



**HAL**  
open science

# Modélisation du comportement et du vieillissement d'une batterie utilisée en propulsion automobile

Sylvain Cailliez

► **To cite this version:**

Sylvain Cailliez. Modélisation du comportement et du vieillissement d'une batterie utilisée en propulsion automobile. Génie mécanique [physics.class-ph]. École centrale de Nantes, 2023. Français. NNT : 2023ECDN0006 . tel-04189184

**HAL Id: tel-04189184**

**<https://theses.hal.science/tel-04189184v1>**

Submitted on 28 Aug 2023

**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.

# MEMOIRE DE DOCTORAT DE

## L'ECOLE CENTRALE DE NANTES

ECOLE DOCTORALE N° 602

*Sciences de l'Ingénierie et des Systèmes*

Spécialité : Energétique, Thermique, Combustion

Par

**Sylvain CAILLIEZ**

## **Modélisation du comportement et du vieillissement d'une batterie utilisée en propulsion automobile**

**Projet de recherche doctoral présenté et soutenu à Ecole Centrale de Nantes, le 7 février 2023**  
**Unité de recherche : UMR 6598, Laboratoire de recherche en Hydrodynamique, Energétique et Environnement Atmosphérique (LHEEA)**

### **Rapporteurs avant soutenance :**

Jean-Pierre BEDECARRATS    Professeur des universités, Université de Pau et des Pays de l'Adour  
Sylvie BEGOT    Maître de conférences HDR, Université de Franche-Comté

### **Composition du Jury :**

Présidente :    Nolwenn LE PIERRÈS    Professeure des universités, Université Savoie Mont Blanc  
Examineurs : Jean-Pierre BEDECARRATS    Professeur des universités, Université de Pau et des Pays de l'Adour  
                         Sylvie BEGOT    Maître de conférences HDR, Université de Franche-Comté  
                         Vincent MALLARD    Chef de Projet R&D, CRITT M2A, Bruay-la-Buissière  
Directeur de recherches doctorales : David CHALET    Professeur des universités, École Centrale de Nantes

### **Invité**

Philippe MANNESSIEZ    Ingénieur, CRITT M2A, Bruay-la-Buissière



# Remerciements

Cette étude a été réalisée en partenariat avec Centrale Innovation, le laboratoire LHEEA (Nantes Université, Ecole Centrale de Nantes), le CRITT M2A et Gamma Technologies. Les travaux ont été financés par le CRITT M2A et BPI France dans la cadre du projet OECTE, lauréat du plan France Relance.

Le présent manuscrit a été examiné par Jean-Pierre Bedecarrats et Sylvie Bégot, que je remercie pour leur lecture attentive et approfondie. Je remercie également Nolwenn Le Pierrès pour avoir pris la présidence du jury lors de ma soutenance et pour l'intérêt porté à mes travaux.

Je tiens à remercier David Chalet, mon directeur de thèse, pour la confiance qu'il m'a accordée pour mener à bien ce sujet, et pour son implication dans le suivi de mes travaux. Je tiens également à exprimer toute ma gratitude à Philippe Mannessiez, mon superviseur industriel, pour m'avoir partagé ses connaissances et son expérience, ainsi que pour ses précieux conseils m'ayant permis d'enrichir mes travaux et de maintenir le cap sur mes objectifs.

Je souhaite remercier Jérôme Bodelle, PDG du CRITT M2A, pour m'avoir accueilli au sein de son entreprise et m'avoir mis à disposition les moyens matériels nécessaires à l'exécution de la campagne expérimentale. Je souhaite par ailleurs exprimer mon entière reconnaissance à l'équipe du centre d'essai électrique, en particulier Rémi Filipiak, Jean-Baptiste Carbonnier, Valentin Gaudré et Thomas Morel, pour avoir pris de leur temps afin de m'assister lors de l'élaboration, de l'exécution et du traitement des essais, et à qui je dois d'avoir une campagne expérimentale aussi abondante.

Je remercie très sincèrement Vincent Mallard, chef du projet OECTE, pour m'avoir soutenu et accompagné tout au long de ces trois années de thèse, pour sa présence dans le jury lors de ma soutenance, et pour avoir élargi l'intérêt et la portée de mes travaux à travers un projet R&D extrêmement enrichissant. Je souhaite remercier à cet effet Martial Belhache, coordinateur R&D du CRITT M2A, pour m'avoir permis de sortir du cadre purement scientifique de la thèse en partageant sa riche expérience concernant la création et de la gestion de projets R&D.

Je souhaite énormément de réussite à mes camarades doctorants au CRITT M2A, Djamel Eddine Hambarek, Yackine Tadjou et Nicolas Vachon, pour la finalisation de leurs travaux, ainsi que beaucoup de succès dans leur vie professionnelle post-doctorat. Merci pour tous les échanges que nous avons partagés sur nos sujets respectifs, et qui ont grandement enrichi ma culture scientifique. Je souhaite également beaucoup de succès à Philomène Ligouy, qui a accepté de m'accompagner quelques mois sur mon sujet le temps d'un stage, pour le début de sa vie professionnelle.

Je remercie toutes les autres personnes que j'ai côtoyé professionnellement durant ces trois ans, et qui prennent toute leur part dans l'aboutissement de ces travaux. Notamment Jean-Michel Fiard, Robert Yu et Philippe Gyan chez Renault, qui ont fourni les spécimens et les données techniques des cellules testées dans cette étude, et qui sont donc à l'origine de la concrétisation de la campagne expérimentale. Je remercie de même Cédric Weiss et Vincent Keromnes, chez

A2MAC1, pour avoir partagé leur étude électrochimique des batteries testées, et qui ont par conséquent beaucoup apporté à la pertinence du travail de modélisation.

Je tiens à remercier ceux avec qui j'ai partagé des moments conviviaux et qui m'ont permis de me libérer l'esprit le temps d'une pause-café, d'un repas, d'une soirée ou d'une séance futsal. Je vous souhaite, en particulier à Vincent Mallard, Arnaud Plessy, Djamel Eddine Hambarek, Quentin Avenin et Thomas Martel, le meilleur tant sur le plan professionnel que personnel.

Enfin, j'adresse mes pensées les plus affectueuses à ma famille, mes parents et ma sœur, pour le soutien indéfectible qu'ils m'apportent depuis toujours.



# Table des matières

Introduction.....	11
Contexte socio-économique .....	11
Contexte technico-scientifique.....	11
Problématiques et objectifs de l'étude .....	12
Contexte R&D.....	13
Organisation du manuscrit .....	13
Chapitre I - Etat de l'art : caractérisation, modélisation et vieillissement des batteries .....	15
I - 1. Généralités sur les batteries Lithium-ion.....	16
I - 1.1. Composition et structure .....	16
I - 1.2. Définitions .....	18
I - 2. Modélisation électrique .....	19
I - 2.1. Modèles électrochimiques .....	19
I - 2.1.1. Le modèle P2D.....	19
I - 2.1.2. Modèles réduits .....	22
I - 2.1.3. Paramétrage des modèles électrochimiques.....	22
I - 2.1.4. Couplage multiphysique.....	23
I - 2.2. Circuits électriques équivalents .....	23
I - 2.2.1. Structure du modèle .....	24
I - 2.2.2. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique.....	25
I - 2.2.3. Prise en compte des conditions d'opération.....	26
I - 2.3. Autres modèles .....	26
I - 2.3.1. Modèles empiriques .....	26
I - 2.3.2. Modèles semi-empiriques .....	27
I - 2.3.3. Modèles « boîtes noires ».....	27
I - 2.3.4. Modèles stochastiques.....	27
I - 3. Modélisation thermique.....	28
I - 3.1. Problème thermique .....	28
I - 3.1.1. Equation de la chaleur .....	28
I - 3.1.2. Terme source .....	28
I - 3.1.3. Conditions aux limites : solide-fluide .....	29

I - 3.1.4. Conditions aux limites : solide-solide.....	30
I - 3.1.5. Problème macroscopique.....	30
I - 3.2. Modèles de comportement .....	32
I - 3.2.1. Modèles analytiques .....	32
I - 3.2.2. Modèles numériques .....	32
I - 3.2.3. Modèles nodaux.....	32
I - 3.3. Caractérisation thermique.....	34
I - 3.3.1. Approche destructive .....	34
I - 3.3.2. Couplage numérique-expérimental.....	35
I - 3.3.3. Spectroscopie d'Impédance Thermique .....	35
I - 4. Mécanismes de vieillissement.....	36
I - 4.1. Formation et croissance de la SEI .....	37
I - 4.1.1. Définition de la SEI .....	37
I - 4.1.2. Croissance continue de la SEI et risques associés .....	37
I - 4.1.3. Comportement à haute température.....	38
I - 4.2. Dépôt de lithium métallique .....	38
I - 4.2.1. Conditions d'observation.....	38
I - 4.2.2. Critères de formation .....	39
I - 4.3. Contraintes mécaniques.....	40
I - 4.3.1. Contraintes dues à l'insertion et désinsertion du lithium.....	40
I - 4.3.2. Exfoliation de l'anode de graphite.....	40
I - 4.3.3. Transitions de phase dans la cathode.....	41
I - 4.4. Dissolution de la matière active cathodique.....	41
I - 4.5. Synthèse des mécanismes de vieillissement.....	41
I - 5. Modélisation du vieillissement .....	43
I - 5.1. Modèles électrochimiques .....	43
I - 5.1.1. Croissance de la SEI .....	43
I - 5.1.2. Dépôt de lithium métallique.....	45
I - 5.1.1. Réactions parasites multiples.....	46
I - 5.2. Circuits électriques équivalents.....	46
I - 5.2.1. Modification de la structure du modèle EEC .....	46
I - 5.2.2. Modification des paramètres du modèle EEC .....	46
I - 5.3. Modèles de fatigue .....	47
I - 5.3.1. Modèle de Wöhler .....	47
I - 5.3.2. Modèle à charge cumulée pondérée .....	48



I - 5.4. Autres modèles .....	48
I - 5.4.1. Modèles empiriques et semi-empiriques.....	48
I - 5.4.2. Modèles boîtes noires.....	49
I - 5.4.3. Modèles statistiques .....	49
I - 6. Conclusion.....	50
Chapitre II - Objet d'étude, moyens d'essai et outil de modélisation.....	51
II - 1. Batterie testée .....	52
II - 1.1. Module.....	52
II - 1.2. Cellule.....	53
II - 2. Banc d'essai cellule.....	54
II - 2.1. Enceinte thermostatique .....	54
II - 2.2. Montage de la cellule.....	56
II - 3. GT-AutoLion.....	57
II - 4. Pré-paramétrage du modèle.....	57
II - 4.1. Sensibilité du maillage.....	58
II - 4.1.1. Plan d'expérience.....	58
II - 4.1.2. Influence sur la précision .....	59
II - 4.1.3. Influence sur les coûts numériques .....	62
II - 4.2. Sensibilité des paramètres de résolution numérique.....	63
II - 4.2.1. Plan d'expérience.....	63
II - 4.2.2. Influence sur la précision .....	63
II - 4.2.3. Influence sur les coûts numériques .....	65
II - 4.3. Choix des paramètres de résolution.....	65
II - 5. Conclusion.....	67
Chapitre III - Caractérisation électrique et paramétrage du modèle électrochimique .....	69
III - 1. Structure et composition chimique .....	70
III - 2. Calibration statique .....	73
III - 2.1. Caractérisation expérimentale de l'OCV .....	73
III - 2.1.1. OCV à 25 °C.....	73
III - 2.1.2. OCV à différentes température.....	76
III - 2.2. Modélisation de l'OCV .....	78
III - 2.2.1. Corrélation entre l'OCV de la cellule et l'OCP des électrodes .....	78
III - 2.2.2. Calibration du modèle .....	80

III - 3. Calibration dynamique .....	82
III - 3.1. Essais de décharges CC .....	82
III - 3.2. Calibration à haute température .....	84
III - 3.2.1. Coefficient de transfert thermique .....	85
III - 3.2.1. Calibration jusqu'à 1C .....	86
III - 3.2.2. Calibration à C-rate élevé .....	87
III - 3.3. Calibration à basse température .....	87
III - 3.4. Synthèse du paramétrage du modèle .....	88
III - 4. Validation du modèle .....	92
III - 4.1. Charge CCCV .....	92
III - 4.2. Cyclage WLTP .....	94
III - 5. Conclusion.....	96
Chapitre IV - Caractérisation thermique et paramétrage du modèle thermique.....	97
IV - 1. Caractérisation thermique par échauffement local.....	98
IV - 1.1. Phase expérimentale .....	98
IV - 1.1.1. Matériel et montage .....	98
IV - 1.1.2. Procédure de l'essai .....	101
IV - 1.1.3. Résultats.....	102
IV - 1.2. Modèle analytique .....	104
IV - 1.2.1. Hypothèses de modélisation .....	104
IV - 1.2.2. Problème thermique adiabatique .....	105
IV - 1.2.3. Problème thermique avec échanges convectifs .....	106
IV - 1.3. Calibration des modèles .....	107
IV - 1.3.1. Modèle adiabatique.....	108
IV - 1.3.2. Modèle convectif .....	110
IV - 1.3.3. Comparaison des deux modèles.....	112
IV - 1.4. Pertinence de la méthode.....	113
IV - 1.4.1. Comparaison avec la littérature .....	113
IV - 1.4.2. Biais de température .....	113
IV - 1.4.3. Perspectives .....	114
IV - 2. Caractérisation thermique par Spectroscopie d'Impédance Thermique .....	114
IV - 2.1. Phase expérimentale .....	114
IV - 2.1.1. Procédure de l'essai .....	115
IV - 2.1.2. Calcul de l'impédance thermique .....	116



IV - 2.2. Modèle nodal .....	118
IV - 2.2.1. Hypothèses de modélisation .....	118
IV - 2.2.2. Performances du modèle .....	120
IV - 2.3. Calibration du modèle nodal .....	121
IV - 2.3.1. Conditions aux limites .....	121
IV - 2.3.2. Répartition de la puissance thermique .....	124
IV - 2.3.3. Propriétés thermiques .....	125
IV - 3. Développement du modèle thermique .....	129
IV - 3.1. Estimation de la chaleur entropique .....	129
IV - 3.2. Implémentation du modèle nodal dans GT-Suite .....	130
IV - 4. Conclusion .....	132
Chapitre V - Modes de vieillissement et paramétrage du modèle électrochimique .....	133
V - 1. Check-up de vieillissement .....	134
V - 1.1. Check-up électrique .....	134
V - 1.2. Check-up thermo-électrique .....	135
V - 2. Modélisation du vieillissement avec AutoLion .....	136
V - 3. Vieillissement calendaire .....	137
V - 3.1. Conditions de vieillissement .....	137
V - 3.2. Etat du vieillissement .....	137
V - 3.3. Modélisation du vieillissement calendaire .....	139
V - 4. Vieillissement en cyclage à froid .....	140
V - 4.1. Conditions de vieillissement .....	140
V - 4.2. Etat du vieillissement .....	141
V - 4.3. Modélisation du <i>lithium plating</i> .....	143
V - 5. Vieillissement en cyclage à chaud .....	144
V - 5.1. Conditions de vieillissement .....	144
V - 5.2. Etat du vieillissement .....	145
V - 5.3. Modélisation du vieillissement en cyclage .....	147
V - 6. Conclusion .....	150
Conclusion .....	151
Synthèse des travaux .....	151
Portée des résultats .....	151
Perspectives .....	152

Annexes .....	153
A - 1. Essais HPPC et paramétrage d'un modèle EEC de Thévenin .....	153
A - 1.1. Profil HPPC .....	153
A - 1.2. Paramétrage d'un modèle électro-thermique EEC.....	154
A - 2. Résolution analytique d'un problème thermique avec conditions de Neumann ..	157
A - 2.1. Problème homogène .....	157
A - 2.2. Problème non homogène .....	159
Références .....	161



# Introduction

## Contexte socio-économique

L'innovation dans le secteur de la propulsion automobile est en constante réflexion sur l'amélioration des performances de ses motorisations combinée à l'optimisation des sources d'énergie employées. La conjoncture actuelle (urgence climatique et environnementale, raréfaction des combustibles fossiles, contraintes gouvernementales et normatives, volonté du grand public) tend vers une décarbonation et une dépollution complètes de la propulsion automobile. En outre, les difficultés économiques associées à la pandémie de covid-19 ont accéléré la transition écologique du secteur automobile et orienté pleinement la recherche vers des moyens de propulsions zero-émissions : batterie ou pile à combustible combinée à un moteur électrique, moteur thermique à hydrogène...

La batterie et le moteur électrique incarnent, à court terme, l'alternative la plus crédible à la motorisation thermique. En effet, l'électrification progressive des véhicules, en particulier à travers l'hybridation de la chaîne de traction, propose depuis plusieurs années une transition naturelle d'un marché automobile thermique vers un marché entièrement électrique. Sur le plan scientifique, le véhicule électrique à batteries jouit donc d'une certaine avance et d'une relative maturité par rapport aux autres systèmes de propulsion zéro-émissions. En outre, la présence de plus en plus prépondérante des véhicules hybrides et électriques à batteries ainsi que l'implémentation croissante de bornes de recharge favorisent la compréhension et l'adoption de ce moyen de transport par le grand public. Les véhicules électriques à batteries souffrent néanmoins de la comparaison avec les véhicules thermiques. Ils offrent en effet une autonomie et une durée de vie moins avantageuses ainsi qu'un temps de recharge plus long, ce qui rend leur utilisation moins flexible et moins fiable et freine par conséquent leur plein essor. Le manque d'autonomie et de durée de vie des véhicules électriques est essentiellement lié à leurs batteries.

## Contexte technico-scientifique

Au sein du véhicule électrique, la source d'énergie n'est pas constituée d'un unique composant batterie, mais de plusieurs cellules connectées entre elles. La gestion des cellules est réalisée par le *Battery Management System* (BMS), dont l'objectif est de mesurer, surveiller et équilibrer le fonctionnement de l'ensemble des cellules, et piloter le système de gestion thermique. Le pack batterie désigne alors l'ensemble constitué des cellules, du BMS et du système de gestion thermique. En fonction de l'architecture adoptée par le constructeur, le pack batterie peut être décomposé en plusieurs modules avec son propre BMS.

Une batterie est un système multiphysique (électrochimique, thermique et mécanique) dont le comportement global reflète les différentes interactions au cœur de son fonctionnement. Elle est également un élément instable sur le plan électrochimique, ce qui induit des comportements parasites qui constituent la base de son vieillissement. Dans le cadre de la propulsion automobile, les batteries lithium-ion (Li-ion) sont largement utilisées en raison de leur densité énergétique avantageuse par rapport aux autres technologies de stockage électrochimique.

Les interactions électrochimique-thermique sont au cœur des problématiques associées aux batteries Li-ion. En effet, l'application d'un courant provoque l'échauffement de la batterie. Les contraintes thermiques peuvent engendrer un gradient de température au sein de la batterie, ce qui

impacte nécessairement son fonctionnement. De plus, les performances des batteries Li-ion se dégradent lorsque la température diminue, ce qui se traduit par une autonomie et une puissance médiocres dans des conditions hivernales. D'autre part, les mécanismes et le taux de vieillissement des batteries Li-ion sont extrêmement dépendants de la température : alors que le froid déclenche un mécanisme de vieillissement très sévère à court terme et dangereux pour l'intégrité de la batterie, une température élevée accélère ou engendre la plupart des mécanismes de vieillissement. L'état de vieillissement aggrave les contraintes thermiques subies par la batterie.

Les interactions mécaniques se déclinent en deux catégories. La première concerne les contraintes mécaniques internes associées à la lithiation et la délithiation de la matière active en cours de charge et de décharge, qui provoque le gonflement de la batterie connu sous le terme *swelling*. A terme, le *swelling* participe à la dégradation structurelle de la batterie. Le deuxième type d'interaction mécanique est associé à la compression externe de la batterie, qui se répercute au niveau microscopique et influe par conséquent sur ses performances électriques, thermiques et son vieillissement.

Le pack batterie présente également des interactions avec l'environnement que constitue le véhicule. Il y a tout d'abord, à travers l'onduleur, les interactions électriques avec le moteur électrique. D'autre part, le système de gestion thermique du pack est connecté à l'ensemble de la boucle thermique du véhicule, incluant la gestion thermique des autres organes (moteur, électronique de puissance) et le système de confort thermique. De plus, en dehors du cas particulier de crash lors d'un accident, le pack batterie subit des contraintes vibratoires associées à son utilisation dans un véhicule.

Finalement, la fiabilité des batteries incarne également un enjeu primordial pour la démocratisation des véhicules électriques. En dehors de la plage d'utilisation prévue par le constructeur, l'intégrité de la batterie se trouve en effet rapidement mise en cause. Les conditions abusives sont d'ordre électrique (surcharge, sur-décharge, pic de puissance, court-circuit interne ou externe), thermique (surchauffe, choc thermique) ou mécanique (pénétration, choc mécanique). Elles ont pour conséquence directe ou indirecte le *thermal runaway* (emballement thermique) : l'échauffement incontrôlable de la batterie résultant d'une succession de réactions exothermiques, qui détruit rapidement la batterie et met en danger le conducteur (dégagement de fumées, incendie, explosion). Malgré un fonctionnement nominal, certaines conditions abusives peuvent être engendrées par la batterie elle-même selon l'état de son vieillissement.

## Problématiques et objectifs de l'étude

L'autonomie et la durée de vie du véhicule électrique peuvent être améliorées à travers l'optimisation énergétique du pack batterie, en particulier l'optimisation de la gestion thermique. Outre l'amélioration des performances de la batterie, la gestion thermique est également destinée à répondre aux verrous techniques liés à la charge rapide (échauffement important) et la fiabilité (en ralentissant notamment la propagation du *thermal runaway* au sein d'un pack). Toutefois, l'optimisation d'un composant seul n'aboutit pas nécessairement à la meilleure synergie des éléments de tout un système (chaîne de traction, boucle thermique...). Une approche système apparaît alors plus pertinente.

La modélisation représente un outil puissant pour la conception et la gestion d'un système grâce à l'élaboration d'un jumeau numérique. Dans le cadre de cette étude, elle peut donc être exploitée pour optimiser l'architecture thermo-électrique d'un pack batterie. Cependant, les spécifications nécessaires au paramétrage des modèles de batterie sont rarement fournies par les fabricants. De plus, la littérature offre un support limité puisque les caractéristiques d'une batterie



dépendent de sa composition chimique et de sa structure, et diffèrent par conséquent grandement d'un type de cellule à un autre.

L'objectif de cette étude consiste donc à développer une méthodologie combinant la caractérisation expérimentale des batteries et la calibration d'un modèle de comportement. Le cadre de l'étude se concentre autour de la modélisation de la batterie à l'échelle de la cellule. Les travaux et résultats doivent répondre aux points suivants :

- La campagne expérimentale doit être universelle, et applicable à tout type et toute technologie de batterie.
- Le modèle doit présenter une cohérence physique.
- Le modèle doit prendre en considération les interactions multiphysiques associées au comportement des batteries.
- Le modèle batterie doit pouvoir être intégré dans un modèle pack batterie et, à terme, dans un modèle véhicule complet, en vue de l'optimisation du système.

## Contexte R&D

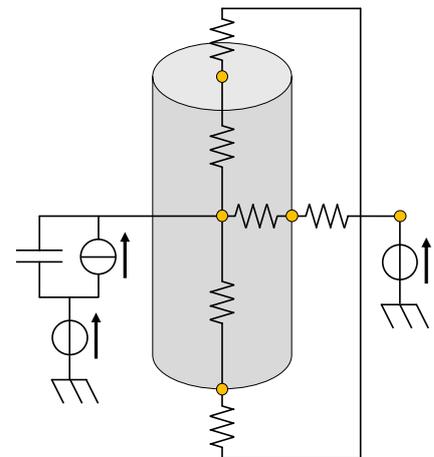
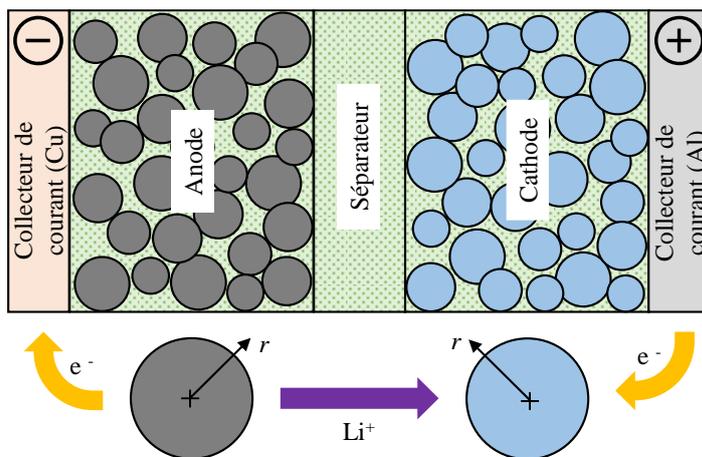
Les travaux présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans le cadre du projet Optimisation Energétique des Chaînes de Traction Electrique (OECTE), lauréat du plan France Relance. Ce projet, porté par le CRITT M2A, associe des laboratoires publics (LHEEA, LSEE, Université de l'Aquila) et des industriels (OPAL-RT, AVL SET, Gamma Technologies). A travers un jumeau numérique avec appel de puissance centré autour de l'onduleur, organe qui fait le lien électrique entre le pack batterie et le moteur électrique, ce projet vise à améliorer la gestion énergétique et la fiabilité du système chaîne de traction électrique. Les travaux de modélisation de la batterie développés pour la thèse font donc partie intégrante du jumeau numérique de la chaîne de traction.

## Organisation du manuscrit

Le manuscrit est divisé en cinq chapitres. Le Chapitre I présente une étude bibliographique focalisée sur la modélisation des batteries, en présentant des méthodes de caractérisation expérimentales et les principaux mécanismes de vieillissement relatifs aux batteries Li-ion. Le Chapitre II introduit les dispositifs expérimentaux et l'outil de modélisation exploités tout le long de l'étude. Il présente notamment une étude de pré-calibration du modèle, permettant de déterminer les paramètres de résolution numérique adéquats. Le Chapitre III décrit la caractérisation expérimentale et le développement du modèle associés au comportement électrique des batteries. Le Chapitre IV développe les travaux affiliés au comportement thermique. Enfin, le Chapitre V présente les essais et modèles concernant le vieillissement électro-thermique des batteries Li-ion, en reprenant les travaux des deux précédents chapitres.



# Chapitre I - Etat de l'art : caractérisation, modélisation et vieillissement des batteries



Afin de mieux aborder le travail de modélisation, ce chapitre recense les principales catégories de **modèles** de comportement des **batteries Li-ion**. La philosophie et les principes de ces modèles sont présentés, ainsi que les équations qui les décrivent. En outre, ce chapitre évoque les méthodologies de paramétrage de ces modèles. La modélisation du comportement des batteries peut se dissocier commodément selon trois axes :

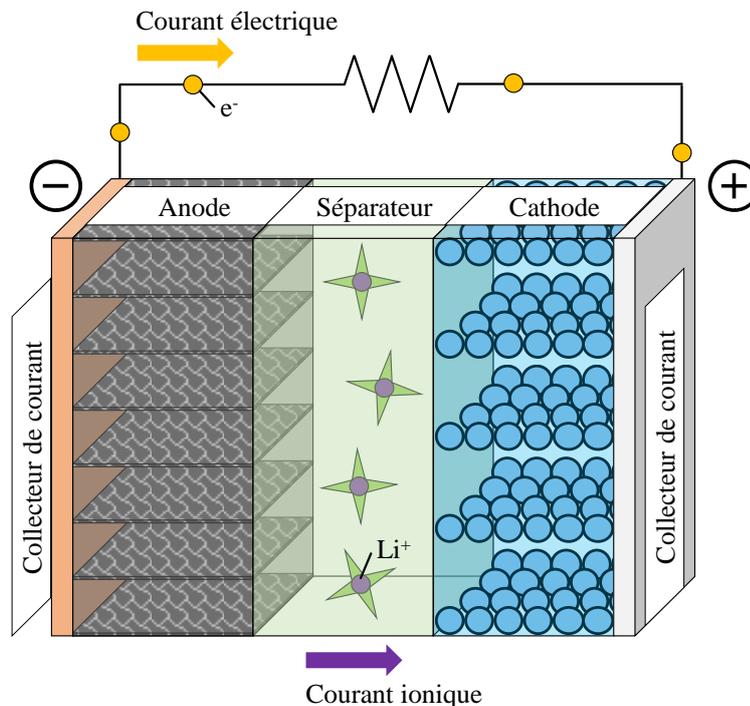
- **Modélisation électrique** : La batterie est considérée selon son application première, en tant que source et récepteur d'énergie électrique. Ces modèles consistent donc à prédire l'évolution des propriétés électriques de la batterie en fonction des conditions d'usage.
- **Modélisation thermique** : La batterie est assimilée à un système thermique. Les modèles thermiques tiennent compte de l'auto-échauffement de la batterie lors de son utilisation, et jouent un rôle majeur dans la gestion thermique du pack batterie.
- **Modélisation du vieillissement** : Ces modèles rendent compte de la dégradation des performances des batteries au cours du temps, selon la sévérité des conditions de fonctionnement et de stockage. Cette partie est précédée d'une synthèse recensant les mécanismes de vieillissement prépondérants au sein des batteries.

Pour maintenir le cadre de cette étude, il est précisé que seule la modélisation des batteries Lithium-ion est étudiée dans ce chapitre. Néanmoins, la plupart des modèles évoqués peuvent être appliqués à d'autres catégories de batterie.

# I - 1. Généralités sur les batteries Lithium-ion

## I - 1.1. Composition et structure

Une batterie consiste en un ensemble d'accumulateurs électrochimiques, également appelés cellules élémentaires, connectés en série et/ou en parallèle de manière à obtenir la capacité et la puissance souhaitées. Une cellule élémentaire, illustrée sur la Figure I-1, est constituée des éléments suivants : deux électrodes (anode, cathode), un séparateur et deux collecteurs de courant (un pour chaque électrode). Durant les phases de décharge, les batteries convertissent l'énergie chimique contenue dans leurs matériaux actifs en énergie électrique par le biais de réactions d'oxydoréduction (et inversement durant les phases de charge). Le courant associé à la réaction se dissocie en deux composantes : le courant électrique lié aux électrons, et le courant ionique lié aux ions lithium  $\text{Li}^+$ . En notant A le composant actif, la réaction d'oxydoréduction peut être écrite sous la forme générale suivante :  $\text{Li}_x\text{A} \rightleftharpoons \text{Li}_{x-n}\text{A} + n.e^- + n.\text{Li}^+$ . Cette réaction se nomme plus communément réaction d'intercalation (ou de désintercalation) du lithium.



**Figure I-1** Cellule Li-ion élémentaire

Les électrodes sont le lieu des réactions d'oxydoréduction. Par commodité, la batterie est considérée en tant qu'élément électrique actif (mode générateur : décharge). L'anode est donc l'électrode négative, tandis que la cathode est l'électrode positive. En plus du matériau actif, les électrodes contiennent du liant pour renforcer la cohésion structurale, et des agents conducteurs pour améliorer la conductivité électrique. L'anode d'une batterie Li-ion est presque exclusivement composée de carbone organisé en couches de graphène, de formule  $\text{Li}_x\text{C}_6$ . Certaines alternatives restent possibles, telles que le carbone dur, le titanate de lithium (LTO :  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) et le silicium [1,2]. A l'inverse, il existe une plus grande variété de composants employés pour la cathode [1,3,4]. Actuellement, les principaux matériaux employés sont les suivants :

- LFP (Lithium-Fer-Phosphate :  $\text{LiFePO}_4$ )
- LCO (Lithium-Cobalt-Oxyde :  $\text{LiCoO}_2$ )
- LMO (Lithium-Manganèse-Oxyde :  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )
- NMC (Nickel-Manganèse-Cobalt :  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ )
- NCA (Nickel-Cobalt-Aluminium :  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ )

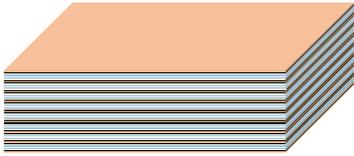
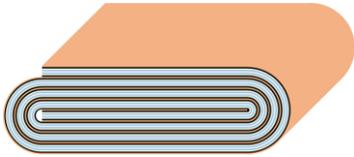
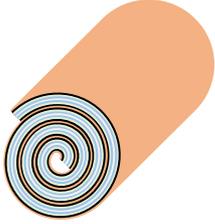
Parmi les technologies citées ci-dessus, notons que les matériaux LMO, NMC et NCA peuvent varier en stœchiométrie, et donc en structure cristallographique. Il est notamment d'usage de compléter la dénomination NMC par sa stœchiométrie (par exemple, une cathode NMC 622 est associée au matériau  $\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ ).

Le séparateur est une membrane poreuse placée entre l'anode et la cathode afin d'éviter les courts-circuits internes. Il reste perméable aux ions lithium, et doit observer une inertie chimique vis-à-vis des différents constituants de la batterie.

Les collecteurs de courant servent à collecter les électrons et à faciliter le passage du courant électrique. On choisit donc un matériau métallique qui garantit une conductivité électrique importante. Généralement, le collecteur de courant anodique est en cuivre, tandis que le collecteur cathodique est en aluminium.

Enfin, il est important de noter que la batterie est dans l'ensemble un matériau poreux. Les électrodes et le séparateur sont imbibés d'électrolyte dans lequel se déplacent les ions lithium. L'électrolyte est constitué de sels (couramment  $\text{LiPF}_6$ ) dissouts dans du solvant. Dans la cadre de batteries Li-ion, l'électrolyte est non-aqueux du fait de la réaction entre l'eau et le lithium. Le solvant combine des éléments à forte conductivité comme EC (Ethylène Carbonate) ou PC (Propylène Carbonate), à des espèces à faible viscosité telles que EMC (Ethyl-Méthyl-Carbonate), DMC (DiMéthyl-Carbonate) ou DEC (DiEthyl-Carbonate).

**Tableau I-1** Type de cellules et structure du *jelly roll*

Type de cellule	Structure du <i>jelly roll</i>
 <p>Pouch</p>	 <p>Empilement</p>
 <p>Prismatique</p>	 <p>Repliement</p>
 <p>Cylindrique</p>	 <p>Enroulement</p>

Au sein d'une cellule, les électrodes, le séparateur et les collecteurs de courant sont sous la forme de feuillets. L'ensemble des feuillets imbibés d'électrolyte constitue alors le *jelly roll* de la batterie. Le Tableau I-1 renseigne les différentes structures que peut prendre le *jelly roll* :

- Enroulement : c'est de cette structure que provient initialement le terme *jelly roll*. La batterie consiste en une unique cellule élémentaire enroulée sur-elle-même. Cette structure est typique des cellules cylindriques.
- Empilement : la batterie consiste en de multiples cellules élémentaires empilés les unes sur les autres. Cette structure est typique des cellules *pouch*.
- Repliement : la batterie consiste en une unique cellule élémentaire repliée sur-elle-même. Le *jelly roll* adopte donc une structure empilée au centre et une structure enroulée aux extrémités. Cette structure est typique des cellules prismatiques.

## I - 1.2. Définitions

Les définitions de plusieurs termes associés aux batteries et à leur utilisation, et qui seront régulièrement mentionnés dans la suite de ce manuscrit, sont données ci-dessous :

- OCP : *Open-Circuit Potential*. Potentiel d'une électrode à l'équilibre électrochimique et thermique.
- OCV : *Open-Circuit Voltage*. Tension de la batterie à l'équilibre électrochimique et thermique, définie par la différence entre les OCP de la cathode et de l'anode.
- SOC : *State Of Charge*. Etat de charge de la batterie, qui renseigne sur sa capacité disponible par rapport à une capacité électrique de référence  $Q_{ref}$ . A partir d'un état de charge initial  $SOC_0$ , il est défini en calculant la capacité échangée au cours du temps (par convention, le courant  $I$  est positif en décharge) :

$$SOC = SOC_0 - \frac{\int_0^t I \cdot dt}{Q_{ref}} \quad (I-1)$$

- DOD : *Depth Of Discharge*. Profondeur de décharge qui peut désigner, selon le contexte, l'opposé du SOC ( $DOD = 1 - SOC$ ), ou la capacité relative consommée par la batterie lors d'un profil de décharge.
- SOH : *State Of Health*. Etat de santé de la batterie qui indique son taux de vieillissement, défini à partir de la capacité électrique  $Q$  et/ou de la résistance électrique  $R$  par rapport à leur valeur à l'instant initial  $t_0$ .

$$SOH = \frac{Q(t)}{Q(t_0)} \quad \text{ou} \quad SOH = \frac{R(t)}{R(t_0)} \quad (I-2)$$

- C-rate : *Charge rate*. Taux de charge/décharge appliqué à la batterie. Il peut être assimilé à un courant équivalent défini par rapport à une capacité de référence  $Q_{ref}$  :

$$C\text{-rate} = \frac{I}{Q_{ref}} \quad (I-3)$$

- CC : *Constant Current*. Phase de charge ou de décharge en courant constant.
- CV : *Constant Voltage*. Phase de charge ou de décharge en tension constante.
- CCCV : *Constant Current - Constant Voltage*. Désigne une charge ou une décharge en deux phases : une phase CC jusqu'à une tension limite  $U_{cible}$ , suivie d'une phase CV à la tension  $U_{cible}$ .
- WLTP : *Worldwide harmonized Light vehicles Test Procedures*. Norme d'essais



## I - 2. Modélisation électrique

### I - 2.1. Modèles électrochimiques

Les modèles électrochimiques sont des modèles physiques qui décrivent le comportement des batteries Li-ion en considérant leur nature électrochimique. A travers un système d'équations aux dérivées partielles, ils proposent une modélisation qui retranscrit les mécanismes physiques et électrochimiques à l'échelle des composants de la batterie (au niveau microscopique). Ils sont donc particulièrement utiles pour étudier le comportement interne de la batterie.

#### I - 2.1.1. Le modèle P2D

Les modèles électrochimiques actuels sont issus des travaux de Doyle, Fuller et Newman qui ont publié en 1993 un modèle isotherme et unidimensionnel [5]. Bien qu'il ait été conçu à l'origine pour modéliser une batterie lithium-ion donnée dans le cadre de charges et décharges galvanostatiques, ce modèle a depuis démontré sa grande flexibilité (implémentation de diverses technologies Li-ion, application de cycles dynamiques) ainsi que sa fiabilité [6–9].

La dépendance spatiale du modèle est liée à l'axe normal à l'empilement (ou l'enroulement) des feuillets constituant la batterie (à l'échelle des feuillets, on admettra cette dimension cartésienne). Les particules de matière active sont modélisées sous forme parfaitement sphérique, en associant une dimension radiale. En raison de cette construction géométrique, ce modèle et ceux qui en découlent sont communément nommés modèles pseudo-bidimensionnels, abrégés en modèle P2D (*pseudo two-dimensional*). La structure du modèle P2D est représentée sur la Figure I-2 pour une batterie élémentaire à anode de graphite et cathode NMC 622. Les axes  $x$  et  $r$  indiquent respectivement la dimension cartésienne et la dimension radiale.

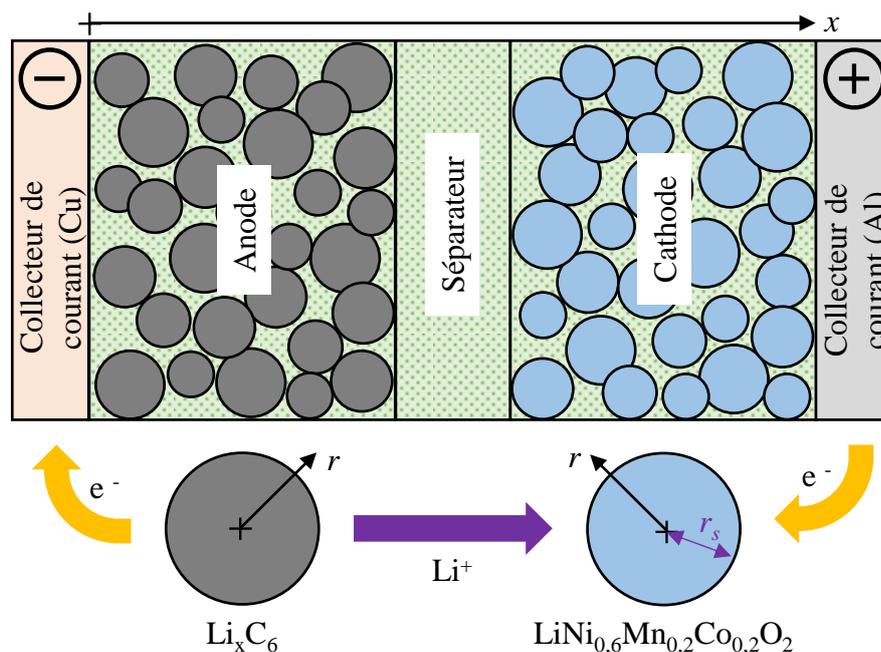


Figure I-2 Modèle P2D

**Tableau I-2** Equations du modèle P2D

Lois de conservation		Conditions limites
Matière, électrolyte :	$\frac{\partial \epsilon_e c_e}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_e^{eff} \cdot \frac{\partial c_e}{\partial x} \right) + \frac{1 - t_+^0}{F} \cdot j_{Li}$	Interfaces collecteur/électrode : $\frac{\partial c_e}{\partial x} = 0$
Matière, solide :	$\frac{\partial c_s}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \cdot \frac{\partial c_s}{\partial r} \right)$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial c_s}{\partial r} \Big _{r=0} = 0 \\ -D_s \cdot \frac{\partial c_s}{\partial r} \Big _{r=r_s} = \frac{j_{Li}}{a_s \cdot F} \end{array} \right.$
Charge, électrolyte :	$\frac{\partial}{\partial x} \left( \kappa_e^{eff} \cdot \frac{\partial \Phi_e}{\partial x} + \kappa_{D,e}^{eff} \cdot \frac{\partial (\ln c_e)}{\partial x} \right) = -j_{Li}$	Interfaces collecteur/électrode : $\frac{\partial \Phi_e}{\partial x} = 0$
Charge, solide :	$\frac{\partial}{\partial x} \left( \sigma_s^{eff} \cdot \frac{\partial \Phi_s}{\partial x} \right) = j_{Li}$	Interfaces collecteur/électrode : $-\sigma_s^{eff} \cdot \frac{\partial \Phi_s}{\partial x} = \frac{I}{A_c}$ Interfaces électrode/séparateur : $\frac{\partial \Phi_s}{\partial x} = 0$
Propriétés électrochimiques		
Densité de courant de réaction (équation de Butler-Volmer) :	$j_{Li} = a_s \cdot i_{Li}^0 \cdot \left[ \exp \left( \frac{\alpha_{Li}^a \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta_{Li} \right) - \exp \left( - \frac{\alpha_{Li}^c \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta_{Li} \right) \right]$	
Densité de courant d'échange :	$i_{Li}^0 = F \cdot k_{Li} \cdot c_e^{\alpha_{Li}^a} \cdot (c_{surf,max} - c_{surf})^{\alpha_{Li}^c} \cdot c_{surf}^{\alpha_{Li}^a}$	
Sur-potentiel :	$\eta_{Li} = \Phi_s - \Phi_e - E_{Li}$	
Diffusivité ionique effective de l'électrolyte :	$D_e^{eff} = D_e \cdot \epsilon_e^{brug}$	
Conductivité ionique effective de l'électrolyte :	$\kappa_e^{eff} = \kappa_e \cdot \epsilon_e^{brug}$	
Conductivité diffusionnelle ionique effective de l'électrolyte :	$\kappa_{D,e}^{eff} = \frac{2 \cdot R \cdot T \cdot \kappa_e^{eff}}{F} \cdot (t_+^0 - 1) \cdot \left( 1 + \frac{d \ln f}{d \ln c_e} \right)$	
Conductivité électrique effective de la phase solide :	$\sigma_s^{eff} = \sigma_s \cdot \epsilon_s$	

Les équations de principe du modèle P2D sont présentées dans la première moitié du Tableau I-2. Elles décrivent les lois de conservation de la matière et de la charge dans les phases solides et dans l'électrolyte. Plus concrètement, il s'agit de l'adaptation de la seconde loi de Fick et de la loi d'Ohm au système électrochimique qu'est la batterie. A ces équations s'ajoutent des conditions aux limites qui décrivent les interactions surfaciques entre feuillets ainsi qu'aux interfaces particule-électrolyte. La seconde moitié du tableau précise les formulations des différents paramètres des équations telles que les conductivités et diffusivités effectives ainsi que les densités de courant relative à la réaction d'intercalation des ions lithium. Les définitions des symboles et expressions employées dans les équations sont explicitées dans le Tableau I-3.



**Tableau I-3** Nomenclature des équations du modèle P2D

<b>Alphabet latin</b>	
$A_c$	Surface de contact entre l'électrode et le collecteur de courant ( $m^2$ )
$a_s$	Surface électro-active spécifique de l'électrode ( $m^{-1}$ )
$c$	Concentration volumique en lithium ( $mol.m^{-3}$ )
$D$	Diffusivité des espèces lithium ( $m^2.s^{-1}$ )
$E$	Potentiel d'équilibre (V)
$F$	Constante de Faraday ( $F = 96\,485\ C.mol^{-1}$ )
$f$	Coefficient d'activité molaire moyenne de l'électrolyte ( $\emptyset$ )
$I$	Courant appliqué à la batterie (A)
$i^0$	Densité de courant d'échange ( $A.m^{-2}$ )
$j$	Densité de courant ( $A.m^{-3}$ )
$k$	Constante cinétique (SI)
$R$	Constante des gaz parfaits ( $R = 8,314\ J.mol^{-1}.K^{-1}$ )
$r$	Coordonnée radiale (m)
$r_s$	Rayon des particules de matière active (m)
$T$	Température (K)
$t_+^0$	Nombre de transport ionique ( $\emptyset$ )
$x$	Coordonnée cartésienne (m)
<b>Alphabet grec</b>	
$\alpha$	Coefficient de transfert des électrons ( $\emptyset$ )
$\varepsilon$	Fraction volumique, porosité ( $\emptyset$ )
$\Phi$	Potentiel électrique (V)
$\eta$	Sur-potentiel de surface (V)
$\kappa$	Conductivité ionique ( $S.m^{-1}$ )
$\kappa_D$	Conductivité diffusionnelle ( $A.m^{-1}$ )
$\sigma$	Conductivité électrique ( $S.m^{-1}$ )
<b>Exposants et indices</b>	
a	Anode
brugg	Exposant de Bruggeman
c	Cathode
e	Phase électrolyte
eff	Grandeur effective
Li	Réaction d'intercalation du lithium
max	Valeur maximum
s	Phase solide
surf	En surface de la phase solide

Outre les considérations géométriques, nombre d'hypothèses physiques et approximations négligent certains phénomènes afin de ne pas complexifier inutilement le modèle :

- L'électrolyte est binaire, et seule l'espèce  $\text{Li}^+$  est électro-active.
- La phase gazeuse et les réactions de création de gaz sont négligées.
- Les réactions parasites sont négligées.
- Les particules de matière active sont homogènes et de taille unique.
- Le gonflement (*swelling*) des électrodes durant le cyclage est négligé.
- L'influence des collecteurs de courant sur le transfert des ions lithium est négligé.
- Le nombre de transport ionique et la diffusivité de l'électrolyte sont constants.

