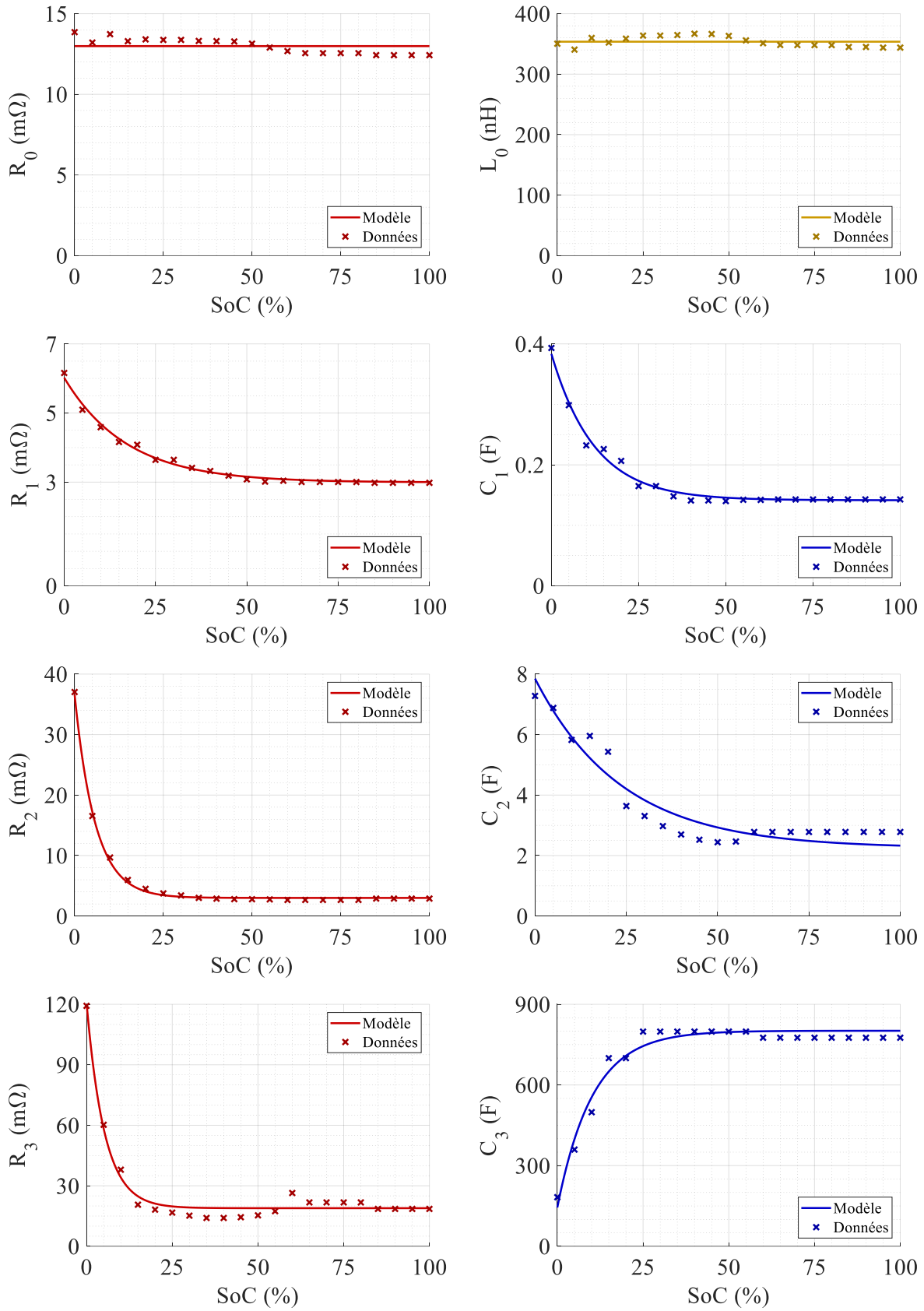


Fig. 2.19 Modélisation de chaque composant du modèle en fonction du SoC.

### Modèle d'impédance en température

Si l'impédance varie beaucoup avec le *SoC*, en particulier entre 0 % et 25 %, la température contribue également significativement à son évolution. Dans cette partie, le protocole de test mis en place est appliqué sur 8 cellules NCA et 8 cellules NMC (présentées dans le Chapitre 1) d'états de santé variés. On ne s'appuiera que sur les cellules neuves pour la modélisation en température (les cellules vieilles seront utilisées plus tard pour la prise en compte du *SoH*). Le protocole, relativement simple, est récapitulé dans la Table 2.9 ci-dessous.

Table 2.9 Récapitulatif du protocole de test en température.

Étape	Action
1	Remise à <i>SoC</i> 0% puis relaxation d'1 h.
2	Mise au <i>SoC</i> désiré.
3	Relaxation d'1 h.
4	Mise à la température de test désirée.
5	Relaxation d'1 h.
6	<i>GEIS</i> (de 10 kHz à 10 mHz, d'amplitude C/20, moyennée sur 3 mesures).
7	Relaxation de 10 minutes.
8	Répétition des étapes 4 à 7 pour les températures testées : 55 °C, 25 °C, 0 °C, -20 °C.
9	Répétition des étapes 2 à 8 pour les <i>SoC</i> testés : 100%, 50%, 25%, 0%.

On notera que dans ce protocole, les cellules sont regroupées par deux pour chacun des états de santé afin de s'assurer de la répétabilité du test et d'observer d'éventuelles déviations dans leurs spectres.

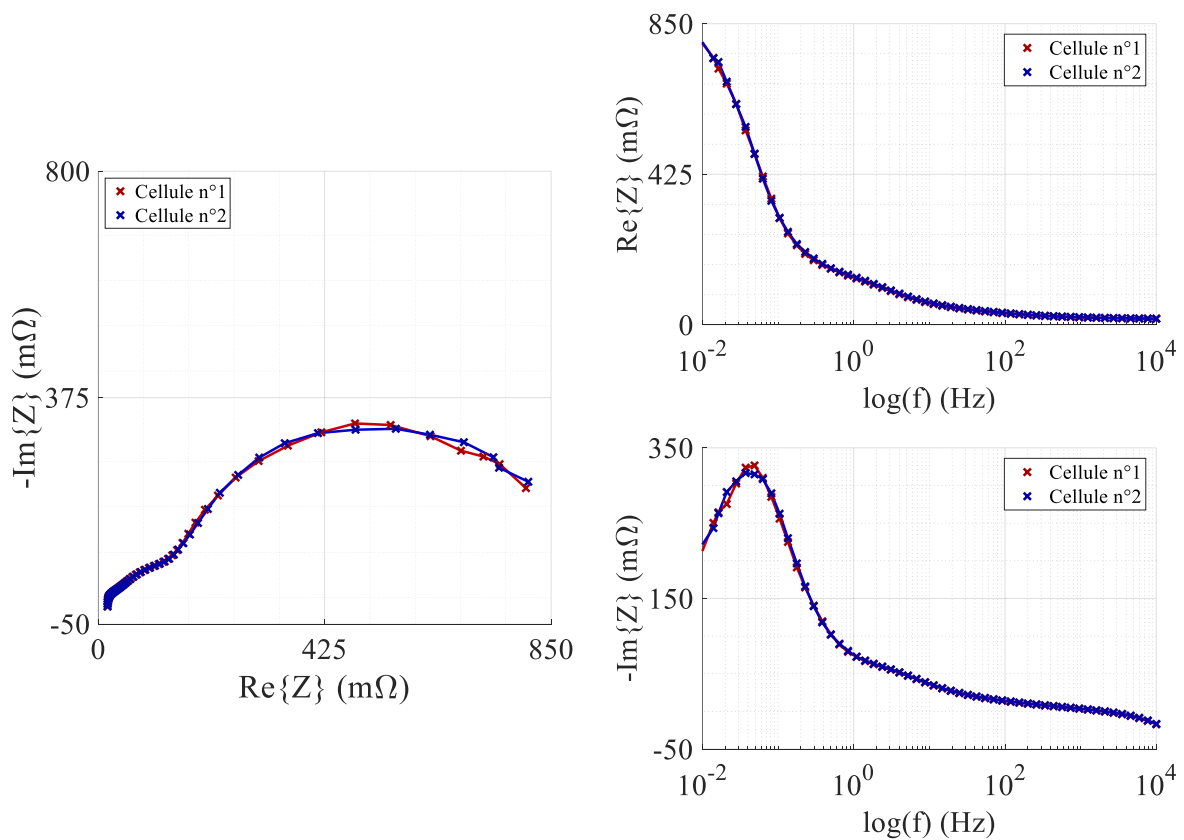


Fig. 2.20 Comparaison des spectres d'impédances des deux cellules NCA neuves à *SoC* 100 % et 0 °C

En l'occurrence, la déviation maximale observée entre ces deux cellules est de l'ordre de 310 % (sur la partie imaginaire quand celle-ci est proche de 0), et se produit lors des essais à  $SoC$  100 % et à  $T = 0^\circ C$  (voir Fig. 2.20). Celle-ci semble élevée toutefois une analyse visuelle montre qualitativement que les deux cellules présentent des impédances très similaires. Les résultats du test (Fig. 2.21) sont donc basés sur la moyenne des deux cellules considérées.

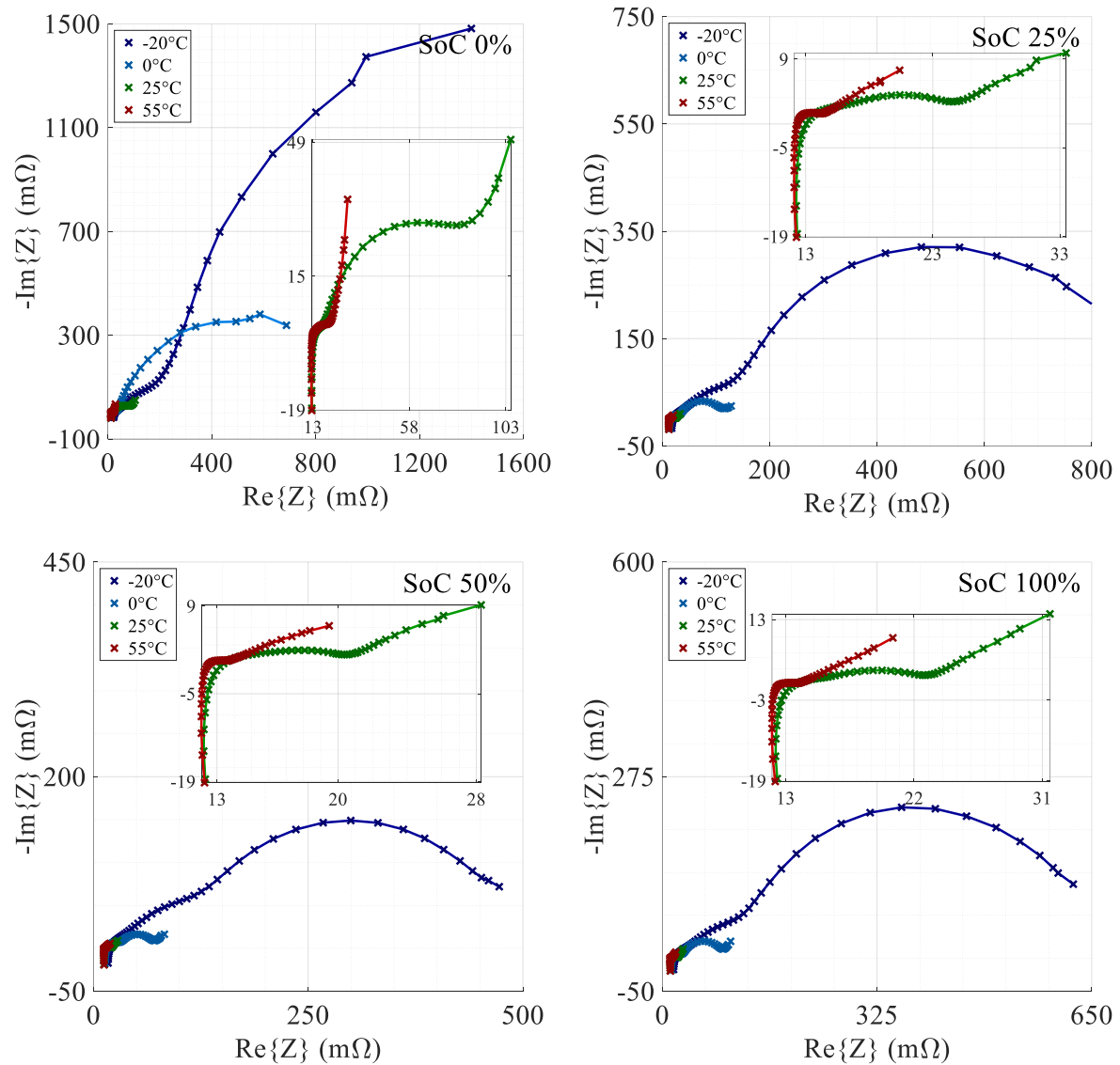


Fig. 2.21 GEIS expérimentales moyennées sur deux cellules NCA neuves pour différents  $SoC$  et différentes températures.

Ici l'effet de la température est clair : plus elle augmente, et plus l'impédance diminue. Ceci est vérifié pour l'ensemble des  $SoC$  testés et a déjà été observé plusieurs fois dans la littérature, cet effet résultant d'une hausse de conductivité des espèces, l'augmentation de température favorisant la cinétique des réactions chimiques.

En procédant à la modélisation de chacune de ces courbes sur la base des modèles présentés précédemment, il est possible de recharacteriser chaque composant du modèle électrique équivalent en fonction du  $SoC$ , mais également d'observer comment cette évolution varie avec la température.

Une première approche consiste à modéliser chaque paramètre  $R_0$ ,  $a$ ,  $b$  et  $c$  du modèle en  $SoC$  (cf. Eq. 2.12 et 2.13) en fonction de la température, afin de maximiser la qualité du fit en jouant sur l'ensemble des paramètres. Cette approche apporte toutefois un certain nombre de contraintes.

D'abord, elle n'est pas vraiment physique. Même en utilisant une loi d'Arrhenius pour paramétrer chacune des grandeurs, celles-ci, à l'exception de  $R_0$ , ont une signification physique difficile à appréhender dans la mesure où le modèle d'impédance en  $SoC$  utilisé est strictement empirique.

De plus, elle alourdit considérablement le nombre de paramètres totaux dans le modèle. En effet, pour certains d'entre eux, une loi d'Arrhenius peut ne pas suffire, et il faut alors utiliser une loi étendue<sup>[84]</sup> ou décalée (Eq. 2.9). Avec un total de 19 paramètres en  $SoC$ , la paramétrisation en température de ceux-ci peut ajouter jusqu'à 76 paramètres supplémentaires. Si un simulateur fonctionnant sur un ordinateur de calcul peut très bien s'en accommoder, l'ajout d'un tel modèle en plus du modèle d' $OCV$  proposé peut laisser dubitatif quant à l'approche électrique équivalente face à un modèle électrochimique disposant d'une complexité similaire.

De plus, contrairement au modèle d' $OCV$  proposé, l'approche discutée ici présente un troisième défaut : elle est instable. En pratique, l'optimisation de l'ensemble des paramètres des composants en fonction de la température conduit à des valeurs optimales aux ordres de grandeurs diamétralement opposés, faisant intervenir des exponentielles de nombres conséquents pour lesquels une faible erreur de précision de la machine peut conduire à l'arrêt prématuré de la simulation, en particulier aux températures froides et pour des  $SoC$  faibles.

En conséquence, une hypothèse simplificatrice compatible avec le bon fonctionnement du simulateur est proposée pour tenir compte de l'effet de la température. On considère que la valeur de chaque composant est directement proportionnelle à un coefficient thermique  $k$ , tel que :

$$X(SoC, T) = k(T)X(SoC) \quad (2.14)$$

où  $X$  est un composant du modèle équivalent, et  $k$  vaut 1 lorsque  $T$  vaut 25 °C.

Pour déterminer  $k$ , on reprend le modèle de composant en  $SoC$  et on optimise l'ensemble du modèle pour les conditions de fonctionnement présentées sur la Fig. 2.21. On cherche ensuite à *fitter* le modèle à 25 °C déjà déterminé au travers coefficient  $k$ . On notera que le calcul de  $k$  se fait sur la base de la moyenne des valeurs stabilisées des composants avec le  $SoC$  (en d'autres termes, l'impédance à  $SoC$  0 % est sous-estimée, ce qui n'est pas problématique car une part de celle-ci est déjà contenue dans le modèle de pseudo- $OCV$ ).

On notera, d'après la Fig. 2.22, que s'il a été admis jusqu'à présent que l'impédance diminue avec la température, ceci résulte exclusivement des résistances du modèle, chacune des réactances évoluant de façon inverse et augmentant avec la température. Concernant l'inductance, bien qu'en pratique celle-ci ne varie pas en température, on modélise tout de même sa variation pour des raisons de stabilité lors de l'optimisation.

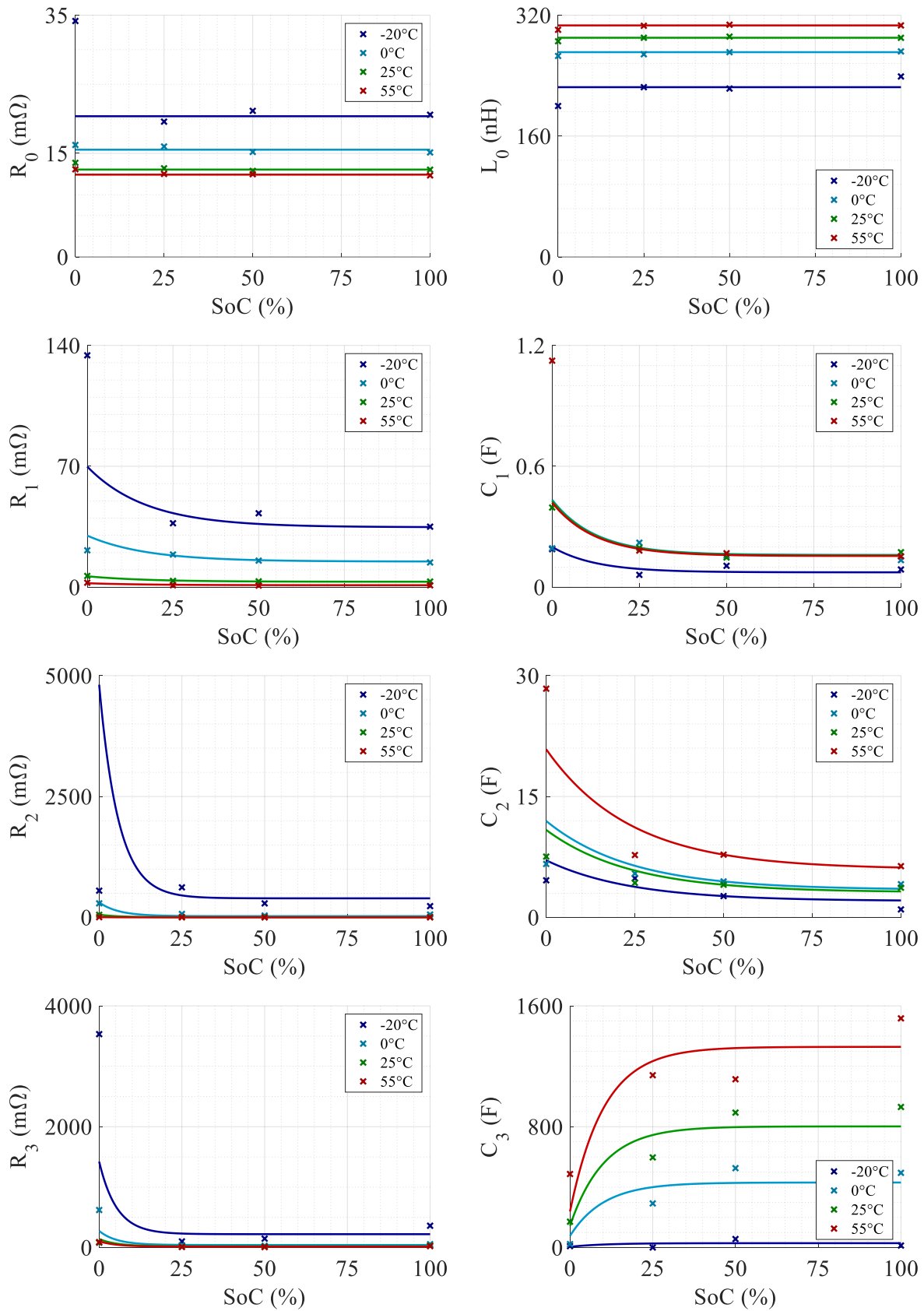


Fig. 2.22 Évolution des valeurs des composants avec le SoC pour différentes températures.

À partir de ces résultats, on peut modéliser  $k$  en fonction de la température. Souvent, celui-ci suit une loi d'Arrhenius, bien que dans certains cas la version étendue produit de meilleurs résultats (Fig. 2.23) :

$$k(T) = k_0 T^\alpha e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad (2.15)$$

où les paramètres  $\alpha$ ,  $E_a$ , et  $k_B$  ont la même signification que dans l'Eq. 2.9.

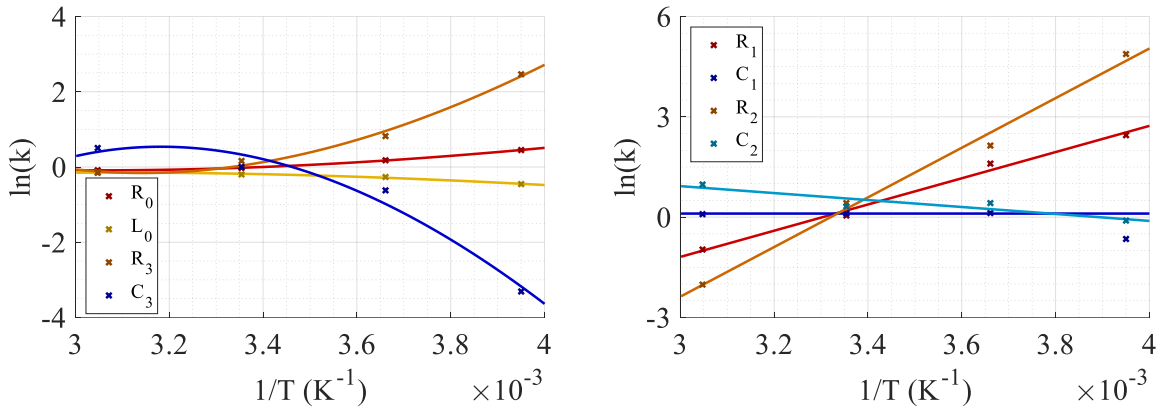


Fig. 2.23 Modélisation de  $k$  en fonction de la température pour les cellules NCA.

On notera qu'on choisit de ne pas faire varier  $C_1$  avec la température. En effet, sa valeur ne change que pour le point à  $-20\text{ °C}$ , or, cette température n'est pas utilisée en cyclage dans le cadre de cette thèse (de plus, la charge à  $-20\text{ °C}$  est en dehors des spécifications des cellules utilisées). Ceci permet de simplifier davantage le modèle.

La Table 2.10 ci-dessous récapitule les valeurs optimales des paramètres du modèle de  $k(T)$  et la précision de ce dernier, à la fois pour les cellules NCA et NMC.

Table 2.10 Valeurs optimisées du modèle d'impédance en température.

Chimie		$R_0$	$L_0$	$R_1$	$C_1$	$R_2$	$C_2$	$R_3$	$C_3$
NCA	$\ln(k_0)$	-102,24	61,53	-12,946	0,1073	-24,642	4,0491	-616,61	997,63
	$\alpha$	15,044	-9,0978	0	0	0	0	91,156	-147,71
	$E_a/k_B$ (J)	-4922	2943,8	-3918,9	0	-7421,2	1040,3	-29002	46419
	$R^2$	0,99965	0,98264	0,98553	✓	0,99732	0,8467	0,99789	0,87113
	$\varepsilon_{\text{moy}}$ (%)	0,39365	1,3312	50,916	18,208	1479,1	16,258	17,066	139,05
	$\varepsilon_{\text{max}}$ (%)	0,77896	2,4243	268,81	113,74	18237	40,844	66,854	1072,6
NMC	$\ln(k_0)$	-131,5	25,007	-16,628	-130,41	-20,259	3,257	-612,23	4,3207
	$\alpha$	19,45	-3,6608	0	20,056	0	0	91,188	0
	$E_a/k_B$ (J)	-6157,7	1270,2	-4974,5	-4787,8	-6118,8	916	-27316	1225,9
	$R^2$	0,99878	0,99722	0,99379	0,99735	0,99696	0,93736	0,97221	0,99206
	$\varepsilon_{\text{moy}}$ (%)	0,73299	0,36722	117,11	1,9072	186,85	7,0391	12,705	3,8539
	$\varepsilon_{\text{max}}$ (%)	1,3889	0,64277	1091,5	4,0485	1435,9	22,447	34,011	12,488

Pour valider le modèle d'impédance combiné (en  $SoC$  et en température), on reprend les essais présentés sur la Fig. 2.21 sur lesquels on superpose la combinaison des modèles de  $SoC$  et de température (Eq. 2.15). L'objectif de cette vérification consiste à s'assurer que les erreurs cumulées sur les deux modèles n'entraînent pas une divergence trop importante du modèle combiné avec les résultats expérimentaux. Compte-tenu des commentaires déjà fait sur les modèles à  $-20\text{ °C}$ , ceux-ci ne sont pas présentés.



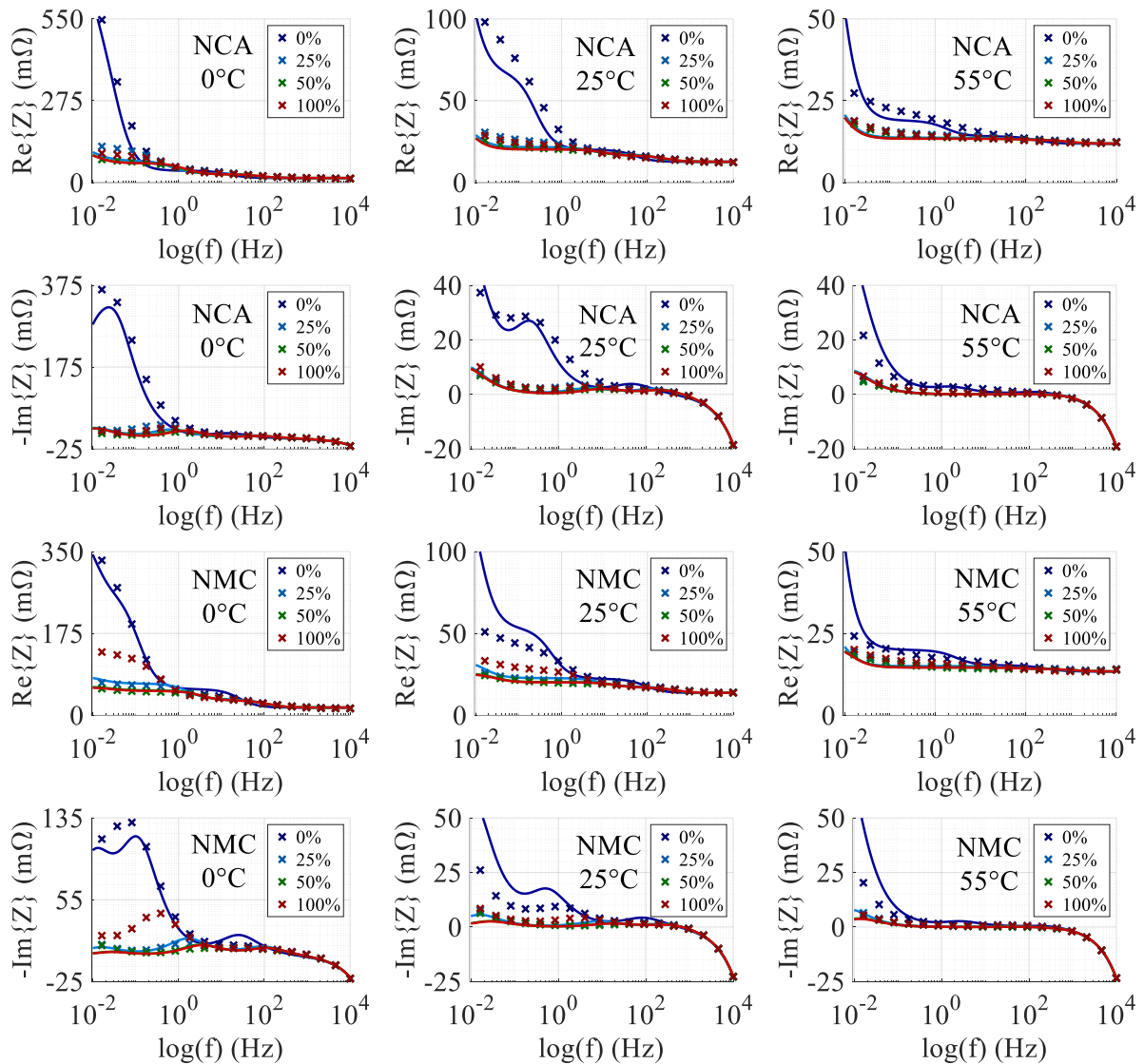


Fig. 2.24 Comparaison des parties réelles et imaginaires expérimentales et des modèles combinés sur les chimies NCA et NMC pour des températures de 0 °C à 55 °C.

Globalement, la combinaison des modèles reproduit relativement fidèlement les tendances des parties réelles et imaginaires des cellules pour des conditions de températures et de *SoC* larges (Fig. 2.24). On notera que le comportement à basse fréquence présente généralement l'erreur la plus marquée, aussi bien à *SoC* 0 % où un écart est souvent présent, qu'aux *SoC* supérieurs où les modèles sont plus proches entre eux que ne le sont les données expérimentales. Pour les cellules NMC, le point à *SoC* 100 % est également erroné, conséquence du modèle de *SoC* monotone sélectionné. Ces divergences aux *SoC* faibles sont toutefois à relativiser : en pratique, les courants de cyclage étant plus importants, la plage de cyclage est souvent réduite à 5 % - 95 %. En tout état de cause, le modèle combiné présente des performances acceptables si l'on quantifie ses erreurs, avec un coefficient de corrélation  $R^2$  toujours supérieur à 0,71 (en moyenne 0,9), une erreur relative maximale sur la partie réelle inférieure à 118 % (en moyenne 8,1 %), et sur la partie imaginaire à 270 % (en moyenne 97,8 %) sachant que dans ce cas elle peut être attribuée au point 0 de la courbe.

## 2.3.4 Effet de l'état de santé

### Protocole

La prise en compte de l'état de santé sur les modèles se décompose en deux parties : la perte de capacité, résultant directement en une perte des performances en énergie de la cellule, et l'augmentation de la résistance interne, résultant en une perte de puissance. On définit alors les états de santé en énergie et en puissance, respectivement  $SoH_E$  et  $SoH_P$ . Ici, la modélisation se fait sur les données de vieillissement déjà disponibles au sein de la plateforme et collectées lors du projet CELIA<sup>[19]</sup>. On distingue deux protocoles de vieillissement dont les conditions sont les suivantes :

- Le protocole de vieillissement calendaire est réalisé sur dix cellules NCA (Samsung) et dix cellules NMC (LG), présentées dans le Chapitre 1, initialement neuves et non-rôdées, séparées en 5 conditions de vieillissement (deux cellules de chaque chimie par condition pour vérifier la répétabilité). Un lot vieillit en mode *OCV* à 25 °C, deux lots vieillissent à -20 °C dont un mode *OCV* et l'autre en mode *CV* (un maintien de tension est appliqué pour étudier le courant d'autodécharge), et les deux lots restants vieillissent à 55 °C, dont un lot en mode *OCV* et l'autre en mode *CV*. L'ensemble des cellules vieillit avec un état de charge de 95 %. Les *check-up* sont réalisés à température ambiante (~24 °C) toutes les 1000 h sur le lot à 25 °C, et toutes les 500 h sur les autres lots, et sont constitués d'une mesure de capacité à *C/2* et d'une mesure de résistance à 10 s qui ne sera pas exploitée ici.
- Le protocole de cyclage est quant à lui réalisé sur quatre cellules NCA et quatre cellules NMC, séparées en deux lots : un lot vieillissant à 0 °C, et l'autre à 45 °C. Les courants de cyclage sont de 1C (2,5 A) pour les NCA et *C/2* (1,5 A) pour les NMC, et les *check-up* hors-ligne sont réalisés tous les 20 jours en suivant un protocole identique au *check-up* des vieillissements calendaires : mesure de capacité à *C/2* et mesure de résistance à 10 s.

Les tableaux suivants (Table 2.11 et 2.12) récapitulent les caractéristiques et protocoles des cellules NCA et NMC utilisées.

Table 2.11 Caractéristiques des cellules NCA utilisées et protocoles appliqués.

Cellule n°	$Q_{i,max}$ (A.h)	$R_{i,10s}$ (mΩ)	Type de vieillissement	Température (°C)	$SoH_E$ final (%)	$SoH_P$ final (%)	
1	2,508	25,3	Calendaire ( <i>OCV</i> ) à <i>SoC</i> 95 %	25	91,5	116,7	
2	2,499	25,5			91,6	116,3	
3	2,484	26,4		-20	97,7	102,4	
4	2,459	26,5			98,6	102,2	
5	2,454	26,5	Calendaire ( <i>CV</i> ) à <i>SoC</i> 95 %	-20	98,1	103,7	
6	2,455	26,4			97,9	104,2	
7	2,463	26,3	Calendaire ( <i>OCV</i> ) à <i>SoC</i> 95 %	55	79,0	148,3	
8	2,455	26,5			79,1	148,3	
9	2,452	26,6		Calendaire ( <i>CV</i> ) à <i>SoC</i> 95 %	55	81,3	156,1
10	2,449	26,6				80,9	157,6
11	2,504	25,3	Cyclage 1C-1C	45	47,7	466,3	
12	2,492	25,5			37,8	486,9	
13	2,446	26,4		0	42,4	333,8	
14	2,457	26,3			39,4	284,8	

Table 2.12 Caractéristiques des cellules NMC utilisées et protocoles appliqués.

Cellule n°	$Q_{i,max}$ (A.h)	$R_{i,10s}$ (mΩ)	Type de vieillissement	Température (°C)	$SoH_E$ final (%)	$SoH_P$ final (%)
15	2,918	27,0		25	91,4	104,3
16	2,911	26,2	Calendaire (OCV) à SoC 95 %	25	91,5	105,3
17	2,909	28,6			94,0	97,6
18	2,898	28,1	Calendaire (CV) à SoC 95 %	-20	94,2	96,1
19	2,903	28,1			94,2	98,8
20	2,885	28,1	Calendaire (OCV) à SoC 95 %	55	94,5	97,6
21	2,902	27,3			82,4	134,4
22	2,915	26,9	Calendaire (CV) à SoC 95 %	55	82,3	134,3
23	2,929	27,1			81,8	135,2
24	2,932	27,5	Cyclage 1C-1C	45	82,1	135,0
25	2,912	27,8			68,7	164,0
26	2,932	27,8	Cyclage C/2-C/2	0	63,0	180,0
27	2,907	28,4			49,5	173,0
28	2,898	28,3		0	52,3	173,0
29	2,918	28,3			25,1	358,0
30	2,900	28,6			28,4	362,0

### Perte de capacité

La prise en compte de l'état de santé sur la capacité maximale est simple :

$$Q_{Max}(T, SoH_E) = SoH_E \times Q_{Max}(T) \quad (2.16)$$

Toutefois, la modélisation du  $SoH_E$  quant à elle, est plus subtile. Celui-ci varie en effet différemment selon les conditions de vieillissement appliquée à une cellule : cyclage ou vieillissement calendaire, niveaux de courants, niveaux de tension, nombre de cycles, durée du stockage, ou encore la température de test. La Fig. 2.25 présente l'évolution du  $SoH_E$  pour certaines de ces conditions.

Ces essais montrent que la température accélère significativement la perte de capacité aussi bien en vieillissement calendaire qu'en cyclage actif (à l'exception des cellules NMC qui souffrent particulièrement du cyclage à froid), et que, pour le vieillissement calendaire, le maintien en tension ne semble pas jouer de rôle particulier, les cellules ayant vieilli à  $-20\text{ °C}$  et à  $55\text{ °C}$  étant généralement regroupées entre elles. La température affecte également les deux chimies différemment : les cellules NCA voient une évolution de leur dégradation assez progressive avec la température là où les cellules NMC vieillissent au même rythme aussi bien à très basse température ( $-20\text{ °C}$ ) qu'à température intermédiaire ( $25\text{ °C}$ ). En cyclage, pour des nombres de cycles suffisamment importants, les cellules NCA semblent diverger à partir d'un certain  $SoH_E$ , ce phénomène se produisant plus tôt à température chaude. Pour les cellules NMC, la divergence intervient très tard à chaud, la dégradation y étant par ailleurs la plus lente. À froid, l'utilisation d'un C-rate différent ne change rien non plus à la vitesse de dégradation, et l'ensemble des cellules sont donc pratiquement confondues.

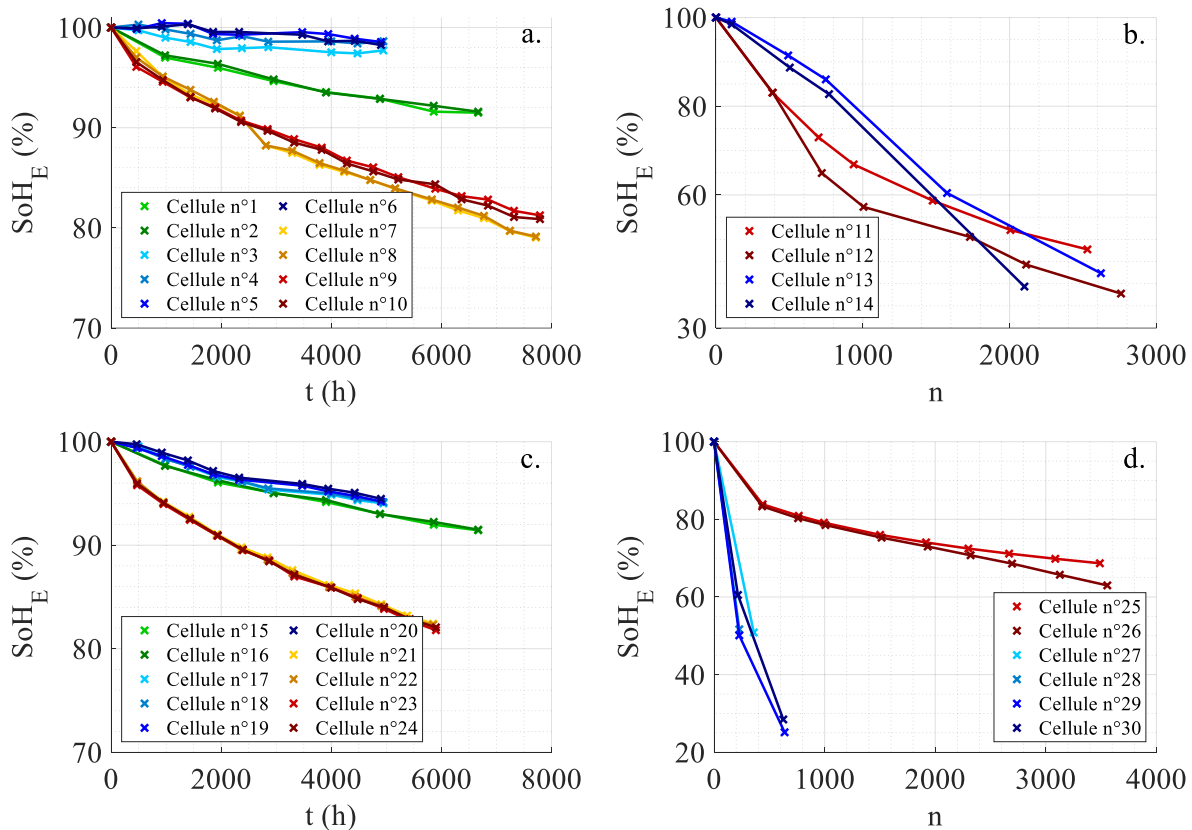


Fig. 2.25  $SoH_E$  des cellules NCA (a,b) et NMC (c,d) en vieillissement calendaire (a,c) et en cyclage actif (b,d).

La modélisation s'appuie sur différents modèles de la littérature. Que ce soit en cyclage ou en calendaire, la baisse de capacité se traduit généralement comme le résultat de deux modes de dégradation que sont la *LLI* (Perte de Lithium Cyclable) et la *LAM* (Perte de Matière Active) dont les effets se manifestent l'un après l'autre au cours de la vie d'une cellule et conduisent à une rupture dans la courbe du  $SoH_E$ <sup>[91,92]</sup>. La *LLI* intervient en premier et représente parfois la seule contribution dans certains modèles, les autres modes de dégradations étant négligés<sup>[93]</sup>. Additionnellement, il arrive parfois que la contribution du cyclage soit négligée et que seul le vieillissement calendaire soit considéré, quand bien même ces deux types de vieillissement sont liés entre eux<sup>[94]</sup>. En pratique, le cyclage peut conduire à une dégradation plus rapide qu'en vieillissement calendaire (voir Fig. 2.25(b), où 2500 cycles correspondent à environ 3000 h de test, et Fig. 2.25(d) où 3500 cycles correspondent à environ 4300 h de test). De plus, dans les études où les essais sont principalement réalisés en cyclage, la modélisation du mode calendaire n'est pas nécessaire (et n'est donc pas réalisée<sup>[29]</sup>) puisque le modèle en cyclage en tiendra implicitement compte.

Ici, l'approche retenue consiste en un modèle calendaire simple, tenant compte de la température, mais pas de l'état de charge ou de la tension, et dont la contribution sera relativement faible puisque la plupart des essais présentés dans les chapitres 3 et 4 seront des essais en cyclage ; et en un modèle de cyclage tenant compte de la température, en partant du principe que la contribution du courant se manifeste principalement au travers de l'auto-échauffement<sup>[63]</sup>, et que les cellules étudiées présentent un vieillissement dont la dépendance au courant est relativement faible (pour des courants suffisamment élevés<sup>[29]</sup>).

Pour le vieillissement calendaire, la perte de capacité suit une loi en racine du temps (Fig. 2.26) dont le coefficient suit une loi d'Arrhenius étendue<sup>[84]</sup> :

$$SoH_E(t, T) = 1 - A_0 T^\alpha e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \sqrt{t} \quad (2.17)$$

où  $A_0$  [ $h^{0.5}/K^{-\alpha}$ ] est une constante,  $\alpha$  un paramètre d'ajustement,  $E_a$  [J] l'énergie d'activation,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $t$  [h] le temps de vieillissement, et  $T$  [K] la température de stockage.

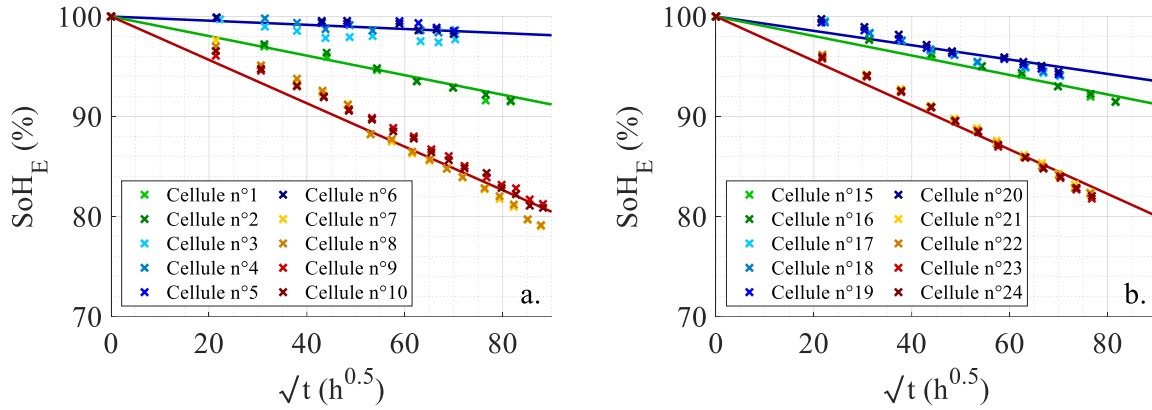


Fig. 2.26 Modèles de  $SoH_E$  (lignes) paramétrés en température pour le vieillissement calendaire sur NCA (a) et NMC (b).

Pour le cyclage actif, la perte de capacité suit une loi proche du vieillissement calendaire (Fig. 2.27), car on ne cherche pas à *fitter* les points de  $SoH_E$  en deçà de 70 % (car inférieur au critère de défaillance communément admis pour les cellules lithium-ion) :

$$SoH_E(n, T) = 1 - A_0 T^\alpha e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \sqrt{n} \quad (2.18)$$

où les paramètres ont la même signification et unité que dans l'Eq. 2.17 à l'exception de  $n$  qui correspond au nombre de cycles réalisés.

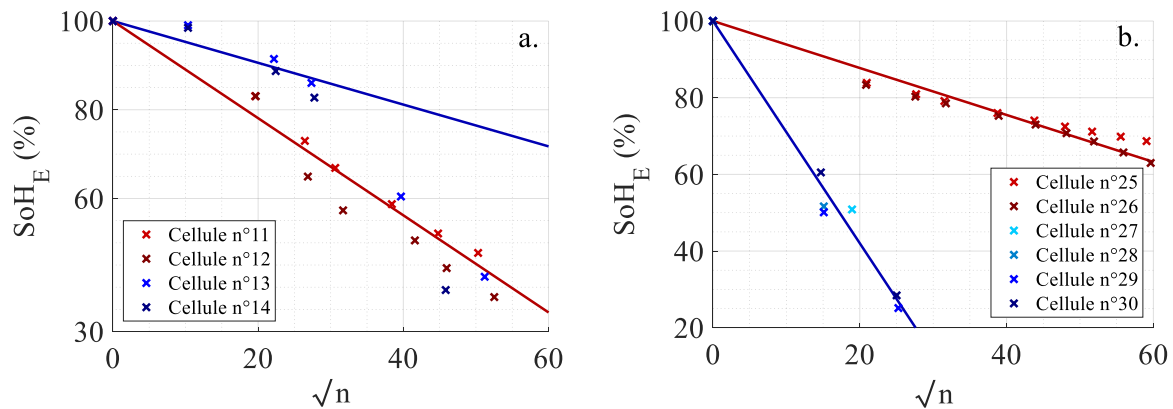


Fig. 2.27 Modèles de  $SoH_E$  (lignes) paramétrés en température pour le vieillissement en cyclage sur NCA (a) et NMC (b).

Le tableau ci-après récapitule les valeurs des paramètres de chaque modèle ainsi que les erreurs relatives et coefficients de corrélation pour chacun d'entre eux. On notera la faible corrélation minimale du modèle calendaire pour les cellules NCA. Celle-ci est due aux cellules ayant vieilli à froid et donc le  $SoH_E$  varie de façon erratique de par sa très faible évolution. On notera toutefois que même dans ce cas, l'erreur relative maximale reste faible.

De plus, on remarque que l'ensemble des lois de vieillissement suit une loi d'Arrhenius simple<sup>[95]</sup>, à l'exception du vieillissement calendaire sur chimie NMC dont l'énergie d'activation est négative (Table 2.13), ce qui peut s'expliquer par la fragilité des cellules à froid, et la présence de Silicium dans l'anode, matériaux réputé pour sa moins bonne cyclabilité<sup>[96]</sup>.

Table 2.13 Valeurs optimales, corrélations, et erreurs maximales des modèles de vieillissement.

Type de vieillissement	Chimie	$\ln(A_0)$ [h <sup>0.5</sup> /K <sup>-<math>\alpha</math>]</sup>	$\alpha$	$E_a/k_B$ [K]	$R^2$	$\epsilon_{\max}$ (%)
Calendaire	NCA	1,788	0	2599	> 0,88	2.5
	NMC	-380	56.7	-15039	> 0,93	1.2
Cyclage	NCA	0,607	0	1629	> 0,89	8.4
	NMC	-14,5	0	-3016	> 0,96	13

Puisqu'on ne peut pas simplement l'écrire sans tenir compte de l'historique de la vie de la cellule (sans quoi deux  $SoH_E$  calculés à des conditions différentes pourraient suggérer une régénération de l'état de santé), en simulation, le  $SoH_E$  sera calculé de façon itérative (en intégrant sa dérivée). De plus, pour éviter de tenir compte deux fois du vieillissement calendaire, l'Eq. 2.17 sera utilisée lors des phases à courant nul, et l'Eq. 2.18 lors des phases à courant non nul.

### Augmentation de la résistance

En plus de la caractérisation de l'impédance en fonction du  $SoC$  et de la température, il est également nécessaire de tenir compte de l'effet de l'état de santé. Pour ce faire, il est d'abord nécessaire de modéliser ce dernier. Ici, on parle alors du  $SoH_P$ , c'est-à-dire de l'état de santé en puissance, qui découle directement de l'augmentation de la résistance interne de la cellule. Traditionnellement, le  $SoH_P$  est calculé sur la base de mesures de résistances temporelles, c'est-à-dire du ratio entre l'élévation de tension et le courant suite à un pulse de courant d'une durée de 5 à 20 secondes<sup>[19,57]</sup>. Toutefois, comme mentionné en début de chapitre, l'utilisation d'un modèle purement résistif n'est pas souhaitable car il ne permet pas de reproduire certains comportements dynamiques en simulation. L'utilisation d'un modèle plus complexe comme celui proposé est donc requise, bien que cela nécessite alors d'exprimer le lien entre le  $SoH_P$  traditionnellement calculé et l'évolution de chaque composant constituant l'impédance du modèle proposé.

L'étude se décompose en deux étapes. D'abord, la modélisation du  $SoH_P$  en fonction du temps ou des cycles de vieillissement est nécessaire, à l'instar du modèle de  $SoH_E$  réalisé précédemment. Une première hypothèse fut de considérer que deux cellules de même  $SoH_E$  présentent également le même  $SoH_P$ , sur la base de la forte corrélation dans l'évolution de ces deux grandeurs au cours du temps ou du nombre de cycles<sup>[97]</sup>. Toutefois, une étude plus approfondie révèle que cette hypothèse est fautive, et que si différents protocoles de vieillissement peuvent permettre d'obtenir le même  $SoH_E$  (en les arrêtant au moment correspondant), il n'existe aucune garantie que leur  $SoH_P$  sera le même. Cette étude n'est pas présentée ici, mais ce résultat peut se pressentir en comparant les évolutions des  $SoH_E$  présentées précédemment et la modélisation du  $SoH_P$  présentée ci-dessous. Pour cette dernière, les mêmes cellules et résultats que pour le  $SoH_E$  sont utilisées (Tables 2.11 et 2.12). On récapitule de la même façon les cellules utilisées mais en y présentant cette fois-ci leur résistances initiales et leur  $SoH_P$  finaux. Ces derniers sont ici calculés en divisant la résistance à un instant  $t$  sur l'initiale, conduisant à une valeur supérieure à 100 %<sup>[19,29]</sup>, bien que certains

auteurs adoptent une définition différente pour le placer entre 0 % et 100 % [56]. Les équations choisies pour modéliser le  $SoH_P$  de ces cellules sont similaires à celles utilisées pour le  $SoH_E$ . Pour le vieillissement calendaire, l'augmentation de la résistance suit une loi en racine du temps (Fig. 2.28) dont le coefficient suit une loi d'Arrhenius étendue :

$$SoH_P(t, T) = 1 + A_0 T^\alpha e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \sqrt{t} \quad (2.19)$$

où les paramètres ont la même signification et unité que dans l'Eq. 2.17.

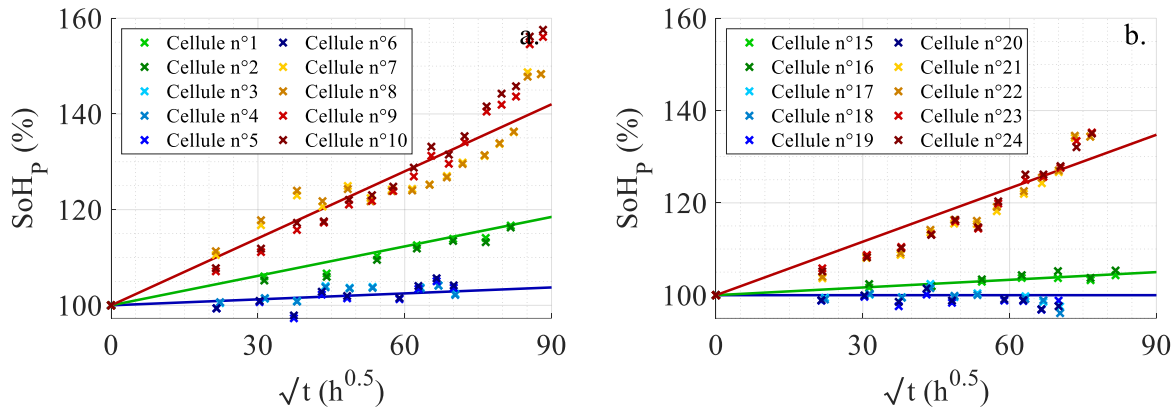


Fig. 2.28 Modèles de  $SoH_P$  (lignes) paramétrés en température pour le vieillissement calendaire sur NCA (a) et NMC (b).

Pour le vieillissement en cyclage en revanche, contrairement aux autres lois, l'augmentation de la résistance est linéaire avec le nombre de cycles (Fig. 2.29) :

$$SoH_P(n, T) = 1 + A_0 T^\alpha e^{-\frac{E_a}{k_B T}} n \quad (2.20)$$

où les paramètres ont la même signification et unité que dans l'Eq. 2.18.

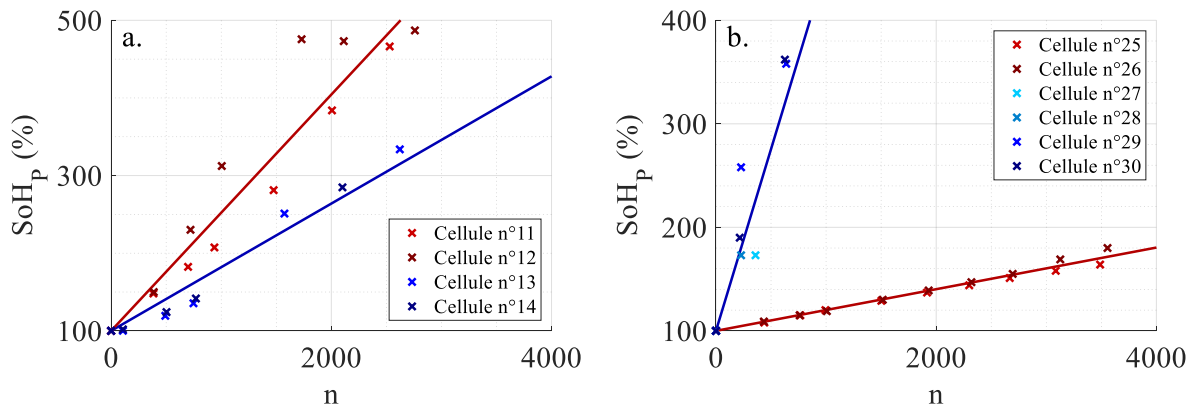


Fig. 2.29 Modèles de  $SoH_P$  (lignes) paramétrés en température pour le vieillissement en cyclage sur NCA (a) et NMC (b).

Similairement à l'étude du  $SoH_E$ , le tableau ci-dessous récapitule les valeurs des paramètres de chaque modèle ainsi que les erreurs relatives et coefficients de corrélation pour chacun d'entre eux. Ici une faible corrélation est présente en vieillissement calendaire, qui s'explique par le fait qu'à froid, ces cellules voient leur  $SoH_P$  diminuer en deçà de 100 %, phénomène que l'on peut attribuer au manque de rodage sur les cellules. L'erreur relative maximale reste toutefois faible dans cette situation. En cyclage, la tendance est inversée, avec

de bonnes corrélations, mais des erreurs parfois importantes issues de certaines cellules présentant des points parfois éloignés de la tendance linéaire prédite.

Table 2.14 Valeurs optimales, corrélations, et erreurs maximales des modèles de vieillissement.

Type de vieillissement	Chimie	$\ln(A_0)$ [h <sup>0.5</sup> /K <sup>-α</sup> ]	α	E <sub>a</sub> /k <sub>B</sub> [K]	R <sup>2</sup>	ε <sub>max</sub> (%)
Calendaire	NCA	2,800	0	2680	> 0,50	6,0
	NMC	17116	-2535	798989	> 0,13	5,2
Cyclage	NCA	-2,73	0	1195	> 0,92	22
	NMC	-25,9	0	-5523	> 0,92	26

Si cette première partie permet de modéliser le  $SoHP$  pour diverses conditions de fonctionnement, il reste encore à établir le lien entre le  $SoHP$  et le spectre d'impédance d'une cellule. Pour ce faire, le même protocole que celui détaillé dans la Table 2.9 est utilisé. Le protocole est ici appliqué sur les cellules préalablement vieilles et utilisées dans la modélisation des deux  $SoHs$ . Ces cellules correspondent en pratique aux cellules n°1, 2, 3, 4, 7, et 8 (pour les NCA) et 15, 16, 17, 18, 21, et 22 (pour les NMC) qui ont vieilli en vieillissement calendaire à différentes températures. On ajoute aussi les résultats des cellules neuves utilisées dans la caractérisation en température de l'impédance pour les comparer (et faire office de référence). Pour établir le lien entre les valeurs des composants et le  $SoHP$ , seuls les essais à 25 °C et 50 % de  $SoC$  seront présentés (les  $SoHP$  ayant été mesurés eux-mêmes dans ces conditions de test).

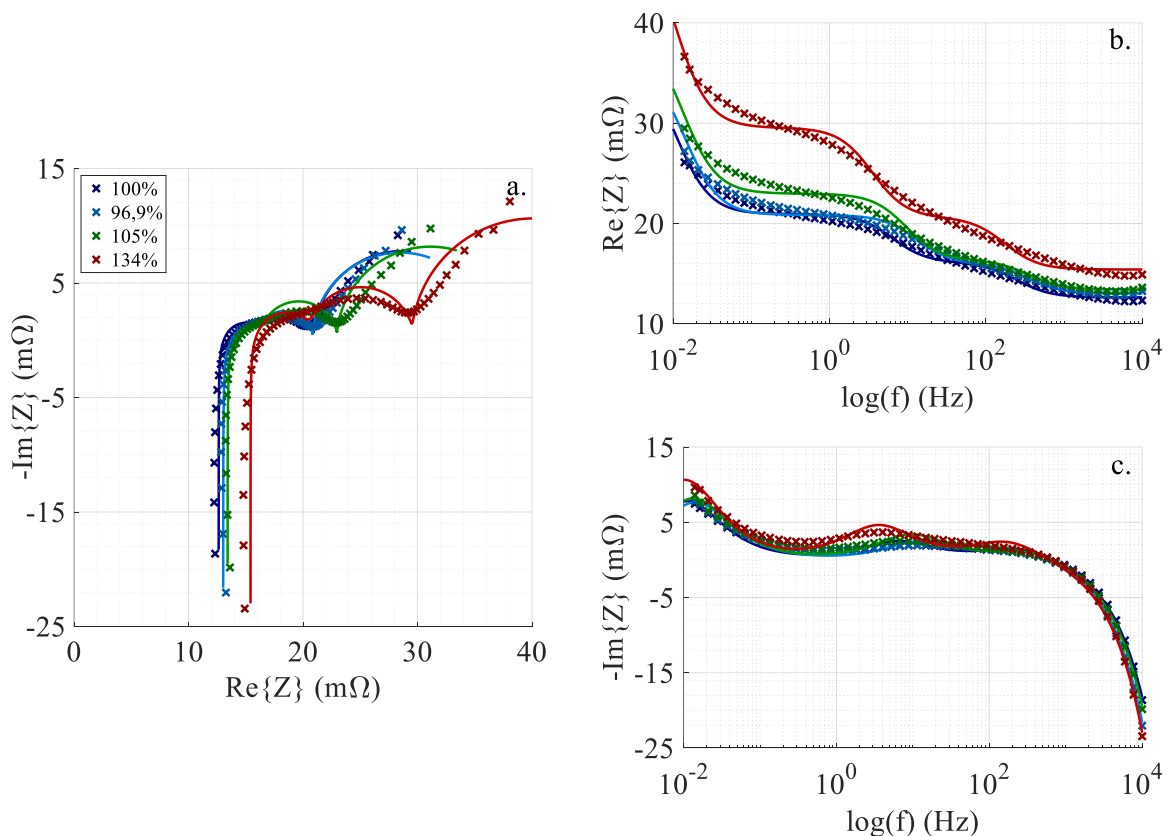


Fig. 2.30 Spectres d'impédances d'une cellule NCA à  $SoC$  50 % et 25 °C pour différents  $SoHP$  : diagramme de Nyquist (a), partie réelle (b), et partie imaginaire (c).

De façon prévisible, à mesure que la cellule vieillit, le spectre d'impédance grandit (Fig. 2.30). Pour modéliser l'impédance en fonction du  $SoHP$ , certaines simplifications peuvent être réalisées.



D'abord, si l'on revient à la définition du  $SoHP$  basée sur une mesure de résistance équivalente après un pulse de 10 secondes, seuls les effets dynamiques les plus rapides vont affecter la valeur du  $SoHP$  à mesure que la cellule vieillit. En effet, avec le modèle sélectionné, l'élévation de tension suite à une impulsion de courant est la suivante :

$$\Delta U = I \left[ R_0 + R_1 \left( 1 - e^{-\frac{t}{R_1 C_1}} \right) + R_2 \left( 1 - e^{-\frac{t}{R_2 C_2}} \right) + R_3 \left( 1 - e^{-\frac{t}{R_3 C_3}} \right) \right] \quad (2.21)$$

Compte-tenu des valeurs des composants modélisés dans la partie précédentes, les constantes de temps se situent dans les intervalles suivants :

Table 2.15 Constantes de temps de chaque bloc R/C.

Chimie	$\tau_1 = R_1 C_1$	$\tau_2 = R_2 C_2$	$\tau_3 = R_3 C_3$
NCA	0,45 ms - 2,4 ms	4 ms - 300 ms	2,7 s - 96 s
NMC	0,36 ms - 1,8 ms	4 ms - 170 ms	9 s - 57 s

Ainsi, au bout de 10 secondes, pour une mesure d'impédance à  $SoC$  supérieur à 25 %, l'ensemble des exponentielles peuvent être considérées comme négligeables, l'élévation de tension se simplifiant alors comme le produit du courant et de la somme des résistances. En d'autres termes : le  $SoHP$  n'affecte pas les valeurs des condensateurs dans le modèle. Ceci se perçoit notamment sur la Fig. 2.30, où la partie réelle augmente significativement avec le  $SoHP$ , mais la partie imaginaire varie très peu. Cette simplification, aussi bienvenue soit-elle, ne permet toutefois pas de déterminer si chacune des résistances vieillit au même rythme. Pour ce faire, on reprend les résultats de l'optimisation réalisée sur la Fig. 2.30. En calculant le  $SoHP$  propre à chaque résistance face au  $SoHP$  expérimental (Tables 2.11 et 2.12), les évolutions observées sont les suivantes (Fig. 2.31) :

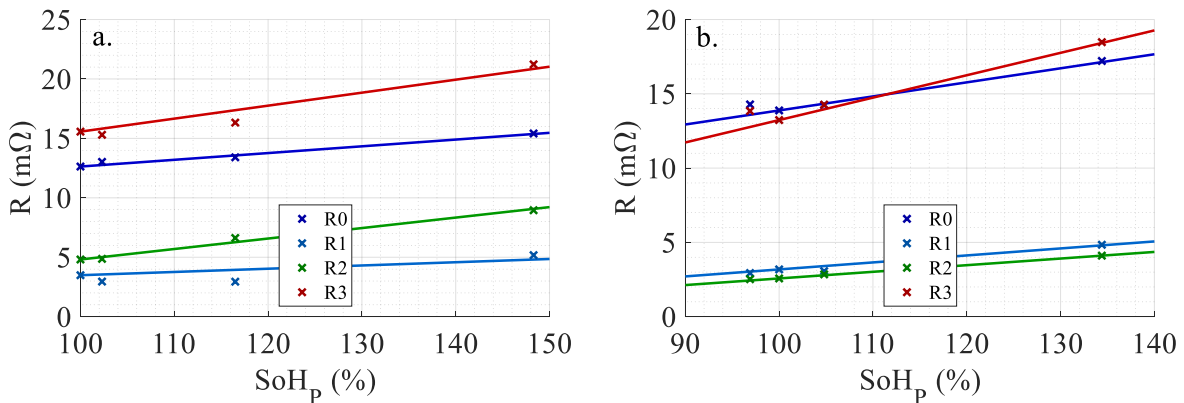


Fig. 2.31 Évolution de chaque résistance du modèle en fonction du  $SoHP$ , sur chimies NCA (a), et NMC (b).

Il découle de cette figure que chaque résistance dispose de sa propre dynamique de vieillissement, que le  $SoHP$  ne les affecte pas toutes de la même façon. On notera toutefois qu'elles évoluent toutes selon une tendance relativement linéaire, suggérant qu'un simple coefficient de correction permet de prédire l'augmentation d'une résistance spécifique dans un modèle fréquentiel quand on ne connaît que le  $SoHP$  temporel.

On adoptera la relation linéaire suivante pour chacun des composants :

$$R(\text{SoC}, T, \text{SoH}_p) = [1 + k(\text{SoH}_p - 1)]R(\text{SoC}, T) \quad (2.22)$$

où  $k$  est le coefficient de correction, et les translations unitaires permettent de garantir que la résistance conserve sa valeur de référence quand le  $\text{SoH}_P$  vaut 1.

La Table 2.16 ci-dessous donne les valeurs des coefficients pour chaque résistance :

Table 2.16 Coefficients de correction du  $\text{SoH}_P$  pour chaque résistance.

Chimie	Grandeur/Composant	$R_0$	$R_1$	$R_2$	$R_3$
NCA	$k$	0,44914	0,78202	1,8322	0,70181
	$R^2$	0,9792	0,5555	0,9859	0,9354
NMC	$k$	0,6811	1,4805	1,7334	1,1398
	$R^2$	0,9301	0,9471	0,9933	0,9263

## 2.4 Simulateur et validation

Afin de reproduire les comportements expérimentaux de la mise en parallèle des courants, la construction d'un simulateur est nécessaire. En plus de reproduire ces résultats, celui-ci pourra travailler de façon complémentaire avec la plateforme d'expérimentation, en donnant une indication sur les résultats attendus, ce qui permet de justifier l'investissement en temps et en moyens d'essais utiles à la production de résultats nouveaux. Ce simulateur pourra également anticiper des résultats lorsque ceux-ci sont impossibles à obtenir expérimentalement, car nécessitant des moyens trop importants, ou faisant intervenir certains parasites physiques liés à la connectique par exemple.

### 2.4.1 Présentation du simulateur

La simulation est réalisée via Simulink® et son architecture se présente de la façon suivante (Fig. 2.32) : une station électrochimique virtuelle, dans laquelle il est possible de reproduire la plupart des protocoles réalisés en pratique sur la plateforme (à l'exception des spectroscopies d'impédance), permet l'application des sollicitations électriques aux cellules. Chaque cellule est composée de trois modèles dont les interactions sont présentées sur la Fig. 2.33 ci-après. Chaque cellule dispose de ses propres conditions initiales et la mesure de leurs grandeurs est directement envoyé à Matlab® pour traitement et comparaison.

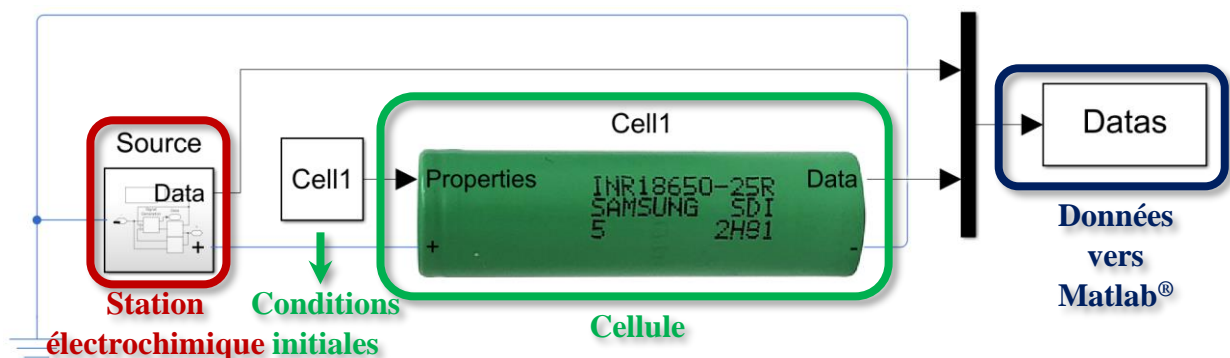


Fig. 2.32 Capture d'écran Simulink du simulateur et ses sous-parties.

Au sein de chaque cellule, la modélisation est décomposée en trois sous-modèles (Fig. 2.33) : un modèle électrique, un modèle thermique, et un modèle de vieillissement.

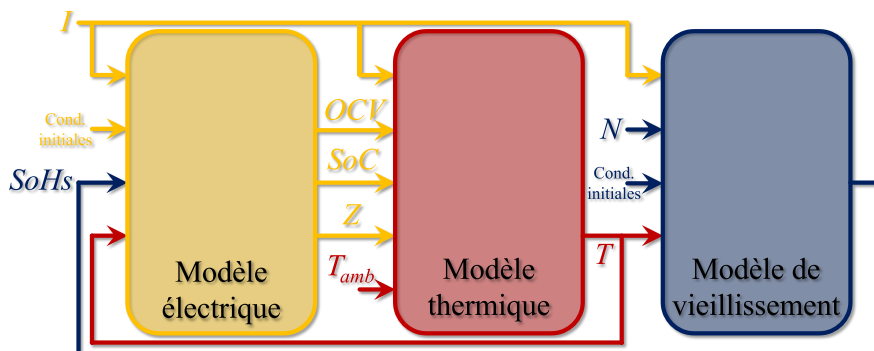


Fig. 2.33 Schéma simplifié de la modélisation interne d'une cellule.

La conception modulaire du simulateur permet également l'ajout d'un modèle mécanique, utile pour les cellules poches par exemple, mais non traité dans le cadre de cette thèse.

Comme leurs noms l'indiquent, les objectifs respectifs de ces modèles sont d'évaluer les valeurs d'*OCV*, de tension, de capacité, d'état de charge, et d'impédance pour le premier, la température de la cellule pour le deuxième, et les *SoH<sub>E</sub>* et *SoH<sub>P</sub>* pour le troisième. L'ensemble des modèles permettant la détermination de ces grandeurs sont ceux présentés précédemment, à l'exception du modèle thermique, présenté ci-dessous.

## 2.4.2 Modèle thermique

À l'inverse des modèles précédents, construits et optimisés pour les besoins de cette thèse, le modèle thermique, lui, se base exclusivement sur la bibliographie et les optimisations déjà réalisées au sein de l'équipe. En effet, les cellules étudiées sont utilisées dans plusieurs projets, et la caractérisation thermique, aussi importante soit-elle, nécessite des moyens parfois importants, tels que l'usage d'un calorimètre, ou, dans le cas des enceintes, une étude approfondie de leur convection, qui n'est pas constante selon la chaleur à évacuer, laquelle varie selon le nombre de cellules et leur sollicitation électrique.

### Modèle thermique de cellule

D'après Cicconi *et al.*<sup>[98]</sup>, le modèle thermique d'une cellule se décompose en quatre parties, chacune liée à une forme de chaleur :

- La **chaleur irréversible**, résultant des pertes par effet Joule et directement liées à la résistance interne de la cellule :

$$\dot{Q}_{irr} = (U - OCV)I \quad (2.23)$$

- La **chaleur réversible** (ou **entropique**), directement issue des réactions chimiques internes propres au fonctionnement de la cellule, et qui peut être positive ou négative selon que la réaction est respectivement exothermique ou endothermique :

$$\dot{Q}_{rev} = IT \frac{\partial OCV}{\partial T} \quad (2.24)$$

- La **convection**, qui correspond à la chaleur évacuée par la cellule via son environnement immédiat. La plupart des essais étant réalisés dans une enceinte où un flux d'air important est appliqué, cette chaleur n'est pas négligeable et nécessite même une attention particulière dans sa modélisation car toutes les enceintes n'évacuent pas de la même façon, ni de façon constante (ce qui est détaillé plus loin dans la partie correspondante) :

$$\dot{Q}_{conv} = hA(T_{amb} - T) \quad (2.25)$$

où  $h$  [ $W.K^{-1}.m^{-2}$ ] est le coefficient de convection et  $A$  [ $m^2$ ] la surface de la cellule.

- Le **rayonnement**, qui correspond à la chaleur évacuée par la cellule sous forme lumineuse, mais qui peut être soit négligé, soit considéré comme une contribution interne à la convection<sup>[99]</sup>.

La température de la cellule se calcule à partir de la somme de ces contributions en chaleur telle que :

$$\frac{dQ}{dt} = mC_p \frac{dT}{dt} \quad (2.26)$$

où  $m$  [kg] est la masse de la cellule et  $C_p$  [J.K<sup>-1</sup>.kg<sup>-1</sup>] sa capacité thermique massique.  $Q$  est tel que :

$$\frac{dQ}{dt} = \dot{Q} = \dot{Q}_{irr} + \dot{Q}_{rev} + \dot{Q}_{conv} \quad (2.27)$$

Ici,  $m$  et  $C_p$  sont issues d'études réalisées précédemment sur la plateforme et sont fixées à 0,0485 kg et 939 J.K<sup>-1</sup>.kg<sup>-1</sup> pour les cellules NCA, et 0,0482 kg et 1070 J.K<sup>-1</sup>.kg<sup>-1</sup> pour les cellules NMC. On considère les variations entre cellules suffisamment faibles (~ 0,4 %) pour les négliger.

### Modèle du coefficient de convection

Dans ce modèle, si l'on considère un coefficient de convection  $h$  constant, les résultats en température sont généralement éloignés de la réalité dès que les conditions de tests s'éloignent d'une température ambiante de 25 °C et de courants à C/2. Lorsque la cellule est fortement sollicitée, l'évacuation de la chaleur réalisée par l'enceinte doit être plus importante pour assurer la constance de la température de consigne. Il en résulte alors en pratique une augmentation du coefficient de convection, généralement plus importante aux températures extrêmes, tout particulièrement à froid.

Les thèses précédentes<sup>[19,29,91]</sup> ont déjà mis en évidence ce phénomène, et des coefficients de convection ont déjà été mesurés pour différentes conditions de fonctionnement. Ici, les résultats de validation (présentés ci-après) sont utilisés pour calibrer le simulateur. La mesure des coefficients de convection se base sur l'aptitude du simulateur à reproduire le pic de température maximale lors d'une condition de température ambiante et courant donné. Ces coefficients sont récapitulés dans la Table 2.17 ci-dessous.

Table 2.17 Coefficients de convection  $h$  (W.K<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>) pour différentes conditions de test.

Chimie	NCA			NMC		
	0,25 A (C/10)	1,25 A (C/2)	5 A (2C)	0,3 A (C/10)	1,5 A (C/2)	6 A (2C)
5 °C	7,4	25	43	2,7	9	19
25 °C	9	24	34	1,7	6	12,7
45 °C	7,4	22	40,5	4,8	30	62,2

Compte-tenu des valeurs prises par  $h$ , il est possible de le modéliser de façon simple avec un polynôme du second degré, ce qui sera suffisant pour les besoins de la simulation. Idéalement, une modélisation physique serait bienvenue, mais puisque le coefficient de convection dépend de l'enceinte climatique, une telle approche nécessite de modéliser le fonctionnement interne de celle-ci, ce qui n'est pas l'objectif de cette thèse.

### 2.4.3 Validation

Afin de valider l'ensemble des modèles sélectionnés ou proposés, le simulateur est mis à profit. Un protocole de test simple est comparé aux résultats de simulation pour le même protocole appliqué. Le principal objectif de cette étape de validation est de comparer les courbes de tensions et de température pour différents niveaux de courants et différentes températures ambiantes. Le protocole étant réalisé sur des cellules neuves et vieilles, cette étape permet également de vérifier que pour des conditions de *SoH* pré-établies, le simulateur est capable de reconstruire les bonnes formes de tensions et températures.

#### Protocole de test

Le protocole de test (récapitulé dans la Table 2.18 ci-dessous) consiste en trois cycles de charges/décharges, séparés par des relaxations, à des niveaux de courant de C/10, C/2, et 2C, et à des températures de 5 °C, 25 °C, et 45 °C. La température de 25 °C a été sélectionnée comme référence tandis que les 5 °C et 45 °C sont des températures différentes des tests déjà réalisés pour la construction des modèles. Celles-ci sont également éloignées des cas extrêmes (-20 °C ou 55 °C) pour lesquelles de moins bons résultats sont attendus du fait de la complexité des modèles présentés. Leur objectif est en effet d'assurer la bonne continuité des modèles pour une plage de températures proches de celles rencontrées en conditions réelles (de 0 °C à 50 °C par exemple).

Table 2.18 Protocole de test réalisé pour la validation du simulateur

Étape	Action
1	Remise à <i>SoC</i> 0 % puis relaxation d'1 h.
2	Mise à la température de test puis relaxation d'1 h.
3	Charge <i>CC</i> jusqu'à 4,2 V, phase <i>CV</i> jusqu'à un courant de C/20, relaxation d'1 h.
4	Décharge <i>CC</i> jusqu'à 2,5 V, relaxation d'1 h.
5	Répétition des étapes 3 à 5. Les courants testés sont C/10, C/2, et 2C.
6	Répétition des étapes 2 à 6. Les températures testées sont 45 °C, 25 °C, et 5 °C.

Le protocole est réalisé sur 8 cellules NCA et 8 cellules NMC d'états de santé différents (mais égaux deux à deux, pour assurer la répétabilité). Certaines ont déjà été utilisées dans d'autres essais dont les résultats ont été utilisés pour la construction des modèles. Leurs caractéristiques sont rappelées dans la Table 2.19 ci-dessous.

Table 2.19 Caractéristiques des cellules utilisées pour la validation.

Nom	$Q_{i,max}$ (A.h)	<i>SoH<sub>E</sub></i> (%)	<i>SoH<sub>P</sub></i> (%)	Nom	$Q_{i,max}$ (A.h)	<i>SoH<sub>E</sub></i> (%)	<i>SoH<sub>P</sub></i> (%)
NCA <sub>1</sub>	2,494	100	100	NMC <sub>1</sub>	2,874	100	100
NCA <sub>2</sub>	2,500	100	100	NMC <sub>2</sub>	2,874	100	100
NCA <sub>3</sub>	2,484	97,7	102,4	NMC <sub>3</sub>	2,909	94	97,6
NCA <sub>4</sub>	2,459	98,6	102,2	NMC <sub>4</sub>	2,898	94,2	96,1
NCA <sub>5</sub>	2,508	91,5	116,7	NMC <sub>5</sub>	2,918	91,4	104,3
NCA <sub>6</sub>	2,499	91,6	116,3	NMC <sub>6</sub>	2,911	91,5	105,3
NCA <sub>7</sub>	2,463	79	148,3	NMC <sub>7</sub>	2,902	82,4	134,4
NCA <sub>8</sub>	2,455	79,1	148,3	NMC <sub>8</sub>	2,915	82,3	134,3

### Comparaison entre les résultats expérimentaux et la simulation

La Fig. 2.34 ci-dessous présente la reconstruction des courbes de tension sur des cellules neuves pour l'ensemble du test à 25 °C.

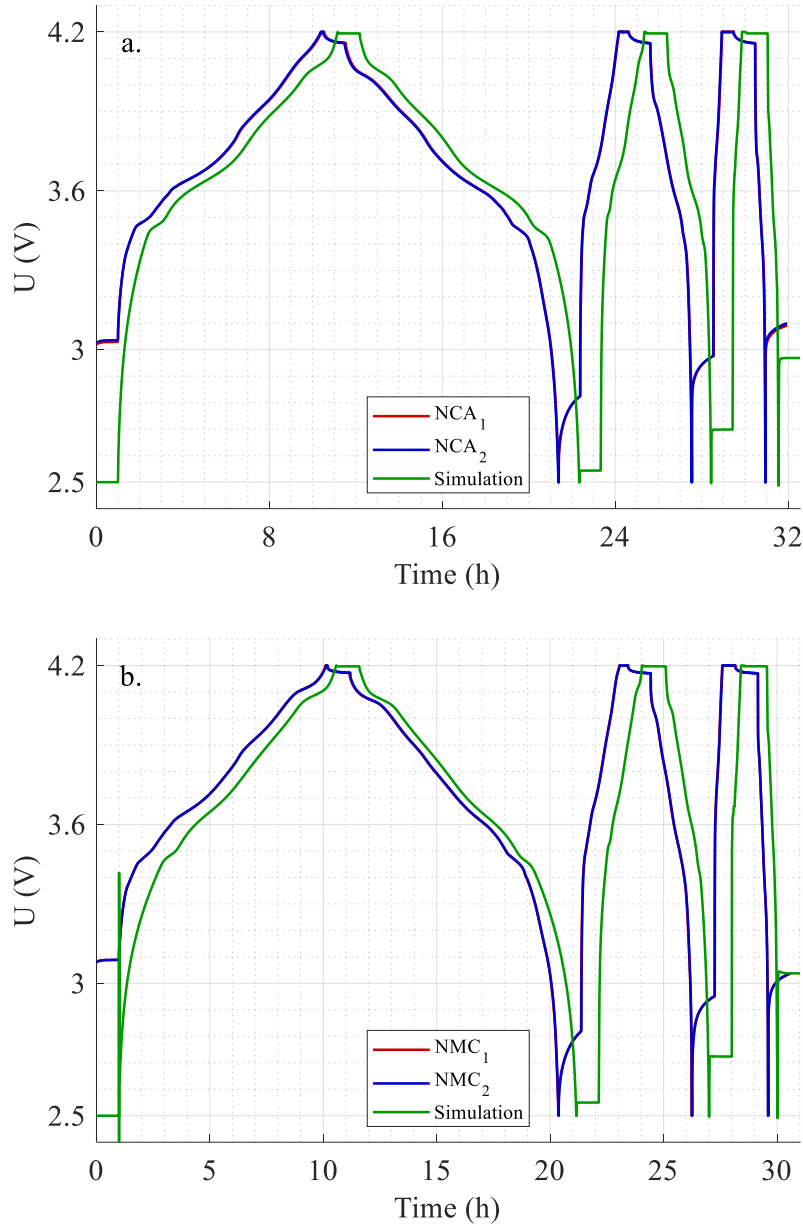


Fig. 2.34 Comparaison entre les résultats expérimentaux et simulés sur chimie NCA (a) et NMC (b) pour les cellules neuves, à 25 °C.

La première observation qui découle de la simulation est l'écart temporel important entre celle-ci et les données expérimentales. Ceci s'explique en partie par la condition de départ : en simulation, le premier point de tension à SoC 0 % se situe à 2.5 V. En pratique, les cellules relaxent toujours durant leur stockage, et le point de SoC 0 % se trouve donc en général autour de 3 V. La conséquence de cet écart initial est une durée de charge plus importante en simulation (pour atteindre le critère d'arrêt à 4.2 V). Additionnellement, le modèle d'impédance proposé, construit sur des données fréquentielles de 10 kHz à 10 mHz, ne tient pas compte des dynamiques les plus lentes de l'impédance. En conséquence, les relaxations sont plus rapides,

et le niveau de tension final stabilisé est inférieur (après une décharge, et supérieur après une charge) à la tension finale de relaxation réelle, avec une erreur d'autant plus importante que le cycle précédent est réalisé à un  $C$ -rate faible. Ceci suggère une sous-estimation de la valeur de l'impédance. Cela se manifeste également lors des phases  $CV$  où celles en simulation sont bien plus courtes que les expérimentales.

Ici, on s'applique donc à vérifier que l'impédance contribue correctement aux écarts de tension durant les phases de charge et de décharge, quand bien même celle-ci est inadaptée aux phases de relaxation. La Fig. 2.35 présente chacune des phases de charge et de décharge  $CC$  pour chacun des  $C$ -rates de la Fig. 2.34, en resynchronisant les points de tension entre eux.

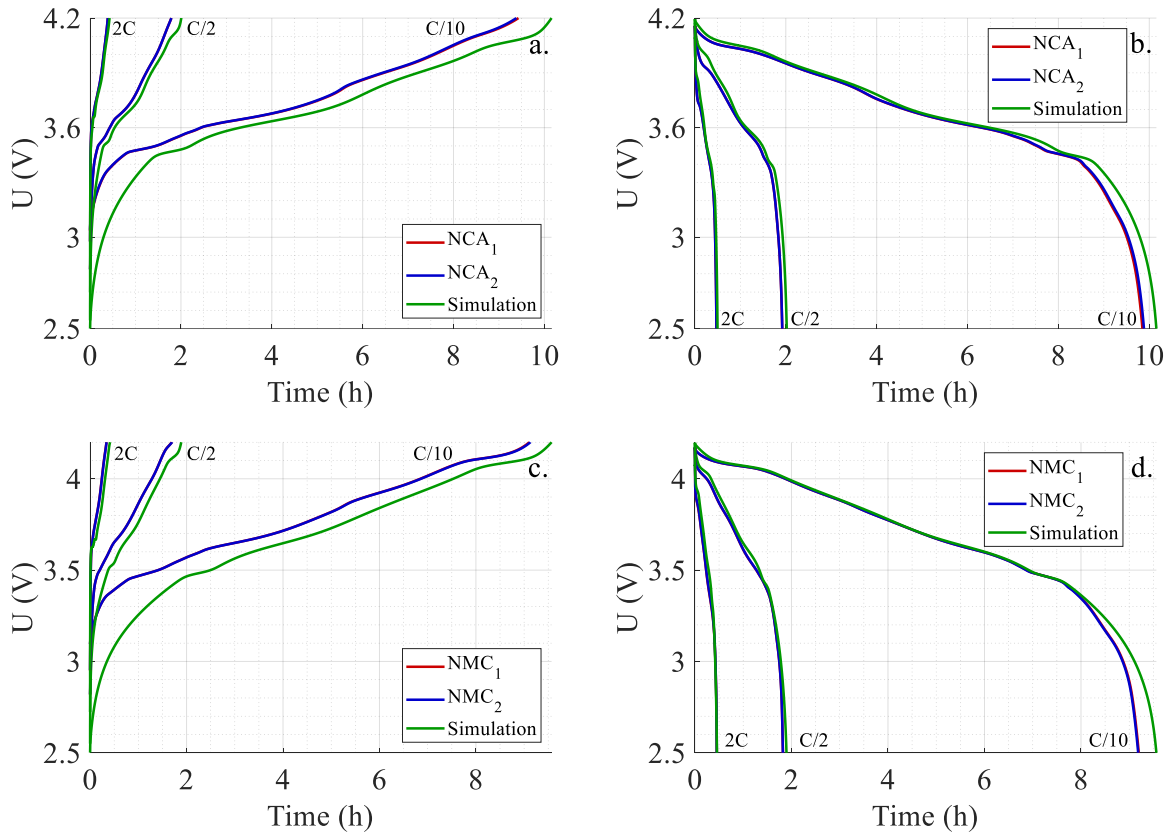


Fig. 2.35 Comparaison des courbes de tension pour différents  $C$ -rate à 25 °C, sur cellules neuves de chimie NCA (a, b), et NMC (c, d), en charge (a, c) et décharge (b, d).

Ici, un écart persiste entre la simulation et les données expérimentales, mais celui-ci est considérablement réduit. De plus, on aperçoit clairement que la chute de tension issue de l'impédance est correctement reconstruite, en particulier dans le coude de tension, où pour chaque  $C$ -rate, la simulation est alignée avec les données expérimentales, aussi bien en charge qu'en décharge. L'asymétrie classiquement observée entre les courbes de charge et de décharge, particulièrement prononcée aux  $C$ -rates importantes, est également représentée.



En plus des courbes de tension, les températures pour les mêmes cellules sont représentées (Fig. 2.36) :

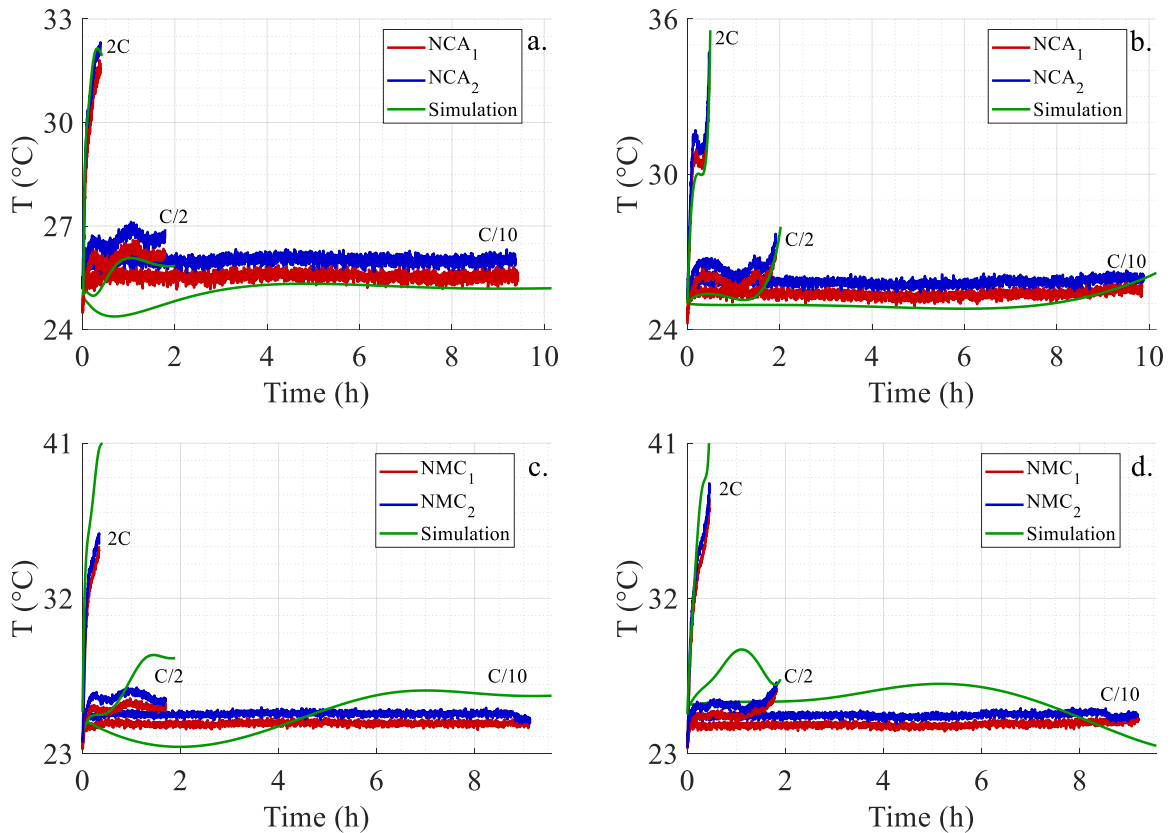


Fig. 2.36 Reconstruction des températures pour différents C-rate à 25 °C, sur cellules neuves de chimie NCA (a, b), et NMC (c, d), en charge (a, c) et décharge (b, d).

Pour les cellules NCA, l'évolution de la température pour les faibles C-rates est exagérée par rapport à la réalité. Les ordres de grandeurs et la tendance générale de la variation est néanmoins respectée dans tous les cas, bien que le modèle ait tendance à légèrement sous-évaluer les grandeurs mesurées. Ces grandeurs sont toutefois assez différentes entre elles, le cellules NCA<sub>1</sub> et NCA<sub>2</sub> présentant des écarts d'environ 0.5 °C sur chaque essai, écart qui s'explique par divers facteurs tels que les différences entre les cellules (masse, capacité thermique), la précision du thermocouple, la qualité du contact entre le thermocouple et la cellule, mais également le positionnement des cellules dans l'enceinte (ici, NCA<sub>1</sub> est montée sur le bord d'un support et reçoit donc également un meilleur flux d'air pour la refroidir). Les cellules NMC quant à elles ont des températures simulées très différentes de la réalité. Ceci est en partie dû au coefficient de convection dont la calibration en simulation est particulièrement instable et ne permet pas une reproduction fidèle des températures. Les ordres de grandeurs restent néanmoins acceptables pour chaque niveau de courant considéré, en particulier pour les forts courants.

Les figures en annexe F présentent la comparaison des essais expérimentaux et des simulations pour des températures de 5 °C et 45 °C, ainsi qu'à des niveaux de vieillissement différents.

## 2.5 Conclusion

Dans ce second chapitre, une modélisation de la cellule Lithium-ion est proposée. Cette modélisation est basée sur un schéma électrique équivalent représentatif du comportement de celle-ci. Le modèle est découpé en deux parties : une source de tension et une impédance.

Pour le modèle de source de tension, un modèle empirique est sélectionné. Celui-ci est basé sur une somme d'équations logistiques afin de permettre la reproduction de la courbe de tension, mais également de la courbe de l'état de charge incrémental (*IS*) pour des paramètres identiques. Comparé à d'autres modèles, tels que des polynômes ou un Nernst étendu, le modèle proposé montre un avantage net pour la reconstruction simultanée des courbes de tension et d'*IS*, où seul un polynôme en tension permet d'aboutir à un résultat comparable. Un tel modèle, de par sa nature semi-physique (les équations logistiques traduisant des évolutions de population que l'on peut comparer à l'intercalation des ions durant diverses transitions de phase électrochimiques), permet une extension simple de son comportement en température. Chaque paramètre peut en effet à son tour être modélisé par une équation d'Arrhenius modifiée. C'est dans ce type de scénario que le modèle proposé montre sa supériorité face au polynôme, pour lequel chaque paramètre est très difficilement modélisable en température de par la nature non-physique du modèle. La prise en compte du vieillissement est réalisée par la modélisation de l'état de santé en fonction du nombre de cycles réalisés ou du temps de stockage écoulé. Cet état de santé multiplie alors la capacité maximale (fonction de la température) et l'état de charge (fonction de la tension et de la température) pour obtenir une capacité calculée pour n'importe quel triplet de tension, température, et état de santé.

Le modèle d'impédance est quant à lui construit sur la base d'un schéma électrique équivalent linéaire, constitué d'une inductance, d'une résistance, et de trois couples résistance/condensateur en parallèles. Chacun de ces composants est alors modélisé en trois étapes : d'abord en fonction de l'état de charge par un modèle empirique simple ; puis en fonction de la température, où l'impédance est multipliée par un facteur suivant également une loi d'Arrhenius modifiée ; et enfin en vieillissement, où l'état de santé en puissance est d'abord modélisé en fonction du nombre de cycles réalisés ou du temps de stockage écoulé, et où l'effet de cet état de santé est lié mathématiquement aux variations des composants constitutifs du modèle.

L'ensemble de ces modèles permet la réalisation d'un simulateur constitué d'une source de sollicitation capable de reproduire la plupart des protocoles de tests réalisés sur la plateforme (à l'exception des spectroscopies d'impédance), et d'une cellule, composée des modèles proposés. A ces modèles s'ajoute également un modèle thermique, issu principalement de la littérature et des données déjà disponibles sur la plateforme lors de projets précédents. La validation du modèle s'effectue sur un ensemble de données à des températures allant de 5 °C à 45 °C, et des niveaux de courants de C/10 à 2C, sur des cellules NCA et NMC à différents états de santé. Il ressort de cette étape que si le simulateur ne permet pas une reconstruction fidèle des phases *CV* et des phases de relaxation, la reconstruction des températures, et des tensions en phases de charge et décharge *CC* est réussie : les chutes de tensions dues aux impédances sont identiques à celles mesurées expérimentalement, et ce à tous les *C-rates*, aussi bien en charge qu'en décharge.

Bien sûr, de nombreuses améliorations restent possibles pour les modèles proposés. En particulier la construction de la courbe d'*OCV* s'appuie sur des données de décharge à faible *C-rate*, pour lesquels, à très basse température, l'impédance constitue toujours une contribution importante de la courbe. De plus, de par la nécessité de reconstruire la courbe d'une cellule entière, le modèle sélectionné reste complexe, en particulier lorsqu'il est paramétré en température. La solution la plus rigoureuse pour améliorer et simplifier ce modèle consiste à le réoptimiser sur des données de *GITT* de demi-cellules, afin de modéliser les pics fondamentaux de chacune d'entre elles puis réaliser leur produit de convolution pour obtenir la courbe d'*OCV* de la cellule complète. Cette approche apporte néanmoins de nombreuses complications expérimentales : le nombre de points requis pour obtenir une courbe de capacité incrémentale exploitable nécessite une *GITT* de très longue durée, pour laquelle les problématiques de l'autodécharge et du vieillissement calendaire deviennent fondamentales.

Concernant l'amélioration du modèle d'impédance, il est clair que l'approche proposée, ne s'appuyant que sur des composants linéaires, n'est pas la plus généraliste, compte-tenu du faible succès du modèle quant à la reproduction des relaxations. La méthodologie employée reste néanmoins une bonne base, applicable à des modèles bien plus complexes, faisant appel par exemple à des chaînes de modules R//C pour reproduire fidèlement le comportement de la diffusion ou des phénomènes non-linéaires. Pour les comportements lents, l'analyse de l'impédance en basse fréquence peut également aider à l'obtention de valeurs plus optimales de composants, bien que le caractère quasi-statique de la *GEIS* n'y soit plus valide.

Le modèle proposé constitue donc une base adaptée pour la suite de ce manuscrit, compte-tenu des contraintes expérimentales permettant l'élaboration de celui-ci. Les essais suivants étant principalement constitués de phases de charges et de décharges *CC*, le simulateur, tel quel, suffira à la reconstruction de certains des essais présentés. Ces essais se concentreront principalement sur l'étude de la répartition des courants dans un assemblage de trois cellules en parallèle. L'ensemble des essais sera réalisé sur des cellules NCA, bien que les simulations soient présentées à la fois sur les chimies NCA et NMC.

Le Chapitre 3 se concentre principalement sur la répartition des courants pour un assemblage constitué de cellules majoritairement neuves. Une étude théorique simple préalable des différents facteurs de divergences est présentée, suivie d'essais préliminaires démontrant la difficulté toute particulière de la mesure des courants. Après quoi, différents scénarios de divergences sont mis en avant : d'abord, un assemblage de deux cellules neuves, et d'une troisième préalablement vieillie à divers états de santé, très distinct des deux neuves, est présenté. Cette étude est séparée pour montrer les effets respectifs du *SoH<sub>E</sub>* et du *SoH<sub>P</sub>* sur les courants. Après quoi, la répartition des courants est étudiée sur un assemblage de trois cellules neuves dont l'une est isolée thermiquement pour créer un écart en température. Cette étude constituera un élément de base pour l'étude présentée dans la Chapitre 4.

Le Chapitre 4, quant à lui, s'intéresse à l'évolution de la répartition des courants lorsqu'un assemblage de cellules toutes initialement neuve, vieillit. Dans ce scénario, l'une des cellules est isolée afin de créer un écart représentatif d'une situation réelle, telle que l'échauffement plus prononcé de certaines cellules au cœur d'un assemblage pour véhicule électrique par exemple. Ici, ces essais, ainsi que la simulation, vont permettre de répondre à deux questions :

- Y a-t-il divergence ou équilibrage naturel des *SoHs* dans un assemblage parallèle ? En d'autres termes, à mesure que l'assemblage vieillit, la dynamique rapide de répartition des

courants conduit la cellule la plus chaude (donc moins résistive) à consommer ou délivrer plus de courant. Cette élévation de température conduit toutefois à une dégradation accélérée de son état de santé, et donc, la dynamique plus lente du vieillissement l'amène à voir sa résistance augmenter plus rapidement que les deux autres cellules. La question posée concerne donc l'existence d'un éventuel point de rencontre auquel la cellule prématurément vieillie voit son niveau de courant devenir inférieur aux deux autres, malgré une température plus élevée.

- En fonction de la réponse à la première question, est-il nécessaire d'envisager l'équilibrage des cellules en parallèle ? Si cela n'est jamais réalisé en pratique, l'important écart de courant qui peut exister entre les cellules peut suggérer un besoin justifié susceptible d'améliorer significativement la durée de vie de tels assemblages.



# Chapitre 3 - Performances des assemblages parallèles

---

## Table des matières

---

3.1 Introduction .....	102
3.2 Préambule à la mesure parallèle .....	103
3.2.1 Aspects théoriques .....	103
3.2.2 Verrous expérimentaux .....	105
3.3 Essais sur trois cellules en parallèle .....	111
3.3.1 Essais en <i>C-rate</i> .....	111
3.3.2 Essais en <i>SoH<sub>P</sub></i> .....	116
3.3.3 Essais en <i>SoH<sub>E</sub></i> .....	120
3.3.4 Essais en température.....	125
3.4 Conclusion .....	137

---

## 3.1 Introduction

L'étude de la répartition des courants en parallèle peut se faire en suivant différents axes. Dans ce manuscrit, on se propose d'étudier le vieillissement d'un assemblage parallèle en suivant les grandeurs de chaque cellule individuellement, mais également d'étudier les variations de performances des cellules sur quelques cycles successifs, lors de différents scénarios de déséquilibres intentionnels antérieurs à la mesure. C'est sur ce dernier point que se concentre ce troisième chapitre.

Cette étude permet de retranscrire les effets susceptibles d'être observés à long terme lorsque les caractéristiques des cellules d'un assemblage âgé divergent de manière importante. Ces écarts peuvent également être issues d'un déséquilibre brutal, signe d'une défaillance catalectique. Au travers de l'énergie totale traversant les cellules au cours d'un essai, il est également possible de comparer l'effet des différentes sources de déséquilibres de manière indépendante, et d'en déduire de façon préliminaire les besoins d'une éventuelle correction de ceux-ci, en tenant compte des contraintes particulières introduites par la présence de dispositifs de mesures au sein de l'assemblage. Les objectifs de ce troisième chapitre sont donc les suivants :

- Introduire les différentes sources de déséquilibres et les contraintes pratiques associées.
- Présenter les effets de différents déséquilibres sur un assemblage de trois cellules.
- Comparer les résultats expérimentaux au simulateur afin de valider ce dernier.

Ce chapitre est découpé de la façon suivante : d'abord, une étude préliminaire analytique sur un cas très simple de deux cellules parallèles est présentée. Cette étude permet d'établir les expressions de leurs courants en fonction des écarts relatifs de leur résistance et/ou capacité internes. Cette étude est suivie d'une présentation des différentes contraintes expérimentales liées à la réalisation d'un assemblage parallèle adapté à la mesure des grandeurs des cellules individuellement.

Différents scénarios de mises en parallèle sont ensuite présentés. En premier lieu, l'effet du  $C$ -rate sur trois cellules neuves permet de vérifier le bon fonctionnement de l'assemblage et de démontrer l'aptitude du simulateur à reproduire les comportements observés moyennant quelques ajustements. Dans un deuxième temps, un assemblage hybride constitué d'une cellule dégradée et de deux cellules neuves est étudié, où les effets respectifs des  $SoH_P$  et  $SoH_E$  sont analysés séparément. Enfin, un scénario plus proche de la réalité est proposé : celui d'un écart thermique sur la cellule au cœur de l'assemblage, représentatif d'une batterie commerciale. Afin de comparer ces différents scénarios, l'impact de chaque déséquilibre sur l'énergie de l'assemblage est systématiquement présenté. Les essais expérimentaux de chaque scénario s'accompagnent également de simulations afin de valider ce dernier ou d'obtenir des résultats difficilement accessibles en pratique. Ces simulations sont également décomposées en deux cas de figure : la prise en compte ou non des résistances du support expérimental, de manière à évaluer l'incidence de ce dernier en comparaison d'un assemblage commercial soudé.

Une conclusion est ensuite formée à partir de ces résultats, et différentes perspectives d'améliorations sont proposées avant d'introduire la problématique du vieillissement développée dans le Chapitre 4.

## 3.2 Préambule à la mesure parallèle

### 3.2.1 Aspects théoriques

Avant de présenter les résultats expérimentaux des essais en parallèle, il est important de montrer les différents effets que peut avoir un écart entre les grandeurs caractéristiques des cellules constituant un assemblage. On distinguera quatre types d'écarts :

- l'écart en **résistance** (ou **impédance**) interne : les impédances plus faibles conduisent à des courants appelés ou délivrés plus élevés<sup>[100-105]</sup>.
- l'écart en **capacité maximale** : les cellules de capacités plus élevées induisent un courant appelé ou délivré plus élevé (à l'instar de deux condensateurs en parallèle)<sup>[100-102,105]</sup>.
- l'écart en **OCV** (ou en **état de charge**) : d'une part, une différence d'OCV influence les impédances respectives des cellules, et d'autre part, dans le cas d'écarts importants, les cellules de plus fort OCV se déchargent en partie dans les autres cellules (phénomène plus particulièrement marqué lorsque l'assemblage n'est pas sollicité<sup>[106,109]</sup>).
- l'écart en **température** : une variation de température affecte l'impédance, la capacité maximale, et l'OCV d'une cellule, de sorte que les cellules à températures plus élevées appellent ou délivrent davantage de courant<sup>[104,108,109]</sup>.

Puisque, de manière générale, les écarts en OCV se manifestent principalement au repos, et que ceux en température se manifestent sur les impédances et les capacités, il est préférable de ne se focaliser que sur l'effet de ces deux dernières grandeurs pour l'analyse théorique. Pour simplifier cette dernière, on considère également ici la mise en parallèle de deux cellules strictement identiques, constituées d'une source d'OCV linéaire avec l'état de charge et d'une résistance constante en toutes circonstances.

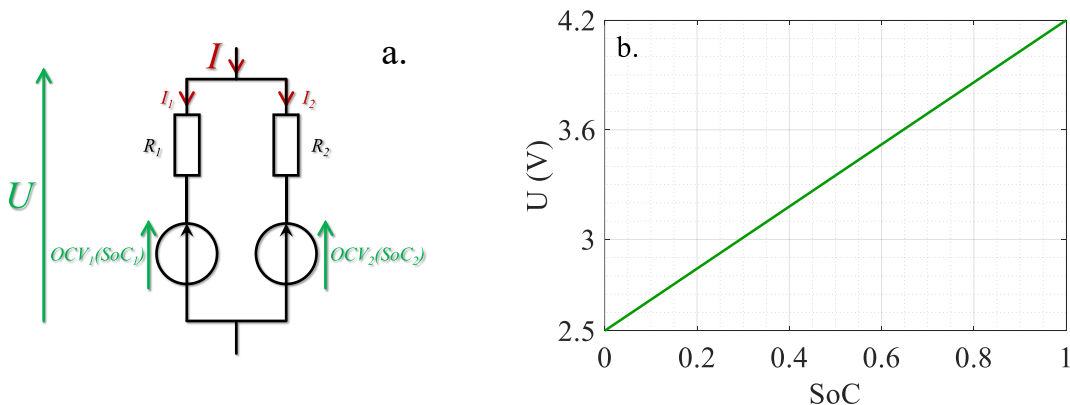


Fig. 3.1 Schéma de deux cellules simplifiées en parallèle (a), et modèle d'OCV pour l'étude théorique (b).

L'OCV de chaque cellule est définie de la façon suivante :

$$OCV_i(SoC_i) = kSoC_i + k' \quad (3.1)$$

où  $k$  et  $k'$  [V] sont des constantes respectivement égales à 1,7 V et 2,5 V.

L'étude analytique du schéma en Fig. 3.1 est détaillée dans l'annexe G. À partir des équations qui y sont présentées, on peut déterminer que pour deux cellules de capacité maximale identique, une différence de résistances entre deux cellules n'affecte que la répartition



initiale des courants, ceux-ci convergent vers un courant moyen égal à la moitié du courant pack. La répartition est telle que la cellule de résistance la plus faible présente un pic de courant initial plus important, qui décroît au cours de temps, l'autre cellule de résistance plus élevée voyant l'exact contraire.

De façon complémentaire, lorsque les cellules ont des résistances égales et des capacités maximales différentes, les cellules partent du même point de courant (la moitié du courant pack), mais leurs courants évoluent et se stabilisent chacun autour d'une valeur dépendante de leur capacité maximale. La cellule de plus forte capacité appelle ou délivre un courant plus important, croissant au cours du temps. L'inverse est vérifié pour la cellule de plus faible capacité. Enfin, lorsque les résistances et capacités sont toutes deux différentes, les deux effets se cumulent, et la croissance des courants dépend alors du produit  $RQ$  de chaque cellule, le produit le plus élevé étant corrélé à une croissance générale du courant pour la cellule en question. En plus des courants, il est possible de déterminer l'expression analytique des états de charge de chaque cellule, soit en reprenant l'Eq. G.3 en remplaçant cette fois-ci les courants par une fonction du  $SoC$ , et en résolvant alors l'équation différentielle en résultant, soit par intégration des courants dans le système d'Eq. G.11.

Ces résultats ont déjà été démontrés dans la littérature<sup>[100-102,106]</sup> où des expressions semblables existent. L'étude peut également s'étendre à  $n$  cellules en parallèle<sup>[101,102]</sup>. Dans ce cas, il faut faire intervenir deux grandeurs représentatives des résistances et capacités des  $n-1$  cellules qui ne sont pas dans la branche  $i$  étudiée (que l'on notera alors avec l'indice  $\bar{i}$ ) :

$$R_{\bar{i}} = \frac{1}{\sum_{j=1}^n \frac{1}{R_j}} \quad \text{avec } j \text{ différent de } i \quad (3.2)$$

$$Q_{\bar{i},max} = \sum_{j=1}^n Q_{j,max} \quad \text{avec } j \text{ différent de } i \quad (3.3)$$

Une constante de temps peut également être définie pour l'évolution exponentielle du courant :

$$\tau_i = \frac{1}{\frac{k}{R_i + R_{\bar{i}}} \left( \frac{1}{Q_{i,max}} + \frac{1}{Q_{\bar{i},max}} \right)} \quad (3.4)$$

D'où :

$$I_i(t) = \left( \frac{R_{\bar{i}}}{R_i + R_{\bar{i}}} - \frac{Q_{i,max}}{Q_{i,max} + Q_{\bar{i},max}} \right) I e^{-\frac{t}{\tau_i}} + \frac{Q_{i,max}}{Q_{i,max} + Q_{\bar{i},max}} I \quad (3.5)$$

On retrouve alors les expressions établies en Eq. G.11 lorsqu'on applique l'Eq. 3.5 sur deux cellules. Cette expression met également en évidence le rôle des résistances sur la répartition initiale des courants, et des capacités maximales sur leur répartition finale :

$$I_i(0) = \frac{R_{\bar{i}}}{R_i + R_{\bar{i}}} I \quad \text{et} \quad I_i(t \rightarrow \infty) = \frac{Q_{i,max}}{Q_{i,max} + Q_{\bar{i},max}} I \quad (3.6)$$

### 3.2.2 Verrous expérimentaux

Bien que cette étude théorique préliminaire permette d'appréhender les effets d'écarts élémentaires entre cellules, elle n'est pas représentative des résultats obtenus en pratique. D'une part, les cellules sont des composants dont le comportement électrique (*OCV*, impédance, etc) évolue de manière non linéaire avec l'état de charge. D'autre part, la réalisation d'un assemblage parallèle présente différents verrous pratiques.

En pratique, les cellules en parallèles sont soudées entre elles par le biais de languettes métalliques afin de minimiser toute résistance inter-cellule et les pertes associées<sup>[110]</sup>. Les courants circulant dans chacune d'entre elles ne peuvent donc être mesurés individuellement. Pour les besoins de cette thèse, il est nécessaire de mesurer les courants ainsi que les tensions et températures de chaque cellule, et ce dans des assemblages dont les cellules peuvent présenter divers niveaux de disparités relatives. Il n'est donc pas possible de les souder directement entre elles.

La première étude consiste à réutiliser des supports commerciaux déjà disponibles sur la plateforme, conjointement aux cellules cylindriques présentées dans les chapitres précédents. Ceux-ci présentent déjà toute la connectique nécessaire pour des mesures de tensions et de températures fiables. Pour la mesure de courant, deux solutions sont envisageables<sup>[67]</sup> :

- les **capteurs à effet Hall**, avec un orifice circulaire, sont constitués d'un circuit magnétique entourant le câble ou la cellule et permettent la mesure du courant y circulant. Néanmoins, la température de l'enceinte et l'échauffement de la cellule peuvent affecter négativement la mesure. De plus, ce capteur peut bloquer le flux d'air autour de la cellule et ainsi limiter sa convection, conduisant à un auto-échauffement plus prononcé. Ces capteurs existent également sous forme de boîtier à souder sur *PCB*, requérant un travail supplémentaire de conception et de routage, tout en restant sensible aux conditions de températures déjà mentionnées. Cette solution n'a pas été retenue.

- les **résistances shunts** sont bien plus simples d'utilisation, et plus précises, bien qu'elles introduisent une chute de tension entre le point d'alimentation du pack et chacune des cellules. Avec la mesure 4-fils, il est possible de collecter cette chute de tension pour chaque cellule, et, connaissant la valeur de la résistance, d'en déduire le courant associé. C'est la solution retenue.

La construction du support est donc simple : il s'agit d'une mise en série de chaque voie de mesure avec une résistance shunt  $R_S$  de  $10\text{ m}\Omega$  ( $50\text{ mV}$ ,  $5\text{ A}$ ) et une précision de  $0,25\%$  (Fig. 3.2).

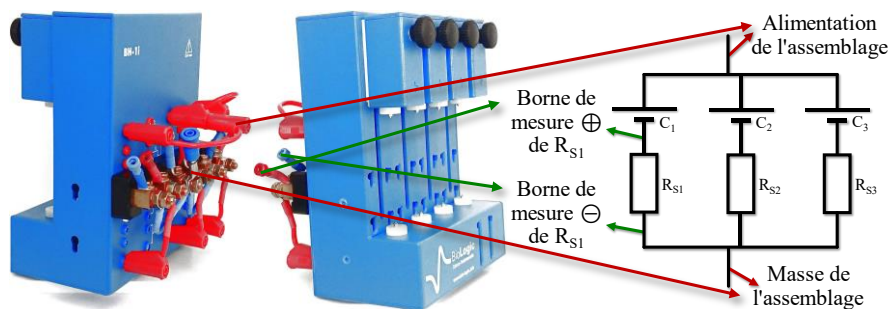


Fig. 3.2 Support parallèle et schéma équivalent.

Cette approche permet alors avec une ou plusieurs centrales d'acquisition d'enregistrer l'évolution du courant dans chaque cellule. Les premiers essais sont réalisés sur des cellules NCA et NMC neuves et préalablement rodées, dans une enceinte à 25 °C. Il s'agit initialement d'essais de charge et décharge en mode *CC* uniquement, et sans relaxation (pour maximiser les écarts entre cellules), à différents *C-rates* pour observer la répartition des courants. Ici, le *C-rate* est défini pour l'assemblage. Typiquement, pour trois cellules NCA de capacité commerciale 2,5 A.h, on estime que l'assemblage a une capacité de 7,5 A.h, et on calcule le *C-rate* sur la base de cette capacité. Pour s'assurer que chacun des essais est indépendant des autres, les cellules sont systématiquement démontées de leur support puis rechargées et déchargées individuellement avant leur mise en parallèle. Les résultats expérimentaux sur un cycle de charge/décharge sur NCA sont les suivants (Fig. 3.3) :

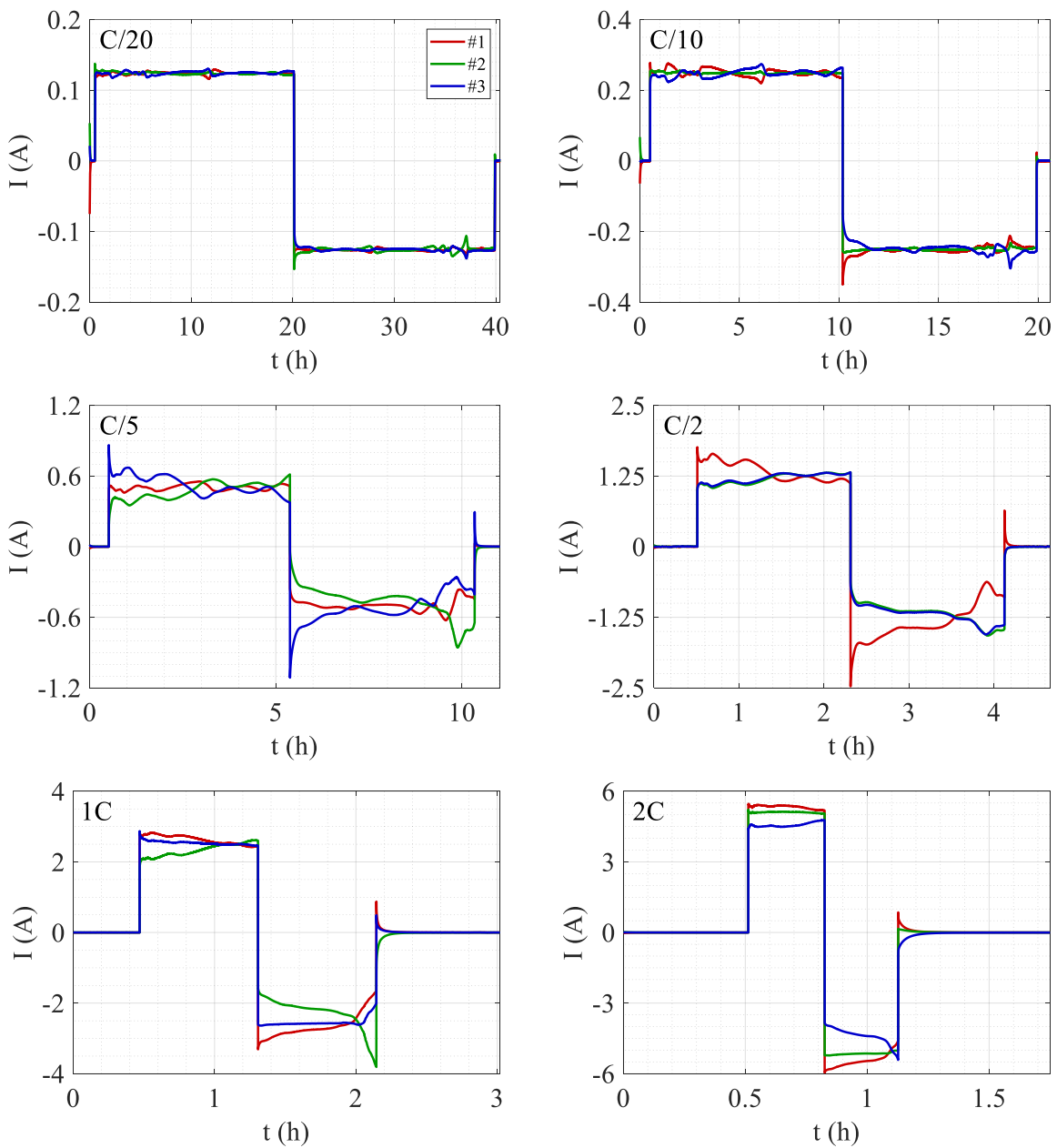


Fig. 3.3 Comparaison de la répartition des courants d'un assemblage parallèle de trois cellules NCA à différents *C-rates*.

Ces essais mettent en évidence le phénomène suivant : plus le *C-rate* augmente, plus l'écart relatif entre les courants est important. Cependant, cet écart ne semble pas suivre la tendance attendue. D'une part, pour des cellules identiques, on s'attend généralement à ce que la cellule la plus proche du point d'alimentation du pack (ici la cellule n°2) soit celle qui appelle ou délivre le plus de courant<sup>[104]</sup>. Bien-sûr, en pratique, la présence de différences de résistances entre les cellules peut aller à contre-sens de cette idée. On s'attendrait toutefois à ce que l'ordre des cellules soit toujours le même pour de tels essais. Ce n'est ici pas le cas, et pire, l'écart relatif entre deux cellules données par rapport à la troisième semble parfois aberrant. Par exemple, à C/5 et à 1C, les courants des trois cellules sont équitablement espacés, alors qu'à C/2, les courants des cellules n°2 et n°3 sont confondus.

Ceci suggère deux possibilités : soit il existe un mécanisme permettant l'alternance des valeurs de résistances des cellules entre elles avec le C-rate, soit le protocole est inadapté et affecte négativement les résultats. Une façon de déceler la source du problème est de mettre à profit le simulateur construit dans le Chapitre 2.

On reproduit alors le protocole précédent sur trois cycles afin de s'assurer de la répétabilité des essais. Les résultats expérimentaux et simulés à C/2 sont les suivants (Fig. 3.4) :

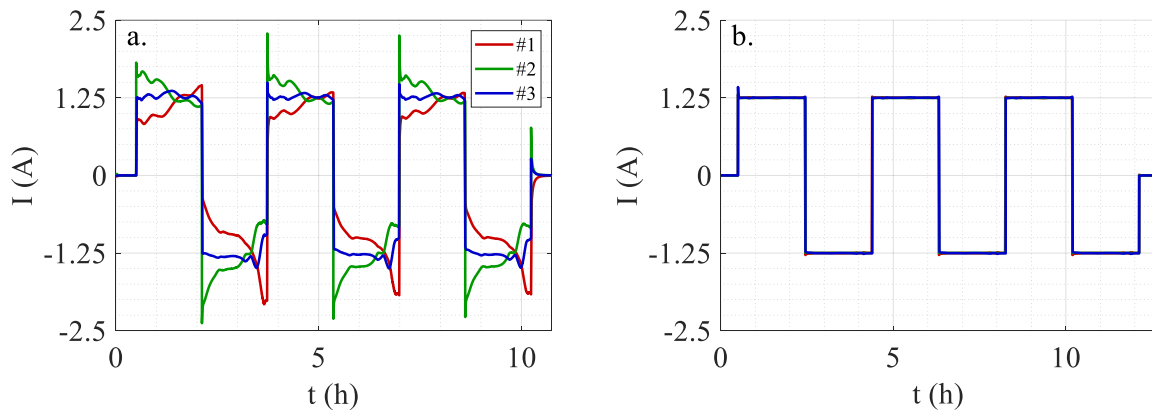


Fig. 3.4 Comparaison entre les résultats expérimentaux (a) et simulés (b) de mise en parallèle de cellules NCA à C/2.

On constate alors que la simulation ne reproduit absolument pas les écarts expérimentaux observés. De plus, si les trois cycles sont similaires entre eux (à l'exception du pic de courant en début de deuxième et troisième charge, attribuable aux écarts de *SoC* plus importants à l'issue de la première décharge), cet essai ne présente aucune similitude avec l'essai à C/2 présenté sur la Fig. 3.3, suggérant que le support ne permet pas de réaliser des essais répétables.

Pour s'en convaincre, il est nécessaire de mesurer les résistances inter-cellules propres au support. Pour ce faire, plusieurs méthodes sont mises en place. Dans la première, on remplace les cellules par une simple lamelle de cuivre pressée entre les bornes positives et négatives du support. On considère la résistance de la lamelle négligeable et on mesure les résistances de chaque voie utilisée à l'aide d'une source de courant (10 A) et d'un voltmètre. On en déduit que les trois voies ont des résistances de 47 mΩ, 55 mΩ, et 53 mΩ.

Puisqu'avec un tel courant, la lamelle de cuivre tend à chauffer et ne permet pas une mesure stabilisée de la résistance, une autre méthode consiste à utiliser un barreau d'aluminium de dimensions identiques à une cellule 18650, et dont la résistance préalablement mesurée est

d'environ  $1\text{ m}\Omega$ . Le protocole indique alors des valeurs de résistance de voies très variables, entre  $33\text{ m}\Omega$  et  $57\text{ m}\Omega$ , selon comment l'on ajuste le positionnement du cylindre dans le support.

Ces résultats permettent d'établir deux conclusions : d'une part, les voies ont des résistances différentes, et d'autre part, celles-ci varient d'un test à l'autre, principalement en raison du contact très imparfait entre les pointes de mesure et l'état de surface des éléments utilisés<sup>[111]</sup>. Ces conclusions se vérifient également en évaluant les résistances des vois par spectroscopie, en comparant des mesures 4-fils et des mesures 2-fils. Dans ce cas, les résistances des voies varient entre  $95\text{ m}\Omega$  et  $220\text{ m}\Omega$ .