### I - 2.1.2. Modèles réduits

En prenant en compte les différents domaines de la batterie (anode, cathode et séparateur), le modèle P2D se compose d'un système de dix équations aux dérivées partielles. Il s'agit donc d'un modèle très coûteux numériquement, peu exploitable pour des applications requérant de la rapidité d'exécution. Plusieurs approches permettent toutefois d'aboutir à une version réduite et simplifiée du modèle P2D.

Des hypothèses de modélisation permettent de simplifier les équations en négligeant ou approximant certains phénomènes physiques [10]. Des hypothèses trop simplistes peuvent cependant remettre en cause la fiabilité du modèle. Par exemple, le modèle à une particule, abrégé en modèle SP (*Single Particle*), représente chaque électrode par une unique particule de matière active et néglige les variations de concentration en lithium dans l'électrolyte [11]. Ces considérations permettent de supprimer les équations liées à l'électrolyte du modèle P2D (cf. Tableau I-2), et de poser  $\Phi_e = 0$  dans l'expression du sur-potentiel. Comparé au modèle P2D, le modèle SP propose donc une complexité réduite, mais qui n'est valable qu'à faible courant [12].

La deuxième approche consiste à optimiser la résolution numérique en choisissant une méthode de discrétisation ou de reformulation adaptée du système d'équations [13,14]. Ceci permet de réduire la complexité du modèle sans modifier les équations, et donc sans devoir adopter des hypothèses trop restrictives ou physiquement peu réalistes. A l'inverse, une approche mathématique performante permet d'exploiter des modèles à la formulation plus complexe. En effet, Timms *et al.* appliquent une approche asymptotique pour simplifier la résolution d'un modèle électrochimique tridimensionnel [15]. Cette méthode est exploitée dans PyBaMM (*Python Battery Mathematical Modelling*), un outil flexible et open-source développé sous Python qui permet d'implémenter des modèles électrochimiques alternatifs, et qui propose des performances de simulation améliorées [16]. Tout comme les hypothèses physiques, la méthode de résolution numérique impacte directement la précision du modèle [17].

### I - 2.1.3. Paramétrage des modèles électrochimiques

Paramétrer les équations des modèles électrochimiques requiert une connaissance exhaustive de la composition de la batterie et des propriétés de chacun de ses constituants. En l'absence des données constructeur, celles-ci peuvent être obtenues expérimentalement par extraction des différents composants [18]. Bien que fiable, une telle démarche requiert toutefois de l'équipement spécifique. Alternativement, en complément d'une littérature potentiellement incomplète, des essais permettent d'estimer certains paramètres identifiés en fonction de leur pertinence physique [6,8].



### I - 2.1.4. Couplage multiphysique

Bien que complexe dans sa formulation, le modèle électrochimique ouvre la porte à un modèle plus complet intégrant différents phénomènes physiques. En effet, par rapport à un modèle empirique, il est plus aisé de considérer des interactions multiphysiques.

Le fonctionnement des batteries Li-ion est très dépendant de la température. Cette dépendance est liée à divers mécanismes tels que la diffusion, la cinétique chimique et la conductivité électrique. Dans le cadre d'une modélisation électrochimique, il devient donc pertinent d'intégrer une dépendance thermique à plusieurs paramètres du modèle : les coefficients de diffusivité, les densités de courant d'échange et la conductivité électrique de l'électrolyte. La loi d'Arrhenius est généralement l'outil privilégié à cet effet. Elle est précisée par l'équation (I-4) où  $A$ ,  $E_a$ ,  $R$  et  $T$  sont respectivement le facteur pré-exponentiel ( $\emptyset$ ), l'énergie d'activation ( $\text{J.mol}^{-1}$ ), la constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) et la température ( $\text{K}$ ). Ces interactions entre les phénomènes électrochimiques et la température de la cellule impliquent nécessairement l'implantation d'un modèle thermique adapté au modèle électrochimique (cf. section I-3).

$$k_{Arrh} = A. \exp\left(\frac{-E_a}{R.T}\right) \quad (\text{I-4})$$

Les hypothèses du modèle P2D considèrent la situation idéale où la batterie est uniquement soumise à la réaction d'intercalation du lithium. La densité de courant totale au sein de la batterie est donc définie par cette seule réaction. Les réactions parasites, en particulier les mécanismes de vieillissement, peuvent alors être directement intégrées dans le modèle en ajoutant les densités de courant associées (cf. section I-5).

Enfin, il est possible de modéliser le champ des contraintes mécaniques au sein de la matière active en couplant un modèle mécanique à la loi de conservation de la matière en phase solide du modèle P2D. Les modèles décrits dans la littérature, nommés modèles DIS (*Diffusion-Induced Stress*), représentent exclusivement les contraintes induites par l'insertion et la désinsertion du lithium. Le champ de contraintes est alors directement dépendant de la concentration en lithium. L'intérêt de ces modèles consiste à prédire l'apparition ou l'aggravation de fractures dans les électrodes. Ils sont particulièrement utilisés pour définir des protocoles de chargement optimaux et optimiser la conception des cellules [19–21]. La principale hypothèse de modélisation concerne la prise en compte ou non de la diffusion du lithium induite par le gradient de pression, ou PID (*Pressure-Induced Diffusion*) [22]. Les modèles avec PID induisent un terme supplémentaire dans la loi de Fick. En outre, Renganathan *et al.* ont affiné un modèle DIS avec PID en faisant cohabiter une phase déficitaire et une phase riche en lithium, afin de tenir compte des évolutions spatiale et temporelle du taux de lithiation dans la matière active [23].

## I - 2.2. Circuits électriques équivalents

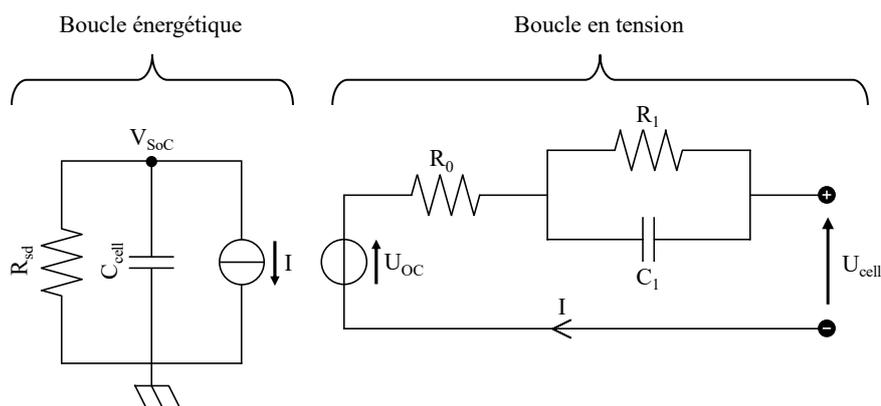
A l'opposé des modèles électrochimiques, les circuits électriques équivalents (EEC – *Equivalent Electrical Circuit*) considèrent la batterie en tant qu'élément purement électrique. Il s'agit de modèles semi-empiriques et macroscopiques qui représentent le comportement électrique de la batterie par l'intermédiaire d'un circuit électrique. Du fait de leur faible complexité et de leur commodité d'exploitation, ils sont donc très populaires dans le cadre d'applications requérant de la rapidité d'exécution.

### I - 2.2.1. Structure du modèle

Contrairement aux modèles électrochimiques qui se basent sur un système d'équations régi par les lois physiques, les circuits électriques équivalents ne dérivent pas d'un modèle de référence. Ils sont toutefois construits selon une structure en deux boucles électriques [24,25] :

- La boucle énergétique renseigne la capacité disponible de la batterie. Elle se compose d'une source de courant et d'un condensateur qui incarnent respectivement le courant d'entrée et la capacité de la cellule. La différence de potentiel aux bornes du condensateur indique le SOC. Une résistance en parallèle du condensateur modélise l'auto-décharge potentielle de la batterie [26,27].
- La boucle de tension est une boucle ouverte dont la tension est égale à la tension aux bornes de la batterie. Elle se compose donc d'éléments servant à modéliser la réponse en tension de la batterie en fonction des conditions d'utilisation. En particulier, elle intègre systématiquement une source idéale de tension qui modélise l'OCV de la batterie.

La Figure I-3 fournit un exemple typique de circuit électrique équivalent. En plus de la source de courant  $I$  et du condensateur  $C_{cell}$ , la boucle énergétique contient une résistance  $R_{sd}$  pour l'autodécharge. Dans cet exemple, la boucle en tension modélise la tension aux bornes de la batterie  $U_{cell}$  par addition de la tension en circuit ouvert  $U_{OC}$ , de la chute ohmique  $I.R_0$ , ainsi que de la composante du module  $R_1C_1$ .



**Figure I-3** Structure du modèle EEC

Les modèles EEC sont classifiés en deux catégories selon la composition de la boucle en tension. Les modèles de Thévenin sont composés d'une source de tension (OCV) montée en série avec une résistance et un ou plusieurs modules RC – une résistance et une capacité montés en parallèle (le modèle présenté sur la Figure I-3 est donc un modèle de Thévenin à un module RC). La résistance  $R_0$  modélise la résistance interne de la batterie, et peut également inclure d'autres composantes ohmiques (collecteurs de courant, câblage, résistance de contact électrique). Les modules RC modélisent les phénomènes dynamiques de la batterie, comme la diffusion, les transferts de charge et la double couche électrique. Un nombre croissant de modules RC permet de dissocier davantage de mécanismes en fonction des constantes de temps associées [26], ce qui augmente la précision du modèle aux dépens de la complexité [24,28,29]. Les autres modèles EEC qui ne suivent pas la structure d'un modèle de Thévenin sont plus généralement appelés modèle d'impédance. Ce type de circuit utilise des éléments plus singuliers comme des inductances, des diodes, et des éléments à phase constante (CPE - *Constant Phase Element*) [30–32] dont l'expression de l'impédance  $Z_{CPE}$  est donnée par l'équation (I-5). Dans le cas particulier où l'ordre  $\alpha$  du CPE vaut 0,5 une impédance de



Warburg, très employée dans les modèles d'impédance, est ainsi obtenue. Lorsque  $\alpha$  vaut 0 ou 1, une impédance équivalente à une résistance ou un condensateur est obtenue.

$$Z_{CPE}(p) = \frac{1}{K \cdot p^\alpha}, K \in \mathbb{R}, \alpha \in [0; 1] \quad (I-5)$$

La formulation des modèles d'impédance est plus complexe que celle des modèles de Thévenin, mais propose une alternative plus réaliste pour modéliser le comportement et les phénomènes physiques d'une cellule. En outre, un modèle d'impédance permet, suivant la philosophie du modèle électrochimique, de modéliser le comportement électrique de la batterie à l'échelle de sa structure interne, comme l'illustre la Figure I-4.

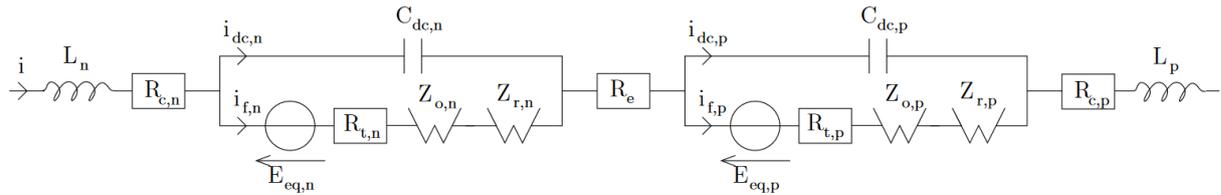


Figure I-4 Modèle EEC d'impédance [32]

### I - 2.2.2. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

L'ensemble des paramètres d'un modèle de Thévenin peuvent être identifiés aisément par application d'un courant pulsé à la batterie [24,28,30,33,34]. En effet, l'OCV et la résistance interne sont directement mesurables, tandis que les modules RC peuvent être calibrés à partir de la tension lors du pulse. Cette méthode de caractérisation temporelle est plus difficilement applicable à un modèle incluant des éléments à impédance complexe, pour lesquels une méthodologie de caractérisation fréquentielle basée sur l'impédance est plus appropriée.

Soit un système physique soumis à un signal d'excitation E auquel correspond un signal de réponse S. L'impédance du système est la grandeur définie par le rapport  $Z = S/E$ . L'impédance, représentée par un nombre complexe, contient alors les informations concernant l'amplitude et le déphasage de la réponse en fonction de la fréquence d'excitation. Le spectre d'impédance désigne la représentation de l'impédance dans le plan complexe après un balayage fréquentiel. Il permet de caractériser le comportement du système selon les phénomènes physiques exploités.

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS - *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) est une méthode de caractérisation électrique des batteries très répandue, qui se base sur le rapport de la tension U sur le courant I, les deux signaux étant sinusoïdaux [32,35]. L'impédance électrochimique  $Z_{EIS}$  est définie par l'équation (I-6), où A et  $\varphi$  sont respectivement l'amplitude et la phase associées aux signaux U ou I. Le spectre d'impédance résultant est l'image de la résistance interne et des phénomènes dynamiques de la batterie étudiée [36]. Pour une batterie Li-ion, la plage de fréquence typique varie du mHz au kHz. L'amplitude du courant d'excitation reste faible afin de maintenir un SOC quasi-constant et limiter l'échauffement de la batterie pour éviter tout biais thermo-électrochimique. En outre, il permet de calibrer directement un modèle de comportement électrique de type circuit électrique équivalent, en particulier un modèle comportant des éléments à impédance complexe [31,37].

$$Z_{EIS} = \frac{A_U}{A_I} \cdot e^{j(\varphi_U - \varphi_I)} \quad (I-6)$$

La Figure I-5 représente le spectre d'impédance électrochimique caractéristique d'une batterie acide-plomb. Les contributions des différents phénomènes électrochimiques sur la forme du spectre sont précisées. Il est à noter que le spectre d'impédance d'une batterie Li-ion est en tout point analogue à celui-ci.

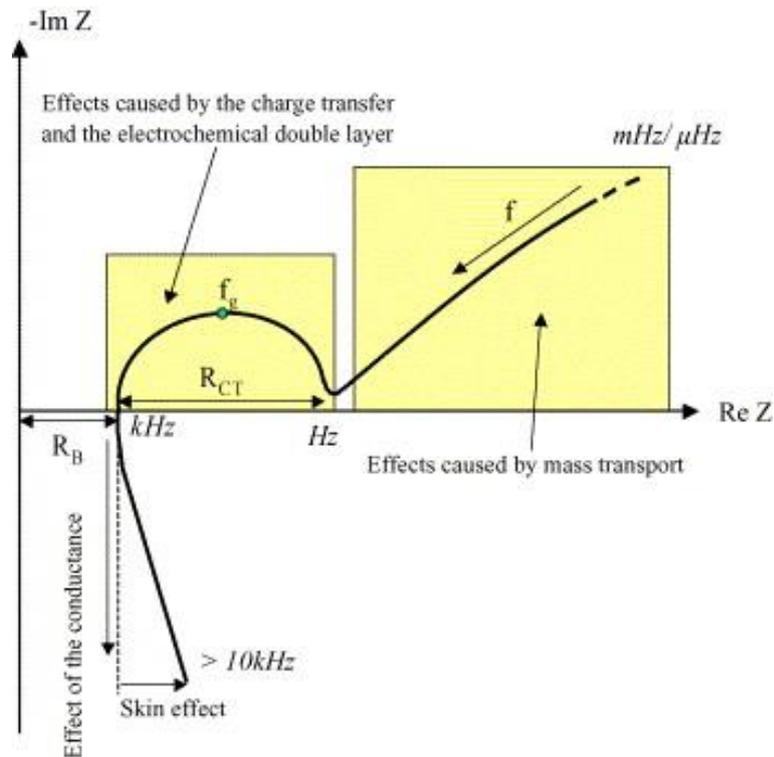


Figure I-5 Spectre d'impédance électrochimique d'une batterie acide-plomb [36]

### I - 2.2.3. Prise en compte des conditions d'opération

En tant que modèle empirique, un circuit électrique équivalent n'est valable que dans le cadre des conditions d'utilisations avec lesquelles il a été défini. Afin d'améliorer la précision et la pertinence des modèles EEC, il devient donc nécessaire d'adapter les paramètres de ces modèles en fonction notamment du SOC [26,27,34], de la température [38] et du courant [33]. Il est également important de considérer la boucle énergétique du modèle EEC en appliquant un coefficient correcteur lors du calcul du SOC [26,39,40]. D'autres conditions, telles que l'hystérésis [33] et le vieillissement des cellules (cf. section I-5), peuvent également être prises en compte.

Tout comme le modèle électrochimique, l'influence de la température sur le comportement du modèle EEC est conditionnée par la présence d'un modèle thermique (cf. section I-3). Un certain couplage entre les modèles électriques et thermique existe toujours, puisque l'expression de la génération de chaleur de la batterie dépend de ses propriétés électriques.

## I - 2.3. Autres modèles

### I - 2.3.1. Modèles empiriques

Les modèles empiriques décrivent le comportement des batteries à l'aide d'une formulation simple et généralement dénuée de sens physique. Ils sont aujourd'hui très peu employés. Les avancées numériques autorisent en effet l'exploitation de modèles plus



complexes mais plus réalistes. La plupart des modèles empiriques, tels que l'équation de Peukert ou l'équation de Liebenow, servaient à définir la quantité de capacité déchargée par la batterie [41,42]. D'autres modèles, comme celui de Shepherd [43], décrivent l'évolution de tension de la batterie, mais sont en réalité comparables à la forme analytique d'un modèle EEC simple [25,44]. On leur préfère donc actuellement les modèles EEC, qui proposent une alternative équivalente et plus complète.

### I - 2.3.2. Modèles semi-empiriques

Les modèles semi-empiriques se basent sur les mécanismes physiques réels de la batterie tout en les modélisant de façon partielle ou simplifiée. Certains modèles semi-empiriques, développés sur la base de la cinétique chimique et de la diffusion, peuvent être vus comme les versions simplifiées des modèles électrochimiques actuels. Par exemple, le modèle KiBaM (*Kinetic Battery Model*), développé par Manwell et McGowan pour les batterie acide-plomb [45], sépare la charge totale de la batterie en deux réservoirs : la charge disponible (charge transmise directement par la batterie) et la charge liée (charge en réserve, qui approvisionne la charge disponible). Ces deux réservoirs sont connectés par une conductance symbolisant la diffusion des espèces chimiques. Une deuxième conductance, ajoutée à la suite de la charge disponible, modélise la résistance interne de la batterie. Le modèle KiBaM permet donc de modéliser la récupération d'énergie. De même, le modèle de diffusion de Rakhmatov et Vrudhula [46] utilise la loi de diffusivité de Fick pour modéliser la capacité délivrée par une batterie Li-ion. Il est comparable est une version continue du KiBaM ou, à l'inverse, peut être décomposé en une suite discrète de KiBaM [47].

### I - 2.3.3. Modèles « boîtes noires »

Les modèles dits « boîtes noires » désignent autant la formulation mathématique du modèle que la méthodologie associée. Ils sont basés sur un processus d'apprentissage à partir de données expérimentales afin de modéliser le comportement d'un système en fonctions de diverses conditions. Une sous-catégorie de ces modèles est représentée par les réseaux de neurones artificiels. Appliqués à la modélisation des batteries, ils sont exploitables autant pour la modélisation de la capacité disponible [48,49] que de la tension [50,51]. La nature et la quantité des données d'apprentissage sont d'une grande importance lors de l'élaboration des modèles « boîtes noires ». Junping *et al.* [50] ont notamment exploité le FUDS (*Federal Urban Driving Schedule*), un cycle de conduite standard. Cette approche liée à l'intelligence artificielle est donc destinée à se développer avec l'essor des véhicules connectés.

### I - 2.3.4. Modèles stochastiques

Un modèle stochastique a été développé par Chiasserini et Rao [52–55]. L'objectif du modèle consiste à démontrer l'intérêt de décharger une batterie Li-ion en appliquant un courant pulsé plutôt qu'un courant continu en exploitant la récupération d'énergie [52]. Le profil de décharge peut ensuite être optimisé [54,55]. Ce modèle utilise les chaînes de Markov, un processus probabiliste discret où l'état actuel du système dépend uniquement de l'état précédent. Dans le cadre de la modélisation des batteries, la capacité disponible de la cellule est discrétisée par paquets en fonction du SOC. La dernière amélioration du modèle définit les probabilités de régénération de la capacité par une exponentielle décroissante en fonction de la capacité disponible, de la résistance interne de la cellule, et du courant de décharge [55].

## I - 3. Modélisation thermique

### I - 3.1. Problème thermique

#### I - 3.1.1. Equation de la chaleur

La loi de conservation de l'énergie thermique, ou équation de la chaleur, s'exprime par l'équation (I-7). Elle permet de calculer la répartition de la température d'un milieu. Dans le second membre de l'équation, le premier terme correspond à la propagation de l'énergie au sein de ce milieu, donnée par la loi de conduction thermique de Fourier, tandis que la grandeur  $P_{th,v,int}$  est le terme de source volumique de chaleur. Si le milieu étudié est une batterie, les différents paramètres intervenant dans l'équation (I-7) dépendent, en toute rigueur, de la température et du SOC. En outre, la structure de la batterie en fait un milieu microscopiquement hétérogène.

$$\rho \cdot c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(\lambda \cdot \nabla T) + P_{th,v,int} \quad (I-7)$$

avec :

- $c_p$  : capacité thermique spécifique ( $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ )
- $P_{th,v,int}$  : puissance thermique volumique générée par la batterie ( $W \cdot m^{-3}$ )
- $T$  : température (K)
- $t$  : variable temporelle (s)
- $\lambda$  : matrice de conductivité thermique ( $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ )
- $\rho$  : masse volumique ( $kg \cdot m^{-3}$ )

#### I - 3.1.2. Terme source

La puissance thermique volumique  $P_{th,v,int}$  générée par une batterie en fonctionnement est décrite par l'équation (I-8) [6–9,56]. Les trois premiers termes, dérivés de la loi de conservation de la charge (cf. Tableau I-2), correspondent aux pertes Joules dans la phase solide et dans l'électrolyte. Le quatrième terme et le cinquième terme représentent respectivement la chaleur de polarisation et la chaleur de réaction.

$$P_{th,v,int} = \sigma^{eff} \cdot (\nabla \Phi_s)^2 + \kappa^{eff} \cdot (\nabla \Phi_e)^2 + \kappa_D^{eff} \cdot \nabla \ln c_e \cdot \nabla \Phi_e + j_{Li} \cdot \eta_{Li} + j_{Li} \cdot T \cdot \frac{\partial E_{oc}}{\partial T} \quad (I-8)$$

L'expression ci-dessus reprend certains des paramètres intervenant dans le modèle P2D (cf. Tableau I-3), et désigne par  $E_{oc}$  le potentiel d'équilibre de l'électrode (i.e. l'OCP). Elle peut donc être facilement intégrée dans un modèle électrochimique. Néanmoins, à cause de sa complexité, une expression simplifiée développée par Bernardi *et al.* [57] est plus largement employée [58–62] :

$$P_{th,int} = I \cdot (U_{oc} - U) - I \cdot T \cdot \frac{\partial U_{oc}}{\partial T} \quad (I-9)$$

avec :

- $I$  : courant (A)
- $P_{th,int}$  : puissance thermique totale générée par la batterie (W)
- $T$  : température (K)
- $U$  : tension (V)
- $U_{oc}$  : tension d'équilibre, i.e. l'OCV (V)



Dans l'expression ci-dessus, le courant est, par convention, positif en décharge, et négatif en charge. Ainsi, le premier terme est toujours positif. Il s'agit des pertes thermiques irréversibles et correspond, par rapport à l'équation (I-8), aux pertes Joule et à la chaleur de polarisation. Le deuxième terme est donc associé à la chaleur de réaction. On le nomme chaleur réversible car il change de signe entre la charge et la décharge. En outre, la grandeur  $\partial U_{oc}/\partial T$  est thermodynamiquement associée à la variation d'entropie [56,62,63].

### I - 3.1.3. Conditions aux limites : solide-fluide

Lorsque la batterie est en contact avec un fluide, les conditions aux limites sont définies par l'équation (I-10). Le deuxième membre de l'expression contient respectivement un terme associé aux échanges thermiques convectifs, un terme associé aux échanges thermiques radiatifs, et un terme de source surfacique de chaleur.

$$-\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial n} = h_{conv} \cdot (T - T_{ext}) + \varepsilon \cdot \sigma \cdot (T^4 - T_{ext}^4) - P_{th,s,ext} \quad (I-10)$$

avec :

- $h_{conv}$  : coefficient de transfert thermique convectif ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ )
- $n$  : variable spatiale associée au vecteur normal à la surface (m)
- $P_{th,s,ext}$  : puissance thermique surfacique générée en surface ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ )
- $T$  : température de la batterie (K)
- $T_{ext}$  : température du fluide (K)
- $\varepsilon$  : émissivité de la batterie ( $\emptyset$ )
- $\lambda$  : conductivité thermique ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )
- $\sigma$  : constante de Stephan-Boltzmann ( $\sigma = 5,670 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$ )

L'expression du flux thermique convectif, de coefficient  $h_{conv}$ , est donnée par la loi de Newton. Elle est fonction de la géométrie et de la forme de la surface d'échange. Lors d'échanges thermiques entre une paroi solide et un milieu fluide, les échanges conductifs entre le solide et le fluide sont généralement supposés négligeables face aux échanges convectifs. En pratique, il est d'usage d'inclure les échanges conductifs dans  $h_{conv}$ , qui devient alors le coefficient de transfert conducto-convectif entre le solide et le fluide.

Les échanges thermiques par radiation sont souvent ignorés en modélisation, bien que leur impact sur le comportement thermique des batteries ne soit pas négligeable [58,64,65]. En particulier, les échanges radiatifs au sein d'un pack peuvent devenir prépondérant en cas de gradient thermique important entre deux cellules, par exemple lors d'un emballement thermique [66]. Les transferts par rayonnement sont définis par la loi de Stefan-Boltzmann. Ils dépendent de la nature de la surface d'échange. La non-linéarité de cette équation la rend toutefois difficilement exploitable lors d'une étude analytique. Afin d'y remédier, le Tableau I-4 recense les différentes conditions permettant de linéariser la loi de Stefan-Boltzmann en se basant sur le développement limité spécifié par l'équation (I-11) (dans le tableau,  $T_m$  indique la température moyenne). Pour chaque condition, un développement d'ordre 1 introduit un coefficient d'échange radiatif équivalent  $h_{rad}$ .

$$x \rightarrow 0, \alpha \in \mathbb{C} : (1 + x)^\alpha = 1 + \sum_{k=1}^n \left[ \frac{x^k}{k!} \cdot \prod_{i=1}^k (\alpha - i + 1) \right] + o(x^n) \quad (I-11)$$

Si les températures de surface et d'environnement sont proches (1<sup>ère</sup> ligne du Tableau I-4), le transfert radiatif linéarisé est mathématiquement analogue à un transfert convectif. On peut alors définir un coefficient de transfert thermique global  $h_{tc}$  tenant simultanément compte des

échanges conductifs, convectifs et radiatifs avec le fluide, et de réécrire l'équation (I-10) tel que :

$$-\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial n} = h_{tc} \cdot (T - T_{ext}) - P_{th,s,ext} \quad (I-12)$$

**Tableau I-4** Linéarisation de la loi de Stefan-Boltzmann

Hypothèse	Transfert radiatif	Coefficient radiatif
$ T - T_{ext}  \ll T_{ext}$	$\varphi_{th,rad} = h_{rad} \cdot (T - T_{ext})$	$h_{rad} = 4 \cdot \epsilon \cdot \sigma \cdot T_{ext}^3$
$T = T_m + \theta,  \theta  \ll T_m$	$\varphi_{th,rad} = h_{rad} \cdot \left( T - \frac{3 \cdot T_m^4 + T_{ext}^4}{4 \cdot T_m^3} \right)$	$h_{rad} = 4 \cdot \epsilon \cdot \sigma \cdot T_m^3$
$T \ll T_{ext}$	$\varphi_{th,rad} = h_{rad} \cdot T$	$h_{rad} = 4 \cdot \epsilon \cdot \sigma \cdot T_{ext}^3$

### I - 3.1.4. Conditions aux limites : solide-solide

Soit deux solides A et B de température respective  $T_A$  et  $T_B$ , et de conductivité thermique respective  $\lambda_A$  et  $\lambda_B$ . Ces deux solides partagent une interface générant une puissance  $P_{th,s,AB}$ , et à travers de laquelle la continuité du flux thermique de A vers B  $\varphi_{th,AB}$  impose :

$$\varphi_{th,AB} = -\lambda_A \cdot \frac{\partial T_A}{\partial n} + P_{th,s,AB} = -\lambda_B \cdot \frac{\partial T_B}{\partial n} \quad (I-13)$$

Un contact imparfait entre A et B induit une résistance de contact thermique  $R_{th,AB}$  et une différence de température à l'interface explicitée par l'équation (I-14) ci-dessus. A l'inverse, en cas de contact parfait, la résistance thermique est nulle, ce qui implique  $T_A = T_B$ .

$$T_A - T_B = R_{th,AB} \cdot \varphi_{th,AB} \quad (I-14)$$

### I - 3.1.5. Problème macroscopique

Malgré sa structure hétérogène, le *jelly roll* peut être considéré comme un matériau macroscopiquement homogène. Cette hypothèse est due à la faible épaisseur des feuillets électrochimiques, de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$  à 100  $\mu\text{m}$ , par rapport à l'épaisseur totale (ou le rayon) du *jelly roll*. La capacité thermique du matériau équivalent est alors la somme pondérée des capacités thermiques de ses différents composants, telle que :

$$c_p = \frac{\sum_{i=\{composants\}} \rho_i \cdot V_i \cdot c_{p,i}}{\sum_{i=\{composants\}} \rho_i \cdot V_i} \quad (I-15)$$

avec :

- $c_p$  : capacité thermique spécifique globale ( $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )
- $c_{p,i}$  : capacité thermique spécifique du composant « i » ( $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )
- $V_i$  : volume du composant « i » ( $\text{m}^3$ )
- $\rho_i$  : masse volumique du composant « i » ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )

La structure du *jelly roll* induit néanmoins un comportement anisotrope. On définit alors deux conductivités thermiques par rapport à la disposition des feuillets électrochimiques :

- $\lambda_{||}$ , la conductivité thermique parallèle aux feuillets, exprimée par (I-16).
- $\lambda_{\perp}$ , la conductivité thermique transverse aux feuillets, exprimée par (I-17).

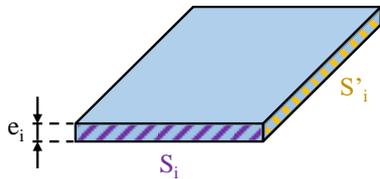
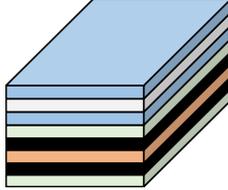
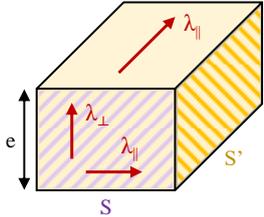
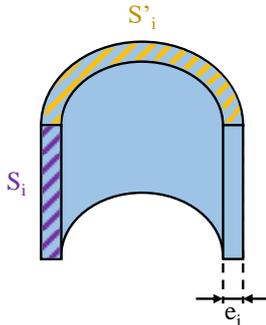
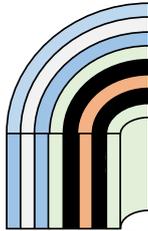
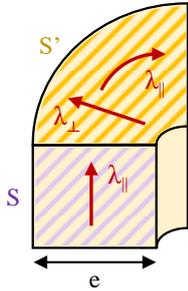


Le Tableau I-5 précise les notations des équations (I-16) et (I-17), et illustre l'anisotropie du *jelly roll* selon une structure enroulée ou empilée des feuillets, ce qui représente respectivement la structure d'une cellule *pouch* et d'une cellule cylindrique. Etant donné que, pour ces deux types de cellule, le *jelly roll* est généralement emballé dans un emballage fin et souple, les propriétés thermiques des cellules sont par conséquent très similaires aux propriétés du *jelly roll*.

$$\lambda_{\parallel} = \frac{\sum_{i=\{\text{feuilletes}\}} \lambda_i \cdot S_i}{S} = \frac{\sum_{i=\{\text{feuilletes}\}} \lambda_i \cdot S'_i}{S'} \quad (\text{I-16})$$

$$\lambda_{\perp} = \frac{e}{\sum_{i=\{\text{feuilletes}\}} \frac{e_i}{\lambda_i}} \quad (\text{I-17})$$

**Tableau I-5** Conductivité thermique du *jelly roll*

Structure	Feuillet	Jelly roll	Matériau homogène équivalent
Empilement			
Enroulement			

Dans le cas d'une cellule prismatique dont le *jelly roll* est successivement replié sur lui-même (cf. Tableau I-1), le cœur observe une structure empilée tandis que les extrémités observent une structure enroulée. Cette forme particulière induit une différence entre la conductivité thermique du *jelly roll* et la conductivité apparente de la batterie [67,68]. En outre, ce type de *jelly roll* est très souvent inséré dans un boîtier solide de forme parallélépipédique, ce qui crée des volumes d'air internes dans les coins du boîtier. L'hypothèse d'homogénéité est donc moins réaliste pour une cellule prismatique ayant une structure de *jelly roll* repliée par rapport à une cellule cylindrique ou *pouch* avec une structure de *jelly roll* empilée.

Enfin, il est important de noter que les équations (I-16) et (I-17) assimilent les feuillets électrochimiques à des matériaux homogènes et isotropes. Considérant le caractère poreux de la batterie, il est possible d'affiner davantage la formulation des conductivités thermiques en distinguant les phases solides et liquides comme le proposent Werner *et al.* [67]. Toutefois, il est très largement admis qu'en raison de la tortuosité des électrodes, les échanges convectifs entre solide et liquide sont nuls.

## I - 3.2. Modèles de comportement

### I - 3.2.1. Modèles analytiques

Les modèles analytiques donnent une fonction mathématique explicite décrivant le champ thermique du système étudié. Cette fonction est la solution exacte du problème thermique défini par l'équation de la chaleur, les conditions aux limites et les conditions initiales. Par conséquent, les erreurs de résolution numérique sont nulles avec de tels modèles, et la complexité de calcul de la solution est extrêmement faible. Le principal inconvénient de ces modèles réside dans leur développement. En effet, la résolution analytique d'un système différentiel peut rapidement devenir complexe, et nécessite donc certaines hypothèses simplificatrices (par ex. géométrie et système de coordonnées standards, homogénéité des matériaux, uniformité des conditions aux limites, phénomènes et paramètres constants, problème unidimensionnel, régime permanent...).

Considérant un problème macroscopique, un modèle analytique est compatible dans le cadre de la modélisation thermiques des batteries. En particulier, un système de coordonnées cartésiennes est employé pour la modélisation des cellules *pouch* et prismatiques [69,70], tandis qu'un système de coordonnées polaires est adapté à la modélisation des cellules cylindriques [71–73]. L'adoption de ces coordonnées est d'autant plus commode qu'ils correspondent aux directions de l'anisotropie thermique des batteries (cf. Tableau I-5).

### I - 3.2.2. Modèles numériques

Les modèles numériques exploitent des méthodes de résolution numérique, telle que la méthode des éléments finis, pour résoudre des systèmes différentiels complexes. Par rapport aux modèles analytiques, ils permettent de s'affranchir d'hypothèses trop simplistes au profit de conditions plus réalistes. En revanche, les approches numériques ne donnent, en toute rigueur, qu'une approximation de la solution, et impliquent des coûts numériques importants. La précision et la complexité de calcul de ces modèles dépendent directement du maillage spatial du système ainsi que du pas de temps de résolution. Pour cette raison, un modèle numérique tridimensionnel peut être simplifié en modèle bidimensionnel en tirant parti de la symétrie du champ thermique, liée à l'anisotropie de la cellule [74,75].

Par commodité, les modèles numériques nécessitent usuellement un logiciel tiers capable de représenter le champ thermique complet. Ils permettent notamment de rendre compte du gradient thermique au sein d'une batterie, et plus généralement de la distribution de température au sein d'un système étendu comme un module batterie [59,60,71,76]. A cet effet, ils constituent donc un outil puissant pour la modélisation et la comparaison de systèmes de gestion thermique [77,78]. D'autre part, la flexibilité des modèles numériques en constitue une alternative utile pour la modélisation et la compréhension de phénomènes particuliers. Par exemple, Steinhardt *et al.* [68] ont employé un modèle à éléments finis pour définir le flux thermique au sein du *jelly roll* d'une cellule prismatique, afin d'établir le lien entre la conductivité thermique du *jelly roll* et celle de la batterie.

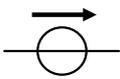
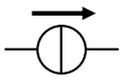
### I - 3.2.3. Modèles nodaux

Les modèles nodaux offrent une version simplifiée du champ thermique sous la forme d'un circuit électrique équivalent, et se basent donc sur les analogies entre les phénomènes électriques et thermiques, précisés dans le Tableau I-6. Dans un modèle nodal, le système est



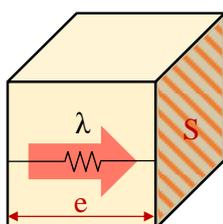
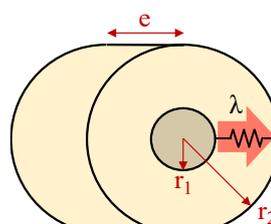
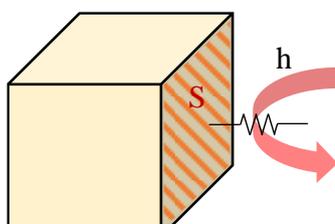
subdivisé en nœuds, éléments isothermes dont les interactions thermiques sont modélisées par des résistances de transfert thermique. S'il est numériquement très performant, le modèle n'est donc pas destiné à un calcul fin et précis du champ thermique. Il apporte toutefois une relative flexibilité par rapport aux modèles analytiques, en étant notamment capable d'intégrer des phénomènes très dynamiques. En outre, il permet de modéliser succinctement le champ thermique d'un module batterie, sans la complexité d'un modèle numérique [79].

**Tableau I-6** Equivalences électrique-thermique

Symbole	Grandeur électrique	Grandeur thermique
	E : Potentiel (V)	T : Température (K)
	U : Tension (V)	$\Delta T$ : Gradient de température (K)
	Référentiel 0 V (masse électrique)	Référentiel 0 K
	I : Courant (A)	$P_{th}$ : Puissance thermique (W)
	R : Résistance électrique ( $\Omega$ )	$R_{th}$ : Résistance thermique ( $K.W^{-1}$ )
	C : Capacité électrique (F)	$C_p$ : Capacité thermique ( $J.K^{-1}$ )

Les résistances thermiques sont obtenues par analogie avec la loi d'Ohm. En reprenant les termes du Tableau I-6, une résistance thermique est ainsi définie par :  $R_{th} = \Delta T/P_{th}$ . Les résistances de conduction se basent sur la loi de Fourier, tandis que les résistances de convection découlent de la loi de Newton. Elles sont définies dans le Tableau I-7. Les transferts combinés convectifs et radiatifs se modélisent par deux résistances en parallèle [80]. En pratique, une résistance équivalente suffit à représenter la totalité des échanges en surface, celle-ci étant généralement analogue à une résistance convective (cf. section I-3.1.3).

**Tableau I-7** Résistances thermiques de conduction et de convection

Conduction axiale	Conduction radiale	Convection
		
$R_{th} = \frac{e}{\lambda \cdot S}$	$R_{th} = \frac{\ln \frac{r_2}{r_1}}{\lambda \cdot 2 \cdot \pi \cdot e}$	$R_{th} = \frac{1}{h \cdot S}$

A titre d'exemple, la Figure I-6 représente un modèle nodal typique appliqué à une cellule cylindrique. Le modèle se décompose ici selon 5 nœuds : 1 nœud pour le cœur de la cellule, 3 nœuds de surface (1 nœud pour chaque surface axiale, et un nœud pour la surface radiale), et 1 nœud modélisant le milieu extérieur. Le nœud du cœur, à la température  $T_{int}$ , est une masse thermique de capacité  $C_p$  avec un terme source  $P_{th}$  (cf. section 0), et de température initiale  $T_0$ . Etant donné le type de cellule, les transferts conductifs internes entre le cœur et la surface peuvent être de nature axiale ( $R_{th,cond,z}$ ) ou radiale ( $R_{th,cond,r}$ ). Les interactions avec le milieu extérieur, à la température  $T_{ext}$ , se font par l'intermédiaire de résistances convectives.

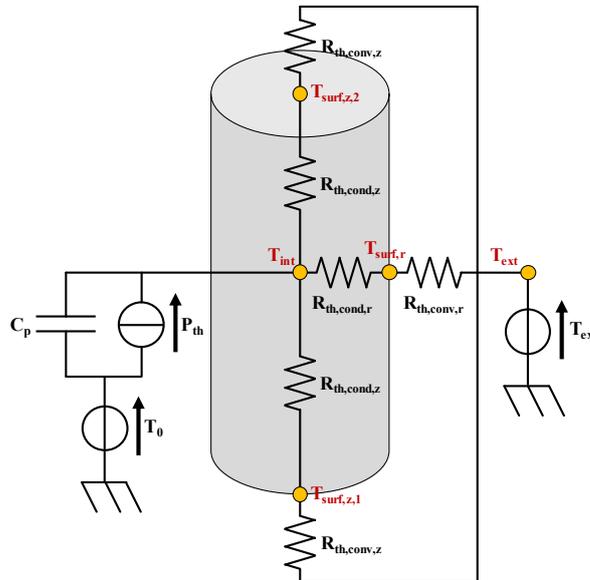


Figure I-6 Modèle nodal

Le modèle présenté sur la Figure I-6 peut être adapté à des cellules de type *pouch* et cylindrique. La géométrie de ces cellules implique un modèle en trois dimensions, avec un nœud associé à chaque surface de la batterie [61,62].

Un modèle nodal incluant une unique masse thermique suppose une production de chaleur au cœur de la cellule. Cependant, cela peut constituer une représentation peu réaliste du comportement thermique de la batterie au regard de la répartition de la densité de courant [59,81]. Une solution permettant de mieux maîtriser la répartition de la puissance générée consiste alors à subdiviser le volume en plusieurs masses thermiques [82–84].

### I - 3.3. Caractérisation thermique

#### I - 3.3.1. Approche destructive

La caractérisation thermique destructive d'une batterie consiste à la désassembler afin d'identifier sa structure interne et de définir les propriétés de chaque type de feuillet. Cela permet une modélisation détaillée de la batterie, à l'échelle microscopique. La capacité thermique de chaque feuillet est mesurée par calorimétrie [85]. La capacité thermique globale de la batterie se déduit alors en exploitant l'équation (I-15). La conductivité thermique des feuillets est déterminée par application directe de la loi de Fourier, en imposant un flux thermique à travers le matériau et en mesurant le gradient de température [85–87]. Les équations (I-16) et (I-17) permettent ensuite de retrouver la conductivité thermique globale de la batterie.



L'approche destructive est particulièrement utile pour identifier certains phénomènes. Ainsi, Maleki *et al.* ont montré que l'électrolyte augmente significativement la conductivité thermique des électrodes [85]. Richter *et al.* ont validé ces résultats sur d'autres batteries, et ont de plus montré que la compression des électrodes augmente leur conductivité thermique [87].

Enfin, il est à noter que la calorimétrie peut être directement réalisée sur une batterie [72,88–91]. La batterie est alors généralement immergée dans un liquide diélectrique, ce qui la rend difficilement exploitable pour des travaux ultérieurs. Pour cette raison, cette méthode est considérée destructive pour la batterie.

### I - 3.3.2. Couplage numérique-expérimental

Des méthodes non-destructives ont été conçues afin de pouvoir réutiliser la batterie après leur caractérisation, ce qui permet notamment d'éliminer les biais de fabrication (dispersion des paramètres entre différents spécimens) lorsque différentes conditions d'opération sont testées. Ces méthodes sont moins coûteuses mais se limitent nécessairement à l'échelle macroscopique. Dans l'ensemble, elles couplent une approche expérimentale à une approche numérique : selon une procédure expérimentale donnée, les données mesurées sont exploitées pour calibrer un modèle thermique dont les paramètres inconnus sont la capacité thermique et les conductivités thermiques de la batterie.

Le protocole expérimental consiste généralement à chauffer la batterie et à enregistrer l'augmentation et/ou le gradient de température à des endroits stratégiques (i.e. des emplacements tels qu'un gradient thermique important peut être mesuré, en fonction de la direction de l'anisotropie à caractériser). Un dispositif externe peut être utilisé, tel qu'un appareil de chauffage [70,74] ou une ampoule à incandescence [69]. Un câble chauffant est particulièrement utile pour la caractérisation thermique radiale de cellules cylindriques [71,73]. D'autres études exploitent directement l'auto-échauffement de la batterie. Le modèle thermique doit alors être complété par un terme de génération de chaleur [67,80], voire un modèle électrique de la batterie [75,92], ce qui augmente toutefois les incertitudes de calibration. Le dispositif expérimental est étroitement lié au modèle thermique et à la procédure de calibration.

### I - 3.3.3. Spectroscopie d'Impédance Thermique

La Spectroscopie d'Impédance Thermique (TIS - *Thermal Impedance Spectroscopy*) [93,94] est une approche de caractérisation thermique non-destructive dérivée de la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (cf. section I-2.2.2). L'impédance thermique est alors définie, comme le précise l'équation (I-18), par le rapport entre la température  $T$  de la batterie et la puissance thermique  $P_{th}$  à laquelle elle est soumise. Les fréquences spécifiques sont de l'ordre du mHz, plus faibles que pour l'EIS car l'inertie des phénomènes thermique est plus importante que celle des phénomènes électrochimiques. Dans le cadre de la caractérisation des batteries, le spectre d'impédance thermique sert de donnée de calibration au modèle thermique [82–84]. Un exemple est donné sur la Figure I-7, sur laquelle on observe que le spectre d'impédance d'une cellule Li-ion prend la forme d'un arc de cercle. La TIS peut également être exploitée pour caractériser les changements d'entropie de la batterie [95].

$$Z_{EIS} = \frac{A_T}{A_{P_{th}}} \cdot e^{j(\varphi_T - \varphi_{P_{th}})} \quad (I-18)$$

Contrairement à l'EIS où le courant d'entrée alterne entre des valeurs positives et négatives, la puissance thermique d'excitation est toujours positive lors d'un essai TIS.