Une telle variabilité de ces résistances parasites ne poserait pas de problème si leur valeur était négligeable, cependant, les valeurs mesurées présentent des ordres de grandeurs très similaires, voire légèrement supérieures, aux valeurs d'impédance des cellules utilisées.

En introduisant ces résistances parasites dans le simulateur, on peut reproduire les résultats expérimentaux de la Fig. 3.4. Ici on sélectionne arbitrairement des valeurs de  $150\text{ m}\Omega$ ,  $50\text{ m}\Omega$ , et  $100\text{ m}\Omega$  pour les voies n°1, 2, et 3 (Fig. 3.5) :

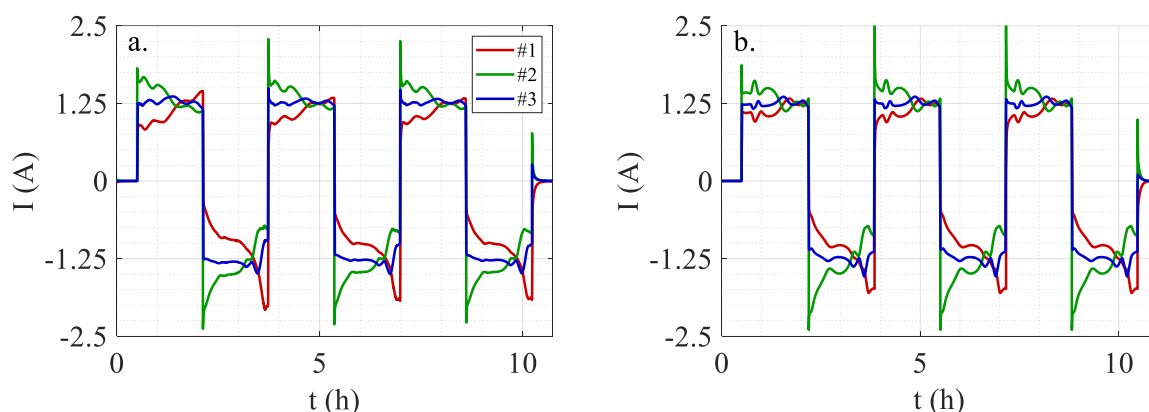


Fig. 3.5 Comparaison entre les résultats expérimentaux (a) et simulés (b) de mise en parallèle de cellules NCA à C/2 en tenant compte des résistances parasites.

On constate alors l'importante disparité entre les courants simulés, démontrant bien que la présence des résistances parasites, mais surtout que leurs différences conduisent à une répartition que l'on ne peut attribuer aux écarts entre les cellules.

Afin de résoudre ce problème, il a donc été nécessaire de construire un nouveau support tenant compte des recommandations de Taheri *et al.*<sup>[111]</sup>. Ainsi, la mise en parallèle se fait via des lamelles de cuivre et des cellules équipées de languettes métalliques pressées en contact contre un support PCB, lequel permet la mesure 4-fils des tensions. La pression est réalisée par des vis de part et d'autre des points de contact, serrées à  $5\text{ N.m}$  sur la base des recommandations d'un guide Facom<sup>®</sup><sup>[112]</sup>. Une opération de ponçage des barres de cuivre est également réalisée régulièrement afin de minimiser les aspérités dues à un mauvais état de surface.

De plus, contrairement aux essais précédents, la mesure de courant est faite à partir d'une centrale d'acquisition plus précise, et à l'aide de shunts  $5\text{ m}\Omega \pm 0,1\%$ , ce qui permet de se rapprocher davantage d'une situation de mise en parallèle réelle.

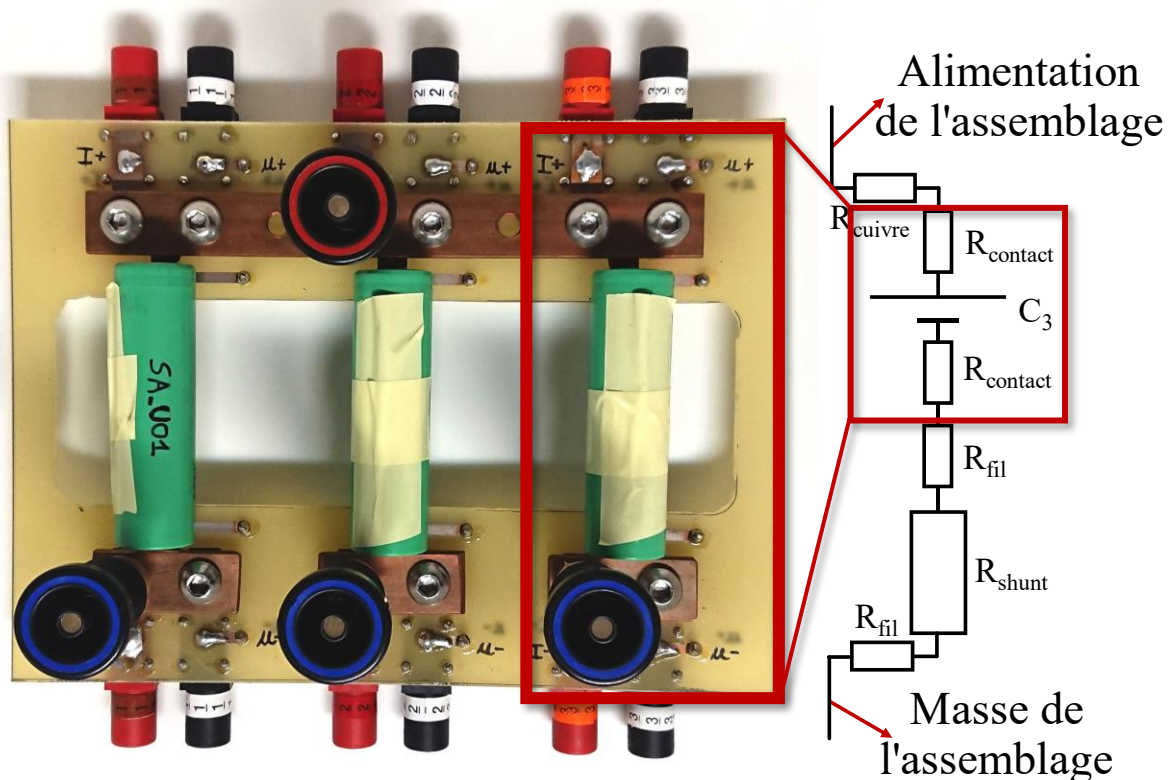


Fig. 3.6 Support conçu pour la mise en parallèle répétable et schéma équivalent d'une voie.

Avant de procéder aux essais, il est préférable de vérifier les performances du support réalisé et de s'assurer de la bonne répétabilité des essais. Pour ce faire, on mesure la résistance de contact en mesurant la chute de tension entre la borne positive ou négative de la cellule et la barre de cuivre correspondante. Les valeurs mesurées sont alors comprises entre  $565 \mu\Omega$  et  $780 \mu\Omega$ . Puisqu'il y a deux contacts par voie, la résistance parasite totale sur chacune d'entre-elles varie entre  $1,139 \text{ m}\Omega$  et  $1,41 \text{ m}\Omega$ , soit un écart relatif d'environ 24 %. Ces valeurs de résistances constituent cependant dans ce cas moins de 10 % du minimum d'impédance des cellules, et leur écart de résistance moins de 2 %. Additionnellement, la connexion avec les shunts étant réalisés par des câbles, il sera nécessaire de tenir compte de leur résistance propre en simulation. Les câbles utilisés, d'environ 15 cm, présentent une résistance estimée à  $3 \text{ m}\Omega$ .

Pour s'assurer que le démontage et le remontage des cellules n'affecte plus les résultats des essais, on procède au protocole suivant : trois cellules neuves et rodées sont préalablement déchargées individuellement, puis sont assemblées en parallèle dans le support nouvellement créé. La connexion en parallèle est réalisée lors de la mise en commun des masses des résistances shunts, et celle-ci est toujours réalisée dans le même ordre. L'ensemble de l'essai est réalisé dans une enceinte à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . L'essai en parallèle consiste en une relaxation d'une heure, suivie de trois cycles de charges/décharges à  $C/2$  sans phase  $CV$ , ni relaxation intermédiaire. La fin de l'essai est suivie d'une relaxation d'une heure. L'assemblage est ensuite totalement démonté et la procédure répétée deux fois. On peut alors récupérer les courants de chaque cellule pour chaque phase de l'essai, où chaque phase correspond soit à la charge, soit à la décharge d'un cycle donné. En les superposant, on obtient la figure présentée ci-après (Fig. 3.7).

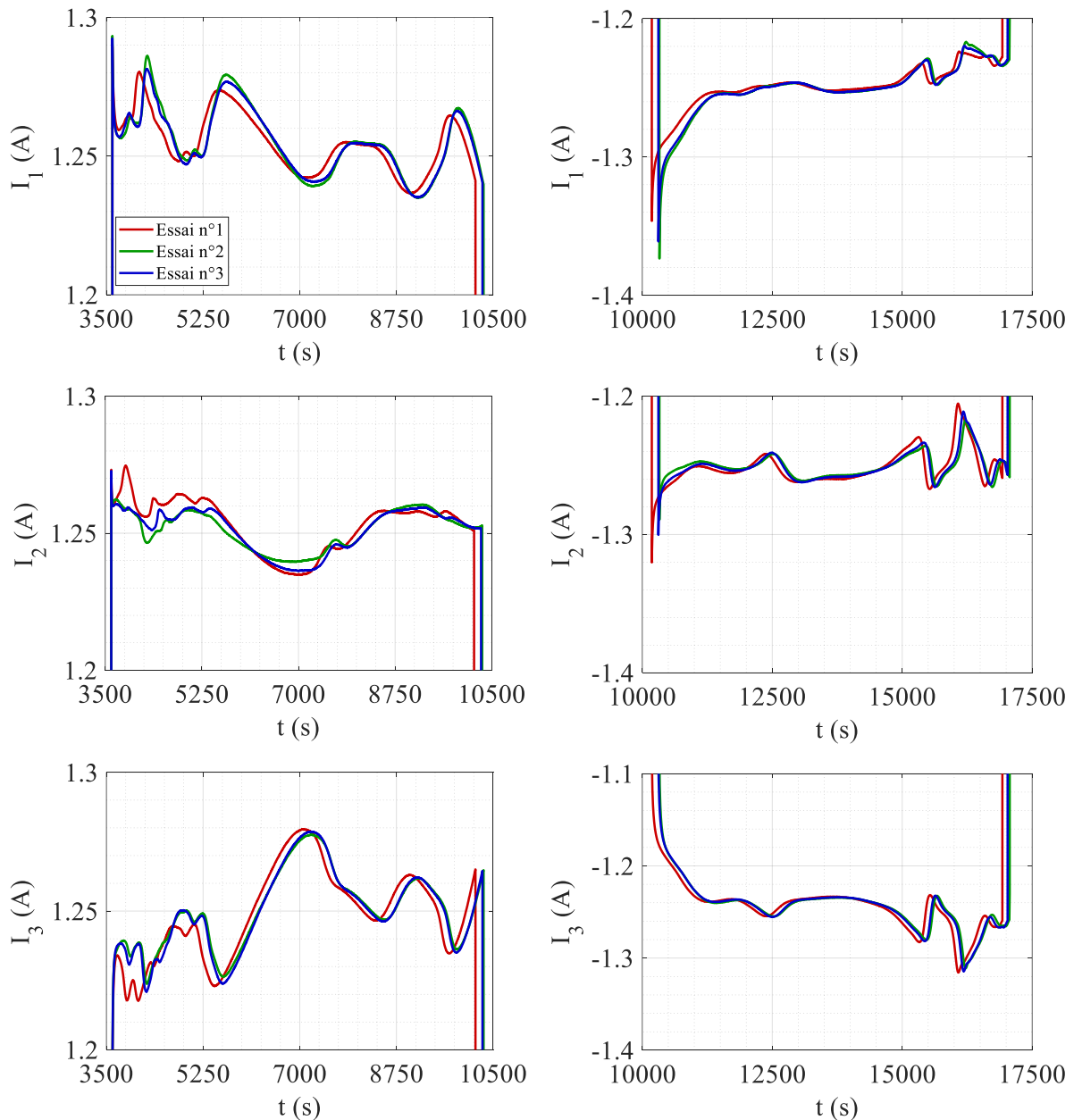


Fig. 3.7 Démonstration de la répétabilité des essais sur le nouveau support.

Cette figure montre que, comparé au support précédent, celui-ci présente des performances bien supérieures lors de la mise en parallèle. S'il persiste de très faibles différences ( $< 1,7\%$ ) entre les courants des trois essais successifs, ceux-ci sont globalement superposés, et la hiérarchie entre les cellules ne change pas d'un essai à l'autre.

Cela signifie que le désassemblage/réassemblage des cellules n'affecte pas significativement le résultat des essais, et si en pratique on ne démontera pas systématiquement les cellules après chaque essai, cela sera parfois nécessaire (comme pour les essais en  $SoH_E$  plus tard dans ce chapitre, ou les *check-up* dans le Chapitre 4).

### 3.3 Essais sur trois cellules en parallèle

Le support étant validé, cette partie se consacre à l'étude de la mise en parallèle à proprement parlé, où différentes conditions de tests et déséquilibres entre cellules sont présentées.

#### 3.3.1 Essais en *C-rate*

Cette première partie se consacre à l'étude en *C-rate*. Ici on cherche à déterminer l'effet d'un courant total d'assemblage plus important. Pour des cellules aux caractéristiques variées, l'application d'un courant globalement plus élevé est susceptible d'induire des écarts eux-mêmes plus importants. Néanmoins, compte-tenu de la nature non-linéaire des cellules et des différentes interactions entre leurs variables, on peut se demander si leur déséquilibre varie linéairement avec l'augmentation du courant ou s'il existe des dynamiques caractéristiques.

Le protocole est appliqué sur trois cellules neuves et rodées, de capacités 2,521 A.h, 2,515 A.h, et 2,519 A.h, à 25 °C. Il consiste en une relaxation d'une heure suivie d'un cycle de charge/décharge sans phase *CV* ni relaxation à un *C-rate* donné. Le cycle est suivi d'une relaxation d'une heure, puis le protocole est répété pour le *C-rate* suivant. Les *C-rates* testés sont C/20, C/10, C/5, C/3, C/2, 1C, et 2C. L'assemblage n'est pas démonté entre les différents essais.

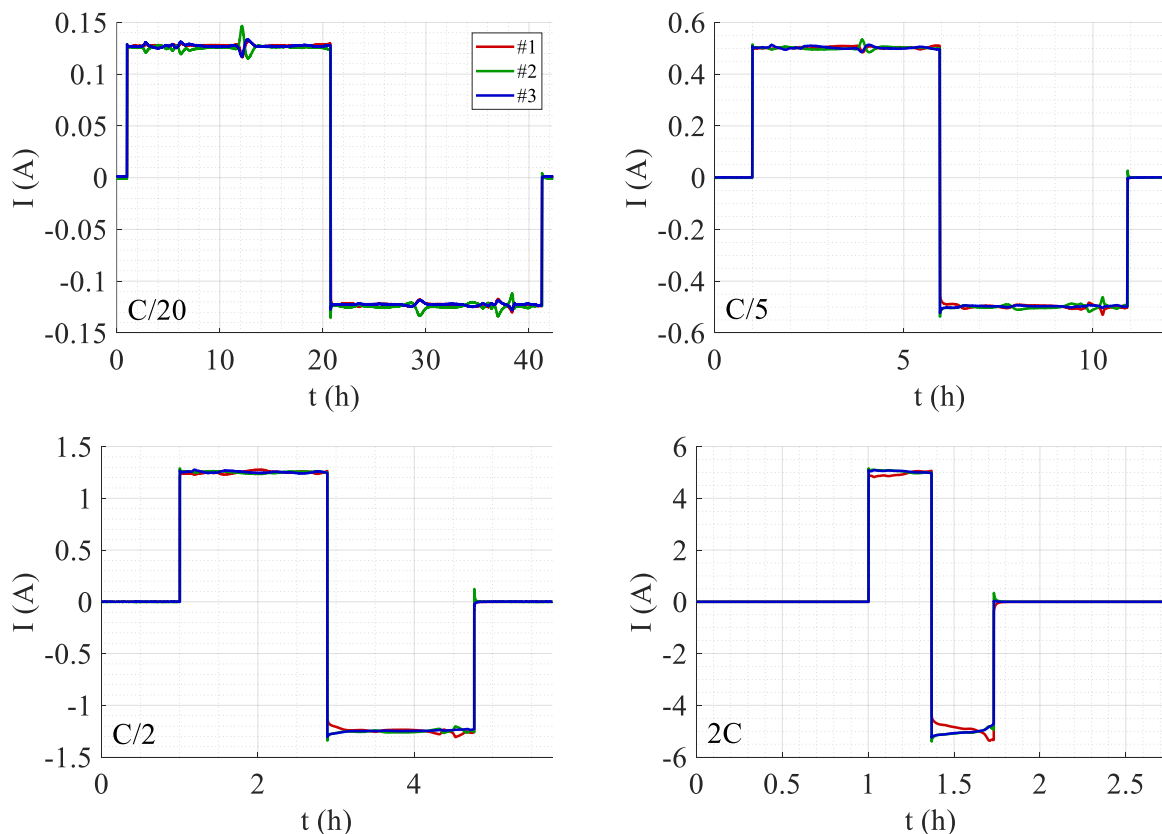


Fig. 3.8 Répartition des courants expérimentaux à différents *C-rates*, à 25 °C, sur chimie NCA.



La simulation du même protocole permet de construire les graphes suivants (Fig. 3.9) :

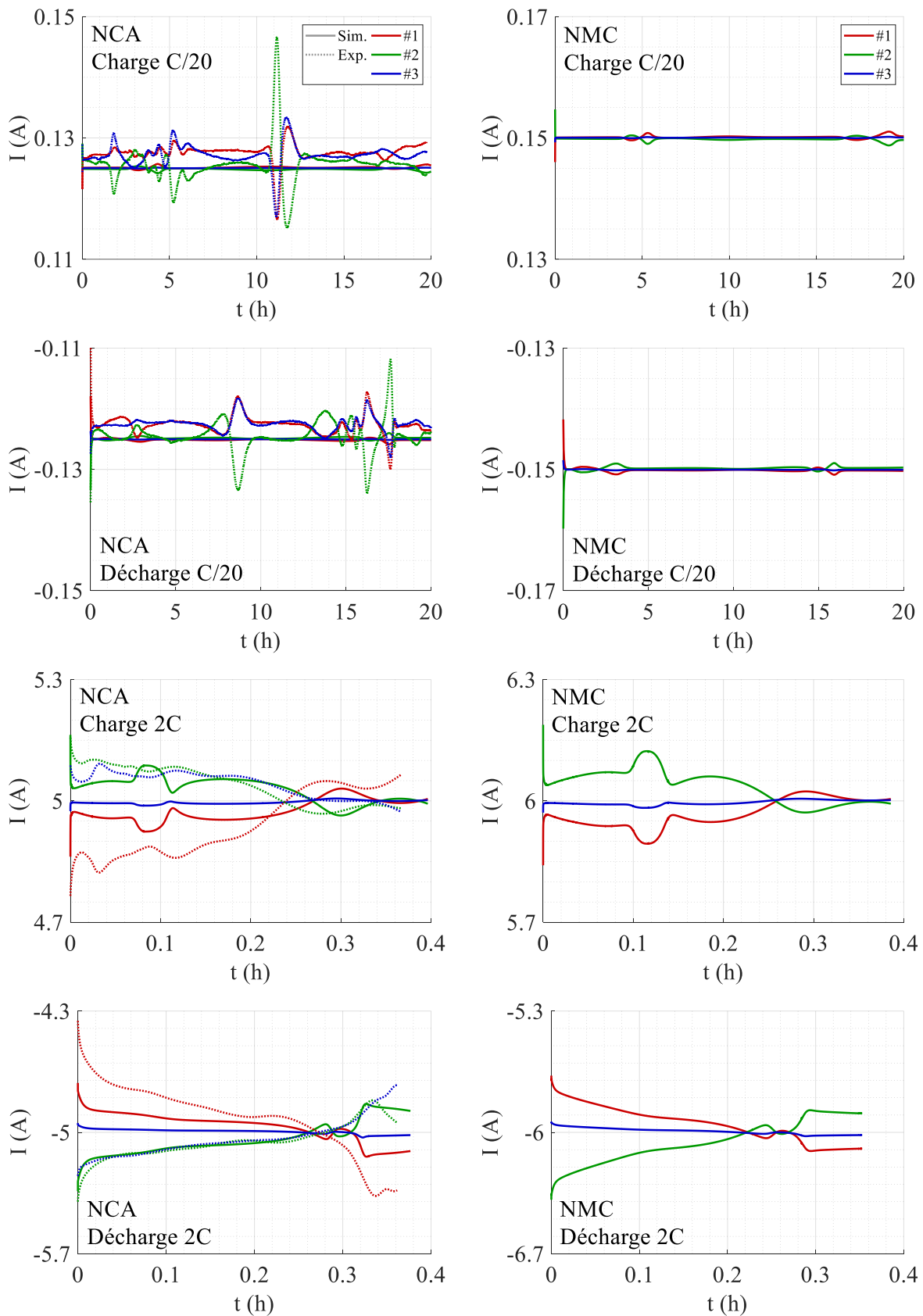


Fig. 3.9 Focus sur les phases de charge et décharge simulées (NCA et NMC) et expérimentales (NCA uniquement) à différents  $C$ -rates.

Les simulations ont été réalisées en tenant compte des résistances du support mesurées pour chacune des voies. Les caractéristiques des cellules NCA simulées sont celles des cellules testées. Les simulations sur NMC ont, quant à elles, été réalisées sur des cellules d'écart relatif égaux à ceux des cellules NCA, conduisant à des capacités de 3,007 A.h, 3 A.h et 3,005 A.h.

Sur la Fig. 3.9, si on compare les simulations entre les deux chimies, on constate qu'il y a très peu de différences entre le comportement des cellules NCA et NMC. Les modèles étant pratiquement identiques, il n'est pas surprenant d'observer une telle proximité entre les simulations. En début de charge ou de décharge, les écarts sur NCA sont légèrement plus importants que sur NMC, cette tendance s'inversant en fin de sollicitation. Puisque les capacités et résistances des cellules NMC présentent les mêmes écarts relatifs que les NCA, ces écarts sont attribuables aux écarts d'OCV dont les pics représentatifs de capacité incrémentale présentent des positions/hauteurs/largeurs différentes. Si l'on compare maintenant les données expérimentales et simulées sur NCA, deux constats peuvent être faits : à faible *C-rate*, la simulation sous-estime les écarts de courants entre les différentes cellules, avec, à C/20 par exemple, des écarts relatifs moyens de 0,2 % dans les deux cas, mais des maximaux simulés de 12 % et expérimentaux de 27 %. Pour les *C-rates* importants, un résultat inattendu sur les données expérimentales se manifeste : la cellule n°1 appelle ou délivre beaucoup moins de courant que les autres. Compte-tenu de la connectique, on s'attend normalement à ce que la cellule n°2, dont la résistance au point d'entrée de l'assemblage est la plus faible, appelle ou délivre le plus de courant (ce qui est observé en simulation), et que les deux autres cellules soient identiques. On peut émettre l'hypothèse que la cellule n°1 a une résistance interne plus importante que les autres, et que son effet est suffisant à expliquer le phénomène observé, indépendamment de la présence des résistances du support.

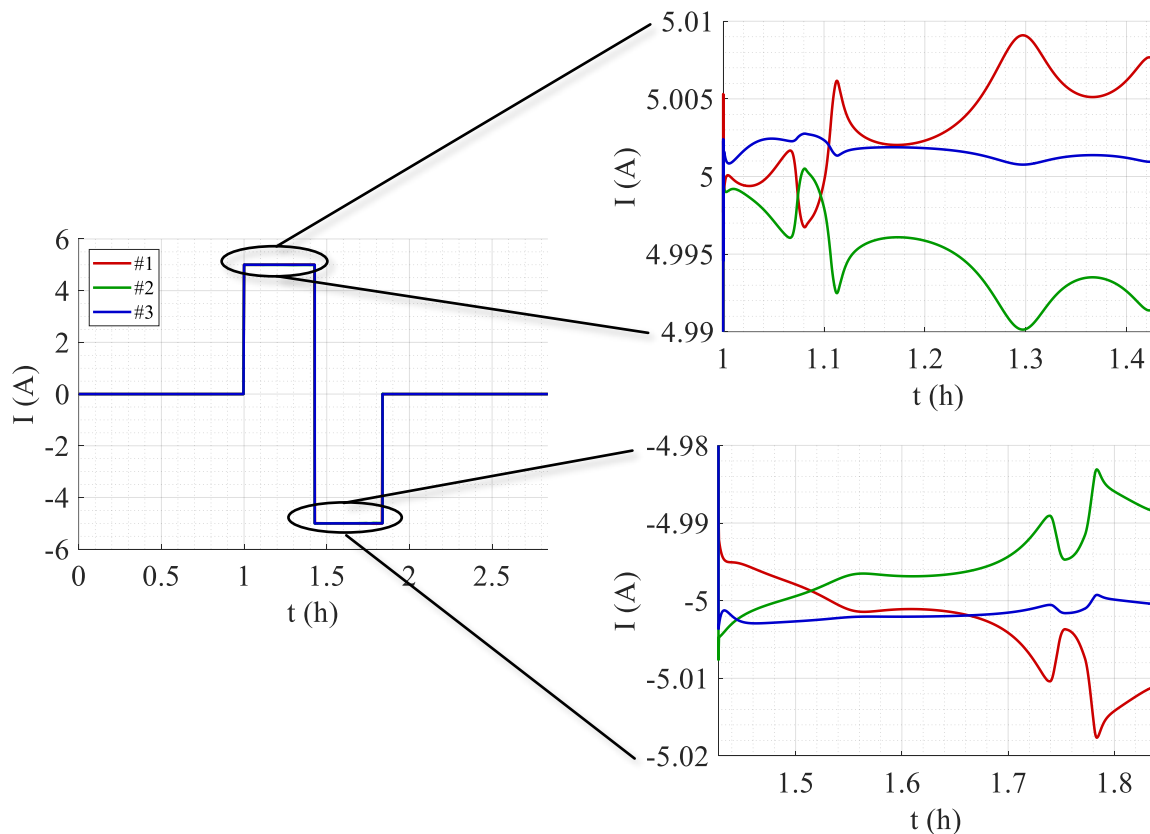


Fig. 3.10 Répartition des courants simulés sur NCA à 2C sans les résistances du support.

Expérimentalement, la cellule n°1 a effectivement la résistance la plus élevée du lot, mais les écarts entre les cellules sont de l'ordre de 0,1 % et sont équitablement espacés, ce qui n'explique donc pas l'écart de plus de 20 % entre les courants initiaux lors de la phase de décharge à 2C par exemple, ni la forte proximité entre les courants des cellules n°2 et n°3. Étant donné qu'au cours d'une phase de charge ou décharge, l'ensemble des courants expérimentaux converge vers une même valeur, la piste d'un écart de capacité significatif peut être écartée pour expliquer ce phénomène. Il reste donc deux hypothèses : soit l'essai est défectueux du fait d'une cause quelconque, soit la simulation ne tient pas suffisamment compte des écarts de résistances entre cellules. Pourtant, la Fig. 3.10 semble en accord avec les prédictions analytiques données par l'Eq. 3.6, les écarts simulés étant du même ordre de grandeur (< 0,4 %, Table 3.1) :

Table 3.1 Comparaison des courants expérimentaux, simulés et théoriques sur NCA à 2C.

Courant (A)	Initial (Charge)			Initial (Décharge)			Moyen		
	I <sub>1</sub>	I <sub>2</sub>	I <sub>3</sub>	I <sub>1</sub>	I <sub>2</sub>	I <sub>3</sub>	I <sub>1</sub>	I <sub>2</sub>	I <sub>3</sub>
<b>Expérimental</b>	4,765	5,256	5,088	-4,357	-5,400	-5,251	4,928	5,045	5,039
<b>Simulé</b>	5,005	5,000	4,995	-4,989	-5,008	-5,004	5,003	4,995	5,002
<b>Théorique</b>	4,999	4,999	5,002	-4,998	-4,999	5,003	5,005	4,993	5,001

Ces grandeurs peuvent également être représentées pour tous les *C-rates* et pour les cellules NMC (à l'exception des écarts expérimentaux). Toutefois, étant donné les variations dans les plages de tension des cellules dues à la présence de résistances parasites, et puisque l'on cherche à comparer les évolutions dans les écarts entre cellules en fonction du *C-rate*, il est préférable de représenter la quantité d'énergie totale traversant la cellule au sein d'un cycle. On appellera cette grandeur l'énergie cumulée  $E_{tot}$ . Cette grandeur permettra notamment de comparer les effets des différents protocoles présentés dans ce chapitre et le suivant de manière objective.

On définit  $E_{tot}$  au temps  $t_{tot}$  pour la cellule  $i$  tel que :

$$E_{i,tot} = \int_0^{t_{tot}} U_i(t) |I_i(t)| dt \quad (3.7)$$

où  $U_i(t)$  est la tension de la cellule  $i$  à un instant  $t$ , et  $|I_i(t)|$  la valeur absolue de son courant.

L'évolution de cette grandeur avec le *C-rate* est représenté sur la Fig. 3.11 suivante :

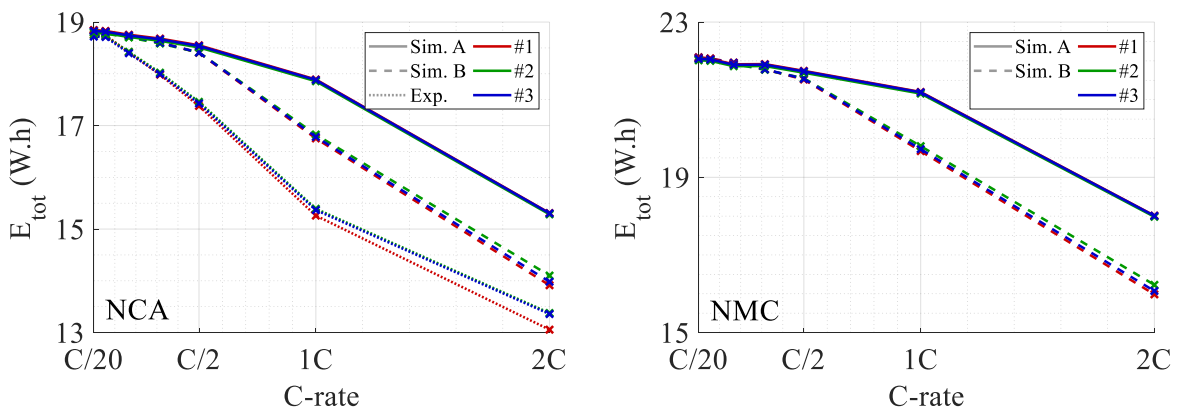


Fig. 3.11 Écarts en énergie en fonction du *C-rate* pour les chimies NCA et NMC.

On constate alors que pour les  $C$ -rates en deçà de  $C/2$ , il est difficile d'observer un écart prononcé entre les énergies cumulées des cellules issues d'un même assemblage (soit NCA soit NMC, soit expérimental, soit simulé). De plus, indépendamment du choix de simuler en tenant compte des résistances parasites (**Sim. B**) ou non (**Sim. A**), les énergies totales traversant chacune des cellules restent similaires. Ce n'est que pour des courants supérieurs à  $C/2$  que d'une part, l'écart augmente entre les deux simulations, l'effet des résistances parasites n'étant plus négligeable, et que d'autre part, sur la **Sim. B**, l'écart entre la cellule n°2 et les autres augmente, celle-ci étant plus sollicitée et donc disposant d'une énergie cumulée supérieure. C'est également à ce stade que l'effet du  $C$ -rate sur cette énergie devient bien plus significatif, avec un changement de la pente de la courbe à partir de ce point. Ceci ne se vérifie toutefois pas sur les données expérimentales où la pente est globalement linéaire très tôt, dès  $C/10$ , et où, de par les répartitions des courants présentées précédemment, c'est la cellule n°1 qui s'écarte du lot et produit une énergie cumulée inférieure.

L'explication la plus probable pour justifier l'écart important entre les résultats expérimentaux et simulés (en tenant compte des résistances du support) reste donc l'erreur de manipulation au sein du protocole. L'analyse de cet essai n'intervenant que bien après sa réalisation, celui-ci n'a pas été reproduit. De plus, les cellules utilisées au cours de celui-ci ont été détruites durant un autre essai, rendant impossible toute vérification postérieure. Les essais de répétabilité démontrant que le support ne semble pas responsable, et ceux présentés ci-après ne semblant pas mettre en cause un défaut de la cellule n°1, une erreur dans la préparation du test semble en cause (barres de cuivre mal poncées, une mauvaise interface entre les languettes et les barres de cuivre, mauvais serrage du dispositif). Le seul moyen de le vérifier en simulation consiste, à l'instar de la Fig. 3.5, à introduire une résistance sur la voie n°1 (Fig. 3.12) :

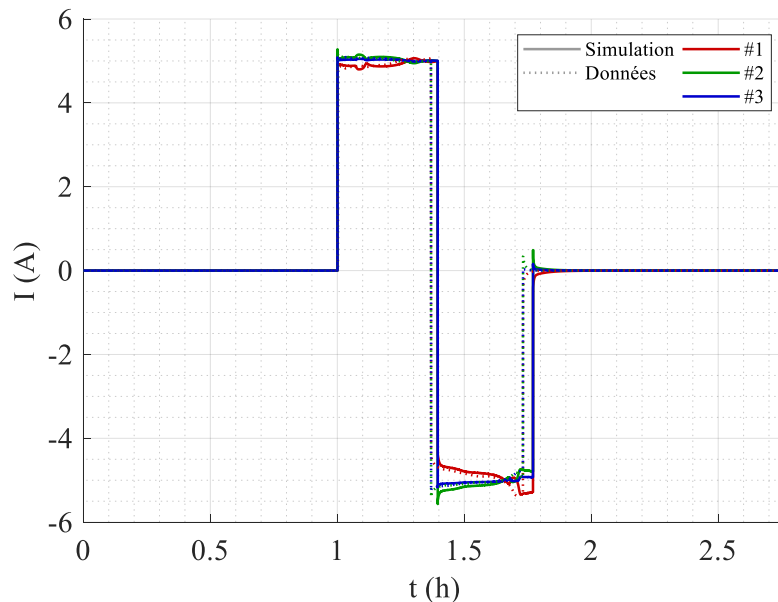


Fig. 3.12 Comparaison des courants expérimentaux et simulés sur NCA à 2C en introduisant une résistance parasite sur la voie n°1.

Avec une résistance de  $2\text{ m}\Omega$ , la simulation reproduit l'essai expérimental de façon fidèle (si l'on ignore l'écart dans la durée du cycle). Une telle valeur de résistance est faible comparée à l'impédance des cellules, voire à la connectique du support utilisée. La conception d'un système de mesure de courant en parallèle complètement transparent n'est donc pas

quelque chose d'aisé, mais on notera toutefois l'aptitude du simulateur à reconstruire les comportements étudiés moyennant l'introduction de ces effets parasites.

### 3.3.2 Essais en $SoH_p$

Pour les essais en  $SoH_p$ , la voie n°1, initialement perçue comme la plus résistive, est sélectionnée pour reproduire une augmentation progressive de la résistance et créer un déséquilibre de plus en plus important. Pour s'affranchir de la baisse de capacité qui serait également présente si on introduisait une cellule préalablement vieillie, on choisit ici de reproduire l'augmentation de résistance en ajoutant successivement des résistances en série avec la voie n°1. Les résistances sont constituées de shunts de  $5\text{ m}\Omega$  supplémentaires, ainsi que du fil le connectant au reste de la branche, estimé à  $3\text{ m}\Omega$ , pour un total de  $R_p = 8\text{ m}\Omega$ .

Le reste du protocole est ici proche du précédent, à savoir une heure de relaxation, suivi de trois cycles de charge/décharge sans relaxation intermédiaire ni phase  $CV$ , avec un courant total de  $C/2$ . Le dernier cycle est suivi d'une heure de relaxation, et l'ensemble du test est réalisé dans une enceinte à  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . Lorsqu'un essai est terminé, une résistance shunt et son câble sont ajoutés à la voie n°1 sans démontage de l'assemblage, puis le protocole est reproduit.

Avec le matériel disponible, il est possible de réaliser quatre essais, dont les résultats sont représentés sur la Fig. 3.13 ci-dessous :

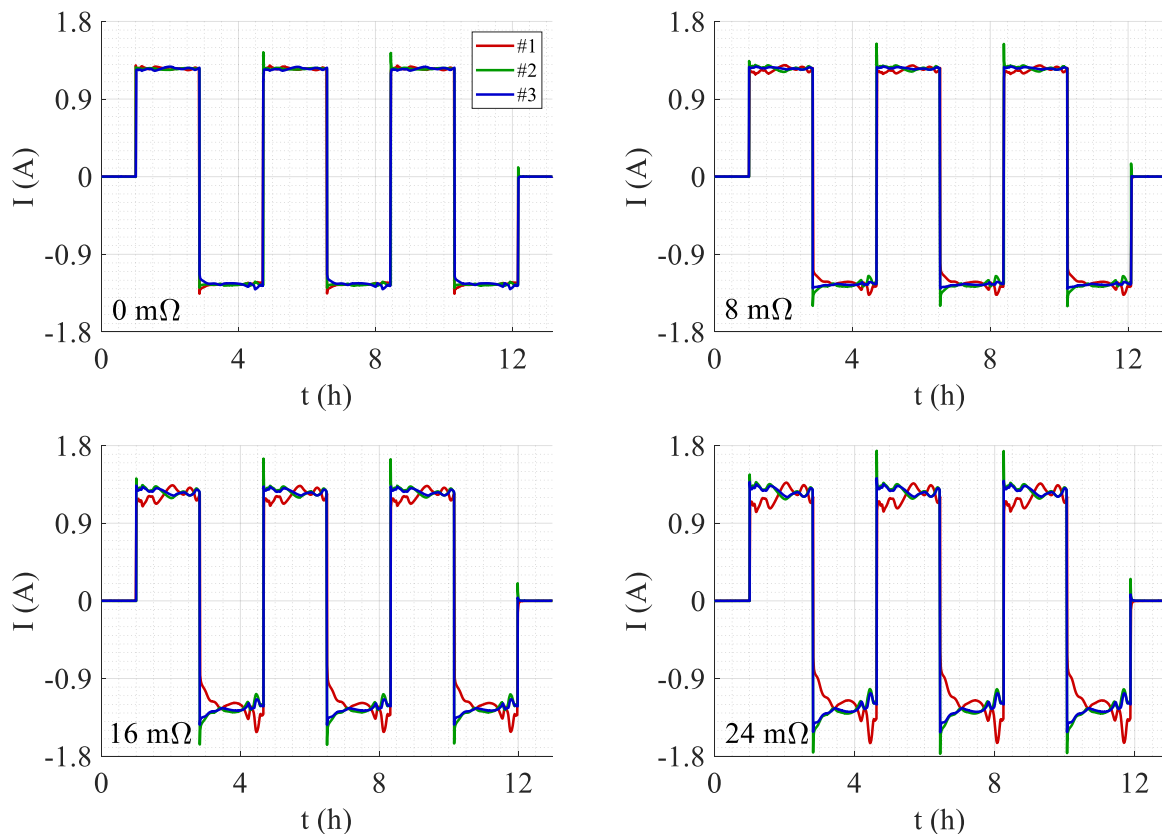


Fig. 3.13 Répartition des courants (sur NCA) suite à l'ajout d'une résistance  $R_p$  sur la voie n°1.

Ici, contrairement aux essais en  $C$ -rates, lorsqu'on ne rajoute pas de résistance ( $R_p = 0\text{ m}\Omega$ ), les courants rencontrent de petites oscillations relativement négligeables. Dès que l'on ajoute les résistances sur la voie n°1, la répartition est de nouveau celle attendue, révélant un déséquilibre de plus en plus important. De plus, au fur et à mesure que celle-ci augmente,

l'écart entre la voie n°1 et les deux autres voies se creuse. La superposition des données expérimentales et simulées sur la phase de charge du deuxième cycle est présentée sur la Fig. 3.14 ci-dessous :

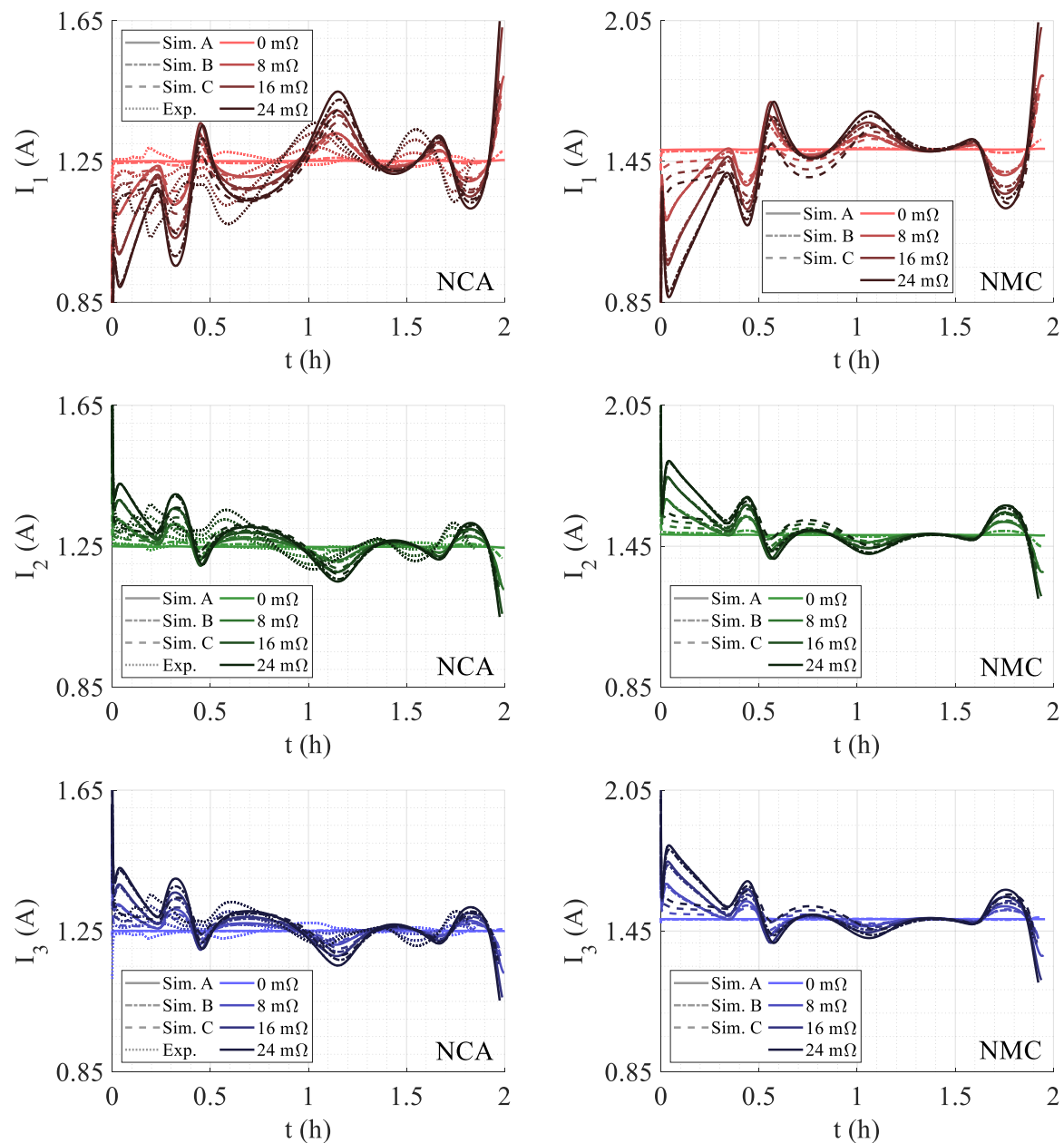


Fig. 3.14 Évolutions des courants de charge expérimentaux et simulés en fonction du  $SoH_P$  de la cellule n°1 pour des cellules NCA et NMC.

Il convient également de mentionner que l'intérêt du simulateur ne se limite pas qu'à la reproduction des essais expérimentaux, mais permet également de tester des situations difficilement réalisables en pratique. Lorsqu'une cellule vieillit, sa capacité diminue en même temps que sa résistance augmente, et il n'est donc pas possible d'utiliser une cellule dont la capacité serait neuve tandis que sa résistance serait vieillie, et inversement. Dans cette partie, le problème est résolu expérimentalement en mettant des résistances en série avec la voie n°1. En simulation, on peut reproduire ce comportement à l'identique (**Sim. C**), ou, choisir de simuler une cellule dont le  $SoH_P$  évolue de manière décorrélée du  $SoH_E$ , en d'autres termes avoir

une cellule de capacité neuve mais de résistance vieillie (**Sim. A** et **Sim. B**). Compte-tenu des résistances ajoutées successivement dans l'essai et de la partie réelle de l'impédance des cellules, on peut estimer les  $SoHP$  des situations étudiées à environ 100 %, 130 %, 159 %, et 189 % (calculés à partir du modèle construit dans le Chapitre 2). Il est également possible, à l'instar de la partie précédente, de tenir compte des résistances du support (de l'ordre d'1 m $\Omega$ ) déjà présentes (**Sim. B** et **Sim. C**) ou non (**Sim. A**).

En décharge, la comparaison des données expérimentales et simulées sur le deuxième cycle conduit aux figures suivantes (Fig. 3.15) :

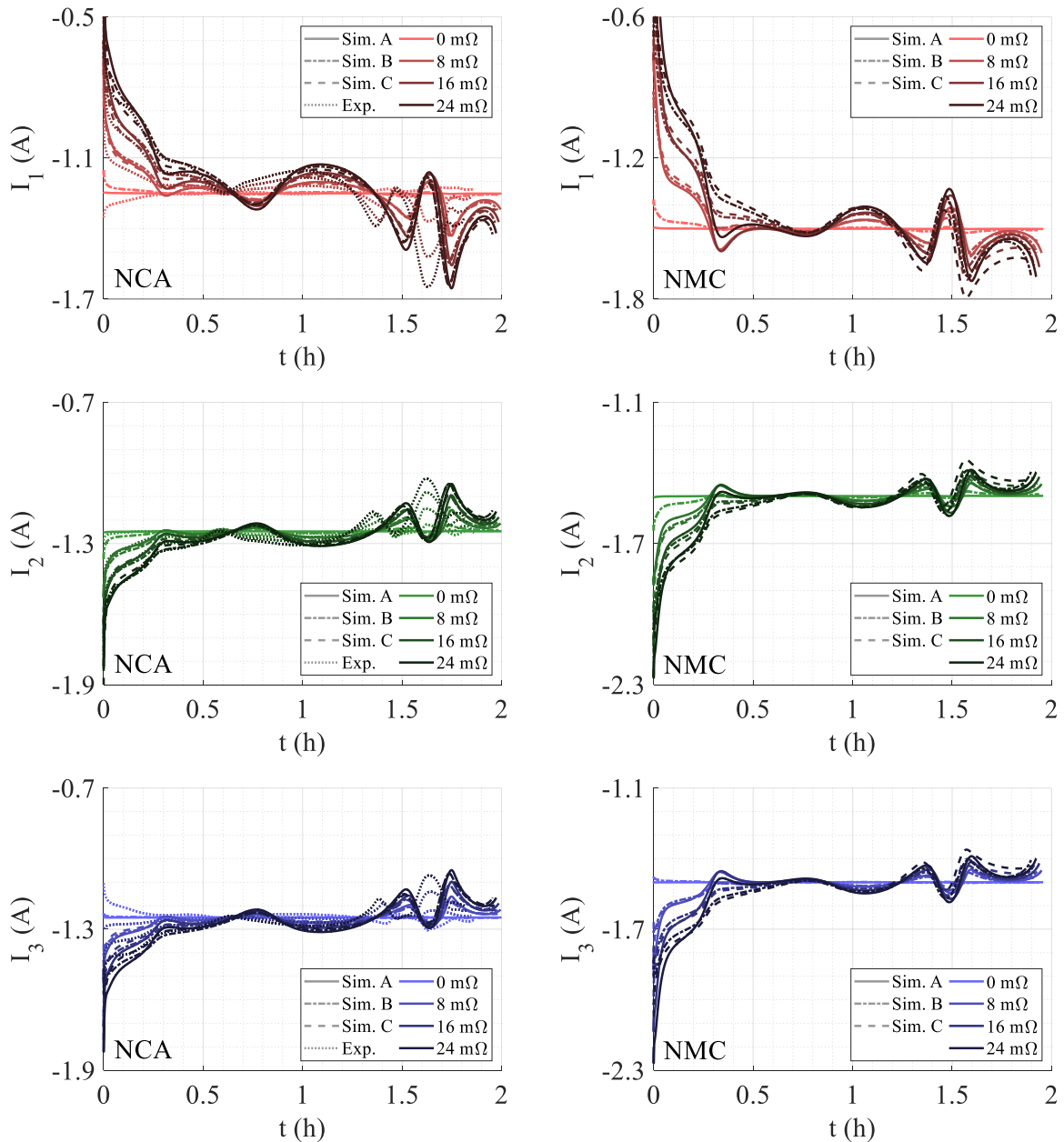


Fig. 3.15 Évolutions des courants de charge expérimentaux et simulés en fonction du  $SoHP$  de la cellule n°1 pour des cellules NCA et NMC.

Sur NCA, les simulations sont globalement regroupées entre elles, avec des écarts mineurs issus des faibles différences entre l'impédance vieillie d'une cellule et la résistance  $R_P$  ajoutée en série avec celle-ci. La comparaison de la simulation avec les données expérimentales suggère une bonne reproduction de la tendance générale de croissance ou de décroissance du courant appelé à mesure que le  $SoHP$  augmente. Le cycle de charge étant plus court expérimentalement qu'en simulation, les ondulations ne sont pas superposées, néanmoins, le simulateur parvient à reproduire celles-ci pour les mêmes points de  $SoC$ , avec des amplitudes très similaires, en particulier en fin de charge. En décharge, la reproduction des courants est beaucoup plus fidèle, les simulations étant presque toutes superposées aux données expérimentales si l'on néglige le décalage temporel entre celles-ci.

Sur NMC, l'ensemble des simulations sont également assez proches entre elles. Comparé aux cellules NCA, la différence est plus marquée que sur l'étude en  $C$ -rate, bien que les ondulations soient similaires, aussi bien en termes d'amplitudes que de positions. On distingue également davantage l'écart en charge entre la simulation en fonction de  $R_P$  et les simulations fonctions du  $SoHP$ , en particulier au début du cycle. Ceci n'est pas choquant : à faible  $SoC$ , la valeur importante d'impédance de la cellule conduit à des écarts relatifs plus faibles et donc une variation moindre du pic de courant à mesure que la cellule vieillit.

Similairement à l'étude précédente, on peut également se demander ce qu'il advient des énergies cumulées de chaque cellule dans une telle configuration (Fig. 3.16) :

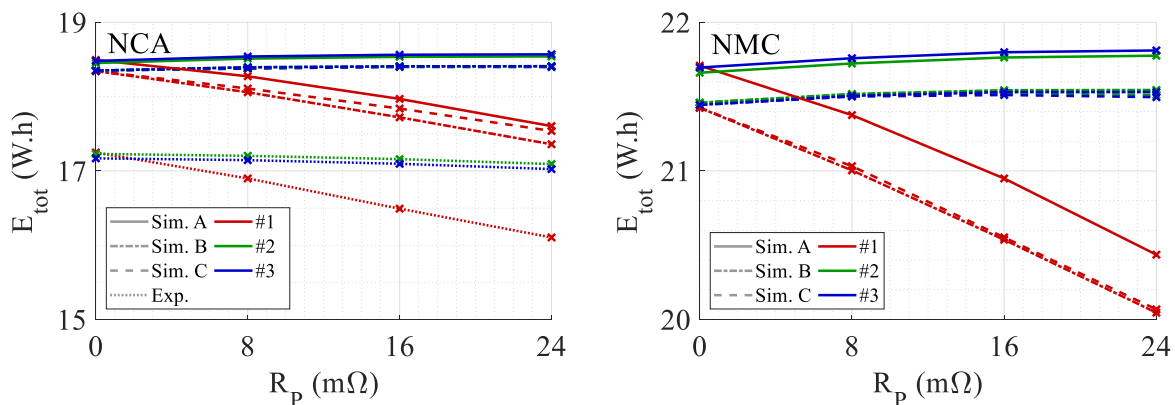


Fig. 3.16 Écarts en énergie en fonction de  $R_P$  pour les chimies NCA et NMC.

En termes d'énergie, l'augmentation de résistance de la cellule n°1 ne semble pas affecter les voies n°2 et n°3, leurs énergies cumulées étant presque constantes sur l'ensemble des valeurs testées. L'écart entre les deux cellules reste également le même. La cellule n°1 en revanche voit son énergie cumulée chuter de façon linéaire avec son  $SoHP$ , aussi bien expérimentalement qu'en simulation. La pente avec laquelle la chute s'opère est également la même dans la plupart des cas, bien que la simulation surestime la quantité d'énergie absorbée ou délivrée par les cellules. Cette surestimation, déjà observée dans l'étude en  $C$ -rate, peut-être attribuée au modèle d'impédance. Comme mentionné dans le Chapitre 2, l'impédance des cellules simulées est plus faible que celle des cellules expérimentales. L'influence de résistances globalement plus importantes sur l'ensemble des voies s'observe d'ailleurs lorsque l'on compare les simulations tenant compte des résistances du support (**Sim. B** et **Sim. C**) à la simulation n'en tenant pas compte (**Sim. A**) : un écart constant persiste systématiquement entre l'ensemble des cellules.



### 3.3.3 Essais en $SoH_E$

Connaissant la contribution de l'augmentation de résistance sur la répartition des courants, il est possible d'étudier cette dernière en fonction de la baisse de capacité en utilisant directement des cellules préalablement vieilles. Une autre alternative serait d'utiliser des cellules du même constructeur, de chimie identique mais de capacité moindre, mais celles-ci ne sont pas toujours disponibles à la vente, où ne disposent pas de caractéristiques nominales (plage de tension, courants maximum) identiques à la cellule étudiée ici, suggérant une construction fondamentalement différente. Ainsi, dans un premier temps, un vieillissement préliminaire sera effectué sur plusieurs cellules, afin d'abaisser leur  $SoH_E$  à des valeurs données. Ces cellules seront ensuite utilisées pour l'étude de la répartition des courants dans le cas d'une mise en parallèle de cellules de  $SoH_E$  différents.

Le protocole de vieillissement est appliqué sur un lot de quatre cellules NCA. Il consiste en un cyclage actif  $CC$  uniquement, sans relaxation, à  $2C$  et  $0^\circ C$ . Le test a été choisi en faisant l'hypothèse qu'un cyclage actif à froid et à fort courant cause la dégradation la plus rapide (ce qui se révéla faux plus tard). Ce test a duré environ deux semaines.

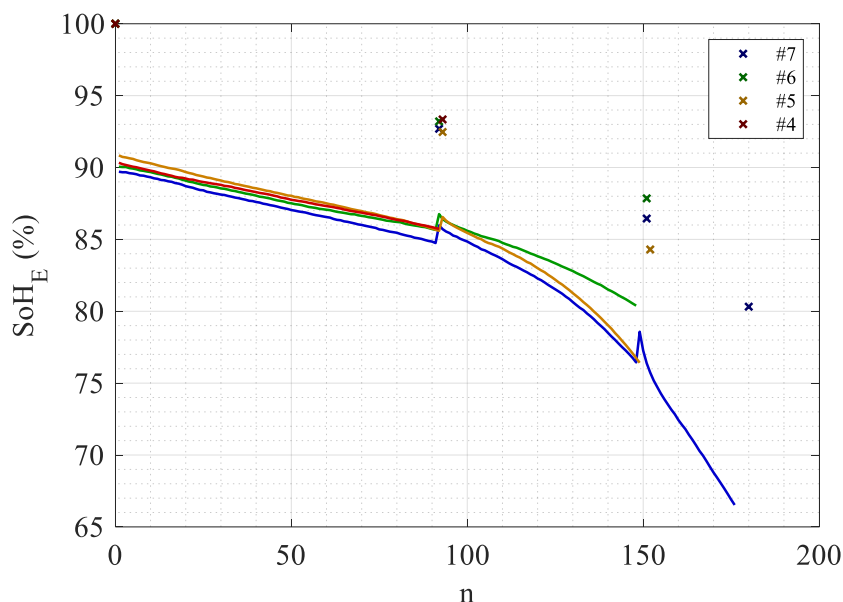


Fig. 3.17  $SoH_E$  des cellules vieilles en cyclage actif mesurés *online* (traits) et *offline* (croix).

Les caractéristiques des cellules obtenues à l'issue de ces essais sont synthétisées dans la Table 3.2 ci-dessous :

Table 3.2 Caractéristiques des cellules utilisées.

Cellule n°	$Q_{max}$ initial (A.h)	Vieillessement	$SoH_E$ final (%)	$SoH_P$ final (%)
1	2,521		100	100
2	2,515		100	100
3	2,519		100	100
4	2,516	Cyclage $CC/CC$ $2C\ 0^\circ C$	93	101,6
5	2,504		84	127,3
6	2,517		88	115,3
7	2,511		80	128,3

La mesure du  $SoH_E$  des cellules est basée sur les *check-up offline* (croix sur la Fig. 3.17). La mesure *online* permet de visualiser plus finement l'évolution du vieillissement des cellules, en particulier la divergence entre les cellules n°5 et n°6 qui malgré un même nombre de cycles, présentent des états de santé finaux différents. Ceci peut s'expliquer par un écart de température (allant jusqu'à 3 °C) entre les deux cellules lors de leur vieillissement, ce qui est susceptible d'affecter les mécanismes de dégradations à basse température.

En ce qui concerne les essais en parallèle, on reprendra pour référence l'essai à C/2 et 25 °C constitué de trois cellules neuves, et on démontrera la cellule de la voie n°1 pour la remplacer par une cellule préalablement vieillie de la Table 3.2. L'application du protocole de trois cycles de charges/décharges, identique au protocole de la partie 3.3.2, conduit aux résultats représentés sur la Fig. 3.18 ci-dessous :

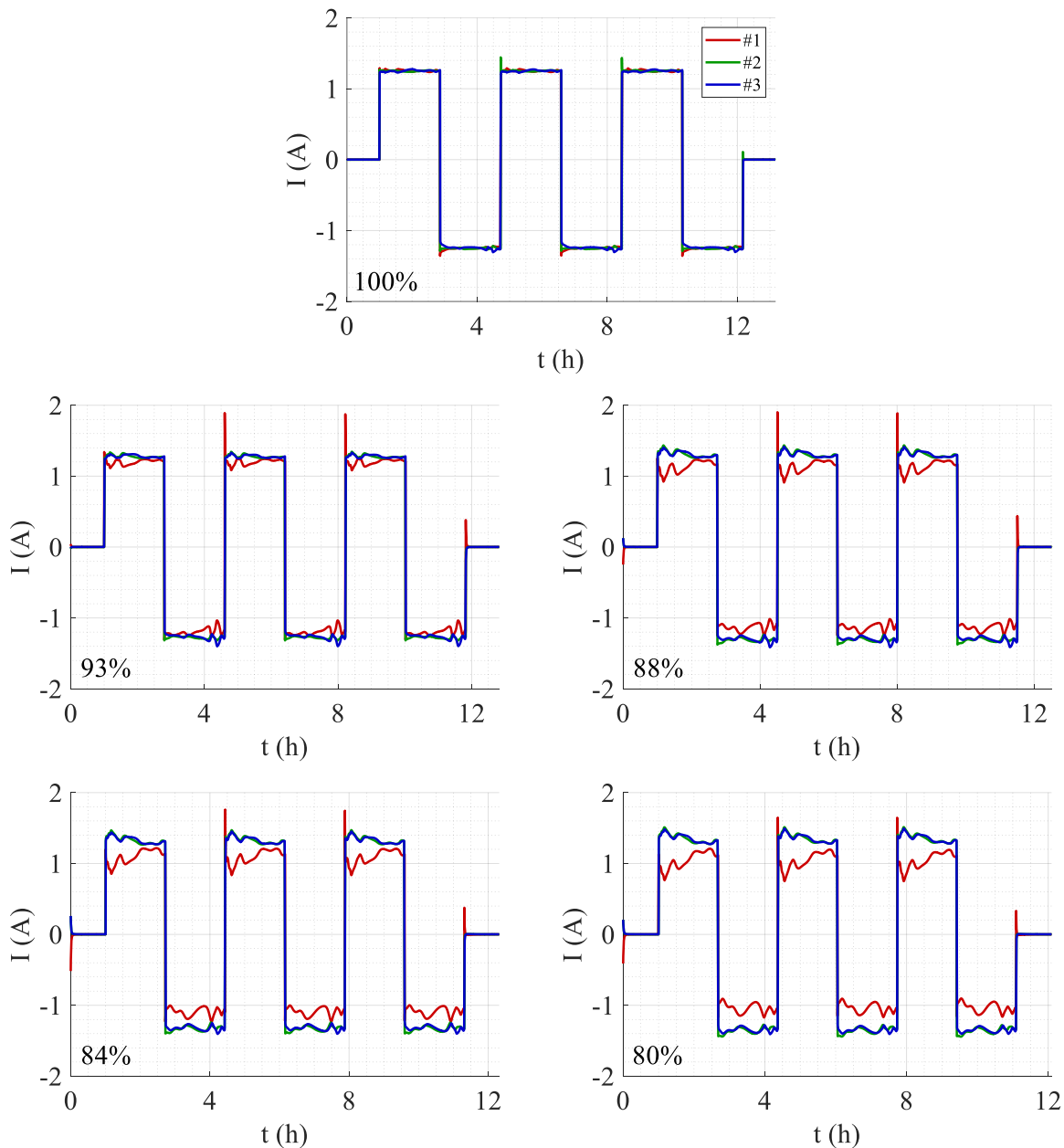


Fig. 3.18 Répartition des courants pour une cellule à différents états de santé sur la voie n°1.  $SoH_E$  testés : 100%, 93%, 88%, 84%, et 80%.