Autrement dit, la batterie est chauffée avec plus ou moins d'intensité, selon un profil qui reste sinusoïdal. Là encore, un système d'échauffement externe peut être employé pour appliquer la commande en puissance thermique, par exemple avec un câble chauffant enroulé tout autour de la batterie [82]. Toutefois l'échauffement ne se produit qu'en surface, ce qui peut altérer les résultats avec des batteries de grande taille à cause d'une mauvaise distribution de la puissance et de l'inertie thermique interne. A l'inverse, l'échauffement intrinsèque de la batterie en fonctionnement entraîne une répartition plus uniforme de la puissance thermique au sein de la batterie, et est donc davantage exploité [83,84,95].

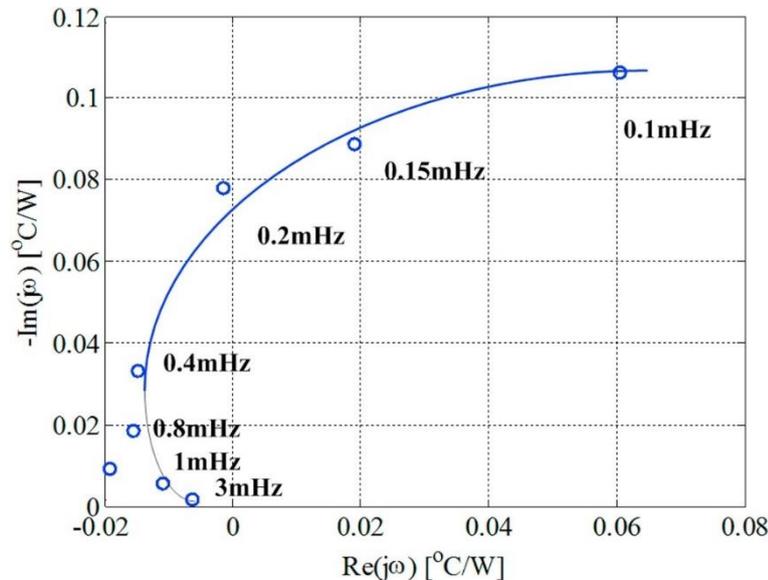


Figure I-7 Spectre d'impédance thermique d'une batterie Li-ion [94]

## I - 4. Mécanismes de vieillissement

Les performances d'une batterie se dégradent significativement au cours de son utilisation. Le vieillissement se traduit par la diminution de l'autonomie et de la puissance fournie par la batterie, respectivement liées à la baisse de la capacité disponible et l'augmentation de la résistance électrique interne. En pratique, deux catégories de vieillissement se distinguent :

- Vieillessement calendaire : ce type de vieillissement correspond à la détérioration de la batterie au repos. Son impact dépend donc des conditions de stockage (température, SOC). Le taux de dégradation d'une cellule en vieillissement calendaire est généralement peu élevé, mais représente une part majoritaire sur la globalité de la durée de vie du véhicule électrique (en effet, dans le cadre d'une utilisation personnelle, la voiture passe davantage de temps à l'arrêt qu'en fonctionnement).
- Vieillessement en cyclage : il désigne la dégradation des batteries lors de sollicitations électriques (aussi bien en charge qu'en décharge). Les paramètres en jeu sont donc tous liés aux conditions de fonctionnement (courant, SOC, température). Les mécanismes de vieillissement associés concernent les réactions parasites ainsi que les phénomènes mécaniques internes. Le taux de dégradation est bien plus important que celui du vieillissement calendaire. En outre, des conditions d'utilisation extrêmes peuvent s'avérer critiques pour l'intégrité des cellules.

Afin d'aborder au mieux la modélisation du vieillissement d'une batterie, cette section décrit les principaux mécanismes de vieillissement sur le plan électrochimique. Dans le cadre de cette étude, seul le vieillissement des cellules Li-ion type NMC à anode de graphite sera considéré.

### I - 4.1. Formation et croissance de la SEI

#### I - 4.1.1. Définition de la SEI

Les électrodes des batteries opèrent à des potentiels tels que les composants d'une cellule soient rarement électrochimiquement stables. Par conséquent, certaines réactions indésirables concurrencent la réaction d'intercalation des ions lithium, ce qui a pour effet potentiel, en plus de diminuer le rendement faradique, de contribuer au vieillissement de la batterie. En particulier lors des premières phases de charge-décharge de la batterie, l'électrolyte se décompose et crée une couche solide, nommée SEI (*Solid Electrolyte Interphase*), sur la surface de l'anode.

Plusieurs procédés expérimentaux ont été mis au point afin d'identifier les produits de la SEI et d'en déduire les mécanismes de formation [96,97]. La constitution exacte de la SEI est difficilement prédictible car elle dépend à la fois des conditions de formation (température, concentration, courant...) et de la composition de la cellule (type de solvants, impuretés, structure de l'anode...) [96,98]. En pratique, la SEI ne résulte pas d'une unique réaction bien définie, mais d'une multitude de réactions dont la nature dépend des conditions locales.

La formation de la SEI représente cependant une étape essentielle à l'intégrité de la batterie puisque ce film agit comme un bouclier protégeant d'un côté l'anode de la corrosion, et de l'autre l'électrolyte de réactions de réduction supplémentaires. La SEI bloque en effet le déplacement des électrons et de l'électrolyte, mais reste perméable aux ions lithium de manière à ne pas entraver le fonctionnement de la batterie.

#### I - 4.1.2. Croissance continue de la SEI et risques associés

Dans l'idéal, la SEI constitue donc un filtre parfait, thermiquement et électrochimiquement stable, fin, souple, et créé uniquement durant les quelques premières phases de charge de la cellule [96]. Il s'avère toutefois que les espèces constituant l'électrolyte puissent toujours s'y diffuser, et que la conductivité ionique des ions lithium y soit faible [98]. La SEI s'épaissit donc progressivement au gré des cycles de la batterie, mais aussi en vieillissement calendaire [99].

Il a été observé que la SEI se compose globalement de deux couches [97]. Une première couche fine, dense et constituée de produits inorganiques, se dépose sur la surface de l'anode. Une phase poreuse organique ou polymérique se développe ensuite à mesure que l'électrolyte se décompose. Des cristaux LiF de tailles variables peuvent également se constituer. Cette structure est illustrée par la Figure I-8, qui rend également compte de l'irrégularité de la formation de la SEI.

A terme, l'extension de la SEI peut entièrement obstruer les pores de l'anode [98,100], ce qui entrave considérablement l'accès des ions lithium à la surface de l'électrode. De plus, la SEI se trouve sous la menace de fissures sous les contraintes mécaniques subies par l'anode (cf. section I-4.3). La fracture de la SEI exposerait alors de nouveau la surface de l'anode à l'électrolyte, provoquant la formation de SEI supplémentaire [98,100]. Des solutions telles qu'un traitement de surface de l'anode ou la création d'une SEI artificielle permettraient néanmoins de limiter la croissance de la SEI [96].

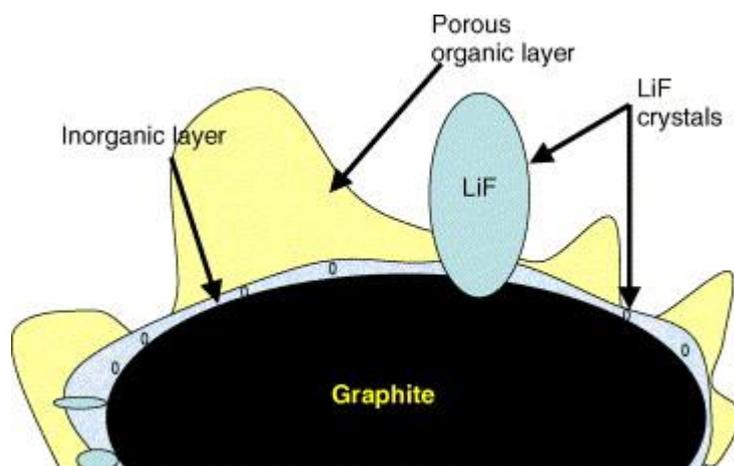


Figure I-8 Structure de la SEI [97]

### I - 4.1.3. Comportement à haute température

La SEI est très sensible aux températures élevées, qui la rendent instable au point d'en altérer la morphologie et la composition. Cette instabilité se traduit par la rupture ou la dissolution de la SEI. En réponse, une re-précipitation des composants dissouts est observable. Une autre hypothèse suggère la conversion de composants organiques métastables en produits inorganiques plus stables (ce qui diminue cependant la conductivité ionique du lithium) [98,101].

Même sans atteindre une valeur extrême, une température importante reste toujours à éviter car elle augmente la diffusivité des ions lithium et donc accélère la cinétique des réactions et la croissance de la SEI [102]. De plus, la multiplication de réactions exothermiques à haute température pose le danger du *thermal runaway*, pouvant mener à l'incendie voire l'explosion de la batterie.

## I - 4.2. Déposition de lithium métallique

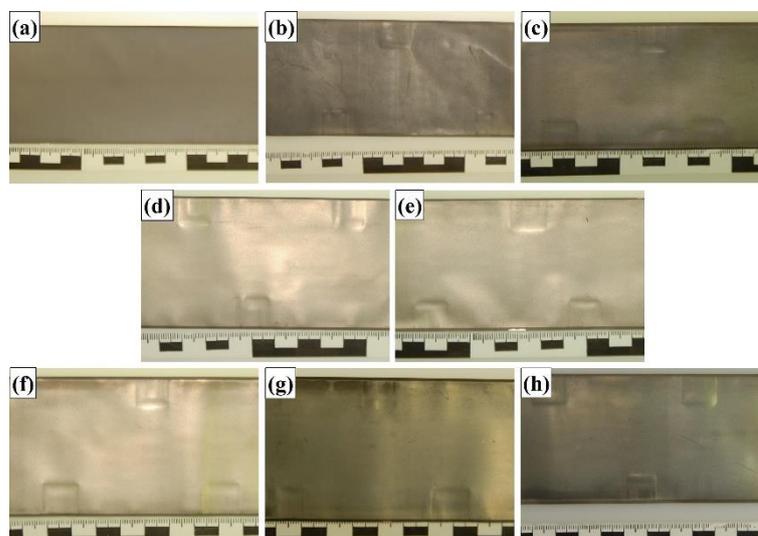
### I - 4.2.1. Conditions d'observation

Les réactions de formation de la SEI ne représentent pas les seules réactions parasites. En effet, le potentiel d'équilibre de la réaction d'intercalation du lithium dans le graphite est très proche et excède celui du couple redox  $\text{Li}/\text{Li}^+$  (réduction des ions  $\text{Li}^+$  en lithium métallique, ou *lithium plating*) de seulement 100 mV [103]. En plus d'induire de sévères dégradations à court terme, le lithium métallique est susceptible de croître sous forme de dendrites et de percer le séparateur, créant un risque de court-circuit interne au sein de la cellule [100]. La déposition de lithium métallique sur la surface de l'anode se produit durant les phases de charge sous des conditions dites « extrêmes » : basses températures, courant de charge élevé, surcharge et/ou SOC élevé. Ce phénomène est aisément identifiable en ouvrant la cellule car il fait apparaître un film métallique sur la surface de l'anode comme le montre la Figure I-9 [102,104].

Connaissant les conditions de déposition du lithium métallique, plusieurs méthodes permettent de prévenir ce mécanisme de vieillissement. Un protocole de recharge adapté, comme le protocole CCCV, un chargement en créneau [105] ou l'abaissement de la tension [106], peut suffire à empêcher la formation de lithium. Pour contrer les effets du froid, la stratégie générale consiste à chauffer la batterie avant son utilisation en appliquant par exemple un signal de courant alternatif [107], ou en modifiant la structure de la batterie par l'insertion



de feuilles de nickel en « court-circuit » servant à préchauffer la cellule [108]. Les propriétés des matériaux (taux de réaction de l'anode, conductivité de l'électrolyte, taille et forme des particules de graphite) et la conception de la batterie (ratio cathode/anode, dimensions de l'anode et du séparateur) impactent également la déposition de lithium [107].



**Figure I-9** Etat de surface de l'anode après cyclage à basse température [104]  
(a) Cellule neuve (0 cycles) => (h) Cellule vieillie (200 cycles)

### I - 4.2.2. Critères de formation

Deux critères seuil permettent de prédire la réduction des ions lithium. Le premier critère est un critère électrochimique employé dès 1999 par Arora *et al.* [109] pour la modélisation du dépôt de lithium métallique : la réduction du lithium se produit lorsque le sur-potentiel de surface de l'anode est inférieur au potentiel d'équilibre du couple  $\text{Li}/\text{Li}^+$ . Ce critère permet de corréler le dépôt de lithium métallique avec les conditions d'observation définies précédemment. En effet, des températures faibles, en particulier négatives, augmentent la polarisation des anodes en carbone [102], ce qui a donc pour effet de diminuer le sur-potentiel.

Le deuxième critère a été défini par Purushothaman et Landau [105] à partir de la problématique des courants de charge importants. Les auteurs ont en effet noté qu'en cas de courant trop élevé, la vitesse d'oxydation du lithium à la cathode (qui est proportionnelle au taux de charge) surpasse la diffusivité des ions lithium dans le graphite, ce qui entraîne une accumulation de ces ions à la surface de l'anode. Les auteurs ont ainsi défini un critère de saturation du lithium à la surface de l'anode de graphite, estimé à  $0,077 \text{ mol.cm}^{-3}$ , au-delà duquel on observe la formation de lithium métallique. Il est également notable que la diffusivité des ions lithium diminue avec la température, ou qu'en cas de surcharge le lithium s'accumulera à la surface de l'anode, faute de pouvoir s'insérer dans une électrode chargée au maximum de sa capacité. Le critère de saturation illustre donc la triple influence des courants de charge élevés, des basses températures et de la surcharge sur le dépôt de lithium métallique.

Enfin, ces deux critères permettent d'exposer le rôle de la SEI dans la réduction du lithium. La SEI induit en effet une composante ohmique, proportionnelle à l'épaisseur de la SEI (cf. section I-5.1.1). D'autre part, la SEI et l'obstruction des pores de l'anode diminuent la diffusivité du lithium. Par conséquent, la croissance grandissante de la SEI provoque à la fois la diminution du sur-potentiel et l'agglomération du lithium sur la surface de l'anode. Les critères de sur-potentiel et de saturation suggèrent donc qu'à terme la SEI provoque inexorablement la formation de lithium métallique [103].

## I - 4.3. Contraintes mécaniques

### I - 4.3.1. Contraintes dues à l'insertion et désinsertion du lithium

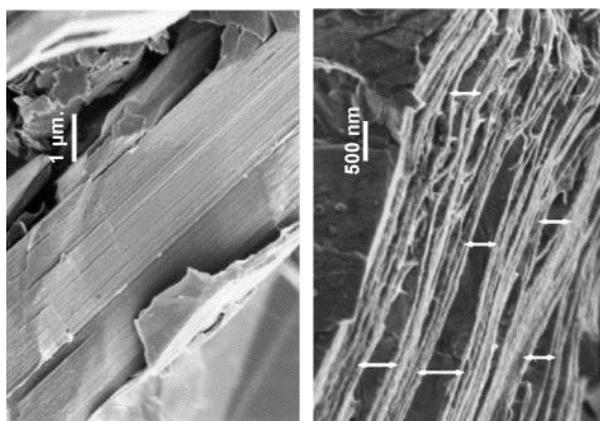
L'intercalation et l'extraction des ions lithium provoquent des dilatations et contractions des électrodes (*swelling*). Par conséquent, les électrodes sont la proie de contraintes mécaniques pouvant entraîner des fractures ou des changements structuraux [98,110]. Concernant les anodes de graphite, l'expansion volumique est de l'ordre de 10 % et n'est donc pas considérée comme un mécanisme de vieillissement critique comparé à d'autres mécanismes [98]. En revanche, un matériau alternatif comme le silicium subit une expansion de l'ordre de 400 % [2].

Zhao *et al.* [19] ont montré que l'inhomogénéité de la répartition du lithium dans les électrodes se retrouve dans la répartition des contraintes : une traction des électrodes dans les zones de concentration élevée peut ainsi être observée, et une compression là où la concentration est faible. Ils soulèvent également l'impact du courant de charge-décharge dans la dégradation structurelle de la batterie et la propagation de fissures. Un courant important accentue en effet le gradient de concentration du lithium dans les électrodes.

Enfin, il est essentiel de noter que la géométrie et les propriétés mécaniques des collecteurs de courant impactent la répartition des contraintes dans les électrodes [20]. Un collecteur de courant flexible réduit les pics de contraintes dans les électrodes, alors qu'un collecteur de courant de faible épaisseur diminue l'amplitude des contraintes dans les électrodes.

### I - 4.3.2. Exfoliation de l'anode de graphite

Comme cela a été mentionné précédemment, la SEI n'est pas strictement imperméable, et des composants de l'électrolyte peuvent s'y diffuser jusqu'à la surface de l'anode. Le graphite se constituant de feuillets de carbone, la co-insertion du lithium avec le solvant entre ces feuillets peut donc être observée, ce qui cause l'exfoliation du matériau aux abords de la surface de l'anode [111–113]. Grâce à la microscopie électronique à balayage, la Figure I-10 compare le graphite à l'état neuf et après l'avoir placé dans des conditions favorisant l'exfoliation, et met ainsi en évidence l'impact structurel de l'exfoliation.



**Figure I-10** Exfoliation du graphite [113]  
(gauche : état neuf ; droite : état vieilli)

A l'intérieur du graphite, le solvant peut ensuite être réduit en produit de la SEI ou, plus dangereux pour l'intégrité de la batterie, en gaz. Buqa *et al.* [113] ont en effet relevé des dégagements d'éthylène, de propylène et d'hydrogène. Cependant ces produits gazeux restent peu importants et se produisent essentiellement en vieillissement calendaire [99].



### I - 4.3.3. Transitions de phase dans la cathode

L'évolution du taux de lithium dans la cathode peut entraîner des transitions de phase – dont la plupart est réversible – de la matière active. La nature et la structure de la phase dépendent du taux de lithiation de la cathode [98,114]. Le désordre structural qui en résulte s'ajoute ainsi aux contraintes mécaniques déjà subies par la cathode.

### I - 4.4. Dissolution de la matière active cathodique

La dissolution de la matière active de la cathode dans l'électrolyte est une réaction qui dépend des matériaux employés pour la cathode. Elle s'observe particulièrement avec les cathodes LMO, dont le manganèse se dissout selon deux mécanismes différents [98,114] :

- Potentiel faible (SOC faible ou batterie déchargée) : la réaction de dismutation de  $Mn^{3+}$  produit un ion  $Mn^{2+}$  soluble qui se retrouve alors dissout dans l'électrolyte.
- Potentiel élevé (SOC moyen à haut) : le manganèse se dissout en  $Mn^{2+}$  par l'action de l'acide HF (fluorure d'hydrogène), formé principalement par l'hydrolyse de l'espèce  $LiPF_6$  composant l'électrolyte.

Le manganèse dissout migre ensuite vers l'anode où il s'intègre à la SEI. L'emploi d'électrolytes insensibles à l'hydrolyse ou d'additifs entravant l'action des espèces HF permettent d'éviter la dissolution de manganèse à haut SOC [98,114]. Afin de diminuer la dismutation, un dopage de la matière couplé à un traitement de surface peut être appliqué [115].

### I - 4.5. Synthèse des mécanismes de vieillissement

Les Figure I-11 et Figure I-12 schématisent l'ensemble des mécanismes de vieillissement associés respectivement à l'anode et à la cathode. D'autres mécanismes participent au vieillissement de la batterie, mais dans une moindre mesure que les phénomènes décrits ci-dessus. De façon analogue à la SEI, l'électrolyte est susceptible de s'oxyder sur la surface de la cathode pour former un dépôt solide [100], l'opération pouvant même s'accompagner de dégagements gazeux [98]. La corrosion des collecteurs de courant, l'oxydation des agents conducteurs et la décomposition du liant représentent également d'autres mécanismes de vieillissement des batteries [114]. Il en résulte principalement une distribution inhomogène du courant dans l'électrode, ce qui accélère le vieillissement engendré par d'autres phénomènes. Les interactions et liens de causalités entre les différents mécanismes aggravent donc la détérioration globale de la batterie.

La Figure I-13, construite à partir des références [98,114], associe les différents mécanismes de vieillissement aux conditions d'opération aggravants ainsi qu'à leurs répercussions dans le domaine électrochimique : perte de lithium, perte de matière active et diminution de la conduction électrique interne. Macroscopiquement, les mécanismes de vieillissement ont deux conséquences majeures sur le fonctionnement de la batterie :

- la diminution de la capacité de la batterie
- l'augmentation de la résistance de la batterie

Ces deux paramètres permettent de définir la condition de fin de vie d'une batterie. Pour une batterie Li-ion appliquée à la propulsion automobile, on estime généralement que cette condition est atteinte lorsque, par rapport à un état neuf, la capacité nominale diminue de 80% ou la résistance électrique nominale est doublée.

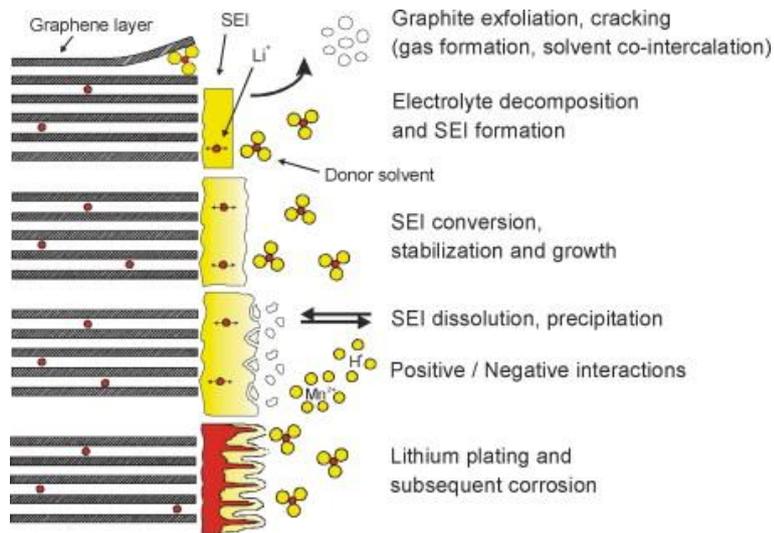


Figure I-11 Mécanismes de vieillissement à l'anode [98]

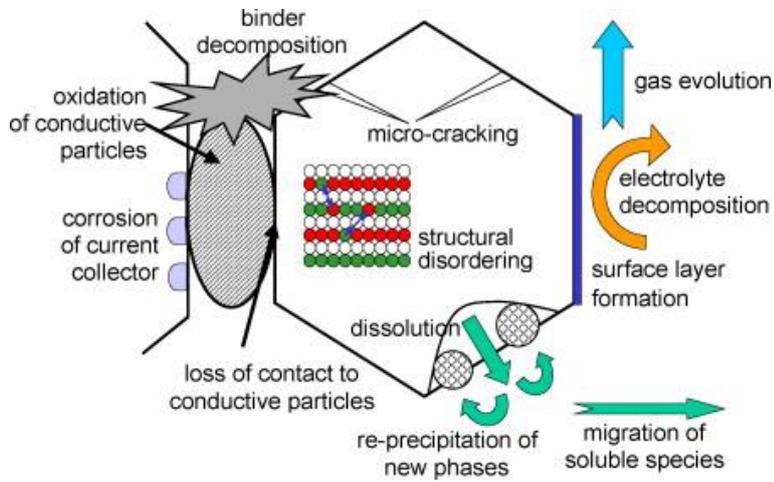


Figure I-12 Mécanismes de vieillissement à la cathode [98]

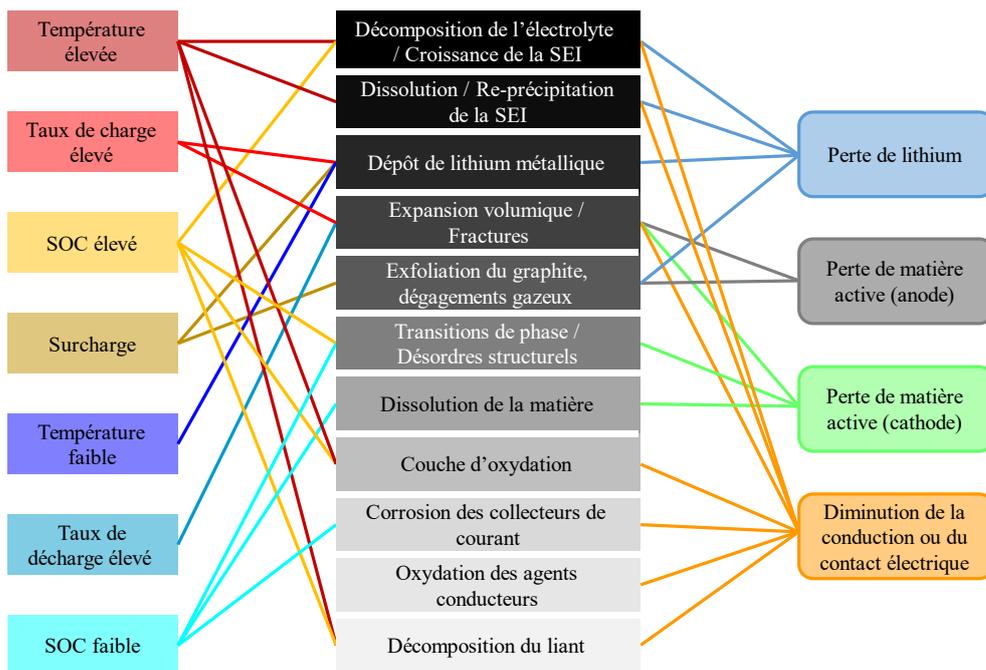


Figure I-13 Facteurs aggravants et conséquences des mécanismes de vieillissement



## I - 5. Modélisation du vieillissement

### I - 5.1. Modèles électrochimiques

Les modèles électrochimiques de vieillissement sont nécessairement définis par rapport à un modèle électrochimique existant (cf. section I-2.1). Ils viennent donc compléter ce modèle en intégrant des équations modélisant les mécanismes de vieillissement. Toutefois, du fait de sa nature très réaliste, un modèle électrochimique ne peut illustrer qu'un seul phénomène.

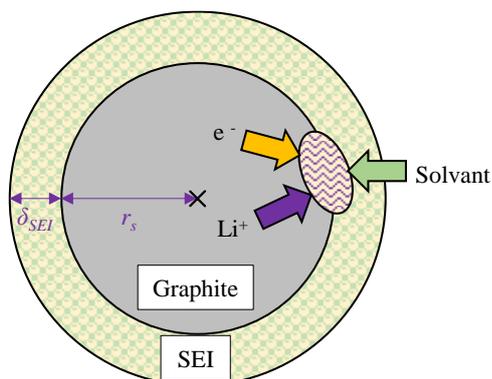
#### I - 5.1.1. Croissance de la SEI

La croissance de la SEI est consensuellement considérée comme le mécanisme de vieillissement majoritaire des cellules lithium-ion, et sa modélisation devient donc essentielle à l'élaboration d'un modèle prédictif. L'hétérogénéité de la croissance et de la composition de la SEI implique cependant de considérer un certain nombre de simplifications :

- La SEI est constituée d'un unique produit ou est globalement homogène.
- La SEI est d'épaisseur uniforme autour de la matière active.
- Au sein de la SEI, la concentration du produit est constante.
- Au sein de la SEI, la concentration du solvant suit une évolution linéaire et est négligeable devant celle du produit.

Bien que l'hypothèse simplificatrice d'une SEI homogène soit largement adoptée, le processus de formation de la SEI en lui-même, en particulier le produit de réaction, diffère selon les auteurs. Le réactif considéré est généralement l'espèce EC (carbonate d'éthylène) [116–118]. Certaines études admettent que le produit de réaction est l'espèce  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  [116,118], d'autres l'espèce  $\text{LiF}$  [119] ou encore l'espèce  $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$  [117].

Etant donné que la SEI se développe essentiellement sur la surface de l'anode et que l'écart de dimensions entre les particules de carbone et la SEI est très faible, il est commode de représenter la SEI selon une géométrie localement plane unidirectionnelle [116,120]. Avec le modèle P2D, la SEI sera plutôt représentée par une couche d'épaisseur  $\delta_{\text{SEI}}$  englobant le graphite sphérique [103,117,119], telle que le représente la Figure I-14.



**Figure I-14** Modèle P2D intégrant la SEI

Avant d'être un mécanisme de vieillissement, la réaction de formation de la SEI constitue avant tout une réaction parasite qui va consommer des électrons. Dans le modèle électrochimique, la densité de courant totale  $j_{\text{tot}}$  au sein de la batterie se décompose donc en deux densités de courant : celle de la réaction d'intercalation  $j_{\text{Li}}$  et celle de la réaction de formation de la SEI  $j_{\text{SEI}}$ .

Les équations décrivant la formation de la SEI dans le cadre du modèle P2D sont regroupées dans le Tableau I-9 et reprennent les formules énoncées dans les travaux de Safari *et al.* [117] et Prada *et al.* [120]. Les symboles employés sont repris du Tableau I-3, et les indices « SEI » et « EC » font respectivement référence à la SEI (et sa réaction de formation) et au solvant. En particulier,  $D_{EC}^{SEI}$  représente la diffusivité du solvant au sein de la SEI, et  $c_{EC}^*$  et  $c_{EC}^{**}$  désignent la concentration du solvant à l'interface anode/SEI et à l'interface SEI/électrolyte respectivement.

Dans le modèle, les lois de conservation de la matière et du solvant au sein de la SEI complètent les lois d'Ohm et de Fick. Au lieu d'une équation de Butler-Volmer, une expression de Tafel est ici utilisée pour la densité de courant. Cette approximation est valable dans le cas d'une réaction irréversible, ce qui est généralement admis pour la formation de la SEI [118], ou si le produit de la réaction réagit rapidement [117]. Par rapport au modèle P2D sans vieillissement, l'expression du sur-potential inclut un terme représentant la résistance électrique supplémentaire induite par la SEI. De même, la SEI implique une baisse  $\varepsilon_{SEI}$  de la porosité de l'électrolyte, ce qui permet de déduire une épaisseur critique de la SEI pour laquelle la porosité de l'électrolyte est nulle.

Enfin, associer une loi d'Arrhenius aux grandeurs  $i_{SEI}^0$  et  $D_{EC}^{SEI}$  permet de décrire l'influence de la température sur l'influence de la formation de la SEI [116,119,120].

**Tableau I-8** Equations du modèle électrochimique de formation de la SEI (modèle P2D)

Lois de conservation	Conditions limites
Matière : $\frac{\partial c_{SEI}}{\partial t} = \frac{-j_{SEI}}{2.F}$	
Solvant : $\frac{\partial c_{EC}}{\partial t} = D_{EC}^{SEI} \cdot \frac{\partial^2 c_{EC}}{\partial r^2} - \frac{d\delta_{SEI}}{dt} \cdot \frac{\partial c_{EC}}{\partial r}$	$\left\{ \begin{array}{l} D_{EC}^{SEI} \cdot \frac{\partial^2 c_{EC}}{\partial r^2} \Big _{r=r_s} - \frac{d\delta_{SEI}}{dt} \cdot c_{EC}^* = \frac{-j_{SEI}}{a_s \cdot F} \\ c_{EC} \Big _{r=r_s+\delta_{SEI}} = \varepsilon_{SEI} \cdot c_{EC}^{**} \end{array} \right.$
Propriétés électrochimiques	
Densité de courant de réaction totale :	$j_{tot} = j_{Li} + j_{SEI}$
Densité de courant de réaction (équation de Tafel) :	$j_{SEI} = -a_s \cdot i_{SEI}^0 \cdot \exp\left(-\frac{\alpha_{SEI}^c \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta_{SEI}\right)$
Densité de courant d'échange :	$i_{SEI}^0 = F \cdot k_{SEI} \cdot c_{EC}^*$
Sur-potential :	$\eta_{SEI} = \Phi_s - \Phi_e - E_{SEI} - R_{SEI} \cdot \frac{j_{tot}}{a_s}$
Porosité	$\varepsilon_{SEI} = a_s \cdot \delta_{SEI}$
Variation de l'épaisseur	$\frac{d\delta_{SEI}}{dt} = \frac{-j_{SEI}}{2 \cdot a_s \cdot F} \cdot \frac{M_{SEI}}{\rho_{SEI}}$
Résistance électrique	$R_{SEI} = \frac{\delta_{SEI}}{\sigma_{SEI}}$



### I - 5.1.2. Dépôt de lithium métallique

Le dépôt de lithium métallique sur la surface de l'anode a été formalisé dès 1999 par Arora *et al.* [109]. Tout comme la formation de la SEI, il s'agit d'une réaction parasite qui engendre une couche de matière autour du graphite. Le mécanisme est modélisé de la même manière que sur la Figure I-14. L'hypothèse d'une couche métallique homogène et uniforme est donc implicite, ce qui proscrit la prise en compte de dendrites.

Les équations du modèle électrochimique, analogues aux équations du modèle de la SEI, sont indiquées dans le Tableau I-9. Les symboles sont encore repris du Tableau I-3, et l'indice « métal » fait référence à la formation de la couche de lithium métallique.

Etant donné que la couche de lithium métallique ne constitue pas un milieu poreux, seule une loi de conservation de la matière (lithium) constitue le modèle. La densité de courant de réaction s'exprime là encore avec l'équation de Tafel, bien que certains modèles appliquent plutôt la relation de Butler-Volmer couplée avec le critère du sur-potentiel [121,122]. On retrouve également une chute ohmique dans l'expression du sur-potentiel.

**Tableau I-9** Equations du modèle électrochimique de dépôt de lithium métallique (modèle P2D)

Lois de conservation	Conditions limites
Matière : $\frac{\partial c_{metal}}{\partial t} = \frac{-j_{metal}}{F}$	
<b>Propriétés électrochimiques</b>	
Densité de courant de réaction totale :	$j_{tot} = j_{Li} + j_{metal}$
Densité de courant de réaction (équation de Tafel) :	$j_{metal} = -a_s \cdot i_{metal}^0 \cdot \exp\left(-\frac{\alpha_{metal}^c \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta_{metal}\right)$
Densité de courant d'échange :	$i_{metal}^0 = F \cdot k_{metal} \cdot c_e^{\alpha_{metal}^a}$
Sur-potentiel :	$\eta_{metal} = \Phi_s - \Phi_e - E_{metal} - R_{metal} \cdot \frac{j_{tot}}{a_s}$
Porosité	$\varepsilon_{metal} = a_s \cdot \delta_{metal}$
Variation de l'épaisseur	$\frac{d\delta_{metal}}{dt} = \frac{-j_{metal}}{a_s \cdot F} \cdot \frac{M_{metal}}{\rho_{metal}}$
Résistance électrique	$R_{metal} = \frac{\delta_{metal}}{\sigma_{metal}}$

Le dépôt du lithium n'est pas un mécanisme de vieillissement strictement irréversible. Arora *et al.* [109] ont en effet décrit la réaction rapide du lithium métallique avec le solvant pour former des espèces  $Li_2CO_3$ , qui peut être considéré comme un produit de la SEI. Ce phénomène a été formalisé par Yang *et al.* [103] en intégrant un ratio  $\beta$  dans les équations de conservation de la matière :

$$\frac{\partial c_{SEI}}{\partial t} = \frac{-j_{SEI}}{2 \cdot F} - \frac{-j_{Li}}{2 \cdot F} \cdot \beta \quad (I-19)$$

$$\frac{\partial c_{Li}}{\partial t} = \frac{-j_{Li}}{F} \cdot (1 - \beta) \quad (I-20)$$

### I - 5.1.1. Réactions parasites multiples

Plus généralement, considérons un nombre quelconque de réactions parasites. La densité de courant de réaction totale au sein de la batterie se décompose donc en tenant compte des différentes réactions, telle que le décrit l'équation (I-21). Lorsque les réactions parasites induisent une couche de produit (uniforme par hypothèse) autour de la matière active, l'équation (I-22) donne alors l'expression de la résistance électrique associée à cette couche :

$$j_{tot} = j_{Li} + \sum_{k=\{réactions\}} j_k \quad (I-21)$$

$$R_{tot} = \sum_{k=\{produits\}} \frac{w_k}{\sigma_k} \cdot \delta_{tot} \quad (I-22)$$

avec :

- $j_{tot}$  : densité de courant de réaction totale ( $A.m^{-3}$ )
- $j_{Li}$  : densité de courant de la réaction d'intercalation du lithium ( $A.m^{-3}$ )
- $j_k$  : densité de courant de réaction parasite « k » ( $A.m^{-3}$ )
- $R_{tot}$  : résistance électrique de la couche ( $\Omega$ )
- $w_k$  : fraction volumique du produit « k » au sein de la couche ( $\emptyset$ )
- $\delta_{tot}$  : épaisseur totale de la couche (m)
- $\sigma_k$  : conductivité électrique du produit « k »

## I - 5.2. Circuits électriques équivalents

### I - 5.2.1. Modification de la structure du modèle EEC

Les réactions parasites dans un modèle EEC peuvent être représentées par une branche en parallèle contenant une résistance électrique et une source idéale de tension représentant le potentiel de la réaction [31,34]. Cette structure rend ainsi compte de la décomposition de la densité de courant au sein de la cellule, et donc de la diminution du rendement faradique. Dans un modèle d'impédance représentant l'architecture interne de la batterie (cf. Figure I-4), il est également possible d'intégrer les couches de produits aux surfaces des électrodes (SEI, lithium métallique...). Par exemple, Prada *et al.* [37] ont modélisé l'impact résistif et diffusif de la couche SEI à l'aide d'un module RC intercalé entre les éléments de l'anode et de l'électrolyte.

Comme avec un modèle électrochimique, modifier la structure du modèle EEC implique donc de dissocier les mécanismes de vieillissement.

### I - 5.2.2. Modification des paramètres du modèle EEC

Une deuxième approche consiste à modifier directement les paramètres du modèle en fonction du vieillissement. La spectroscopie d'impédance électrochimique rend compte de l'état de santé de la batterie, et peut donc être appliquée pour caractériser un modèle EEC en fonction du vieillissement [36,123,124]. Sinon, un modèle de vieillissement indépendant peut être utilisé pour prédire l'évolution de la capacité et de la résistance de la batterie afin d'adapter les valeurs des différents éléments du circuit [125–127].

Contrairement à l'approche précédente, une vision globale, voire empirique, du vieillissement de la batterie est ici adoptée. Les mécanismes de vieillissement ne sont plus dissociés, mais la nature du vieillissement (calendaire ou cyclage) l'est.



## I - 5.3. Modèles de fatigue

Les modèles de fatigue sont inspirés du domaine de la mécanique. Ils se basent sur une certaine analogie entre les domaines électrochimique et mécanique concernant le vieillissement. En effet, la rupture mécanique d'un matériau se caractérise selon deux mécanismes distincts :

- La fatigue mécanique désigne l'endommagement d'un matériau sous l'effet d'une contrainte mécanique cyclique et d'amplitude constante. Ce phénomène est donc analogue au vieillissement en cyclage des batteries.
- Le fluage mécanique désigne l'endommagement d'un matériau sous l'effet d'une contrainte mécanique constante. Il est donc naturellement comparable au vieillissement calendaire des batteries.

Les modèles de fatigue concernent donc le vieillissement en cyclage, et visent à déterminer l'impact cumulé de cycles de charge-décharge sur le vieillissement de la batterie.

### I - 5.3.1. Modèle de Wöhler

La courbe de Wöhler d'un matériau est un outil bien connu en mécanique. Il s'agit de la courbe  $N_{\text{cycles}} = f_W(\sigma_M)$  correspondant à l'étude en fatigue mécanique d'un matériau. Elle donne, en fonction de l'amplitude  $\sigma_M$  de la contrainte mécanique, le nombre de cycles  $N_{\text{cycles}}$  qu'un matériau est capable de subir avant rupture. Deux types de courbes de Wöhler peuvent être adaptées aux batteries [128] :

- $N_{\text{cycles}} = f_W(\text{DOD})$ , fournie par la plupart des constructeurs de cellules.
- $\Delta t_{\text{EOL}} = f_W(\text{tension de recharge})$  ou  $\Delta t_{\text{EOL}} = f_W(T)$ , où  $\Delta t_{\text{EOL}}$  représente la durée de vie de la batterie.

La réalité de la conduite nécessite de définir des « événements » plutôt que des cycles de manière à pouvoir exploiter le modèle de Wöhler en situation concrète. L'ensemble des événements doit obéir aux critères suivants :

- La baisse de la durée de vie par événement est très faible.
- Les événements sont indépendants les uns des autres.
- L'impact d'un événement est indépendant de l'état de vieillissement.
- Un intervalle de temps correspond à un unique événement.

Un événement peut donc être défini en fonction de différents critères (durée, amplitude, maxima, motif du signal...). La diminution de la durée de vie de la batterie à l'instant  $t$  s'exprime grâce à l'équation (I-23). La grandeur  $\Lambda$  est la durée de vie normalisée de la batterie. Elle vaut 0 lorsque la batterie est neuve, et 1 lorsqu'elle a atteint sa condition de fin de vie.

$$\Lambda(t) = \sum_{i=\{\text{événements}\}} \Lambda_i(t) = \sum_{i=\{\text{événements}\}} \frac{Ne_i(t)}{Ne_i^{\text{EOL}}} \quad (\text{I-23})$$

avec :

- $Ne_i$  : nombre d'occurrences de l'événement « i » ( $\emptyset$ )
- $Ne_i^{\text{EOL}}$  : nombre total d'occurrences de l'événement « i » pour atteindre la fin de vie de la batterie ( $\emptyset$ )
- $t$  : variable temporelle (s)
- $\Lambda$  : durée de vie normalisée ( $\emptyset$ )
- $\Lambda_i$  : durée de vie normalisée associée à l'événement « i » ( $\emptyset$ )

### I - 5.3.2. Modèle à charge cumulée pondérée

Le principal inconvénient d'une courbe de Wöhler est son unidimensionnalité. Elle ne tient pas compte de la combinaison de multiples paramètres sur le comportement et le vieillissement des batteries. Le modèle fatigue à charge cumulée pondérée corrige ce problème en intégrant des coefficients de pondération multidimensionnels au modèle de Wöhler [129,130], telle que le décrit l'équation (I-24). Une variante du modèle consiste à appliquer ces coefficients de pondération dans le calcul intégral de la capacité [129].

$$\Delta Q(t) = \sum_{i=\{\text{événements}\}} \gamma_i \cdot N e_i(t) \cdot \Delta Q_i \quad (\text{I-24})$$

avec :

- $N e_i$  : nombre d'occurrences de l'événement « i » ( $\emptyset$ )
- $t$  : variable temporelle (s)
- $\gamma_i$  : coefficient de pondération associé à l'événement « i » ( $\emptyset$ )
- $\Delta Q$  : capacité délivrée par la batterie (Ah)
- $\Delta Q_i$  : capacité délivrée par la batterie durant l'événement « i » (Ah)

Ce modèle calcule l'évolution de la capacité délivrée par la batterie en fonction d'événement et de conditions d'utilisation impactant son vieillissement. Les événements répondent aux mêmes critères que ceux énoncés ci-dessus. Toutefois, il est notable que les critères d'indépendance mutuelle des événements et d'indépendance de l'état de vieillissement ne sont pas représentatifs du comportement de la batterie [130]. En outre, l'absence du vieillissement calendaire dans le modèle constitue une source d'erreur non négligeable.

## I - 5.4. Autres modèles

### I - 5.4.1. Modèles empiriques et semi-empiriques

Les modèles de vieillissement empiriques n'ont pas pour vocation de représenter l'impact d'un mécanisme de vieillissement particulier, mais de modéliser la capacité disponible et la résistance électrique de la batterie en fonction de son état de santé et de la nature du vieillissement.

L'influence de la température se modélise généralement avec une loi d'Arrhenius [125,126,131,132]. Cependant cette formulation n'est pas réaliste à trop basses températures. En effet, elle ne rend pas compte du taux de dégradation élevé dû au dépôt de lithium métallique durant des conditions hivernales. A moins de distinguer deux énergies d'activation en fonction de la température tel que proposé par Waldmann *et al.* [102], des expressions plus empiriques sont donc nécessaires pour quantifier l'impact de la température [127,133].

L'équation d'Eyring, donnée par l'équation (I-25), représente une autre alternative pour modéliser l'impact de la température. Bien que similaire à la loi d'Arrhenius, elle en diffère principalement par son approche théorique basée sur la thermodynamique statistique (la loi d'Arrhenius étant purement empirique). Dai *et al.* [134] ont notamment adapté l'équation d'Eyring à l'étude du vieillissement de batteries, et ont intégré l'impact du courant et de la DOD selon l'équation (I-26). De façon générale, l'équation d'Eyring est utile pour calculer le taux de réaction d'une réaction chimique particulière, comme la formation de la SEI [135].



$$k_{Eyring} = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \exp\left(\frac{T \cdot \Delta S^\ddagger - \Delta H^\ddagger}{R \cdot T}\right) \quad (\text{I-25})$$

$$k_{Eyring} = K \cdot T \cdot \exp\left(\frac{-E_a + f_1(I) \cdot f_2(DOD)}{R \cdot T}\right) \quad (\text{I-26})$$

avec :

- DOD : profondeur de décharge
- $E_a$  : énergie d'activation ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
- $f_1, f_2$  : fonction mathématique
- $h$  : constante de Planck ( $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ )
- $I$  : courant (A)
- $K$  : constante (SI)
- $k_B$  : constante de Boltzmann ( $k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ )
- $R$  : constante des gaz parfaits ( $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )
- $T$  : température (K)
- $\Delta H^\ddagger$  : enthalpie d'activation ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
- $\Delta S^\ddagger$  : entropie d'activation ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

### I - 5.4.2. Modèles boîtes noires

Certains travaux utilisent des modèles « boîtes noires » pour prédire le vieillissement des cellules. A cet effet, l'exploitation de signaux EIS se révèle très utile [136,137]. Parmi les diverses méthodes possibles, des réseaux de neurones artificiels peuvent être utilisés [136]. La complexité du vieillissement des batteries donne également l'occasion de voir apparaître des outils plus élaborés tels que les réseaux de neurones récurrents [124], qui prennent en compte l'historique de mesure dans l'élaboration du modèle, ainsi que la logique floue [137]. Les modèles « boîtes noires » trouvent leur application à la fois dans l'estimation des paramètres de la batterie au cours du vieillissement, mais aussi dans la détermination du moment où le critère de fin de vie de la batterie est atteint.