Expérimentalement, l'effet de la baisse de capacité d'une cellule supporte directement les conclusions de l'étude analytique : à mesure que la cellule sur la voie n°2 vieillit, les courants se répartissent autour d'une valeur moyenne qui dépend des capacités. Les  $SoH_P$  des cellules étant relativement faibles comparés à l'étude lui étant dédiée précédemment, l'effet de l'augmentation de résistance sur la voie n°1 est mineur : on notera l'écart plus important en début de charge dû à la plus forte valeur d'impédance, mais pour les phases de décharge, les courants évoluent quasiment avec la même tendance, en particulier pour des  $SoH_E$  faibles.

En simulation (Fig. 3.19), on conserve les caractéristiques des cellules utilisées jusqu'alors, et on ne modifie que les  $SoH_E$  et  $SoH_P$  conformément à la Table 3.2. On simule également soit en ignorant les résistances du support (**Sim. A**), soit en les incluant (**Sim. B**) :

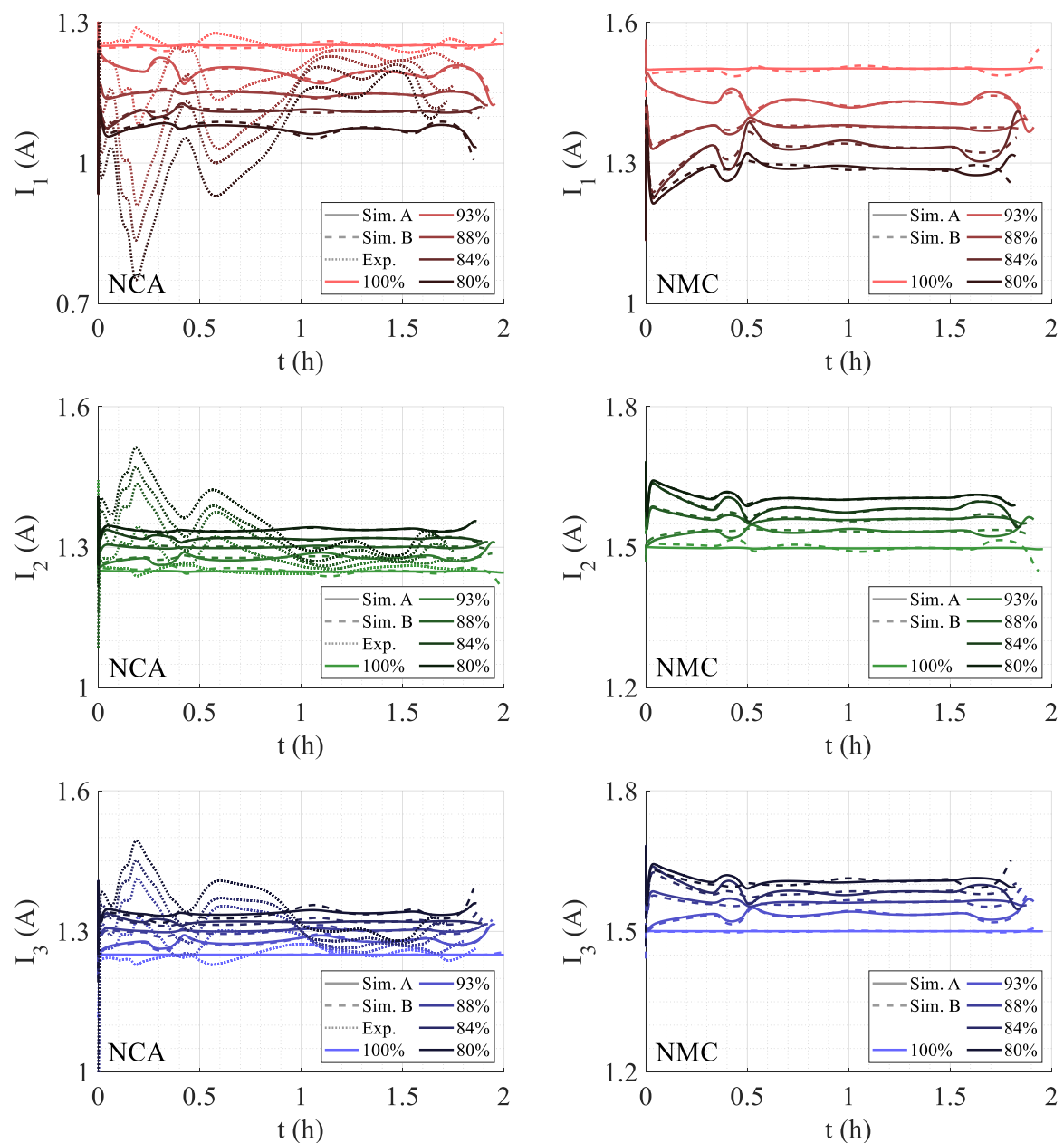


Fig. 3.19 Évolutions des courants de charge expérimentaux et simulés en fonction du  $SoH_E$  de la cellule n°1 pour des cellules NCA et NMC.

En charge, la comparaison entre les données expérimentales et simulées montre une limite importante du simulateur : dans ce cas de figure, lorsque le  $SoHE$  diminue, l'amplitude des ondulations de courant expérimentales tend à augmenter, en particulier en début de cycle, ce qui est principalement dû à l'augmentation de résistance concourante à la baisse de capacité. On peut en déduire que l'estimation du  $SoHP$  est faussée, et que cet état de santé est plus dégradé en pratique que le modèle ne le suggère. Ceci est également renforcé par le faible écart entre les deux types de simulations : si le début de cycle présente un écart entre les **Sim. A** et **Sim. B** en raison de l'absence de résistances du support, le reste du cycle les voit pratiquement superposées. Ceci est important, car cela suggère qu'en pratique, un assemblage soudé sera aussi très sensible aux variations de capacités entre ses éléments. Le même constat peut être réalisé sur les courbes de décharges, où, contrairement aux études précédentes, les résultats de simulations ne collent pas forcément mieux aux données (Fig. 3.20) :

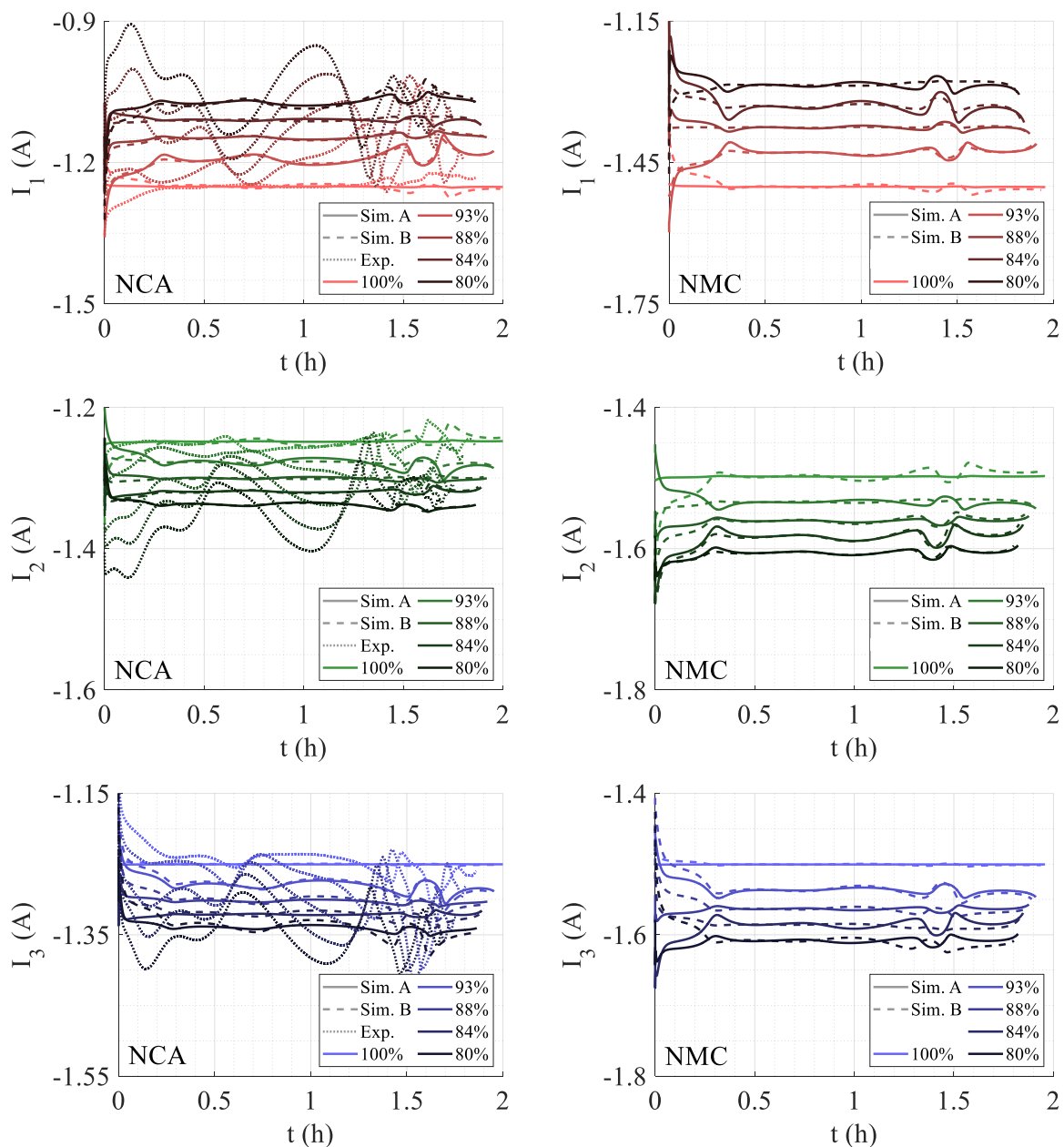


Fig. 3.20 Évolutions des courants de décharge expérimentaux et simulés en fonction du  $SoHP$  de la cellule n°1 pour des cellules NCA et NMC.

Concernant la comparaison entre les deux chimies, cet essai présente une particularité unique : les résultats sur chimie NMC comportent globalement plus d'ondulations que ceux sur chimie NCA. Ils restent néanmoins généralement assez plats, et probablement aussi éloignés d'un essai expérimental que les résultats sur NCA ne le suggèrent. Cette dynamique plus instable reste toutefois intéressante, en particulier si l'on considère qu'elle n'est pas due aux écarts relatifs entre cellules puisque ceux-ci sont égaux entre les cellules NCA et NMC. Celle-ci n'est également pas le fruit d'une différence de modèle de vieillissement, puisqu'ici les cellules ont un état de santé initial fixé et celui-ci ne change que très peu au cours des trois cycles de simulation. Ceux-ci sont donc directement attribuables aux différences de modèles électriques (pourtant proches), comme mentionné dans l'étude en *C-rate*. Hofmann *et al.* [106] suggère pourtant que les écarts résistifs sur un assemblage parallèle affectent davantage les cellules typées énergie, tandis que les écarts capacitifs affectent davantage les cellules typées puissance. Cette différence fondamentale, dont l'opposé est observé ici, suggère qu'il est nécessaire, au sein du modèle, de mieux prendre en compte les aptitudes propres à chaque chimie en termes de performances en puissance et en énergie.

Similairement aux études précédentes, la figure ci-dessous présente l'énergie cumulée de chaque cellule en fonction du  $SoH_E$  (Fig. 3.21) :

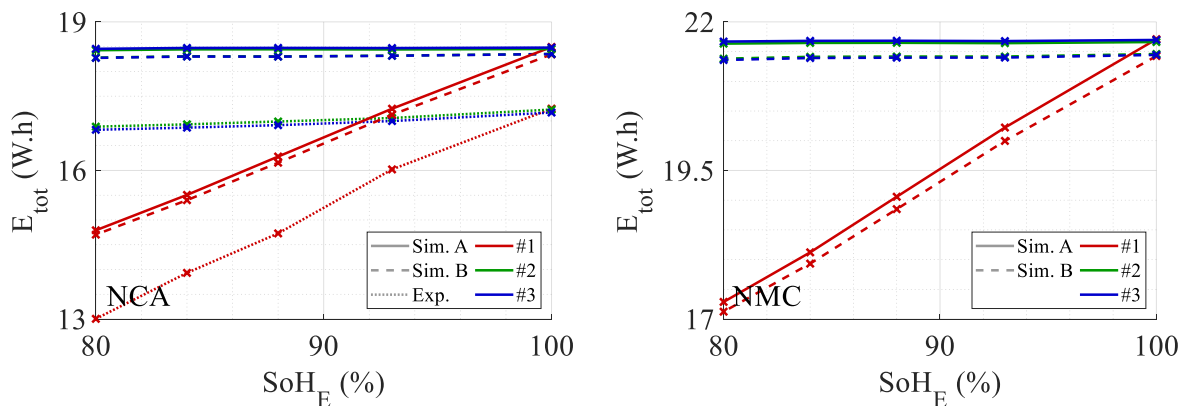


Fig. 3.21 Écarts en énergie en fonction du  $SoH_E$  pour les chimies NCA et NMC.

Ici, l'énergie cumulée évolue avec le  $SoH_E$  de façon totalement identique qu'avec le  $SoH_P$  : les deux cellules neuves ne sont pas particulièrement affectées par la baisse de capacité présentée sur la voie n°1, alors que cette dernière voit son énergie diminuer linéairement avec son  $SoH_E$ . Similairement, les deux types de simulations sont globalement proches entre elles, tandis que les données expérimentales sur NCA sont bien en deçà de ce que la simulation suggère.

Une conclusion préliminaire peut être formulée suite à ces deux essais d'assemblages entre de deux cellules neuves et d'une cellule significativement plus dégradée que les autres. Contrairement à l'une des hypothèses initiales, les variations importantes d'énergie absorbée ou délivrée sur une voie n'affectent pas de façon notable celles mesurées sur les deux autres voies. Cette constatation est importante, car dans les essais suivants, si la durée de vie des cellules peut être affectée par les variations entre cellules sur le long-terme, à court-terme, des variations mêmes importantes n'affectent pas significativement l'aptitude des cellules non affectées à remplir leur fonction.

### 3.3.4 Essais en température

Si les essais précédents permettent de mieux illustrer l'effet d'un écart résistif ou capacitif sur la répartition des courants, de façon complémentaire aux études analytiques simplifiées, ils restent des essais marginaux, peu représentatifs d'une situation réelle. Ils peuvent, à la limite, être assimilés au cas classique d'une défaillance où l'une des cellules serait inopérable et constituerait donc une augmentation de résistance et une baisse de capacité brutale.

Ce cas reste néanmoins extrême, et en fonctionnement normal, un tel écart n'a à priori pas lieu d'exister, en particulier si l'on considère le faible écart résistif réellement présent au sein d'un assemblage parallèle, ainsi que le fait que ces assemblages soient généralement construits à partir de cellules dont les caractéristiques internes sont déjà très proches.

En revanche, les écarts de températures quant à eux, constituent une réalité dont l'effet ne peut être négligé. Même avec un système de refroidissement, certaines cellules au sein d'un assemblage peuvent avoir une température bien supérieure aux cellules les mieux refroidies<sup>[52,53]</sup>, induisant en conséquence une répartition des courants et une dynamique de vieillissement différente.

Dans cette partie, on s'intéresse donc à la reproduction d'une situation réaliste dans laquelle trois cellules neuves et rodées travaillent en parallèle. La cellule au centre de l'assemblage est quant à elle isolée (Fig. 3.22) de sorte à reproduire une situation typique d'un assemblage où les cellules sont entassées les unes contre les autres, et où la convection de certaines cellules se fait moins bien qu'ailleurs.

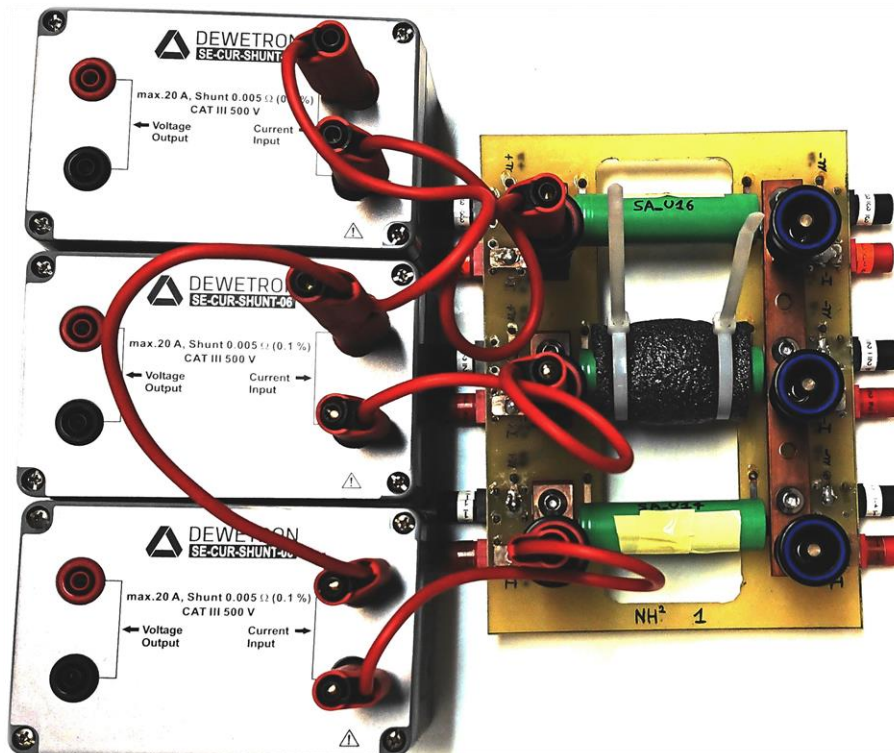


Fig. 3.22 Assemblage parallèle avec la cellule centrale partiellement isolée thermiquement.

La cellule centrale est enroulée dans un matériau isolant (mousse polyéthylène). De plus, les cellules n°1, n°2, et n°3 des essais précédents ayant été endommagées au cours d'un essai indépendant, de nouvelles cellules ont été rôdées et utilisées dans cette partie. Ces cellules ont des capacités de 2,503 A.h, 2,505 A.h, et 2,519 A.h.

Un premier protocole de test consiste à évaluer l'effet de l'isolation sur l'élévation en température d'une cellule individuelle. Dans cet essai, les cellules sont préalablement déchargées puis relaxent pendant 4 h à température ambiante (enceinte thermique éteinte). On réalise alors quatre cycles de charge/décharge à 1C sur chaque cellule individuellement :

- le premier présente une phase CV en fin de charge, limitée à un courant de  $C/20$ , suivie d'une heure de relaxation avant la phase de décharge,
- le deuxième dispose également d'une phase CV en fin de charge limitée à un courant de  $C/20$ , mais enchaîne immédiatement sur la décharge sans relaxation,
- le troisième ne présente pas de phase CV en fin de charge, mais une relaxation d'une heure suivie de la décharge,
- le quatrième cycle correspond aux cycles réalisés jusqu'alors, à savoir pas de phase CV en fin de charge, ni de relaxation avant de procéder à la décharge.

À l'issue de ce quatrième cycle, la cellule relaxe pendant une heure, puis l'enceinte est mise en route à 25 °C. Les cellules relaxent pendant 3 h puis le protocole reprend à l'identique. Enfin, à l'issue de ces deux essais, l'ensemble du protocole est de nouveau reproduit, avec un courant de 2C au lieu d'1C. En fonction du  $C$ -rate, un tel dispositif permet de créer une élévation de température entre la cellule isolée et les cellules nues jusqu'à 11 °C (à 2C) (Fig. 3.23) :

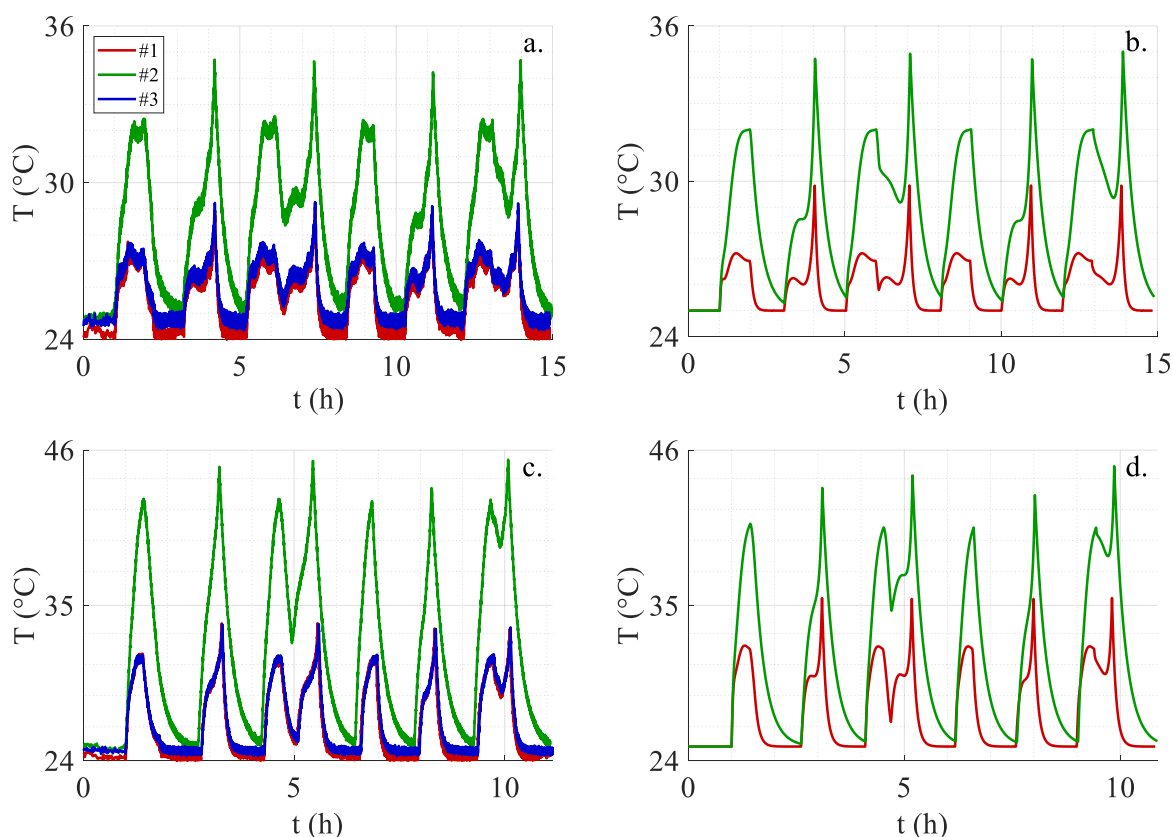


Fig. 3.23 Comparaison des températures expérimentales (a,c) et simulées (b,d) obtenues à 1C (a,b) et 2C (c,d) pour deux cellules nues (#1 et #3) et une isolée (#2).

Une des premières observations que l'on peut faire sur cet essai, est que le protocole de charge/décharge utilisé n'affecte pas l'évolution de la température des cellules. Les extremums des températures restent constants que les cellules soient isolées ou non. L'isolation de la cellule agit directement sur sa convection, ce qui est manifeste lorsque l'on étudie l'évolution du retour à la température de consigne de l'enceinte. La décroissance exponentielle de la température durant cette phase de relaxation est bien plus lente que pour les cellules non-isolées. L'isolation procure également une importante élévation de la température. À 1C, l'élévation de près de 5 °C entre la température de repos et le maximum en décharge passe à 11 °C, soit 6 °C de plus. À 2C, cet écart est de 20 °C contre 9 °C sans isolation, soit 11 °C supplémentaires.

L'objectif des simulations sur les Fig. 3.23 (b) et (d) est d'évaluer la détérioration de la convection suite à l'ajout de l'isolant sur la cellule centrale. Par tâtonnement, on parvient à évaluer une perte de 65 % à 75 % sur la convection. En simulation, cela se traduit par l'ajout d'un simple gain de 0,25 (à 1C) et de 0,35 (à 2C) sur le coefficient d'échange convectif  $h$ . Ce gain étant variable en fonction du courant de test, celui-ci sera ajusté au besoin pour calibrer la réponse en température.

Un premier essai de mise en parallèle est donc réalisé, avec la cellule centrale isolée. Le protocole consiste en une relaxation d'une à trois heures, suivie de 10 cycles de charge/décharge CC uniquement, sans relaxation intermédiaire, à 1C. Cette phase de cyclage est suivie de 3 h de relaxation. Un second essai similaire est réalisé à 2C. Les évolutions de température de chaque cellule sont représentées sur la Fig. 3.24 suivante :

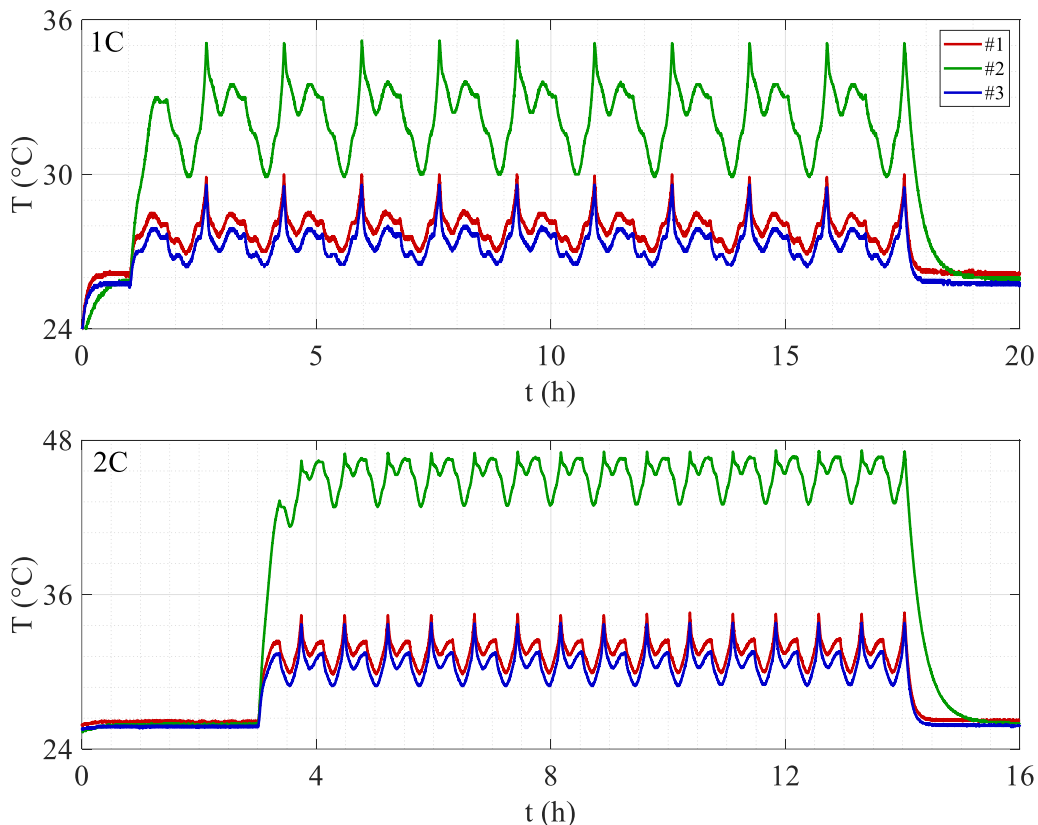


Fig. 3.24 Températures dans un assemblage parallèle dont la cellule centrale est isolée.

En parallèle, les élévations de température de chaque cellule sont proches de celles mesurées sur les cellules individuelles (Fig. 3.23). On notera une dynamique plus lente de la



stabilisation thermique de la cellule isolée, pour laquelle au moins trois cycles sont nécessaires pour atteindre le régime permanent. À 1C comme à 2C, la cellule centrale, isolée, produit un auto-échauffement qu'elle est incapable d'évacuer, correspondant à une élévation de 5 °C à 13 °C selon le test appliqué. Les cellules en périphérie quant à elles ont des températures contenues. On notera toutefois l'écart plus important entre leurs températures que ce que la Fig. 3.23 ne suggérerait. Ici cet écart peut être attribué à la baisse de courant dans la cellule n°3, qui compense l'importante élévation du courant dans la cellule n°2 suite à son isolation (Fig. 3.25) :

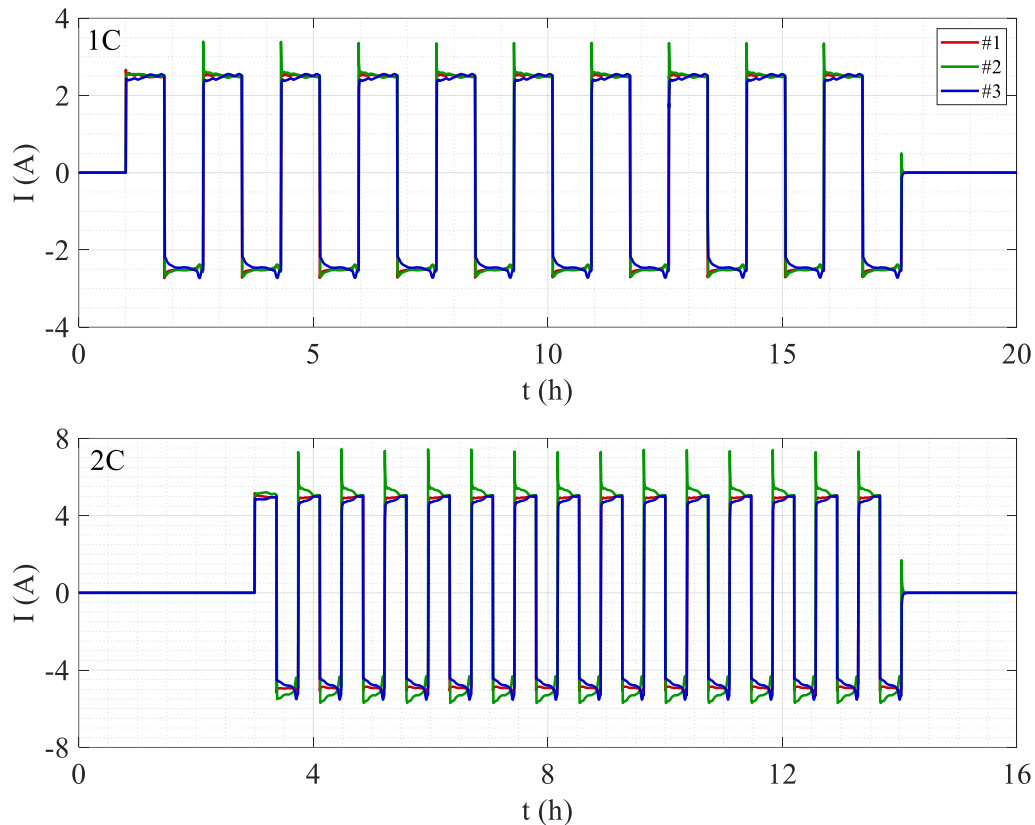


Fig. 3.25 Répartition des courants en parallèle lorsque la cellule centrale est isolée.

La répartition des courants pour chaque cellule est directement corrélée à sa température. La cellule centrale présente des pics et des niveaux de courants bien plus importants que les deux autres. À 1C, la cellule n°3 s'écarte du lot en raison de sa plus faible température. Il s'agit ici en principe d'un comportement "cyclique" : sa résistance initiale plus importante conduit à un appel de courant plus faible, et donc une baisse de sa température, contribuant à l'augmentation de sa résistance interne et donc à la baisse de son niveau de courant. Le même principe, mais inversé, s'applique sur la cellule n°2, bien que dans ce cas, c'est la température qui cause l'élévation de son courant. La répartition des courants n'est pas sans rappeler celle observée sur la Fig. 3.5, dans laquelle les écarts étaient dus à d'importantes résistances parasites d'un mauvais support. Ici, la meilleure qualité du support limite la contribution de ces résistances. Cette répartition extrême des courants résulte donc majoritairement de l'isolation de la cellule centrale. On notera également que l'effet de la température n'est pas aussi prononcé sur la capacité maximale que sur les résistances. En effet, les trois courants convergent en fin de charge et de décharge vers une valeur commune égale au tiers du courant de l'assemblage.

Ce résultat peut également se vérifier par la simulation. Ici, le même protocole est appliqué en simulation sur des cellules de caractéristiques identiques aux valeurs expérimentales. Compte-tenu du caractère identique des courants de charge et de décharge, on ne reproduira les simulations que sur les trois premiers cycles, et on comparera le troisième cycle expérimental au troisième cycle simulé.

D'abord, les évolutions des températures en simulation sont les suivantes (Fig. 3.26). À l'instar des simulations précédentes, on simule en ignorant les résistances du support (**Sim. A**) ou en les prenant en compte (**Sim. B**) :

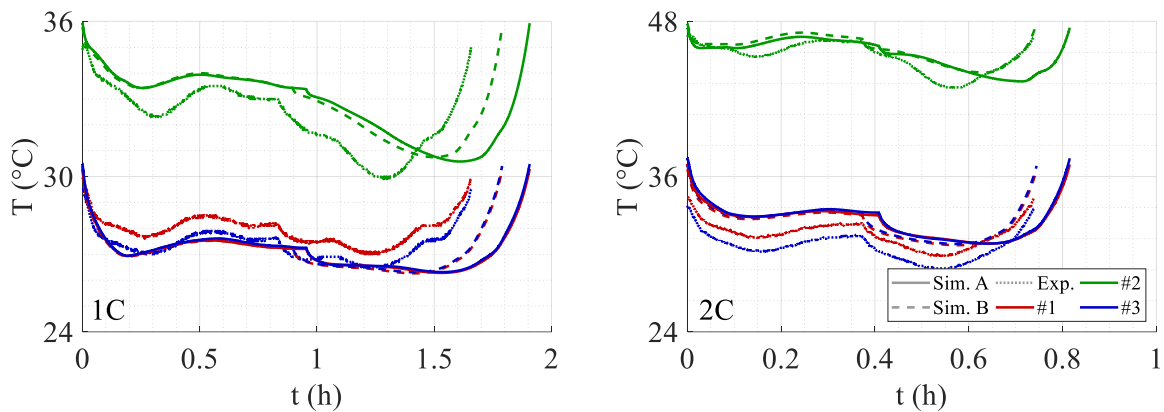


Fig. 3.26 Comparaison des températures expérimentales et simulées sur NCA à 1C et 2C.

Les courants résultants de ces écarts de températures sont les suivants (Fig. 3.27) :

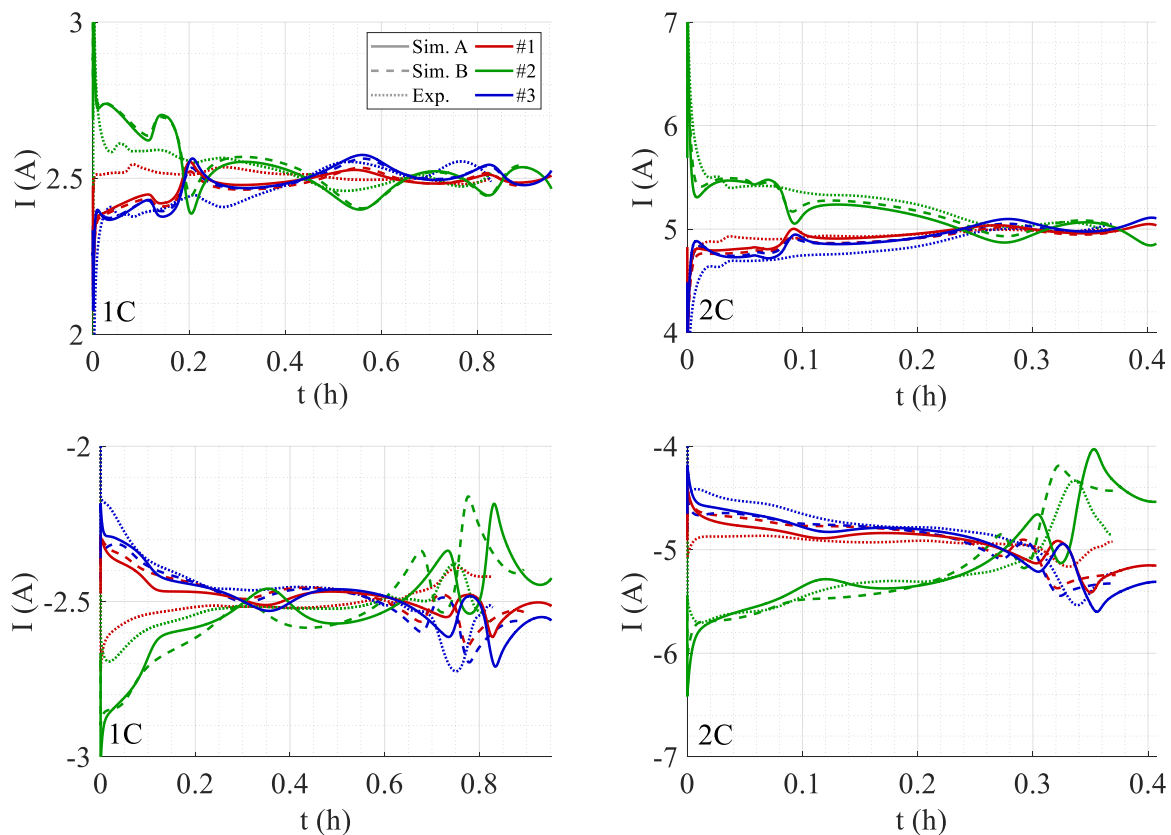


Fig. 3.27 Comparaison des courants expérimentaux et simulés sur NCA à 1C et 2C.

Ainsi, contrairement à ce qui a été avancé précédemment, les écarts entre les cellules n°1 et n°3 ne sont pas suffisamment prononcés en simulation pour reproduire les écarts en température et en courants expérimentaux. En pratique, cet écart peut donc être le fruit d'une résistance indésirable qui se serait insérée sur la voie n°3, à l'instar de l'étude en *C-rate*, ou d'une convection plus forte sur la voie n°1 permise par le positionnement des cellules dans l'enceinte, dont le flux d'air peut être entravé par les *shunts*. Deux simulations de ces conditions (l'une avec l'introduction d'une résistance supplémentaire sur la voie n°3, et l'autre avec l'ajout d'un gain sur le coefficient de convection de la voie n°1), ne permettent pas de reproduire les effets observés de façon fiable. L'ajout d'une résistance en série avec la voie n°3 modifie sensiblement la répartition des courants, mais agit très peu sur la température. À l'inverse, l'introduction d'un coefficient de convection permet d'ajuster la température de manière fidèle aux résultats expérimentaux, mais alors cet écart ne suffit pas à modifier de façon significative la répartition des courants entre les cellules n°1 et n°3.

Une troisième hypothèse se situe dans les différences de capacité et de masse des cellules, mais la capacité n'affecte pas la répartition initiale des courants ni la température des cellules, et les différences de masse entre les cellules sont inférieures à 0,1 %. La capacité thermique massique peut également jouer un rôle mais celle-ci est considérée égale pour chaque cellule compte-tenu des résultats obtenus dans des projets précédents<sup>[19,29]</sup>.

Quoi qu'il en soit, cet écart n'est *in fine* pas le problème le plus important auquel doit faire face l'assemblage, car si les courants sont différents, l'écart de température entre ces deux cellules reste de l'ordre de 0,5 °C. La plupart des phénomènes de dégradation étant principalement lié à la température de la cellule<sup>[113]</sup>, l'écart présent sur la cellule n°2 constitue en revanche une importante source de déséquilibre à long-terme. Ceci sera davantage étudié dans le Chapitre 4 lors d'un essai de vieillissement.

Puisque l'essai précédent a permis de montrer que la température des cellules en parallèle se stabilise après trois cycles de charge/décharge, les essais expérimentaux n'en subiront pas plus. Pour élargir le champ d'étude, les essais sont également répétés à différentes températures ambiantes. De plus, les essais à 2C étant en réalité en dehors des spécifications des cellules NCA, on ajoutera quelques cycles à 1,5C pour introduire une élévation de température intermédiaire et apprécier répartition plus fine des courants avec celle-ci. Le protocole est décrit ci-dessous et récapitulé dans la Table 3.3 suivante :

Table 3.3 Protocole de test de répartition des courants à différents *C-rates* et différentes températures ambiantes.

Étape	Action
1	Mise à température de test et relaxation pendant 3h.
2	Trois cycles charge/décharge CC 1C sans phase CV ni relaxation.
3	Relaxation pendant 3 h.
4	Trois cycles charge/décharge CC 1,5C sans phase CV ni relaxation.
5	Relaxation pendant 3 h.
6	Trois cycles charge/décharge CC 2C sans phase CV ni relaxation.
7	Relaxation pendant 3 h.
8	Répétition des étapes 1 à 7 pour les températures de 40 °C, 25 °C, et 0 °C.

La cellule centrale isolée, l'assemblage relaxe pendant 3 h à la température de test désirée. Trois cycles de charge/décharge à 1C sans phase CV ni relaxation sont réalisés, suivis de 3 h de relaxation pour assurer le bon retour à température ambiante de la cellule isolée. S'en

suit alors de nouveaux trois cycles de charge/décharge similaires à 1,5C, suivis de nouveaux par 3 h de relaxation. Enfin, trois cycles à 2C sont également réalisés suivis par 3 h de relaxation, après quoi, la deuxième température de test est réglée dans l'enceinte, et l'ensemble du protocole est reproduit à l'identique. Les températures testées sont, dans l'ordre, 40 °C, 25 °C, et 0 °C. L'évolution des températures dans ces différentes conditions est représentée ci-dessous (Fig. 3.28) :

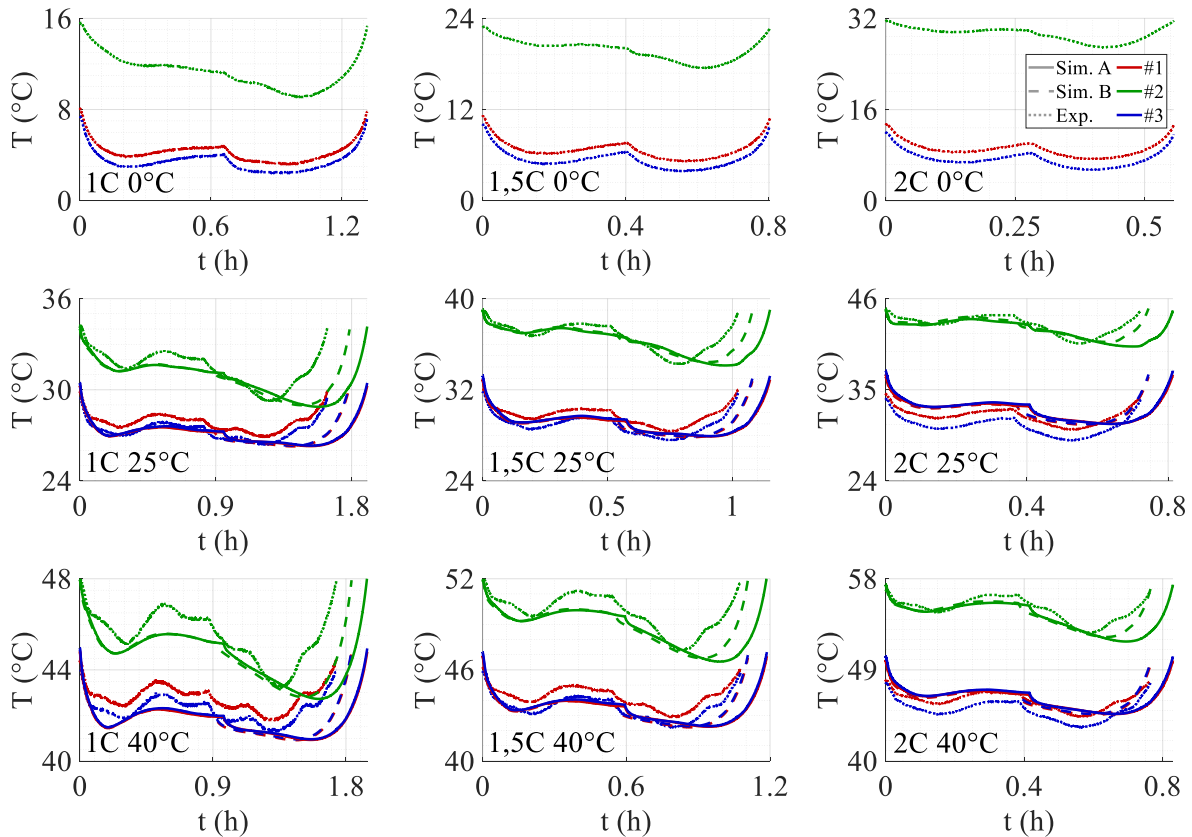


Fig. 3.28 Évolutions des températures expérimentales et simulées sur NCA à des C-rates de 1C, 1,5C, et 2C, pour des températures ambiantes de 0 °C, 25 °C, et 40 °C.

Sur ce nouvel essai, les résultats, aussi bien expérimentaux que simulés, ne sont pas drastiquement différents des essais précédents. On notera que les simulations à 0°C ne sont pas représentées, car le simulateur diverge dans ces conditions, à l'instar des résultats déjà présentés à la fin du Chapitre 2.

L'isolation plus faible du second matériau utilisé conduit, à 1C et à 2C, à une élévation de la température de la cellule n°2 d'environ 4 °C et 10 °C pour une température ambiante de 25 °C, soit 1 °C de moins par rapport à l'essai précédent, ce qui constitue finalement un effet assez comparable en pratique. Le même constat peut être fait en simulation en ajustant le coefficient de convection. Comme dans le premier essai, on retrouve l'écart entre les cellules n°1 et n°3, de 0,4 °C à 1,6 °C (en moyenne 1 °C) que la simulation ne parvient pas à reproduire. Cet écart ne semble pas suivre de corrélation bien précise ni avec le C-rate, ni avec la température ambiante. L'hypothèse d'un offset sur les thermocouples peut également être écartée puisque l'effet de cet écart thermique se manifeste sur la répartition des courants (à l'instar de l'essai précédent) en suivant les tendances attendues d'après l'analyse mathématique présentée en début de chapitre et les modèles thermiques d'impédances et d'OCV construits dans le Chapitre 2.

La répartition des courants expérimentaux et simulés, par exemple à 1,5C et pour une température ambiante de 25 °C, est la suivante (Fig. 3.29) :

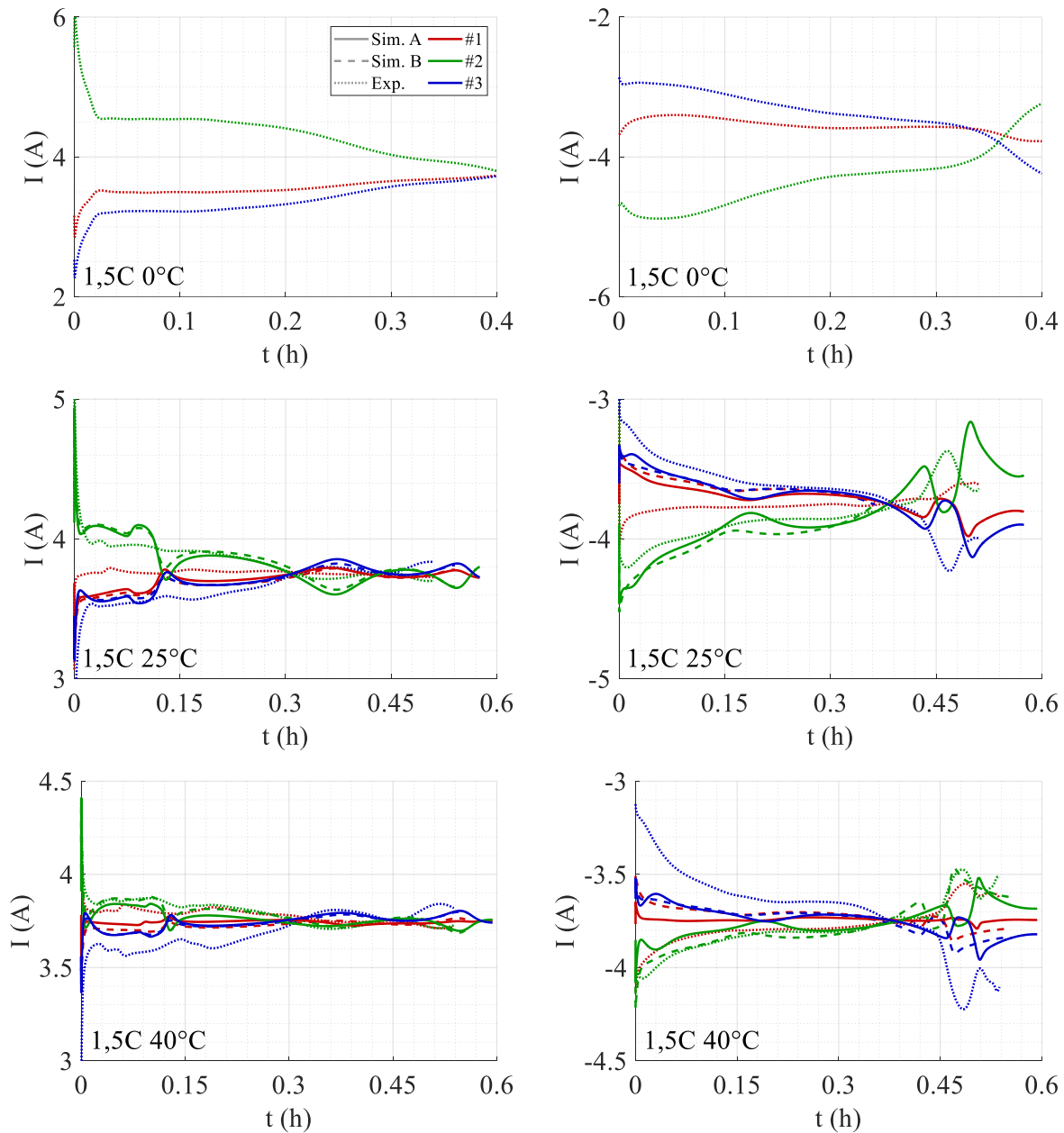


Fig. 3.29 Courants expérimentaux et simulés sur NCA à 1,5C et 0 °C, 25 °C, et 40 °C.

Conformément aux résultats précédents, la répartition des courants à 1,5C à 25 °C présente les mêmes caractéristiques qu'à 1C ou à 2C : la cellule n°2 présente des niveaux de courant plus importants en début de charge et de décharge en raison de sa résistance plus faible. Les cellules n°1 et n°3 présentent des différences notables déjà évoquées que la simulation ne reproduit pas de façon fidèle, bien qu'elle se situe globalement entre les deux courbes expérimentales de ces cellules. À 0 °C, l'écart en température plus important crée un écart de courant d'autant plus important entre la cellule n°2 et les autres. Additionnellement, les ondulations dans la courbe de courant étant le fruit des plateaux de tensions dans la courbe d'OCV, celles-ci ne sont pratiquement pas présentes à cette température. En effet, l'étude de la capacité incrémentale dans le Chapitre 2 montre qu'à froid, les pics d'IC sont moins nombreux

et globalement de plus faible amplitude (la cinétique chimique interne des cellules étant réduite). À 40 °C et pour les courants élevés présentés ici, l'auto-échauffement des cellules est tel que l'écart entre la cellule isolée et celles non-isolées est réduit comparé à l'écart mesuré aux autres températures testées. La conséquence sur les courants est manifeste sur la Fig. 3.29 : en charge, si le pic de courant initial reste prononcé sur la cellule n°2, l'ensemble des courants converge rapidement vers une valeur commune. En décharge en revanche, la répartition prend plus de temps à converger et la cellule n°2 reste éloignée des autres.

Sur la chimie NMC, les simulations de température et de courant conduisent à des conclusions proches. La simulation est ici réalisée sur des cellules dont les écarts relatifs en capacité et en résistance sont égaux à ceux des cellules NCA, afin de pouvoir ensuite les comparer (Fig. 3.30) :

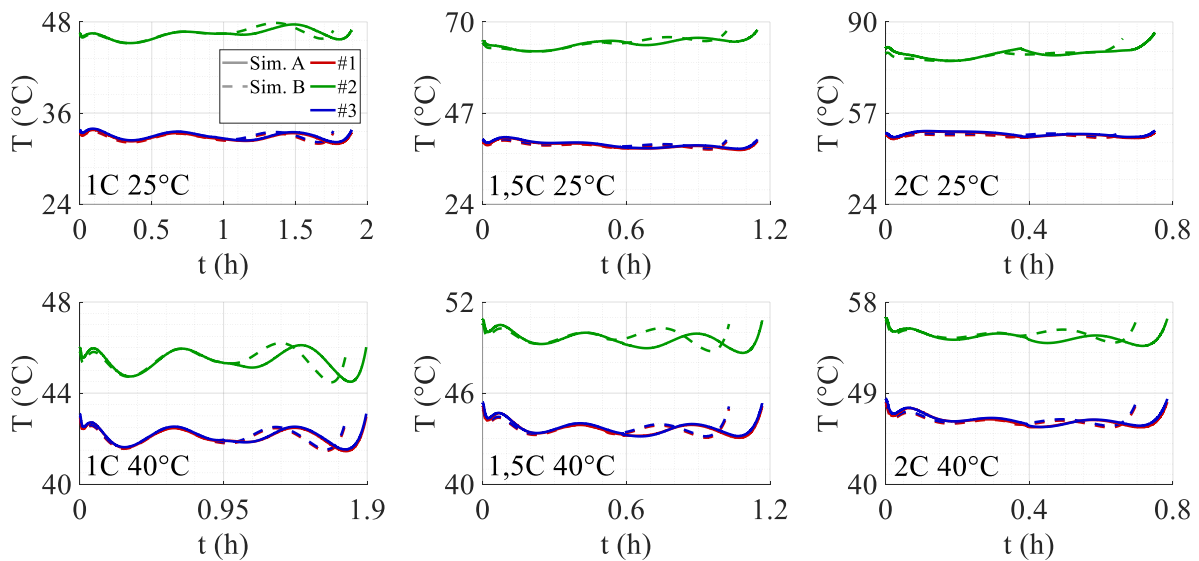


Fig. 3.30 Évolutions des températures simulées sur NMC à des  $C$ -rates de 1C, 1,5C, et 2C, pour des températures ambiantes de 25 °C et 40 °C.

Par rapport aux températures sur NCA, au bout de trois cycles de charge/décharge, pour un coefficient de convection similaire, la température de la cellule n°2 ne se stabilise pas aussi rapidement. Cet effet est toutefois assez peu marqué en simulation puisque les températures des cellules non-isolées sont "parallèles" à la température de l'isolée. Globalement, les variations de températures sur NMC présentent des formes distinctes des cellules NCA, avec des ondulations plus marquées. Cette différence peut s'expliquer par la différence de modèles thermiques entre les deux cellules. Toutefois, les résultats simulés sur NMC sont ici à analyser avec précaution, dans la mesure où les résultats de validation présentés en fin du Chapitre 2 sont insatisfaisants pour conclure sur l'aptitude du simulateur à représenter la réalité.

Néanmoins, la tendance globale des évolutions de température reste ici sensée : la cellule isolée présente une température plus élevée que les deux autres cellules. Les températures sont plus élevées au fur et à mesure que le  $C$ -rate augmente, bien que l'on notera que l'auto-échauffement des cellules est plus faible lorsque la température ambiante de l'enceinte est plus élevée. Ceci peut s'expliquer dans le modèle thermique par un coefficient de convection de l'enceinte plus important pour les températures ambiantes plus élevées. Les évolutions de courant simulé des cellules NMC sont représentés ci-dessous (Fig. 3.31) à 1,5C (à l'instar de la Fig. 3.29 sur NCA) :

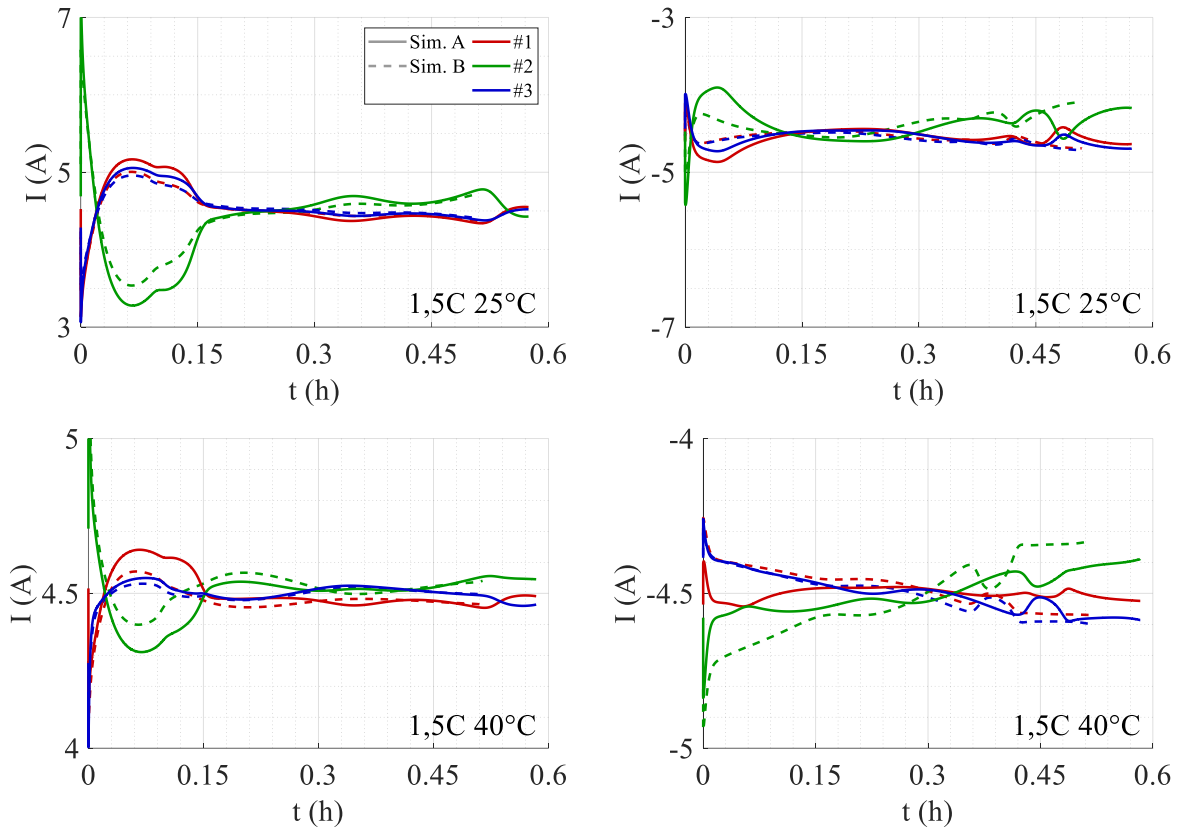


Fig. 3.31 Courants simulés sur NMC à 1,5C pour 25 °C et 40 °C.

Ici, contrairement aux cellules NMC, l'élévation de température sur la cellule n°2 ne cause la supériorité du courant appelé dans celle-ci que lors du pic initial de charge ou de décharge. Après quoi, les ondulations provoquent un échange de la hiérarchie des courants à tel point que la cellule n°2 voit son niveau de courant pratiquement inférieur aux deux autres cellules sur tout le reste du cycle. Cette observation se vérifie sur les deux types de simulation, en tenant compte ou non des résistances du support. Ici, l'incompatibilité des résultats de simulation avec les prédictions théoriques est directement liée à la faiblesse du modèle thermique des cellules NMC. Cette faiblesse est en partie partagée par le modèle des cellules NCA, en particulier à froid. Pour les températures plus élevées, le simulateur est globalement capable de reproduire la tendance générale des hiérarchies de courants observées expérimentalement.

À l'instar des essais précédents, on peut s'intéresser à l'effet de l'élévation de température d'une cellule (par rapport à l'ambiante) sur son énergie cumulée (Fig. 3.32). Dans ce cas, la tendance générale suggère une baisse générale de l'énergie absorbée ou délivrée lorsque l'écart avec la température ambiante augmente. Cette tendance présente toutefois des variations erratiques, très difficilement exploitables, ce qui s'explique par les nombreux paramètres intervenant dans la génération d'un écart de température. Ici, chaque point possède une condition différente de *C-rate*, de température ambiante, ou d'isolation. L'écart en température lui, tend à augmenter avec le *C-rate*, mais diminue avec la température ambiante. Or, comme vu précédemment, l'augmentation du *C-rate* dégrade l'énergie cumulée, tandis que la température ambiante, elle, affecte la capacité maximale des cellules, ce qui rend ces dernières incomparables pour différentes conditions de test. La seule conclusion exploitable de cette figure concerne la comparaison entre les différentes cellules, et la comparaison des résultats

expérimentaux et simulés. Si l'on ignore un point potentiellement aberrant de la chimie NCA, la simulation reproduit globalement les énergies cumulées expérimentales, moyennant un écart constant déjà observé dans les parties précédentes. Cette surestimation est plus prononcée pour la simulation sans résistances de support (**Sim. A**). En tout état de cause, l'ensemble des essais et des simulations démontre que l'écart de température plus prononcé sur la cellule n°2 ne résulte pas vraiment en une modification significative de son énergie cumulée comparée aux deux autres cellules.

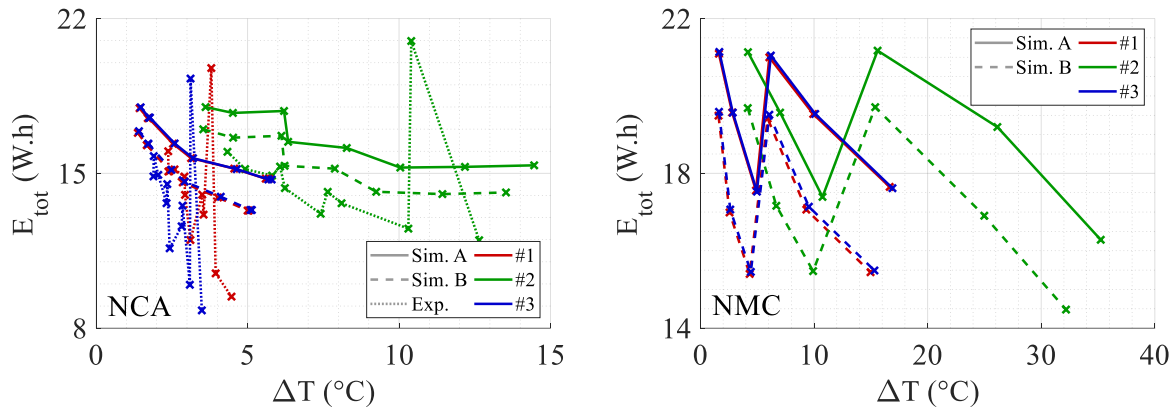


Fig. 3.32 Écarts en énergie en fonction de l'élévation de température sur NCA et NMC.

Toutefois, pour s'en assurer, il convient de mettre à profit le simulateur pour une étude différente. À défaut de simplement tenter de reproduire les essais expérimentaux, le simulateur peut ici être utilisé pour construire un essai difficilement réalisable en pratique. L'objectif étant d'évaluer l'énergie cumulée pour des élévations de température issues d'une convection dégradée, on ne souhaite faire varier ni le *C-rate*, ni la température ambiante. En pratique, cela requiert un protocole dans lequel diverses isolations sont placées successivement sur la cellule n°2, ce qui peut nécessiter une caractérisation extensive des propriétés isolantes de divers matériaux. Ceci n'est pas l'objectif de ce travail de thèse. En revanche, en simulation, il est facile de reproduire un tel protocole : il suffit simplement d'ajuster le gain sur le coefficient de convection de la cellule n°2. Dans ce cas, pour des gains variants de 0,1 à 1 (par pas de 0,1), l'élévation de température varie entre 0,5 °C et 12,5 °C (5 °C et 45 °C pour NMC), et ce de façon non linéaire. Dans ce cas, les énergies cumulées simulées sont les suivantes (Fig. 3.33) :

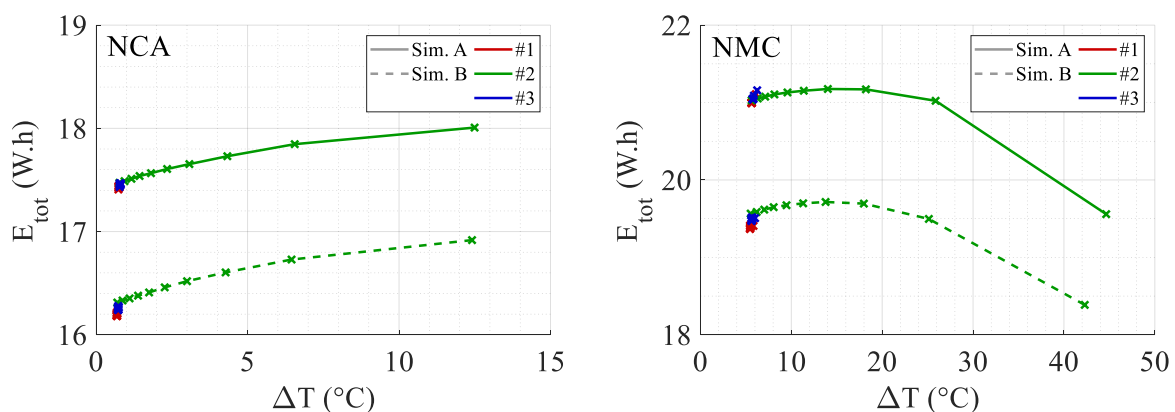


Fig. 3.33 Écarts en énergie simulés sur NCA et NMC à 1C et 25 °C pour différentes isolations.

Dans ce cas, à 1C et 25 °C, l'isolation progressive de la cellule n°2 conduit à une augmentation de son énergie cumulée, qui converge vers celui des deux autres cellules lorsque



l'isolation diminue. Cette augmentation, décorrélée de l'effet du C-rate et de la température ambiante, est davantage en lien avec les résultats attendus : une cellule plus chaude, de résistance plus faible et de capacité accrue, devrait intuitivement fournir plus d'énergie, ce qui est manifestement le cas en simulation. Une fois de plus, un écart constant persiste entre les simulations négligeant les résistances du support (**Sim. A**) et celles en tenant compte (**Sim. B**). Pour une élévation de température égale, il n'y a également pas de différences entre les comportements des cellules NCA et NMC, où, jusqu'à un  $\Delta T$  de 15 °C, l'énergie cumulée augmente pour les deux chimies. Au-delà, le modèle inadapté des cellules NMC conduit à une chute brutale d'énergie cumulée pour des élévations de températures très importantes. Celui-ci n'est toutefois pas le fruit d'un phénomène inattendu, mais plutôt de la lenteur avec laquelle la température se stabilise. Les écarts de courant sont alors eux-mêmes instables et l'intégration de ceux-ci lors du calcul de l'énergie cumulée conduit à une sous-estimation de l'énergie réellement mise en jeu sur un assemblage au fonctionnement stabilisé.

## 3.4 Conclusion

Dans ce troisième chapitre, un assemblage de trois cellules Lithium-ion est réalisé. Une étude théorique préalable permet de vérifier les effets respectifs d'un déséquilibre résistif ou capacitif sur un assemblage dont les cellules sont modélisées de façon simplifiée, à partir d'une source d'OCV linéaire et une résistance constante. Il en découle que les écarts résistifs causent des écarts dans les valeurs initiales des courants de charge et de décharge, tandis que les écarts de capacité altèrent la valeur finale stabilisée des courants répartis. Cette étude préliminaire permet alors, preuve matérielle à l'appui, de démontrer l'importance capitale d'un contact de très grande qualité pour connecter les cellules entre elles. Si les assemblages commerciaux, de par leur architecture soudée, ne semblent pas souffrir de déséquilibres majeurs, la construction d'un assemblage modulaire présente des difficultés résultant en une dégradation non négligeable des performances de l'assemblage. Cet effet est principalement prononcé à des  $C$ -rates élevés, supérieurs à  $C/2$ , pour lesquels les énergies cumulées expérimentales et simulées de l'assemblage divergent de façon importante selon que l'on tienne compte ou non des résistances propres à la connectique.

Cette répartition inhomogène des courants se retrouve également lorsque l'on étudie l'effet des états de santé des cellules. Dans un premier temps, l'effet du  $SoH_P$  est mesuré en réalisant un essai expérimental dans lequel une cellule est artificiellement âgée en ajoutant successivement des résistances *shunts* sur sa voie. Ceci permet d'éliminer la composante  $SoH_E$  qui se serait nécessairement insérée si une cellule véritablement vieillie avait été utilisée. Dans ce cas, à mesure que la résistance augmente, l'appel de courant initial en charge et en décharge augmente, conformément aux analyses théoriques préalables. L'analyse de l'énergie cumulée conduit toutefois dans ce cas à une conclusion contre-intuitive : si l'énergie traversée par la cellule dégradée diminue, celles des deux autres restent constantes et ne compensent pas l'énergie manquante. Ceci se vérifie aussi bien expérimentalement qu'en simulation, pour lesquelles la décroissance linéaire de l'énergie cumulée avec le  $SoH_P$  est identique. La simulation permet également de mesurer l'effet des résistances parasites propres au support en les négligeant ou non, ce qui permet alors de reproduire une situation plus proche d'un assemblage commercial soudé. Bien qu'un écart constant soit présent entre ces deux cas de figure, les tendances générales des grandeurs restent les mêmes. Additionnellement, la simulation permet également d'étudier des situations irréalisables en pratique. Il est donc possible de simuler une cellule de  $SoH_P$  dégradée et de  $SoH_E$  neuf sans faire appel à une succession de résistances shunts. Dans ce cas, pratiquement aucune différence n'est à déplorer entre les différents types de simulation, suggérant que la modélisation du  $SoH_P$  ne nécessite pas le niveau de complexité présenté dans le Chapitre 2, et qu'un simple décalage de la partie réelle de l'impédance suffit à reproduire son effet.

Dans un second temps, connaissant l'effet du  $SoH_P$  sur la répartition des courants et leur énergie cumulée, un essai sur un assemblage constitué d'une cellule de  $SoH_E$  dégradé et deux cellules neuves est réalisé. La diminution progressive du  $SoH_E$  est réalisée par l'introduction de cellules préalablement vieilles à des états de santé différents. Dans ce cas, l'effet de la baisse de capacité est également conforme à l'analyse théorique préliminaire : à mesure que le  $SoH_E$  diminue, un écart important se creuse entre la cellule concernée et les deux neuves. Compte-tenu de la faible évolution du  $SoH_P$  des cellules, son effet se manifeste de façon moindre que dans l'étude lui étant dédiée. L'effet prédominant du  $SoH_E$  conduit alors au même effet sur

l'énergie cumulée des cellules : les deux cellules neuves présentent des énergies cumulées constantes, non affectées par la présence d'une cellule dégradée à leur côté, tandis que cette dernière voit son énergie chuter linéairement avec son  $SoH_E$ . Cette tendance est vérifiée aussi bien expérimentalement qu'en simulation, et ce malgré des écarts importants sur la répartition des courants, pour laquelle la simulation parvient globalement à reproduire la tendance expérimentale, mais échoue à reconstruire les importantes ondulations observées en pratique.

Cet échec constitue toutefois une perspective d'amélioration, car l'ensemble de ces essais semble montrer une tendance du simulateur à sous-évaluer les valeurs d'impédances mises en jeu. Cet effet a notamment été observé à la fin du Chapitre 2 dans lequel les écarts dans les courbes de tension semblent convaincants, mais où les phénomènes de relaxation sont largement sous-estimés. L'inaptitude de la simulation à reproduire identiquement la répartition des courants peut donc se résoudre par une amélioration significative du modèle d'impédance théorique. Le simulateur tel quel constitue toutefois une excellente base d'étude puisque son objectif premier était principalement de reproduire des tendances et de quantifier des écarts moyens, choses qu'il réussit avec succès.

Ces deux études représentent toutefois des situations extrêmes d'assemblage qui se manifestent rarement dans une situation réelle. Une troisième étude concerne donc un problème plus souvent rencontré en pratique : l'effet d'un écart thermique. Ici, les trois cellules sont neuves mais celle en position centrale est isolée au moyen d'un enroulement de polyéthylène afin de réduire sa convection et de reproduire une situation analogue à une cellule au centre d'un assemblage commercial. Dans ce cas, différentes élévations de température sont produites à différents  $C$ -rates et à différentes températures ambiantes. L'élévation de température plus importante de la cellule isolée conduit alors à la diminution de sa résistance et l'augmentation de sa capacité, qui à leur tour conduisent à un courant appelé et délivré plus important que dans les deux autres cellules. Expérimentalement, un écart se forme également entre les deux cellules non isolées, dont les causes peuvent être multiples : erreur de manipulation dans la connectique, dégradation de la convection indésirée des cellules non-isolées, ou, plus probablement, un comportement naturel issu des différences intrinsèques que le simulateur ne parvient pas à reproduire, faisant écho à la sous-estimation des résistances mentionnée précédemment. Ce problème est paradoxalement inversé pour les faibles températures où la simulation diverge, en raison d'une surestimation de la résistance, conduisant à l'arrêt prématuré de l'essai. Malgré cela, pour les températures chaudes, la simulation reproduit avec fidélité les variations de température, ainsi que les tendances générales observées sur les courants. En ce qui concerne les énergies cumulées, les données expérimentales suggèrent peu de différences entre la cellule isolée et les autres. Cependant, compte-tenu des nombreux facteurs parasitant cette évolution, seule la simulation permet de correctement conclure sur l'effet de la température. Celle-ci démontre alors que l'énergie cumulée augmente en réalité avec l'élévation de température, conformément aux attentes. À l'instar des autres essais, les cellules non-isolées ne sont pas affectées par ce déséquilibre et présentent une énergie cumulée constante ainsi qu'une élévation de température elle-même constante.

Cette constance de l'énergie cumulée n'est toutefois pas anodine : dans certains cas, celle-ci résulte d'une compensation entre la réduction des temps de cyclage et l'augmentation du courant (et donc de la puissance, compte-tenu de la très forte proximité des tensions des cellules en parallèle). Si ce chapitre met en évidence les effets non négligeables d'importants déséquilibres sur le fonctionnement de l'assemblage, il permet difficilement de conclure sur la

dégradation à long-terme des cellules. L'effet du déséquilibre étant manifeste aussi bien sur un support artisanal tel que celui proposé, que sur un assemblage idéal sans résistances parasites, la question fondamentale de l'équilibrage parallèle demeure. Ici, les déséquilibres extrêmes suggèrent un besoin de limiter les écarts en courant, toutefois, la réalisation pratique du support introduit une détérioration non négligeable des performances susceptible de dégrader encore plus le vieillissement d'un assemblage qu'une soudure ne le ferait.

La réponse à cette question se trouve donc dans le chapitre suivant. Dans ce chapitre, deux assemblages chacun constitués de trois cellules neuves seront mis à vieillir en cyclage selon des protocoles différents. Dans les deux cas, la cellule centrale est isolée de façon identique aux essais réalisés dans ce Chapitre 3. Afin d'accélérer le vieillissement, les cellules seront vieilles à 45 °C et à 1,5C (limite de courant recommandée du constructeur, au-delà de laquelle le vieillissement est considéré comme abusif). L'objectif de ce chapitre sera alors, conjointement aux analyses réalisées précédemment, de déterminer si la dynamique de vieillissement permet de compenser les effets des déséquilibres en courants importants observés cycles après cycles.



# Chapitre 4 - Vieillissement des assemblages parallèles

---

## Table des matières

---

4.1 Introduction .....	142
4.2 Essais expérimentaux de vieillissement .....	143
4.2.1 Protocole de test.....	143
4.2.2 Effet de l'isolation thermique sur les <i>SoHs</i> des cellules en parallèle.....	146
4.2.3 Répartition des courants et effet de la phase <i>CV</i> .....	152
4.3 Simulations du vieillissement.....	157
4.3.1 Comparaison aux essais expérimentaux sur NCA.....	157
4.3.2 Comparaison des simulations NCA/NMC.....	160
4.3.3 Extension à d'autres conditions de test .....	162
4.4 Validité des outils de diagnostic.....	165
4.4.1 Exploitation de la phase <i>CV</i> en fin de charge .....	165
4.4.2 Estimation par la capacité incrémentale .....	167
4.5 Conclusion.....	170

---

## 4.1 Introduction

Cette partie fait directement suite à l'étude de l'effet de l'isolation thermique présentée dans le Chapitre 3. Si la variation induite sur l'énergie de la cellule est moindre que lors de l'étude des assemblages hybrides, constitués de cellules neuves et préalablement vieilles, la présence d'un écart thermique au sein d'un assemblage représente une problématique courante susceptible d'être rencontrée dans un grand nombre de scénarios. De plus, l'état de santé étant principalement affecté par la température, la présence d'un écart entre les cellules peut suggérer une vitesse de dégradation très différente au sein d'un même assemblage. Cet écart constitue alors, à long-terme, une source de déséquilibre supplémentaire dont l'effet est difficilement prévisible.

En effet, les principaux effets de la dégradation de la cellule se manifestant par une baisse de capacité et une augmentation de la résistance interne, la première hypothèse consiste à observer une baisse progressive du courant dans la cellule concernée, laquelle conduit alors à une baisse de son auto-échauffement et donc de sa dégradation. Dans ce cas, les vitesses de dégradation des cellules pourraient se rejoindre et les *SoHs* converger à long-terme. Si cette hypothèse se vérifie, il sera alors intéressant de repérer la position de ce point de convergence comparée aux critères de défaillance typiquement utilisés pour les cellules Lithium-ion.

Ceci permettra alors de justifier de l'éventuel besoin d'un équilibrage parallèle compte-tenu des contraintes de mesures présentées dans le chapitre précédent, ou, à minima, d'apporter des éléments d'améliorations possibles à intégrer au sein des outils de diagnostic d'état de santé déjà existants. Les objectifs de ce quatrième et dernier chapitre sont donc les suivants :

- Présenter l'évolution des états de santé individuels de trois cellules en parallèle.
- Valider l'aptitude du simulateur à reproduire les états de santé en vieillissement.
- Evaluer l'aptitude des outils de diagnostic à estimer l'état de santé d'un assemblage.

Ce chapitre est découpé de la façon suivante : d'abord, une campagne de vieillissement réalisée sur deux assemblages est présentée. Ces assemblages sont constitués de cellules neuves préalablement rodées, et la cellule centrale est isolée de façon identique aux essais présentés dans le Chapitre 3. Similairement, l'un des assemblages cycle en suivant un protocole *CC* uniquement. L'autre assemblage subit quant à lui un cyclage *CC/CV* en charge afin d'évaluer l'effet de cette phase, celle-ci étant réalisée dans un grand nombre de protocoles classiquement utilisés.

Une comparaison de ces résultats avec ceux de la simulation est ensuite proposée. Celle-ci permettra de valider le modèle de vieillissement construit au sein du Chapitre 2, et de proposer des pistes d'amélioration ou de simplification. La simulation permettra également d'étudier le vieillissement des cellules NMC, les essais expérimentaux n'étant réalisés que sur chimie NCA. Elle permettra également de construire des simulations de vieillissement pour d'autres protocoles ou conditions de vieillissement difficilement réalisables en pratique, tel qu'avec des isolations croissantes, à l'instar de l'étude présentée en fin du Chapitre 3.

Enfin, une analyse succincte des possibilités de diagnostic d'état de santé sera présentée afin de déterminer si les écarts de *SoHs* entre les cellules et l'assemblage nécessitent une attention particulière ou si, au final, ceux-ci peuvent être entièrement négligés. Une conclusion en lien avec cette analyse et la réponse à cette question clora alors ce chapitre.

## 4.2 Essais expérimentaux de vieillissement

Cette première partie est consacrée à l'étude expérimentale du vieillissement des assemblages. L'objectif est ici d'évaluer l'effet à long terme de l'isolation thermique sur la répartition des *SoHs* individuels des cellules constituant cet assemblage.

Des approches similaires ont déjà été étudiées dans la littérature, généralement dédiées à des écarts bien spécifiques, identiques à ceux présentés dans le chapitre précédent. Il en résulte qu'en vieillissement, les écarts de résistances conduisent à un auto-échauffement plus prononcé et donc une réduction de la durée de vie de l'assemblage, mais que l'écart relatif des résistances joue un rôle plus important que la valeur absolue des résistances individuelles<sup>[114]</sup>. Parfois, les écarts résistifs et capacitifs ne sont pas la principale source de dégradation, et d'autres paramètres tels que la vitesse d'autodécharge contribuent davantage à la réduction de la durée de vie de l'assemblage<sup>[115]</sup>. Enfin, à l'instar de ce manuscrit, d'autres études se concentrent directement sur l'effet d'un écart thermique en chauffant directement les cellules. Dans ce cas, l'élévation et l'écart de la température entre les différentes cellules contribuent tous deux à l'accélération de la dégradation de l'assemblage, conformément aux assertions déjà introduites. Ces observations sont manifestes aussi bien sur des assemblages parallèles<sup>[113]</sup> que sur des cellules dont l'architecture est similaire à un assemblage parallèle (cellule dont les éléments sont soudés entre eux à l'intérieur<sup>[116]</sup>, ou cellules de très grandes dimensions<sup>[108,109]</sup>). Elles se vérifient également en simulation sur des modèles électrochimiques.

L'objectif de cette partie n'est donc pas de reproduire ces essais mais plutôt de monitorer individuellement les variations d'état de santé graduelles de chaque cellule au sein de l'assemblage en fonction de son isolation, et ce, comparé à des cellules vieillissant individuellement.

### 4.2.1 Protocole de test

Cet essai est réalisé sur un ensemble de huit cellules NCA dont les caractéristiques sont listées dans le tableau ci-dessous.

Table 4.1 Capacités maximales initiales des cellules utilisées.

Cellule n°	1	2	3	4	5	6	7	8
$Q_{i,max}$ (A.h)	2,468	2,468	2,441	2,434	2,433	2,478	2,482	2,469

Ces cellules sont séparées en trois lots : les deux premières cellules servent de références à l'essai et sont vieillessement individuellement. En particulier, la deuxième cellule est isolée de façon similaire aux essais du chapitre 3, à savoir enroulée dans un matériau isolant sur une partie de sa longueur. Compte-tenu des résultats précédents, le vieillissement appliqué sur les cellules se fera à 1,5C et 45 °C, capable de créer un écart de 6 °C sur la cellule isolée, ce qui permet d'atteindre des conditions de température et de courant importantes sans dépasser à priori les recommandations constructeur (4 A maximum, soit 1,6C, et 60 °C en charge sur ces cellules) au-delà desquelles l'essai serait considéré abusif sur des périodes de tests étendues. Sur ces cellules individuelles, seuls des cycles *CC* en charge et décharge sont réalisés, sans relaxation intermédiaire, à l'instar des essais réalisés précédemment.

Les deux autres lots forment les deux assemblages parallèles sur lesquels les vieillissements sont réalisés. Le premier (cellules n°3, n°4, et n°5) est constitué des trois cellules



déjà utilisées dans le chapitre précédent et dont l'état de santé est considéré neuf (supérieur à 97 %). Cet assemblage subit un vieillissement identique aux cellules individuelles, à savoir du cyclage *CC* sans relaxation. Le second assemblage (cellules n°6, n°7, et n°8) quant à lui est construit identiquement au premier, mais subit un cyclage *CCCV* en charge (*CC* en décharge), sans relaxation intermédiaire. Le courant de coupure de la phase *CV* correspond à  $C/20$  pour l'assemblage. La cellule centrale de chacun de ces deux assemblages est isolée, de façon analogue à la cellule n°2.

Avant de procéder au vieillissement, et tous les six jours environ, un *check-up* hors ligne est réalisé (Fig. 4.1). Celui-ci consiste en l'évaluation des capacités et des impédances de chaque cellule de façon individuelle. Ce *check-up* est réalisé à 25 °C et les isolations des cellules concernées sont retirées sans procéder au démontage des assemblages. Seules les résistances shunts, dédiées à la mesure des courants en parallèle, sont déconnectées, afin d'éliminer la faible chute de tension qu'elles introduisent.

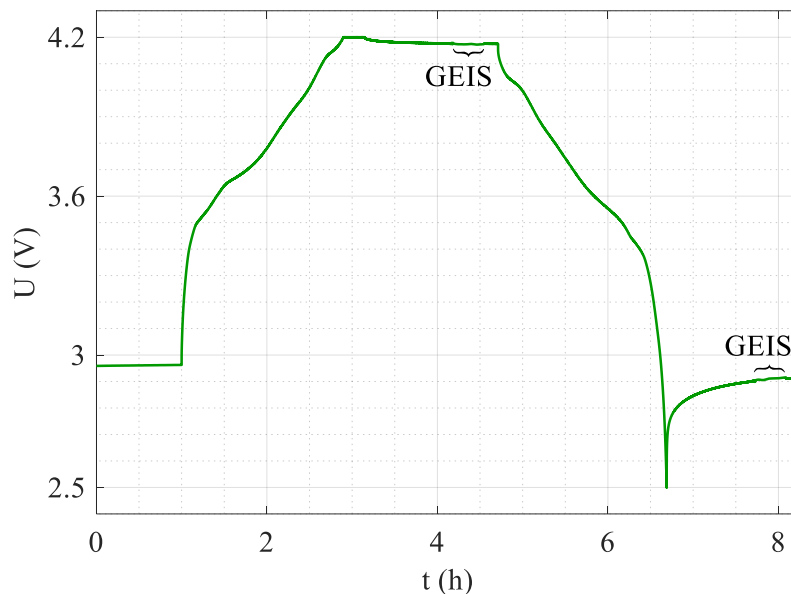


Fig. 4.1 Chronogramme de tension pour le protocole de *check-up* appliqué.

Plus précisément, le *check-up* consiste en une relaxation d'une heure durant laquelle la température se stabilise, suivie d'une recharge *CCCV* à  $C/2$  et d'une relaxation d'une heure. Compte-tenu de la proximité des spectroscopies d'impédance au-delà d'un *SoC* de 30 %, une spectroscopie est ici réalisée à l'état chargé. Cette spectroscopie est réalisée entre 10 kHz et 10 mHz, avec un courant d'amplitude  $C/20$ . S'en suit alors une période de relaxation de 10 minutes suivie d'une décharge *CC* à  $C/2$ . La décharge est suivie d'une relaxation d'une heure et d'une seconde spectroscopie d'impédance identique à la précédente. L'impédance étant maximale à l'état déchargé, ces deux spectroscopies permettent d'encadrer l'impédance de la cellule au cours de son vieillissement. Cette spectroscopie est suivie d'une relaxation de 10 minutes puis de la reconnexion des résistances shunts sur les assemblages, ainsi que la réinstallation de l'isolant sur les cellules concernées pour reprendre la campagne de cyclage.

La Fig. 4.2 ci-après présente les capacités et impédances de chacune des cellules à l'issue du *check-up* initial, donc les caractéristiques serviront de référence pour le calcul des  $SoH_E$  et  $SoH_P$ .

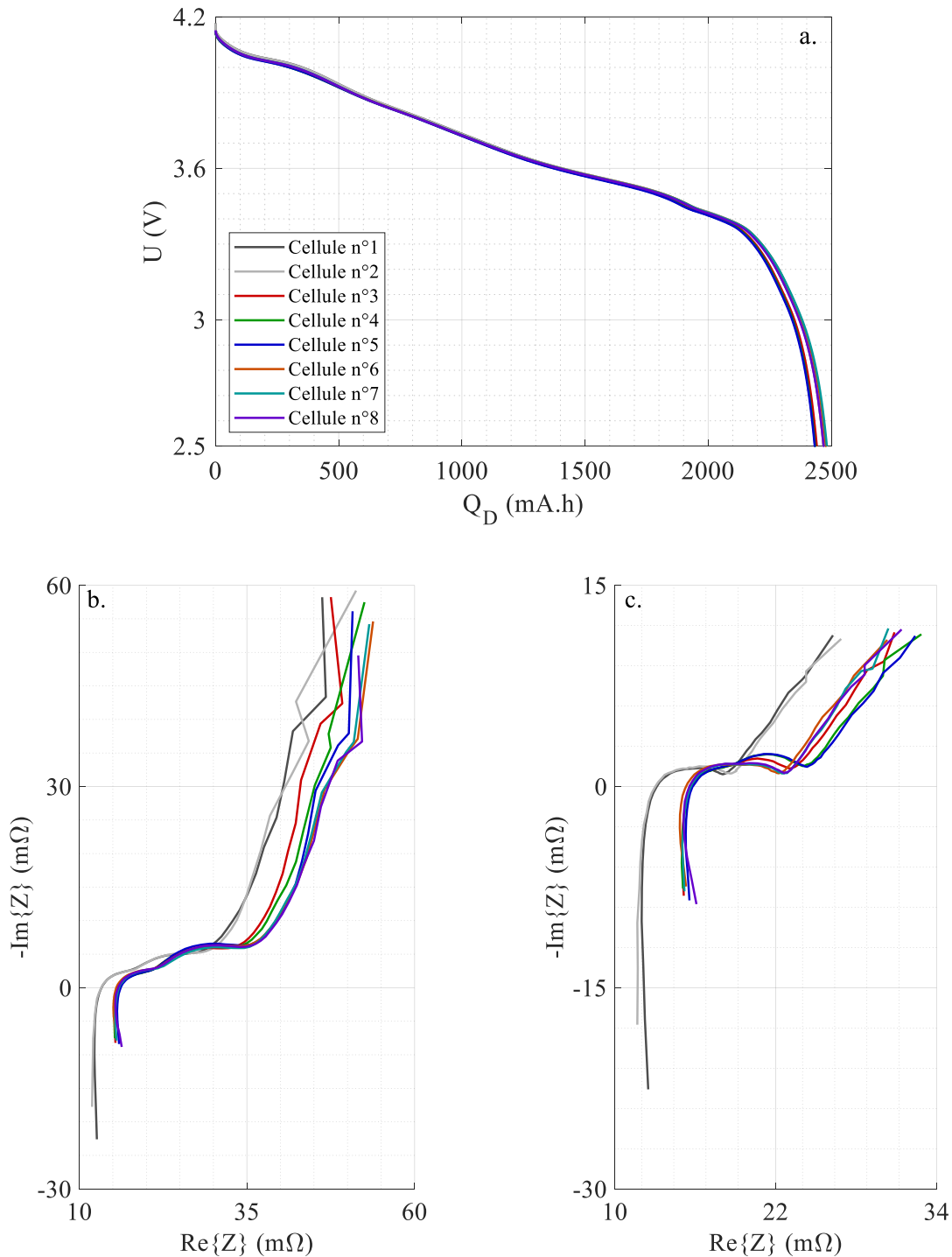


Fig. 4.2 Capacités maximales (a) et impédances à SoC 0 % (b) et SoC 100 % (c) à l'issue du *check-up* initial des cellules utilisées.

On notera l'écart d'environ 2,5 m $\Omega$  entre les impédances des cellules n°1 et n°2 et les autres, qui s'explique par la différence dans les supports utilisés. Les cellules individuelles sont mesurées sur les supports commerciaux disponibles tandis que les cellules assemblées sont mesurées à partir des supports construits dans le Chapitre 3, et qui induisent une résistance par voie jusqu'à 1,4 m $\Omega$ . Le reste de l'écart est attribuable à la différence de point de mesure au niveau des languettes des cellules. On notera malgré tout la proximité des courbes d'impédances de ces cellules, confirmant la répétabilité du support. Pour les cellules assemblées, les écarts

relatifs en capacité sont inférieurs à 0,4 %, tandis que les écarts résistifs sont inférieurs à 2,4 % (pour la chute Ohmique). Sur les cellules n°3, n°4, et n°5, une faible dégradation de leurs états de santé peut être observée. Comparé à leurs états initiaux du Chapitre 3, leurs  $SoH_E$  sont en réalité de 97 % tandis que leur  $SoH_P$  est inactif. On les considère donc comme neuves.

### 4.2.2 Effet de l'isolation thermique sur les $SoHs$ des cellules en parallèle

A l'issue de la campagne de vieillissement, les cellules ont réalisé entre 469 cycles (CC/CV) et 875 cycles (CC uniquement) sur une période d'un mois. La campagne de vieillissement s'est arrêtée lorsque toutes les cellules ont atteint un  $SoH_E$  inférieur ou égal à 80 %. Les températures enregistrées sur les cellules durant cet essai sont reportées sur la Fig. 4.3 suivante :

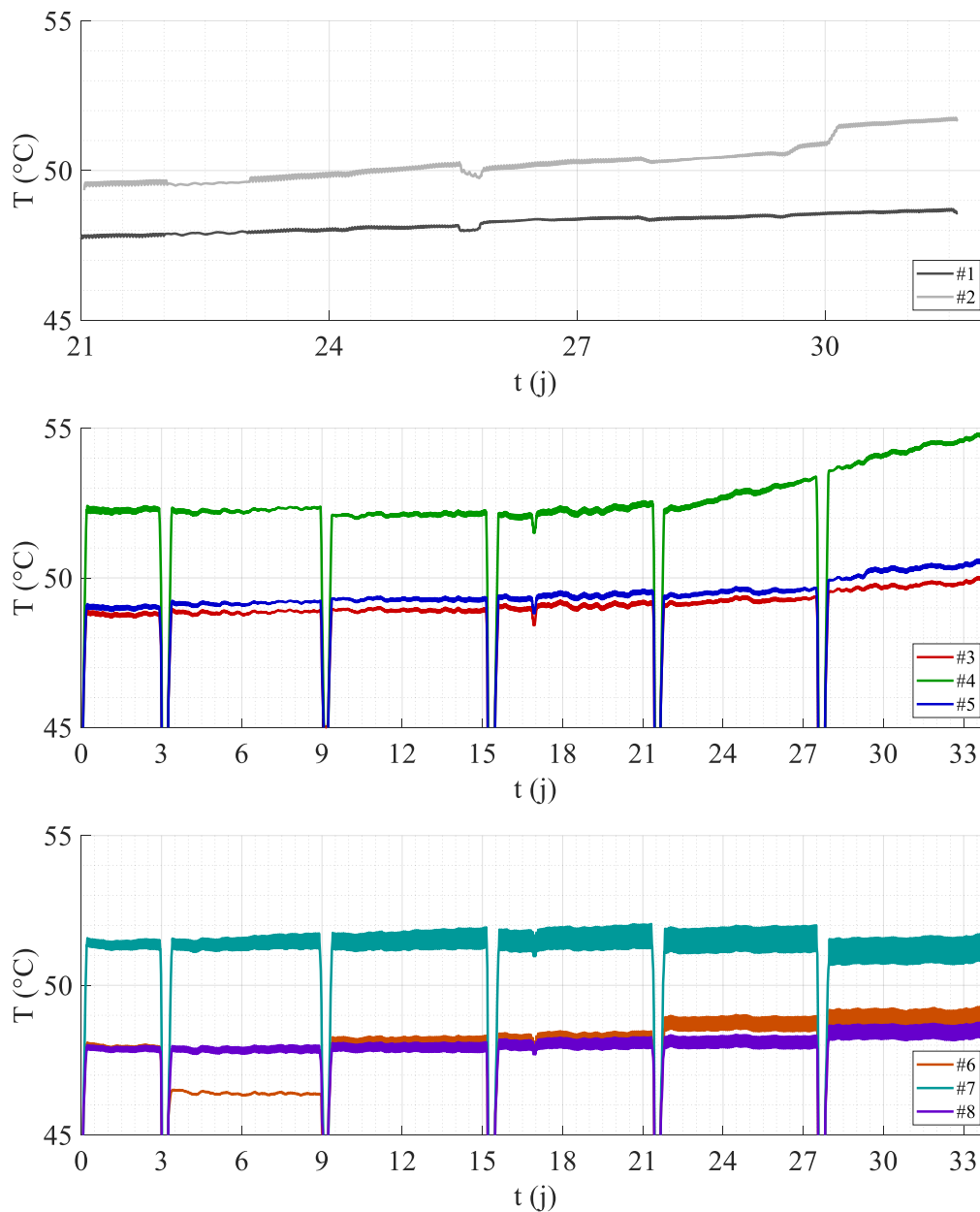


Fig. 4.3 Températures des cellules lors de la campagne de vieillissement.

Ici, les températures sont moyennées sur une période de 3 h pour plus de lisibilité. Plusieurs observations peuvent être réalisées à partir de la Fig. 4.3. D'abord, les températures n'ont pas été enregistrées tout au long de l'essai, en raison de différents problèmes informatiques. Néanmoins, ces températures restent exploitables. L'objectif principal de leur mesure à long-terme est double : d'abord, on souhaite confirmer la présence d'une élévation de température supérieure pour les cellules isolées. Sur cette figure, les cellules n°2, n°4, et n° 7 sont isolées, et, pour chacune d'entre-elles, un écart significatif est systématiquement observé, de l'ordre de 2,1 °C entre les cellules n°1 et n°2, de 3,2 °C entre les cellules n°3, n°5, et la n°4, et de 3,1 °C entre les cellules n°6, n°8, et la n°7.

Ensuite, on cherche à déterminer si l'écart de température reste constant sur la durée de l'essai, l'auto-échauffement étant supposé augmenter à mesure que la cellule vieillit<sup>[117,118]</sup>. Ici, la mesure de température incomplète sur les cellules de références semble indiquer une augmentation progressive de la température d'auto-échauffement en fin de vie. Sur les deux assemblages, cette observation ne se vérifie pas toujours. Globalement, l'assemblage en cyclage *CC* uniquement possède des températures constantes sur les deux premiers tiers de l'essai. Au-delà, une augmentation globale des températures des cellules est observée, avec une divergence croissante entre les cellules. Sur l'assemblage en cyclage *CC/CV*, les cellules non isolées voient leur température progressivement augmenter en fin de vie, avec une divergence faiblement croissante. La cellule isolée en revanche, présente une température décroissante au fur et à mesure de son vieillissement, avec une convergence possible pour des états de santé plus avancés.

Ceci peut suggérer une différence de comportement fondamentalement différente pour cette cellule isolée, en raison de sa phase *CV*, bien qu'il soit difficile d'attribuer cet écart uniquement à celle-ci, dans la mesure où les deux autres cellules voient leurs températures augmenter. On notera par ailleurs l'écart de température important sur la cellule n°6 lors de la deuxième période de cyclage (entre 3 et 9 jours) à ignorer : cet écart est dû au décollement du thermocouple durant l'essai. La température se situe en réalité au même niveau que durant les premières et troisièmes périodes de cyclages (ce qui peut se confirmer en analysant la répartition des courants de ces cellules sur la Fig. 4.9, où les courants de la cellule n°6 augmentent progressivement). Avant d'étudier cette répartition des courants et l'effet possible de la phase *CV* en cyclage, on compare sur la Fig. 4.4 les états de santé enregistrés au cours du vieillissement pour chacune des cellules ainsi que les assemblages qu'elles constituent. Pour chaque cellule, le  $SoH_E$  est défini comme le rapport de la capacité maximale déchargée à un instant  $t$  ou un cycle  $n$  donné et sa capacité maximale déchargée initiale. Dans le cas des  $SoH_E$  en ligne, la capacité maximale déchargée à l'issue du premier cycle est utilisée, sans quoi un *offset* apparaît en raison de la condition de test différente des mesures de capacités traditionnellement réalisées à  $C/2$  et 25 °C. Pour les assemblages, le  $SoH_E$  peut être basé sur l'élément le plus âgé, la moyenne des états de santé des cellules le composant, ou le ratio des énergies totales disponibles<sup>[119]</sup>. Ici, on choisit de le calculer en ignorant la présence de cellules parallèles et en considérant l'assemblage comme une cellule unique de plus grande capacité. La relation entre les  $SoH_E$  d'un assemblage et des cellules individuelles est alors la suivante :

$$SoH_E^{Pack}(t, n) = \frac{Q_{1,max}(t, n) + Q_{2,max}(t, n) + Q_{3,max}(t, n)}{Q_{1,max}(0,1) + Q_{2,max}(0,1) + Q_{3,max}(0,1)} \quad (4.1)$$

où  $Q_{i,max}(t, n)$  est la capacité maximale de la cellule  $i$  au temps  $t$  ou au cycle  $n$ .

Les  $SoH_E$  des cellules et des assemblages durant l'essai sont les suivants (Fig. 4.4) :

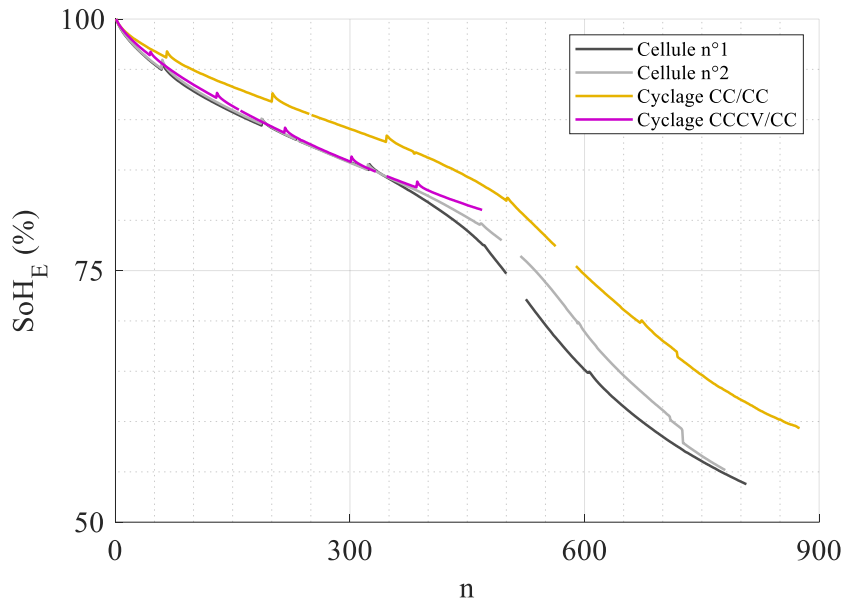


Fig. 4.4  $SoH_E$  en ligne des cellules de références et des assemblages, calculés via l'Eq. 4.1.

D'abord, il convient de mentionner la présence d'interruptions dans les courbes d'état de santé. Celles-ci sont issues de coupures informatiques lors de l'enregistrement des points. Les appareils ayant continué d'appliquer leurs protocoles, il convient d'ignorer ces points. Si l'on compare les deux cellules de référence, l'effet de la température est, jusqu'à 85 %, négligeable. Ceci n'est pas surprenant compte-tenu du faible écart entre les deux cellules. Au-delà, une divergence apparaît, mais la cellule la plus chaude est celle qui vieillit le moins vite. Deux hypothèses peuvent expliquer cet écart. Dans la première, l'écart de température conduit à une accélération de l'augmentation de la résistance, ce qui réduit indirectement la plage de  $SoC$  de la cellule n°2 et ralentit donc sa baisse de capacité. Cette hypothèse peut se vérifier en analysant les spectres d'impédance pour chacun des *check-up*. La seconde hypothèse consiste à considérer l'écart de température entre les deux cellules trop faible pour être responsable de cette variation de  $SoH_E$ , et que celle-ci se justifie donc par les variations intrinsèques entre les deux cellules. Dans ce cas, une campagne de vieillissement supplémentaire serait nécessaire sur un lot de plusieurs cellules pour évaluer l'influence des écarts statistiques de ces cellules sur leurs baisses de capacité.

Si l'on compare le vieillissement de ces cellules à celui de l'assemblage cyclant en mode  $CC$  uniquement, ce dernier semble vieillir considérablement moins vite que les deux cellules individuelles. Ici on peut directement attribuer cet écart à la plage de cyclage réduite en raison des résistances introduites par la connectique. Enfin, l'assemblage cyclant en mode  $CCCV$  semble vieillir plus rapidement que celui en mode  $CC$ , et de façon analogue aux cellules individuelles. Cet écart peut se justifier par la présence de la phase  $CV$  susceptible d'accélérer la baisse de capacité.

Cependant, compte-tenu des différents protocoles utilisés, la comparaison de ces  $SoH_E$  peut être remise en question. De plus, les  $SoH_E$  étant ici présentés en ligne, l'effet de l'isolation sur une seule cellule est difficilement mesurable, en particulier si l'on considère les écarts de capacités pouvant être chargés ou déchargés dans des cellules de températures différentes. C'est pourquoi, par la suite, il est préférable de comparer les cellules de façon individuelle, et sur la

base de leurs *check-up* hors-ligne. De plus, au lieu de représenter leurs  $SoH_E$  en fonction du nombre de cycles ou de la durée de cyclage, on les représentera en fonction de leur énergie cumulée (introduite dans le chapitre précédent) afin d'établir une comparaison objective de l'effet des différents protocoles sur la vitesse de dégradation pour une même quantité d'énergie fournie à l'application.

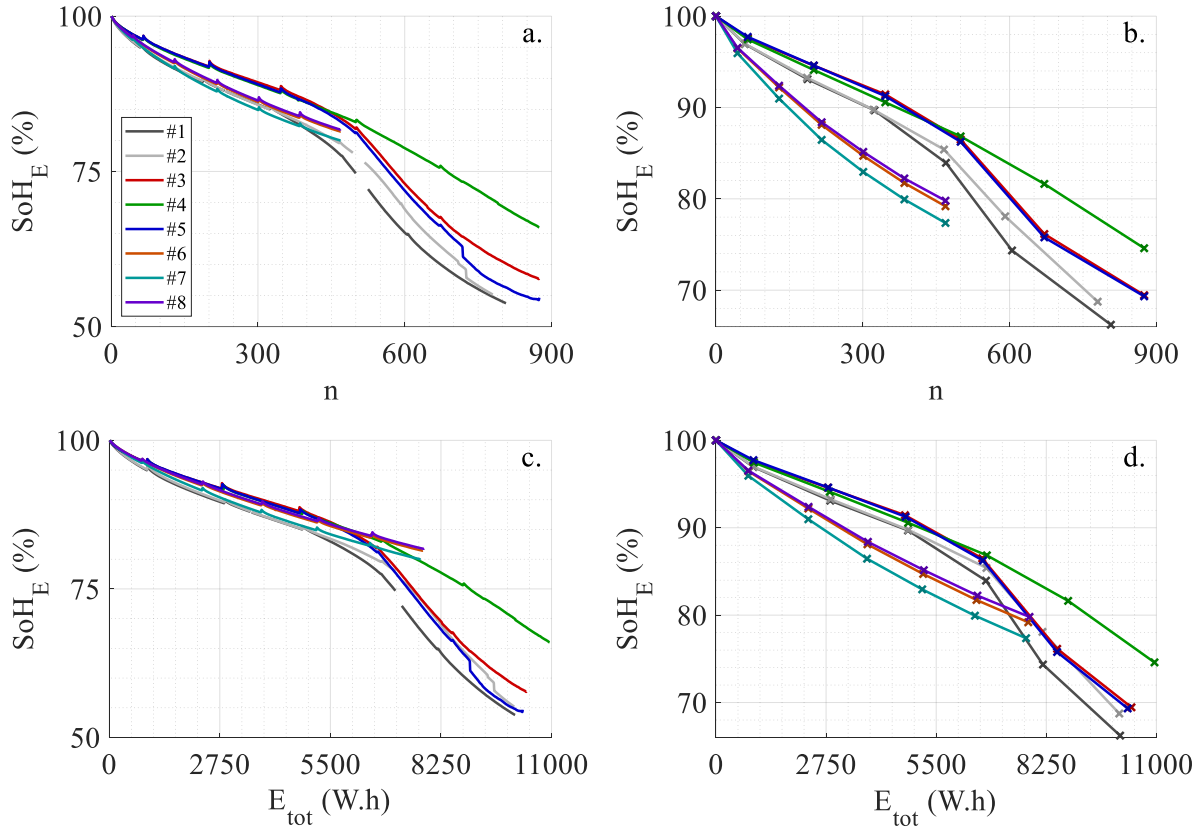


Fig. 4.5  $SoH_E$  en ligne (a,c) et hors-ligne (b,d) des cellules en fonction du nombre de cycles  $n$  (a,b) et de l'énergie cumulée  $E_{tot}$  (c,d).

Sur cette figure, les différents états de santé peuvent être hiérarchisés et comparés aux attentes théoriques. La représentation en fonction de l'énergie cumulée permet de repositionner les  $SoH_E$  des cellules en cyclage *CC/CV* comparé aux autres. Dans ce cas, malgré un nombre de cycle divisé par deux, cet assemblage permet de fournir une énergie cumulée presque équivalente (environ 75 %) aux cellules *CC*. Cette représentation suggère peu de différences avec les conclusions déjà tirées à partir de la Fig. 4.4. Indépendamment de celle-ci, le tracé des  $SoH_E$  individuels des cellules assemblées permet d'observer un phénomène contre-intuitif : si la cellule isolée de l'assemblage *CC/CV* est bien celle qui vieillit le plus rapidement, ceci n'est pas le cas sur l'assemblage *CC*, où la chute brutale du  $SoH_E$  à partir de 85 % n'est observée que sur les cellules non-isolées.

Lorsque l'on s'intéresse aux états de santé hors-ligne, l'analyse des états de santé s'accorde davantage avec ce qui est attendu en théorie. Sur la Fig. 4.5 (d), la représentation permet de comparer les cellules en s'affranchissant de l'ensemble des effets parasites associés à la mesure en ligne (capacités non équivalentes en raison de leurs températures, chutes de tensions, protocoles différents, etc). Dans ce cas, l'observation réalisée sur les cellules de références reste la même. Cependant, pour les cellules assemblées, celles en cyclage *CC/CV* sont celles qui vieillissent le plus rapidement, en particulier celle isolée. Une divergence se

forme entre les deux autres cellules au cours du temps. Les cellules en cyclage *CC* uniquement vieillissent initialement le moins rapidement, en raison de leur plage de cyclage réduite. La cellule isolée vieillit plus rapidement que les deux autres qui restent globalement confondues.

Une réponse à l'une des questions principales de ce travail de thèse peut être apportée : alors que la cellule n°2 vieillit initialement plus rapidement, un point de rencontre avec les deux autres cellules apparaît pour un  $SoH_E$  d'environ 89 %, soit durant la période de vie utile des cellules. Au-delà, la dégradation de la cellule n°2 est considérablement ralentie par rapport aux deux autres, dont l'état de santé chute brutalement en deçà de 86 %. Ce constat est manifeste aussi bien sur la représentation en cyclage qu'en énergie cumulée. L'hypothèse initiale concernant une compensation des dynamiques rapides de répartition des courants et des dynamiques lentes de vieillissement semble donc se vérifier sur cet essai.

Pour s'en assurer, il convient toutefois de s'intéresser aux  $SoH_P$  des cellules, afin de vérifier que les augmentations d'impédances se croisent également pour les cellules concernées. La Fig. 4.6 représente les impédances de chaque cellule pour chacun des *check-up* réalisés :

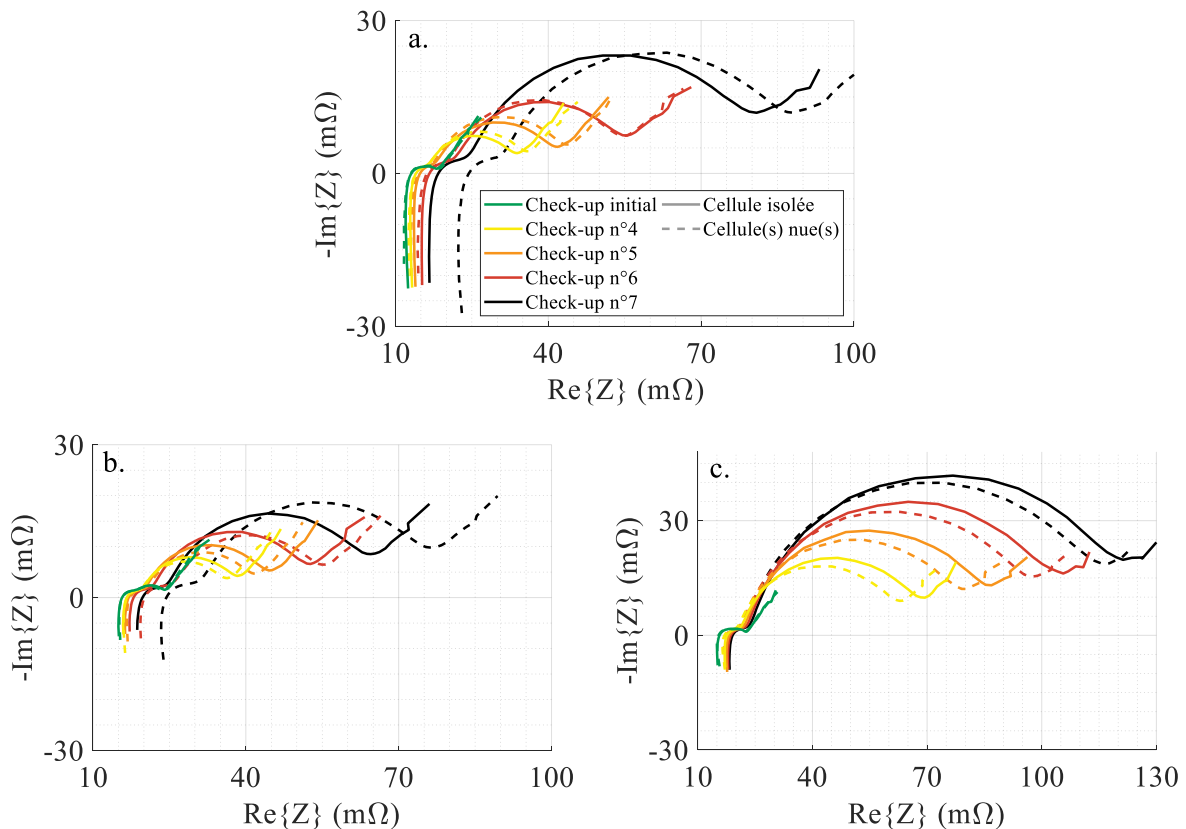


Fig. 4.6 Évolutions des spectres d'impédances des cellules individuelles (a), dans l'assemblage *CC* (b), et dans l'assemblage *CV* (c), pour différents *check-up*.

Cette figure permet d'évaluer les écarts d'impédances entre les cellules. Pour plus de clarté, les impédances des cellules non-isolées sont moyennées. On y perçoit alors, de façon similaire aux évolutions des  $SoH_E$ , que la hiérarchie des impédances change à mesure du vieillissement. Sur l'assemblage *CV*, l'impédance isolée augmente systématiquement plus rapidement que les autres. En revanche, sur les cellules en cyclage *CC*, les impédances isolées augmentent initialement plus rapidement, puis, à partir du sixième *check-up*, les impédances non-isolées augmentent brutalement pour dépasser celles des cellules isolées. Les phénomènes

responsables de cette inversion de la hiérarchie semblent donc affecter simultanément les mécanismes responsables de la baisse de capacité de ceux responsables de l'augmentation de résistance<sup>[58]</sup>. Compte-tenu des écarts intrinsèques des résistances propres à chaque cellule, et de la difficulté de comparer ces courbes compte-tenu des variations fréquentielles inhérentes à cette représentation, il est préférable de comparer les  $SoH_P$  des cellules, à l'instar des  $SoH_E$  présentés précédemment. Dans ce cas, le calcul du  $SoH_P$  s'appuie sur l'Eq. 2.36 du Chapitre 2.

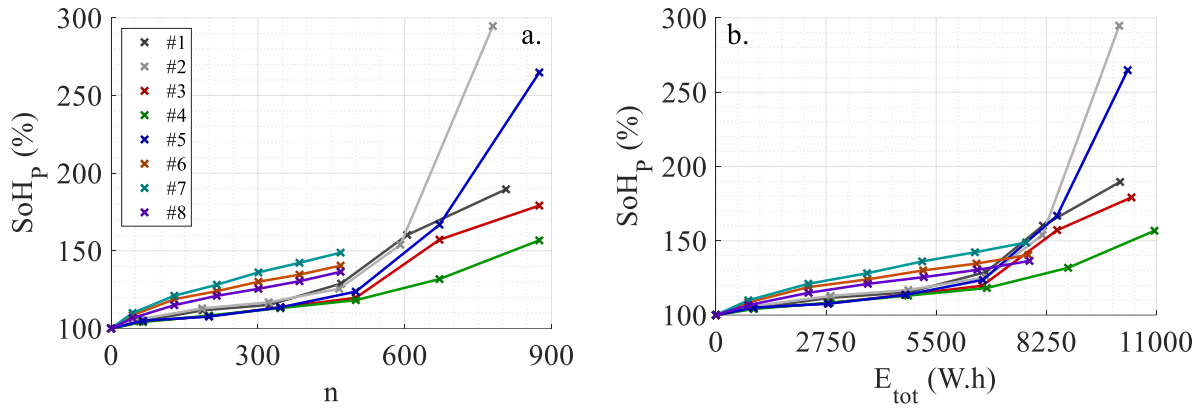


Fig. 4.7  $SoH_P$  des cellules en fonction du nombre de cycles (a) et de l'énergie cumulée (b).

Sur la représentation de la Fig. 4.7, la hiérarchie des cellules est mieux perçue. Fait intéressant : les  $SoH_P$  en début de vieillissement sont pratiquement confondus pour toutes les cellules en cyclage *CC*. Le calcul du  $SoH_P$  étant ici réalisé à partir des résistances de chute de tension ohmique, cela suggère que la température n'affecte pas son vieillissement, et que seuls les mécanismes plus lents de transferts de charge et de diffusion le sont. Ceci n'est pas surprenant si l'on admet que la chute de tension ohmique est principalement issue du mode de dégradation "Perte de Conductivité" (*CL*), dont l'évolution est bien plus lente que les modes "Perte de Matière Active" (*LAM*) ou "Perte d'Inventaire Lithium" (*LLI*)<sup>[95]</sup>. Au-delà de 500 cycles, un comportement curieux se manifeste : sur les cellules individuelles, la cellule isolée présente une augmentation très brutale de sa résistance à tel point qu'elle surpasse celle de la cellule non-isolée d'un facteur 2. Sur les cellules assemblées, l'inverse est observé, en adéquation avec l'évolution des  $SoH_E$  : la cellule isolée présente une augmentation de résistance plus lente que celle des non-isolées. Ces comportements opposés sous-entendent donc une différence fondamentale dans la nature du vieillissement des cellules assemblées en parallèle et individuelles. Les cellules individuelles cyclant exactement au même niveau de courant, l'augmentation de résistance peut donc être directement attribuée à la température. Pour les cellules assemblées, seule l'étude de la répartition des courants peut aider à expliquer le phénomène observé. Une hypothèse peut alors être formulée : en raison de la baisse de capacité initiale, le niveau de courant de la cellule isolée chute, et au-delà de 500 cycles, les courants des cellules non-isolées peuvent devenir plus importants. L'effet du courant peut alors être responsable de ce vieillissement particulier.

On notera que les évolutions des  $SoH_P$  des cellules en cyclage *CC/CV* sont, quant à elles, en adéquation avec les évolutions des  $SoH_E$ , et finalement assez peu surprenantes : la cellule isolée vieillit plus rapidement que les autres. Le nombre de cycles réduits sur ces cellules peut expliquer le manque de phénomènes supplémentaires atypiques observés dans les autres cellules. De plus, les états de santé de ces dernières étant bien en deçà des critères de défaillances classiquement définis pour une cellule Lithium-ion ( $SoH_E$  de 80 % et  $SoH_P$  de



200 %), des mécanismes de dégradation supplémentaires propres à la seconde vie peuvent donc apparaître mais ne sont pas rencontrés sur l'assemblage *CC/CV*<sup>[120]</sup>.

### 4.2.3 Répartition des courants et effet de la phase CV

Les cellules individuelles cyclant à des niveaux de courants constants, elles ne seront pas représentées. En revanche, pour les cellules assemblées cyclant en mode *CC* uniquement, les répartitions des courants après plusieurs cycles sont les données sur la Fig. 4.8 suivante :

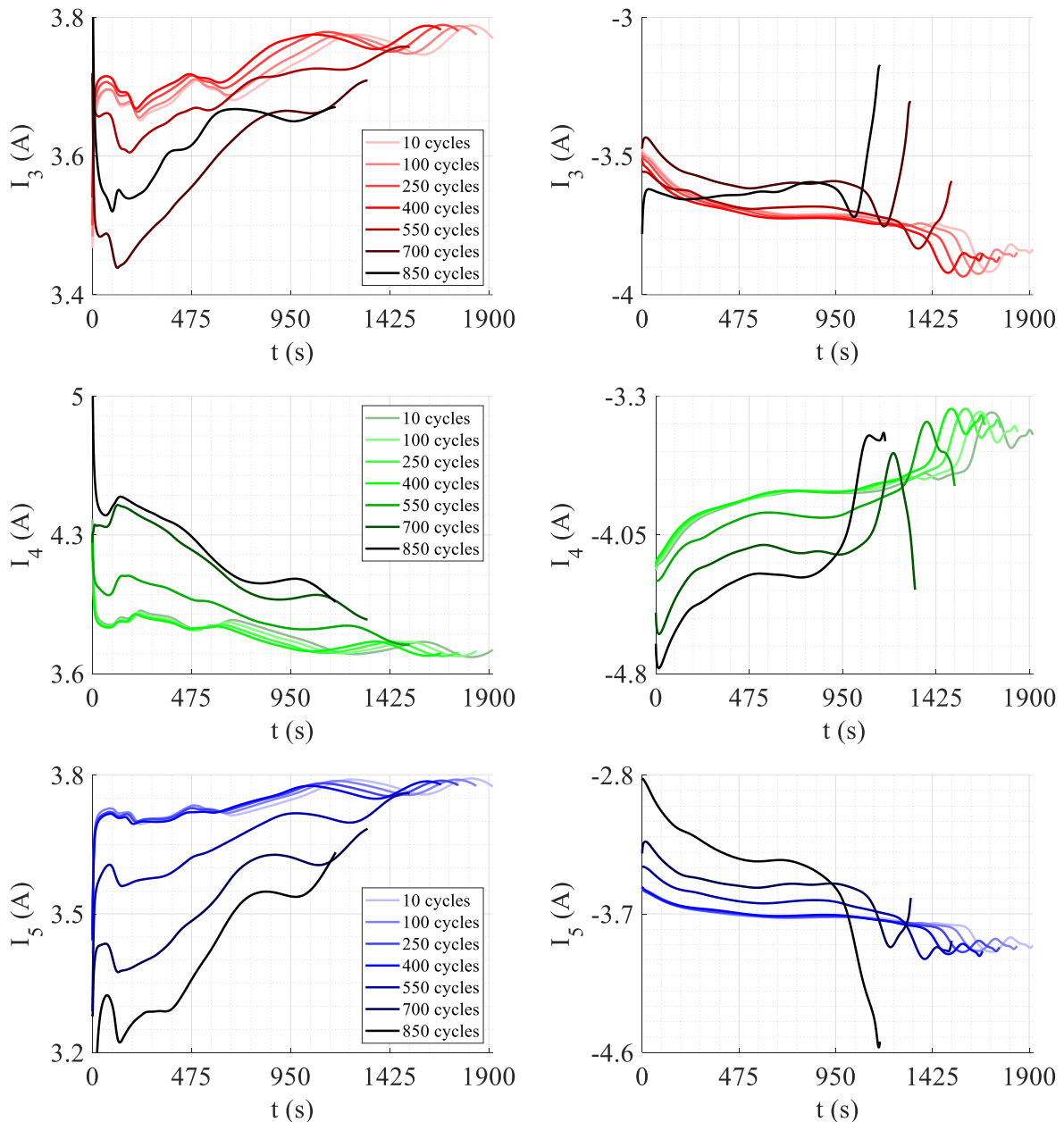


Fig. 4.8 Répartition des courants en charge (gauche) et en décharge (droite) sur l'assemblage *CC* à différents *check-up*.

Sur l'assemblage *CC*, l'évolution des courants de chaque cellule n'est pas monotone avec les cycles. Les cellules non-isolées n°3 et n°5 ont des courants (en valeur absolue) qui augmentent progressivement avec le nombre de cycles. Cet effet est plus particulièrement prononcé en charge, et de manière générale en fin de cycle, ce qui permet d'incriminer la baisse

de capacité comme la principale cause de cette variation. Si l'effet semble contre-intuitif, on rappelle d'après le Chapitre 3 que la répartition des courants est directement lié à l'écart relatif des capacités constituant l'assemblage. Elle résulte donc directement d'une augmentation de cet écart relatif, que l'on peut observer indirectement sur les courbes de  $SoH_E$  initialement divergentes (bien que très faiblement). Au-delà de 500 cycles, les évolutions des courants s'inversent, en particulier sur les cellules n°3 et n°5 pour lesquelles l'évolution progressive est remplacée par une divergence brutale du niveau de courant, aussi bien en ce qui concerne la valeur finale que l'appel initial. Dans ce cas, l'augmentation de résistance est directement responsable de la variation observée.