### I - 5.4.3. Modèles statistiques

Par rapport aux autres modèles présentés dans ce chapitre, les modèles statistiques se distinguent par leur nature non déterministe. En effet, plutôt que de déterminer une valeur précise des paramètres d'intérêts, ils en calculent une densité de probabilité. La mise en œuvre d'un tel modèle s'approche de celle des modèles « boîtes noires » : une certaine quantité d'échantillons de mesure est exploitée pour définir une estimation statistique du modèle. L'opération est répétée tout le long de l'utilisation de la batterie afin d'affiner la prédiction.

Même si cette approche peut être employée pour la détermination de paramètres tels que la capacité de la cellule ou le moment de fin de décharge [138], elle trouve particulièrement son intérêt dans l'estimation de la capacité restante de la batterie [138–140].

Enfin, le domaine de la statistique peut être mis à profit de deux autres manières :

- Une analyse statistique des données de mesure permet d'identifier les grandeurs impactant le vieillissement, sans redondance de l'information, et de les dissocier en fonction de la nature du vieillissement [139].
- En s'inspirant des travaux sur la fiabilité en mécanique, la répartition probabiliste d'une population de batterie selon le nombre de cycles qu'elle peut subir avant sa fin de vie peut être calculée [141].

## I - 6. Conclusion

Plusieurs approches permettent de modéliser le comportement des batteries Li-ion. Néanmoins, deux catégories de modèles sont très largement préférées dans le cadre de la modélisation électrique et du vieillissement :

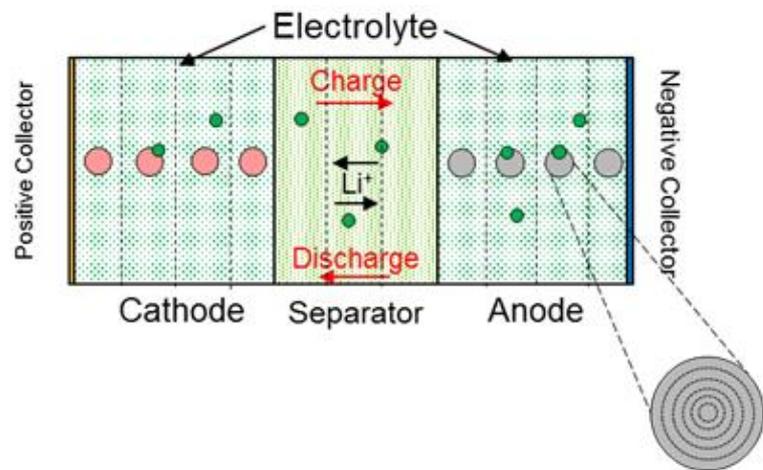
- Les modèles électrochimiques proposent une modélisation physiquement très réaliste du fonctionnement interne des batteries. Ils représentent donc les modèles les plus performants en termes de précision et de fiabilité. Ils sont par conséquent très appréciés en conception, car ils donnent accès à des données difficiles à obtenir sans détruire la cellule. Cependant, il s'agit du type de modèle le plus coûteux numériquement, car il est constitué d'un imposant système différentiel. De plus, le paramétrage nécessite la connaissance de la constitution et des propriétés électrochimiques des batteries.
- Les circuits électriques équivalents sont les modèles privilégiés pour des applications impliquant une faible complexité numérique (simulation temps réel, BMS). Ils sont également plus faciles à appréhender car les différents éléments du circuit sont directement associés à la réponse en tension de la batterie tout en gardant une cohérence physique. Toutefois, la précision et la fiabilité de ces modèles requièrent un plan d'expérience exhaustif afin de prendre en compte les diverses conditions de fonctionnement de la batterie.

Les modèles thermiques des batteries sont nécessairement couplés au modèle électrique. Dans le cadre de la modélisation d'un module ou pack batterie, ils sont également associés à la modélisation du système de gestion thermique. Les modèles nodaux constituent alors la meilleure alternative alliant faible complexité, flexibilité, et représentation spatiale du champ et des transferts thermiques.

Dans la suite de cette étude, la caractérisation et la modélisation des phénomènes électriques, thermiques et du vieillissement resteront dissociées dans un premier temps pour faciliter le processus de calibration. Il est néanmoins évident que les différents phénomènes interagissent les uns avec les autres. Il est donc important de pouvoir définir un modèle de batterie global qui permettra de coupler les différents modèles évoqués précédemment. Ce travail sera effectué dans le cadre de cette thèse.



# Chapitre II - Objet d'étude, moyens d'essai et outil de modélisation



Dans cette étude, la totalité de la phase expérimentale (électrique, thermique, vieillissement) est réalisée en testant le même type de batterie et en exploitant les mêmes bancs d'essais. De même, comme l'objectif de l'étude est de développer un modèle de comportement global, les travaux de modélisation sont menés au sein d'un unique logiciel dédié. Par souci de commodité, ce court chapitre présente donc les outils employés lors de la totalité de l'étude :

- **Cellules** : géométrie, propriétés électriques, disposition au sein du module batterie d'où elles ont été extraites.
- **Bancs d'essais** : caractéristiques techniques, erreurs de mesure, montage des cellules.
- **Logiciel de modélisation** : type de modèle, liberté de modélisation.

En outre, la phase de **pré-paramétrage du modèle** est détaillée. Cette phase consiste à déterminer les paramètres de résolution numérique de façon à maximiser le ratio précision/coût. Elle permet également d'estimer les performances et la précision du modèle.

Les informations présentes dans ce chapitre, notamment celles liées aux moyens d'essais, font écho aux chapitres suivants qui se consacrent entièrement aux essais et à la modélisation au niveau cellule.

## II - 1. Batterie testée

### II - 1.1. Module

Un module batterie a été mis à disposition dans le cadre de la phase expérimentale. Ce module a été extrait d'un véhicule électrique à batteries. Avant l'extraction du module, le véhicule avait roulé sur une distance de moins de 500 km, soit moins de deux cycles complets de charge-décharge par rapport à l'autonomie annoncée par le constructeur. De plus, le véhicules et les modules étaient conservés à température ambiante, impliquant donc un impact calendaire limité. Les cellules ont donc passé leur phase de rodage, tout en ayant subi un vieillissement négligeable. Elles sont donc considérées neuves.

Le module possède une capacité nominale de 187,5 Ah et une énergie nominale de 6,840 kWh. Avec une masse de 33,6 kg et un volume de  $23,6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ , son énergie spécifique et sa densité énergétique valent donc respectivement  $206 \text{ Wh.kg}^{-1}$  et  $290 \cdot 10^3 \text{ Wh.m}^{-3}$ .

Le module se compose de 30 cellules *pouch* organisées selon la structure électrique 3P10S (3 cellules en parallèle constituant un « sous-module », et 10 sous-modules en série). Comme l'illustre la Figure II-1, deux connecteurs multi-broches, placés sous les bornes générales du module, permettent de mesurer la tension aux bornes de chaque sous-module. Une plaque de protection permet de préserver les cellules situées aux extrémités du module contre de potentiels chocs. Le module batterie est complètement démonté pour en extraire les cellules qui seront caractérisées et modélisées dans les chapitres suivants.

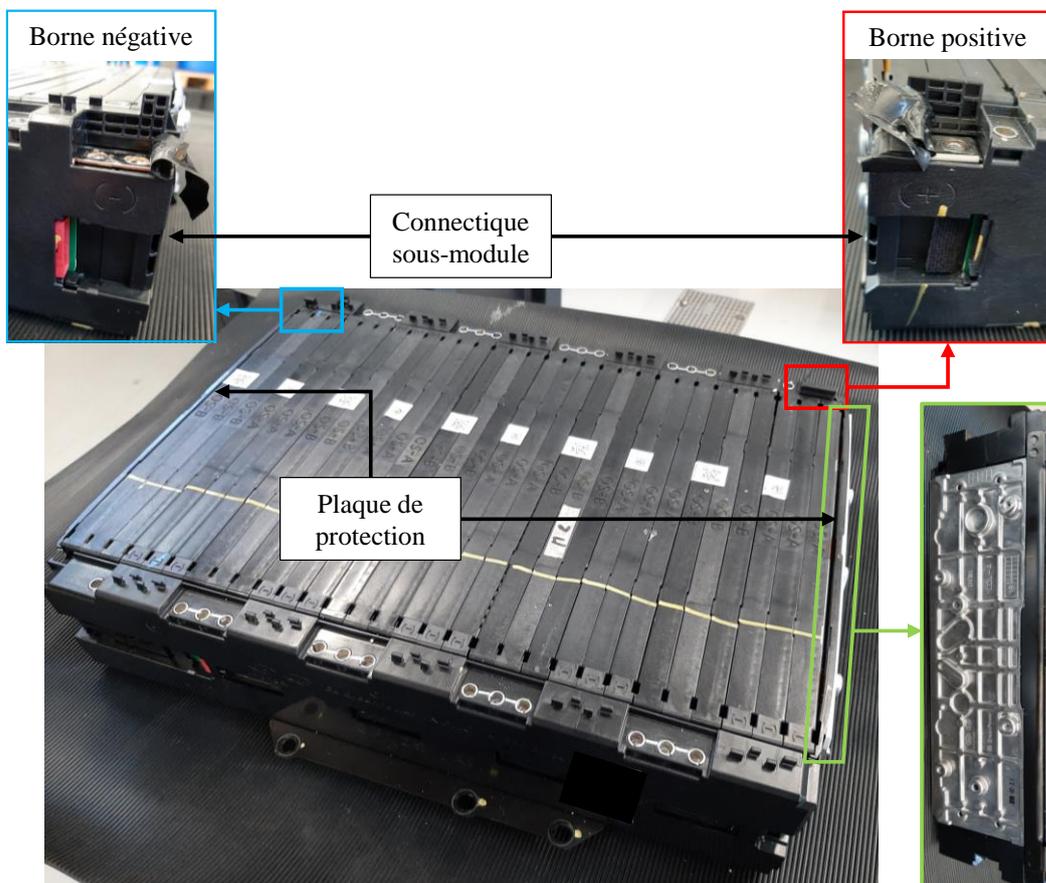


Figure II-1 Module batterie

## II - 1.2. Cellule

En démontant le module, il apparaît que chaque cellule est protégée par un cadre plastique autour des tranches. Le cadre présente deux connectiques à visser, chacune soudée à une des bornes de la cellule par l'intermédiaire d'une plaque métallique. La structure 3P d'un sous-module est alors réalisée en soudant ces connectiques trois par trois.

Le refroidissement du module est assuré au moyen de plaques en aluminium de 0,5 mm d'épaisseur insérées entre les larges faces des cellules. La plaque est collée sur la face d'une des cellules grâce à une feuille de *thermal pad*, qui sert autant à maintenir la plaque qu'à faciliter les échanges thermiques en éliminant les trous d'air. L'autre côté de la plaque est simplement apposé contre la deuxième cellule. Toutefois, la compression au sein du module est telle qu'elle garantit un bon contact entre la cellule et la plaque. A la base de la cellule, la plaque est pliée par-dessus le cadre en plastique voisin de manière à former un « L » dont la base est en contact indirect avec le fluide de refroidissement. La Figure II-2 montre une cellule extraite du module. La vue éclatée de la cellule est présentée sur la Figure II-3.

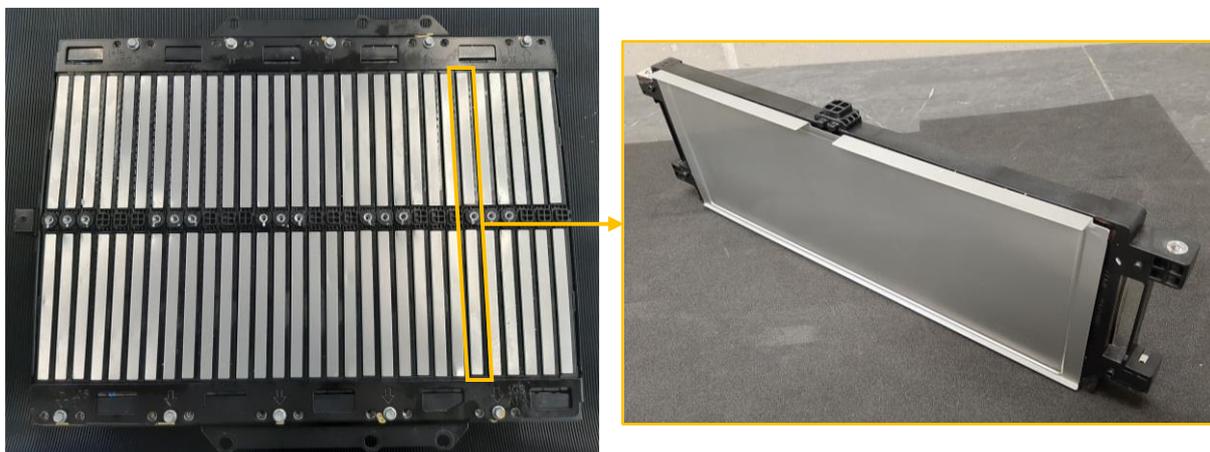


Figure II-2 Extraction d'une cellule (module vue de dessous)

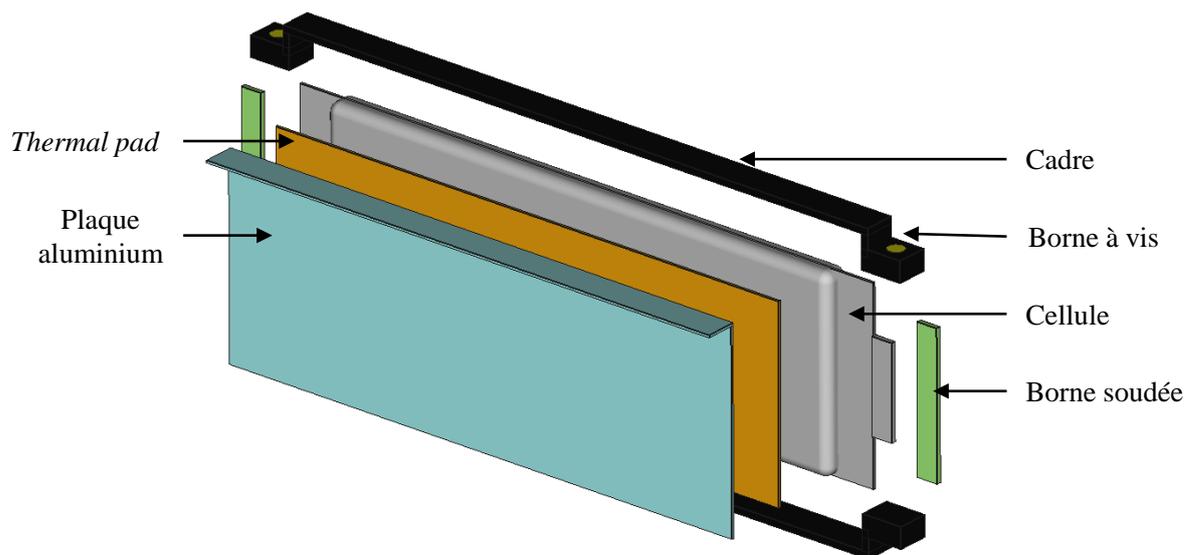


Figure II-3 Vue éclatée d'une cellule extraite

Les cellules ont une capacité nominale de 62,5 Ah, une tension nominale de 3,63 V et une énergie nominale de 228 Wh. Les cellules mesurent 301 x 95 x 14,5 mm pour une masse de 888,8 g. Le cœur de la cellule mesure 263 x 93 x 14,5 mm et pèse 875,9 g, ce qui donne une densité de 2558 kg.m<sup>-3</sup>, une énergie spécifique de 257 Wh.kg<sup>-1</sup> et une densité énergétique de 643.10<sup>3</sup> Wh.m<sup>-3</sup>.

Chimiquement, l'anode est en graphite, tandis que la cathode est de type NMC 622 (LiNi<sub>0,6</sub>Mn<sub>0,2</sub>Co<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub>). Les collecteurs de courant sont en cuivre à l'anode, et en aluminium à la cathode.

Par commodité, le C-rate de cellules est défini par rapport à 60 Ah durant toute la suite de l'étude. Les tensions limites de fonctionnement de la batterie sont 2,5 V - 4,2 V. Une charge nominale consiste en une charge CCCV contenant deux phases CC : une phase CC à C/3 jusqu'à 4,05 V, une deuxième phase CC à C/5 jusqu'à 4,2 V, puis la phase CV à 4,2 V jusqu'à 3 A (C/20). Par convention, une charge complète équivaut à une charge nominale. Une décharge nominale consiste en une décharge complète à C/2. La Figure II-4 fournit les signaux en tension et courant correspondant à une charge nominale suivie d'une décharge nominale.

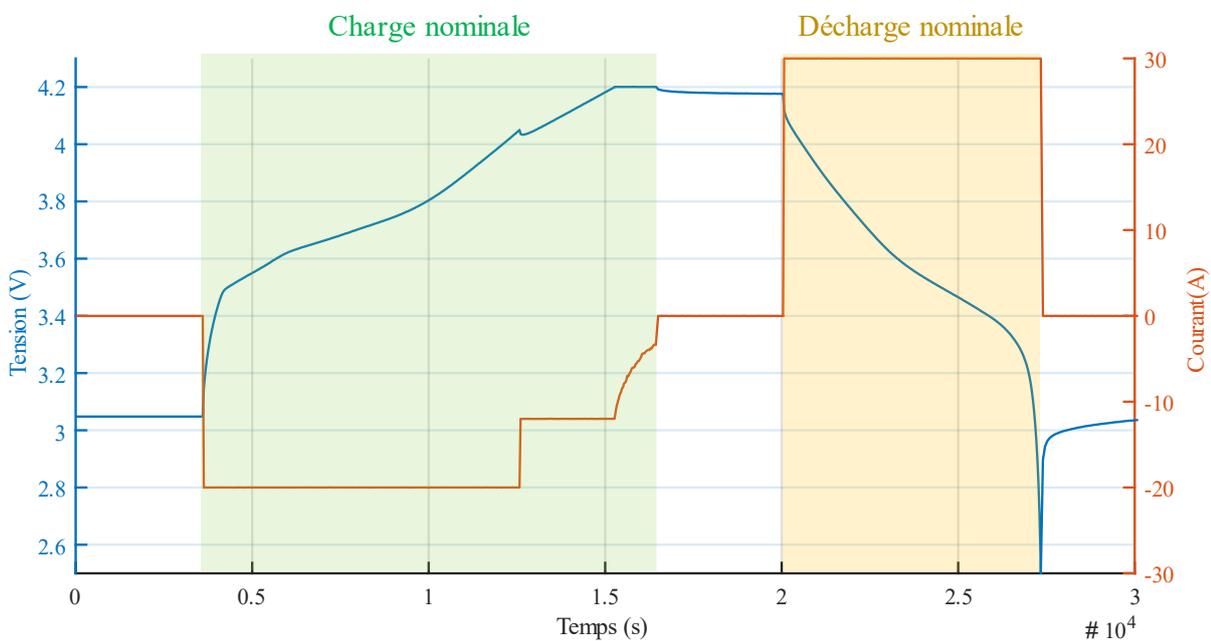


Figure II-4 Charge et décharge nominale

## II - 2. Banc d'essai cellule

### II - 2.1. Enceinte thermostatique

Le centre d'essai électrique du CRITT M2A abrite un total de vingt-quatre enceintes thermostatiques destinées aux essais électriques et thermiques des cellules. Il s'agit d'enceintes VT<sup>3</sup> 4060 conçues par Vötsch, de dimensions internes 80 x 95 x 80 cm et de volume 0,6 m<sup>3</sup>. La température d'essai est pilotée grâce à un flux d'air ventilé. L'ensemble du banc d'essai, comprenant les armoires électriques, le pilotage des essais et le traitement des résultats, a été mis en place par Kratzer.

Comme le montrent les Figure II-5 et Figure II-6, chaque enceinte contient quatre voies d'essais, représentées par des étagères (ou racks) instrumentées avec deux bornes de puissances



(application du courant), une sortie *sense* (mesure de la tension), quatre sorties thermocouple de type K, et deux sorties 4-20 mA (capteurs supplémentaires). Les voies sont électriquement indépendantes, ce qui permet d'appliquer un profil électrique différent à chaque cellule à condition d'avoir le même profil en température. A l'extérieur de l'enceinte, une console affiche en temps réel les mesures en courant, tension et température de chaque voie. Elle contient notamment une fiche CAN et une fiche Ethernet afin de connecter des systèmes de mesure complémentaires.



Figure II-5 Enceinte cellule

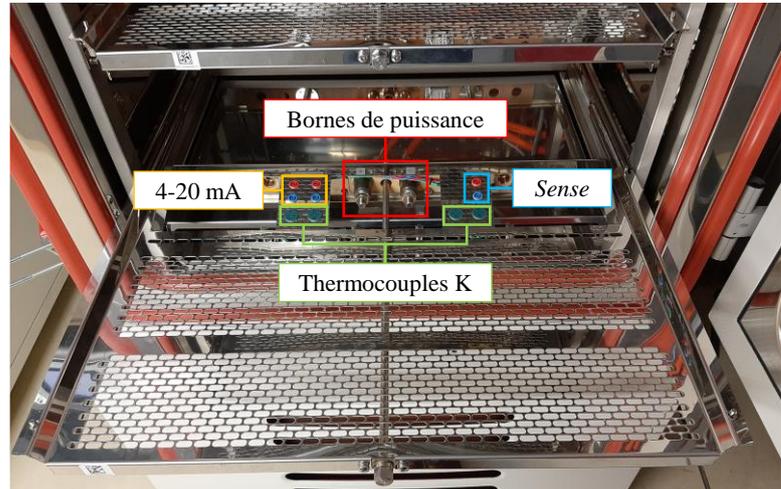


Figure II-6 Voie d'essai cellule

Les caractéristiques techniques des enceintes thermostatiques sont fournies dans le Tableau II-1 ci-dessous. Elles permettent notamment de justifier que la température au sein de l'enceinte peut être supposée constante et homogène.

Tableau II-1 Caractéristiques techniques des enceintes thermostatiques cellule

<b>Caractéristiques électriques</b>	Gamme de puissance	$\pm 2000 \text{ W}$
	Gamme de tension	$0 \text{ V} - 8 \text{ V}$
	Précision de tension	$ U  \leq 1,2 \text{ V} : 2,4 \text{ mV}$ $ U  \geq 1,2 \text{ V} : 0,2\% \text{ de la valeur lue}$
	Gamme de courant	$\pm 250 \text{ A}$
	Précision de courant	$ I  \leq 150 \text{ A} : 0,15 \text{ A}$ $ I  \geq 150 \text{ A} : 0,1\% \text{ de la valeur lue}$
	Montée en courant	$> 1250 \text{ A.ms}^{-1}$
	Alternance charge-décharge	$8 \text{ ms}$
<b>Caractéristiques thermiques</b>	Gamme de température	$-40 \text{ }^\circ\text{C} - +90 \text{ }^\circ\text{C}$
	Montée en température	$3 \text{ K.min}^{-1}$
	Descente en température	$4 \text{ K.min}^{-1}$
	Déviation temporelle	$\pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C} - \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$
	Homogénéité	$\pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C} - \pm 1,5 \text{ }^\circ\text{C}$
	Résolution des thermocouples	$0,1 \text{ }^\circ\text{C}$

## II - 2.2. Montage de la cellule

Parmi les trente cellules LG E63B extraites du module de la Kona EV, certaines ont été entièrement démontées (i.e. la plaque en aluminium et le cadre en plastique ont été enlevés). Le montage sur le banc d'essai est donc nécessairement différent par rapport à une cellule intacte.

Les câbles de puissance utilisés sur les voies de tests sont équipés de cosses à œillet. La connexion avec les cellules intactes se fait donc par vis sur les bornes du cadre. Avec les cellules démontées, les câbles sont connectés au moyen d'un connecteur *pouch* conçu au CRITT M2A. Il consiste en deux plaques en cuivre doré venant compresser, par serrage, la borne plate de la cellule. Ces deux plaques sont insérées dans un support en Bakélite, matériau reconnu pour ses propriétés d'isolation électrique et de thermo-résistance. Une vis reliée aux plaques permet la connexion du câble de puissance.

Les câbles *sense* permettent de mesurer la tension aux bornes du spécimen, indépendamment des câbles de puissance qui mesurent une évolution de tension sous application de courant liée à la résistance de câblage. Dans le cadre des essais de caractérisation électrique, ils doivent être connectés directement sur les bornes de la cellule pour éliminer l'influence de la connectique du cadre. En raison de la forme des bornes, des pinces-crocodile sont donc employées.

Les sondes des thermocouples sont fixées sur la surface des cellules au moyen d'un patch autocollant ou, le cas échéant, de Kapton adhésif. Le placement des thermocouples sera précisé au cas par cas en fonction du type d'essai. Néanmoins, au moins un thermocouple doit être connecté pour des raisons de sécurité.

Le montage complet des cellules sur les voies de test est illustré par la Figure II-7. Les câbles de puissances et les câbles *sense* sont à respectivement 35 mm<sup>2</sup> et 1,5 mm<sup>2</sup> de section. Les couleurs rouge et bleu des câbles indiquent respectivement les bornes électriques positive et négative. Les thermocouples sont en vert, couleur caractéristique des thermocouples de type K pour la norme CEI 584-3. Afin de diminuer les incertitudes liées à la chaîne de mesure, des câbles de longueur similaire sont utilisés pour chaque cellule et chaque essai.

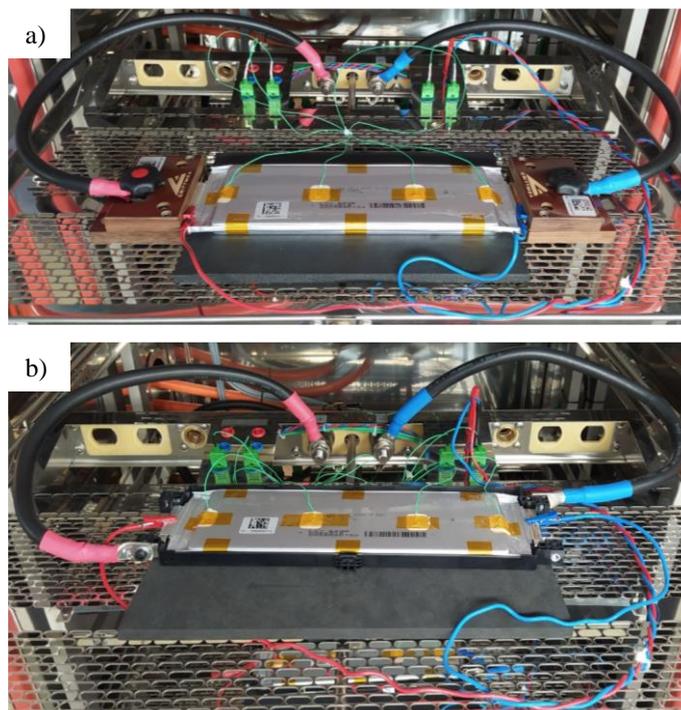


Figure II-7 Connection d'une cellule a) démontée et b) intacte sur la voie d'essai

## II - 3. GT-AutoLion

Gamma Technologies développe et commercialise GT-Suite, un logiciel de modélisation et simulation de systèmes multi-physiques 0D/1D (contenant certaines applications 3D). Le logiciel inclus de nombreuses bibliothèques physiques : mécanique des fluides (gaz, liquide, mélange), mécanique du solide, thermique, acoustique, électrique, électromagnétisme, chimie et électrochimie. La versatilité de GT-Suite, en particulier ses modèles spécifiques aux systèmes de propulsion et à la chaîne de traction, en fait un outil très utilisé dans l'industrie automobile. En outre, le module GT-Optimizer permet d'optimiser la conception d'un système et de calibrer les modèles.

GT-AutoLion est le module de GT-Suite destiné à la modélisation des phénomènes électrochimiques au sein des batteries lithium-ion. Il reprend la formulation et les équations du modèle électrochimique P2D (voir Chapitre I). Les données géométrique, la constitution chimique, et les propriétés physiques des matériaux constituant la batterie peuvent donc être paramétrés (voir Chapitre III). Le module inclut également des modèles de vieillissement électrochimiques (voir Chapitre V), un modèle thermique isotherme, et un modèle mécanique pour la prise en compte du *swelling* des batteries. Le modèle thermique isotherme sera exploité dans les Chapitre III et V. Il consiste en une masse thermique soumise à des échanges thermiques convectifs. Un modèle nodal 3D plus complet sera développé dans le Chapitre IV et couplé au modèle électrochimique. L'aspect mécanique n'entre pas dans le cadre de la thèse.

Il est précisé que la version 2021.1 du logiciel est utilisée tout au long de l'étude.

## II - 4. Pré-paramétrage du modèle

Les erreurs engendrées par un modèle peuvent être d'ordre physique ou d'ordre numérique. Les erreurs physiques sont liées aux hypothèses émises pour simplifier le système modélisé. Elles englobent la géométrie, les conditions aux limites et initiales, la charge appliquée ainsi que les expressions mathématiques décrivant le comportement et les propriétés physiques du système. Les erreurs numériques ne concernent que les erreurs induites par la résolution numérique du modèle mathématique. Elles dépendent de la discrétisation numérique du problème et du choix de l'algorithme de résolution.

Cette section est consacrée à la phase de pré-paramétrage du modèle GT-AutoLion. A travers une étude de sensibilité sur les paramètres de résolution du modèle, le but est d'estimer les erreurs numériques du modèle pour ensuite optimiser le rapport précision/coût. Cela permettra également de vérifier la robustesse du modèle.

Dans ce qui suit, toutes les simulations sont réalisées avec le modèle d'exemple développé dans le tutoriel de GT-AutoLion. Ce modèle décrit une cellule *pouch* de capacité 18 Ah à anode de graphite et cathode LFP, et prend en compte les phénomènes électrochimiques et thermiques. L'OCV de la cellule est tracée sur la Figure II-8. Elle évolue rapidement entre 0% et 10% de SOC puis entre 95% et 100% de SOC, et forme un plateau entre 30% et 90% de SOC. Les erreurs numériques trouveront donc principalement leur source aux SOC extrêmes.

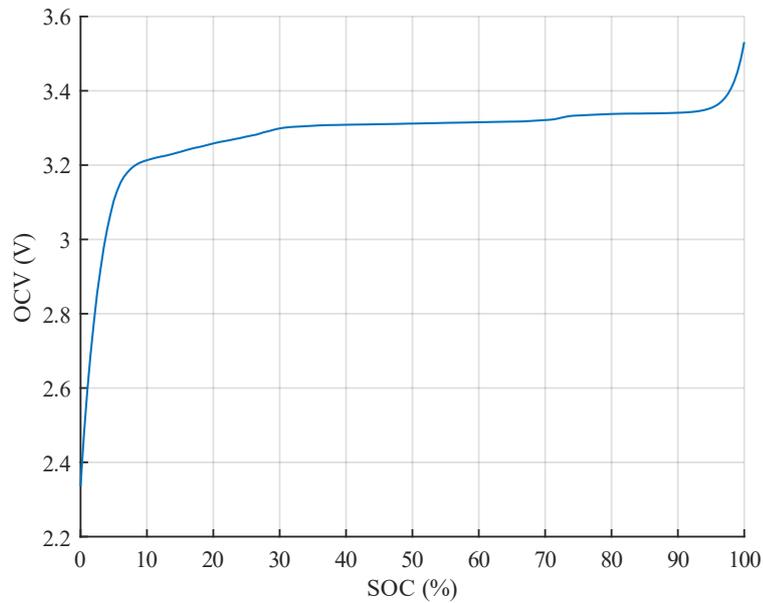


Figure II-8 OCV de la cellule d'exemple dans GT-AutoLion

## II - 4.1. Sensibilité du maillage

### II - 4.1.1. Plan d'expérience

Pour rappel, le modèle P2D (et par conséquent le modèle AutoLion) représente la cellule selon deux dimensions spatiales : la dimension cartésienne dont l'axe est normal aux feuillets de la cellule, et la dimension radiale pour les particules de matière active supposées parfaitement sphériques. Comme le montre la Figure II-9, cinq domaines sont discrétisés : l'anode, la cathode, le séparateur, et les particules de matières anodique et cathodique.

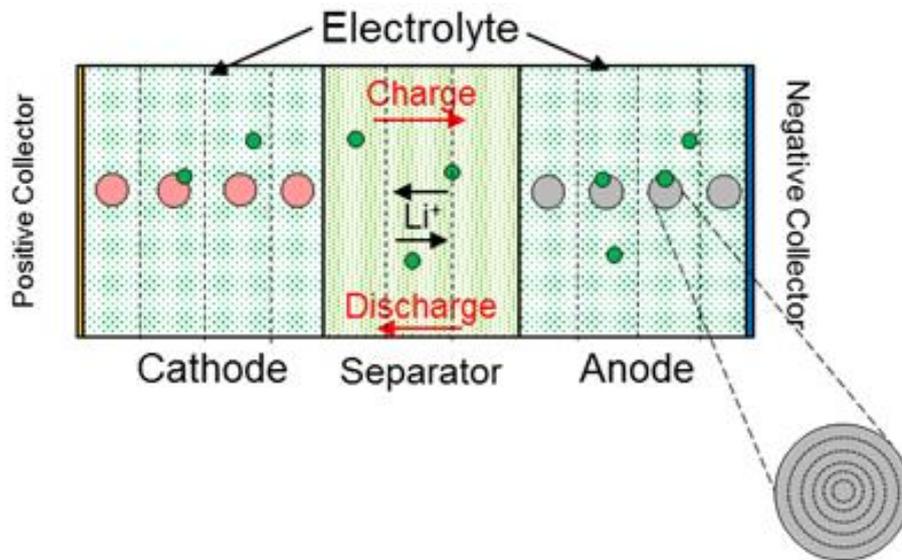


Figure II-9 Discrétisation spatiale du modèle AutoLion (source : GT-AutoLion)

Le nombre de mailles de chaque domaine peut être fixé dans le modèle. Si le modèle est robuste, un maillage plus dense fournit des résultats plus précis, mais augmente les coûts numériques. Pour quantifier le rapport précision/coût, plusieurs configurations de maillage sont testées et indiquées dans le Tableau II-2. En se basant sur la configuration par défaut, un



modificateur est appliqué sur le nombre de mailles. Afin d'éviter de traiter un trop grand nombre de données, le modificateur est simultanément appliqué sur toutes les « mailles cartésiennes » (cathode, anode, séparateur) d'une part, et sur toutes les « mailles radiales » (particules de matière) d'autre part. Dans le cas du séparateur, le modificateur indiqué dans le Tableau II-2 est divisé par deux pour rester cohérent avec les valeurs par défaut.

**Tableau II-2** Plan d'expérience de l'étude de sensibilité du maillage

	Nombre de mailles par défaut	Modificateur
Cathode	8	
Anode	8	[-4 ; -2 ; 0 ; 2 ; 4 ; 8]
Séparateur	5	
Matière active cathodique	16	
Matière active anodique	16	[-8 ; -4 ; 0 ; 4 ; 8 ; 16]

Chaque configuration est testée en différents points de fonctionnement :

- C-rate : C/2, 1C et 3C en charge et en décharge (en partant respectivement d'une cellule complètement déchargée et complètement chargée)
- Température : - 20 °C, 0 °C, 20 °C et 40 °C

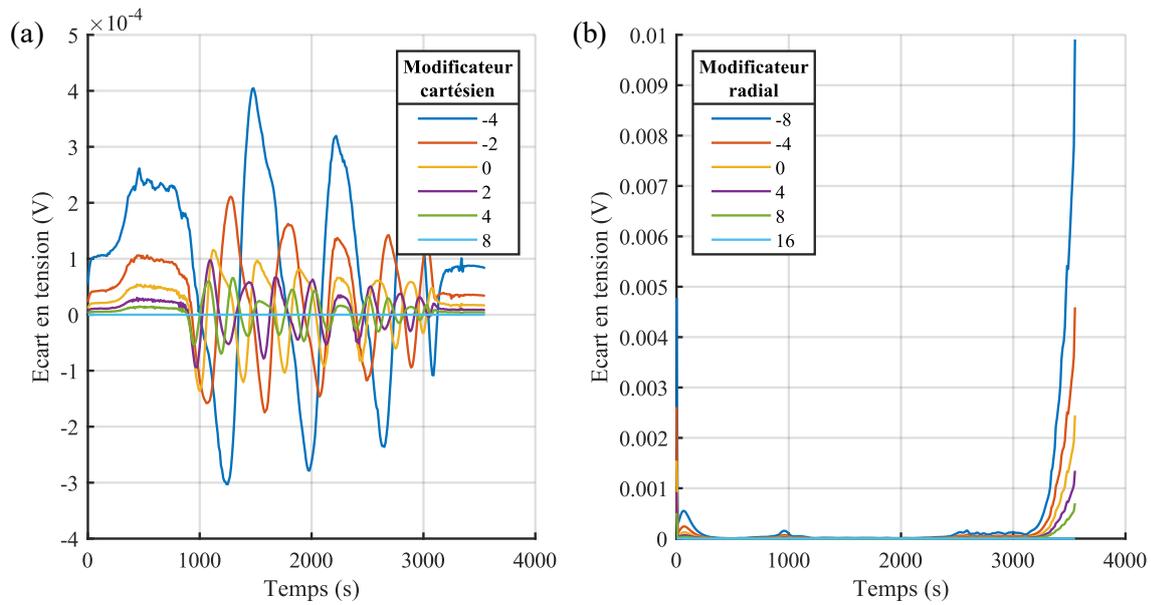
Dans cette section, les paramètres de résolution numérique adoptés sont ceux par défaut dans GT-AutoLion :

- Algorithme : Runge-Kutta explicite
- Pas de temps adaptatif : 10 s (inversement proportionnel au C-rate)
- Nombre maximal d'itérations : 100
- Critère de convergence :  $10^{-8}$

### II - 4.1.2. Influence sur la précision

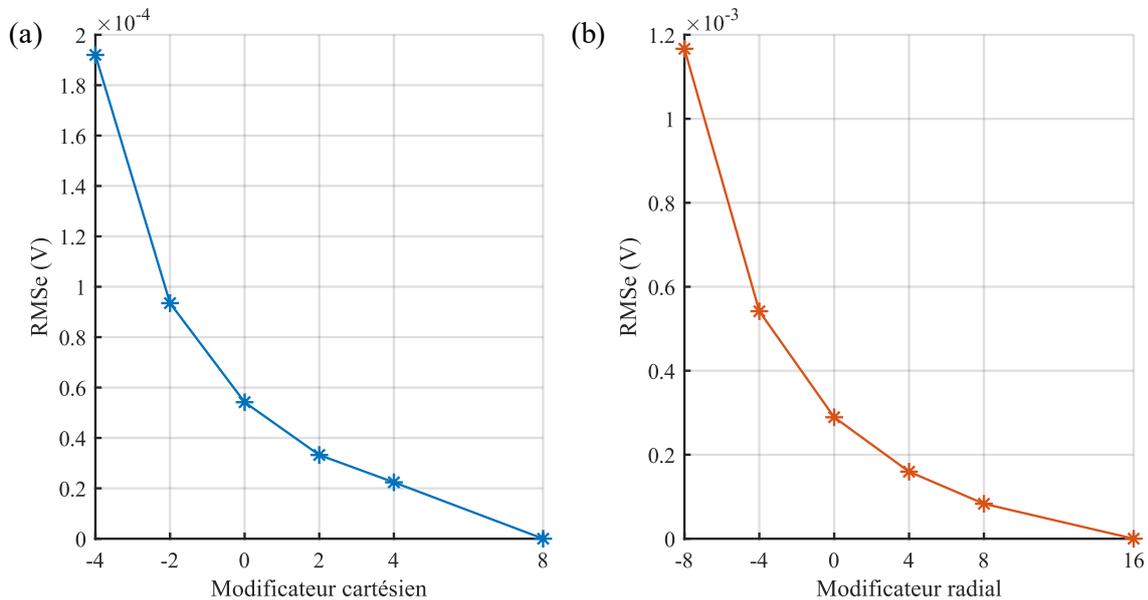
La précision et la convergence du modèle sont estimées en prenant pour référence la configuration de maillage la plus dense, soit 16 éléments pour les électrodes, 13 éléments pour le séparateur, et 32 éléments pour la matière active. Il est donc supposé d'une part que le modèle est effectivement robuste, et d'autre part que cette configuration fournisse des résultats suffisamment précis au point de rendre les erreurs numériques négligeables.

Pour les simulations à 1C de décharge et 20 °C, la Figure II-10 trace, en fonction du modificateur du maillage, les écarts de tension par rapport à la configuration de référence. La Figure II-10.(a) donne les valeurs en prenant le modificateur radial à 16 pour ne pas biaiser les résultats (de même, le modificateur axial est alors fixé à 8 sur la Figure II-10.(b)). Il apparaît que le nombre de mailles cartésiennes influe peu sur la précision du modèle. En effet, l'écart est de l'ordre du dixième de millivolt même pour le maillage le moins dense, ce qui est bien inférieur à l'erreur de mesure induite par les bancs d'essais. A l'inverse, la tension est bien plus impactée par le maillage radial, en particulier en fin de décharge où l'écart peut atteindre plusieurs millivolts. Dans l'ensemble, on observe que l'amplitude des écarts diminue lorsque le maillage est plus dense, ce qui tend à montrer la robustesse du modèle. On relève des résultats similaires dans le cas d'une charge à 1C.



**Figure II-10** Ecart de tension en fonction du maillage (a) cartésien et (b) radial (décharge 1C, 20 °C)

La précision du modèle est évaluée en calculant la racine de l'erreur quadratique moyenne (RMSe – Root Mean Square error) de tension entre une configuration donnée et la configuration de référence. Les résultats sont donnés par la Figure II-11 pour les simulations à 1C de décharge et 20 °C. La valeur RMSe diminue progressivement lorsque le maillage se densifie (le modèle est donc effectivement plus précis). En outre, les courbes paraissent converger, ce qui démontre la robustesse du modèle.



**Figure II-11** RMSe de tension en fonction du maillage (a) cartésien et (b) radial (décharge 1C, 20 °C)

Etant donné que la taille du maillage cartésien influe peu sur la précision du modèle par rapport au maillage radial, le nombre de mailles cartésiennes est désormais remis à sa valeur par défaut (excepté pour la configuration de référence). Les courbes RMSe de tension en fonction du maillage radial sont ensuite tracées sur la Figure II-12 pour l'ensemble du plan d'expérience. Les courbes convergent quel que soit le point de fonctionnement. Pour une même configuration de maillage, le modèle perd en précision à C-rate élevé et basse température. En particulier, le modèle manque nettement de précision à 3C et -20 °C. Ceci s'explique par le



gradient de concentration élevé à fort courant, ainsi que par la baisse importante de la diffusivité à basse température. En appliquant un maillage suffisamment dense, les valeurs RMSe restent en-deçà de la précision des bancs d'essais. Il convient toutefois de préciser que la valeur RMSe ne reflète pas l'écart maximal de tension, mais qu'elle la minimise (cf. Figure II-10).

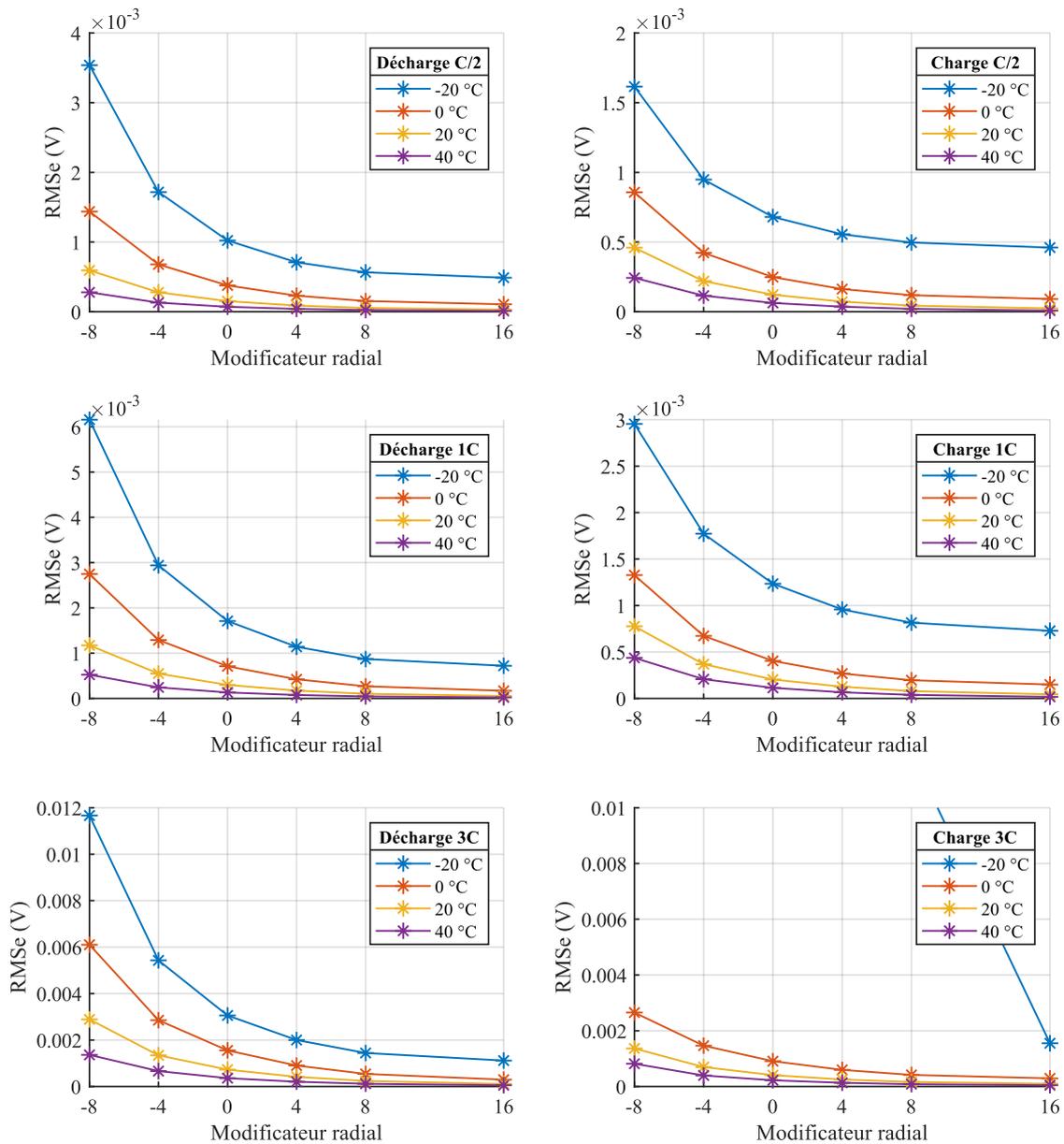


Figure II-12 RMSe de tension en fonction du maillage radial

La précision et la robustesse du modèle ont également été évaluées en observant les écarts de températures. Avec ce critère, la convergence reste vérifiée. La précision diminue en augmentant le C-rate, mais ne dépend plus de la température. L'influence du maillage radial apparaît ici négligeable face à celle du maillage cartésien. Dans le cadre de nos essais, ce deuxième critère ne présente toutefois aucune pertinence physique. En effet, les écarts de température sont au maximum de l'ordre de  $10^{-2}$  °C, ce qui est bien en deçà de la résolution de mesure en température des bancs d'essais. Même si cette grandeur a permis de confirmer la robustesse du modèle, elle ne sera donc pas prise en compte pour optimiser le rapport précision/coût.