Sur l'assemblage CCCV, les évolutions des courants sont les suivantes (Fig. 4.9) :

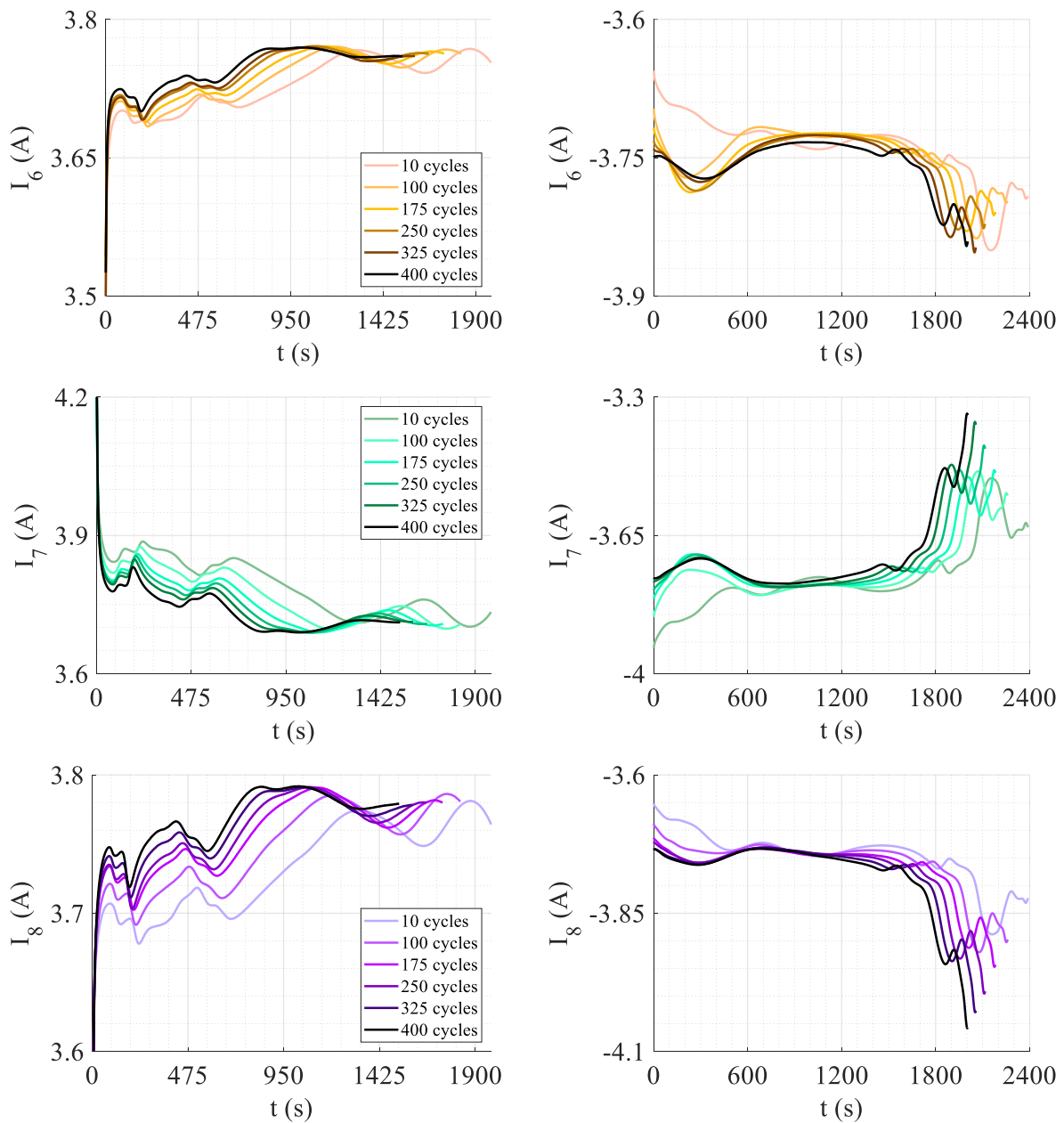


Fig. 4.9 Répartition des courants en charge (gauche) et en décharge (droite) sur l'assemblage CCCV à différents *check-up* (phases CC uniquement).

Sur l'assemblage CCCV, en charge, les courants des cellules non-isolées augmentent avec le vieillissement, tandis que ceux de l'isolée diminuent. Puisque les  $SoH$  de ces cellules sont divergents sur la durée de l'essai, l'évolution des courants est monotone avec les cycles. En décharge, la situation est globalement similaire, bien que la première courbe semble en générale plus éloignée du lot, indiquant un vieillissement significativement plus rapide en début de vie qu'en fin de vie. Cet effet n'étant pas perçu en début de charge, on peut supposer qu'il est dû à la phase CV précédant la décharge, et dont l'effet peut se manifester aussi bien sur le vieillissement que sur la répartition des états de charge.

Pour mieux voir l'évolution des courants, on peut à l'instar des températures et des  $SoH$ , représenter le courant absolu moyen dans chaque cellule au cours du vieillissement (Fig. 4.10) :

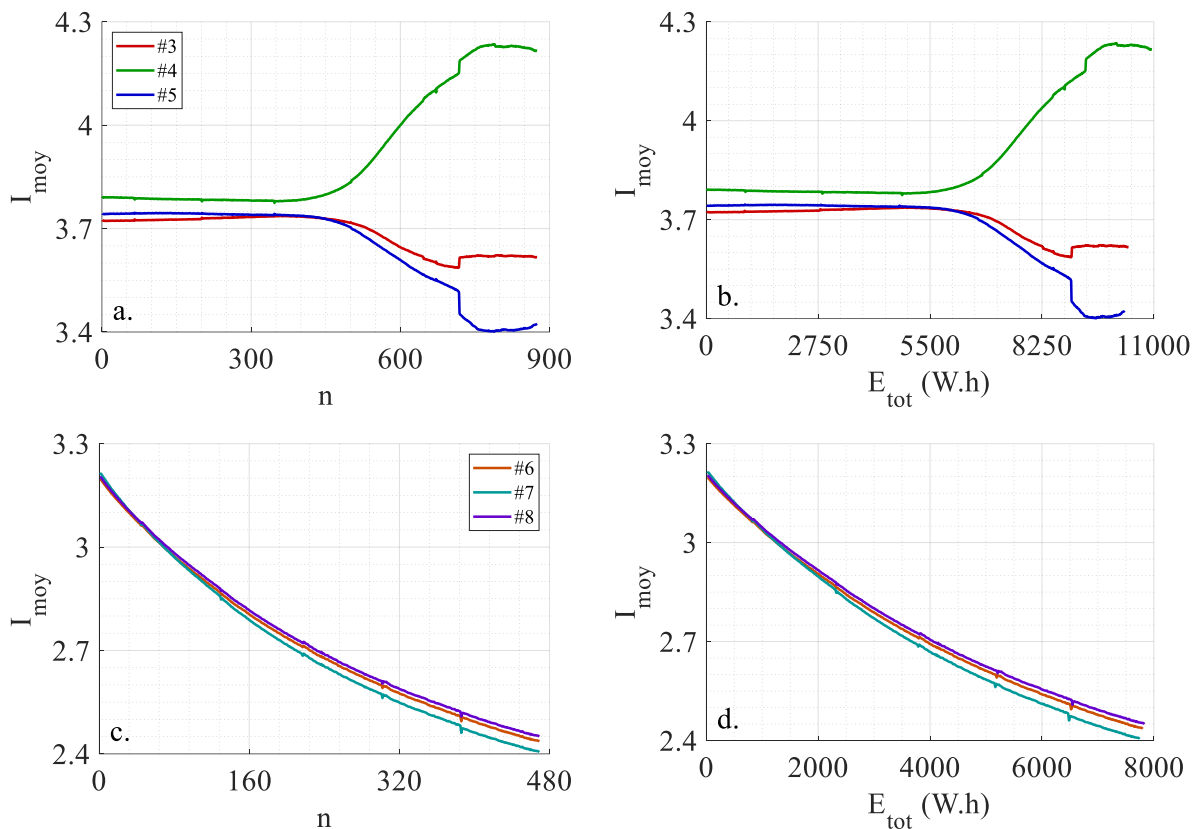


Fig. 4.10 Courants moyens au cours du vieillissement en fonction du nombre de cycles  $n$  (a,c) ou de l'énergie cumulée  $E_{tot}$  (b,d) pour les assemblages CC (a,b) et CCCV (c,d).

Les effets observés sont identiques quelque soit la représentation utilisée. L'intérêt d'observer les courants moyens de chaque cycle permet de s'affranchir de l'effet de la réduction de la durée des cycles et de la décroissance générale des grandeurs telles que sur l'état de santé. Ici, sur l'assemblage CC, les courants sont à peu près constants jusqu'à 400 cycles environ. A cet instant, les courants des cellules non isolées se croisent, ce qui correspond également au moment où le  $SoH_E$  de la cellule isolée croise celui des non-isolées. Au-delà de ce point, la divergence des courants est manifeste, et semble intervenir plus tard que les divergences sur les états de santé (à partir de 440 cycles pour les courants contre 426 pour les états de santé), ce qui conforte l'analyse précédente selon laquelle l'état de santé cause la répartition des courants.

En fait, il faut comprendre cette dynamique comme un mécanisme séquentiel assez complexe, et par ailleurs affecté par des perturbations extérieures, telle que la nature imparfaite

du support utilisé, mais également les inhomogénéités thermiques au sein des cellules non-isolées. La séquence ci-dessous détaille ce mécanisme et réaffirme les hypothèses réalisées tout au long de ce manuscrit concernant les interactions entre les dynamiques rapides et lentes :

- Initialement, les cellules présentent des états de santé proches, et seuls leurs températures sont volontairement déséquilibrées. La cellule isolée, plus chaude, présente un niveau de courant plus élevé.
- En cyclage actif, la *LLI* constitue généralement le premier mode de dégradation, tandis que la *LAM* intervient en fin de vie<sup>[92,121]</sup>. Celles-ci sont respectivement accélérées à haute et basse température, ainsi que par les plages d'états de charge plus larges<sup>[58]</sup>.
- Ainsi, de par sa température plus élevée et sa plage de cyclage plus importante (Fig. 4.11), la résistance ohmique de la cellule isolée ne change pas significativement, mais son impédance augmente globalement plus rapidement que dans les autres cellules. Son transfert de charge et sa diffusion se détériorent donc plus vite, en lien avec une baisse de capacité également plus rapide.

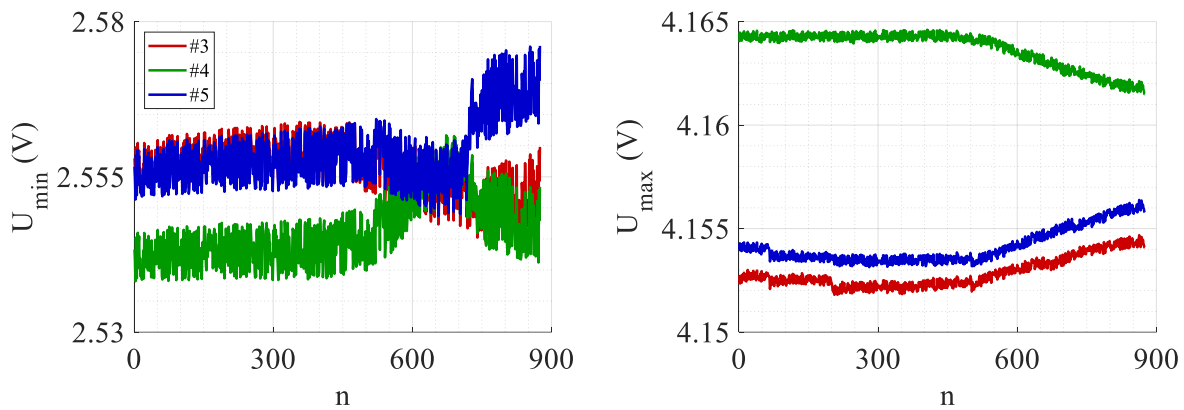


Fig. 4.11 Tensions minimales et maximales des cellules en cyclage CC.

- De fait, ses appels de courants initiaux restent identiques, mais la valeur du courant final diminue. Pour les cellules non-isolées, l'inverse se produit. Ceci entretient l'auto-échauffement de la cellule et donc les contraintes électriques appliquées à celle-ci.
- Cette dynamique se maintient jusqu'à environ 500 cycles, à partir desquels, la *LAM* intervient et devient prédominante devant la *LLI*. La dépendance inverse en température de celle-ci conduit alors les cellules non-isolées à souffrir davantage du vieillissement, en suivant une pente plus importante.
- La baisse significative de capacité et l'augmentation brutale de résistance qui en résulte conduit alors à la divergence des courbes de courants, tandis que, paradoxalement, les plages de cyclabilité semblent converger.

À fortiori, au bout de 600 cycles, la cellule isolée subit un courant moyen supérieur à 4 A, ce qui est au-delà des recommandations constructeurs et peut constituer, au-delà d'une accélération supplémentaire de la dégradation, un danger, en particulier si l'on associe cette élévation de courant à l'élévation progressive de la température observée sur la Fig. 4.3.

Sur l'assemblage *CCCV*, ce phénomène n'est jamais observé. On notera que, contrairement aux *SoHs*, les courants moyens se croisent également, avec la cellule isolée initialement plus sollicitée jusqu'à environ 30 cycles. Contrairement à l'assemblage *CC*, les courants moyens sont ici fortement décroissants. Ceci peut s'expliquer par la présence de la

phase *CV* : en vieillissant, la phase *CC* devient plus courte comparée à la phase *CV*<sup>[122,123]</sup>. Les courants plus faibles de la phases *CV* pondèrent donc davantage le calcul de la moyenne du courant, conduisant à une réduction progressive de celle-ci. Cette observation sera également confirmée dans la suite de ce chapitre.

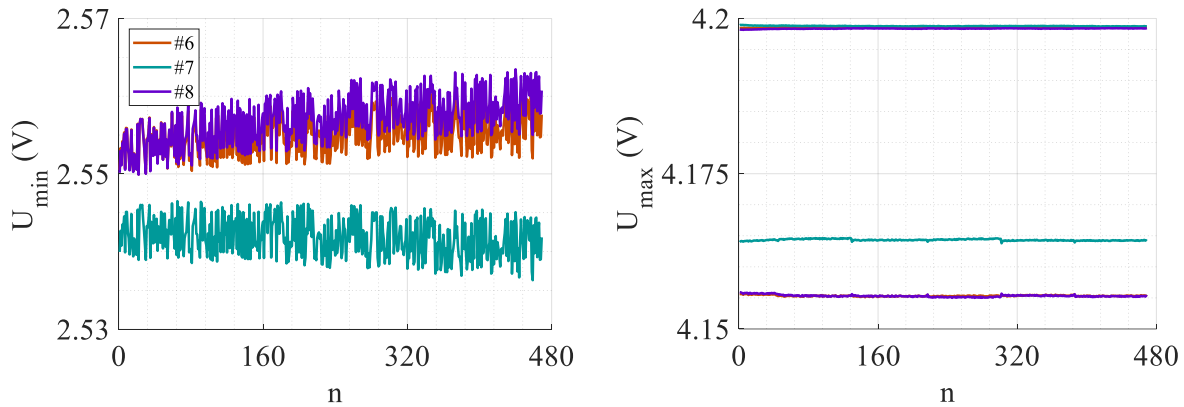


Fig. 4.12 Tensions minimales et maximales des cellules en cyclage *CCCV*.

Les écarts de tensions, et donc d'état de charge sur les cellules cyclant en *CCCV*, sont représentés sur la Fig. 4.12 et sont en partie comparables à ceux des cellules en cyclage *CC*. À faible état de charge, la cellule isolée présente la tension la plus faible en raison de son impédance plus faible, tandis que les deux autres cellules sont confondues. À fort état de charge, on peut distinguer sur ce protocole deux tensions maximales. Entre 4,15 V et 4,17 V, la tension maximale correspond à la fin de la phase *CC* réalisée sur les cellules. Dans ce cas, à l'instar de l'autre assemblage, la cellule isolée présente une tension maximale significativement plus élevée que les autres cellules, dont les tensions sont confondues. La plage de cyclage de cette cellule est donc généralement supérieure, conduisant à une contrainte supplémentaire sur sa dégradation. La tension de la cellule isolée reste également supérieure aux deux autres à l'issue de la phase *CV*, lorsque celles-ci se situent à 4,2 V, bien que l'écart relatif y soit moindre.

Deux conséquences apparaissent suite à ce protocole : d'abord, l'accès à des tensions plus élevées pour chaque cellule semble être la cause directe de leur dégradation plus rapide. En effet, comme cela a été vu précédemment, à énergies cumulées égal, les *SoHs* de ces cellules diminuent plus rapidement, alors même que leurs températures sont légèrement plus faibles que les cellules en cyclage *CC*, et que seule la *LLI* semble s'y manifester. Les niveaux de courants étant par ailleurs plus faibles, cette dégradation accélérée semble donc directement liée à la présence de la phase *CV* et des niveaux de tensions et d'état de charge associés. Paradoxalement, l'autre effet de la phase *CV* semble être un retard de l'apparition de la *LAM*, pourtant elle aussi sensible aux plages de cyclages plus importantes. Sans étude approfondie de la dégradation interne des cellules suite à ces essais, il est toutefois impossible de véritablement conclure quant à un possible effet protecteur de la phase *CV*.

En particulier, sur les cellules individuelles utilisées dans le Chapitre 2 pour l'écriture d'un modèle de vieillissement, la *LAM* ne semble pas se manifester même après 3000 cycles, bien que les conditions de vieillissement soient moindres. Les variations des deux cellules utilisées dans cette partie suggèrent néanmoins une variabilité statistique très importante au sein des cellules. Cette même variabilité peut ici être la conséquence des différences de comportements observées, et seules la construction de multiples assemblages, ou une simulation statistique pourrait répondre à cette interrogation.

## 4.3 Simulations du vieillissement

Dans cette partie, on ne cherche pas à répondre à la question précédente concernant la simulation statistique, le simulateur n'ayant pas été conçu dans cette optique. On cherche plutôt à valider les modèles de vieillissement présentés dans le Chapitre 2, en considérant les forces et les faiblesses du simulateur déjà évoquées dans celui-ci, ainsi que dans le Chapitre 3. L'objectif est alors de déterminer l'aptitude du simulateur à prédire un essai de vieillissement, ses bénéfices et lacunes, et de donner des pistes d'amélioration. Il permettra également d'étudier des situations qui n'ont pas été réalisées expérimentalement au cours de cette thèse, par exemple l'étude d'un assemblage de cellules NMC, ou l'extension de l'étude sur NCA à des élévations de températures différentes, à l'instar de l'étude présentée à la fin du Chapitre 3.

### 4.3.1 Comparaison aux essais expérimentaux sur NCA

Dans cette première sous-partie, on s'intéresse d'abord à la reproduction des essais expérimentaux. Ici, on considère l'ensemble des contraintes expérimentales observées jusqu'à présent : les résistances du support, les variations entre les cellules, et le gain sur la convection de la cellule centrale pour tenir compte de son isolation. Pour les conditions testées (1,5C et 45 °C), ce gain vaut 0,5 en mode *CC*, et 0,41 en mode *CCCV*. Les protocoles utilisés sur les assemblages sont identiques aux protocoles expérimentaux, à la différence que les *check-up* hors-ligne ne sont pas réalisés, et que la fin de l'essai est prédéterminée en nombre de cycles (900 cycles pour l'assemblage *CC*, noté #1, #2, et #3 ; et 500 cycles pour l'assemblage *CCCV*, noté #4, #5, et #6). À l'issue de la simulation, les écarts de températures sont reportés sur la Fig. 4.13 suivante :

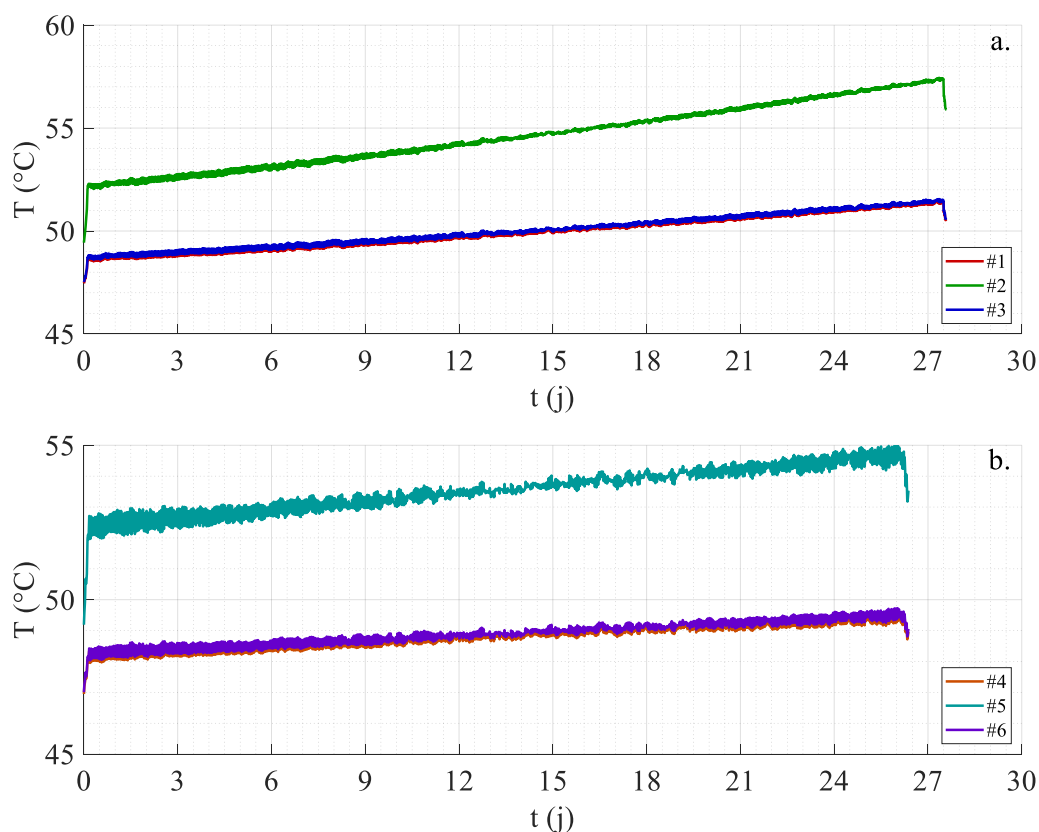


Fig. 4.13 Températures simulées des cellules NCA en cyclage *CC* (a) ou *CCCV* (b).

À l'instar de la Fig. 4.3, la température est moyennée sur 3 h. Ici, le coefficient de convection étant calibré pour reproduire l'écart de température expérimental, il n'est pas surprenant d'observer une certaine proximité entre la simulation et la pratique (en tout cas pour les premiers cycles). On peut toutefois également s'intéresser au comportement global. Ici, sur les deux assemblages, la température est croissante tout au long du test. L'écart relatif entre les cellules isolées et non-isolées est lui aussi croissant. Cela signifie qu'en simulation, soit la chaleur dégagée par les cellules est surestimée par rapport à la réalité, soit que le modèle de convection utilisé est incapable d'extraire cette chaleur sur le long-terme.

La Fig. 4.14 ci-dessous présente les états de santé simulés des cellules :

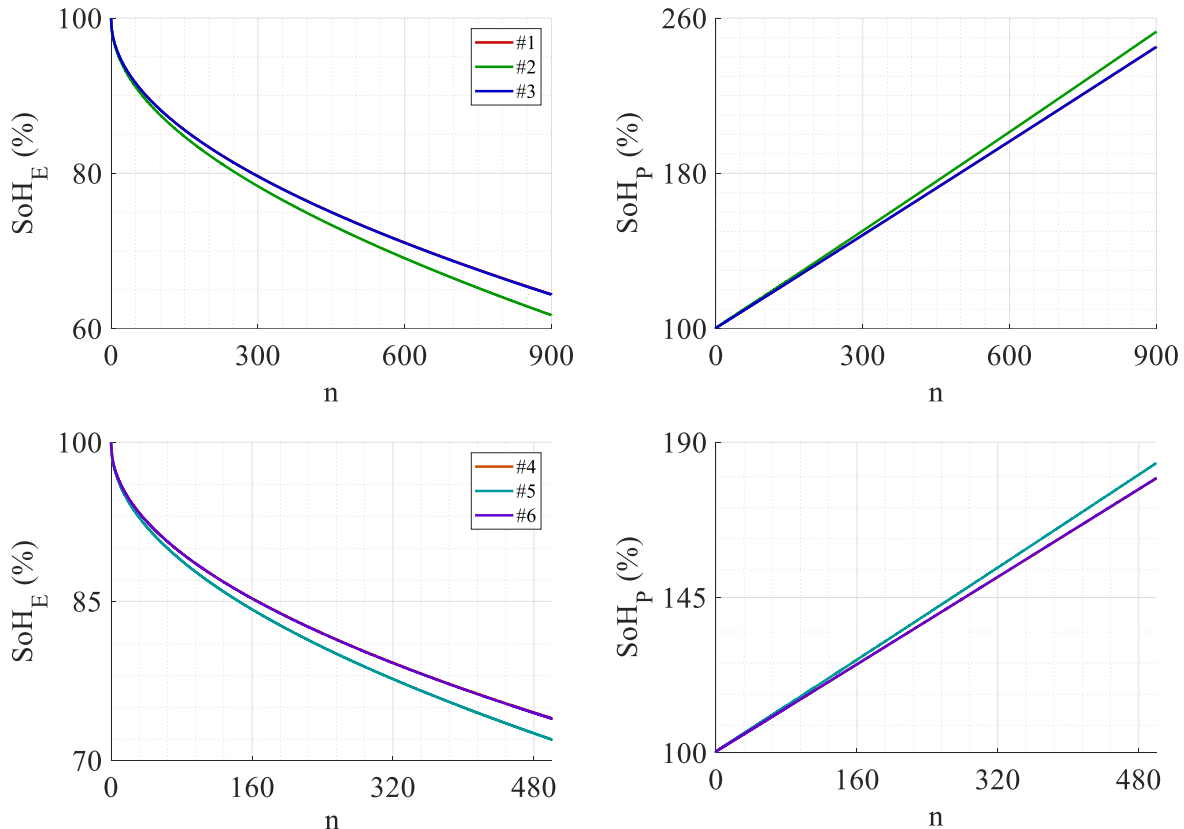


Fig. 4.14  $SoH_E$  et  $SoH_P$  simulés des cellules NCA en fonction du nombre de cycle  $n$ .

Plusieurs observations peuvent être réalisées. La première concerne les valeurs numériques des états de santé. Ici, ceux-ci sont basés sur le modèle et les données présentées dans le Chapitre 2. Comparé aux essais expérimentaux présentés plus haut, la simulation surestime les baisses de capacités et les augmentations de résistances observées. Ceci peut constituer l'une des raisons pour lesquelles la température augmente au cours des cycles sur la Fig. 4.13. En effet, à mesure que la résistance augmente, la chaleur non réversible augmente également. Cette hypothèse ne peut être appuyée qu'en étudiant les courants, leur répartition inégale affectant également l'auto-échauffement.

On notera qu'ici, contrairement aux données expérimentales, les états de santé des cellules isolées (#2, #5) divergent systématiquement des non-isolées (qui sont par ailleurs pratiquement confondues), et ce quel que soit le protocole utilisé. Ceci suggère plusieurs manques cruciaux dans la modélisation de ces états de santé. Plus particulièrement, sur l'assemblage en cyclage CC uniquement, il n'y a ni convergence des courants, ni coude associé

à la *LAM*. Ce dernier peut s'expliquer simplement par le fait que la modélisation de la *LAM* a volontairement été négligée dans le Chapitre 2, celle-ci n'apparaissant que bien en deçà du critère de défaillance communément admis sur de telles cellules (80 % de perte de capacité). En ce qui concerne la non convergence, celle-ci peut s'expliquer par les observations réalisées expérimentalement concernant les profondeurs de charges et de décharges, dont ici, le modèle de vieillissement ne tient absolument pas compte. Une vitesse de dégradation plus prononcée sur la cellule isolée pourrait alors amenée à une convergence des états de santé.

Cet argument est également conforté par la répartition des courants moyens présentés ci-dessous sur la Fig. 4.15 :

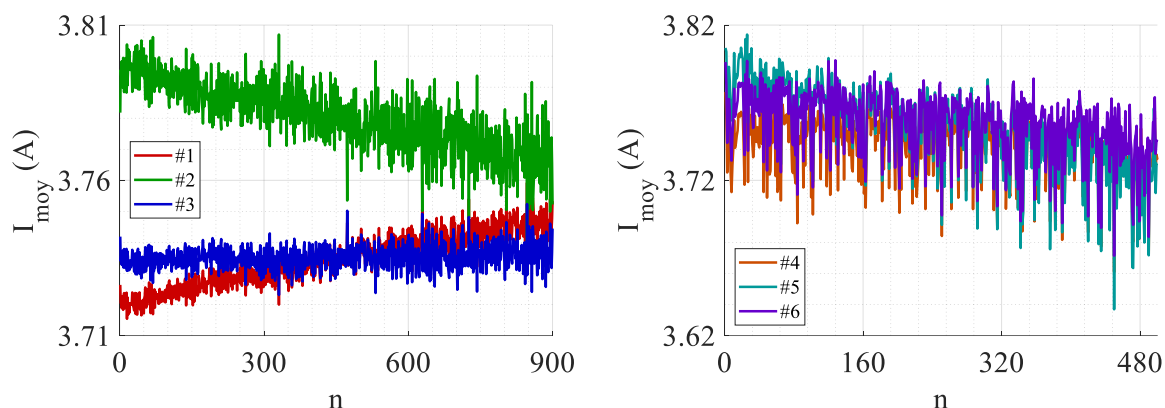


Fig. 4.15 Courants moyens simulés par cycle  $n$  sur les assemblages NCA étudiés.

Ici, sur l'assemblage *CC* uniquement, le courant de la cellule isolée est initialement bien plus important que celui des autres, ce qui est attendu compte-tenu de sa température plus élevée. Cependant, à mesure que les cellules vieillissent, on observe une diminution progressive de celui-ci, ainsi qu'une hausse du courant de la cellule n°1, qui croise le courant relativement constant de la cellule n°3 au bout de 500 cycles. Ce comportement est pratiquement identique à celui observé expérimentalement sur la Fig. 4.10, entre 0 et 600 cycles. Additionnellement, la tendance des courants semble mener à une convergence au-delà de 900 cycles, dont on peut se demander si, à terme, celle-ci ne suffirait pas à faire converger les états de santé malgré les lacunes du modèle.

Ainsi, si le simulateur ne donne pas une représentation correcte de l'évolution des états de santé attendus, le comportement des courants est en revanche très bien reproduit. On notera néanmoins qu'il faut plus de cycles en simulations pour parvenir au même résultat, malgré une dégradation plus importante. Ceci peut s'expliquer par un autre défaut des modèles utilisés et mentionnés dans les chapitres précédents : le modèle sous-estime la valeur réelle des impédances des cellules. En conséquence, les écarts initiaux et les dynamiques de répartition sont moins prononcées et se stabilisent plus rapidement. Les écarts en capacité sont donc principalement responsables des répartitions des courants.

En ce qui concerne le cyclage *CCCV*, on observe globalement une décroissance des courants, traduisant un comportement similaire aux essais expérimentaux. Néanmoins, la décroissance est ici très lente, est pratiquement linéaire, ce qui suggère que la durée de la phase *CV* augmente très lentement comparé à la pratique. Malgré tout, les courants sont pratiquement confondus. Expérimentalement, cet effet était attribué au caractère "équilibreur" de la phase *CV*, qui est ici également correctement reproduit en simulation.



### 4.3.2 Comparaison des simulations NCA/NMC

La même méthodologie peut être appliquée aux cellules NMC. Ici, on conserve également les écarts entre cellules utilisés dans le chapitre précédemment, et qui avaient été sélectionnés de sorte à avoir des écarts relatifs identiques aux cellules NCA. Les résistances du support sont également incluses. Pour obtenir un écart en température d'environ 3 °C entre les cellules isolées et non-isolées, le gain sur la convection est fixé à 0,42 en mode *CC* et 0,36 en mode *CCCV*. Les températures au cours de cette simulation, moyennées sur 3 h, sont reportées sur la Fig. 4.16 suivante :

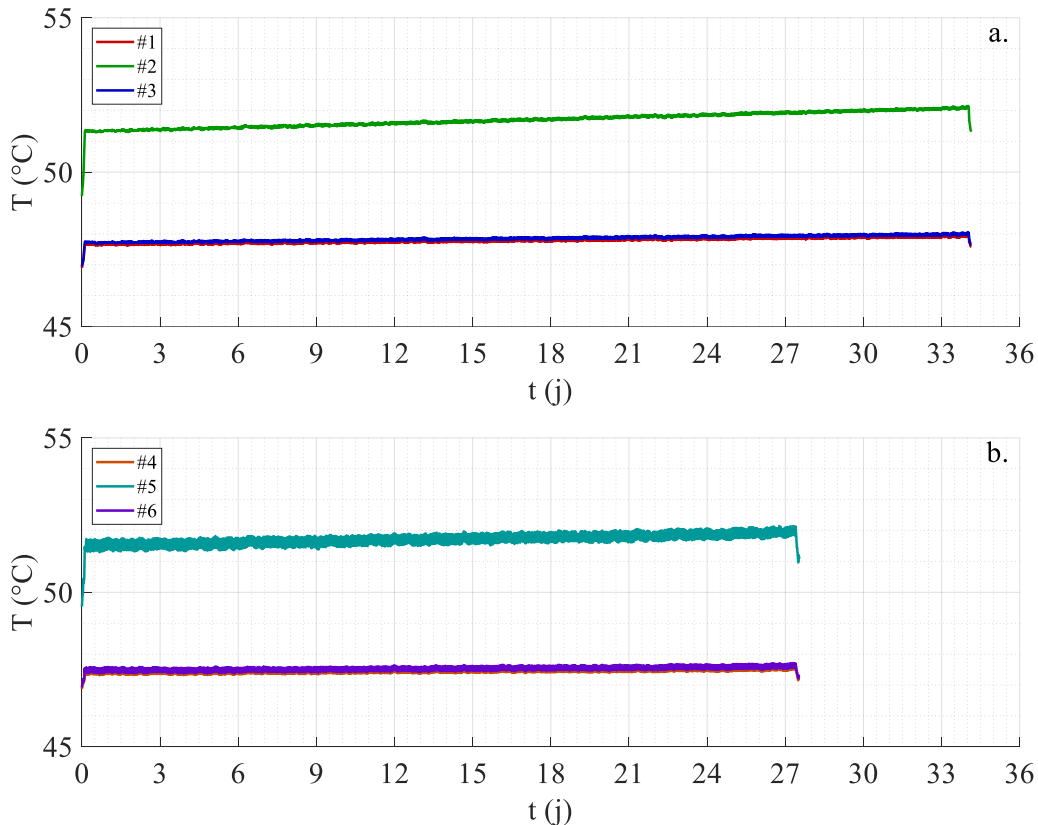


Fig. 4.16 Températures simulées des cellules NMC en cyclage *CC* (a) et *CCCV* (b).

Sur les cellules NMC, les modèles de vieillissement, dont la dynamique est plus lente, conduisent à une élévation de température bien plus faible au cours du temps. En outre, les cellules non-isolées conservent des températures pratiquement constantes.

Cet effet est particulièrement prononcé sur l'assemblage *CCCV*, où la phase *CV* permet à la température de diminuer vers l'ambiante, ce qui a tendance à diminuer la croissance globale de la température sur tout l'essai, mais également à abaisser le niveau moyen de celle-ci. Cet effet se vérifiait également sur les cellules NCA, bien que celui-ci soit plus facilement perceptible sur les cellules NMC ci-dessus.

En ce qui concerne les états de santé, leurs évolutions sont les suivantes (Fig. 4.17) :

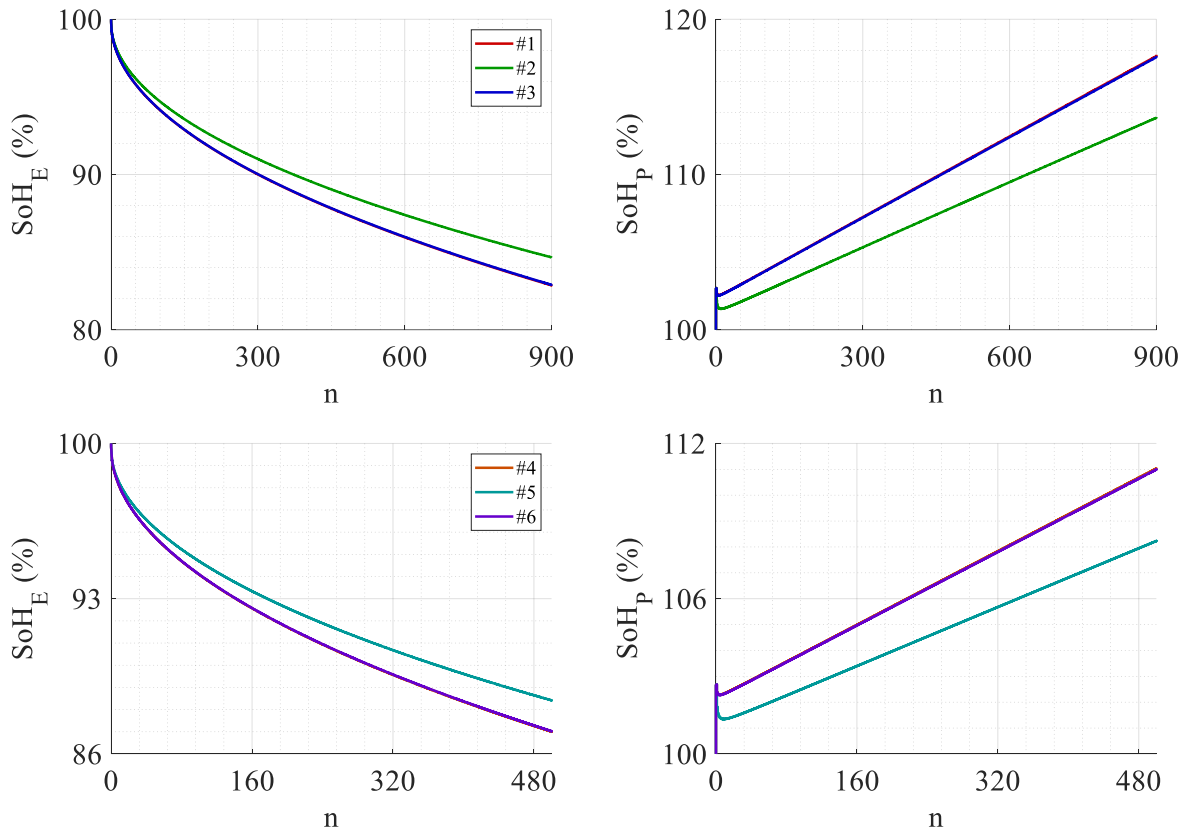


Fig. 4.17  $SoH_E$  et  $SoH_P$  simulés des cellules NMC en fonction du nombre de cycle  $n$ .

Sur les cellules NMC, le comportement en vieillissement est inverse aux cellules NCA : les températures froides accélèrent plus significativement leurs dégradations. Ceci est vérifié aussi bien sur leur perte de capacité que sur l'augmentation de leur impédance. On notera par ailleurs sur cette dernière un artefact en début de test, issu d'une mauvaise recombinaison des contributions des vieillissements calendaires et en cyclage. Malgré cette régénération apparente, celle-ci n'est pas présente en pratique. Cet artefact logiciel n'est pas déterminant dans le résultat de simulation puisqu'au bout de 500 cycles, les valeurs des  $SoH$  sont identiques à celles attendues si on les compare aux modèles de vieillissement du Chapitre 2.

Quoi qu'il en soit, la tendance inverse du vieillissement face à la température conduit à une dégradation accélérée sur les cellules non-isolées. Ceci accentue donc encore plus les écarts de capacité et de résistance entre les cellules déjà induits par la différence de température. Dans ce cas précis, il n'existe aucune compensation possible entre les dynamiques de répartition des courants à court terme, et les dynamiques de vieillissement à long-terme, et, sans tenir compte de la  $LAM$ , les  $SoH$  et courants moyens des cellules sont amenés à diverger indéfiniment.

Si l'on tenait compte de la  $LAM$ , cette observation pourrait être remise en question. Malheureusement, les données expérimentales de vieillissement sur lesquelles se basent le modèle ne semblent pas faire intervenir ce mode de dégradation, même pour des états de santé de l'ordre de 60 % (en  $SoH_E$ ). Il se peut alors que la  $LAM$  n'intervienne que très tardivement dans la vie de cette cellule spécifique, ou que celle-ci s'aligne avec le comportement de la  $LLI$ . Dans ce cas, la divergence permanente observée ci-dessus serait également vérifiée.

La Fig. 4.18 ci-dessous présente les courants moyens dans chaque cellule :

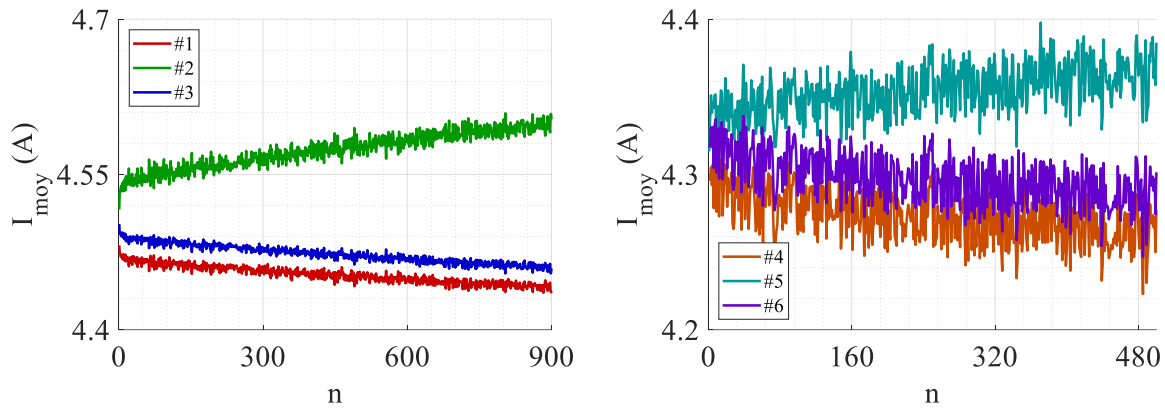


Fig. 4.18 Courants moyens simulés par cycle  $n$  sur les assemblages NMC étudiés.

Que ce soit en cyclage *CC* uniquement, ou *CCCV*, la répartition des courants moyens est divergente. Ceci n'est pas suprenant compte-tenu des observations et de la discussion précédente. On notera néanmoins que sur l'assemblage *CCCV*, le courant de la cellule isolée augmente, ce qui semble paradoxal compte-tenu de la tendance générale de la phase *CV* à prendre une place progressivement prépondérante. On peut toutefois supposer que l'augmentation de la durée de celle-ci n'est pas aussi prononcée que sur la chimie *NCA*, tout du moins en valeur relative. La durée de la phase *CV* sur les cellules *NMC* semble en effet initialement déjà très importante comparée à la durée totale du cycle, celle-ci affectant très significativement la valeur moyenne des courants, qui se situe 150 mA en deçà du niveau attendu (4,5 A).

On notera par ailleurs, sur l'ensemble des simulations *NCA* et *NMC*, que les écarts en température et en états de santé des cellules non-isolées sont généralement très faibles, celles-ci étant pratiquement confondues. Pourtant, les écarts sur les courants sont quant à eux bien plus conséquents. Ces écarts s'expliquent donc davantage par les éléments parasites liés au support (dont ces simulations tiennent compte) que par les écarts entre cellules. Ces observations sont en adéquation avec les résultats du Chapitre 3, où la même conclusion avait été apportée. Pour autant, les écarts de courants présents entre ces deux cellules ne semblent pas faire dévier significativement leurs états de santé, malgré un auto-échauffement théoriquement différent. L'effet de la convection sur la température, manifesté par la cellule isolée, semble donc bien plus significatif que celui de l'auto-échauffement. Cela signifie que dans un assemblage réel, l'agencement des cellules dans l'assemblage et la facilité à les refroidir jouent un rôle plus important que la qualité des contacts inter-cellules en ce qui concerne leur déséquilibres en états de santé.

### 4.3.3 Extension à d'autres conditions de test

Suite aux observations précédentes, il est difficile de conclure quant à la validité du simulateur. Celui-ci a été construit à partir de modèles dont les lacunes sont évidentes, en particulier après les différents essais réalisés. D'une part, le modèle d'impédance tend à sous-estimer les valeurs réellement mises en jeu, et d'autre part, les modèles de vieillissement ne tiennent pas compte ni de l'effet de la plage de cyclage, ni de la présence de modes de dégradations supplémentaires en fin de vie. Ces lacunes sur le vieillissement sont toutefois assumées, dans la mesure où les hypothèses simplificatrices initiales suggéraient que les états

de santé pour lesquels la *LAM* devenait prépondérante étaient en deçà des critères de défaillances communément admis. Similairement, le modèle d'impédance présentait principalement des lacunes en relaxation qui ne semblaient pas causer d'erreurs significatives en cyclage. Force est de constater que ces hypothèses simplificatrices étaient trop fortes. Malgré tout, l'objectif premier du simulateur n'était pas de reproduire à l'identique les comportements observés, mais davantage de prédire les tendances générales supposées se produire expérimentalement. Paradoxiquement, le simulateur semble plus efficace dans la reproduction des ondulations de courant de chaque cycle (d'après le Chapitre 3) que dans la prédiction de tendances générales. Celles-ci n'en restent pas moins acceptables si l'on se limite à des cas favorables. Par exemple, bien que les simulations en cyclage *CC* uniquement ne reproduisent pas la réalité convenablement, celles en cyclage *CCCV* semblent présenter des tendances globales tout à fait réalistes, là où leurs limitations sont atteintes plus particulièrement sur les comportements locaux. En conséquence, elles sont idéales pour étendre les résultats de simulation à des conditions de test difficilement réalisables en pratique.

Par exemple, à l'instar du Chapitre 3, on peut se demander dans quelle mesure l'isolation conduit à une divergence des états de santé, mais surtout, quel est l'effet réel de ces écarts de température. En effet, précédemment, l'ensemble des essais et des simulations a été réalisé en tenant compte des écarts intrinsèques entre cellules, mais également des éléments parasites (résistances de contact) propres au support. Si l'analyse des simulations précédentes suggère que ces éléments parasites affectent peu les états de santé, seule une simulation idéalisée permet de le démontrer. Dans cette partie, l'ensemble des résistances du support sont éliminées, ainsi que les résistances de shunt, et on considère les trois cellules rigoureusement identiques, de capacités égales à 2,5 A.h. La seule différence concerne l'isolation de la cellule centrale, sur laquelle on appliquera des gains successifs de 0,25, 0,5, et 0,75. On appliquera le même protocole de test que précédemment, à savoir 500 cycles de charge/décharge en mode *CCCV* (pour la charge) à 1,5C. Les évolutions des températures sont alors illustrées par la Fig. 4.19 :

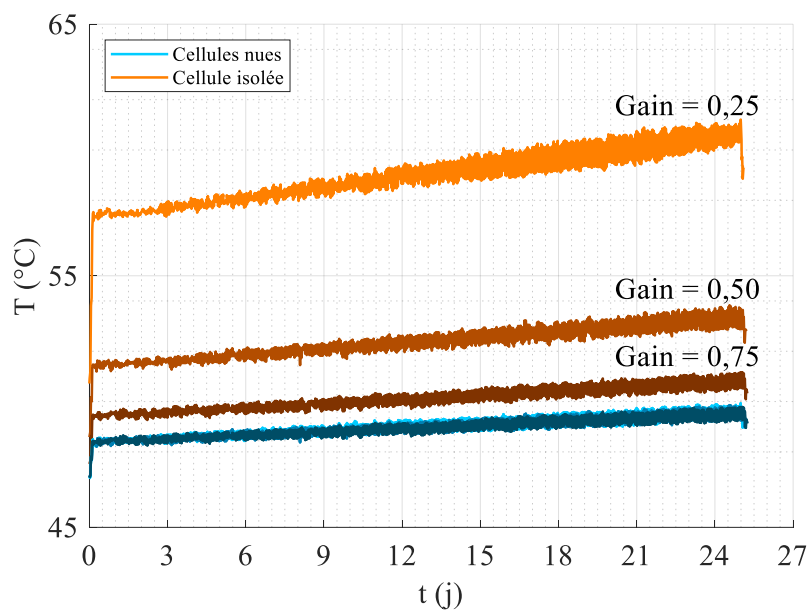


Fig. 4.19 Températures simulées des cellules NCA en cyclage *CCCV* pour diverses isolations.

Ici, l'effet de l'isolation est simple : plus la convection est réduite, plus la température de la cellule isolée augmente. Similairement, plus les cellules vieillissent, et plus l'écart relatif

entre les températures augmente, bien que cette augmentation soit en revanche indépendante de l'isolation. Additionnellement, l'élévation de température globale n'est pas linéaire avec le coefficient de convection. On notera cependant que malgré des températures très différentes et donc, supposément, des niveaux de courant différents sur les cellules isolées, les températures des cellules non-isolées sont rigoureusement les mêmes. Leur fonctionnement n'est donc ici pas affecté par celui de la cellule centrale, à l'image des phénomènes observés dans le Chapitre 3.

Si l'on s'intéresse aux états de santé, la tendance illustrée par la Fig. 4.20 est exactement similaire :

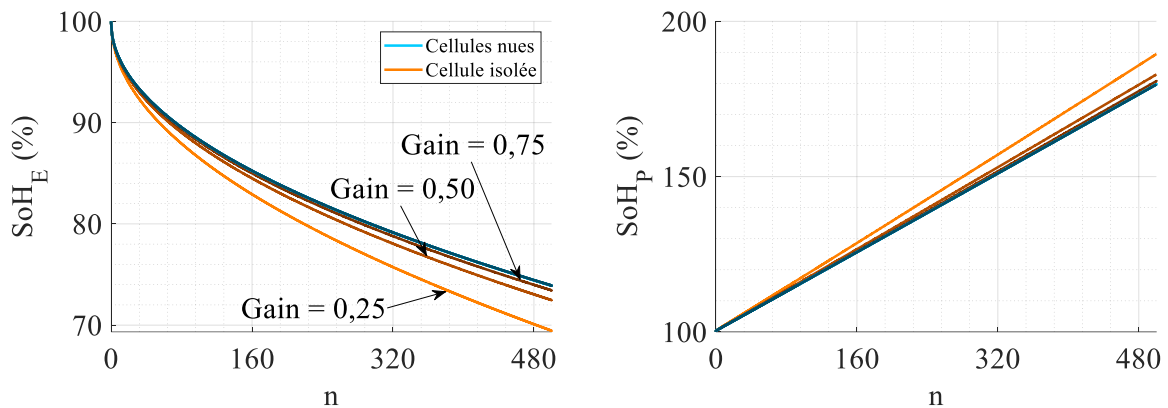


Fig. 4.20  $SoH_E$  et  $SoH_P$  simulés des cellules NCA pour différentes isolations.

Les états de santé des cellules non-isolées sont systématiquement superposés et sont indépendants de l'isolation de la cellule centrale. Pour cette dernière, les états de santé évoluent tous deux selon la tendance prédite par le modèle, avec une dégradation accrue pour les températures plus élevées. On peut alors supposer que les courants moyens des cellules non-isolées ne varient pas non plus avec le niveau d'isolation de la centrale (Fig. 4.21) :

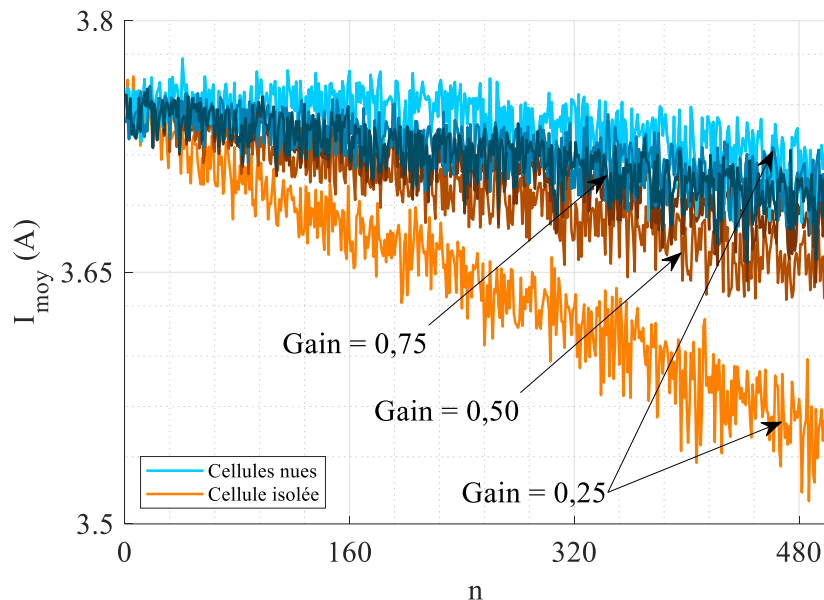


Fig. 4.21 Courants moyens simulés par cycle  $n$  pour différentes isolations.

Comme anticipé, le niveau d'isolation affecte assez peu les courants moyens des cellules non-isolées, bien que pour un gain de 0,25 une légère différence puisse être observée. Les plus grands écarts sont néanmoins, comme attendu, aperçus sur la cellule isolée.

## 4.4 Validité des outils de diagnostic

Dans les parties précédentes, les essais expérimentaux et les simulations ont permis de présenter les effets à long-terme d'un écart de température sur les états de santé des cellules composant un assemblage parallèle. Que ce soit dans le cas idéal, ou dans le cas complexe d'un système réel tenant compte d'écarts statistiques simples et de contacts parasites, l'effet de la température sur les cellules NCA est le même : plus l'écart de température est important, plus les écarts sur les états de santé sont importants. Comme vu précédemment, des effets supplémentaires apparaissent également selon le type de cyclage utilisé lors du vieillissement (respectivement convergence/divergence des états de santé en cyclage *CC/CCCV*).

Dans l'ensemble de ces scénarios, les grandeurs de chaque cellule sont monitorées afin d'étudier les écarts en fonction des divers scénarios de déséquilibres présentés. Cependant, en pratique, les assemblages parallèles sont le plus souvent considérés comme une cellule de plus grande capacité (à tel point que l'étude inverse - celle de cellules de grandes dimensions - est assimilable à l'étude d'un assemblage parallèle<sup>[108,109]</sup>). C'est à minima le cas de la plupart des cellules au format poche.

Dans cette partie, on cherche donc à déterminer de façon très succincte les possibilités de diagnostic d'état de santé sur un assemblage complet. En somme, l'idée est d'estimer le  $SoH_E$  d'un assemblage et de savoir si l'on peut remonter aux écarts relatifs entre les cellules. On s'appuiera sur deux techniques développées au sein de l'équipe : la première fait appel à l'exploitation de la phase *CV* en fin de charge, tandis que la deuxième s'appuie sur le suivi de pic de capacité incrémentale.

### 4.4.1 Exploitation de la phase *CV* en fin de charge

La première méthode s'appuie sur l'exploitation de la phase *CV*. Elle a été développée par Akram Eddahech<sup>[122]</sup> au cours de sa thèse et fait l'objet d'un brevet<sup>[124]</sup>. Puisqu'elle nécessite des données expérimentales de charges *CCCV*, on s'appuiera ici sur les données du second assemblage NCA présenté au début de ce chapitre.

Pour résumer simplement la méthode, il s'agit de constater que la durée de la phase *CV* d'une cellule augmente lorsque celle-ci vieillit. Cette constatation a notamment été observée indirectement au début de ce chapitre au travers de la moyenne des courants, mais est mieux mise en évidence sur les figures ci-après. De manière générale, le courant durant la phase *CV* suit une loi exponentielle :

$$I(t) = Ae^{-Bt} + C \quad (4.2)$$

où  $A$  [A],  $B$  [ $t^{-1}$ ] et  $C$  [A] sont les paramètres du modèle, qui sont ensuite modélisés en fonction de la perte de capacité en suivant une méthodologie incrémentale similaire à la construction des modèles dans le Chapitre 2. Il en résulte alors que le coefficient  $B$  suit une tendance linéaire décroissante, fonction de la perte de capacité (cette dernière étant égale à  $1 - SoH_E$ ) :

$$B(SoH_E) = B_0 - B_P(1 - SoH_E) \quad (4.3)$$

où  $B_0$  [ $t^{-1}$ ] et  $B_P$  [ $t^{-1}$ ] sont les paramètres de ce sous-modèle.

L'application de cette méthode aux phases *CV* enregistrées lors du vieillissement présenté précédemment conduit aux résultats illustrés par la Fig. 4.22 :

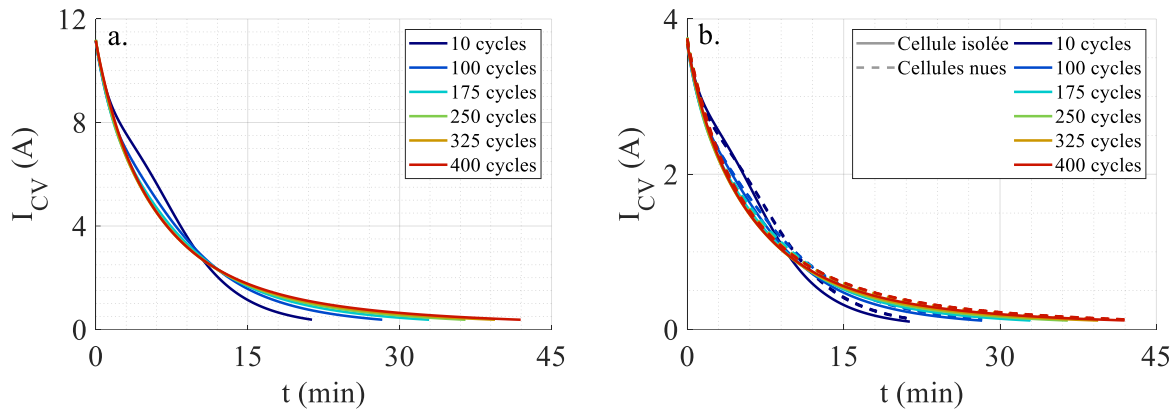


Fig. 4.22 Phases *CV* en ligne de l'assemblage (a) et des cellules le constituant (b) pour différents nombres de cycles de vieillissement réalisés.

Sur cette figure, la phase *CV* présente une particularité bien spécifique : une bosse au milieu de celle-ci, alors que la cellule est encore neuve. Cette bosse n'apparaît pas sur des cellules individuelles. De plus, celle-ci apparaît également en simulation, aussi bien sur des simulations réalistes qu'idéalisées. En pratique, cette bosse disparaît en fin de vie, ce qui n'est pas le cas en simulation. À ce jour, aucune explication n'a permis d'identifier la cause de ce phénomène. Il était initialement imaginé que la cause était liée aux résistances du support, et que sa disparition s'expliquait par la diminution progressive de la valeur relative de ces résistances face à celle de la cellule. Mais cette explication ne permet pas de comprendre pourquoi la bosse apparaît dans des simulations sans tenir compte des résistances du support. Il est également difficile d'expliquer les raisons théoriques responsables de son apparition, tant la dynamique de répartition des courants et d'état de charge de l'assemblage est complexe.

Cette bosse est problématique, car la déformation qu'elle induit sur la phase *CV* la rend difficilement modélisable par une simple exponentielle décroissante en début de vie. Mais en dehors de ce phénomène remarquable, d'autres problèmes persistent : sur les cellules constituant l'assemblage (Fig. 4.22 (b)), les cellules nues sont pratiquement confondues, tandis que la cellule isolée présente des tendances sensiblement différentes. Ces écarts tendent toutefois à disparaître en fin de vie, et ne semblent pas affecter non plus la phase *CV* de l'assemblage. Ceci est problématique si l'on cherche à identifier les comportements de chaque cellule uniquement à partir d'une mesure sur l'assemblage.

On peut toutefois tenter d'appliquer la méthode présentée précédemment. Ici, on réalise une optimisation sur le paramètre  $B$  en fixant les paramètres  $A$  et  $C$  sur la base des minimum et maximum de la phase *CV*. Ceci permet d'éliminer en partie la contribution de la bosse. Le paramètre  $B$  est ensuite tracé en fonction de la perte de capacité aux cycles correspondants. Cette opération est réalisée sur l'assemblage ainsi que sur chacune des cellules.