### II - 4.1.3. Influence sur les coûts numériques

Les coûts numériques peuvent être quantifiés par le facteur temps réel, défini comme le rapport entre la durée de la simulation et la durée physique de l'essai. Cette grandeur relative permet d'estimer le temps de calcul tout en s'affranchissant du biais causé par des temps d'essais différents (notamment lorsque différents C-rates sont appliqués). Les performances du modèle peuvent donc être correctement comparées en fonction le C-rate, d'autant que le pas de temps de résolution est adaptatif.

Les facteurs temps réels sont indiqués sur la Figure II-13 en fonction de la densité du maillage radial. Dans l'ensemble, la simulation est relativement plus longue avec un nombre de mailles plus important ou à un C-rate plus élevé, même si l'écart n'excède pas 1%. A l'exception de la simulation à 3C et 20 °C qui semble prendre davantage de temps à converger, le facteur temps réel se maintient en-dessous de 2% quels que soient la température et le C-rate appliqués.

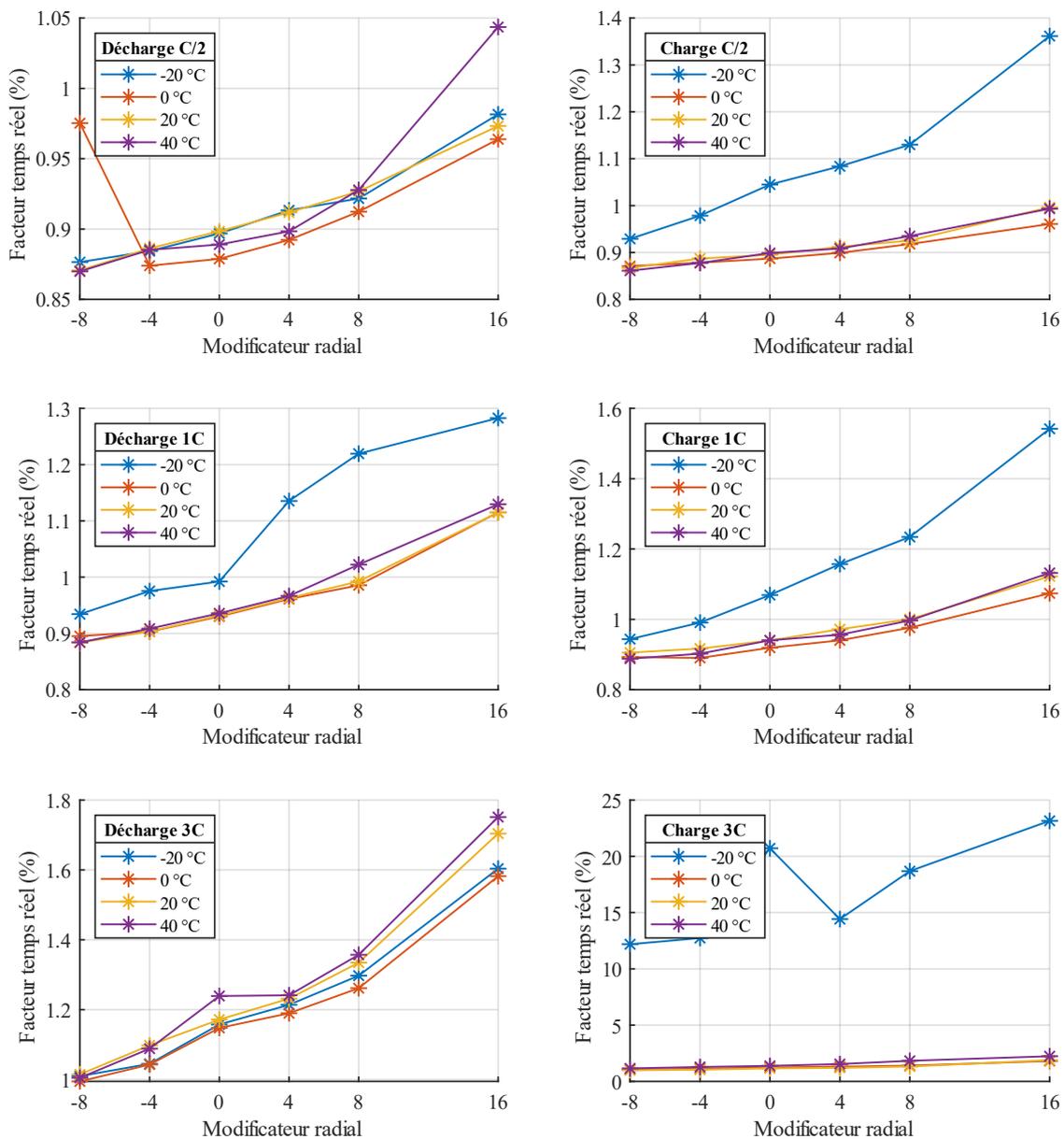


Figure II-13 Facteur temps réel en fonction du maillage radial



## II - 4.2. Sensibilité des paramètres de résolution numérique

### II - 4.2.1. Plan d'expérience

Cette section se consacre à l'étude de deux paramètres de résolution : le pas de temps et le critère de convergence. Tout comme la taille de maille, un pas de temps et un critère de convergence moins élevés sont censés augmenter la précision du modèle mais aussi les coûts numériques. Les valeurs testées sont renseignées dans le Tableau II-3. Etant donné que le pas de temps dépend du C-rate, les valeurs indiquées dans ce tableau sont définies par rapport à 1C.

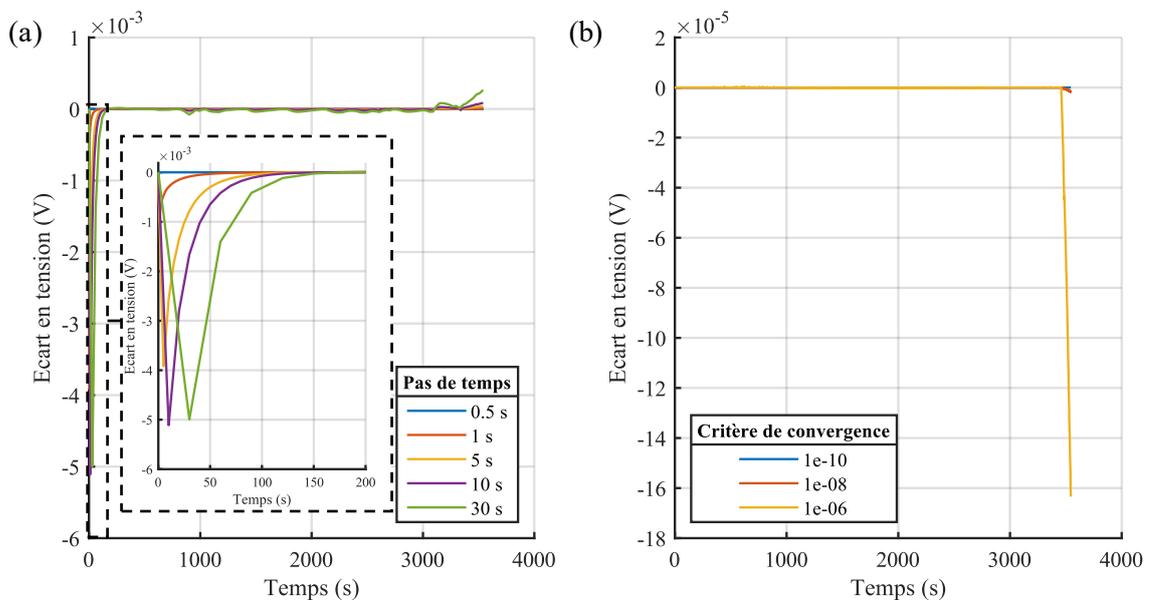
**Tableau II-3** Plan d'expérience de l'étude de sensibilité du pas de temps et du critère de convergence

	Valeur par défaut	Valeurs testées
Pas de temps (s)	10	[0,5 ; 1 ; 5 ; 10 ; 30]
Critère de convergence	$10^{-8}$	$[10^{-10} ; 10^{-8} ; 10^{-6}]$

Chaque configuration est testée en reprenant le précédent plan d'expérience. Les autres paramètres, y compris la densité de maillage, sont maintenus par défaut.

### II - 4.2.2. Influence sur la précision

Comme précédemment, la précision et la convergence du modèle sont estimées en prenant pour référence la configuration hypothétiquement la plus précise, soit un pas de temps de 0,5 s et un critère de convergence de  $10^{-10}$ . Il est donc encore une fois admis que le modèle soit robuste par rapport aux deux étudiés, et que cette configuration rende les erreurs numériques négligeables.



**Figure II-14** Ecart en tension en fonction du (a) pas de temps et du (b) critère de convergence (décharge 1C, 20 °V)

Les écarts en tension des simulations à 1C de décharge et 20 °C sont tracés sur la Figure II-14 afin de visualiser où se situent les erreurs les plus significatives. La taille du pas de temps

impacte principalement la toute première valeur calculée, l'écart pouvant atteindre plusieurs millivolts. Après le premier pas de temps, l'écart converge cependant rapidement vers des valeurs négligeables vis-à-vis de la précision des bancs d'essais. Au regard des valeurs prises par les courbes sur la Figure II-14.(b), il est admis que jusqu'à  $10^{-6}$ , le critère de convergence n'a aucune influence sur la précision du modèle. La valeur par défaut est donc retenue dans ce qui suit.

La Figure II-15 donne les valeurs RMSe de tension en fonction du pas de temps. Les graphes sont tracés sur une échelle semi-logarithmique. Les courbes convergent lorsque le pas de temps diminue, ce qui vérifie la robustesse du modèle vis-à-vis de ce paramètre. La précision diminue là encore lorsque la température diminue ou le C-rate augmente. Une différence importante entre la charge et la décharge peut être observée. En effet, l'erreur se situant exclusivement au premier pas de temps, elle est donc plus importante en début de charge à 0% de SOC lorsque la batterie est moins stable (cf. Figure II-8).

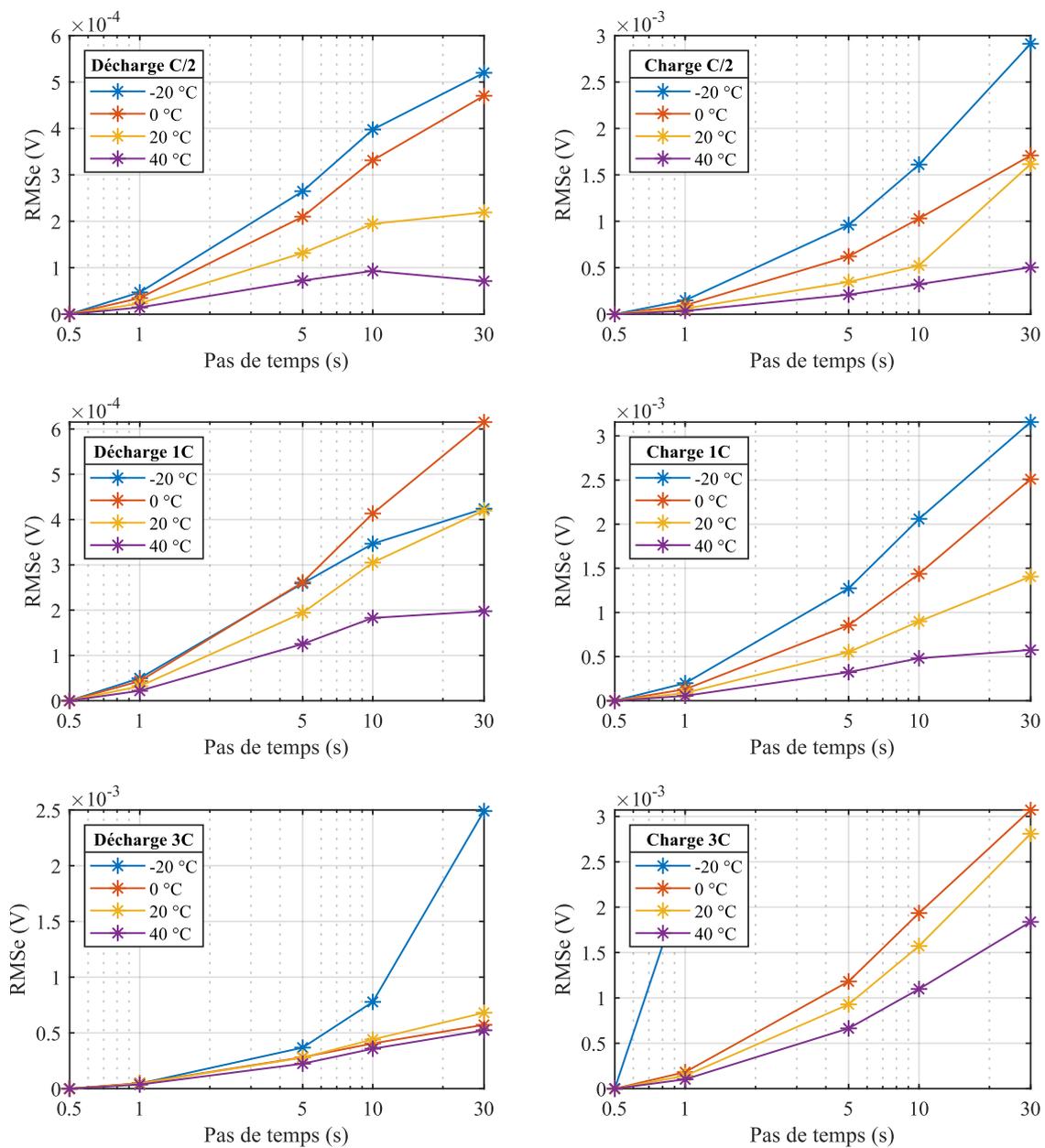


Figure II-15 RMSe de tension en fonction du pas de temps



### II - 4.2.3. Influence sur les coûts numériques

Les facteurs temps réel en fonction du pas de temps sont tracés sur la Figure II-16. Dans l'ensemble, le calcul dure plus longtemps avec un plus petit pas de temps. La décroissance de certaines courbes n'est toutefois pas parfaitement régulière, ce qui signifie que, pour un pas de temps plus long, le modèle peut nécessiter davantage d'itérations pour converger.

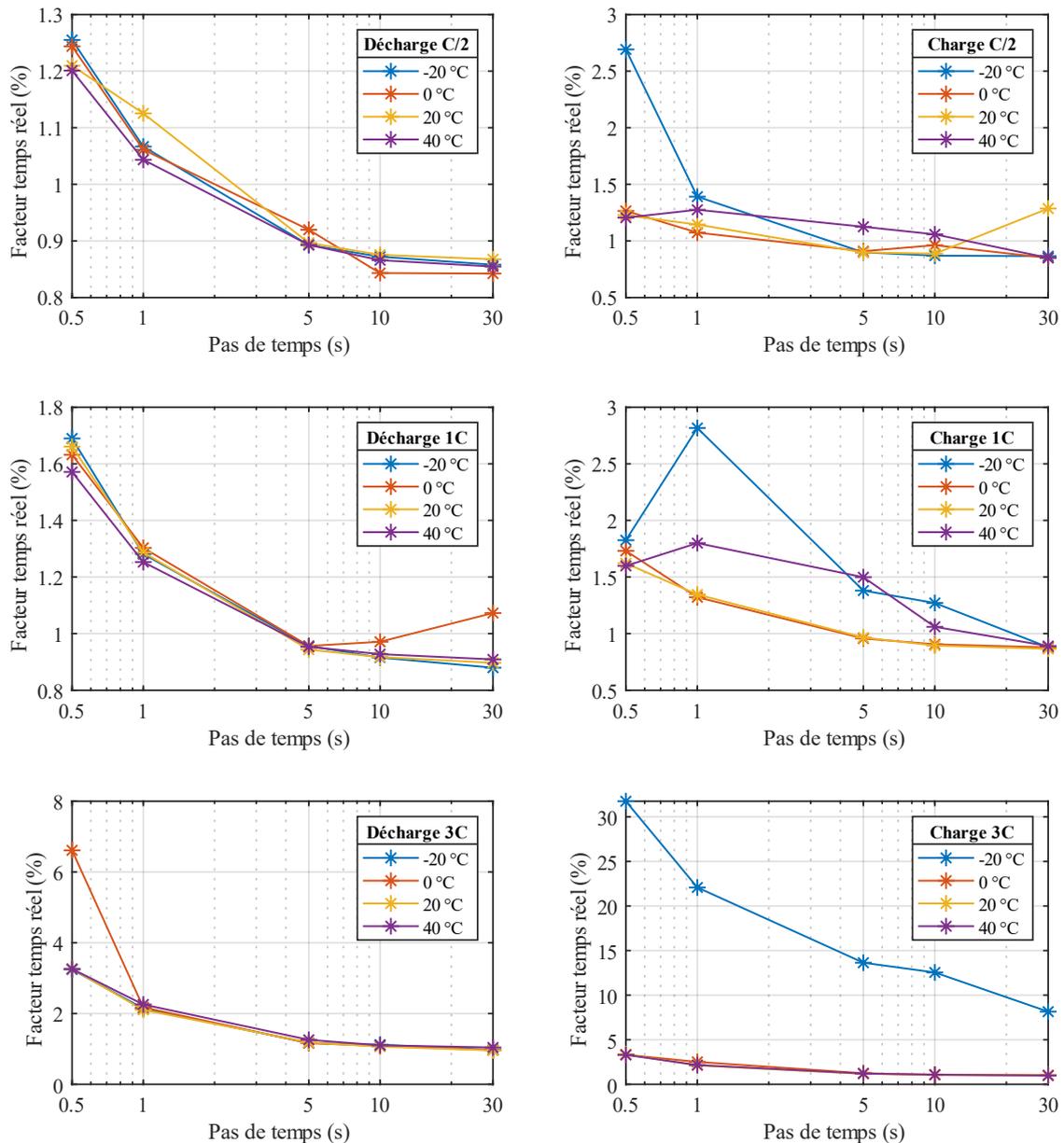


Figure II-16 Facteur temps réel en fonction du pas de temps

### II - 4.3. Choix des paramètres de résolution

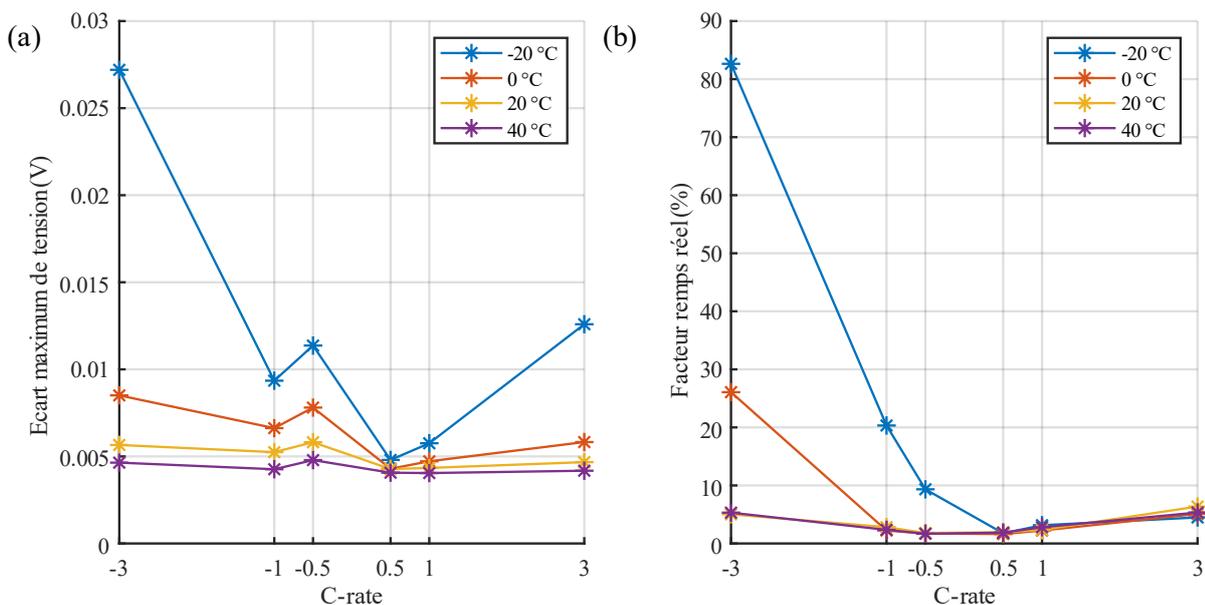
L'objectif de cette section consiste finalement à maximiser le rapport précision/coût du modèle tout en restant cohérent par rapport à la précision des moyens d'essais. L'incertitude de la tension mesurée avec les enceintes thermostatiques cellule étant de quelques millivolts (voir Tableau II-1), le modèle se doit d'être précis selon cet ordre de grandeur. Une meilleure précision serait, à l'inverse, superflue.

En considérant ces incertitudes de mesure et en se basant sur les études de sensibilités précédentes, les valeurs des paramètres de résolution sont donc identifiées de manière à viser une erreur de tension maximum de 5 mV tout en limitant la complexité du calcul. Ces valeurs sont précisées dans le Tableau II-4, qui indique également les paramètres d'une configuration qui servira de référence pour valider le choix.

La précision et les coûts numériques du modèle sont présentés sur la Figure II-17. Ici, la précision n'est plus évaluée à partir du RMSe, mais de l'écart maximum en tension. En effet, il a été montré que l'erreur de tension se situe exclusivement à SOC faible ou élevé. La limite de 5 mV est relativement respectée, mais le modèle perd rapidement en précision à basse température et C-rate élevé. Avec des points de fonctionnement moins critiques pour la batterie, l'écart de tension n'excède pas 10 mV. Le facteur temps réel varie entre 1,5% et 6% en fonction du C-rate, ce qui équivaut à des simulations d'environ 2 minutes. Il est bien plus élevé en décharge à basse température en raison du nombre d'itérations nécessaires pour converger.

**Tableau II-4** Paramètres de résolution numérique

	Configuration adoptée	Configuration de référence
Nombre de mailles : cathode	8	16
Nombre de mailles : anode	8	16
Nombre de mailles : séparateur	5	10
Nombre de mailles : particule cathodique	24	32
Nombre de mailles : particule anodique	24	32
Algorithme de résolution	Runge-Kutta explicite	Runge-Kutta explicite
Pas de temps	1 s	0,5 s
Critère de convergence	$10^{-8}$	$10^{-10}$
Nombre maximal d'itérations	100	100



**Figure II-17** Performances du modèle en fonction des paramètres de résolution adoptés : (a) Ecart maximum de tension, (b) facteur temps réel du modèle



## II - 5. Conclusion

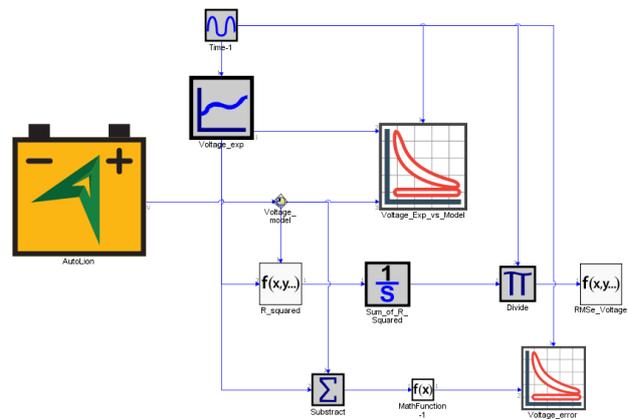
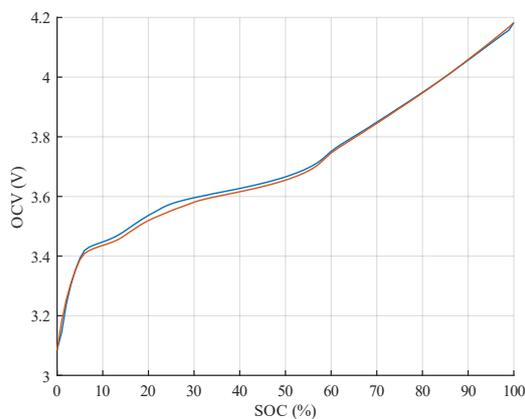
L'étude de sensibilité menée dans ce chapitre a permis de quantifier l'impact des paramètres de résolution numérique sur les performances du modèle tout en vérifiant sa robustesse. Relativement à la précision des bancs d'essais présentés en début de chapitre, le maillage cartésien et le critère de convergence exercent une influence négligeable sur la précision du modèle. Le maillage radial et le pas de temps sont donc les paramètres les plus impactant, sachant que l'erreur apparaît principalement aux SOC's extrêmes. La précision diminue significativement à basse température et C-rate élevé. De manière générale, affiner le maillage et diminuer le pas de temps augmente le temps de calcul.

L'étude numérique du modèle a été réalisée à partir d'une cellule d'exemple différente de la cellule employée pour les essais. Il est toutefois admis que les résultats présentés dans ce chapitre, y compris les valeurs numériques, soient représentatifs des performances du modèle quelle que soit la cellule modélisée.

Des valeurs adéquates ont donc été identifiées afin que la précision de modèle soit proche de celle des bancs d'essais tout en limitant la durée des simulations. Par rapport aux valeurs par défaut, le nombre de mailles radiales est donc augmenté, tandis que le pas de temps est diminué. Le maillage cartésien et le critère de convergence sont maintenus à leur valeur par défaut. Ces paramètres seront employés durant toute la suite de l'étude.



# Chapitre III - Caractérisation électrique et paramétrage du modèle électrochimique



La première étape de la modélisation des batteries se focalise sur leur comportement électrique. Dans cette optique, ce chapitre présente les essais de **caractérisation électrique** associés à la **calibration du modèle GT-AutoLion**. En raison du nombre important de paramètres réglables dans le modèle, la calibration est décomposée en plusieurs étapes :

- Paramétrage de la **structure géométrique** et de la **composition chimique** de la cellule à partir de données recueillies auprès d'un partenaire.
- Calibration des **paramètres statiques** de la batterie (capacité et OCP des électrodes) à partir des essais de caractérisation de l'**OCV**.
- Calibration des **paramètres dynamiques** de la batterie (diffusivités, densité de courant, conductivité électrique) à partir de **décharges CC**.
- **Validation** du modèle obtenu à partir de profils **CCCV** et **WLTP**.

Il est à noter que le modèle AutoLion est pré-calibré avec des valeurs par défaut et contient une large base de données de matériaux. Les paramètres du modèle non mentionnés dans ce chapitre sont maintenus à leur valeur par défaut. Ce choix est motivé par le faible impact que ces paramètres pourraient avoir vis-à-vis des essais réalisés, à la nécessité de diminuer les incertitudes de calibration, et au consensus bibliographique concernant certains paramètres.

Bien que l'étude thermique et la modélisation thermique de la cellule fassent particulièrement l'objet du Chapitre IV, la température est ici considérée en tant que point de fonctionnement. En outre, le modèle thermique isotherme intégré dans GT-AutoLion est exploité afin d'estimer l'évolution de température au sein de la cellule.

## III - 1. Structure et composition chimique

La première étape de la modélisation électrochimique d'une cellule consiste à définir sa géométrie et sa structure. Cette phase prend toute son importance car elle conditionne la plupart des grandeurs de la batterie, notamment la capacité électrique. Afin de ne pas répercuter et amplifier les erreurs de modélisations dues à des estimations grossières, A2MAC1, entreprise de benchmarking spécialisée dans le secteur automobile ayant accès à des moyens permettant le désassemblage et l'étude électrochimique des batteries, a partagé l'étude réalisée avec les cellules testées. Les données utiles à la modélisation sont synthétisées dans le Tableau III-1 et la Figure III-1.

Les informations géométriques fournies par A2MAC1 (cf. Figure III-1.(a), (b) et (c)) permettent de caractériser totalement les dimensions des feuillets constituant la batterie. Dans GT-AutoLion, le modèle géométrique correspondant à une cellule *pouch* est donc sélectionné et paramétré avec les valeurs indiquées dans le Tableau III-2.

Les données disponibles permettent également de paramétrer la composition chimique générale de la cellule, précisée dans le Tableau III-1.

Que ce soit à l'anode ou la cathode, la matière active est constituée d'un unique matériau inclus dans la base de données de GT-AutoLion. Les observations au microscope (cf. Figure III-1.(d)) montrent que les particules de matière active prennent des formes relativement sphériques, ce qui justifie l'emploi du modèle P2D. La taille de ces particules peut néanmoins varier sur une large échelle (cf. Figure III-1.(e)). Etant donné que le modèle n'accepte qu'une seule taille de particule, seule la valeur moyenne est retenue.

Pour chaque électrode, le type de liant et d'agent conducteur, ainsi que leur fraction massique, sont fournis. Toutefois, leur densité sera maintenue par défaut.

Les matériaux des collecteurs de courant sont le cuivre pour l'anode, et l'aluminium pour la cathode. Les paramètres par défaut (densité, conductivité) sont conservés car il s'agit des valeurs communément issues de la littérature.

Enfin, l'analyse de l'électrolyte révèle qu'il est composé des sels  $\text{LiPF}_6$  et  $\text{LiFSi}$  dissouts dans les solvants EC, PC et DMC. La base de données de GT-AutoLion ne contient que les compositions  $\text{LiPF}_6$ -EC-EMC et  $\text{LiPF}_6$ -EC-EMC-DMC. Le modèle le plus proche de la composition étudiée, à savoir le  $\text{LiPF}_6$ -EC-EMC, est donc sélectionné.

**Tableau III-1** Composition chimique des batteries

	Anode	Cathode
Matière active	Graphite	NMC 6222
Taille des particules	20 $\mu\text{m}$	17 $\mu\text{m}$
Liant	CMC (Carboxyméthylcellulose) SBR (Styrène-butadiène)	PVDF (Polyfluorure de vinylidène)
Agent conducteur :	/	Noir de carbone
Fraction massique :		
▪ matière active	0,959	0,953
▪ liant	0,041	0,028
▪ agent conducteur	0	0,019
Collecteur de courant	Cuivre	Aluminium





**Tableau III-2** Géométrie interne de la cellule

<b>Dimensions externes de la cellule</b>	
Largeur	93 mm
Hauteur	263 mm
Épaisseur	14,5 mm
Épaisseur de l'enveloppe	0,16 mm
<b>Dimensions du jelly roll</b>	
Largeur	92,68
Nombre de feuillets d'anode	32
<b>Épaisseur</b>	
Cathode	84 $\mu\text{m}$
Anode	107 $\mu\text{m}$
Séparateur	20 $\mu\text{m}$
Collecteur de courant à la cathode	12 $\mu\text{m}$
Collecteur de courant à l'anode	8 $\mu\text{m}$
<b>Hauteur</b>	
Cathode	259 mm
Anode	261,5 mm
Séparateur	262,68 mm
Collecteur de courant à la cathode	259 mm
Collecteur de courant à l'anode	251,5 mm
<b>Largeur</b>	
Cathode	89 mm
Anode	91,5 mm
<b>Structure aux extrémités</b>	
<i>Double-side anode</i>	
<b>Masse</b>	
Enveloppe	15,9 g



## III - 2. Calibration statique

Ce qui est désigné par « calibration statique » correspond à la calibration des paramètres liés à l'état d'équilibre de la batterie, en particulier les OCV des électrodes. Ces grandeurs sont déterminées à partir des essais de caractérisation de l'OCV de la batterie en fonction du SOC et de la température.

### III - 2.1. Caractérisation expérimentale de l'OCV

En toute rigueur, l'OCV de la cellule ne correspond pas à la tension à courant nul. En effet, après application d'un courant, les charges résiduelles se répartissent au sein de la cellule. Comme l'illustre la Figure III-2, ce phénomène nommé « relaxation » cause une évolution de la tension jusqu'à ce qu'un équilibre soit atteint. Ainsi, l'OCV correspond à la tension de la cellule lorsque celle-ci est à l'équilibre électrochimique et thermique.

En pratique, l'OCV est assimilée à la tension de la cellule après un certain temps de pause. Elle dépend du SOC et de la température de la cellule. De plus, elle présente un phénomène d'hystérésis en fonction de la charge et de la décharge.

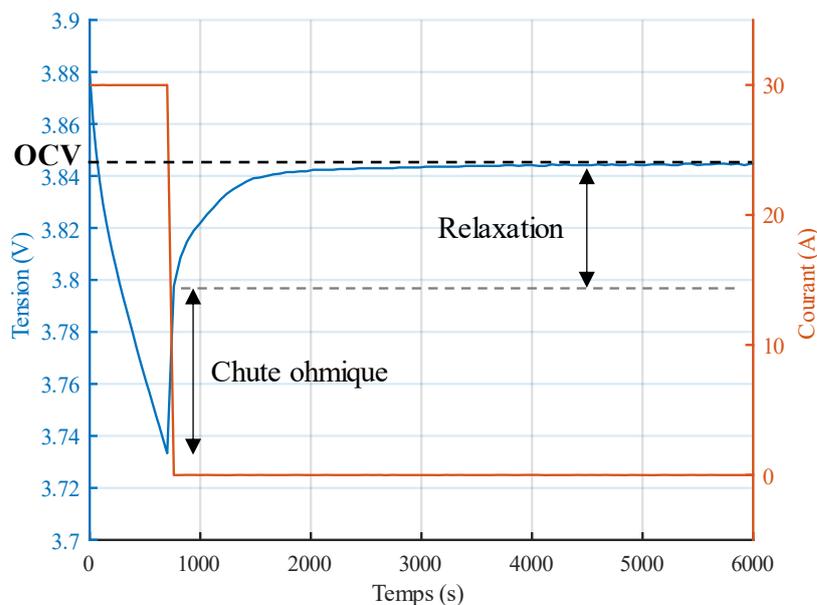


Figure III-2 Relaxation de la cellule

#### III - 2.1.1. OCV à 25 °C

Dans cette section, la température de l'enceinte thermostatique est fixée à 25 °C. En partant d'un état complètement chargé, l'essai consiste à décharger la cellule à C/2 jusqu'à atteindre un SOC donné, puis d'appliquer une pause. L'OCV est estimée en mesurant la tension de la cellule à la fin de la pause. Le profil est répété à différents SOC, de manière à décharger progressivement la cellule jusqu'à atteindre 0% de SOC. L'opération inverse est ensuite effectuée en chargeant progressivement la cellule à C/3, de 0% à 100% de SOC. Le SOC est défini par rapport à la capacité de la cellule préalablement mesurée lors d'une décharge nominale à 25 °C.

L'OCV est déterminé avec 2 essais en variant le temps de pause et les SOC testés. Le plan d'expérience est indiqué dans le Tableau III-3. Comparé à l'essai n°2, le temps de pause est

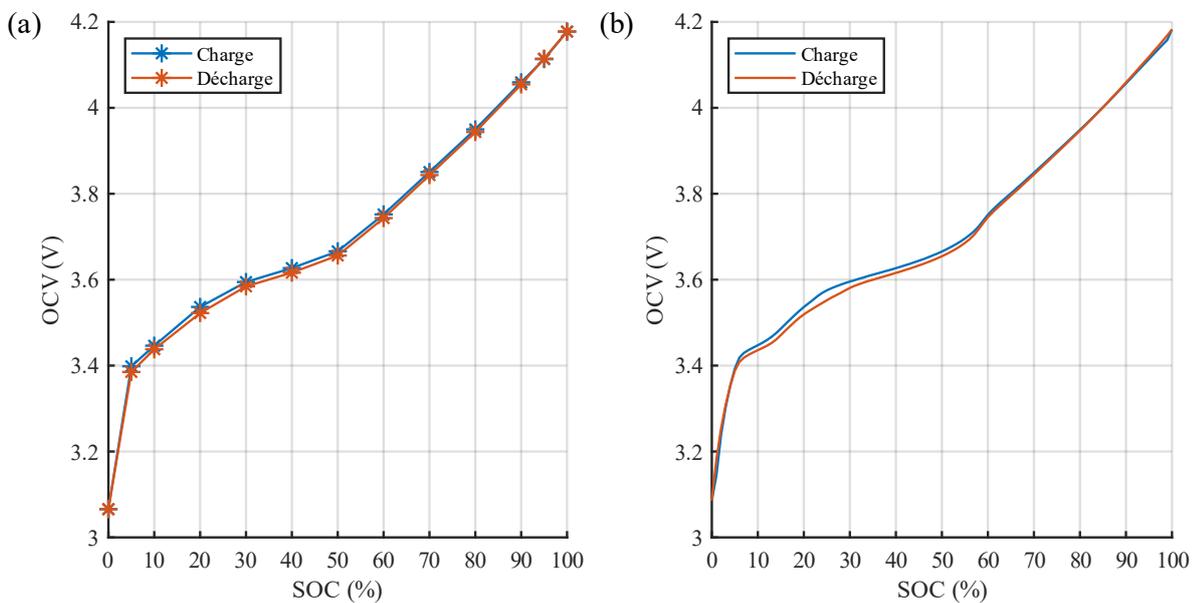
plus court avec l'essai n°1, et l'OCV est uniquement mesuré tous les 10% de SOC. Même s'il est plus rapide, l'essai n°1 fournit donc une courbe d'OCV à priori moins fine et moins précise.

L'essai n°2 est réalisé avec quatre cellules, tandis que l'essai n°1 est réalisé avec douze cellules (dont les quatre cellules de l'essai n°2). Lors de ces essais, quatre thermocouples de type K sont répartis de façon équidistante sur la longueur de la surface supérieure de la cellule (voir Figure II-7). Les thermocouples permettent de vérifier que l'équilibre thermique est effectivement atteint lors de la mesure de l'OCV.

**Tableau III-3** Plan d'expérience de l'essai de caractérisation de l'OCV à 25 °C

	Essai n°1	Essai n°2
SOC	{0, 5, 10, 20, ..., 80, 90, 95, 100}	{0, 1, 2, 3, ..., 97, 98, 99, 100}
Temps de pause	1h	2h
Nombre de cellules testées	12	4

En moyennant les valeurs mesurées avec toutes les cellules testées, les courbes d'OCV obtenues avec les deux essais sont tracées sur la Figure III-3. L'essai n°1 permet de capturer l'allure générale de l'OCV, mais empêche d'en distinguer finement les variations, en particulier entre 0% et 60% de SOC. C'est également dans cet intervalle que le phénomène d'hystérésis est le plus significatif. Entre 60% et 100% de SOC, l'OCV adopte un comportement linéaire sans hystérésis.



**Figure III-3** OCV mesuré à 25 °C avec (a) l'essai n°1 et (b) l'essai n°2

L'hystérésis de l'OCV est quantifiée sur la Figure III-4, où est représenté l'écart absolu entre les OCV de charge et de décharge. L'erreur de mesure associée au calcul de l'hystérésis est également indiquée sur le graphe en reprenant les données du Tableau II-1. L'hystérésis est donc particulièrement significative entre 15% et 30% de SOC, car elle excède l'erreur de mesure. Elle sera donc prise en considération dans la modélisation. Un écart important apparaît également entre 0% et 5% de SOC, mais est davantage lié à l'instabilité inhérente de la cellule à SOC faible.



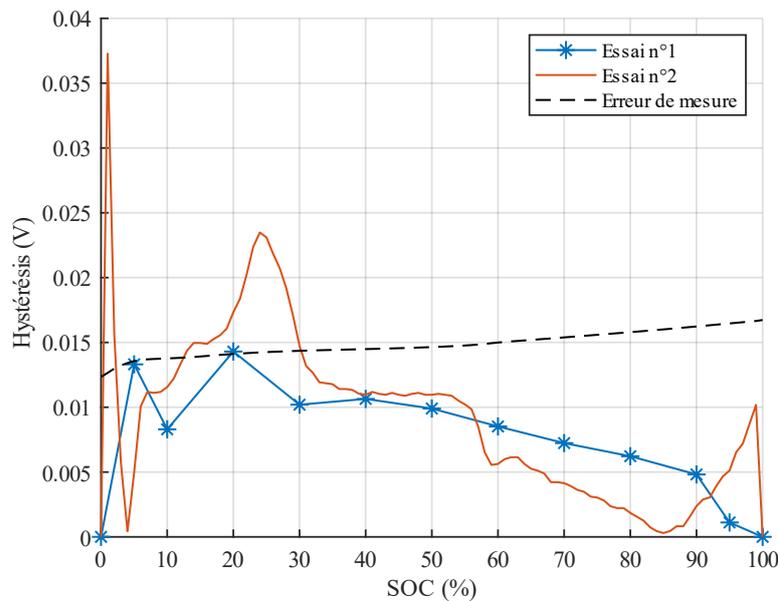


Figure III-4 Hystérésis de l'OCV

Finalement, les informations associées à la dispersion et la précision de la mesure de l'OCV sont indiquées sur la Figure III-5. D'une part, la Figure III-5.(a) donne l'écart maximum entre les OCV mesurées par les douze cellules. Que ce soit en charge ou en décharge, l'écart reste bien en deçà de l'erreur de mesure. Nous pouvons alors considérer que la dispersion de l'OCV est négligeable d'une cellule à une autre. L'OCV moyennée entre les différentes cellules sera donc adoptée pour la modélisation.

La Figure III-5.(b) donne l'écart entre les OCV moyennes issues des deux essais. Là encore, l'écart demeure très faible comparée à l'erreur de mesure. Vis-à-vis de la précision des moyens d'essai employés, une pause de 1h apparaît donc suffisante pour l'estimation de l'OCV.

Il est notable que sur les deux graphes, des écarts importants apparaissent à très faible SOC. Cela traduit une fois encore l'instabilité de la cellule dans cette plage de fonctionnement. Cette instabilité sera ignorée durant la phase de modélisation.

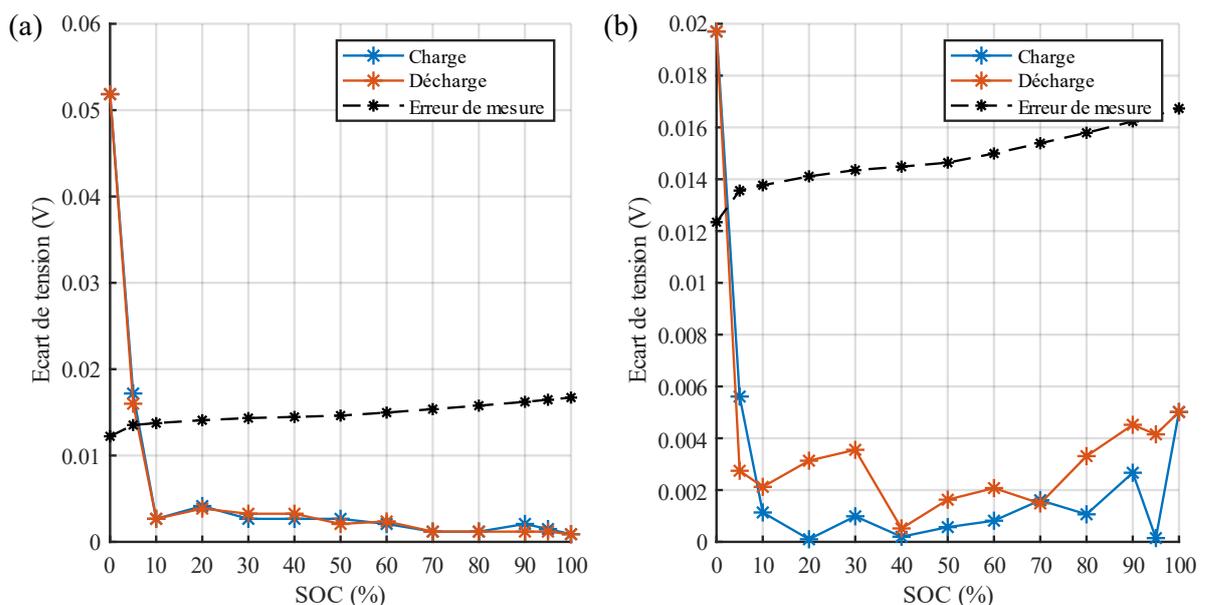
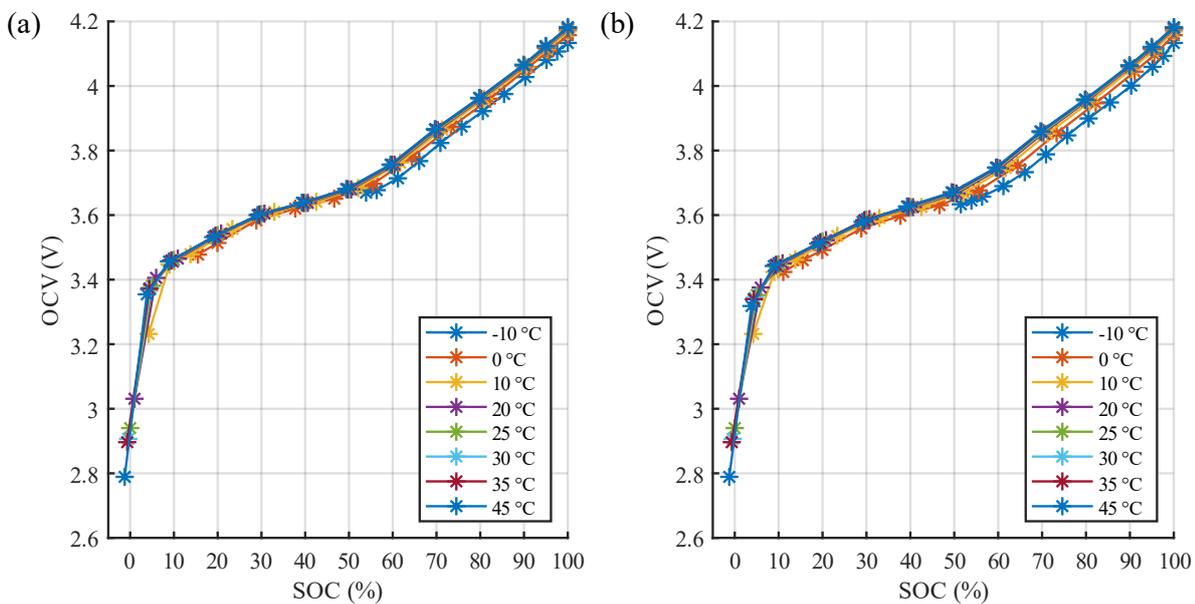


Figure III-5 Dispersion de l'OCV : (a) écart maximum entre les cellules de l'essai n°1, (b) écart entre l'essai n°1 et l'essai n°2

### III - 2.1.2. OCV à différentes température

L'OCV a également été estimée entre  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Elle a été extraite à partir des essais HPPC détaillés en annexe A-1, en relevant la tension à l'issue de la pause succédant chaque mise à SOC. Plus concrètement, la condition d'obtention de l'OCV est équivalente à l'essai n°1 présenté dans la section précédente. Ces essais ont été réalisés avec quatre cellules. L'étude de l'OCV à  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  a montré que dans ces conditions, la mesure de l'OCV reste fiable.

En moyennant les valeurs sur les quatre cellules, les courbes d'OCV en charge et en décharge sont tracées sur la Figure III-6. Par commodité lors des essais, le SOC était défini par rapport à la capacité associée à une décharge nominale réalisée à la température d'essai. Sur la figure, toutes les courbes sont tracées par rapport à la capacité d'une décharge nominale à  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  dans un souci de cohérence. Que ce soit en charge ou en décharge, l'OCV diminue à mesure que la température diminue, en particulier pour les températures inférieures à  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



**Figure III-6** OCV mesuré à différentes températures en (a) charge et en (b) décharge

En notant que les courbes sur la Figure III-6 suivent le même comportement pour toute température, il est possible d'adapter les courbes d'OCV issues de l'essai n°2 en fonction de la température. Considérons les grandeurs de référence  $SOC_{ref}$  et  $OCV_{ref}$  telles que la Figure III-3 représente les courbes  $OCV_{ref} = f(SOC_{ref})$ . Afin de tracer les courbes  $OCV = f(SOC)$  en fonction de la température  $T$  (en  $^{\circ}\text{C}$ ) à partir des courbes de référence, les coefficients  $\alpha_{SOC}$  et  $\alpha_{OCV}$  sont définis par les relations suivantes :

$$SOC(T) = \alpha_{SOC}(T) \cdot (SOC_{ref} - 100) + 100 \quad (\text{III-1})$$

$$OCV(T) = \alpha_{OCV}(T) \cdot (OCV_{ref} - OCV_{ref,100}(T)) + OCV_{100}(T) \quad (\text{III-2})$$

Dans l'équation (III-2), l'indice 100 désigne l'OCV mesurée à 100% de SOC. La grandeur  $OCV_{100}$  est représentée sur la Figure III-7. Elle peut être interpolée par une exponentielle décroissante, ce qui montre que l'OCV converge à mesure que la température augmente. Les coefficients  $\alpha_{SOC}$  et  $\alpha_{OCV}$  quantifient l'allongement horizontal et vertical de la courbe d'OCV en fonction de la température. Ils sont calibrés de manière à corrélérer aux valeurs de la Figure III-6. Les résultats de la calibration sont rassemblés dans le Tableau III-4, et les courbes d'OCV associées sont tracées sur la Figure III-8.



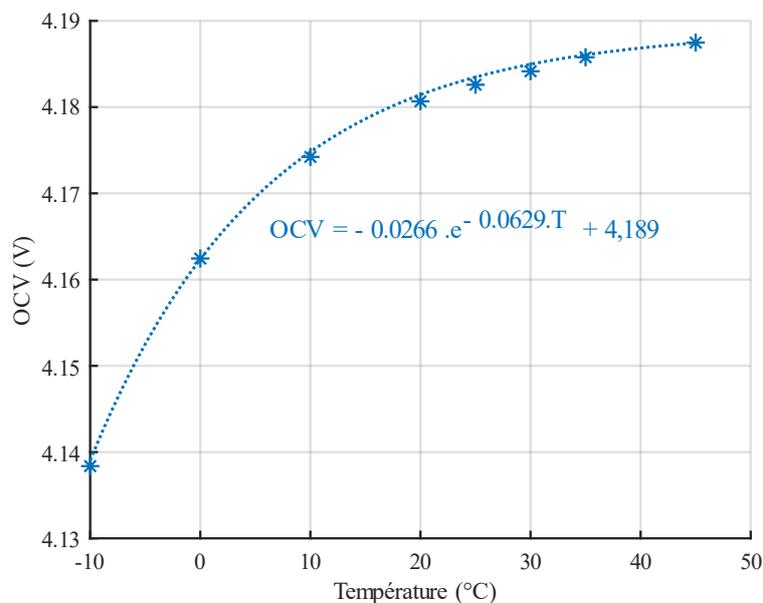


Figure III-7 OCV à 100% de SOC

Tableau III-4 Calibration des courbes d'OCV

	Température							
	-10 °C	0 °C	10 °C	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C	45 °C
$\alpha_{SOC}$ (charge)	0,937	0,966	0,982	0,997	1,000	1,003	1,004	1,007
$\alpha_{SOC}$ (décharge)	0,939	0,968	0,982	0,996	1,000	1,002	1,003	1,005
$\alpha_{OCV}$ (charge)	0,932	0,969	0,984	0,997	1,000	1,002	1,005	1,007
$\alpha_{OCV}$ (décharge)	0,973	0,984	0,991	0,999	1,000	1,001	1,003	1,006

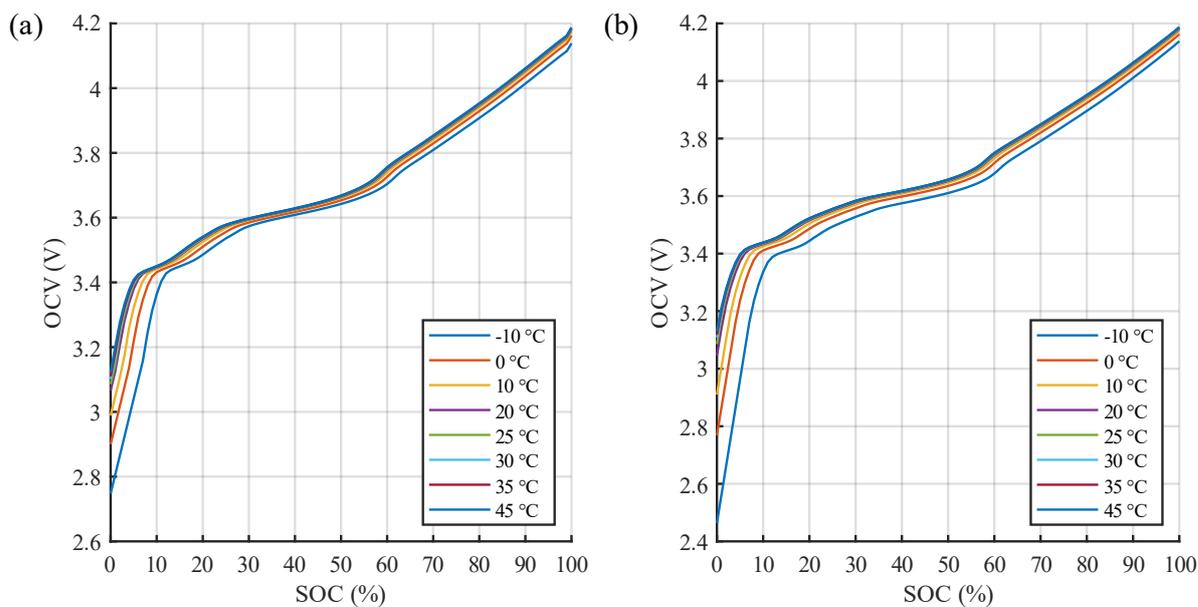


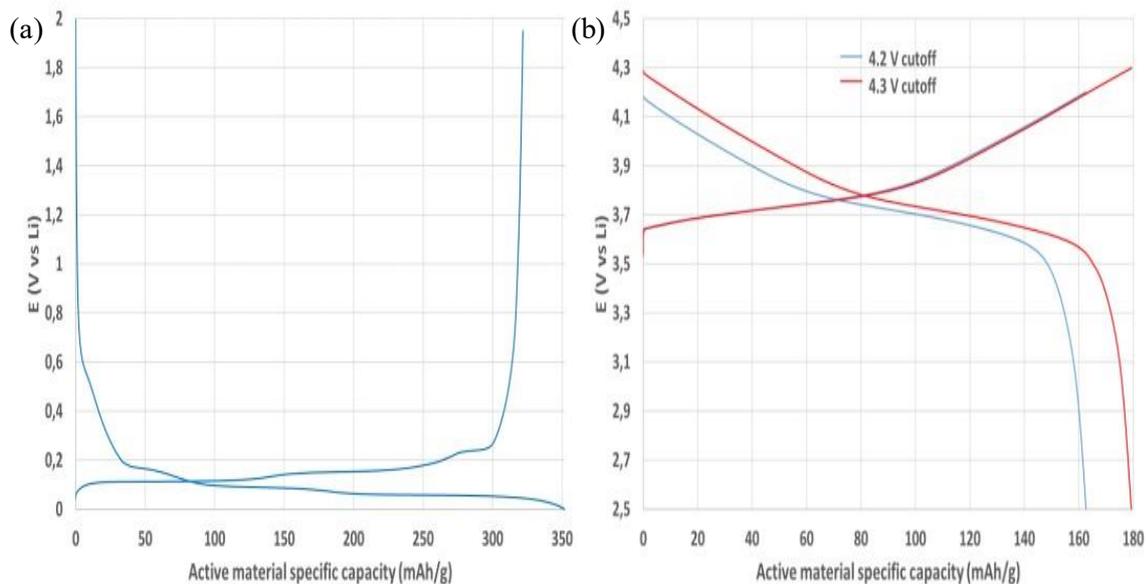
Figure III-8 OCV corrélé à différentes températures en (a) charge et (b) décharge

## III - 2.2. Modélisation de l'OCV

Tout comme la tension d'une batterie est la différence des potentiels cathodique et anodique, l'OCV est la différence entre les OCP de la cathode et de l'anode. Dans un modèle électrochimique, ce sont ces grandeurs qui sont paramétrées. Des valeurs d'OCP du graphite et du NMC 622 sont intégrées dans la base de données de GT-AutoLion. Néanmoins, même en ajustant plusieurs paramètres, la courbe d'OCV du modèle manque de fidélité par rapport aux données expérimentales, en particulier à faible SOC. Les OCP de l'anode et de la cathode seront donc implémentées manuellement. L'hystérésis sera également prise en compte, puisque GT-AutoLion permet cette option.

### III - 2.2.1. Corrélation entre l'OCV de la cellule et l'OCP des électrodes

Dans un premier temps, l'objectif consiste à extraire les courbes d'OCP à partir de l'OCV expérimentale. Pour cela, les travaux d'A2MAC1 sont à nouveau exploités. En effet, l'étude fournit les courbes des potentiels des électrodes mesurés à 25 °C et C/20 en charge et en décharge. Ces courbes, indiquées sur la Figure III-9, sont prises comme référence pour l'OCP à 25 °C.

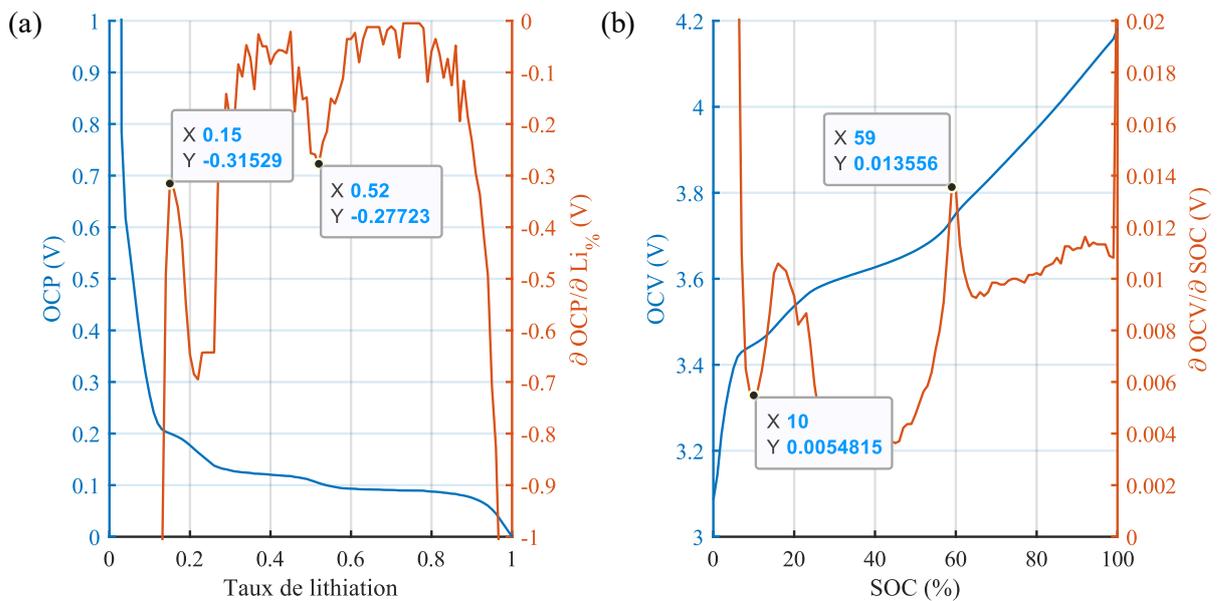


**Figure III-9** Potentiel de (a) l'anode et de (b) la cathode à 25 °C et C/20 (source : A2MAC1)

La forme des courbes sur la Figure III-9 montre que, si l'allure générale de l'OCV est due à l'OCP de la cathode, les variations plus fines sont en revanche causées par l'OCP de l'anode. En traçant les dérivées de l'OCP anodique et de l'OCV par rapport au taux de lithiation  $Li\%$  (ou de charge) comme le montre la Figure III-10, il est alors possible de corrélérer le taux de lithiation à l'anode avec le SOC de la cellule. Ainsi, les taux de lithiation de 0,15 et 0,52 correspondent respectivement à 10% et 59% de SOC au niveau de la cellule. Il sera admis que l'évolution du taux de lithiation est linéaire par rapport à l'évolution du SOC, autrement dit qu'il existe deux coefficients  $\alpha_0$  et  $\alpha_1$  tels que :

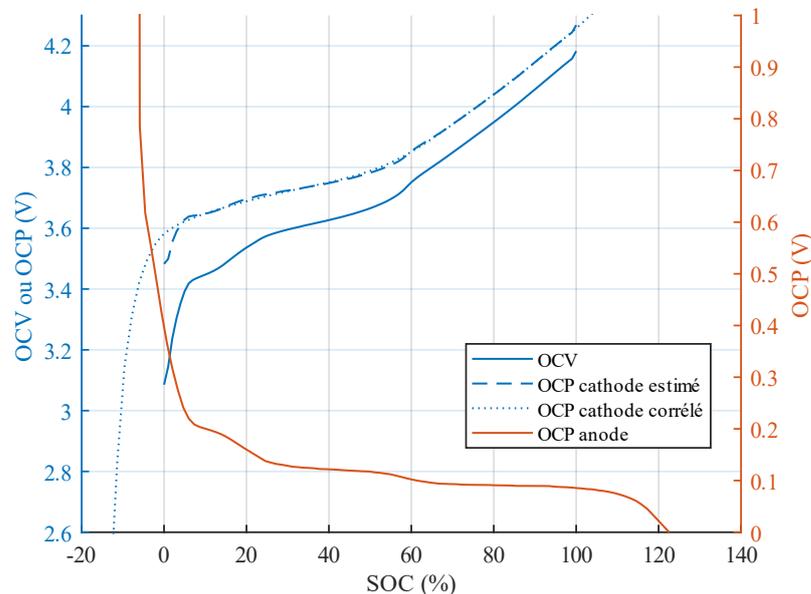
$$SOC = \alpha_1 \cdot Li\% + \alpha_0 \quad (III-3)$$





**Figure III-10** Corrélation entre le taux de lithiation à l'anode et le SOC :  
 (a) dérivée de l'OCP anodique, (b) dérivée de l'OCV

L'extraction de l'OCP de la cathode, illustrée sur la Figure III-11, s'effectue ensuite en plusieurs étapes. Tout d'abord, en traçant l'OCP de l'anode en fonction du SOC, l'OCP de la cathode peut être estimé à partir de l'égalité  $OCP_{cathode} = OCV + OCP_{anode}$ . La forme de l'OCP manque toutefois de cohérence physique à faible SOC. Pour corriger cela, l'OCP fourni par A2MAC1 (cf. Figure III-9.(b)) est repris et corrélé l'OCP estimé. En pratique, cela revient à déterminer le décalage vertical de l'OCV ainsi que les coefficients  $\alpha_0$  et  $\alpha_1$  de l'équation (III-3).



**Figure III-11** Extraction de l'OCP de la cathode

Il est précisé que, par commodité, seule l'anode est supposée présenter un phénomène d'hystérésis (ce qui se justifie avec la Figure III-9). L'OCP de la cathode ainsi obtenu, et par conséquent indépendant de la charge ou de la décharge, permet finalement de déterminer l'OCP de l'anode par l'opération inverse  $OCP_{anode} = OCP_{cathode} - OCV$ . Les résultats sont présentés sur la Figure III-12. Ces courbes sont donc adoptées pour modéliser l'OCV de la cellule à 25 °C.

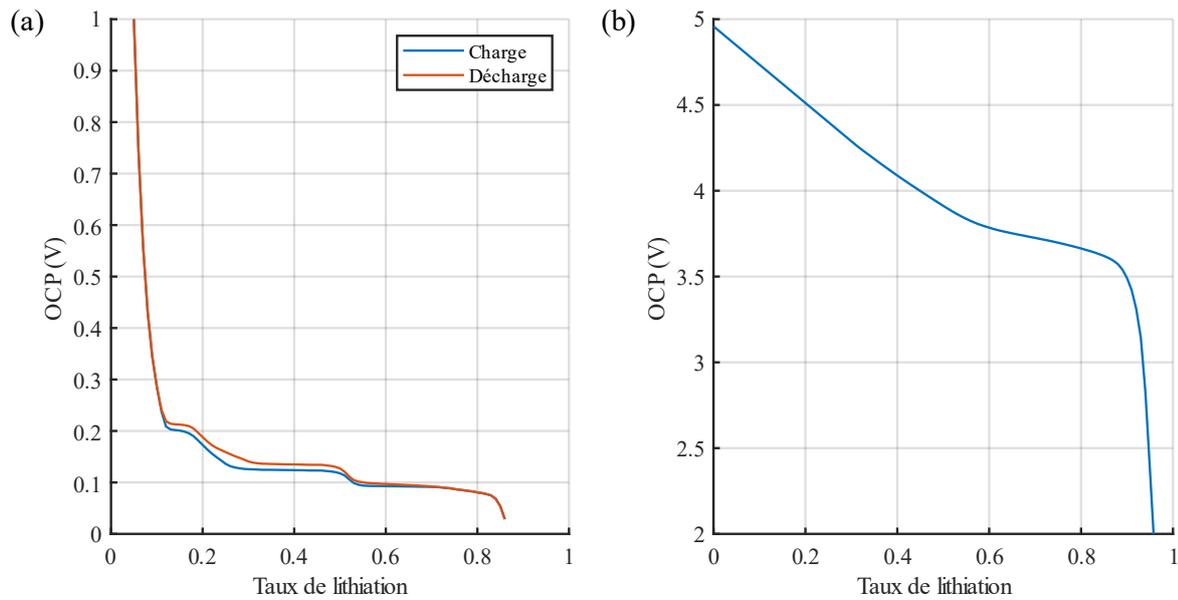


Figure III-12 OCP de (a) l'anode et de (b) la cathode à 25 °C

### III - 2.2.2. Calibration du modèle

En plus des OCP, l'OCV permet de calibrer les paramètres électrochimiques relatifs à la capacité électrique de la batterie, notamment la porosité et les capacités spécifiques de chaque électrode. En outre, l'OCV est une grandeur indépendante des phénomènes résistifs et diffusifs de la cellule. La phase de calibration dynamique dans la section III-3 n'affectera donc pas les résultats de cette section. Il est également rappelé que les données expérimentales employées pour la calibration de l'OCV sont issues de la Figure III-8.

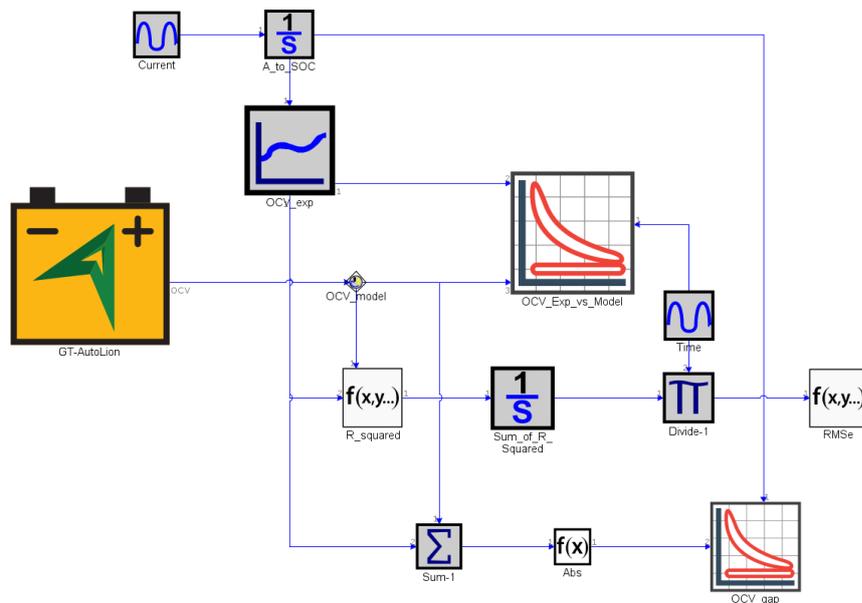
GT-Suite inclut GT-Optimizer, un module permettant la calibration de paramètres au moyens d'algorithmes d'optimisation. Pour toute la suite de l'étude, l'algorithme génétique et son paramétrage par défaut sont adoptés. La fonction objectif de l'algorithme consiste à corrélérer une grandeur  $X$  en minimisant la racine de l'erreur quadratique moyenne (RMSe - *Root Mean Square error*) définie par :

$$RMSe = \sqrt{\frac{\int_0^{\Delta t} (X_{mod} - X_{exp})^2 \cdot dt}{\Delta t}} \quad (III-4)$$

où  $\Delta t$  représente la durée virtuelle de l'essai, et les indices *mod* et *exp* indiquent respectivement la grandeur modélisée et la grandeur expérimentale. Lorsqu'un paramètre est calibré simultanément pour plusieurs points de fonctionnement, la RMSe moyenne est minimisée. Contrairement à la méthode des moindres carrés, la RMSe permet ainsi d'éviter le biais associé à des  $\Delta t$  différents lors d'une calibration simultanée. L'implémentation du calcul de la RMSe au sein de GT-Suite est illustré sur la Figure III-13.

Connaissant les OCP à 25 °C (voir Figure III-12), les porosités de l'anode et de la cathode sont dans un premier temps calibrées. Les capacités spécifiques de la matière active sont maintenues à leur valeur par défaut. Dans le modèle GT-AutoLion, la porosité des électrodes est usuellement représentée par la capacité surfacique de la cathode (*capacity loading*), et par le rapport de capacité entre l'anode et la cathode (*N/P ratio*). Le modèle permet de tracer l'OCV instantanée de la cellule. L'OCV du modèle est alors corrélée à l'OCV expérimentale le temps d'une décharge complète à C/2. Préalablement, l'OCV à 100% de SOC est implémenté dans le modèle en reprenant la courbe d'interpolation de la Figure III-7.



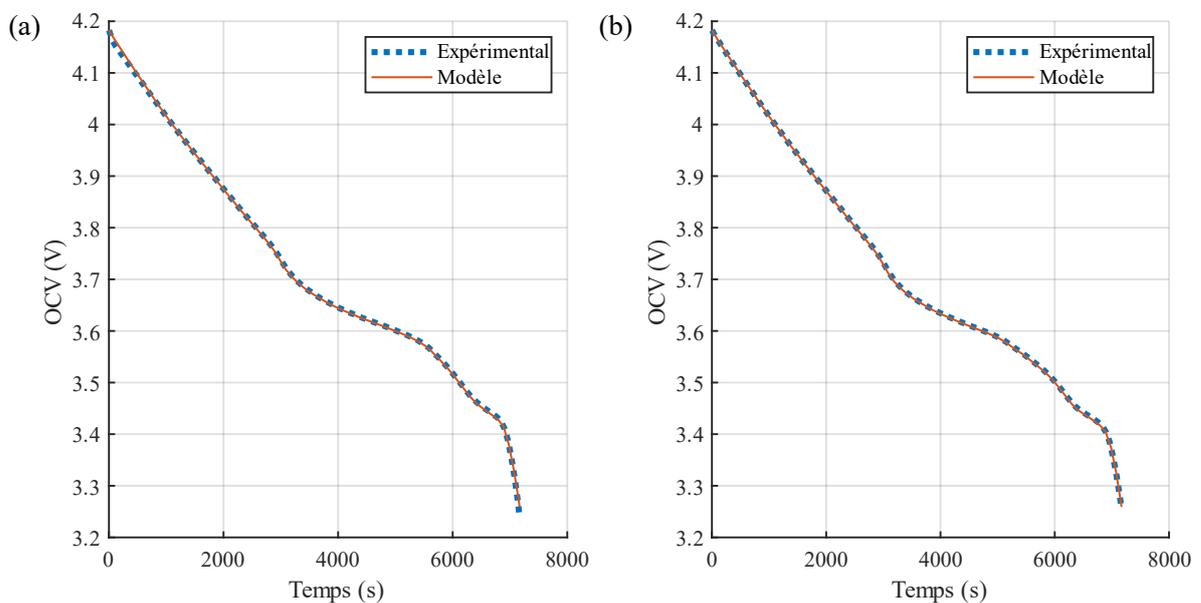


**Figure III-13** Modèle GT-AutoLion et calcul du RMSe au sein de l'environnement GT-Suite

La calibration simultanée de l'OCV en charge et en décharge donne les résultats suivants :

- *capacity loading* : 5,18 mAh.cm<sup>-2</sup> (porosité : 0,24)
- *N/P ratio* : 1,10 (porosité : 0,33)

Les résultats de la calibration sont présentés sur la Figure III-14. Les valeurs RMSe valent 2,9 mV en charge et 1,6 mV en décharge.



**Figure III-14** Calibration de l'OCV à 25 °C en (a) charge et (b) décharge

Les paramètres calibrés ci-dessus sont indépendants des conditions d'opération. La prochaine étape consiste donc à calibrer les OCP de manière à rendre compte de l'évolution de l'OCV en fonction de la température. Il est admis que seul l'OCP de l'anode change avec la température. De façon analogue à ce qui a été fait en section III-2.1.2 avec l'OCV expérimentale, trois paramètres associés à l'OCP de l'anode à 25 °C sont calibrés :

- X shift : coefficient multiplicateur du taux de lithiation
- X multiplier : offset du taux de lithiation (décalage horizontal de l'OCP)
- Y shift : offset de l'OCP (décalage vertical)

Les résultats de la calibration sont rassemblés ci-dessous dans le Tableau III-5. Lorsque la température est inférieure à  $-10\text{ °C}$  ou supérieure à  $45\text{ °C}$ , les paramètres sont estimés par extrapolation linéaire.

**Tableau III-5** Calibration de l'OCP de l'anode en fonction de la température

		Température							
		$-10\text{ °C}$	$0\text{ °C}$	$10\text{ °C}$	$20\text{ °C}$	$25\text{ °C}$	$30\text{ °C}$	$35\text{ °C}$	$45\text{ °C}$
Charge	X shift (%)	2,4	1,7	0,7	0,2	-0,1	-0,2	-0,3	-0,5
	X multiplier ( $\emptyset$ )	0,92	0,96	0,97	0,99	0,99	1,00	1,00	1,00
	Y shift (mV)	3,7	4,9	-3,5	-2,5	-4,1	-4,9	-4,2	-6,7
	RMS <sub>e</sub> (mV)	3,2	4,8	2,0	2,3	2,4	2,5	2,9	2,8
Décharge	X shift (%)	4,4	2,5	1,4	0,3	0,0	-0,4	-0,4	-0,5
	X multiplier ( $\emptyset$ )	0,93	0,95	0,97	0,99	1,00	1,00	1,01	1,00
	Y shift (mV)	46,8	12,7	5,0	0,0	-1,4	-4,8	-4,3	-7,3
	RMS <sub>e</sub> (mV)	11,4	2,9	0,7	0,6	1,0	1,0	1,1	1,7

### III - 3. Calibration dynamique

Le comportement dynamique est associé aux phénomènes liés à la batterie en fonctionnement, par opposition à son état d'équilibre. On s'intéresse donc dans cette section aux paramètres diffusifs et conductifs du modèle, qui sont calibrés à partir de décharges CC.

La phase de calibration dynamique sera effectuée en deux temps. Tout d'abord, le modèle est calibré aux températures supérieures à  $20\text{ °C}$ . Dans cette plage de fonctionnement, les paramètres de la cellule sont en effet moins impactés par les changements de température, et il est donc plus commode d'identifier la sensibilité des paramètres sur le comportement du modèle. Les résultats de la calibration sont ensuite extrapolés puis corrigés à basse température.

#### III - 3.1. Essais de décharges CC

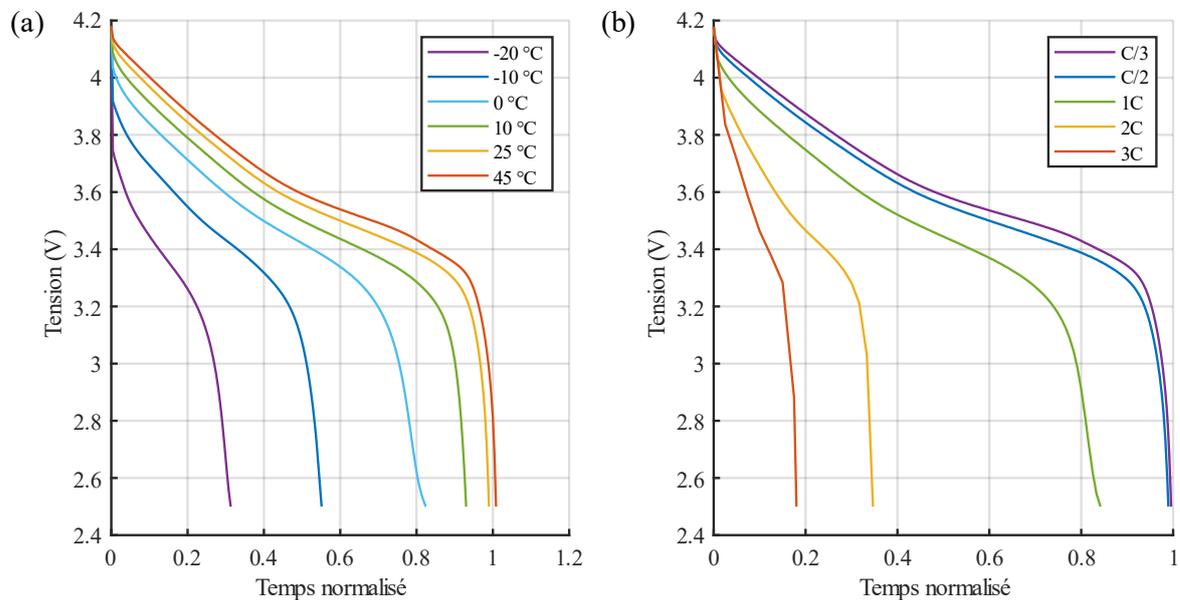
Les essais de décharge CC consistent à décharger complètement la batterie selon un C-rate et une température donnée. Dans le cadre de ces essais, un ventilateur axial est placé à quelques centimètres au-dessus de la cellule, de manière à ce que le flux d'air soit normal à la grande surface de la cellule. Le ventilateur, de puissance  $16,5\text{ W}$ , délivre  $145\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$  de débit et mesure  $12\text{ cm}$  de diamètre. Il est employé pour compenser l'échauffement des cellules en augmentant la puissance de convection thermique avec l'air de l'enceinte thermostatique. Ce faisant, la cellule s'échauffe moins en cours de décharge, en particulier à basse température et haut C-rate. Cela facilitera donc la calibration du modèle en fonction de la température.

Lors de la décharge, la tension est mesurée à une fréquence de  $33,3\text{ mHz}$  (soit une période de  $30\text{ s}$ ). Quatre cellules sont testées en appliquant les points de fonctionnement suivants :

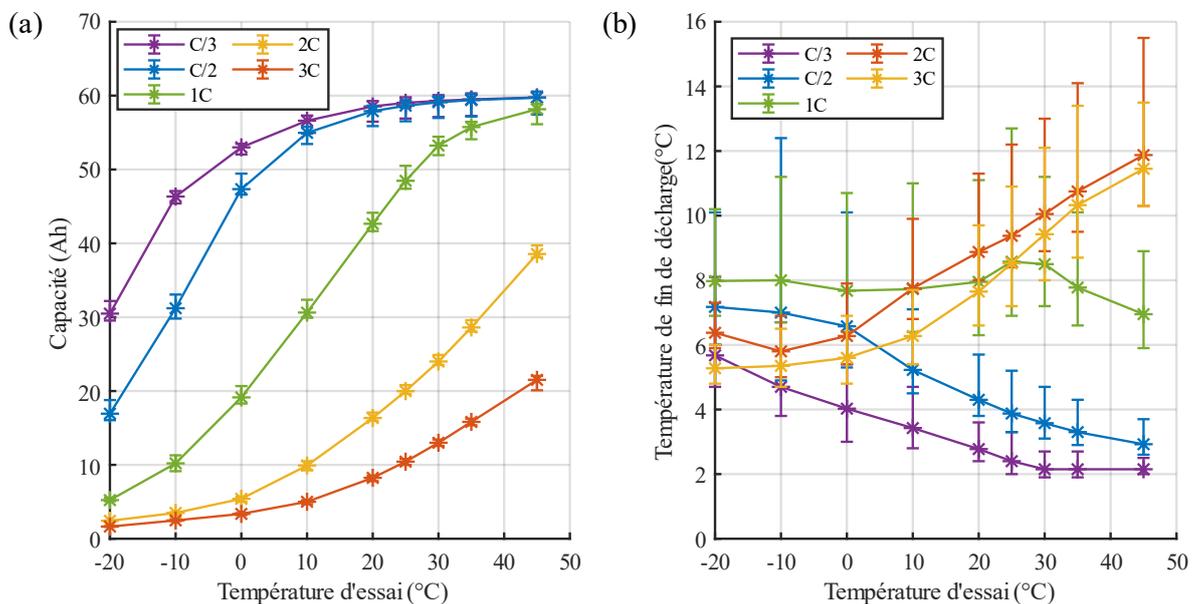
- C-rate :  $1/3$ ,  $1/2$ ,  $1$ ,  $2$ ,  $3$
- Température :  $-20\text{ °C}$ ,  $-10\text{ °C}$ ,  $0\text{ °C}$ ,  $10\text{ °C}$ ,  $20\text{ °C}$ ,  $25\text{ °C}$ ,  $30\text{ °C}$ ,  $35\text{ °C}$ ,  $45\text{ °C}$



Pour l'une des quatre cellules, les tensions de décharge sont tracées sur la Figure III-15 en fonction de la température et du C-rate. Afin de comparer les différents points de fonctionnement, les courbes ne sont pas tracées en fonction du temps  $t$ , mais du temps normalisé au C-rate, nommé  $t_{C-rate}$ , tel que  $t_{C-rate} = t \text{ (s)}/3600 \cdot C\text{-rate}$ . Les graphes montrent alors que le comportement de la cellule dépend fortement du point de fonctionnement, et que la phase de calibration devra nécessairement considérer l'ensemble de la plage d'utilisation de la cellule.



**Figure III-15** Décharges CC : (a) C/2 en fonction de la température, (b) 25 °C en fonction du C-rate



**Figure III-16** Cartographie des décharges CC : (a) capacité, (b) élévation de température

Les décharges CC permettent de tracer sur la Figure III-16.(a) une cartographie de la capacité des cellules en fonction de la température et du C-rate. Les barres d'erreurs illustrent la dispersion des valeurs entre les quatre cellules. De la même manière, l'élévation de température en fin de décharge est indiquée sur la Figure III-16.(b). La mise en place de ventilateurs permet de restreindre l'échauffement des cellules jusqu'à 10 °C selon le point de fonctionnement. Il reste néanmoins nécessaire de savoir estimer la température de la cellule via un modèle thermique pour que la calibration du modèle soit pertinente. D'autre part, il est

observé que la dispersion de température entre les cellules coïncide avec la dispersion de capacité (en effet, une température plus élevée implique une capacité plus élevée). Il apparaît donc peu judicieux d'utiliser une courbe de tension moyenne comme donnée de calibration, comme cela avait été fait avec l'OCV. Il est donc décidé de se baser sur une seule cellule pour calibrer le modèle GT-AutoLion.

### III - 3.2. Calibration à haute température

Dans cette section, le modèle est calibré avec les six paramètres suivants :

- Diffusivité du graphite
- Diffusivité du NMC
- Diffusivité ionique de l'électrolyte
- Conductivité diffusionnelle de l'électrolyte
- Densité de courant d'échange du NMC
- Coefficient de transfert thermique entre la cellule et le milieu extérieur

Ces paramètres ont été identifiés à l'issue d'une étude de sensibilité succincte, en se basant sur la notice de GT-AutoLion et à travers la littérature. En outre, des paramètres offrant un comportement similaire mais de moindre impact ne sont pas retenus.

L'objectif de la calibration est de déterminer les paramètres inconnus du modèle pour qu'ils soient valables sur la plage de fonctionnement la plus large possible. Calibrer le modèle en une seule fois avec la totalité des données expérimentales ne garantirait pas de trouver la solution la plus précise, et prendrait beaucoup de temps. Le modèle est donc calibré progressivement en fonction de la sensibilité des paramètres sur les différents points de fonctionnement. La base de données de GT-AutoLion est adoptée. La calibration du modèle s'effectue donc avec les coefficients multiplicateurs associées aux paramètres. Ils peuvent être soit fixes pour tout point de fonctionnement, soit dépendants de la température à travers une loi d'Arrhenius. La loi d'Arrhenius implémentée est une variante de celle habituellement employée et s'exprime de la façon suivante :

$$k = k_{ref} \cdot e^{\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right)} \quad \text{(III-5)}$$

avec :

- $E_a$  : énergie d'activation ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
- $k$  : coefficient multiplicateur
- $k_{ref}$  : facteur pré-exponentiel, coefficient multiplicateur à  $T_{ref}$
- $R$  : constante des gaz parfaits ( $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )
- $T$  : température (K)
- $T_{ref}$  : température de référence (K), par convention on choisit  $T_{ref} = 298,15 \text{ K}$

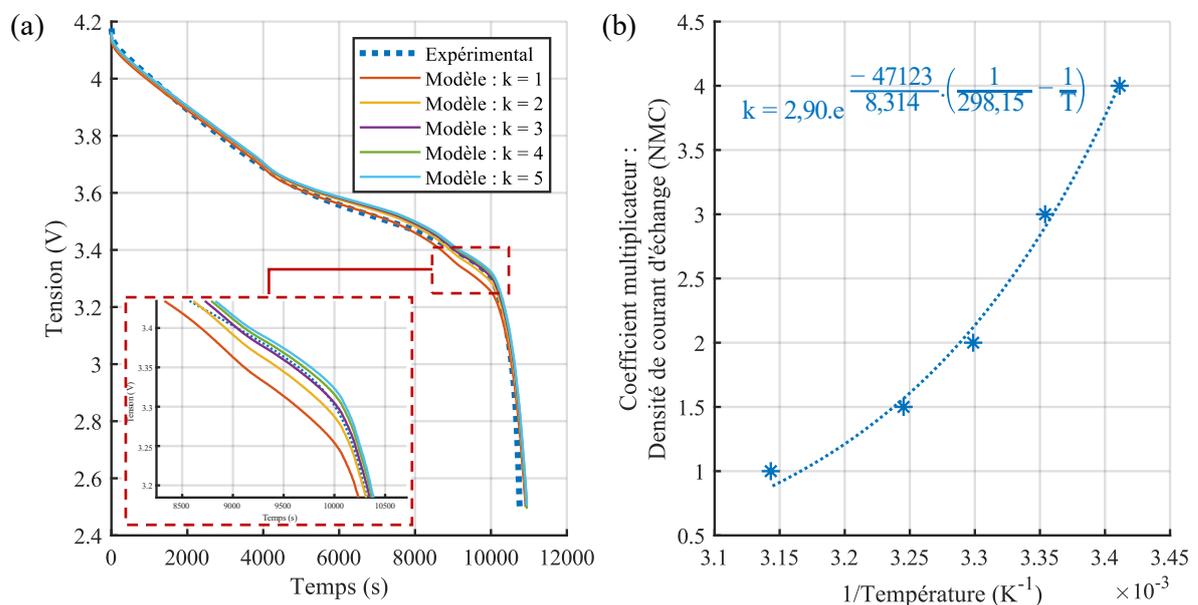
Comme cela a été mentionné précédemment, un modèle thermique est nécessaire pour déterminer la température au sein de la cellule, notamment à C-rate élevé lorsque la température de surface n'est pas représentative de la température effective. Le modèle thermique implémenté dans GT-AutoLion est donc utilisé. Il s'agit d'un modèle isotherme macroscopique intégrant des pertes convectives, et qui permet de calculer la puissance thermique générée par la cellule grâce au modèle électrochimique.



### III - 3.2.1. Coefficient de transfert thermique

En raison de sa nature isotherme, le modèle thermique ne peut être calibré qu'aux points de fonctionnement pour lesquels la température de la cellule est relativement homogène, notamment à faible C-rate lorsque la puissance thermique générée est plus faible. A C/3, l'élévation de température n'est pas assez importante pour que la calibration soit pertinente. On choisit donc de calibrer le modèle à C/2.

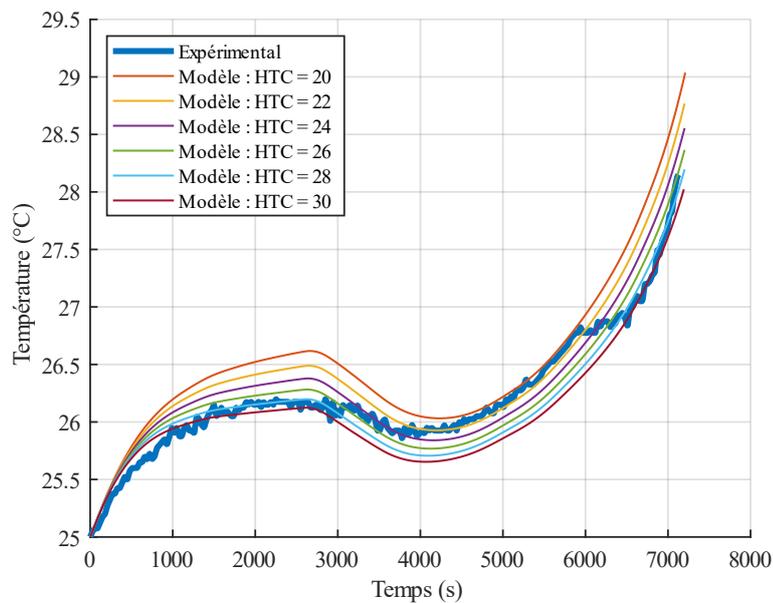
En l'état actuel, le modèle électrochimique se montre suffisamment fidèle aux données expérimentales à C/3 et C/2 pour n'influer que très peu sur le modèle thermique. Un écart significatif apparaît toutefois en fin de décharge. Il est corrigé en modifiant le coefficient multiplicateur de la densité de courant d'échange du NMC. Le coefficient est estimé à C/3 en fixant la température de la cellule à la température d'essai (à C/3, la température de la cellule s'élève de moins de 2 °C entre 20 °C et 45 °C). Les résultats sont montrés sur la Figure III-17 et permettent de définir une loi d'Arrhenius sur le coefficient.



**Figure III-17** Estimation de la densité de courant d'échange du NMC :  
(a) recalage du modèle à C/3 (25 °C), (b) corrélation avec une loi d'Arrhenius

Plusieurs paramètres sont associés au comportement thermique de la cellule : la capacité thermique spécifique, le coefficient de transfert thermique avec le milieu extérieur, et la chaleur entropique à chaque électrode. La capacité thermique spécifique de la cellule est maintenue à sa valeur par défaut de 1000 J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>, valeur en accord avec la littérature et qui s'avérera conforme aux valeurs déterminées dans le Chapitre IV. La température de la cellule en fonction du coefficient de transfert thermique lors d'une décharge à C/2 et 25 °C est indiquée sur la Figure III-18. Pour rappel, la température de la cellule est mesurée au moyen de quatre thermocouples de type K répartis le long de sa surface supérieure (voir Figure II-7). La température expérimentale de la cellule est alors assimilée à la moyenne des quatre thermocouples. La forme des courbes de température montre une bonne correspondance avec la courbe expérimentale. Les chaleurs entropiques sont donc maintenues à leur valeur par défaut.

Le coefficient de transfert thermique est constant pour tout point de fonctionnement. Après calibration, il est possible d'identifier HTC qui vaut alors 26,4 W.m<sup>-2</sup>.K<sup>-1</sup>.