Pour chaque optimisation de  $B$ , les coefficients de corrélation sont supérieurs à 0,982. Malheureusement, les erreurs relatives moyennes et maximales atteignent jusqu'à 24 % et 62 % respectivement, en particulier pour les états de santé les plus neufs, pour lesquels l'effet de la bosse conduit à des erreurs accrues. Quoi qu'il en soit, ces valeurs optimales de  $B$  peuvent être comparées entre elles. Ici, la perte de capacité en fonction de laquelle  $B$  est tracée s'appuie sur les états de santé hors-lignes. Ceux-ci sont alors calculés au moyen d'une interpolation de type

*spline* pour obtenir des valeurs aux cycles en ligne correspondants. Le calcul de la perte de capacité pour l'assemblage s'appuie sur l'Eq. 4.1. Le tracé de ce paramètre  $B$  est alors présenté sur la Fig. 4.23 suivante :

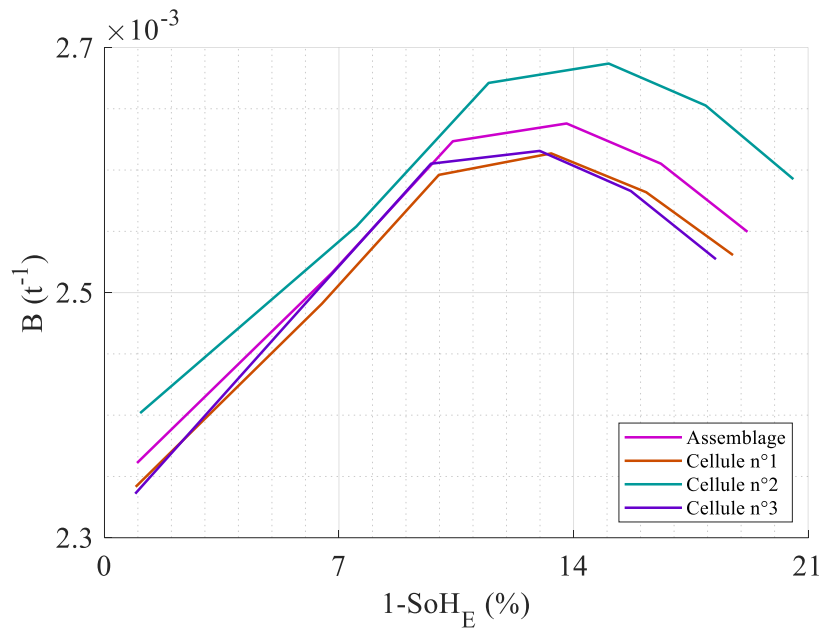


Fig. 4.23 Paramètre  $B$  optimal en fonction de la perte de capacité pour l'assemblage et chacune des cellules.

Sur cette figure, le paramètre  $B$  suit une tendance radicalement différente de la tendance linéaire observée dans les travaux d'A. Eddahech. En fin de vie, la disparition de la bosse conduit à un comportement proche de celui attendu (décroissance linéaire), mais sur la majorité du début de vie de la cellule, la tendance est linéaire croissante. La non-monotonie généralement observée sur cette courbe est directement liée à la présence de la bosse dans la phase  $CV$ , qui ne peut donc pas être négligée. Indépendamment de cet effet, le coefficient  $B$  associé à l'assemblage semble difficilement permettre de remonter aux coefficients  $B$  de chaque cellule (et donc à leur état de santé). Tout espoir n'est pas perdu cependant : la présence de la bosse et le comportement singulier de ce coefficient trahit manifestant la présence d'un assemblage parallèle sous-jacent. Il reste à savoir si une nouvelle méthodologie permettrait d'extraire davantage d'informations de ces données.

#### 4.4.2 Estimation par la capacité incrémentale

En dehors de l'estimation de l'état de santé par l'utilisation de la phase  $CV$ , une autre technique repose sur l'utilisation de la capacité incrémentale, déjà présentée au sein du Chapitre 2. L'utilisation de l' $ICA$  peut consister en l'analyse de la géométrie des pics pour identifier des mécanismes ou des modes de dégradation<sup>[125]</sup>, ou, plus généralement, la simple corrélation de ces propriétés géométriques avec un état de santé<sup>[79,92,126-129]</sup>. Dans les deux cas, ces méthodes s'appuient sur des courbes de charge ou de décharge réalisés à des  $C$ -rates très faibles (inférieurs à  $C/20$ ), ce qui n'est pas pertinent pour un diagnostic en ligne rapide. En revanche, l'avantage de cette méthode est qu'elle permet de déterminer un état de santé à partir d'une charge ou décharge partielle.



L'une des contributions réalisées au cours de ce travail de thèse, mais qui n'est pas présentée dans ce manuscrit, consiste en l'étude de cette corrélation pour des *C-rates* plus importants (jusqu'à  $C/2$ )<sup>[130]</sup>. Cette étude démontre que sur la cellule étudiée, certaines corrélations sont conservées sur toute la plage de *C-rates*, et en particulier sur des pics d'*ICA* situés soit au début de la charge, soit au début de la décharge, ce qui la rend compatible avec une estimation d'état de santé rapide.

Dans cette partie, on s'appuiera donc sur cette publication et sur une constatation présentée au sein de celle-ci : sur une courbe d'*IC* en décharge, la position du dernier pic (situé autour de 4 V) décroît avec le *SoHE* en suivant une allure logarithmique.

Le tracé de ces courbes d'*IC* au cours du vieillissement est représenté sur la Fig. 4.24 ci-dessous. Pour éliminer le bruit, un filtrage numérique a été appliqué à l'instar des données présentées dans le Chapitre 2.

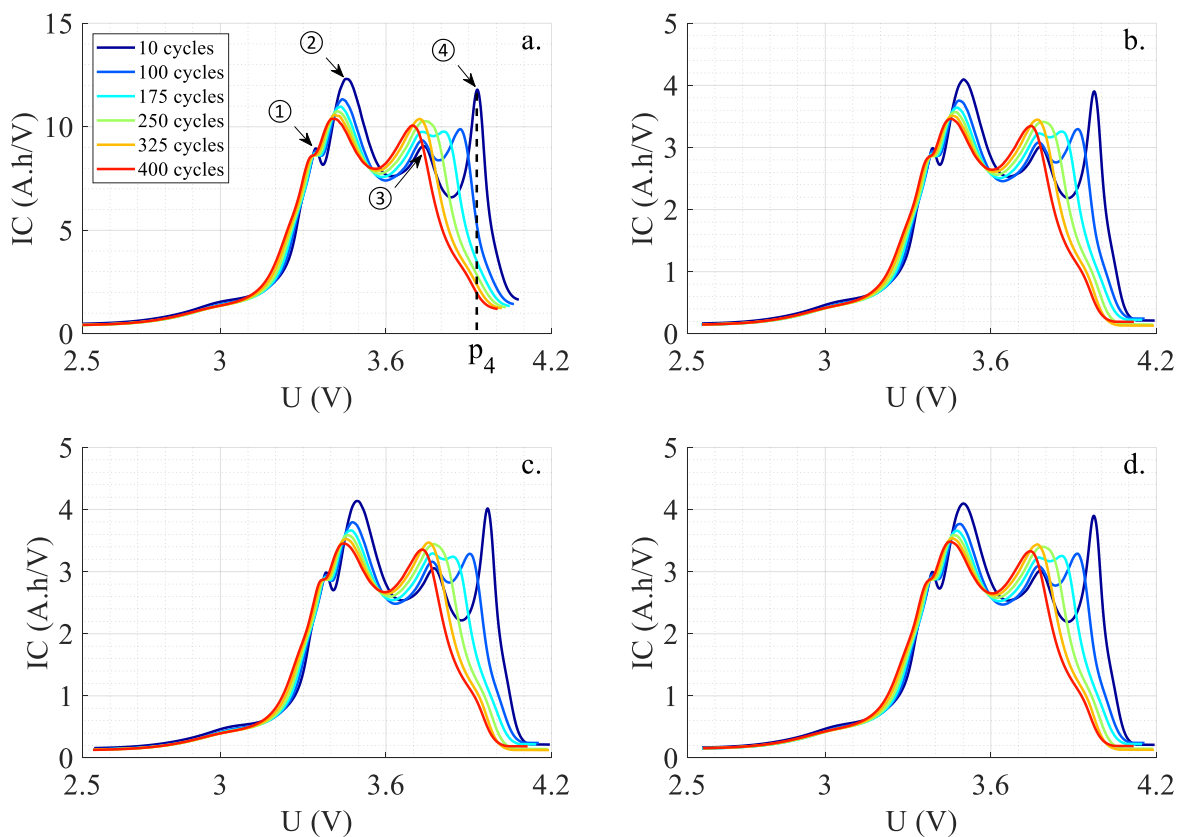


Fig. 4.24 Courbes d'*IC* de l'assemblage (a) et des cellules n°1 (b), n°2 (c), et n°3 (d) après divers nombres de cycles de vieillissement.

La figure (a) permet d'identifier les pics ainsi que la position du pic n°4 notée  $p_4$ .

Ici, la représentation des courbes d'*IC* est assez différente de ce que l'on retrouve dans la littérature (la prééminence des pics est ici plus faible). Il est à noter que ces courbes sont issues de décharges à fort courant (environ  $1,5C$ ), pour lesquelles les écarts de températures et la cinétique chimique différente conduisent à des représentations graphiques dont les pics sont moins bien définis.

Néanmoins, comme mentionné précédemment, on ne s'intéresse ici qu'à la corrélation entre la géométrie des pics et l'état de santé. Ici, on reprendra les états de santé définis dans la partie précédente sur l'outil de diagnostic en phase *CV*, c'est-à-dire des états de santé estimés à

partir d'une interpolation *spline* sur les *check-up* hors-ligne. En traçant la position du dernier pic (noté  $p_4$ ) en fonction du  $SoH_E$  pour l'assemblage ainsi que chacune des cellules, on aboutit au graphe suivant (Fig. 4.25) :

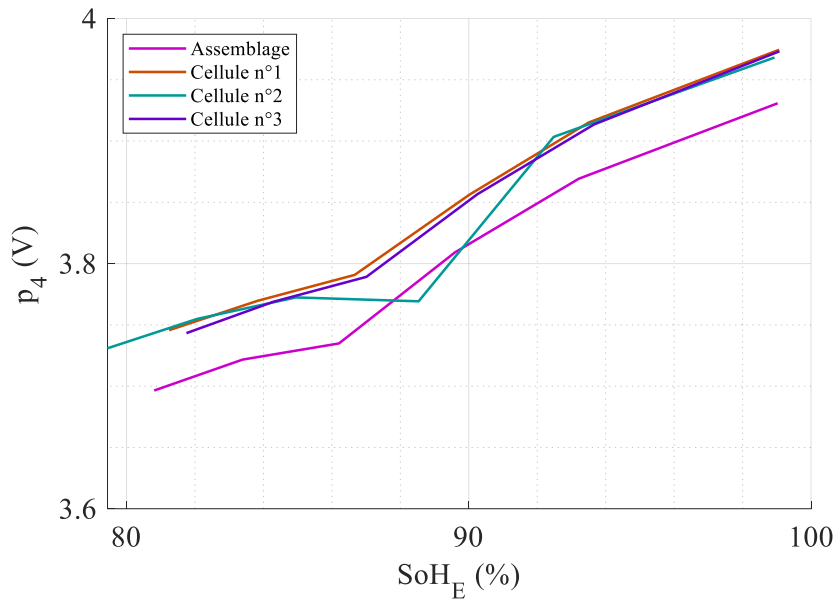


Fig. 4.25 Position du dernier pic d'IC  $p_4$  en fonction de l'état de santé pour l'assemblage et chacune des cellules.

Sur cette figure, le comportement de la position du dernier pic d'IC en décharge est très éloigné de ce qui avait été observé à des  $C$ -rates plus faibles. Ici, une corrélation plus linéaire est globalement observée, à l'exception de la cellule isolée, qui présente un creux très notable à environ 88 % de  $SoH_E$ . Il semble alors difficile de pouvoir remonter aux états de santé individuels à partir de la courbe de l'assemblage. À la limite, dans la mesure où un écart constant (issu des résistances du support et des shunts de mesure) semble présent entre la courbe de l'assemblage et celles des cellules nues, la connaissance de la chute de tension due à ces résistances permet en principe de remonter aux états de santé des cellules nues, si l'on admet qu'elles sont superposables à celle de l'assemblage. Cette approche semble toutefois impossible sur la cellule isolée en raison de la présence d'un point aberrant. Cependant, si l'on tient compte des observations réalisées et présentées dans ce manuscrit, l'effet de la température sur ces pics ne peut-être négligé, et compte-tenu de la situation particulière dans laquelle la cellule isolée se trouve, il n'est pas impossible que la prise en compte de l'effet de la température sur la géométrie des pics permette de compenser cette déformation.

En l'état, l'application directe d'un estimateur basé sur le suivi de pic d'un assemblage ne permet pas l'identification de l'état de santé de l'ensemble des cellules le constituant, quand bien même cette méthode est généralement robuste pour l'estimation du  $SoH_E$  global du *pack*<sup>[131]</sup>.

Ces deux méthodes d'estimations (avec la phase  $CV$ ) semblent donc nécessiter un approfondissement important de leurs capacités de prédiction pour tenir compte de toutes les subtilités liées à l'assemblage parallèle, en particulier en ce qui concerne l'implémentation au sein de *BMS*, pour lesquelles même un simple calcul de  $SoH_E$  moyenné peut être erroné<sup>[132]</sup>. En parallèle, d'autres méthodes d'estimations des grandeurs de chaque cellules sont développées sur d'autres chimies pour faciliter la détection de défaillances au sein d'un assemblage<sup>[133,134]</sup>.

## 4.5 Conclusion

Dans ce quatrième et dernier chapitre, l'étude se concentre principalement autour de l'effet de la mise en parallèle sur le comportement à long-terme d'un assemblage. Plus particulièrement, ce chapitre présente l'effet d'un écart de température entre les cellules sur les états de santé en énergie et en puissance de deux assemblages et des cellules les constituant. Ces deux assemblages se différencient notamment par le protocole qui leur est appliqué, le premier ne subissant que du cyclage en courant continu uniquement (*CC*), tandis que le second subit également des phases à tensions constants à la fin de leur première phase de charge (*CCCV*). Ces assemblages sont également comparés à des cellules de référence vieillissant individuellement.

Il résulte de ces essais expérimentaux, que des comportements très variés sont présents selon le type de protocole utilisé ou que l'on étudie les états de santé hors-ligne ou en ligne. Typiquement, les résultats sur l'assemblage *CC* montrent, comme l'une des hypothèses principales de ce manuscrit le proposait, que les états de santé tendent à diverger initialement en raison de la différence de température entre les cellules, mais que l'accélération de la dégradation qui en résulte conduit à moyen-terme à une convergence de ces états de santé. À plus long-terme, un mode de dégradation différent (la perte de matière active) intervient et devient prédominant, conduisant à une divergence très importante des états de santé de toutes les cellules. Ce comportement caractéristique supputé ne se retrouve cependant pas sur l'assemblage soumis au protocole *CCCV*, pour lequel le nombre de cycles réduit ne permet pas d'observer ni la convergence, ni la perte de matière active, et ce malgré une dégradation plus rapide que sur l'assemblage *CC*. Cette dernière peut notamment être attribuée aux plages de cyclage plus importantes en mode *CCCV*, les cellules atteignant des niveaux de tension et d'état de charge plus importants. Paradoxalement, cette dernière conduit également à rééquilibrer les courants, ce qui peut expliquer la dynamique beaucoup plus monotone des états de santé des cellules concernées.

En simulation, l'ensemble des comportements observés suggère des divergences des états de santé, quelle que soit la configuration. Ceci s'explique simplement par les lacunes du modèle pour lesquelles des hypothèses simplificatrices ont été réalisées lors de son écriture dans le Chapitre 2. Quoi qu'il en soit, les tendances générales initiales observées restent semblables à l'expérimentation, en particulier en ce qui concerne la répartition des courants moyens, qui sont pratiquement reproduits à l'identique, si ce n'est en ce qui concerne le nombre de cycles nécessaires à leur convergence. Au-delà de la reproduction de phénomènes expérimentaux, le simulateur a également permis d'étudier d'autres configurations. Dans un premier temps, l'étude d'un assemblage NMC a permis de conclure que compte-tenu du comportement thermique inverse de leur vieillissement, aucune possibilité de convergence des courants ou des états de santé n'était possible. Dans un second temps, le simulateur a permis de réaliser des assemblages dénués de tout parasite, qu'il s'agisse des résistances propres au support, des *shunts*, ou même des variations statistiques propres à chacune des cellules. Dans ce cas, l'étude de la divergence des états de santé en fonction du niveau d'isolation de la cellule centrale n'a pas permis d'établir de différence de comportement majeur avec l'expérimentation (en dehors des écarts déjà attribués aux lacunes des modèles). Ce résultat semble surprenant, car il implique que ces variations statistiques ou résistives contribuent finalement assez peu à la divergence des états de santé, et ce malgré leur contribution non-négligeable sur la répartition des courants présentée

dans le Chapitre 3. Ce résultat suggère alors que les écarts thermiques sont la force dominante dans la répartition des états de santé, et que si les recommandations concernant l'ajout d'une électronique de mesure ou d'équilibrage en parallèle n'ont pas de réponse figée, celles concernant un équilibrage thermique ne font aucun doute : pour maximiser leur durée de vie, les cellules doivent partager la même température.

Quoi qu'il en soit, l'aptitude à mesurer les états de santé individuels des cellules constituant un assemblage reste problématique, comme en atteste la dernière partie, qui, bien que succincte, présente les prémices de ces difficultés. En particulier, aujourd'hui, il reste encore admis qu'un assemblage parallèle peut être vu comme une cellule de capacité supérieure. Les outils de diagnostic existants sont alors supposés fonctionner de façon identique sur une telle cellule que sur une véritable cellule individuelle. Pourtant, la mise en parallèle provoque l'apparition de phénomènes parfois difficiles à expliquer. C'est notamment le cas dans ce chapitre avec l'apparition d'une bosse proéminente au sein de la phase *CV*, dont les quelques hypothèses proposées n'ont pas permis d'expliquer l'origine. Quoi qu'il en soit, celle-ci est à double-tranchant, car bien qu'elle trahisse la présence d'un assemblage parallèle sous-jacent, elle cause également l'impossibilité de correctement estimer l'état de santé de l'assemblage avec les estimateurs actuels basés sur cette phase *CV*. Un constat inverse peut-être observé sur l'estimation par la capacité incrémentale, ou la corrélation des propriétés géométriques avec le  $SoH_E$ , bien que perturbée, peut en principe permettre de remonter à un état de santé global. Cette méthode semble pourtant rendre plus difficile la détection d'un assemblage sous-jacent, mais surtout la capacité de l'estimateur à identifier chacun des états de santé individuels.

En somme, cette étude en vieillissement permet de compléter les conclusions des autres chapitres en mettant en exergue les besoins d'améliorations des modèles ou des méthodes proposées et utilisées au cours de ce travail de thèse, aussi bien en ce qui concerne la modélisation que les méthodes expérimentales ou les protocoles de tests à mettre en place.

Ces conclusions seront rafraichies et reformulées dans la prochaine partie qui conclue l'ensemble de ce travail de thèse, et permettra de mieux percevoir les contributions et perspectives de celui-ci.



# Conclusion générale

---

Ce manuscrit présente un travail de thèse sur l'effet de la mise en parallèle pour des assemblages de cellules lithium-ion. Cette conclusion récapitule les contributions clés déjà évoquées dans chacun des chapitres précédents, mais étaye également les nombreuses perspectives possibles de ces travaux.

Pour rappel, les objectifs initiaux de ce travail de thèse consistaient en l'étude de la répartition des courants d'assemblages parallèles, les causes de son inhomogénéité, et son effet à long terme sur le vieillissement aussi bien de ces assemblages que des cellules les constituant. En d'autres termes, il s'agissait de répondre à plusieurs questions pratiques concernant cette mise en parallèle. Quelles grandeurs propres aux cellules jouent sur la répartition des courants ? Dans quelle mesure ? Cette répartition inhomogène du courant joue-t-elle sur le vieillissement ? *Quid* de la température ? Comment modéliser ces effets ? Mais plus important encore : peut-on, ou doit-on, remédier aux déséquilibres ? Dans un assemblage série, ces déséquilibres peuvent conduire à des écarts de dégradations significatifs, mais constituent également un danger important du fait des surcharges qu'ils peuvent engendrer. C'est la raison pour laquelle ce type d'assemblage est systématiquement adjoint à un système de gestion de batterie (*BMS*) et à un système d'équilibrage pour y remédier. Il est donc légitime de se poser toutes ces questions pour les assemblages parallèles.

Le premier chapitre constitue avant tout une synthèse bibliographique des résultats les plus connus sur les cellules lithium-ion et leurs assemblages. Il s'agit avant-tout de présenter de façon pédagogique le fonctionnement, le rôle, et les limitations de ces éléments dans le contexte particulier de la crise écologique, ainsi que la façon dont elles s'inscrivent dans les solutions modernes proposées en réponse à cette dernière, qu'il s'agisse de l'électrification de la mobilité, ou du développement des réseaux d'énergies renouvelables.

Le second chapitre s'applique plus particulièrement à la présentation et la modélisation de cellules individuelles. Dans ce manuscrit, deux types de cellules sont étudiées, dont les chimies sont aujourd'hui très prisées dans les applications de puissance : la Samsung INR18650-25R5 (2,5 A.h, cathode NCA) et la LG INR18650 DB HG2 (3 A.h, cathode NMC). La modélisation de celles-ci est divisée en trois parties : un modèle électrique, de vieillissement, et thermique. Cette thèse met plus particulièrement l'accent sur la modélisation électrique, considérée comme la source principale des inhomogénéités de répartition des courants.

En conséquence, l'une des contributions phares de ce travail de thèse est la modélisation électrique de la cellule par une source de tension (*OCV*) en série avec une impédance. Pour chacun de ces deux composants, les modèles existants sont variés. L'immense majorité se limite toutefois à des plages de fonctionnement réduites.

D'abord, plusieurs modèles d'*OCV* sont comparés. Une somme d'équations logistiques permet d'aboutir à une reconstruction fidèle de l'*OCV*. Celle-ci s'appuie sur une optimisation des courbes de capacité incrémentale (*IC*), dont la représentation graphique (une suite de pics) permet la construction d'un modèle de tension. Comparée aux modèles électrochimiques, cette approche permet de limiter la complexité du modèle. De même, comparée à des modèles purement mathématiques (polynômes), cette approche présente l'avantage d'avoir une

signification physique. En effet, une analogie existe entre les pics d'*IC* et les croissances de populations biologiques dont les modèles logistiques sont issus. Il ne s'agit toutefois pas de son unique avantage. Un modèle de Nernst par exemple, constitue également un modèle physique plus simple que les modèles purement électrochimiques. Cependant, contrairement à celui-ci, le modèle proposé permet également une paramétrisation facile de ses variables avec la température. Il permet donc la reconstruction des courbes d'*OCV* pour des plages de températures allant de  $-20^{\circ}\text{C}$  à  $55^{\circ}\text{C}$  (plage de fonctionnement recommandée des cellules étudiées).

Similairement, le modèle d'impédance est lui aussi construit avec cette contrainte d'exhaustivité thermique en tête. Ici, le modèle s'appuie dans un premier temps sur une revue bibliographique afin de déterminer le meilleur compromis entre complexité, temps d'optimisation, et corrélation avec la réalité. Désireux d'implémenter ce modèle dans un simulateur temporel, et afin de simplifier le processus d'identification des paramètres, des composants linéaires ont été sélectionnés. Cette étude permet de conclure qu'un modèle électrique d'impédance constitué de trois modules R//C en série avec une résistance constitue le meilleur compromis. L'optimisation de ces composants sur des données d'impédance permet de construire un modèle (fonction de l'état de charge, de la température, et du vieillissement) dont les performances en cyclage sont supérieures à celles en relaxation.

De plus, le modèle de vieillissement et le modèle thermique s'appuient sur de précédents travaux de thèse inexploités.

Pour finir, l'ensemble de ces modèles est intégré dans un simulateur à la fois modulaire et ergonomique, et qui permet de comparer les comportements des deux chimies étudiées, l'effet de la mise en parallèle ou encore la présence de parasites. Validé au fur et à mesure des essais, son objectif n'est pas limité à la simple reconstruction des essais expérimentaux : il permet également de simuler des comportements difficilement reproductibles par l'expérience. Les lacunes de ce simulateur sont également mises en évidence et font l'objet de perspectives d'amélioration ci-après.

Dans le troisième chapitre, le travail se concentre principalement sur la production de résultats expérimentaux de la mise en parallèle de trois cellules. Ce chapitre est notamment focalisé sur les effets à court-terme de la parallélisation, à savoir, les répartitions de courants sur quelques cycles et les différentes sources de déséquilibres. Une étude théorique démontre notamment que les écarts résistifs sont responsables d'une dispersion sur les valeurs initiales des courants (en début de charge et de décharge). À l'inverse, les écarts de capacités sont responsables de la répartition finale de ces courants. Plus précisément, les résistances plus faibles conduisent à des appels de courant plus forts, tandis que les capacités plus faibles conduisent à des niveaux de courants plus faibles. Ces effets se manifestent aussi bien en théorie qu'en pratique : des essais expérimentaux successifs de déséquilibres volontaires ont été réalisés, dans un premier temps en insérant des résistances perturbatrices sur une voie cible pour y simuler une détérioration de l'état de santé en puissance (*SoHP*), puis dans un second temps en insérant sur la voie cible des cellules dont l'état de santé en énergie (*SoHE*), lié à la capacité, a été préalablement réduit. Enfin, un déséquilibre supplémentaire a été testé : celui en température, pour lequel l'isolation de la cellule centrale permet de reproduire une configuration pratique réaliste typique d'un assemblage commercial, où les cellules au cœur du *pack* ne peuvent pas évacuer leur chaleur efficacement. Même avec un assemblage de cellules

initialement neuves, l'effet de la température (qui diminue la résistance et augmente la capacité) est manifeste, et d'importants déséquilibres en courant sont observés.

Dans l'ensemble de ce chapitre, deux autres contributions sont proposées. D'abord, une grandeur nommée "énergie cumulée" est introduite. Celle-ci est égale à la totalité de l'énergie qui traverse la cellule au bout d'un nombre de cycles donné. Elle permet en outre d'identifier les cellules les plus sollicitées pour une configuration donnée. Un résultat contre-intuitif apparaît : à court-terme, l'énergie cumulée des cellules saines ne varie pas. Ce résultat s'explique toutefois de façon simple : en général, les déséquilibres en état de santé conduisent immédiatement à une réduction de la durée des cycles et une augmentation de la puissance fournie par les cellules saines. La compensation de ces deux phénomènes assure alors la constance du niveau d'énergie. Ensuite, la qualité de la mise en parallèle est étudiée. Cette analyse démontre l'impact significatif des contacts électriques lors de l'assemblage, ce qui a conduit à la construction d'un support spécifique pour minimiser ces parasites. La simulation complète également ce résultat, car bien qu'elle ne reproduise pas les répartitions de courants expérimentales observées de façon fidèle, elle permet de réaliser des répartitions de courants idéalisées, dans lesquelles tous les effets parasites sont négligés. La simulation met alors en évidence que même un support de qualité conduit à des écarts de courants visibles. Sur un assemblage de cellules neuves, les disparités statistiques conduisent en revanche à des écarts de courants très faibles. La combinaison des observations réalisées expérimentalement et en simulation permet donc de répondre à l'une des questions majeures de cette thèse : compte-tenu de la complexité pratique inhérente à la mesure en parallèle, il n'est pas recommandé d'équilibrer les courants des cellules dans une telle configuration. La réponse à cette question ne saurait toutefois être définitive qu'en tenant compte de l'effet de ces déséquilibres à long-terme.

Dans le Chapitre 4, les dynamiques plus lentes correspondant à un vieillissement progressif sont étudiées. En particulier, une hypothèse forte est avancée tout au long de ce manuscrit : si une cellule présente une température plus élevée (et/ou une résistance plus faible et une capacité plus importante) alors, à court-terme, elle appelle plus de courant, ce qui conduit à une augmentation de son auto-échauffement, et donc à une accélération de sa dégradation. Cette dernière induit alors une augmentation de résistance et une baisse de capacité venant directement contrebalancer les causes de l'augmentation du courant. La question qui se pose alors est de savoir si ces deux effets contradictoires se compensent à tel point que les états de santé des cellules constituant l'assemblage convergent. Afin de reproduire un comportement pratique utile, des campagnes de vieillissement ont été réalisées sur des assemblages parallèles de trois cellules dont celle en position centrale est isolée, afin de reproduire un *pack* compact comme dans le Chapitre 3. Deux modes de cyclage couramment utilisés sont étudiés : le mode *constant current* uniquement (*CC*), et le mode *constant current constant voltage* (*CCCV*), au sein duquel une phase à tension constante est réalisée à la fin de chaque charge. Les vieillissements sont ici réalisés à des températures ambiantes relativement élevées (45 °C). Un premier résultat de ces essais a permis de valider l'hypothèse de départ. *A minima*, sur l'assemblage *CC*, les états de santé convergent bien durant la première partie de leur vieillissement. Cependant, à plus long-terme, la prédominance progressive de la perte de matière active (*LAM*) sur la perte de lithium cyclable (*LLI*) conduit à une divergence très significative des *SoH*. La cellule isolée finit alors par cycler à un niveau de courant supérieur à la valeur maximum préconisée par le constructeur. Sa température augmente également progressivement vers sa limite.



Paradoxalement, cet effet n'est pas été rencontré sur l'assemblage *CCCV*, pour lequel une divergence permanente des états de santé est observée. Cependant, les cycles *CCCV* étant plus longs, et les essais ayant été réalisés en même temps, il n'est pas exclu de penser qu'une campagne de vieillissement plus longue sur cet assemblage aurait conduit au même phénomène de convergence. Quoi qu'il en soit, cette divergence générale est également observée en simulation. Le modèle de vieillissement sélectionné ne tient pas compte de la perte de matière active (qui intervient généralement après que les cellules aient atteint un  $SoH_E$  de 80 %) ni des variations statistiques importantes des cellules. La combinaison de ces deux limitations réduit alors l'aptitude du simulateur à reproduire fidèlement les états de santé observés. Malgré tout, celui-ci permet de reproduire des tendances générales en ce qui concerne l'assemblage *CCCV*.

En conséquence, l'utilisation du simulateur permet d'aboutir à deux conclusions majeures. À long-terme, l'effet des résistances parasites propres au support est négligeable comparée à l'effet de la température, à l'inverse de ce que l'on observe à court-terme. Ceci suggère qu'une électronique de mesure ou de contrôle en parallèle ne joue pas de rôle nuisible à long-terme. En revanche, pour assurer l'homogénéité de la dégradation des cellules, il est absolument indispensable de procéder à un équilibrage thermique. Aujourd'hui, le refroidissement des cellules est présent dans certains véhicules électriques, mais tous ces systèmes ne se valent pas, et ceux-ci visent davantage à garantir une plage de température sûre aux cellules. Pourtant, dans ce manuscrit, 3 °C d'écart suffisent à provoquer des écarts de plus de 4 points sur leurs états de santé en fin de vie.

Bien sûr, cette conclusion et ce travail de thèse appellent un certain nombre de perspectives qui peuvent être proposées pour faire suite à ce travail.

En ce qui concerne la modélisation, il apparaît très clairement au travers des Chapitres 3 et 4 que les modèles proposés souffrent de certaines lacunes, et que les hypothèses faites au niveau de leur construction se sont parfois révélées erronées. En ce qui concerne la proposition de modèle d'*OCV*, basé sur les équations logistiques, leur précision sur une large plage de température est indéniable. Cependant, le couplage des parties électriques et thermiques constituant ce modèle produit des équations dont la simplicité globale n'est pas si satisfaisante. En particulier, les pics d'*IC* observés sur la cellule complète sont avant tout le fruit d'un produit de convolution entre les *IC* signatures de chacune des électrodes de la cellule. La construction d'un modèle basé sur cette convolution, et dont les équations logistiques seraient utilisées pour chacune de ces électrodes, permettrait d'aboutir à un modèle plus simple, et plus facilement paramétrable non seulement en température, mais également en état de santé. Elle permettrait également la construction d'une banque de données propre à chaque type d'électrode, ce qui pourrait, en plus d'améliorer les modèles de cellules existants, permettre la modélisation de nouveaux types de cellules. Bien sûr, cette tâche n'en resterait pas moins difficile, nécessitant la construction de demi-cellules pour un nombre important de matériaux. L'approche logistique proposée constitue néanmoins une base solide pour y parvenir.

En ce qui concerne le modèle d'impédance, un effort plus important est nécessaire. Dans ce manuscrit, la volonté de s'appuyer sur des composants linéaires et de ne se limiter qu'à trois blocs R//C (si elle s'est révélée parfois suffisante) n'a pas permis d'atteindre les niveaux de précision escomptés. Ici, de nombreuses directions sont possibles : tenter d'ajouter des blocs de composants, au prix d'une signification physique dégradée, introduire des composants non-linéaires, ou conserver le modèle proposé basé sur des spectroscopies élargies en fréquence. Dans ce dernier cas, la problématique expérimentale de la durée de l'essai serait alors

primordiale, la stationnarité de l'état de charge de la cellule, ou encore les effets d'auto-décharge voire de vieillissement n'étant plus négligeables si l'on travaille à très basses fréquences.

Enfin, parmi les perspectives de cette partie modélisation, il est clair que les modèles de vieillissement utilisés sont limités. En l'occurrence, ce sont paradoxalement les manques du simulateur comparés aux expérimentations qui ont permis d'identifier aisément ces lacunes. La prise en compte de modes de dégradations tels que la perte de matière active, mais aussi les effets de la plage de cyclage ou encore les variations statistiques dans le comportement du vieillissement, sont des considérations indispensables si l'objectif de la simulation est de pouvoir reproduire à l'identique les résultats expérimentaux observés.

Sur ces parties expérimentales enfin, de nombreuses perspectives de recherche sont là aussi possibles, la thématique de l'assemblage parallèle étant encore relativement récente. On peut s'intéresser à l'effet de cet assemblage sur différentes chimies, sur des assemblages hybrides, à l'instar de ceux construits dans le Chapitre 3, mais aussi s'intéresser à la possibilité de construire un système capable de mesurer individuellement chaque cellule de façon transparente. Enfin, si le danger de la mise en parallèle semble réduit comparé à celui de la mise en série, le Chapitre 4 a mis en évidence que cette association peut conduire à des fonctionnements hors spécifications. Une étude plus approfondie d'un tel mode de fonctionnement, de son impact, et de ses dangers, pourrait alors compléter ce travail de thèse en fournissant, au-delà des résultats de fiabilité des assemblages déjà connus, une nouvelle vision sur les contraintes, les besoins, et les conséquences de la parallélisation.



# Références bibliographiques

---

- [1] GIEC, 2014: Changements climatiques 2014: Rapport de synthèse. Contribution des Groupes de travail I, II et III au cinquième Rapport d'évaluation du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat [Sous la direction de l'équipe de rédaction principale, R.K. Pachauri et L.A. Meyer]. GIEC, Genève, Suisse, 161 p.
- [2] C. Pillot, "Lithium ion battery raw material Supply & demand 2016-2025," 2017.
- [3] V. Henze (3 Décembre 2019), *Battery Pack Prices Fall As Market Ramps Up With Market Average At \$156/kWh In 2019*. BloombergNEF. <https://about.bnef.com/blog/battery-pack-prices-fall-as-market-ramps-up-with-market-average-at-156-kwh-in-2019/>
- [4] R. Thomson, N. Sachdeva, M. Nazukin, and N. Martinez, "Aircraft Electrical Propulsion – The Next Chapter of Aviation," Roland Berger, 2017.
- [5] J. A. Rosero, J. A. Ortega, E. Aldabas, and L. Romeral, "Moving towards a more electric aircraft," *IEEE Aerospace and Electronic Systems Magazine*, vol. 22, no. 3, pp. 3–9, 2007.
- [6] P. Wheeler and S. Bozhko, "The more electric aircraft: Technology and challenges," *IEEE Electrification Magazine*, vol. 2, no. 4, pp. 6–12, 2014.
- [7] R. Thomson (2018), *Electrical propulsion promises greener flight*. Roland Berger. <https://www.rolandberger.com/nl/Insights/Global-Topics/Electric-Propulsion/>
- [8] D. V. Ragone, "Review of battery systems for electrically powered vehicles," *SAE Technical Papers*, 1968.
- [9] T. Christen and M. W. Carlen, "Theory of Ragone plots," *Journal of Power Sources*, vol. 91, no. 2, pp. 210–216, 2000.
- [10] S. C. Lee and W. Y. Jung, "Analogical understanding of the Ragone plot and a new categorization of energy devices," *Energy Procedia*, vol. 88, pp. 526–530, 2016.
- [11] X. Luo, J. Wang, M. Dooner, and J. Clarke, "Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation," *Applied Energy*, vol. 137, pp. 511–536, 2015.
- [12] S. Kumar, "Atomic Batteries: Energy from Radioactivity," *Journal of Nuclear Energy Science & Power Generation Technology*, vol. 05, no. 01, pp. 1–8, 2015.
- [13] R. Walton, "A review of micro radioisotopic batteries," 2020.
- [14] M. C. Romer, G. H. Miley, N. Luo, and R. J. Gimlin, "Ragone plot comparison of radioisotope cells and the direct sodium borohydride/hydrogen peroxide fuel cell with chemical batteries," *IEEE Transactions on Energy Conversion*, vol. 23, no. 1, pp. 171–178, 2008.
- [15] T. E. Adams and S. T. Revankar, "Research, development and evaluation capabilities for betavoltaic power sources," *ASEE Annual Conference and Exposition, Conference Proceedings*, vol. 122nd ASEE, no. 122nd ASEE Annual Conference and Exposition: Making Value for Society, 2015.
- [16] P. Simon, "Supercondensateurs : Principes et Evolutions," 2011.

- [17] S. J. Moura, J. B. Siegel, D. J. Siegel, H. K. Fathy, and A. G. Stefanopoulou, "Education on vehicle electrification: Battery systems, fuel cells, and hydrogen," *2010 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference, VPPC 2010*, 2010.
- [18] P. Labbé, "DND/CAF Energy Horizons from Historical Data to the Potential Exploitation of Emerging Technologies," in *7ICMSNSE-53*, 2016, no. September.
- [19] Y. C. Zhang, "Performance and ageing quantification of electrochemical energy storage elements for aeronautical usage," 2019.
- [20] C. M. Costa, E. Lizundia, and S. Lanceros-Méndez, "Polymers for advanced lithium-ion batteries: State of the art and future needs on polymers for the different battery components," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 79, p. 100846, 2020.
- [21] A. Jokar, B. Rajabloo, M. Désilets, and M. Lacroix, "Review of simplified Pseudo-two-Dimensional models of lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 327, pp. 44–55, 2016.
- [22] M. Perrin, "Stockage électrique dans les réseaux," 2012.
- [23] V. S. Mallela, V. Ilankumaran, and S. N. Rao, "Trends in cardiac pacemaker batteries," *Indian Pacing and Electrophysiology Journal*, vol. 4, no. 4, pp. 201–212, 2004.
- [24] S. Liu, L. Wei, and H. Wang, "Review on reliability of supercapacitors in energy storage applications," *Applied Energy*, vol. 278, no. June, p. 115436, 2020.
- [25] T. Hamilton (19 Octobre 2009), *Next Stop: Ultracapacitor Buses*. MIT Technology Review.  
<https://www.technologyreview.com/2009/10/19/209306/next-stop-ultracapacitor-buses/>
- [26] G. Cicuma, "Système inertiel de stockage d'énergie associé à des générateurs éoliens," 2007.
- [27] H. Kim, H. D. Lim, J. Kim, and K. Kang, "Graphene for advanced Li/S and Li/air batteries," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no. 1, pp. 33–47, 2014.
- [28] J. Gao, S. Q. Shi, and H. Li, "Brief overview of electrochemical potential in lithium ion batteries," *Chinese Physics B*, vol. 25, no. 1, 2016.
- [29] R. 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," 2020.
- [30] A. Jossen, "Fundamentals of battery dynamics," *Journal of Power Sources*, vol. 154, no. 2, pp. 530–538, 2006.
- [31] 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," p. 11, 2017.
- [32] E. Redondo-Iglesias, P. Venet, and 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*, vol. 67, no. 1, pp. 104–113, 2018.
- [33] A. Eftekhari, "Low voltage anode materials for lithium-ion batteries," *Energy Storage Materials*, vol. 7, no. December 2016, pp. 157–180, 2017.

- [34] Lebedeva, N., Di Persio, F., Boon-Brett, L., Lithium ion battery value chain and related opportunities for Europe, European Commission, Petten, 2016.
- [35] R. Kumar *et al.*, “Recent progress in the synthesis of graphene and derived materials for next generation electrodes of high performance lithium ion batteries,” *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 75, p. 100786, 2019.
- [36] Z. Shahan (26 Août 2020), *Tesla & Amprius: What is Going On?* CleanTechnica. <https://cleantechnica.com/2020/08/26/tesla-amprius-what-is-going-on/>
- [37] N. Yuca, O. S. Taskin, and E. Arici, “An overview on efforts to enhance the Si electrode stability for lithium ion batteries,” *Energy Storage*, vol. 2, no. 1, pp. 1–15, 2020.
- [38] Q. Wang, B. Mao, S. I. Stolarov, and J. Sun, “A review of lithium ion battery failure mechanisms and fire prevention strategies,” *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 73, pp. 95–131, 2019.
- [39] D. P. Finegan *et al.*, “Identifying the Cause of Rupture of Li-Ion Batteries during Thermal Runaway,” *Advanced Science*, vol. 5, no. 1, 2018.
- [40] K. S. Jones, N. G. Rudawski, I. Oladeji, R. Pitts, and R. Fox, “The state of solid-state batteries,” *American Ceramic Society Bulletin*, vol. 91, no. 2, pp. 26–31, 2012.
- [41] A. Ulvestad, “A Brief Review of Current Lithium Ion Battery Technology and Potential Solid State Battery Technologies,” 2018.
- [42] Battery University, *BU-301a: Types of Battery Cells*. [https://batteryuniversity.com/learn/article/types\\_of\\_battery\\_cells](https://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_battery_cells)
- [43] “Lithium-ion Batteries Part I: General Overview and 2019 Update,” *Technical Notes*, no. 30, 2019.
- [44] Crystallography365 (31 Janvier 2014), *Spinning around with Spinels - Lithium titanate*. <https://crystallography365.wordpress.com/2014/01/31/spinning-around-with-spinels-lithium-titanate/>
- [45] C. R. Birkel, E. McTurk, M. R. Roberts, P. G. Bruce, and D. A. Howey, “A Parametric Open Circuit Voltage Model for Lithium Ion Batteries,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 162, no. 12, pp. A2271–A2280, 2015.
- [46] Elecorev, *Cylindrical Lithium Cells*. <http://elecorevenergy.com/cylindrical-lithium-cells/>
- [47] P. Keil and 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*, vol. 6, pp. 125–141, 2016.
- [48] S. Ma *et al.*, “Temperature effect and thermal impact in lithium-ion batteries: A review,” *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 28, no. 6, pp. 653–666, 2018.
- [49] M. Tariq, A. I. Maswood, C. J. Gajanayake, and A. K. Gupta, “Aircraft batteries: Current trend towards more electric aircraft,” *IET Electrical Systems in Transportation*, vol. 7, no. 2, pp. 93–103, 2017.
- [50] E. Hume, “SCE Energy Storage Experience.”

- [51] K. Tagawa and R. J. Brodd, "Production Processes for Fabrication of Lithium-ion Batteries," *Lithium-Ion Batteries: Science and Technologies*, pp. 181–194, 2009.
- [52] Y. Liu, Y. G. Liao, and M.-C. Lai, "Transient Temperature Distributions on Lithium-Ion Polymer SLI Battery," *Vehicles*, vol. 1, no. 1, pp. 127–137, 2019.
- [53] S. M. Hosseini Moghaddam, "Designing battery thermal management systems (BTMS) for cylindrical Lithium-ion battery modules using CFD," 2018.
- [54] M. Bercibar *et al.*, "SOH Estimation and Prediction for NMC Cells Based on Degradation Mechanism Detection," in *2015 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference, VPPC 2015 - Proceedings*, 2015, pp. 1–6.
- [55] M. Dubarry, V. Svoboda, R. Hwu, and B. Y. Liaw, "Capacity and power fading mechanism identification from a commercial cell evaluation," *Journal of Power Sources*, vol. 165, pp. 566–572, 2007.
- [56] C. Pastor-Fernández, W. D. Widanage, G. H. Chouchelamane, and J. Marco, "A SoH Diagnosis and Prognosis Method to Identify and Quantify Degradation Modes in Li-ion Batteries using the IC/DV technique," in *6th Hybrid and Electric Vehicles Conference (HEVC 2016)*, 2016.
- [57] International standard IEC 62660-1, Secondary lithium-ion cells for the propulsion of electric road vehicles – Part 1: Performance testing., IEC 62660. 2010.
- [58] C. R. Birkl, M. R. Roberts, E. McTurk, P. G. Bruce, and D. A. Howey, "Degradation diagnostics for lithium ion cells," *Journal of Power Sources*, vol. 341, pp. 373–386, 2017.
- [59] C. Pastor-Fernández, K. Uddin, G. H. Chouchelamane, W. D. Widanage, and J. Marco, "A Comparison between Electrochemical Impedance Spectroscopy and Incremental Capacity-Differential Voltage as Li-ion Diagnostic Techniques to Identify and Quantify the Effects of Degradation Modes within Battery Management Systems," *Journal of Power Sources*, vol. 360, pp. 301–318, 2017.
- [60] S. L. Hahn, B. Obry, M. Storch, R. Swaminathan, K. P. Birke, and J. Bandlow, "Quantitative validation of calendar aging models for lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 400, no. July, pp. 402–414, 2018.
- [61] C. R. Birkl *et al.*, "Degradation Diagnostics for Commercial Lithium-Ion Cells Tested at -10°C," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, no. 12, pp. A2644–A2653, 2017.
- [62] X. Zhao, Y. Yin, Y. Hu, and S.-Y. Choe, "Electrochemical-thermal modeling of lithium plating/stripping of Li(Ni<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>)O<sub>2</sub>/Carbon lithium-ion batteries at subzero ambient temperatures," *Journal of Power Sources*, vol. 418, no. January, pp. 61–73, 2019.
- [63] S. Barcellona and L. Piegari, "Effect of current on cycle aging of lithium ion batteries," *Journal of Energy Storage*, vol. 29, no. January, p. 101310, 2020.
- [64] A. Eddahech, O. Briat, E. Woirgard, and J. M. Vinassa, "Remaining useful life prediction of lithium batteries in calendar ageing for automotive applications," *Microelectronics Reliability*, vol. 52, no. 9–10, pp. 2438–2442, 2012.
- [65] J. Y. Kim, J. Y. Kim, M. K. Kim, and J. W. Byeon, "Health monitoring of mechanically fatigued flexible lithium ion battery by electrochemical impedance spectroscopy," *Microelectronics Reliability*, vol. 114, no. October, p. 113818, 2020.

- [66] D. Hauck and M. Kurrat, “Overdischarging Lithium-Ion Batteries,” *Recycling of Lithium-Ion Batteries*, pp. 53–81, 2018.
- [67] M. Lelie *et al.*, “Battery Management System Hardware Concepts : An Overview,” *Applied Sciences*, vol. 8, 2018.
- [68] M. M. Hoque, M. A. Hannan, A. Mohamed, and A. Ayob, “Battery charge equalization controller in electric vehicle applications : A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 75, no. May 2016, pp. 1363–1385, 2017.
- [69] J. Meng, G. Luo, M. Ricco, M. Swierczynski, D. I. Stroe, and R. Teodorescu, “Overview of Lithium-Ion battery modeling methods for state-of-charge estimation in electrical vehicles,” *Appl. Sci.*, vol. 8, no. 5, 2018.
- [70] C. Zou, C. Manzie, and D. Netic, “A Framework for Simplification of PDE-Based Lithium-Ion Battery Models,” *IEEE Trans. Control Syst. Technol.*, vol. 24, no. 5, pp. 1594–1609, 2016.
- [71] L. Zheng, L. Zhang, J. Zhu, G. Wang, and J. Jiang, “Co-estimation of state-of-charge, capacity and resistance for lithium-ion batteries based on a high-fidelity electrochemical model,” *Appl. Energy*, vol. 180, pp. 424–434, 2016.
- [72] D. Y. Yamashita, I. Vechiu, and J. P. Gaubert, “Real-time Parameters Identification of Lithium-ion Batteries Model to Improve the Hierarchical Model Predictive Control of Building MicroGrids,” in *2020 22nd European Conference on Power Electronics and Applications, EPE 2020 ECCE Europe*, 2020.
- [73] D. Yassuda Yamashita, I. Vechiu, and J. P. Gaubert, “Two-level hierarchical model predictive control with an optimised cost function for energy management in building microgrids,” *Applied Energy*, vol. 285, no. January, p. 116420, 2021.
- [74] M. Dubarry *et al.*, “Evaluation of commercial lithium-ion cells based on composite positive electrode for plug-in hybrid electric vehicle applications. Part I: Initial characterizations,” *J. Power Sources*, vol. 196, no. 23, pp. 10328–10335, 2011.
- [75] M. Dubarry *et al.*, “Evaluation of commercial lithium-ion cells based on composite positive electrode for plug-in hybrid electric vehicle applications. Part II: Degradation mechanism under 2 C cycle aging,” *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 23, pp. 10336–10343, 2011.
- [76] A. Barai *et al.*, “A comparison of methodologies for the non-invasive characterisation of commercial Li-ion cells,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 72, pp. 1–31, 2019.
- [77] C. Fongy, A. C. Gaillot, S. Jouanneau, D. Guyomard, and B. Lestriez, “Ionic vs electronic power limitations and analysis of the fraction of wired grains in LiFePO<sub>4</sub> composite electrodes,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 7, 2010.
- [78] C. Fongy, S. Jouanneau, D. Guyomard, J. C. Badot, and B. Lestriez, “Electronic and ionic wirings versus the insertion reaction contributions to the polarization in LiFeP O<sub>4</sub> composite electrodes,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 12, pp. 1347–1353, 2010.
- [79] X. Li, J. Jiang, L. Y. Wang, D. Chen, Y. Zhang, and C. Zhang, “A capacity model based on charging process for state of health estimation of lithium-ion batteries,” *Appl. Energy*, vol. 177, pp. 537–543, 2016.



- [80] M. Kassem and C. Delacourt, “Postmortem analysis of calendar-aged graphite/LiFePO<sub>4</sub> cells,” *J. Power Sources*, vol. 235, pp. 159–171, 2013.
- [81] P.-F. Verhulst, “Recherches mathématiques sur la loi d’accroissement de la population,” *Nouveaux Mémoires de l’Académie Royale des Sciences et Belles-Lettres de Bruxelles, Tome XVIII*. pp. 1–38, 1845.
- [82] R. Zhang, B. Xia, B. Li, L. Cao, Y. Lai, and W. Zheng, “A Study on the Open Circuit Voltage and State of Charge Characterization of High Capacity Lithium-Ion Battery Under Different Temperature,” *Energies*, vol. 11, 2018.
- [83] M. Dubarry, Hawaii Natural Energy Institute Battery activity 2019, 2019.
- [84] IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019-) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8.
- [85] J. J. Lamb, M. Mozurkewich, and S. W. Benson, “Negative activation energies and curved Arrhenius plots. 3. OH + HNO<sub>3</sub> and OH + HNO<sub>4</sub>,” *J. Phys. Chem.*, vol. 88, no. 25, pp. 6441–6448, 1984.
- [86] X. Zhang, W. Zhang, and G. Lei, “A Review of Li-ion Battery Equivalent Circuit Models,” *Trans. Electr. Electron. Mater.*, vol. 17, no. 6, pp. 311–316, 2016.
- [87] U. Westerhoff, K. Kurbach, F. Lienesch, and M. Kurrat, “Analysis of Lithium-Ion Battery Models Based on Electrochemical Impedance Spectroscopy,” *Energy Technol.*, vol. 4, pp. 1620–1630, 2016.
- [88] L. Gagneur, A. L. Driemeyer-Franco, C. Forgez, and G. Friedrich, “Modeling of the diffusion phenomenon in a lithium-ion cell using frequency or time domain identification,” *Microelectronics Reliability*, vol. 53, no. 6, pp. 784–796, 2013.
- [89] M. Oldenburger, B. Bedürftig, A. Gruhle, F. Grimsmann, E. Richter, and R. Findeisen, “Investigation of the low frequency Warburg impedance of Li-ion cells by frequency domain measurements,” *J. Energy Storage*, vol. 21, no. November 2018, pp. 272–280, 2019.
- [90] S. Buller, “Impedance-Based Simulation Model for Energy Storage Devices in Advanced Automotive Power Systems.” PhD thesis, Institute for Power Electronics and Electrical Drives, RWTH Aachen University, 2003.
- [91] 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,” 2017.
- [92] K. Qian, B. Huang, A. Ran, Y. B. He, B. Li, and F. Kang, “State-of-health (SOH) evaluation on lithium-ion battery by simulating the voltage relaxation curves,” *Electrochim. Acta*, vol. 303, pp. 183–191, 2019.
- [93] S. L. Hahn, B. Obry, M. Storch, R. Swaminathan, K. P. Birke, and J. Bandlow, “Quantitative validation of calendar aging models for lithium-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 400, no. July, pp. 402–414, 2018.
- [94] E. Redondo-Iglesias, P. Venet, and S. Pelissier, “Calendar and cycling ageing combination of batteries in electric vehicles,” *Microelectron. Reliab.*, vol. 88–90, no. May, pp. 1212–1215, 2018.

- [95] M. Maures, Y. Zhang, C. Martin, J.-Y. Delétage, J.-M. Vinassa, and O. Briat, “Impact of temperature on calendar ageing of Lithium-ion battery using incremental capacity analysis,” *Microelectron. Reliab.*, vol. 100–101, 2019.
- [96] S. Goriparti, E. Miele, F. De Angelis, E. Di Fabrizio, R. Proietti Zaccaria, and C. Capiglia, “Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries,” *Journal of Power Sources*, vol. 257, pp. 421–443, 2014.
- [97] X. Haiqing *et al.*, “The Electrochemical Impedance Spectroscopy Features of the Lithium Nickel Manganese Cobalt Oxide Based Lithium Ion Batteries during Cycling,” *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, vol. 526, no. 1, 2020.
- [98] P. Cicconi, D. Landi, and M. Germani, “Thermal analysis and simulation of a Li-ion battery pack for a lightweight commercial EV,” *Applied Energy*, vol. 192, pp. 159–177, 2017.
- [99] S. C. Chen, C. C. Wan, and Y. Y. Wang, “Thermal analysis of lithium-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 140, no. 1, pp. 111–124, 2005.
- [100] M. J. Brand, M. H. Hofmann, M. Steinhardt, S. F. Schuster, and A. Jossen, “Current distribution within parallel-connected battery cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 334, pp. 202–212, 2016.
- [101] A. Fill, S. Koch, A. Pott, and K. Birke, “Current distribution of parallel-connected cells in dependence of cell resistance , capacity and number of parallel cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 407, no. October, pp. 147–152, 2018.
- [102] A. Fill, S. Koch, and K. Peter, “Analytical model of the current distribution of parallel-connected battery cells and strings,” *Journal of Energy Storage*, vol. 23, no. February, pp. 37–43, 2019.
- [103] F. A. Lebel, N. Lebreux, M. Dubois, and J. P. Trovao, “Effect of Current Path on Parallel Lithium-Ion Cells in Electric Vehicles Battery Packs,” *2017 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference, VPPC 2017 - Proceedings*, vol. 2018-Janua, pp. 1–5, 2018.
- [104] X. Liu, W. Ai, M. Naylor Marlow, Y. Patel, and B. Wu, “The effect of cell-to-cell variations and thermal gradients on the performance and degradation of lithium-ion battery packs,” *Applied Energy*, vol. 248, no. September 2018, pp. 489–499, 2019.
- [105] T. Bruen and J. Marco, “Modelling and experimental evaluation of parallel connected lithium ion cells for an electric vehicle battery system,” *Journal of Power Sources*, vol. 310, pp. 91–101, 2016.
- [106] M. H. Hofmann *et al.*, “Dynamics of current distribution within battery cells connected in parallel,” *Journal of Energy Storage*, vol. 20, no. March, pp. 120–133, 2018.
- [107] M. Dubarry, A. Devie, and B. Y. Liaw, “Cell-balancing currents in parallel strings of a battery system,” *Journal of Power Sources*, vol. 321, pp. 36–46, 2016.
- [108] V. N. Bandla, J. Bernard, C. Delacourt, M. Morcrette, and M. Petit, “Studying the inhomogeneous aging behavior in commercial Li-ion batteries,” *2017 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference, VPPC 2017 - Proceedings*, vol. 2018-Janua, pp. 1–7, 2018.
- [109] V. N. Bandla, “Modeling the internal inhomogeneous aging behavior in large-format commercial Li-ion batteries,” 2018.

- [110] Q. Zhang, R. C. Sekol, C. Zhang, Y. Li, and B. E. Carlson, “Joining Lithium-ion Battery Tabs Using Solder Reinforced Adhesive (SRA),” *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, 2019.
- [111] P. Taheri, S. Hsieh, and M. Bahrami, “Investigating electrical contact resistance losses in lithium-ion battery assemblies for hybrid and electric vehicles,” *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 15, pp. 6525–6533, 2011.
- [112] Facom, *Guide de serrage contrôlé*.  
[https://www.facom.fr/partage/dynamometrie/guide\\_serrage\\_contrrole.pdf](https://www.facom.fr/partage/dynamometrie/guide_serrage_contrrole.pdf)
- [113] N. Yang, X. Zhang, B. Shang, and G. Li, “Unbalanced discharging and aging due to temperature differences among the cells in a lithium-ion battery pack with parallel combination,” *Journal of Power Sources*, vol. 306, pp. 733–741, 2016.
- [114] R. Gogoana, M. B. Pinson, M. Z. Bazant, and S. E. Sarma, “Internal resistance matching for parallel-connected lithium-ion cells and impacts on battery pack cycle life,” *Journal of Power Sources*, vol. 252, pp. 8–13, 2014.
- [115] F. An, H. Zhao, and P. Li, “Self-discharge rates in cells have a critical effect on the cycle life of parallel lithium-ion batteries,” *RSC Advances*, vol. 8, no. 54, pp. 30802–30812, 2018.
- [116] R. Carter, B. Huhman, C. T. Love, and I. V. Zenyuk, “X-ray computed tomography comparison of individual and parallel assembled commercial lithium iron phosphate batteries at end of life after high rate cycling,” *Journal of Power Sources*, vol. 381, no. February, pp. 46–55, 2018.
- [117] J. Geder, R. Arunachala, S. Jairam, and A. Jossen, “Thermal behavior of aged lithium-ion batteries: Calorimetric observations,” *2015 IEEE Green Energy and Systems Conference, IGESC 2015*, pp. 24–29, 2015.
- [118] J. Zhang, L. Su, Z. Li, Y. Sun, and N. Wu, “The evolution of lithium-ion cell thermal safety with aging examined in a battery testing calorimeter,” *Batteries*, vol. 2, no. 2, 2016.
- [119] W. Diao, J. Jiang, C. Zhang, H. Liang, and M. Pecht, “Energy state of health estimation for battery packs based on the degradation and inconsistency,” *Energy Procedia*, vol. 142, pp. 3578–3583, 2017.
- [120] F. Salinas and J. Kowal, “Classifying aged Li-ion Cells from notebook batteries,” *Sustainability (Switzerland)*, vol. 12, no. 9, 2020.
- [121] D. Anseán *et al.*, “Operando lithium plating quantification and early detection of a commercial LiFePO<sub>4</sub> cell cycled under dynamic driving schedule,” *Journal of Power Sources*, vol. 356, pp. 36–46, 2017.
- [122] A. Eddahech, O. Briat, and J. M. Vinassa, “Determination of lithium-ion battery state-of-health based on constant-voltage charge phase,” *Journal of Power Sources*, vol. 258, pp. 218–227, 2014.
- [123] Z. Wang, S. Zeng, J. Guo, and T. Qin, “State of health estimation of lithium-ion batteries based on the constant voltage charging curve,” *Energy*, vol. 167, pp. 661–669, 2019.

- [124] A. Eddahech, O. Briat, J.M. Vinassa, Method and Device for State of Health Quantification of Lithium-ion Batteries Based on Constant Voltage Charging Phase, French Patent FR1359508 oct. 2013, WO2015049300 (A1) 2015, EP3052953 (A1) 2016, US2016245876 (B2) 2018, JP6502331 (B2) 2019.
- [125] M. Dubarry, C. Truchot, and B. Y. Liaw, “Synthesize battery degradation modes via a diagnostic and prognostic model,” *Journal of Power Sources*, vol. 219, pp. 204–216, 2012.
- [126] Y. Zhang *et al.*, “Efficient state of health estimation of Li-ion battery under several ageing types for aeronautic applications,” *Microelectron. Reliab.*, vol. 88–90, no. July, pp. 1231–1235, 2018.
- [127] X. Bian, L. Liu, and J. Yan, “A model for state-of-health estimation of lithium ion batteries based on charging profiles,” *Energy*, vol. 177, pp. 57–65, 2019.
- [128] C. Weng, Y. Cui, J. Sun, and H. Peng, “On-board state of health monitoring of lithium-ion batteries using incremental capacity analysis with support vector regression,” *J. Power Sources*, vol. 235, pp. 36–44, 2013.
- [129] Y. Li *et al.*, “A quick on-line state of health estimation method for Li-ion battery with incremental capacity curves processed by Gaussian filter,” *J. Power Sources*, vol. 373, no. November 2017, pp. 40–53, 2018.
- [130] M. Maures, A. Capitaine, J.-Y. Delétage, J.-M. Vinassa, and O. Briat, “Lithium-ion battery SoH estimation based on incremental capacity peak tracking at several current levels for online application,” *Microelectronics Reliability*, vol. 114, p. 113798, Nov. 2020.
- [131] C. Weng, X. Feng, J. Sun, and H. Peng, “State-of-health monitoring of lithium-ion battery modules and packs via incremental capacity peak tracking,” *Applied Energy*, vol. 180, pp. 360–368, 2016.
- [132] C. Pastor-Fernández, T. Bruen, W. D. Widanage, M. A. Gama-Valdez, and J. Marco, “A Study of Cell-to-Cell Interactions and Degradation in Parallel Strings: Implications for the Battery Management System,” *Journal of Power Sources*, vol. 329, pp. 574–585, 2016.
- [133] N. Damay, C. Forgez, G. Friedrich, and M. P. Bichat, “Heterogeneous behavior modeling of a LiFePO<sub>4</sub>-graphite cell using an equivalent electrical circuit,” *Journal of Energy Storage*, vol. 12, pp. 167–177, 2017.
- [134] M. Juston *et al.*, “Direct determination of a single battery internal resistances distribution using a heterogeneous model,” *Mathematics and Computers in Simulation*, vol. 183, pp. 20–33, 2021.