**Figure III-18** Influence du coefficient de transfert thermique sur la température (C/2, 25 °C)

### III - 3.2.1. Calibration jusqu'à 1C

A C-rate élevé, ce sont principalement les paramètres associés à l'électrolyte qui orientent le comportement du modèle. A l'inverse, la diffusivité du graphite impacte principalement le modèle à faible C-rate. En outre, jusqu'à C/2, le modèle reste relativement peu sensible à l'évolution des paramètres. La calibration se déroule donc de la façon suivante :

- Estimation des paramètres à 1C
- Calibration de la diffusivité du graphite à C/2
- Calibration des paramètres restants à 1C

Lorsque les paramètres du modèle sont laissés par défaut, la tension et la durée des décharges 1C sont largement surestimées par rapport aux données expérimentales. Diminuer la diffusivité de l'électrolyte permet alors de réduire significativement la durée de la décharge. En modifiant ensuite progressivement les paramètres du modèle de manière à compenser les effets de la baisse de diffusivité sur la courbe de tension telle que le présente la Figure III-19, il est possible de déterminer les paramètres suivants :

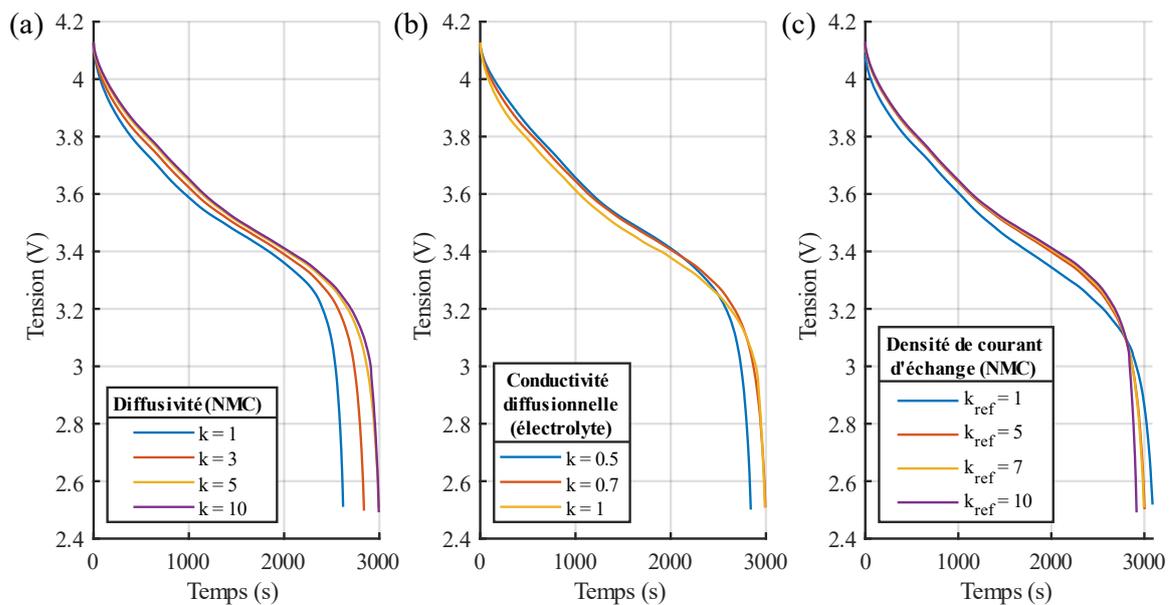
- Diffusivité ionique de l'électrolyte :  $k_{ref} = 0,220$  ;  $E_a = -15000 \text{ J.mol}^{-1}$
- Diffusivité du NMC :  $k = 5$
- Conductivité diffusionnelle de l'électrolyte :  $k = 0,7$
- Densité de courant d'échange du NMC :  $k_{ref} = 7$

Finalement, le résultat de la calibration est indiqué dans le Tableau III-6 :

**Tableau III-6** Calibration dynamique du modèle (température  $\geq 20 \text{ °C}$ , C-rate  $\leq 1$ )

Paramètre	$k_{ref}$	$E_a \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$
Diffusivité du graphite	0,62	-9911
Diffusivité du NMC	4,57	0
Diffusivité ionique de l'électrolyte	0,223	-16254
Conductivité diffusionnelle de l'électrolyte	0,64	0
Densité de courant d'échange du NMC	6,86	-40164





**Figure III-19** Impact des paramètres du modèle sur la tension (1C, 25 °C) : (a) diffusivité du NMC, (b) conductivité diffusionnelle de l'électrolyte, (c) densité de courant d'échange du NMC

### III - 3.2.2. Calibration à C-rate élevé

Au-delà de 1C, il apparaît que les résultats du Tableau III-6 ne sont plus valables. En particulier, la diffusivité de l'électrolyte est sous-estimée et doit être recalibrée pour chaque C-rate. Etant donné que le modèle devient moins précis dans cette plage de fonctionnement, ces phases de calibration sont réalisées en arrêtant la simulation lorsque la tension atteint 3 V. En effet, en raison de la forme de la tension, l'erreur entre le modèle et les données expérimentales peut devenir très importante si les durées de décharge diffèrent, même de peu. La fonction objectif est donc minimale lorsque les fins de décharge coïncident, ce qui ne correspond pas nécessairement à la calibration la plus précise. Interrompre prématurément la décharge permet alors d'atténuer ce phénomène. Les résultats sont indiqués dans le Tableau III-7.

**Tableau III-7** Calibration dynamique du modèle à 2C et 3C (température  $\geq 20$  °C)

Paramètre	$k_{\text{ref}}$	$E_a$ (J.mol <sup>-1</sup> )
Diffusivité ionique de l'électrolyte (2C)	0,302	-16109
Diffusivité ionique de l'électrolyte (3C)	0,399	-18767

### III - 3.3. Calibration à basse température

Dans cette section, le modèle est calibré avec les cinq paramètres suivants :

- Diffusivité du graphite
- Conductivité ionique de l'électrolyte
- Diffusivité ionique de l'électrolyte
- Conductivité diffusionnelle de l'électrolyte
- Densité de courant d'échange du graphite

Les valeurs associées à la diffusivité et la densité de courant du NMC sont reprises dans le Tableau III-6. Le coefficient de transfert thermique reste à 26,4 W.m<sup>-2</sup>.K<sup>-1</sup>.

En raison de la fréquence de mesure (33,3 mHz), les décharges de moins de 5 minutes ne seront pas prises en compte pour la calibration. Dans la plage de température considérée, cela concerne donc l'ensemble des décharges à 3C ainsi que les décharges à 2C en-dessous de 0 °C. Comme précédemment, la calibration est décomposée en plusieurs étapes :

- Estimation des paramètres à C/3
- Calibration de la diffusivité et de la densité de courant d'échange du graphite à C/3
- Calibration des paramètres restants à 1C
- Re-calibration de la diffusivité ionique de l'électrolyte à 2C

L'estimation est ici réalisée à C/3 car, à basse température, les décharges deviennent courtes à 1C, ce qui ne permet pas d'estimer correctement les paramètres. En outre, en-dessous de 0 °C, le modèle devient très sensible aux évolutions des paramètres, même à C/3. Le modèle est donc pré-calibré de la façon suivante :

- Diffusivité ionique de l'électrolyte :  $k_{ref} = 0,220$  ;  $E_a = -15000 \text{ J.mol}^{-1}$
- Conductivité ionique de l'électrolyte :  $k_{ref} = 1$  ;  $E_a = -15000 \text{ J.mol}^{-1}$
- Conductivité diffusionnelle de l'électrolyte :  $k_{ref} = 0,7$  ;  $E_a = -20000 \text{ J.mol}^{-1}$
- Densité de courant d'échange du graphite :  $k = 10$

Les résultats de la calibration sont rassemblés dans le Tableau III-8 ci-dessous. Comme dans la section III-3.2.2, la simulation est interrompue lorsque la tension atteint 3 V.

**Tableau III-8** Calibration dynamique du modèle (température  $\leq 20$  °C)

Paramètre	$k_{ref}$	$E_a \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$
Diffusivité du graphite	0,94	20084
Diffusivité ionique de l'électrolyte ( $\leq 1C$ )	0,213	-14883
Diffusivité ionique de l'électrolyte (2C)	0,232	-11726
Conductivité diffusionnelle de l'électrolyte	0,70	-19525
Conductivité ionique de l'électrolyte	1,40	-16709
Densité de courant d'échange du graphite	9,22	0

### III - 3.4. Synthèse du paramétrage du modèle

Le modèle a été calibré en séparant distinctement les hautes et basses températures, et le C-rate pour la diffusivité de l'électrolyte. Toutefois, l'environnement GT-AutoLion ne permet pas de prendre en compte le courant comme facteur d'influence des paramètres du modèle, et la température ne peut être considérée qu'à travers une loi d'Arrhenius globale. L'objectif de cette section est donc de combiner les résultats précédents afin de déterminer un paramétrage global valable sur la plage de fonctionnement la plus large possible, en établissant notamment une continuité entre les deux plages de température.

Le coefficient de transfert thermique, la diffusivité du NMC ainsi que la densité de courant d'échange du graphite sont constants en tout point de fonctionnement. Bien que ce dernier paramètre ait été calibré à basse température uniquement, il est rappelé que, dans le cadre de décharges CC, son impact est négligeable à haute température.

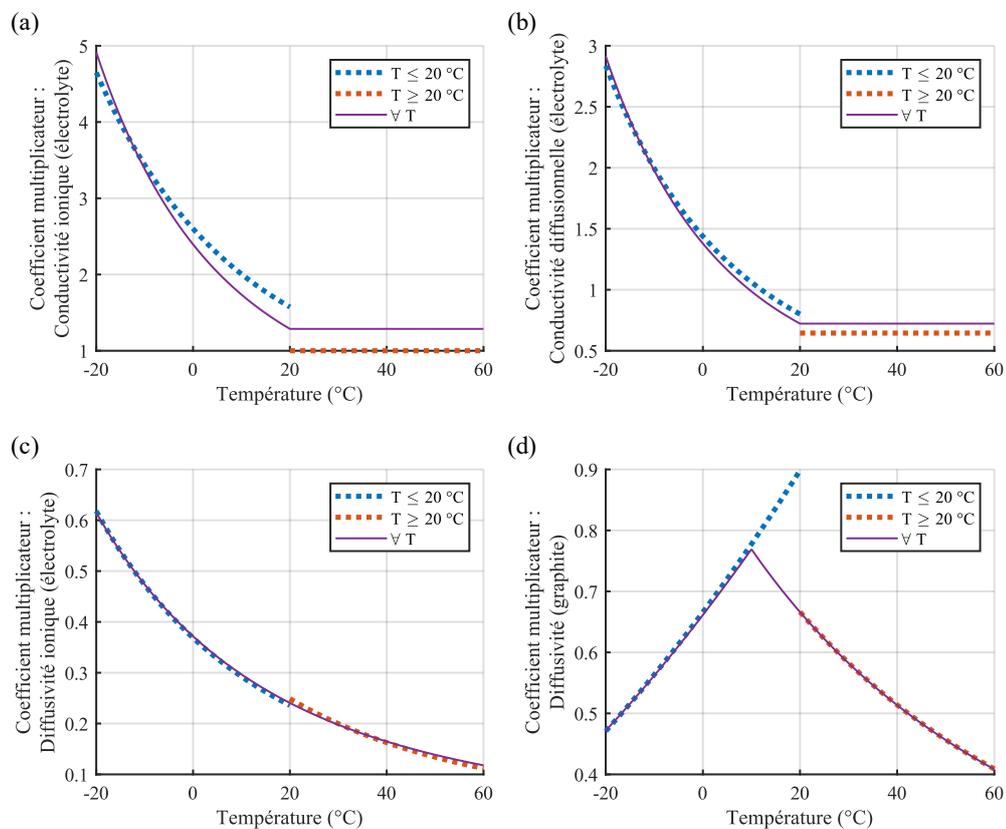
La densité de courant d'échange du NMC a été calibrée à haute température et n'a pas nécessité de réajustement à basse température. Le paramétrage défini dans le Tableau III-6 est donc valide en tout point de fonctionnement.



Les coefficients multiplicateurs des deux conductivités de l'électrolyte sont constants à haute température, et suivent une loi d'Arrhenius à basse température. En relevant les valeurs  $k_{ref}$  dans le Tableau III-8, il apparaît que la loi d'Arrhenius peut s'apparenter à une extrapolation des résultats obtenus à haute température. Néanmoins, une loi d'Arrhenius globale serait trop éloignée des résultats initiaux. Un paramétrage similaire est donc conservé en moyennant les valeurs à 20 °C de manière à avoir une continuité des résultats, comme l'illustre la Figure III-20.

Concernant la diffusivité ionique de l'électrolyte jusqu'à 1C, la loi d'Arrhenius à basse température apparaît comme un ajustement, voire une prolongation, de la loi d'Arrhenius à haute température. Une loi d'Arrhenius globale peut donc être appliquée.

Contrairement aux autres paramètres, la diffusivité du graphite ne présente pas de réelle continuité. En effet, l'énergie d'activation est de signe opposé entre hautes et basses températures. Il devient alors nécessaire d'identifier une température limite permettant de distinguer les deux plages de températures. En prenant le point d'intersection des deux lois d'Arrhenius, cette température limite est de 15 °C.

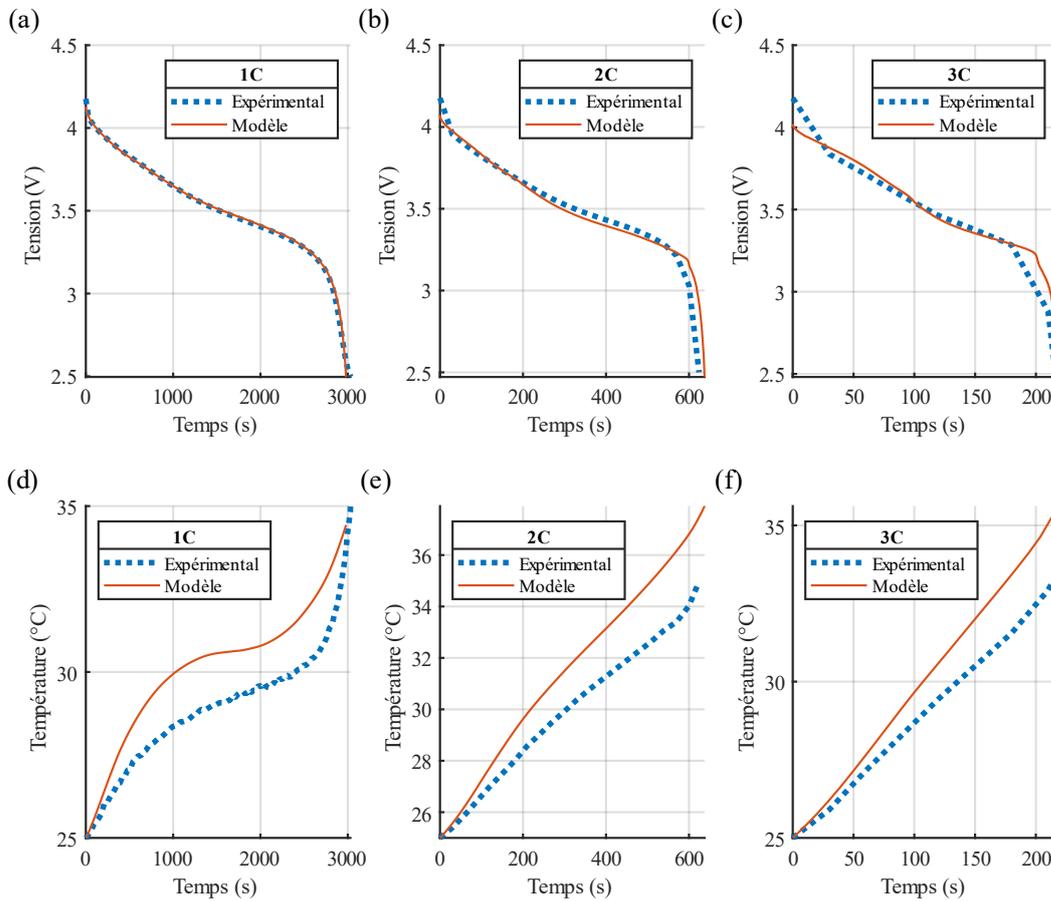


**Figure III-20** Ajustement de la calibration :

- (a) conductivité ionique de l'électrolyte, (b) conductivité diffusionnelle de l'électrolyte,
- (c) diffusivité ionique de l'électrolyte, (d) diffusivité du graphite

Malgré des résultats satisfaisants au regard de la sévérité du courant appliqué comme l'illustre la Figure III-21, la calibration de la diffusivité de l'électrolyte à C-rate élevé n'est pas prise en compte. En effet, l'écart important de température entre la mesure et le modèle reflète l'augmentation du gradient de température au sein de la cellule à fort courant. Cette augmentation du gradient remet alors en cause l'homogénéité des paramètres électrochimiques, ce qui pose une possible limitation au modèle P2D. De plus, des décharges complètes à plus de 1C représentent un profil en pratique irréaliste par rapport à l'utilisation des cellules testées (véhicule électrique). Enfin, il est rappelé que la base de données retenue pour l'électrolyte est

celle liée à la composition LiPF<sub>6</sub>-EC-EMC, alors que l'électrolyte de la cellule contient également des sels LiFSi. Il devient dès lors envisageable qu'à C-rate élevé, cette base de données perde en validité, même en intégrant des coefficients correcteurs. Seule la diffusivité de l'électrolyte calibrée à 1C est donc retenue. Ce choix sera éprouvé en section III-4.2 lors de l'application d'un profil WLTP, qui propose des plages de décharge jusqu'à 3C, mais pendant une durée restreinte.



**Figure III-21** Calibration du modèle à haut C-rate (25 °C) : (a) tension - 1C, (b) tension - 2C, (c) tension - 3C, (d) température - 1C, (e) température - 2C, (f) température - 3C

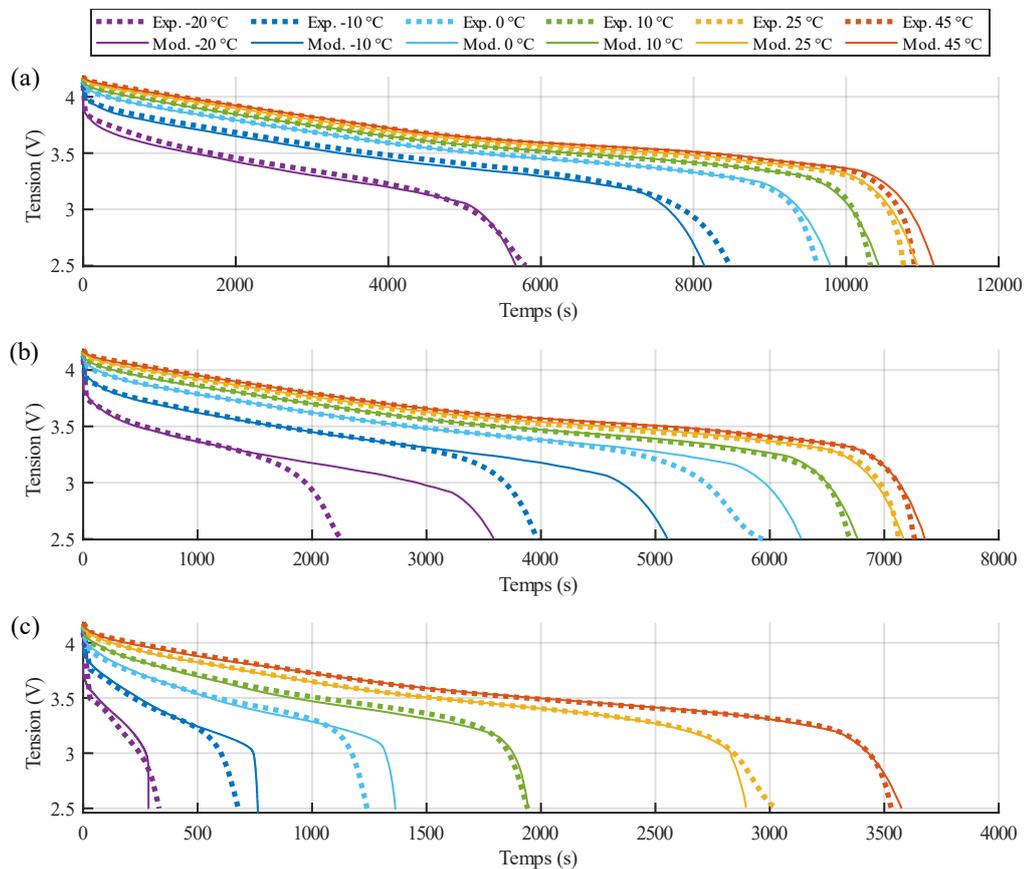
Finalement, bien que GT-AutoLion ne permette pas d'implémenter une loi correspondante aux courbes tracées sur la Figure III-20, il est possible d'appliquer des conditions booléennes afin de différencier les deux plages de températures. Etant donné que la condition ne peut pas porter sur la température calculée instantanément par le modèle, elle est déterminée à partir de la température initiale de la batterie, notée  $T_0$ . Il est important de noter que, définie comme tel, cette condition n'est valable que si la température de la cellule se maintient effectivement dans la plage correspondante à la température initiale pendant toute la durée de la simulation.

Le paramétrage final de GT-AutoLion pour la partie dynamique est indiqué dans le Tableau III-9. La précision du modèle est évaluée en appliquant ce paramétrage aux décharges CC sur l'ensemble des températures, et jusqu'à 1C. Les courbes expérimentales et modélisées sont comparées sur la Figure III-22. Pour les raisons énoncées en section III-3.2.2, les valeurs RMSe en tension ne sont calculées qu'entre 4,2 V et 3,2 V afin d'estimer au mieux la précision du modèle (en effet, la tension commence à chuter à partir de 3,2 V). L'écart relatif des temps de décharge pour proposer un critère complémentaire pour la précision de la calibration est calculé. Les résultats sont présentés sur la Figure III-23.



**Tableau III-9** Calibration dynamique généralisée du modèle

Paramètre	$T_{ref}$ (°C)	$k_{ref}$	$E_a$ (J.mol <sup>-1</sup> )
Diffusivité du graphite	15	0,77	$T_0 < T_{ref}$ : 9712 $T_0 \geq T_{ref}$ : -9930
Diffusivité du NMC	25	4,57	0
Diffusivité ionique de l'électrolyte	25	0,218	-14480
Conductivité diffusionnelle de l'électrolyte	20	0,72	$T_0 < T_{ref}$ : -21515 $T_0 \geq T_{ref}$ : 0
Conductivité ionique de l'électrolyte	20	1,29	$T_0 < T_{ref}$ : -20669 $T_0 \geq T_{ref}$ : 0
Densité de courant d'échange du graphite	25	9,22	0
Densité de courant d'échange du NMC	25	6,86	-40164



**Figure III-22** Calibration dynamique du modèle : (a) C/3, (b) C/2, (c) 1C

Dans l'ensemble, le modèle reste fidèle aux résultats expérimentaux et reproduit correctement la courbe de tension, avec une précision toutefois moindre à basse température. A C/2 en dessous de 0 °C, il est possible d'observer que la décharge dure significativement plus longtemps par rapport à la mesure. Cette observation est là encore attribuée à l'estimation de la température de la cellule. En effet, il y a un écart de quelques degrés entre la température mesurée et la température calculée. Le fait que, dans cette plage de fonctionnement, les

paramètres électrochimiques de la cellule soient très sensibles aux variations de température explique alors cette surestimation de la tension.

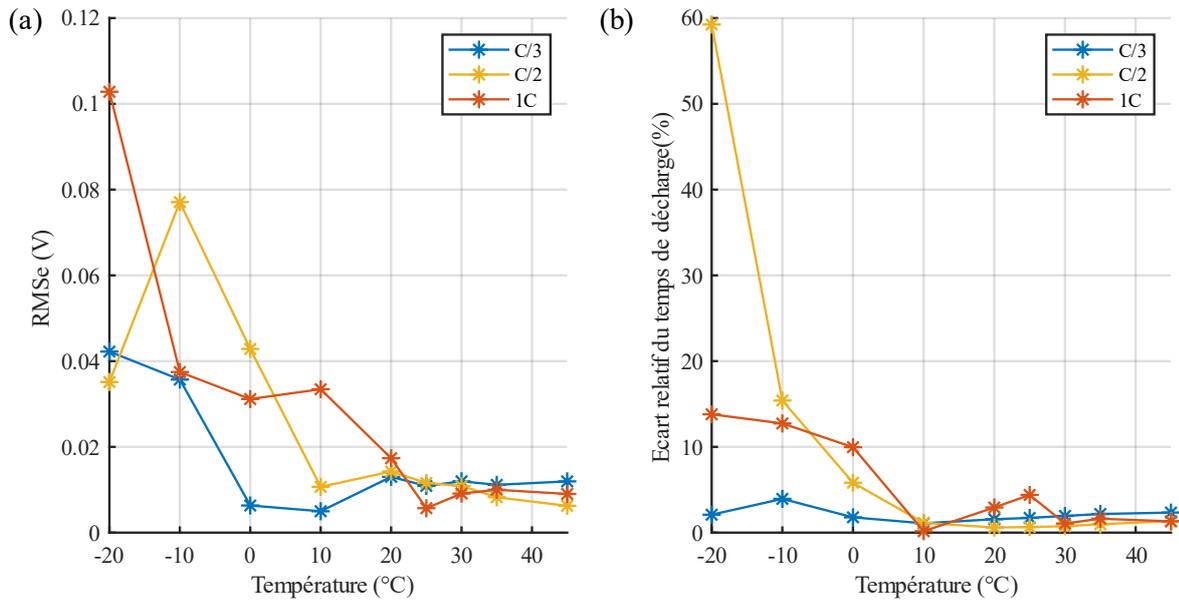


Figure III-23 Précision de la calibration : (a) RMSe de la tension, (b) écarts de temps de décharge

## III - 4. Validation du modèle

Le paramétrage du modèle défini dans les sections précédentes est appliqué à deux types de profil différents des profils exploités pour la calibration :

- Une situation de charge avec un profil CCCV.
- Une application concrète et dynamique avec un profil WLTP.

Ces deux profils permettront d'étendre la validité du modèle tout en identifiant les perspectives d'amélioration du processus de calibration.

### III - 4.1. Charge CCCV

Un cycle CC-CCCV est appliqué au modèle entre -20 °C et 45 °C. Il est défini selon les étapes suivantes :

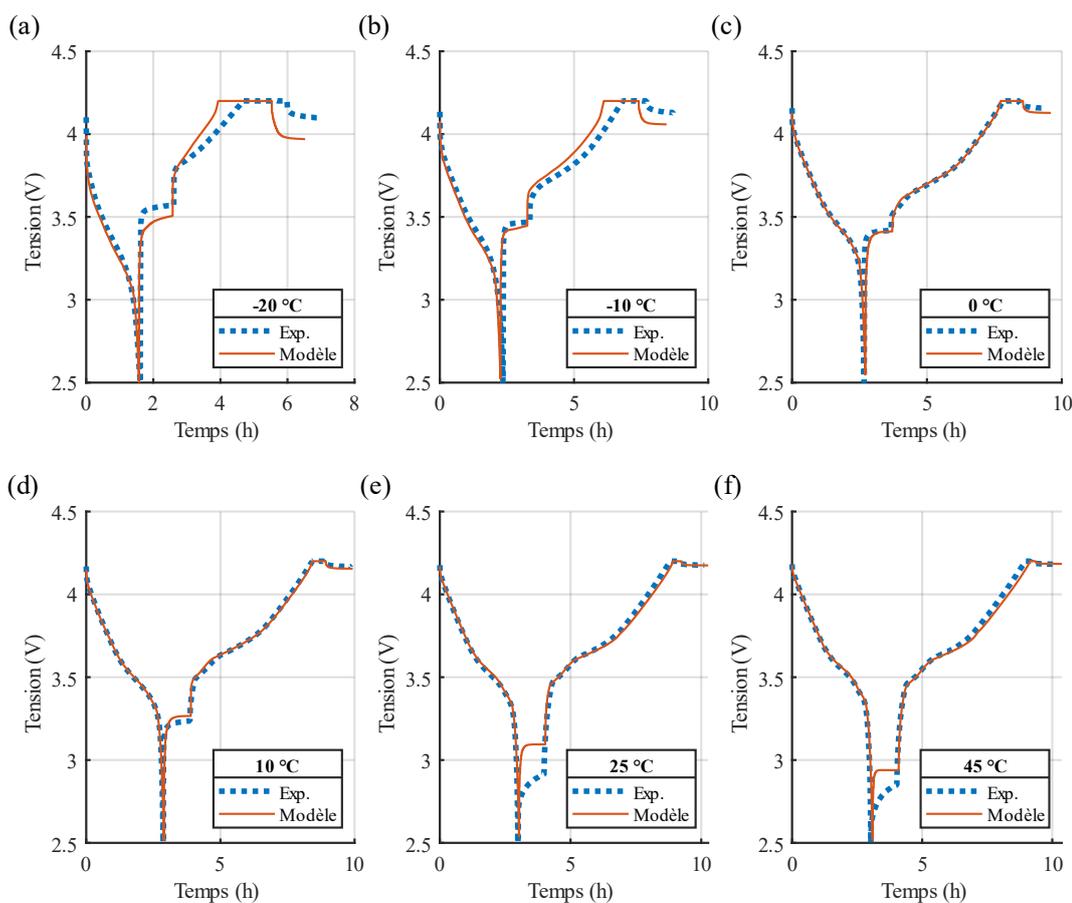
- Décharge complète CC à C/3
- Pause de 1 h
- Charge CC à C/5 jusqu'à 4,2 V
- Charge CV à 4,2 V jusqu'à 3 A
- Pause de 1 h

Les pauses servent à vérifier le comportement du modèle en phase de relaxation. Le modèle est comparé avec les courbes expérimentales sur la Figure III-24. Les écarts en tension en fin de relaxation ainsi que les écarts temporels en fin de décharge et de charge sont précisés dans le Tableau III-10. Il est possible de constater que la relaxation en fin de décharge est sous-estimée à basse température, puis surestimée à partir de 10 °C. Le constat est similaire en fin de charge, bien que l'écart devienne minime au-delà de 10 °C.



De même, la charge se termine plus tôt à basse température, et se prolonge à plus haute température. En soustrayant le retard accumulé à la fin de la décharge, cela ne représente toutefois qu'un décalage de quelques pourcents par rapport à la durée totale de la décharge.

Finalement, mis à part aux températures en-dessous de 0°C et lors de la relaxation en fin de décharge, le modèle reproduit fidèlement le comportement de la cellule en phase de charge. Etant donné que le profil appliqué est très peu sévère, les écarts apparents peuvent difficilement être associés au comportement thermique du modèle, même à basse température. A faible courant, il s'agit donc plus vraisemblablement d'erreurs liées à la calibration de la diffusivité du graphite, avec notamment un potentiel phénomène d'hystérésis. Le modèle pourrait donc être affiné en implémentant manuellement la diffusivité du graphite comme cela a été fait en section III-2.2.2 avec l'OCP.



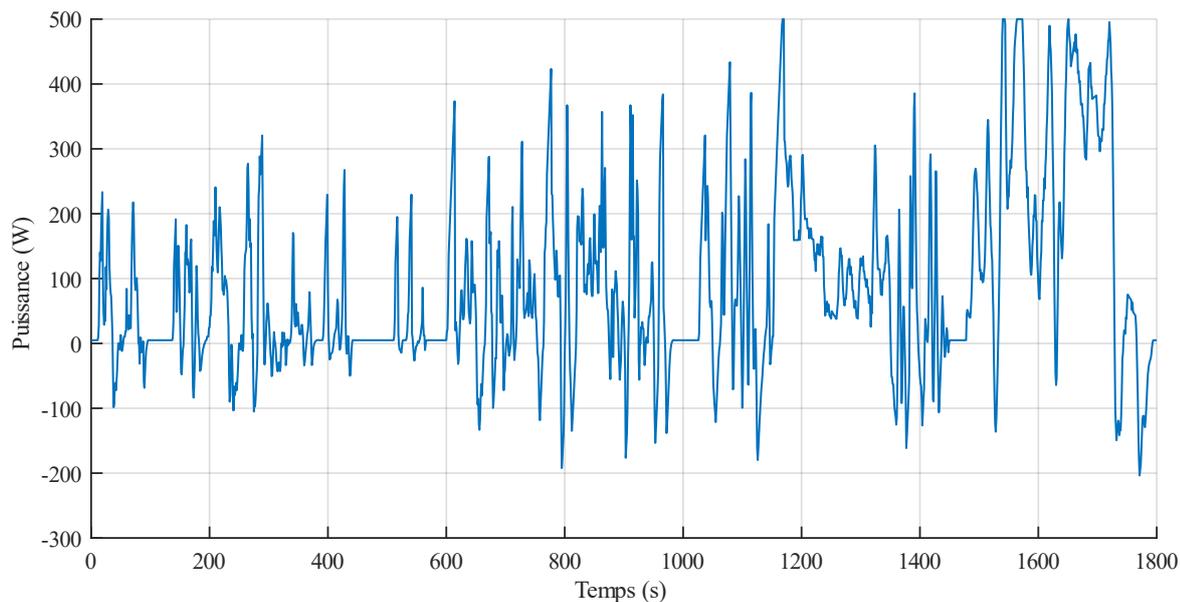
**Figure III-24** Cycle CC-CCCV : (a) -20 °C, (b) -10 °C, (c) 0 °C, (d) 10 °C, (e) 25 °C, (f) 45 °C

**Tableau III-10** Ecarts du modèle lors d'un cycle CC-CCCV

		Température								
		-20 °C	-10 °C	0 °C	10 °C	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C	45 °C
C/3	Temps (min)	-2,0	-5,6	2,9	1,9	2,8	3,1	3,5	3,9	4,3
	Relaxation (mV)	-64,2	-21,9	-6,5	30,0	168,3	181,9	186,7	150,4	90,9
CCCV	Temps (min)	-27,5	-15,4	10,3	4,9	9,2	9,3	10,8	9,5	11,2
	Relaxation (mV)	-136,5	-74,1	-28,3	-12,5	-1,9	-1,3	0,2	1,1	2,4

### III - 4.2. Cyclage WLTP

Le modèle est finalement éprouvé en employant un profil WLTP (*Worldwide harmonized Light vehicles Test Procedures*) qui modélise une application plus concrète de l'utilisation de la batterie par rapport aux décharges CC, en particulier dans le cadre de la propulsion automobile. Comparé à la propulsion thermique, le WLTP contient ici des sections à puissance négative qui représentent le freinage régénératif caractéristique des véhicules électriques. Toutefois, la même structure avec différentes plages de fonctionnement correspondant à divers environnements de conduite (urbain, péri-urbain, routier) est retrouvée. Le profil adopté est tracé sur la Figure III-25. L'amplitude de puissance est définie de manière à ce que le courant maximal traversant la cellule soit compris entre 2C et 3C.

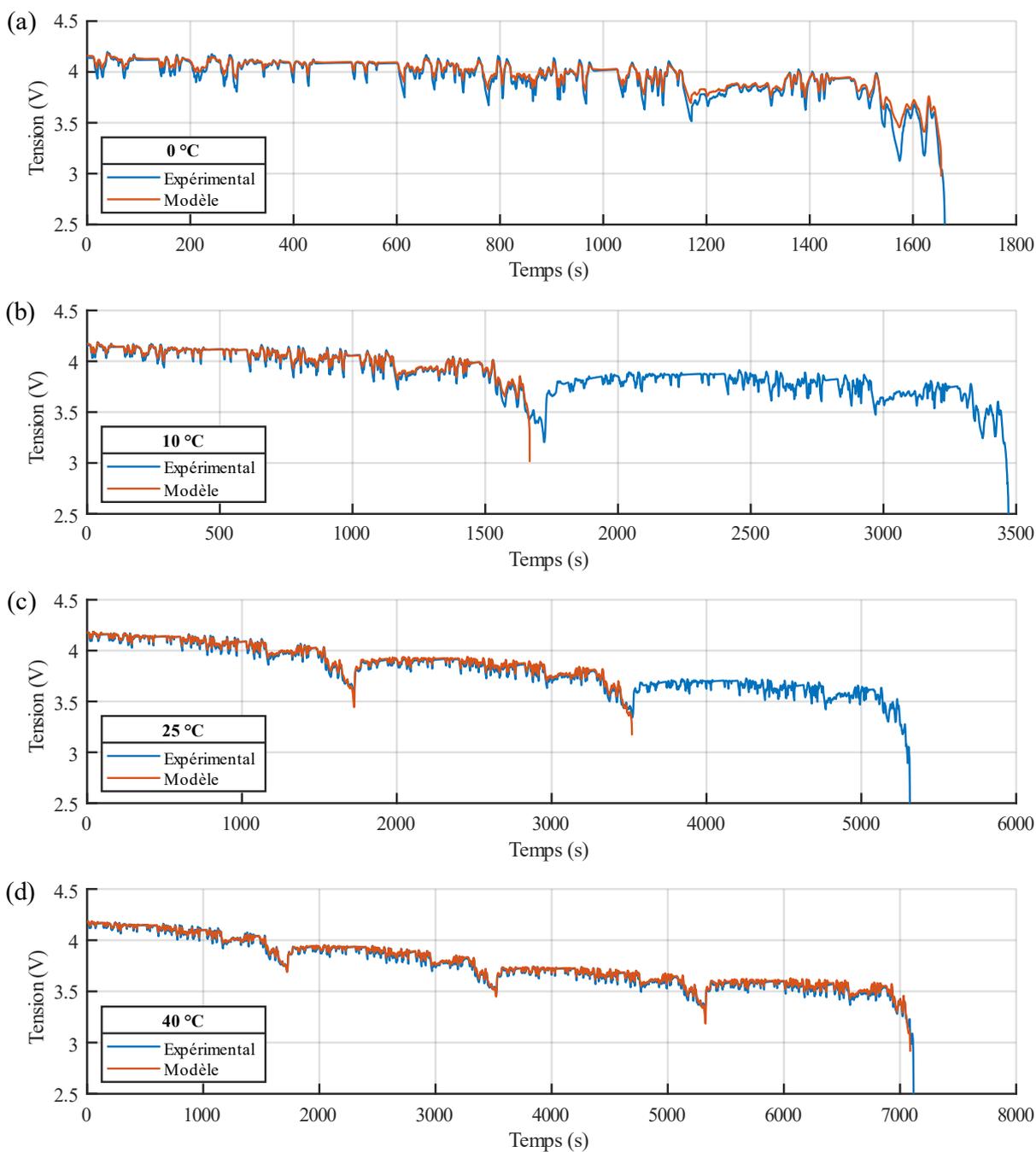


**Figure III-25** Profil WLTP

En partant d'un état complètement chargé, la cellule est déchargée en répétant le profil WLTP jusqu'à atteindre 2,5 V. L'opération est appliquée à 0 °C, 10 °C, 25 °C et 40 °C. Les essais et le modèle sont comparés sur la Figure III-26.

La simulation est interrompue à l'issue du premier cycle à 10 °C, et à l'issue du second cycle à 25 °C. Ces fins de décharge précoces se produisent lors des appels de puissance les plus importants, associés à une montée rapide de la température de la cellule. Comme expliqué précédemment, elles sont donc vraisemblablement dues à la modélisation de la diffusivité de l'électrolyte et du comportement thermique de la cellule. Mis à part cela, le modèle reste stable pour les pics de puissance excédant 1C. De plus, la durée de la simulation concorde avec celle de l'essai à 0 °C et 40 °C. Dans l'ensemble, il est donc justifié de ne retenir que le paramétrage de la diffusivité de l'électrolyte à 1C.

Les valeurs RMSe valent 59 mV, 28 mV, 23 mV et 19 mV à 0 °C, 10 °C, 25 °C et 40 °C respectivement. A partir de 25 °C, l'erreur du modèle se rapproche de l'erreur de mesure des bancs d'essais. A 0 °C et 10 °C, la précision peut être augmentée en diminuant la conductivité ionique de l'électrolyte de manière à mieux suivre les chutes de tension, mais au détriment de la précision des décharges CC.



**Figure III-26** Décharge WLTP : (a) 0 °C, (b) 10 °C, (c) 25 °C, (d) 40 °C

## III - 5. Conclusion

Le modèle GT-AutoLion a été paramétré suivant trois étapes. En premier lieu, la composition chimique et la structure de la cellule ont été implémentées grâce aux informations recueillies auprès d'un partenaire. Ces informations sont nécessaires pour ne pas induire d'erreurs de modélisation en amont de la calibration. Ensuite, la phase de calibration statique a permis de déterminer la capacité et l'OCP de chaque électrode à partir d'essais de caractérisation de l'OCV. Enfin, des décharges CC sont exploitées pour la phase de calibration dynamique du modèle.

La calibration du modèle a montré la nécessité de prendre en compte l'effet de la température sur le comportement de la cellule, y compris en cours d'opération. Cela passe donc par une estimation fidèle de la température à travers un modèle thermique. Associé à un modèle P2D, le modèle thermique est nécessairement isotherme, ce qui peut montrer certaines limites lors de la calibration, notamment par l'absence d'estimation du gradient thermique.

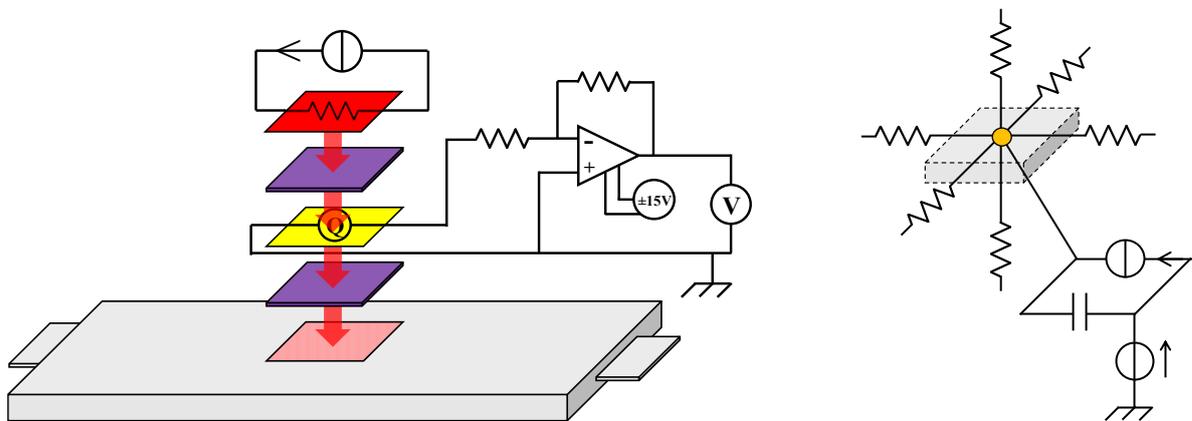
L'adoption de la base de données de GT-AutoLion peut également induire certaines erreurs, ce qui a en particulier conduit à implémenter manuellement l'OCP du graphite. En outre, le fait que les coefficients correcteurs ne peuvent qu'être constants ou suivre une loi d'Arrhenius manque par instance de flexibilité. Dans notre cas, cela a nécessité de distinguer des plages de validité du paramétrage.

Il est rappelé que l'objectif de la phase de calibration est d'identifier un paramétrage du modèle valide sur la plage de fonctionnement la plus large possible. Le paramétrage qui a été défini tout au long de ce chapitre représente donc un compromis sur l'ensemble des points de fonctionnement. Par rapport à une calibration distincte par point de fonctionnement, cela affecte par conséquent la précision du modèle mais implique une meilleure cohérence physique. Finalement, la validation effectuée avec deux applications concrètes (charge CCCV, profil WLTP) atteste de la validité et de la fiabilité du modèle et de la méthodologie de calibration.

Au regard des remarques ci-dessus, quelques améliorations permettraient de renforcer la pertinence de la méthodologie. Tout d'abord, un modèle thermique plus élaboré (caractéristiques thermiques dépendantes de la température, tridimensionnalité pour l'estimation du gradient thermique interne) affinerait l'estimation de la température de la cellule. La fonction objectif pour la calibration peut également être complétée en combinant l'écart temporel de fin de décharge à l'écart de tension. Enfin, il peut sembler pertinent d'implémenter manuellement certains paramètres. Toutefois, cela présente un risque important d'erreurs dans le cadre d'une calibration impliquant de nombreux paramètres, et lorsque les paramètres dépendent de plusieurs facteurs ou de facteurs difficile à évaluer (ex : la concentration de l'électrolyte).



# Chapitre IV - Caractérisation thermique et paramétrage du modèle thermique



Ce chapitre est consacré à la caractérisation expérimentale des propriétés thermiques de la batterie. Dans un premier temps, la **capacité thermique spécifique** et les **conductivités thermiques** (conductivité parallèle et conductivité transverse) sont déterminées par deux approches non-destructives (couplage numérique-expérimental) complémentaires :

- **Echauffement local** : la batterie est chauffée localement et adiabatiquement au moyen d'une résistance chauffante. Un modèle analytique tridimensionnel est développé pour modéliser la montée en température de la batterie en différents points.
- **Spectroscopie d'Impédance Thermique** : l'impédance thermique de la batterie est mesurée à différentes fréquences. La puissance thermique est générée par application d'un courant. Un modèle nodal tridimensionnel est ici calibré par rapport au spectre d'impédance.

La méthode par échauffement local est employée pour identifier les paramètres thermiques de la batterie à 50% de SOC entre 0 °C et 40 °C. Les résultats issus de cette méthode serviront de référence lors de l'approche par spectroscopie d'impédance, plus rapide et plus commode pour la caractérisation de la batterie sur toute sa plage de SOC, entre 0 °C et 45 °C.

Finalement, en reprenant le **modèle nodal**, le modèle thermique de la batterie est implémenté dans GT-Suite avec la librairie thermique. Ce modèle est couplé avec le modèle électrochimique AutoLion.

## IV - 1. Caractérisation thermique par échauffement local

Dans cette section, l'étude est réalisée sur une cellule préalablement fixée à 50% de SOC, défini par rapport à la capacité mesurée avec une décharge nominale complète (30 A et 25 °C). L'influence du SOC sur les propriétés de la cellule n'entre pas dans le cadre de cette section, bien qu'elle soit supposée non négligeable. Afin de vérifier la pertinence de la méthode, l'auto-décharge de la batterie sera donc vérifiée à l'issue de l'expérimentation par la mesure de l'OCV.

### IV - 1.1. Phase expérimentale

L'essai consiste à chauffer la cellule localement et en surface afin de mesurer l'évolution spatiale et temporelle de son champ de température. Un échauffement local permet une distribution du flux thermique dans toutes les directions à l'intérieur de la cellule. L'anisotropie de la batterie peut ainsi être caractérisée au moyen d'un seul montage expérimental.

La source thermique est située au centre d'une des deux larges faces de la cellule *pouch*. Cette configuration induit la répartition de température la moins inhomogène au cours de l'essai, ce qui est indispensable pour caractériser l'impact de la température sur les paramètres à identifier. En outre, elle implique une symétrie du champ thermique qui sera exploitée pour simplifier la résolution du modèle.

#### IV - 1.1.1. Matériel et montage

La chaleur est émise par une résistance chauffante alimentée par un générateur de courant continu. La résistance est constituée d'un circuit imprimé sur une fine plaque de cuivre de dimensions 30 x 30 x 0,2 mm. Un capteur de flux thermique, composé d'une plaque de cuivre de dimensions 30 x 30 x 0,4 mm, mesure la chaleur transmise de la résistance à la cellule. La tension de sortie du capteur est amplifiée par un circuit amplificateur inverseur afin de l'adapter à la gamme de mesure du multimètre.

La forme et les dimensions du capteur ont été spécifiquement choisies pour qu'il s'insère parfaitement entre la résistance chauffante et la cellule. Des couches de pâte thermique sont intégrées au montage pour éliminer la résistance de contact, uniformiser la puissance émise sur la surface de chauffe, et maintenir la cohésion structurelle de l'ensemble. Le montage est représenté sur la Figure IV-1, tandis que le Tableau IV-1 fournit les caractéristiques techniques du matériel employé.