## Table des matières

---

A. Comparaison de diverses technologies de stockage et de production d'énergie.....	190
B. Terminologie.....	192
C. Principe de l'ICA et question du filtrage .....	193
D. Écriture des équations logistiques .....	198
E. Erreurs relatives entre les modèles d'OCV.....	200
F. Validation du simulateur .....	201
G. Étude analytique de la répartition des courants .....	206

---

## A. Comparaison de diverses technologies de stockage et de production d'énergie

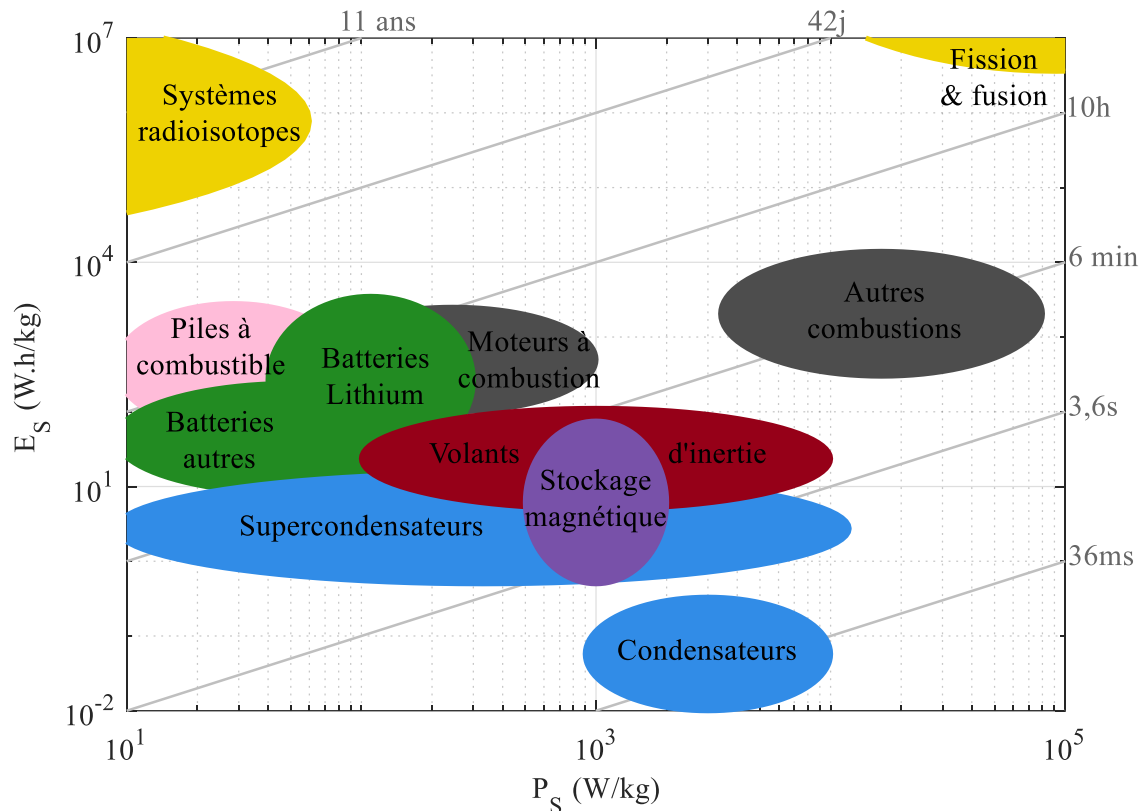


Fig. A.1 Graphe de Ragone<sup>[8,9]</sup> de divers systèmes de stockage/production d'énergie<sup>[10-21]</sup>.

Comparés aux batteries lithium-ion, les systèmes de production thermique et nucléaires (respectivement "Autres combustions" et "Fission & fusion" sur la Fig. A.1) présentent des densités de puissance et d'énergie plusieurs ordres de grandeurs au-dessus des systèmes de stockages, avec des plages de puissance très larges, allant de quelques kW/kg à plusieurs GW/kg, et dont les performances dépendent des combustibles utilisés, des technologies employées et de l'efficacité des centrales. Ainsi, en ce qui concerne l'alimentation des réseaux électriques domestiques, l'objectif des systèmes de stockage n'est pas de remplacer ces centrales (dans la mesure où ils ne produisent pas d'énergie mais ne font que la stocker), mais plutôt d'équilibrer et de supporter la production d'électricité réalisée par les différents parcs, notamment éoliens et photovoltaïques, pour lesquels la demande peut être en déphasage avec les capacités de production et dont les performances sont liées au climat local<sup>[11,22]</sup>.

Les systèmes radioisotopes quant à eux comprennent les cellules radioisotopes et les générateurs thermoélectriques à radioisotopes, qui, à l'instar des centrales, produisent de l'électricité grâce à la désintégration de matériaux radioactifs. Ceci leur permet d'atteindre des densités d'énergie très importantes, et, puisqu'elle peuvent se construire à partir de nombreux isotopes radioactifs, de recycler les déchets des centrales nucléaires, réduisant ainsi leur empreinte écologique<sup>[12]</sup>. Ces systèmes profitent toutefois de rendements très faibles (de 2 % à 20 %<sup>[12,13]</sup>), ne sont pas rechargeables, et leurs faibles puissances spécifiques les limitent soit à

des applications de très faibles puissances, soit à des environnements peu accessibles où leur grande autonomie permet une maintenance minimale, tels que dans les applications spatiales et sous-marines<sup>[14,15]</sup>. Leur coût important et le danger potentiel qu'elles suscitent en cas d'accident ne leur permet pas non plus de pénétrer facilement les marchés grand publics, bien que quelques *pacemakers* aient été construits à partir de tels systèmes, mais ont aujourd'hui été remplacés par des batteries à base de lithium<sup>[23]</sup>.

A l'inverse, les condensateurs et supercondensateurs sont des systèmes très puissants, dont la fiabilité est également éprouvée<sup>[24]</sup>. Si ces dispositifs sont prisés pour certaines applications électriques tels que les systèmes Start/Stop de quelques voitures<sup>[16]</sup>, la récupération d'énergie au freinage ou l'alimentation de certains bus électriques<sup>[25]</sup>, leurs densités d'énergies sont encore trop faibles pour assurer une autonomie adaptée aux besoins des particuliers lorsqu'il s'agit d'alimenter un véhicule personnel électrique.



## B. Terminologie

Si le terme "batterie" est couramment utilisé pour désigner aussi bien un assemblage de deux électrodes élémentaires que d'un pack entier, il convient d'éclaircir la terminologie des différents systèmes de stockages électrochimiques, la suite du manuscrit faisant souvent référence à des termes spécifiques. De plus, l'utilisation du terme "*battery*" en anglais pour désigner aussi bien une pile qu'un accumulateur nécessite quelques lignes de clarification.

- Le terme **batterie** désigne un assemblage de plusieurs éléments identiques connectés électriquement en série ou en parallèle. De manière général, ce terme est un raccourci pour faire référence à une **batterie d'accumulateurs électrochimiques**.

- Un **accumulateur** est un système de stockage capable d'emmagasiner et de restituer l'énergie électrique en la stockant sous une forme intermédiaire.

- Un **accumulateur électrostatique** accumule les charges électriques à la surface de ces électrodes et les conserve grâce à ses propriétés diélectriques. Il s'agit alors d'un **condensateur**, ou d'un **supercondensateur**, systèmes qui ne seront pas étudiés dans le cadre de cette thèse.

- Un **accumulateur électrochimique** stocke l'énergie électrique sous forme chimique, en accumulant des ions, porteurs de charge, au sein de ses électrodes. Les termes **batterie** et **accumulateur** font en général référence à ce type d'appareil.

- Une **pile électrique** est, de façon analogue à l'**accumulateur électrochimique**, un dispositif libérant de l'énergie électrique à partir de son énergie électrochimique interne. Toutefois, contrairement à celui-ci, celle-ci n'est pas rechargeable, et le terme "pile rechargeable" désigne en réalité un **accumulateur électrochimique**.

- Une **électrode** désigne un conducteur électronique ou ionique capable de capter ou libérer des électrons. Les **accumulateurs électrochimiques** sont constitués de deux électrodes séparées par un conducteur ionique (mais isolant électrique). Chacune d'entre-elles est composée d'un collecteur de courant (électriquement conducteur) sur lequel est déposé une matière active capable de réagir avec les ions lithium (Fig. 1.4). Le terme électrode n'étant pas exclusif aux accumulateurs électrochimiques, on lui préférera le terme **demi-cellule**.

- La **cellule** est un assemblage de deux **demi-cellules** fonctionnelles, le terme désignant alors simplement un **accumulateur électrochimique**. Il sera utilisé tout au long de ce manuscrit pour désigner les systèmes sur lesquels l'étude s'est portée.

- Un **bloc** désigne un assemblage soit série soit parallèle de cellules. Au sein d'un bloc (ou de tout type d'assemblage), chaque cellule constituera un **élément**. Le terme **élément** sera donc synonyme de cellule et vice-versa.

- Un **module** désigne un assemblage de **blocs**.

- Un **pack** désigne un assemblage de **modules**. Il s'agit du plus gros ensemble au sein d'un système, et constitue ici un synonyme de **batterie d'accumulateurs électrochimiques**, l'expression "**pack batterie**" étant un pléonasse. Additionnellement, n'importe quel assemblage se définit à l'aide de sa configuration série/parallèle en partant du plus petit bloc au pack complet avec une dénomination "*xsyp*" où *x* et *y* désignent le nombre d'éléments en série (*s*) ou en parallèle (*p*).

## C. Principe de l'ICA et question du filtrage

Comme mentionné précédemment, l'ICA permet de mettre en évidence les plateaux de tension visibles dans les courbes de charge ou de décharge en présentant des pics de capacité remarquables pour ces tensions (Fig. C.1).

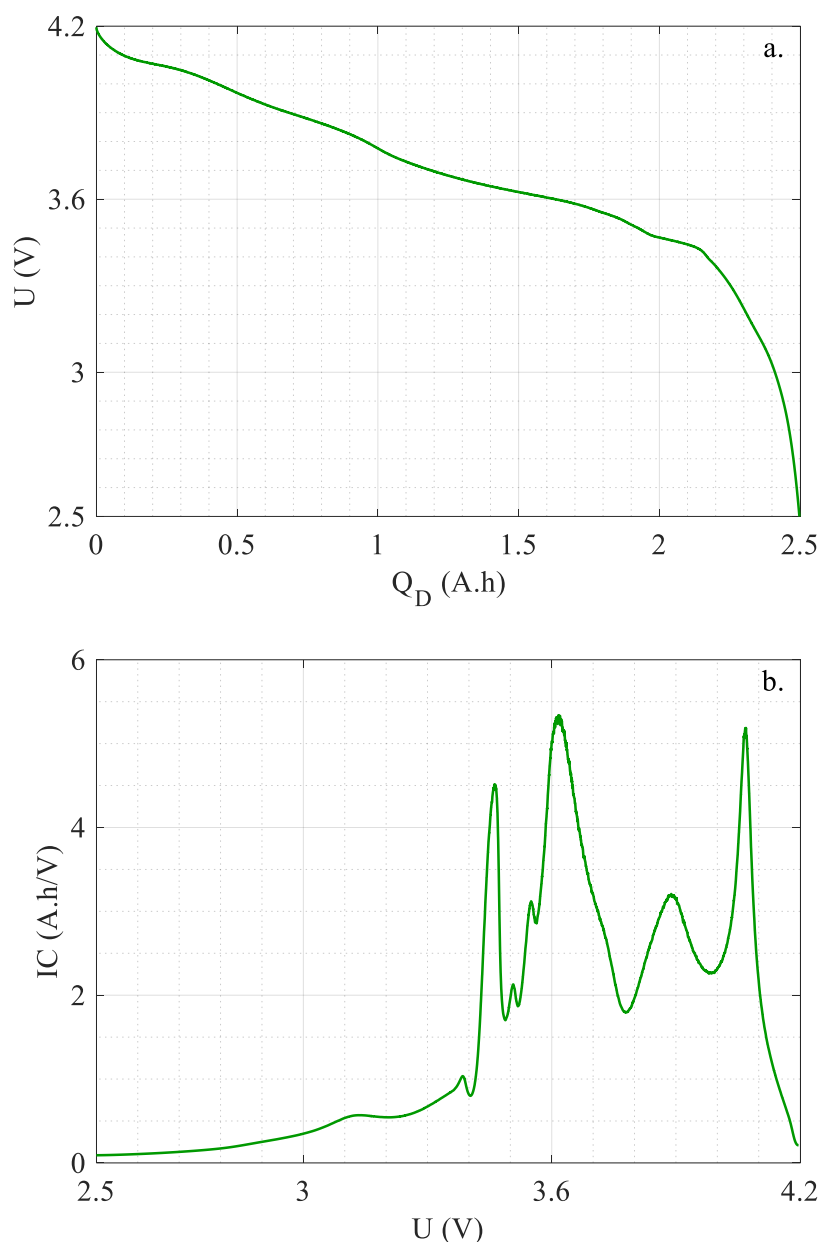


Fig. C.1 Courbe de décharge en pseudo-OCV (a) et courbe d'IC associée (b).  
La décharge est réalisée à 25 °C avec un courant de C/20.

Les études de M. Dubarry ont permis de mettre en évidence la relation entre ces pics et les transports ioniques au sein de la batterie. Ces pics traduisent en pratique les différentes phases de matériaux entreprises par les anodes et cathodes lors de l'intercalation des ions en leur sein<sup>[76-78]</sup>. Si la dérivation de la courbe de tension est une opération mathématique simple, le protocole employé pour la mesure affecte significativement le résultat de cette opération. En effet, le bruit de mesure sur la tension peut conduire à des valeurs extrêmement proches, ce qui,

au travers de Matlab®, provoque l'apparition de pics parasites indésirables qui rendent la lecture des pics d'*IC* impossible.

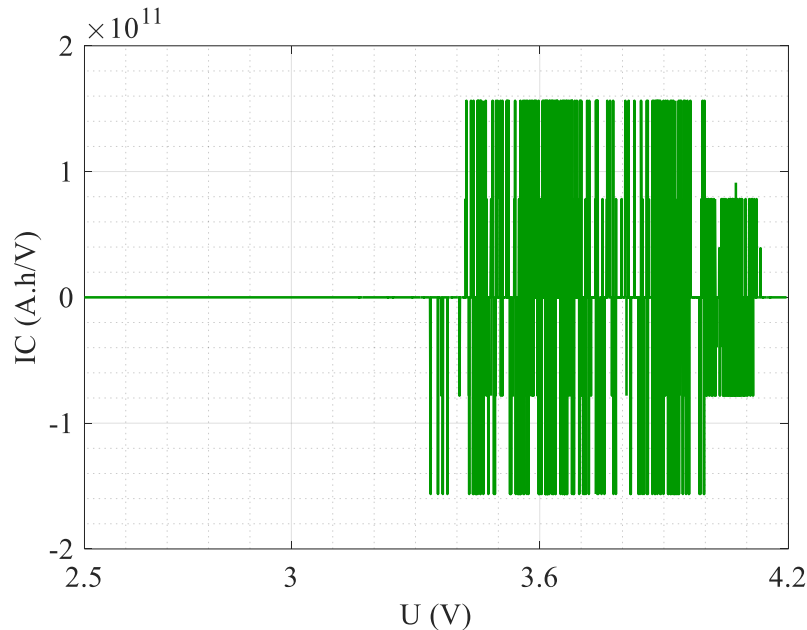


Fig. C.2 Courbe d'*IC* sans filtrage.

Plusieurs solutions sont disponibles pour endiguer ce problème. On peut soit enregistrer les résultats expérimentaux en tension, c'est-à-dire avec un point de mesure tous les "*x*" mV. Le choix de la résolution conduira alors à un compromis entre fidélité de la courbe finale (par rapport aux phénomènes chimiques) et taille des fichiers. En général, cette méthode conduit à d'excellents résultats pour des résolutions d'1 mV, mais une faible augmentation de ce pas conduit à des courbes triangulaires très peu résolues<sup>[79]</sup>. À l'inverse, les mesures réalisées à pas temporel (par exemple un point toutes les 1 s), conduisent généralement à des niveaux de bruit importants (Fig. C.2), qui peuvent être réduits en augmentant le pas, ou en augmentant le *C-rate* (les écarts de tension sont plus importants pour un  $\Delta t$  donné, mais il faut alors tenir compte des effets dynamiques et thermiques qui ne sont plus négligeables).

Dans ce cas, on peut procéder à un filtrage des données. Ceci peut être réalisé à partir d'une moyenne glissante dont la fenêtre affectera plus ou moins la forme des pics finaux<sup>[19]</sup>. Alternativement, il est également possible d'utiliser un filtre passe-bas numérique pour éliminer le bruit de mesure (généralement haute fréquence) sur les données avant de procéder à l'opération de dérivation. C'est la méthode choisie ici. Les étapes du filtrage sont les suivantes : d'abord, le vecteur *v* à filtrer est dupliqué en deux vecteurs *v*<sub>1</sub> et *v*<sub>2</sub> dont les échelles sont translatées de sorte à ce que la première valeur de *v*<sub>1</sub> et la dernière valeur de *v*<sub>2</sub> soient nulles. Ces vecteurs sont ensuite complétés de zéros afin d'améliorer leur résolution fréquentielle : c'est la méthode du *zero-padding*. La *FFT* (*Fast Fourier Transform*) de ces vecteurs peut alors être réalisée afin de leur appliquer un filtrage passe-bas simple en les multipliant par la fonction de transfert suivante :

$$\underline{H}(j\omega) = \frac{1}{\left(1 + j \frac{\omega}{\omega_0}\right)^n} \quad (\text{C.1})$$

où :  $\omega_0$  est la pulsation de coupure, et *n* l'ordre du filtre.

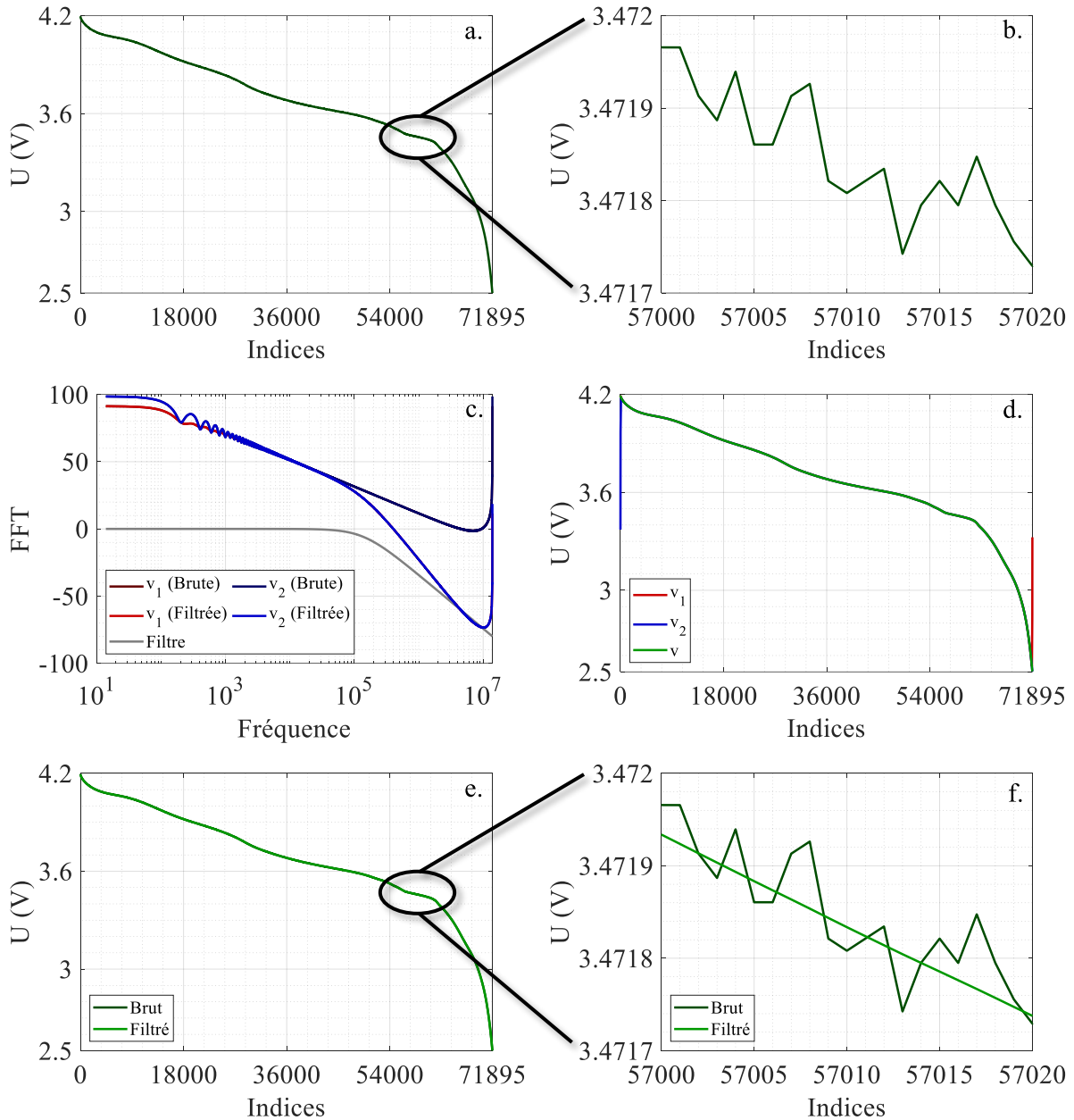


Fig. C.3 Processus de filtrage pour  $BW = 80\%$  et  $n = 2$  : tension non filtrée (a), mise en évidence du bruit haute fréquence (b),  $FFT$  et filtrage (c), reconstruction des signaux (d), comparaison des signaux bruts et filtrés (e), et mise en évidence du filtrage (f).

Étant donné la méthodologie employée, la fréquence du signal n'a ici aucune signification physique, d'une part parce que l'abscisse du signal original n'est pas forcément temporelle, et d'autre part parce que le *zero-padding* conduit à une modification de l'échelle de fréquence. En conséquence, plutôt que de définir  $\omega_0$  de façon absolue, celle-ci est programmée de sorte à correspondre à un intervalle de fréquence. On définit alors  $BW$  tel que :

$$\omega_0 = 10^{\frac{BW}{100}[\log_{10}(f_{max}) - \log_{10}(f_{min})] + \log_{10}(f_{min})} \quad (C.2)$$

où :  $f_{min}$  et  $f_{max}$  sont respectivement les fréquences minimales et maximales du spectre du signal après  $FFT$ .

Par exemple quand  $BW = 70\%$ , cela signifie qu'asymptotiquement, on conserve 70% du logarithme du spectre fréquentiel (gain de 0dB), tandis que les 30% de fréquences hautes restantes sont atténuées (-20dB/décade pour un filtre d'ordre 1).

Après application du filtre, le spectre fréquentiel peut alors être reconverti en "temporel" via une *iFFT*. Du fait de la non périodicité du signal, des artefacts se produisent généralement au point n'étant pas translaté à 0 dans  $v_1$  et  $v_2$ . C'est là que la création de ces deux vecteurs séparés montre son intérêt : il suffit alors de recombinaison les morceaux de  $v_1$  et  $v_2$  n'étant pas affectés par cet artefact. Leur recombinaison conduit alors à une version filtrée du signal initial.

La Fig. C.3 récapitule l'ensemble des opérations réalisées pour filtrer les données, en utilisant un filtre passe-bas d'ordre 2 avec une fréquence de coupure telle que  $BW = 80\%$ . Si le processus de filtrage semble obscur, la reconstruction du signal (Fig. C.3 (e)) montre une excellente superposition des signaux bruts et filtrés, bien que le bruit soit éliminé (Fig. C.3 (f)). En procédant à la même opération sur la capacité  $Q_D$  et en dérivant  $Q_D$  filtrée par rapport à  $U$  filtrée, les pics de capacité incrémentale propres aux processus chimiques de la batterie sont révélés (Fig. C.4).

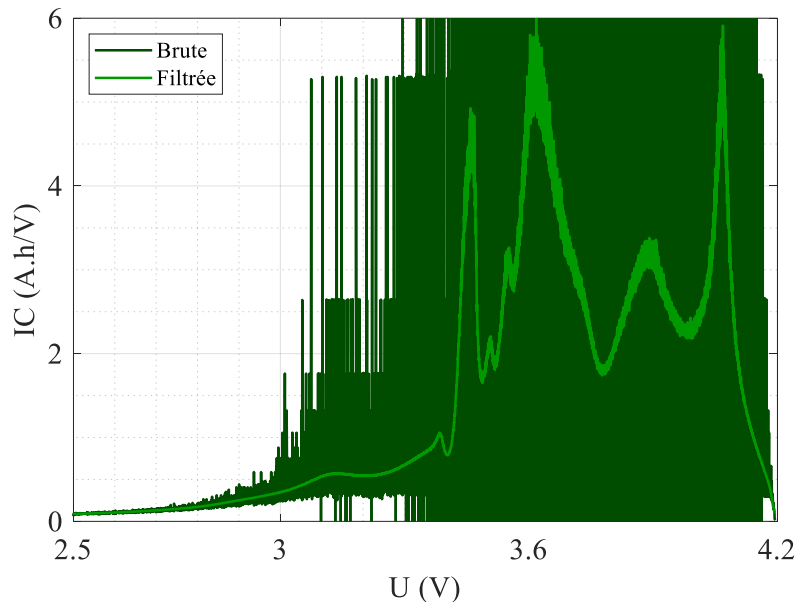


Fig. C.4 Comparaison des courbes d'IC brutes et filtrées.

Si le filtrage est efficace pour retrouver les pics d'IC, il n'en reste pas moins partiellement arbitraire : l'ordre du filtre et la fréquence de coupure sont généralement définis de manière visuelle, ainsi il est nécessaire d'établir les intervalles de  $n$  et de  $\omega_0$  pour lesquels le filtrage n'est ni trop faible (pics infinis parasites restants), ni trop fort (déformation de la courbe d'IC la rendant incompatible avec les processus chimiques réellement en jeu).

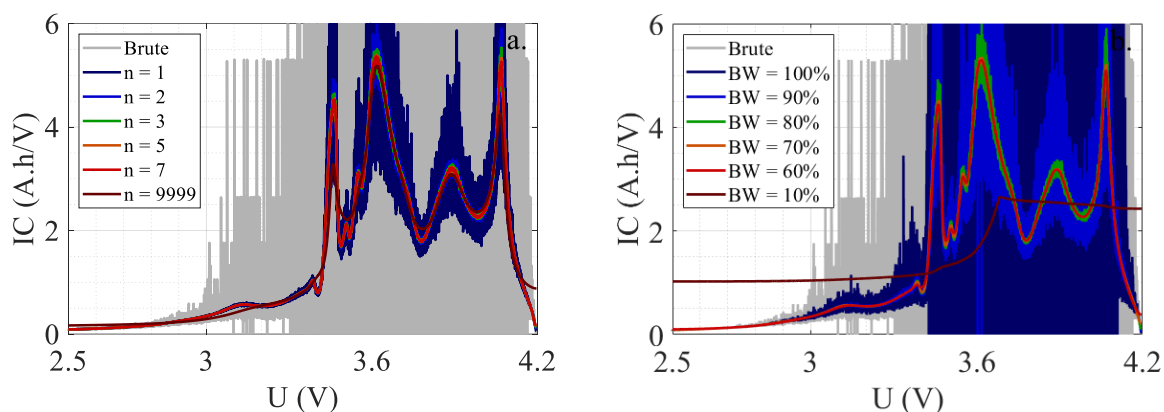


Fig. C.5 Effet de l'ordre du filtrage  $n$  (a) et de la fréquence de coupure  $\omega_0$  (b) sur la courbe d'IC. Pour des valeurs extrêmes, la courbe d'IC est inexploitable.

La Fig. C.5 présente les effets de filtrages trop faibles ou trop forts pour deux cas de figures : à  $BW$  fixé à 80 % (a), l'ordre du filtre affecte significativement l'élimination du bruit pour des valeurs faibles. L'ordre 1 est clairement insuffisant, et si l'ordre 2 produit un résultat utile, les bénéfices des ordres supérieurs sont clairement visibles. Il faut atteindre des ordres supérieurs à 5 pour commencer à voir une convergence du signal vers les pics chimiques réels. Il est à noter que l'augmentation de l'ordre n'affecte que très peu le temps de calcul du filtre numérique (le filtrage est réalisé en  $\sim 100$  ms pour  $n = 1$ , et  $\sim 200$  ms pour  $n = 9999$ ). On pourrait alors penser qu'un ordre démesurément grand suffit à produire un filtrage de qualité, toutefois, pour des ordres très élevés, tels que 9999 par exemple, on observe un surfiltrage des données conduisant à une élimination de certains pics, ainsi qu'une divergence très nette du signal aux valeurs limites (pour  $U = 2.5$  V et  $U = 4.2$  V).

Similairement, la Fig. C.5 (b) présente l'effet de  $BW$  (et donc de  $\omega_0$ ) pour un ordre fixé, ici  $n = 2$ . La sensibilité du filtrage à  $BW$  est bien plus visible, et l'intervalle de validité beaucoup plus restreint. Ici, les valeurs de  $BW$  importantes conduisent à des données inexploitables, similaires aux données brutes. Toutefois les  $BW$  situés entre 60 % et 70 % semblent confondues et converger vers une courbe lisse et exploitable. En deçà de 60 %, les valeurs de  $BW$  très faibles éliminent toute information contenue dans les données, provoquant même la cassure du signal en un point intermédiaire.

Le choix d'un couple ( $n$ ,  $BW$ ) adéquat ne peut donc être fait au hasard. En l'occurrence, l'augmentation de l'ordre permet également d'augmenter la valeur du  $BW$  pour obtenir des courbes similaires. S'il est possible de choisir un tel couple sur la base d'un critère objectif tel que la régularité de la fonction, une telle étude n'est pas forcément pertinente dans le cadre de cette thèse. Dans la suite de ce chapitre, les courbes d'IC sont modélisées par des fonctions dont le *fit* est réalisé par une fonction de minimisation. Le signal de données affectant la capacité des algorithmes à converger vers une solution, le couple ( $n$ ,  $BW$ ) sera sélectionné arbitrairement de sorte à faciliter cette convergence sans surfiltrer. On choisira en général  $n = 7$  et  $BW$  entre 70 % et 95 %.

En outre, si le filtrage est réalisé séparément sur les vecteurs de capacité et de tension, on peut également se demander en quoi résulterait un filtrage directement réalisé sur la courbe d'IC non filtrée. Toutefois cette opération est impossible, la *FFT* de la courbe d'IC bruitée conduisant à des valeurs non numériques.

## D. Écriture des équations logistiques

La solution de cette équation est ce que P.-F. Verhulst appela l'équation logistique :

$$P(t) = \frac{K}{1 + \left(\frac{K}{P_0} - 1\right) e^{-rt}} \quad (D.1)$$

où  $P_0$  représente la population initiale  $P(t=0)$ . La dérivée de  $P(t)$  est ce que l'on appelle la distribution logistique :

$$\frac{dP}{dt}(t) = \frac{K \left(\frac{K}{P_0} - 1\right) r e^{-rt}}{\left[1 + \left(\frac{K}{P_0} - 1\right) e^{-rt}\right]^2} \quad (D.2)$$

Les représentations graphiques des équations et distributions logistiques prennent respectivement la forme d'un sigmoïde et d'un pic tels que représentés sur la Fig. D.1 :

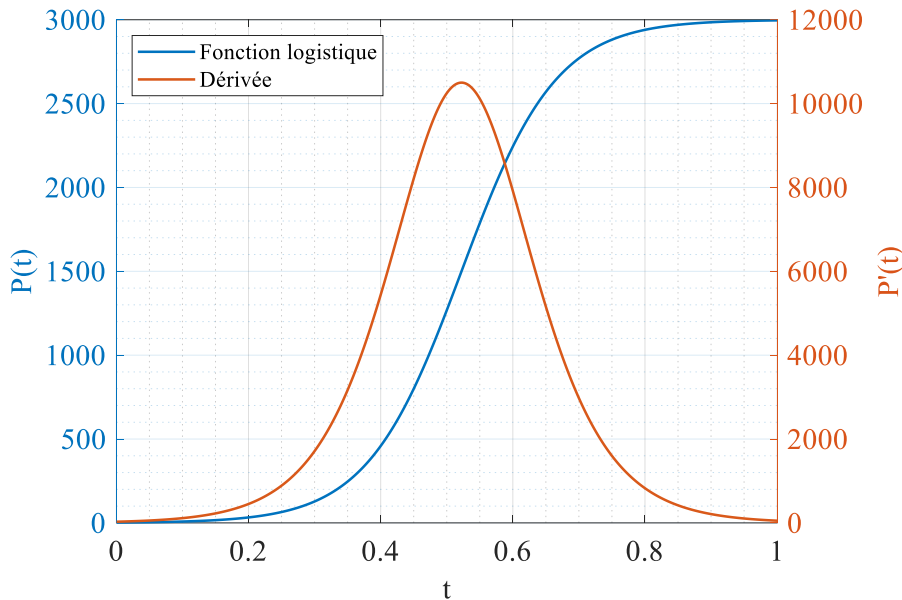


Fig. D.1 Exemple de courbe logistique (en bleu) et de sa dérivée (en orange) pour  $P_0 = 2$ ,  $K = 3000$  et  $r = 14$ . (Unités arbitraires.)

En connaissant les propriétés géométriques d'un pic, il est possible de calculer les valeurs numériques des grandeurs  $P_0$ ,  $K$  et  $r$ , et inversement. En particulier, la position  $p$  du pic est la valeur pour laquelle la dérivée de la distribution logistique est nulle :

$$\frac{d^2P}{dt^2}(t) = \frac{K \left(\frac{K}{P_0} - 1\right) r^2 e^{-rt} \left[\left(\frac{K}{P_0} - 1\right) e^{-rt} - 1\right]}{\left[1 + \left(\frac{K}{P_0} - 1\right) e^{-rt}\right]^3} \quad (D.3)$$

$$\frac{d^2P}{dt^2}(p) = 0 \Leftrightarrow \left(\frac{K}{P_0} - 1\right) e^{-rp} - 1 = 0 \quad (D.4)$$

$$p = \frac{1}{r} \ln\left(\frac{K}{P_0} - 1\right) \quad (D.5)$$

La hauteur  $h$  du pic est la valeur que prend la distribution en  $t=p$  :

$$h = \frac{dP}{dt}(p) = \frac{K \left( \frac{K}{P_0} - 1 \right) r e^{-r \frac{1}{r} \ln \left( \frac{K}{P_0} - 1 \right)}}{\left[ 1 + \left( \frac{K}{P_0} - 1 \right) e^{-r \frac{1}{r} \ln \left( \frac{K}{P_0} - 1 \right)} \right]^2} \quad (D.6)$$

$$h = \frac{Kr}{4} \quad (D.7)$$

La largeur quant à elle est définie en fonction de la hauteur à laquelle elle est mesurée, et, pour une proportion  $x$  (entre 0 et 1) de  $h$ , la largeur  $w$  vérifie le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} \left( \frac{dP}{dt} \left( p - \frac{w}{2} \right) \right) = xh \\ \left( \frac{dP}{dt} \left( p + \frac{w}{2} \right) \right) = xh \end{cases} \quad (D.8)$$

En sommant ces deux équations et en remplaçant  $p$  et  $h$ , on a :

$$\frac{K \left( \frac{K}{P_0} - 1 \right) r e^{-r \left( p - \frac{w}{2} \right)}}{\left[ 1 + \left( \frac{K}{P_0} - 1 \right) e^{-r \left( p - \frac{w}{2} \right)} \right]^2} + \frac{K \left( \frac{K}{P_0} - 1 \right) r e^{-r \left( p + \frac{w}{2} \right)}}{\left[ 1 + \left( \frac{K}{P_0} - 1 \right) e^{-r \left( p + \frac{w}{2} \right)} \right]^2} = 2xh \quad (D.9)$$

$$\frac{e^{r \frac{w}{2}} + e^{-r \frac{w}{2}}}{2} = \frac{2}{x} - 1 \quad (D.10)$$

$$w = \frac{2 \cosh^{-1} \left( \frac{2}{x} - 1 \right)}{r} \quad (D.11)$$

Ainsi, pour une largeur mesurée à mi-hauteur par exemple, on aura :

$$w = \frac{2 \cosh^{-1}(3)}{r} \quad (D.12)$$

On privilégiera toutefois la simplification des notations, et en conséquence la largeur sera définie pour une hauteur telle que :

$$x = \frac{4\sqrt{e}}{(1 + \sqrt{e})^2} \approx 0.9400 \quad (D.13)$$

Où  $e$  est le nombre d'Euler. La largeur est alors directement inversement proportionnelle à  $r$  :

$$w = \frac{1}{r} \quad (D.14)$$

On peut alors récapituler les relations mathématiques liant les grandeurs physiques à la géométrie des pics grâce aux formules suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} r = \frac{1}{w} \\ K = 4hw \\ P_0 = \frac{4hw}{1 + e^{\frac{p}{w}}} \end{array} \right\} \Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} w = \frac{1}{r} \\ h = \frac{Kr}{4} \\ p = \frac{1}{r} \ln \left( \frac{K}{P_0} - 1 \right) \end{array} \right. \quad (D.15)$$



## E. Erreurs relatives entre les modèles d'OCV

La Table E.1 ci-dessous permet de mieux apprécier la qualité de *fit* de chaque modèle en quantifiant les erreurs de chacun.

Table E.1 Comparaison des coefficients de corrélation  $R^2$  et des erreurs relatives maximales  $\epsilon_{max}$  pour les différents modèles testés.

	$R^2$		$\epsilon_{max}$ (%)	
	OCV/SoC	IS	OCV/SoC	IS
<b>Modèle n°1</b>	0,99987	0,81252	0,55	770
<b>Modèle n°2</b>	0,99910	0,62020	370930	8614
<b>Modèle n°3</b>	0,98612	0,31566	14,7	106
<b>Modèle n°4</b>	0,99998	0,96866	53741	50,5

On rappellera toutefois que les erreurs relatives maximales sont ici trompeuses et qu'il est préférable de tracer celles-ci pour chaque point de données afin de mieux évaluer les performances des modèles.

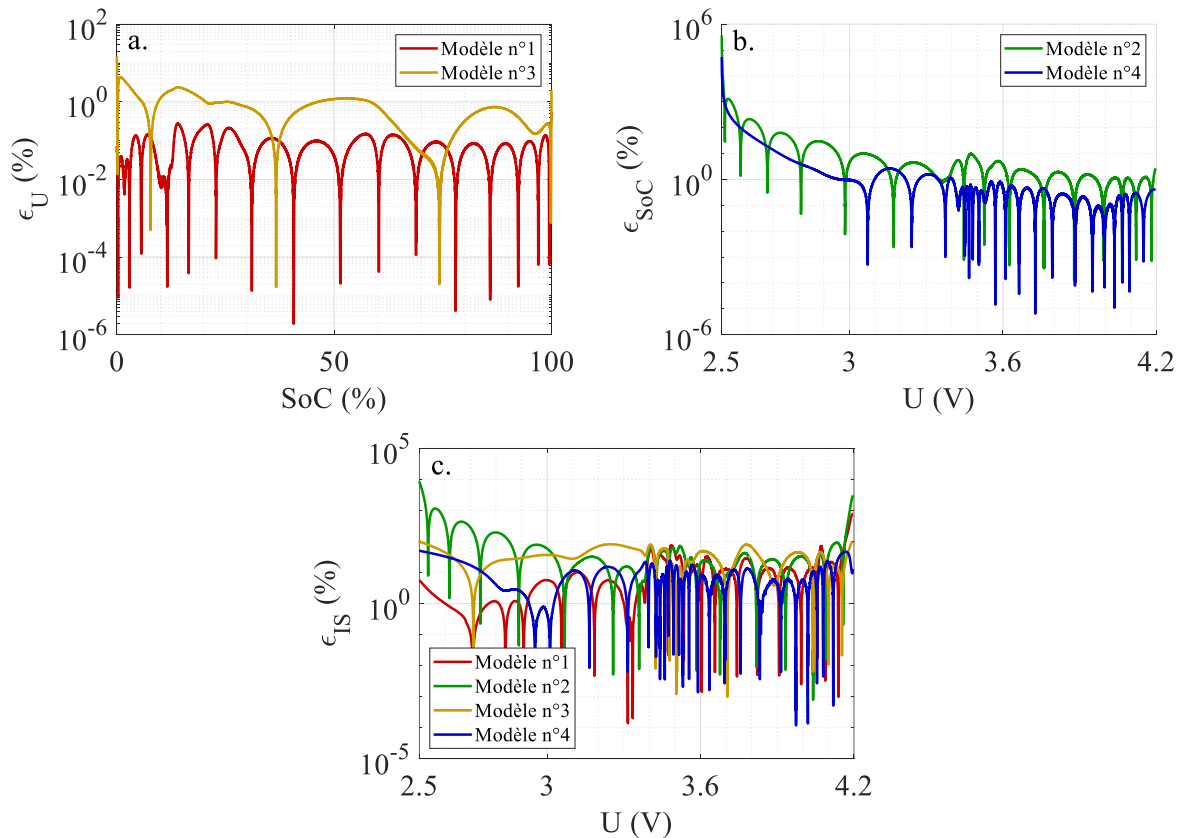


Fig. E.1 Erreurs relatives des différents modèles d' $U(\text{SoC})$  (a), de  $\text{SoC}(U)$  (b), et d' $IS$  (c).

Puisque les modèles ont des arguments différents, ils ne peuvent pas tous être comparés entre eux en ce qui concerne la courbe de tension/SoC. Les Fig. E.1 (a) et (b) montrent toutefois que dans tous les cas l'erreur est inférieure à 10 % (voire moins) sur la majeure partie des données. La Fig. E.1 (c) quant à elle présente l'erreur relative pour les courbes d' $IS$ , où les erreurs sont de l'ordre de 10 % à 100 % pour les modèles n°2 et n°3, et globalement inférieures à 10 % pour les modèles n°1 et n°4.

## F. Validation du simulateur

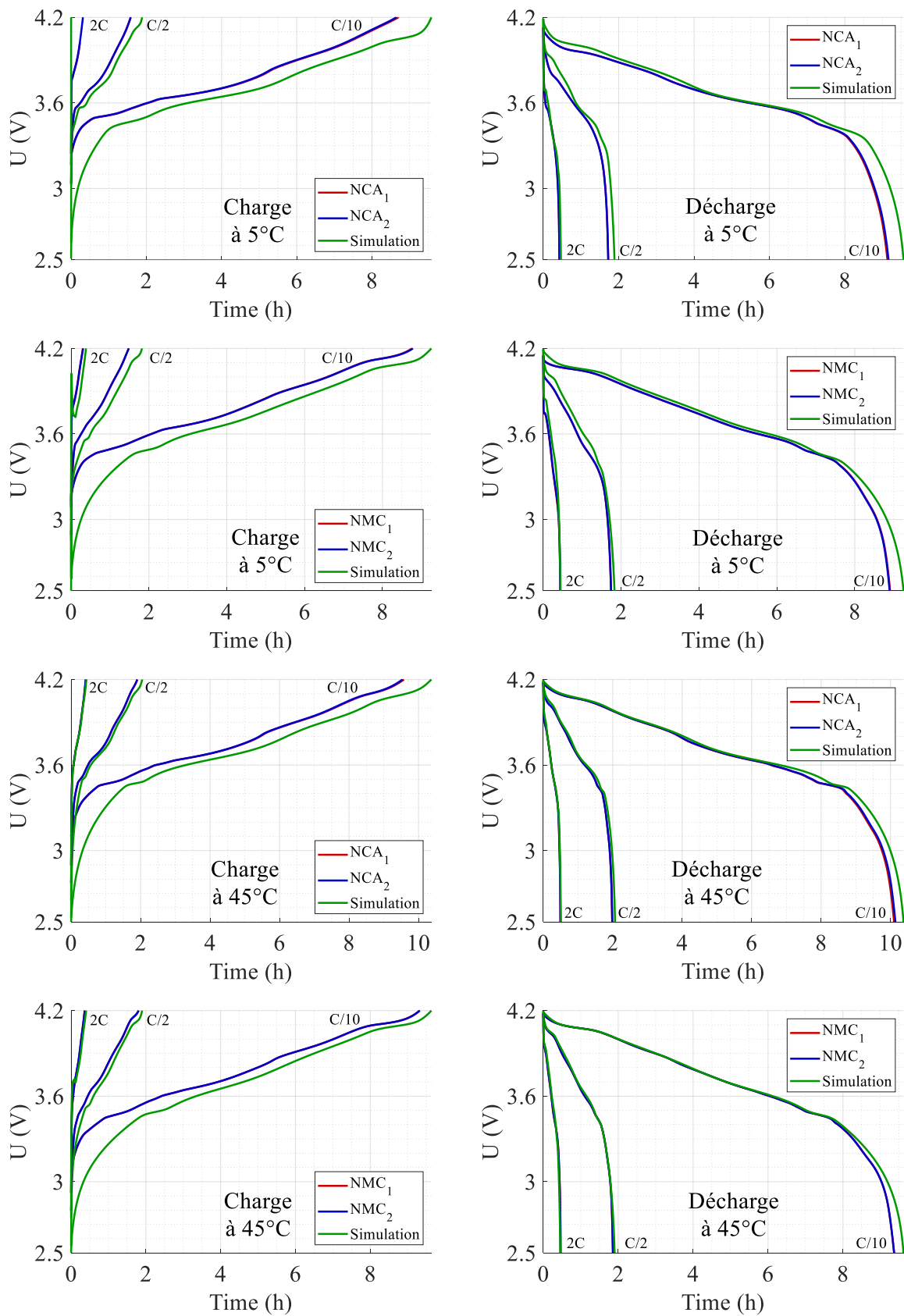


Fig. F.1 Reconstruction des tensions à 5 °C et 45 °C pour des cellules neuves.

Si la Fig. F.1 représente la comparaison des tensions expérimentales et simulées, la Fig. F.2 représente les températures dans les mêmes conditions :

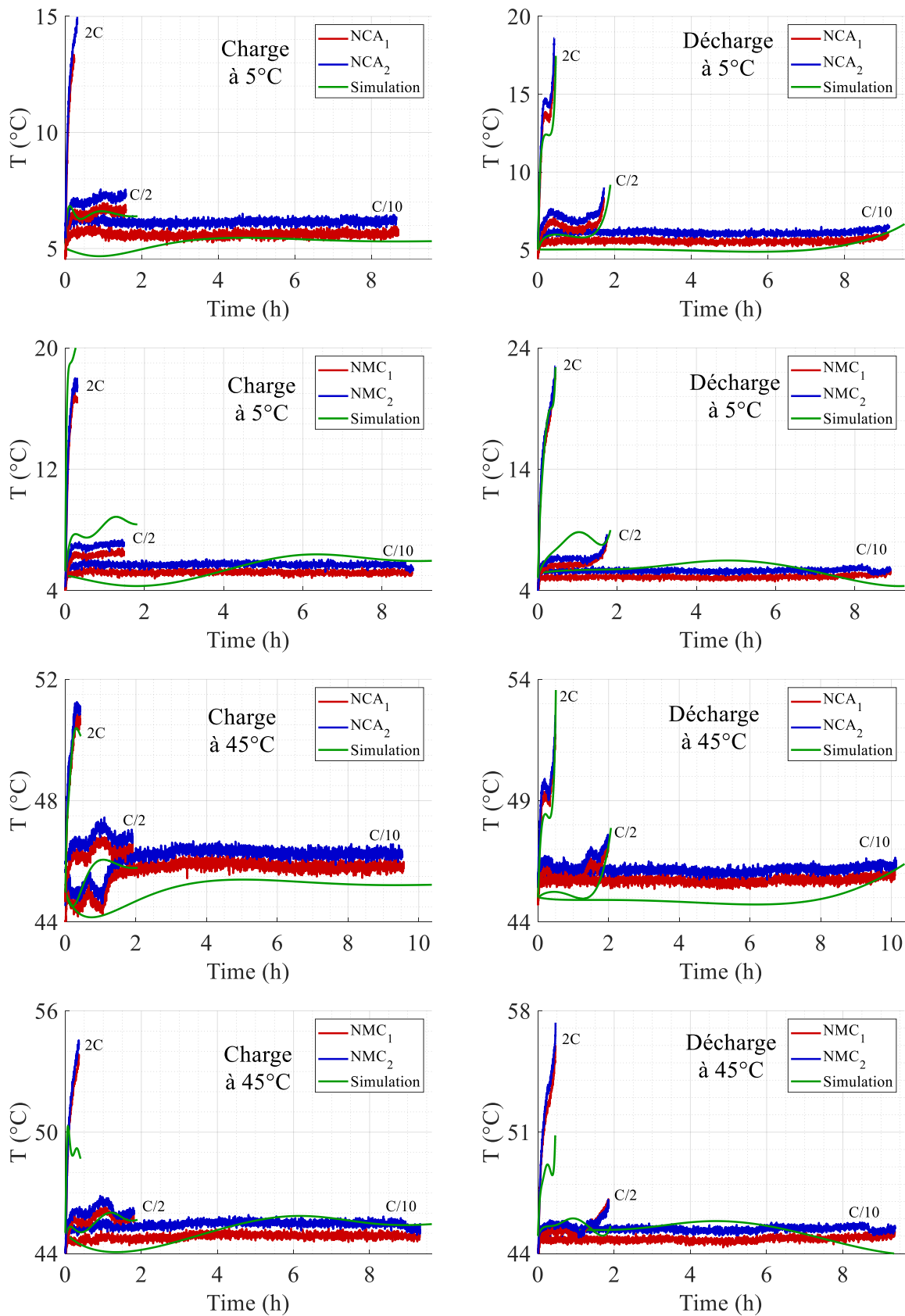


Fig. F.2 Reconstruction des températures à 5 °C et 45 °C pour des cellules neuves.

Il est également intéressant de vérifier le fonctionnement sur des cellules déjà vieilles, sur les chimies NCA (Fig. F.3), et NMC (Fig. F.4) :

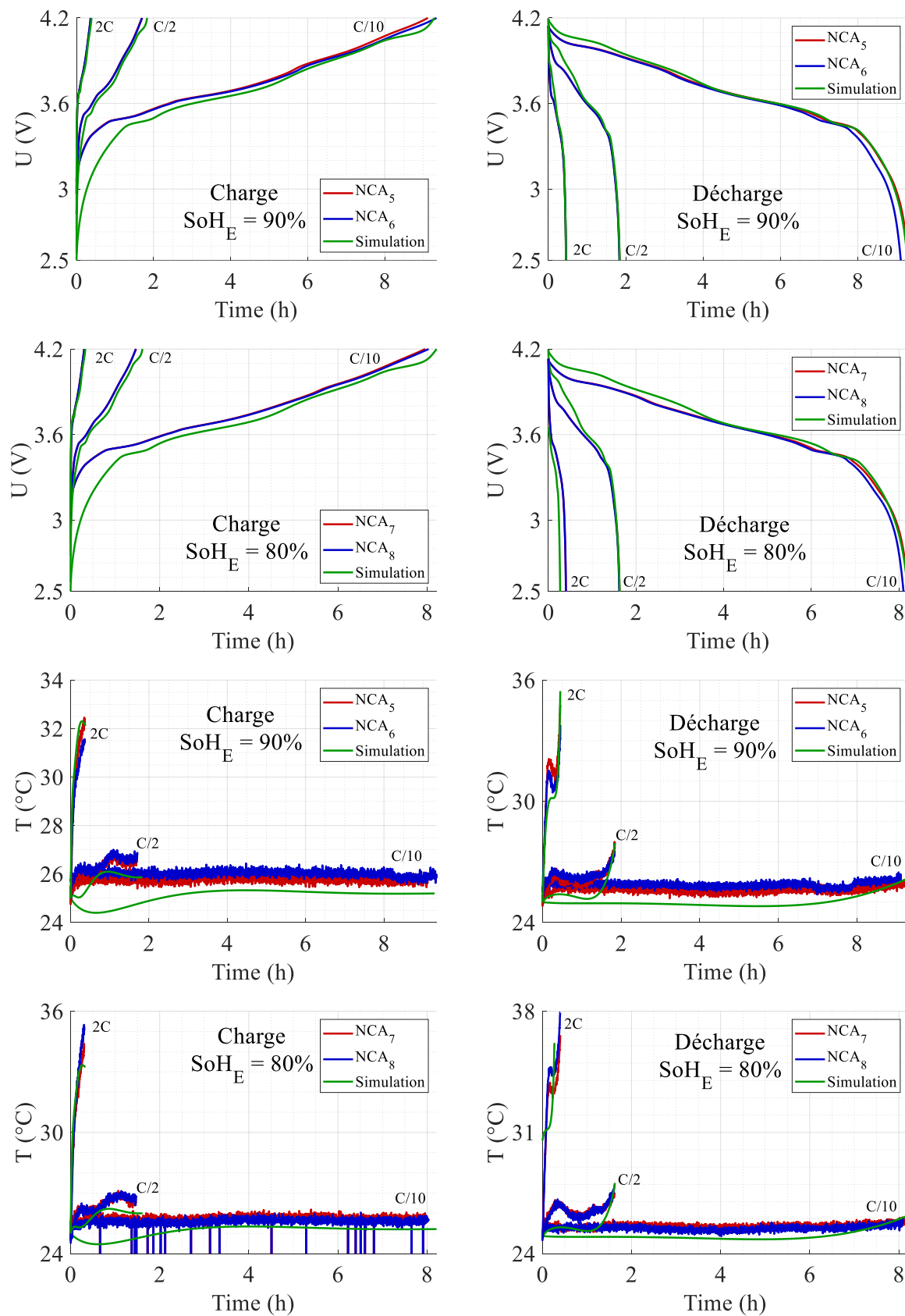


Fig. F.3 Reconstruction des tensions et des températures à 25 °C sur cellules NCA vieilles.

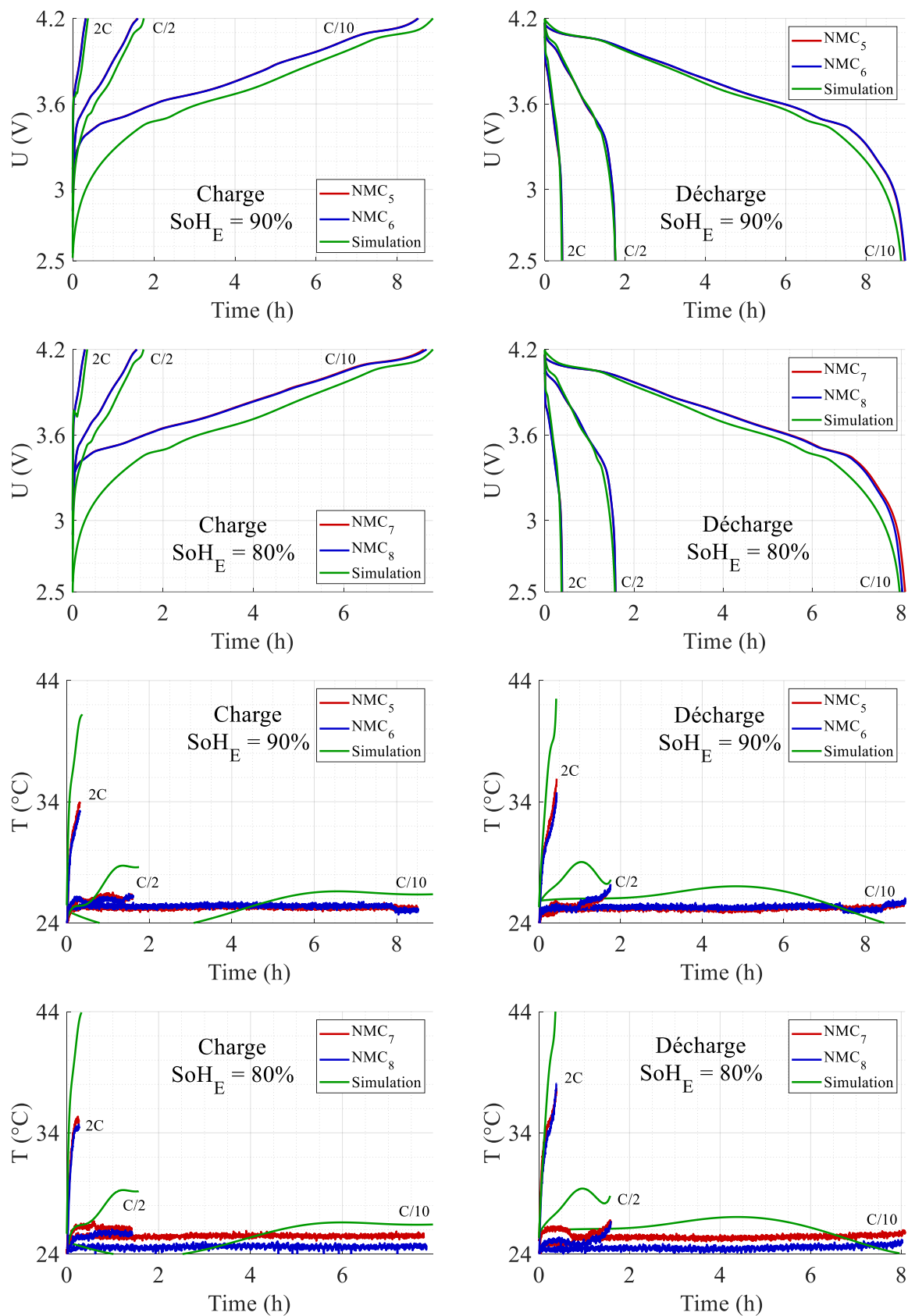


Fig. F.4 Reconstruction des tensions et des températures à 25 °C sur cellules NMC vieilles.

Que ce soit sur les cellules NCA ou NMC, le simulateur est capable de reproduire la plupart des scénarios présentés. On notera toutefois une faiblesse quant à la reproduction des

essais à fort courant et à basse température. Cependant, aux températures ambiantes plus chaudes, l'ensemble des courbes de tension simulées correspond aux données expérimentales, en charge, en décharge, et pour différents états de santé variés. La corrélation entre les courbes de température expérimentales et simulées n'est cependant pas aussi forte, en particulier sur les cellules NMC où le modèle thermique a tendance à diverger. La forme générale de l'évolution en température est toutefois cohérente.

## G. Étude analytique de la répartition des courants

Les  $SoC$  sont définis de la façon suivante :

$$SoC_i = \frac{1}{Q_{i,max}} \int I_i(t) dt \quad (G.1)$$

où  $I_i$  [A] est le courant dans la branche  $i$  et  $Q_{i,max}$  [C] la capacité maximale de la cellule  $i$ .

Pour décrire l'effet des résistances et capacités maximales sur les courants, il faut déterminer l'expression analytique de ces derniers en partant de l'égalité des tensions :

$$U = OCV_1 + R_1 I_1 = OCV_2 + R_2 I_2 \quad (G.2)$$

$$kSoC_1 + k' + R_1 I_1 = kSoC_2 + k' + R_2 I_2 \quad (G.3)$$

En éliminant les  $k'$  et en remplaçant les  $SoC$  par leur expression :

$$\frac{k}{Q_{1,max}} \int I_1(t) dt + R_1 I_1(t) = \frac{k}{Q_{2,max}} \int I_2(t) dt + R_2 I_2(t) \quad (G.4)$$

En dérivant les expressions et en allégeant l'écriture :

$$\frac{k}{Q_{1,max}} I_1 + R_1 \frac{dI_1}{dt} = \frac{k}{Q_{2,max}} I_2 + R_2 \frac{dI_2}{dt} \quad (G.5)$$

On isole maintenant une seule inconnue, par exemple  $I_1$ , en remplaçant  $I_2$  :

$$\frac{k}{Q_{1,max}} I_1 + R_1 \frac{dI_1}{dt} = \frac{k}{Q_{2,max}} (I - I_1) + R_2 \left( \frac{dI}{dt} - \frac{dI_1}{dt} \right) \quad (G.6)$$

La dérivée de  $I$  étant nulle (dans le cas d'une charge ou d'une décharge à courant constant), en regroupant les termes entre eux, on obtient :

$$k \left( \frac{1}{Q_{1,max}} + \frac{1}{Q_{2,max}} \right) I_1 + (R_1 + R_2) \frac{dI_1}{dt} = \frac{k}{Q_{2,max}} I \quad (G.7)$$

$$\frac{dI_1}{dt} + \frac{k}{R_1 + R_2} \left( \frac{1}{Q_{1,max}} + \frac{1}{Q_{2,max}} \right) I_1 = \frac{k}{(R_1 + R_2) Q_{2,max}} I \quad (G.8)$$

La recherche des solutions homogènes et particulières conduit à l'expression du courant suivante :

$$I_1(t) = I_0 e^{-\frac{k}{R_1 + R_2} \left( \frac{1}{Q_{1,max}} + \frac{1}{Q_{2,max}} \right) t} + \frac{Q_{1,max}}{Q_{1,max} + Q_{2,max}} I \quad (G.9)$$

où  $I_0$  [A] est une constante à déterminer, dépendante des conditions initiales.

Si l'on considère des états de charge initiaux égaux, alors  $OCV_1$  et  $OCV_2$  sont égaux, et la répartition initiale des courants est donnée par un pont diviseur de courant tel que :

$$I_1(0) = \frac{R_2}{R_1 + R_2} I \quad \text{et} \quad I_2(0) = \frac{R_1}{R_1 + R_2} I \quad (G.10)$$

On en déduit l'écriture finale de  $I_1$  et  $I_2$  :

$$\begin{cases} I_1(t) = \left( \frac{R_2}{R_1 + R_2} - \frac{Q_{1,max}}{Q_{1,max} + Q_{2,max}} \right) I e^{-\frac{k}{R_1 + R_2} \left( \frac{1}{Q_{1,max}} + \frac{1}{Q_{2,max}} \right) t} + \frac{Q_{1,max}}{Q_{1,max} + Q_{2,max}} I \\ I_2(t) = \left( \frac{R_1}{R_1 + R_2} - \frac{Q_{2,max}}{Q_{1,max} + Q_{2,max}} \right) I e^{-\frac{k}{R_1 + R_2} \left( \frac{1}{Q_{1,max}} + \frac{1}{Q_{2,max}} \right) t} + \frac{Q_{2,max}}{Q_{1,max} + Q_{2,max}} I \end{cases} \quad (\text{G.11})$$