Douze thermocouples de type T sont fixés sur la surface de la cellule à l'aide de leur patch intégré ou de ruban Kapton adhésif. Ils sont localisés sur la Figure IV-2 et numérotés de 1 à 12 pour faciliter leur identification dans la suite de l'étude. Ils sont répartis de manière appropriée afin de caractériser l'anisotropie de la cellule, mais suffisamment près de la source de chaleur en raison de l'inertie thermique (plus on s'éloigne de la source, plus l'élévation de température est faible et plus les incertitudes de calibration seront importantes). Le thermocouple n°12, situé à l'endroit le plus éloigné de la source de chaleur, sert notamment à vérifier la validité du modèle près des limites de la cellule. Un thermocouple additionnel, le n°13, vérifie la température de la résistance chauffante.



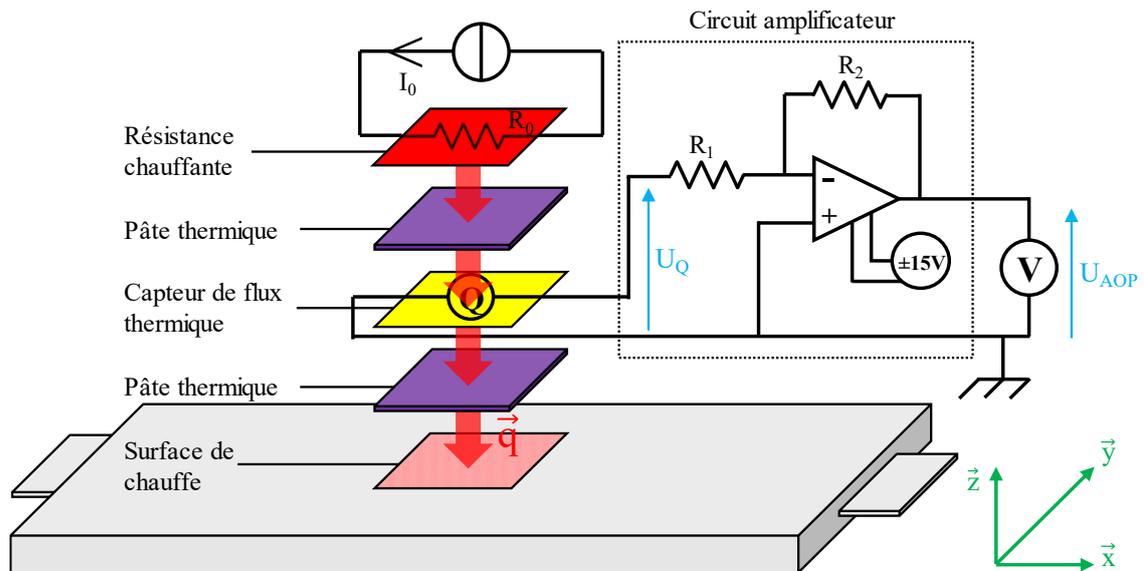


Figure IV-1 Assemblage batterie

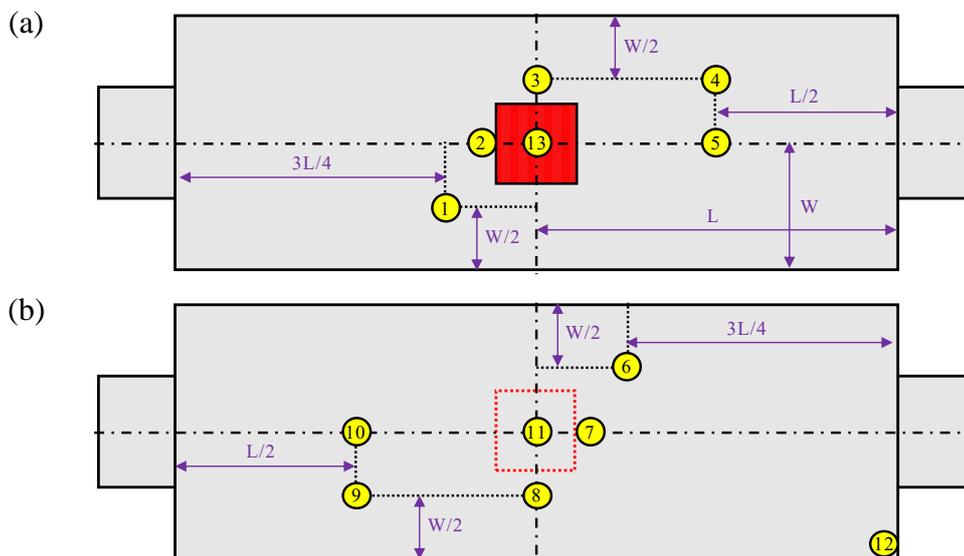


Figure IV-2 Répartition des thermocouples sur la batterie (schéma à l'échelle)  
 (a) Vue de dessus ; (b) Vue de dessous

L'objectif du montage est de placer la cellule dans un environnement adiabatique pour favoriser la montée en température. La cellule est enveloppée de plusieurs couches de papier-bulle pour l'isoler thermiquement. Elle est placée dans une boîte isolante assemblée avec des panneaux de polystyrène extrudé d'épaisseur 50 mm et de conductivité thermique  $0,034 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Deux thermocouples de type T sont fixés sur les faces extérieures du papier-bulle (n°14 et n°15 en vis-à-vis des thermocouples n°11 et 13 respectivement). Quatorze thermocouples supplémentaires de type T sont fixés sur les parois intérieures de la boîte isolante (sur chaque coin et au centre de chaque face).

La boîte est finalement installée dans une enceinte thermostatique, ce qui permettra de faire varier la température d'essai. Elle agit alors comme un bouclier contre le flux d'air généré par l'enceinte, et limite le refroidissement de la cellule par convection. Les thermocouples sont connectés à une armoire de mesure qui transmet les données à un convertisseur analogique-numérique. Les températures sont lues sur ordinateur à l'aide du logiciel CANalyzer. L'ensemble de la chaîne de mesure est représenté sur la Figure IV-3.

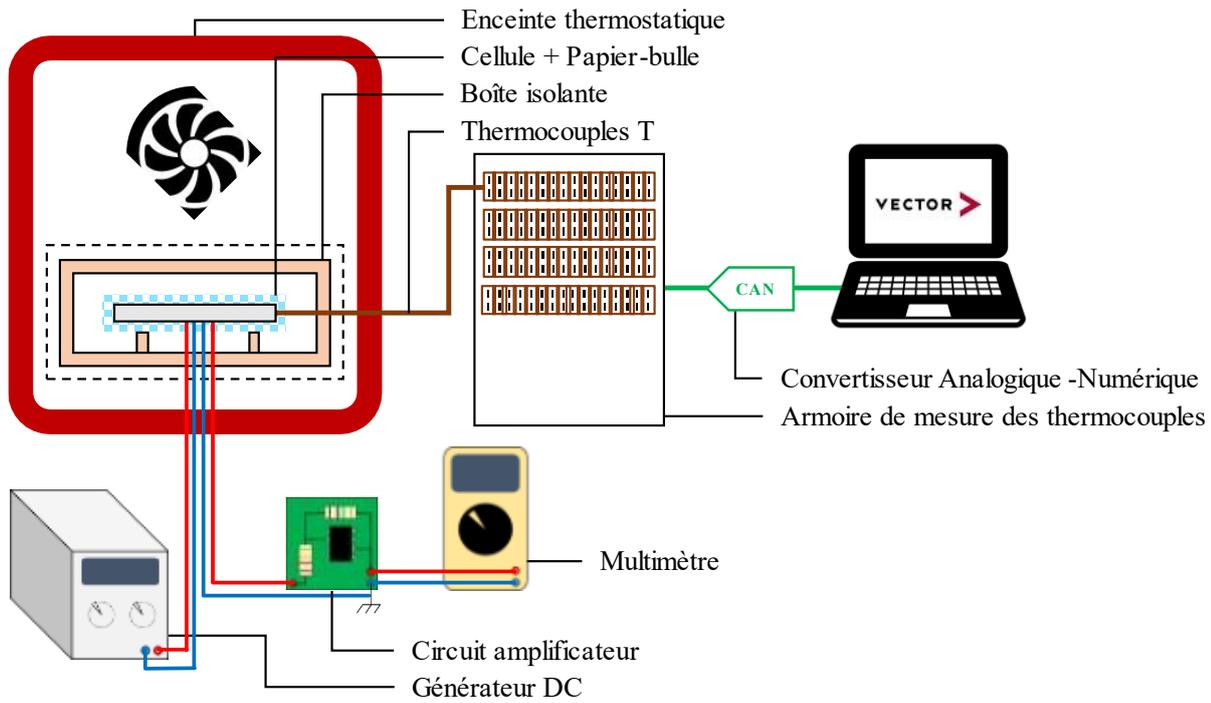


Figure IV-3 Montage expérimental complet et chaîne de mesure

Tableau IV-1 Caractéristiques techniques du matériel

Matériel	Données techniques	Source des données
Résistance chauffante	Constructeur : Captec Dimensions : 30 x 30 x 0.2 mm Résistance électrique : $R_0 = 9.65 \Omega$	Constructeur
Capteur de flux thermique	Constructeur : Captec Dimensions : 30 x 30 x 0.4 mm Sensibilité : $9.89 \cdot 10^{-6} \pm 3 \% V/(W \cdot m^{-2})$ La sensibilité est indépendante de la température.	Constructeur
Pâte thermique	Constructeur : RS PRO Épaisseur : 1 mm Conductivité thermique : $1.6 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ Gamme en température : - 40 °C - +200 °C	Constructeur
Générateur DC	Constructeur et modèle : Aim-TTi, PL601-P Gamme en tension : 0 - 60 V Gamme en courant : 0 - 1,5 A	Constructeur
Multimètre	Constructeur et modèle : Fluke, 28-II Gamme en tension continue : 0.1 mV - 1000 V Précision en tension continue : 0,05% + 1 digit	Constructeur
Circuit amplificateur	Résistances électriques : $R_1 = 22 k\Omega$ , $R_2 = 1 M\Omega$ Amplificateur opérationnel : Texas Instrument, LM258AP Offset : - 1 mV Gain : - 45.9	Mesure



### IV - 1.1.2. Procédure de l'essai

L'essai débute à l'équilibre thermique, lorsque la température de la cellule est égale à la température de l'air à l'intérieur de l'enceinte thermostatique (ce qui est vérifié par les thermocouples). La résistance chauffante est alimentée par le générateur DC et les températures sont automatiquement mesurées et enregistrées à 10 Hz de fréquence par CANalyzer. La résolution de mesure de la température est de 0,1 °C. La tension de sortie du circuit amplificateur est mesurée manuellement toutes les minutes avec le multimètre. Le signe de la tension aux bornes du capteur de flux thermique dépend de la direction du flux. Dans cette configuration, le capteur est connecté tel que sa tension  $U_Q$  et la tension amplifiée  $U_{AOP}$  sont définies par les équations (IV-1) et (IV-2) respectivement (les notations sont reprises de la Figure IV-1 et du Tableau IV-1). D'après la Figure IV-1,  $U_Q$  prend donc des valeurs négatives, tandis que  $U_{AOP}$  prend des valeurs positives.

$$U_Q = \sigma_Q \cdot \vec{q} \cdot \vec{z} \quad (\text{IV-1})$$

$$U_{AOP} = \kappa_{AOP} \cdot U_Q + \varepsilon_{AOP} \quad (\text{IV-2})$$

Des tests ont été menés à 0°C, 10°C, 20°C, 30°C et 40°C pour caractériser l'influence de la température sur les propriétés thermiques de la cellule. Pour une température d'essai donnée, le test a été réalisé à différents courants d'entrée afin de faire varier la puissance thermique émise et fournir davantage de données expérimentales : 300 mA, 320 mA, 340 mA, 360 mA et 380 mA. En supposant des conditions adiabatiques parfaites, la cellule est soumise à une puissance thermique égale aux pertes Joule de la résistance chauffante. Le Tableau IV-2 associe les courants testés aux puissances thermiques et tensions théoriques.

La condition de fin d'essai est définie de façon suivante : le test est interrompu dès que le thermocouple n°2 (i.e. celui le plus proche de la surface de chauffe) présente une augmentation de température de 5 °C. Cette condition a été choisie pour limiter l'augmentation et le gradient de température à l'intérieur de la cellule, de manière à ce que la température de la cellule reste proche de la température de test. Ce point sera discuté dans la section IV-1.4.2. Il convient de noter que la condition de fin d'essai implique une durée de test variable en fonction du point de fonctionnement. Ainsi, l'essai dure plus longtemps lorsque le courant, et donc la puissance émise, est plus faible.

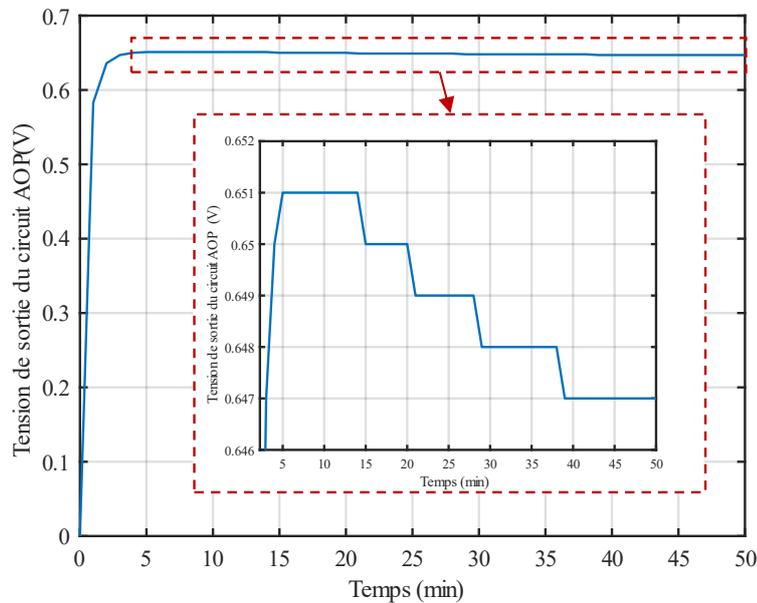
L'OCV de la cellule est mesurée au tout début et à la toute fin de l'expérience avec le multimètre. La mesure montre une réduction de seulement 1 mV pour une durée totale d'un mois d'essais, ce qui correspond à une diminution de moins de 0,3% du SOC répartie sur cette période (voir Figure III-3). Cela prouve que l'état de charge est effectivement maintenu tout au long de la phase d'expérimentation, et que l'auto-décharge de la batterie est négligeable.

**Tableau IV-2** Plan d'expérience et valeurs attendues

Courant [mA]	Puissance [W]	Puissance surfacique [kW.m <sup>-2</sup> ]	Tension du capteur [mV]	Tension amplifiée [mV]
300	0,87	0,97	- 9,54	438
320	0,99	1,10	- 10,86	498
340	1,12	1,24	- 12,26	563
360	1,25	1,39	- 13,74	631
380	1,39	1,55	- 15,31	703

### IV - 1.1.3. Résultats

Afin d'illustrer le comportement dynamique de la résistance chauffante, la Figure IV-4 indique l'élévation de tension de sortie du circuit amplificateur pour l'essai réalisé à 20 °C et 380 mA. La résistance se comporte comme un système du premier ordre avec une constante de temps autour de 30 s. En toute rigueur, la tension ne tend pas vers un régime permanent, mais décroît progressivement après avoir atteint une valeur maximale. Pour chaque condition d'opération, la baisse totale du flux thermique à la fin de l'essai par rapport à un régime permanent (i.e. si le flux se maintient à sa valeur maximum) est précisée dans le Tableau IV-3. Le fait que la perte de chaleur n'excède jamais 1% justifie néanmoins de considérer un régime permanent. Les maxima atteints par la tension amplifiée sont comparés avec le Tableau IV-2, dont les valeurs sont calculées dans l'hypothèse d'une batterie parfaitement isolée thermiquement. Il est observé que la tension mesurée est plus faible d'environ 6% à 0 °C et jusqu'à 9% à 40 °C. Etant donné que cet écart soit bien au-delà de l'incertitude de mesure du capteur de flux thermique et du multimètre, il apparaît alors qu'une part significative de la chaleur émise par la résistance chauffante se propage à travers l'isolation. Ce phénomène est davantage illustré dans ce qui suit grâce aux mesures de température.



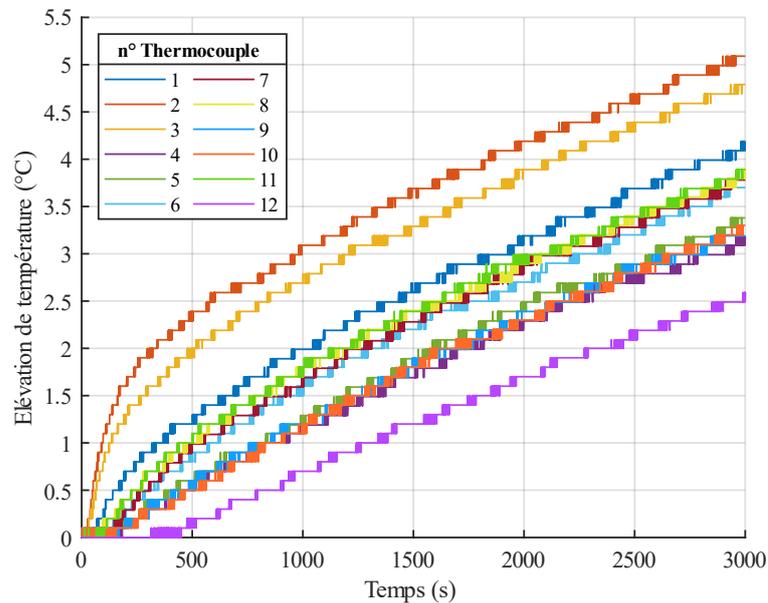
**Figure IV-4** Tension de sortie du circuit amplificateur (20 °C, 380 mA)

**Tableau IV-3** Perte totale de chaleur par rapport au régime permanent

Courant	Température d'essai				
	0 °C	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C
300 mA	- 0,92%	- 0,58%	- 0,38%	- 0,76%	- 0,84%
320 mA	- 0,45%	- 0,66%	- 0,57%	- 0,72%	- 0,47%
340 mA	- 0,60%	- 0,41%	- 0,56%	- 0,42%	- 0,89%
360 mA	- 0,45%	- 0,39%	- 0,42%	- 0,41%	- 0,29%
380 mA	- 0,40%	- 0,59%	- 0,34%	- 0,25%	- 0,29%

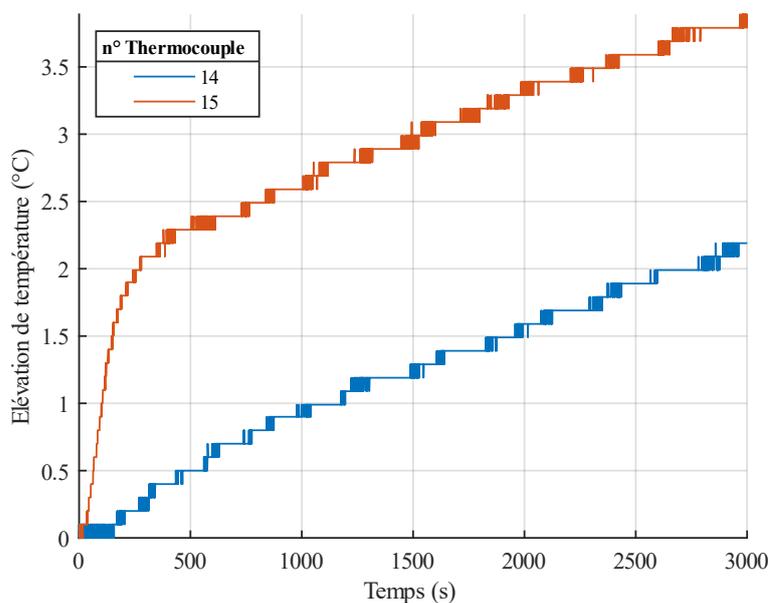
La Figure IV-5 montre, pour le test effectué à 20 °C et 380 mA, l'élévation de température mesurée par les thermocouples fixés sur la cellule. Les courbes présentent des paliers en raison de la résolution relativement faible de la mesure de température (0,1 °C) par rapport à la

fréquence d'acquisition (10 Hz). Une augmentation de température plus importante est mesurée avec les thermocouples plus proches de la surface de chauffe, ce qui prouve que cet essai permet de caractériser l'anisotropie thermique de la cellule. La température semble suivre un comportement asymptotique linéaire après une phase transitoire. De plus, la pente de la partie linéaire paraît indépendante de la position des thermocouples.



**Figure IV-5** Montée en température de la cellule (20 °C, 380 mA)

Finalement, les élévations de température mesurées par les thermocouples placés sur le papier-bulle sont tracées sur la Figure IV-6. La température augmente dès le début de l'essai, même s'il existe une courte latence par rapport aux thermocouples en vis-à-vis fixés sur la cellule. En particulier, le thermocouple n°14 (celui situé au-dessus de la résistance chauffante) confirme les observations liées au capteur de flux thermique, à savoir que la puissance émise par la résistance chauffante n'est que partiellement transmise à la cellule. En outre, le second thermocouple prouve que le papier-bulle, et par extension le montage expérimental, ne garantit pas l'isolation thermique de la batterie.



**Figure IV-6** Montée en température en surface du papier-bulle (20 °C, 380 mA)

## IV - 1.2. Modèle analytique

### IV - 1.2.1. Hypothèses de modélisation

Les hypothèses suivantes sont adoptées afin de simplifier le développement du modèle analytique :

- Les bornes de la cellule ne sont pas prises en compte. La géométrie de la cellule se réduit donc à un simple parallélépipède de dimensions 263 x 93 x 14 mm. Ce volume contient les feuillets électrochimiques de la cellule et son emballage. En outre, cette hypothèse ignore le puits thermique potentiel induit par les bornes.
- Le volume susmentionné est un matériau homogène et orthotrope (voir section I-3.1.5 Chapitre I).
- Le flux thermique, de norme  $Q$ , émis à travers la surface de chauffe est uniforme et constant. L'uniformité du flux est justifiée par l'emploi de la pâte thermique dans le montage expérimental (cf. Figure IV-1). La stabilité du flux est démontrée en section 0 par la mesure de tension du capteur.
- La cellule est dans un environnement adiabatique. Les mesures de température (voir Figure IV-6) ne soutiennent toutefois cette hypothèse que sur une durée d'essai restreinte. Pour cette raison, il sera considéré dans un second temps que la cellule subit des pertes thermiques analogues à des échanges convectifs avec l'air de l'enceinte thermostatique. Le coefficient de transfert thermique associé est supposé uniforme sur l'ensemble de la cellule.

Compte tenu de ces hypothèses et de l'assemblage de la cellule, le champ de température présente un comportement symétrique. Par conséquent, seul un quart de la cellule peut être modélisé selon le problème thermique équivalent décrit sur la Figure IV-7.

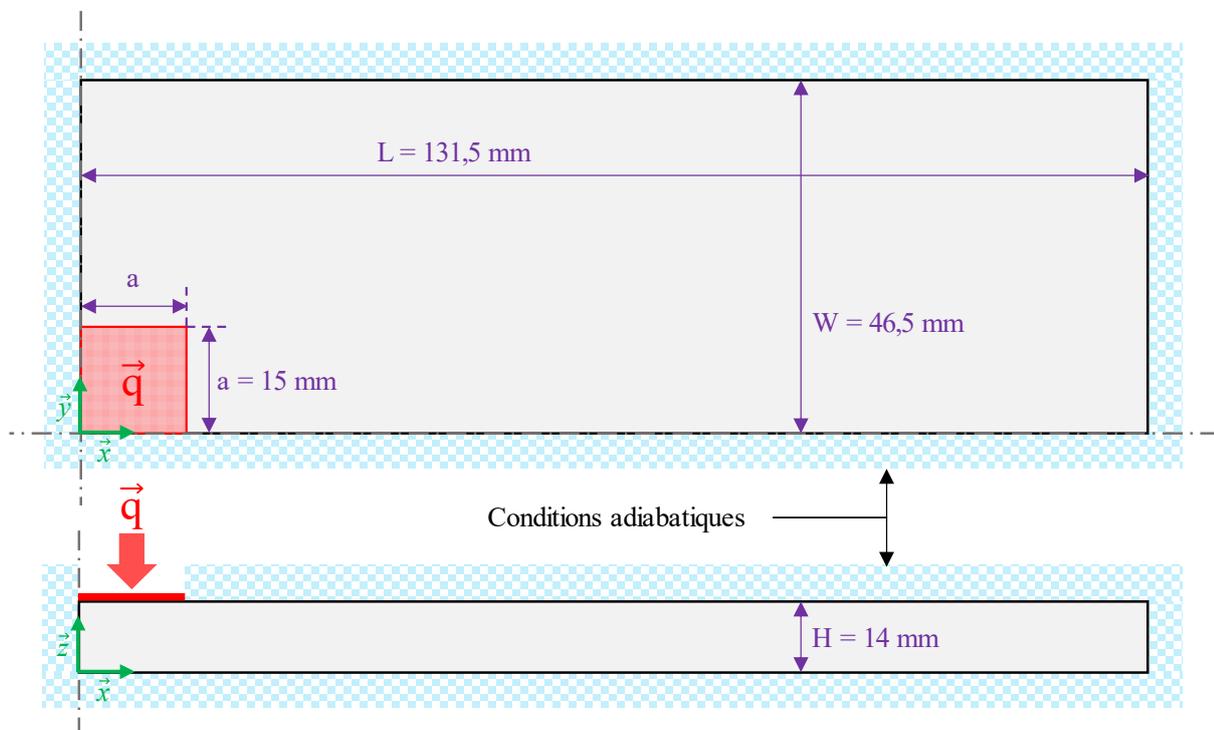


Figure IV-7 Problème thermique équivalent



### IV - 1.2.2. Problème thermique adiabatique

Considérons  $\theta(x,y,z,t)$  l'élévation de température de la cellule. L'équation de la chaleur en trois dimensions et sans terme source s'écrit :

$$\lambda_x \cdot \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \lambda_y \cdot \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} + \lambda_z \cdot \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} - \rho \cdot c_p \cdot \frac{\partial \theta}{\partial t} = 0 \quad (\text{IV-3})$$

avec :

- $c_p$  : capacité thermique spécifique ( $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )
- $t$  : variable temporelle (s)
- $x, y, z$  : variables spatiales cartésiennes (m)
- $\theta$  : élévation de température (K)
- $\lambda_i$  : conductivité thermique dans la direction « i » ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )
- $\rho$  : masse volumique ( $\text{kg.m}^{-3}$ )

L'hypothèse d'homogénéité implique l'uniformité des paramètres  $\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z, \rho$  et  $c_p$  au sein de la cellule. La condition de fin d'essai laisse supposer que ces paramètres sont également constants au cours du temps.

Pour simplifier l'équation, les paramètres  $\lambda = (\lambda_x \lambda_y \lambda_z)^{1/3}$  et  $\Lambda_i = (\lambda/\lambda_i)^{1/2}$  sont introduits afin d'effectuer le changement de variable suivant :

$$(x, y, z) \mapsto (X, Y, Z) = (\Lambda_x \cdot x, \Lambda_y \cdot y, \Lambda_z \cdot z) \quad (\text{IV-4})$$

L'équation (IV-3) peut ainsi être réécrite avec ces nouvelles variables :

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial Z^2} - \frac{\rho \cdot c_p}{\lambda} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial t} = 0 \quad (\text{IV-5})$$

En supposant un environnement adiabatique et en posant  $Q = \|\vec{q}\|$  la norme du flux thermique (cf. Figure IV-7 pour la représentation du flux), les conditions aux limites s'écrivent :

$$-\frac{\lambda}{\Lambda_z} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial Z} \Big|_{\substack{Z = \Lambda_z \cdot H \\ \{0 \leq x \leq a\} \cap \{0 \leq y \leq a\}}} = \vec{q} \cdot \vec{z} = -\|\vec{q}\| = -Q \quad (\text{IV-6})$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial Z} \Big|_{\substack{Z = \Lambda_z \cdot H \\ \{\Lambda_x \cdot a < X \leq \Lambda_x \cdot L\} \cup \{\Lambda_y \cdot a < Y \leq \Lambda_y \cdot W\}}} = \frac{\partial \theta}{\partial Z} \Big|_{Z=0} = \frac{\partial \theta}{\partial X} \Big|_{X=\Lambda_x \cdot L} = \frac{\partial \theta}{\partial Y} \Big|_{Y=\Lambda_y \cdot W} = 0 \quad (\text{IV-7})$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial X} \Big|_{X=0} = \frac{\partial \theta}{\partial Y} \Big|_{Y=0} = 0 \quad (\text{IV-8})$$

Il est à noter que les équations (IV-6) et (IV-7) traduisent l'hypothèse adiabatique, tandis que l'équation (IV-8) est associée à la symétrie du problème.

Enfin, étant donné que chaque test débute à l'équilibre thermique, la condition initiale est donnée par :

$$\lim_{t \rightarrow 0} \theta = 0 \quad (\text{IV-9})$$

La résolution analytique du système thermique regroupant les équations (IV-5) à (IV-9) se base sur la méthode de Fourier, également connue comme la méthode de séparation des variables. Le but de la méthode consiste à trouver une solution sous la forme d'une combinaison linéaire des fonctions propres du problème. La résolution est détaillée en annexe A-2.

L'équation (IV-10) donne la formule analytique de l'élévation de température de la cellule. Les équations (IV-11) à (IV-15) précisent les différentes expressions employées dans (IV-10).

Les grandeurs  $\varphi_{nkp}$  et  $\delta_{nkp}$  sont respectivement la fonction propre et la valeur propre d'ordre  $\{n,k,p\}$  associées au problème. La valeur propre  $\delta_{nkp}$  est la norme quadratique du vecteur composé des trois valeurs propres  $\alpha_n, \beta_k, \gamma_p$  respectivement associées aux dimensions X, Y, Z.

$$\theta(X, Y, Z, t) = F_{000} \cdot \frac{Q \cdot \Lambda_z \cdot J_{000}^Q}{\rho \cdot c_p} + \sum_{\substack{n \geq 0 \\ k \geq 0 \\ p \geq 0 \\ n+k+p \neq 0}} F_{nkp}(X, Y, Z) \cdot \frac{Q \cdot \Lambda_z \cdot J_{nkp}^Q}{\gamma \cdot \delta_{nkp}^2} \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_{nkp}}}\right) \quad (\text{IV-10})$$

$$F_{nkp}(X, Y, Z) = \frac{\varphi_{nkp}(X, Y, Z)}{\int_0^{\Lambda_z \cdot H} \int_0^{\Lambda_y \cdot W} \int_0^{\Lambda_x \cdot L} \varphi_{nkp}^2(X, Y, Z) \cdot dX \cdot dY \cdot dZ} \quad (\text{IV-11})$$

$$J_{nkp}^{heater} = \int_0^{\Lambda_x \cdot a} \int_0^{\Lambda_y \cdot a} \varphi_{nkp}(X, Y, Z = \Lambda_z \cdot H) \cdot dY \cdot dX \quad (\text{IV-12})$$

$$\tau_{nkp} = \frac{\rho \cdot c_p}{\lambda \cdot \delta_{nkp}^2} \quad (\text{IV-13})$$

$$\varphi_{nkp}(X, Y, Z) = \cos\left(\frac{n \cdot \pi}{\Lambda_x \cdot L} \cdot X\right) \cdot \cos\left(\frac{k \cdot \pi}{\Lambda_y \cdot W} \cdot Y\right) \cdot \cos\left(\frac{p \cdot \pi}{\Lambda_z \cdot H} \cdot Z\right) \quad (\text{IV-14})$$

$$\delta_{nkp} = \sqrt{\alpha_n^2 + \beta_k^2 + \gamma_p^2} = \sqrt{\left(\frac{n \cdot \pi}{\Lambda_x \cdot L}\right)^2 + \left(\frac{k \cdot \pi}{\Lambda_y \cdot W}\right)^2 + \left(\frac{p \cdot \pi}{\Lambda_z \cdot H}\right)^2} \quad (\text{IV-15})$$

### IV - 1.2.3. Problème thermique avec échanges convectifs

Afin de surpasser les limites de l'hypothèse adiabatique, un modèle alternatif est proposé en tenant compte des pertes de chaleur à travers l'isolation thermique. Le paramètre  $h_{ext}$  est donc introduit comme le coefficient de transfert thermique global entre la surface de la cellule et l'air de l'enceinte thermostatique. Il représente la succession des transferts thermiques suivants :

- Conduction à travers le papier-bulle.
- Convection entre la papier-bulle et l'air dans la boîte isolante.
- Conduction à travers l'air dans la boîte isolante.
- Convection entre l'air dans la boîte isolante et les parois de la boîte isolante.
- Conduction à travers les parois de la boîte isolante.
- Convection entre la boîte isolante et l'air de l'enceinte thermostatique.

Les échanges thermiques entre la cellule et l'air de l'enceinte se modélisent alors avec une loi de Newton équivalente de coefficient  $h_{ext}$ , supposé homogène sur toutes les surfaces de la cellule. Sachant que la température initiale de la cellule est égale à la température de l'enceinte, les conditions aux limites deviennent alors :

$$-\frac{\lambda}{\Lambda_z} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial Z} \Big|_{\substack{Z = \Lambda_z \cdot H \\ \{0 \leq x \leq a\} \cap \{0 \leq y \leq a\}}} = \frac{\Lambda_z \cdot h_{ext}}{\lambda} \cdot \theta - Q \quad (\text{IV-16})$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial Z} \Big|_{\substack{Z = \Lambda_z \cdot H \\ \{\Lambda_x \cdot a < X \leq \Lambda_x \cdot L\} \cup \{\Lambda_y \cdot a < Y \leq \Lambda_y \cdot W\}}} = -\frac{\partial \theta}{\partial Z} \Big|_{Z=0} = \frac{\Lambda_z \cdot h_{ext}}{\lambda} \cdot \theta \quad (\text{IV-17})$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial X} \Big|_{X=\Lambda_x \cdot L} = \frac{\Lambda_x \cdot h_{ext}}{\lambda} \cdot \theta \quad (\text{IV-18})$$



$$\left. \frac{\partial \theta}{\partial Y} \right|_{Y=\Lambda_y \cdot W} = \frac{\Lambda_y \cdot h_{ext}}{\lambda} \cdot \theta \quad (IV-19)$$

$$\left. \frac{\partial \theta}{\partial X} \right|_{X=0} = \left. \frac{\partial \theta}{\partial Y} \right|_{Y=0} = 0 \quad (IV-20)$$

Changer de conditions aux limites modifie les fonctions propres et les valeurs propres. La fonction propre d'ordre  $\{n,k,p\}$  est définie par l'équation (IV-21). Pour la valeur propre  $\delta_{nkp}$ , les valeurs propres unidimensionnelles  $\alpha_n$ ,  $\beta_k$  et  $\gamma_p$  sont les racines strictement positives d'ordre  $n$ ,  $k$  et  $p$  des fonctions (IV-22), (IV-23) et (IV-24) respectivement.

$$\varphi_{nkp}(X, Y, Z) = \cos(\alpha_n \cdot X) \cdot \cos(\beta_k \cdot Y) \cdot \left[ \gamma_p \cdot \cos(\gamma_p \cdot Z) + \frac{\Lambda_z \cdot h_{ext}}{\lambda} \cdot \sin(\gamma_p \cdot Z) \right] \quad (IV-21)$$

$$\alpha \mapsto \alpha \cdot \tan(\alpha \cdot \Lambda_x \cdot L) - \frac{\Lambda_x \cdot h_{ext}}{\lambda} \quad (IV-22)$$

$$\beta \mapsto \beta \cdot \tan(\beta \cdot \Lambda_y \cdot W) - \frac{\Lambda_y \cdot h_{ext}}{\lambda} \quad (IV-23)$$

$$\gamma \mapsto \tan(\gamma \cdot \Lambda_z \cdot H) - \frac{2 \cdot \frac{\Lambda_z \cdot h_{ext}}{\lambda} \cdot \gamma}{\gamma^2 - \left( \frac{\Lambda_z \cdot h_{ext}}{\lambda} \right)^2} \quad (IV-24)$$

Finalement, l'élévation de température de la cellule s'exprime de la façon suivante :

$$\theta(X, Y, Z, t) = \sum_{\substack{n > 0 \\ k > 0 \\ p > 0}} F_{nkp}(X, Y, Z) \cdot \frac{Q \cdot \Lambda_z \cdot J_{nkp}^Q}{\lambda \cdot \delta_{n,k,p}^2} \cdot \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau_{nkp}}} \right) \quad (IV-25)$$

### IV - 1.3. Calibration des modèles

La calibration du modèle thermique est réalisée dans Matlab en appliquant la méthode des moindres carrés avec la fonction *lsqcurvefit*. Les élévations de température mesurées par les thermocouples n°1 à n°12 constituent les données d'entrée de la routine d'optimisation. Les grandeurs à calibrer sont la capacité thermique spécifique  $c_p$  et les conductivités thermiques  $\lambda_x$ ,  $\lambda_y$  et  $\lambda_z$  de la cellule. Pour une cellule *pouch*,  $\lambda_{||} = \lambda_x = \lambda_y$  correspond à la conductivité parallèle, et  $\lambda_{\perp} = \lambda_z$  correspond à la conductivité transverse (voir section I-3.1.5).

Pour une température d'essai donnée, le modèle est calibré en mutualisant les températures expérimentales issues de chaque thermocouple, et sur l'ensemble des courants appliqués à la résistance chauffante. Ceci permet d'éviter une dispersion trop importante des résultats de calibration en fonction du courant et des thermocouples. Afin de réduire le temps de calibration, les données expérimentales sont échantillonnées uniformément en 200 points, et le modèle analytique est approximé par des sommes finies. Pour chaque dimension, seules les cinquante premières valeurs propres sont alors considérées.

Deux méthodes de calibration sont proposées dans les sections suivantes. Tout d'abord, les données expérimentales ne sont extraites que sur une durée d'essai limitée, de sorte que des conditions aux limites adiabatiques restent pertinentes. Ensuite, le modèle avec les conditions aux limites convectives est calibré sur la totalité de la durée de l'expérience en ajoutant le coefficient  $h_{ext}$  comme variable de calibration.

### IV - 1.3.1. Modèle adiabatique

Il a été montré dans la section 0 qu'une partie de la puissance générée par la résistance chauffante se propage à travers l'isolation, ce qui signifie que les conditions adiabatiques ne sont pas strictement atteintes. Cependant, il est possible d'estimer une durée limite d'essai pendant laquelle les pertes thermiques peuvent être négligées. Cette limite est déterminée en mesurant la température du thermocouple n°14, celui situé sur le papier bulle sous la cellule en vis-à-vis du thermocouple n°11 (cf. Figure IV-2). En fixant arbitrairement une élévation de température limite de 0,5 °C pour caractériser des pertes thermiques significatives, une durée d'essai de 8 minutes est identifiée. La calibration du modèle adiabatique est donc réalisée avec les données mesurées pendant les 8 premières minutes de chaque essai. La puissance thermique transmise à la cellule, supposée constante dans le modèle, est définie comme la puissance mesurée par le capteur de flux thermique, moyennée à partir du moment où elle atteint 95% de sa valeur maximale jusqu'à la fin de l'essai.

La Figure IV-8 compare la température expérimentale et la température modélisée. En raison de la durée d'essai restreinte, seuls les thermocouples les plus proches de la source de chaleur relèvent des élévations de température supérieures à 1 °C, tandis que les autres thermocouples mesurent un échauffement de l'ordre de quelques dixièmes de degrés seulement.

L'écart entre les valeurs expérimentales et le modèle est quantifié par l'erreur quadratique moyenne (RMSe - *Root Means Square error*), calculée dans le Tableau IV-4 pour chaque point de fonctionnement en reprenant l'équation (III-4) appliquée à la température. Bien que les valeurs RMSe soient de l'ordre de la résolution de mesure et que le modèle représente correctement la température mesurée, le faible échauffement de la batterie ne permet pas de conclure quant à la précision de la calibration. Les paramètres thermiques calibrés, donnés dans le Tableau IV-5, pourraient donc manquer de pertinence.

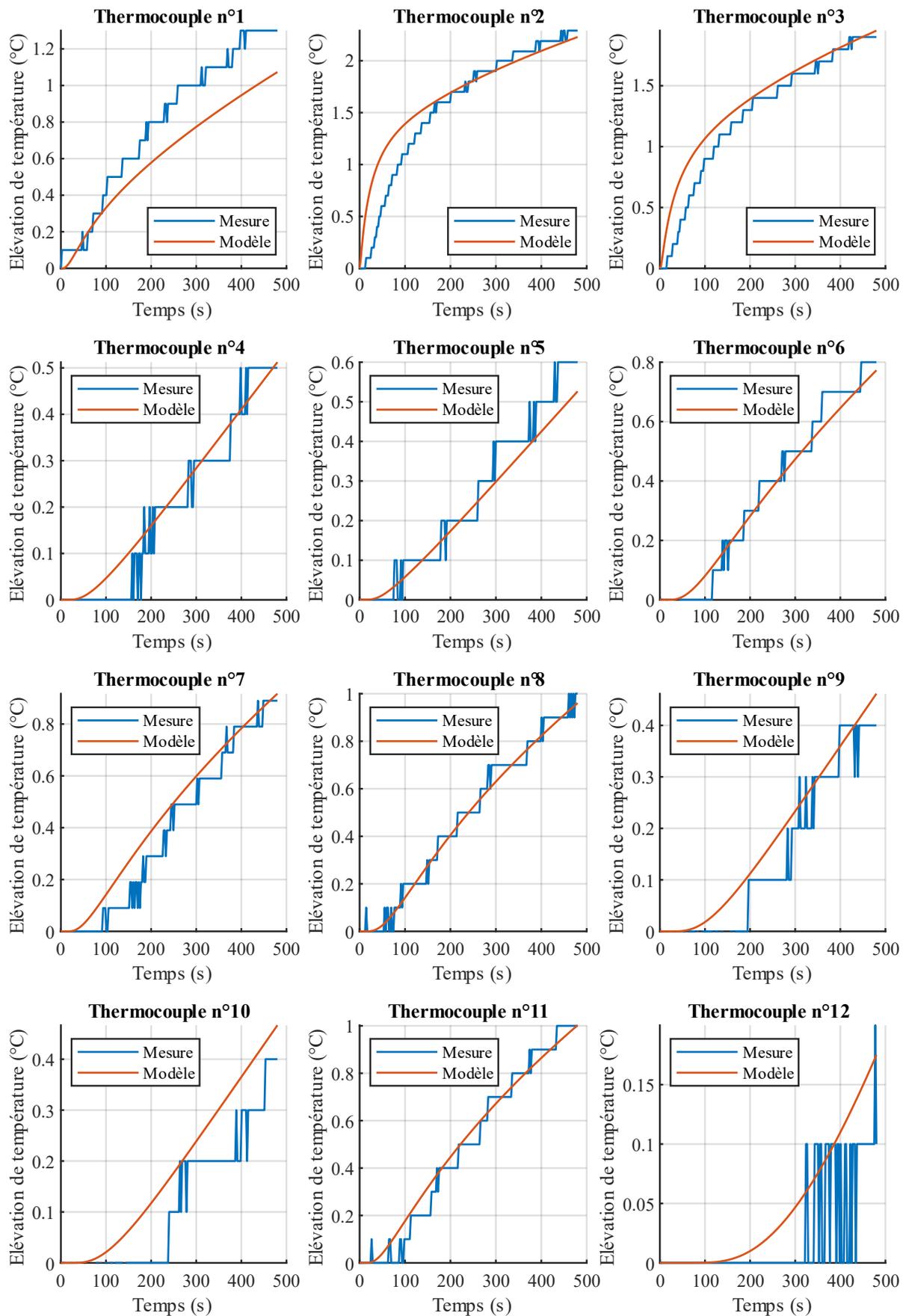
**Tableau IV-4** Erreur quadratique moyenne (°C) de la calibration (conditions aux limites adiabatiques, essais restreints à 8 minutes)

Courant	Température d'essai				
	0 °C	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C
300 mA	0,09	0,08	0,07	0,08	0,08
320 mA	0,09	0,08	0,08	0,08	0,09
340 mA	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09
360 mA	0,10	0,09	0,10	0,11	0,10
380 mA	0,10	0,11	0,11	0,11	0,11

**Tableau IV-5** Calibration des paramètres  $c_p$ ,  $\lambda_{||}$  et  $\lambda_{\perp}$  (conditions aux limites adiabatiques, essais restreints à 8 minutes)

	Température d'essai				
	0 °C	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C
Capacité thermique spécifique $c_p$ (J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	1096	1151	1159	1190	1203
Conductivité thermique parallèle $\lambda_{  }$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	20,1	20,3	19,9	20,0	21,1
Conductivité thermique transverse $\lambda_{\perp}$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	1,33	1,24	1,25	1,22	1,17





**Figure IV-8** Températures expérimentales et calibrées (20 °C, 380 mA, conditions aux limites adiabatiques, essais restreints à 8 minutes)

### IV - 1.3.2. Modèle convectif

Des essais restreints à 8 minutes n'évitent pas les pertes thermiques et induisent davantage d'incertitudes puisque l'élévation de température est plus faible. En introduisant un coefficient de transfert thermique global entre la cellule et l'air de l'enceinte thermostatique (cf. section IV-1.2.3), le modèle analytique gagne en réalisme et en fiabilité, ce qui permet de prendre en compte la totalité des essais. Comme ces conditions limites de convection sont également appliquées à la surface de chauffe de la cellule, les pertes Joule totales de la résistance chauffante (cf. 3<sup>ème</sup> colonne du Tableau IV-2) sont prises comme puissance thermique d'entrée pour des raisons de cohérence physique.

Les températures expérimentales et modélisées avec le modèle convectif sont tracées sur la Figure IV-9. Le modèle analytique est parfaitement corrélé aux données expérimentales pour chaque thermocouple. Un coefficient de transfert thermique global apparaît donc pertinent pour reproduire les pertes de chaleur. La précision de la calibration est quantifiée dans le Tableau IV-6 avec les valeurs RMSe, qui ne sont que de 0,1 °C environ (soit la résolution de mesure de la température) pour chaque point de fonctionnement. Etant donné que l'élévation de température de la cellule soit ici de l'ordre de plusieurs degrés, ces valeurs attestent ainsi de la précision de la calibration. Les paramètres thermiques de la cellule, indiqués dans le Tableau IV-7, sont donc plus physiquement cohérents que ceux du Tableau IV-5.

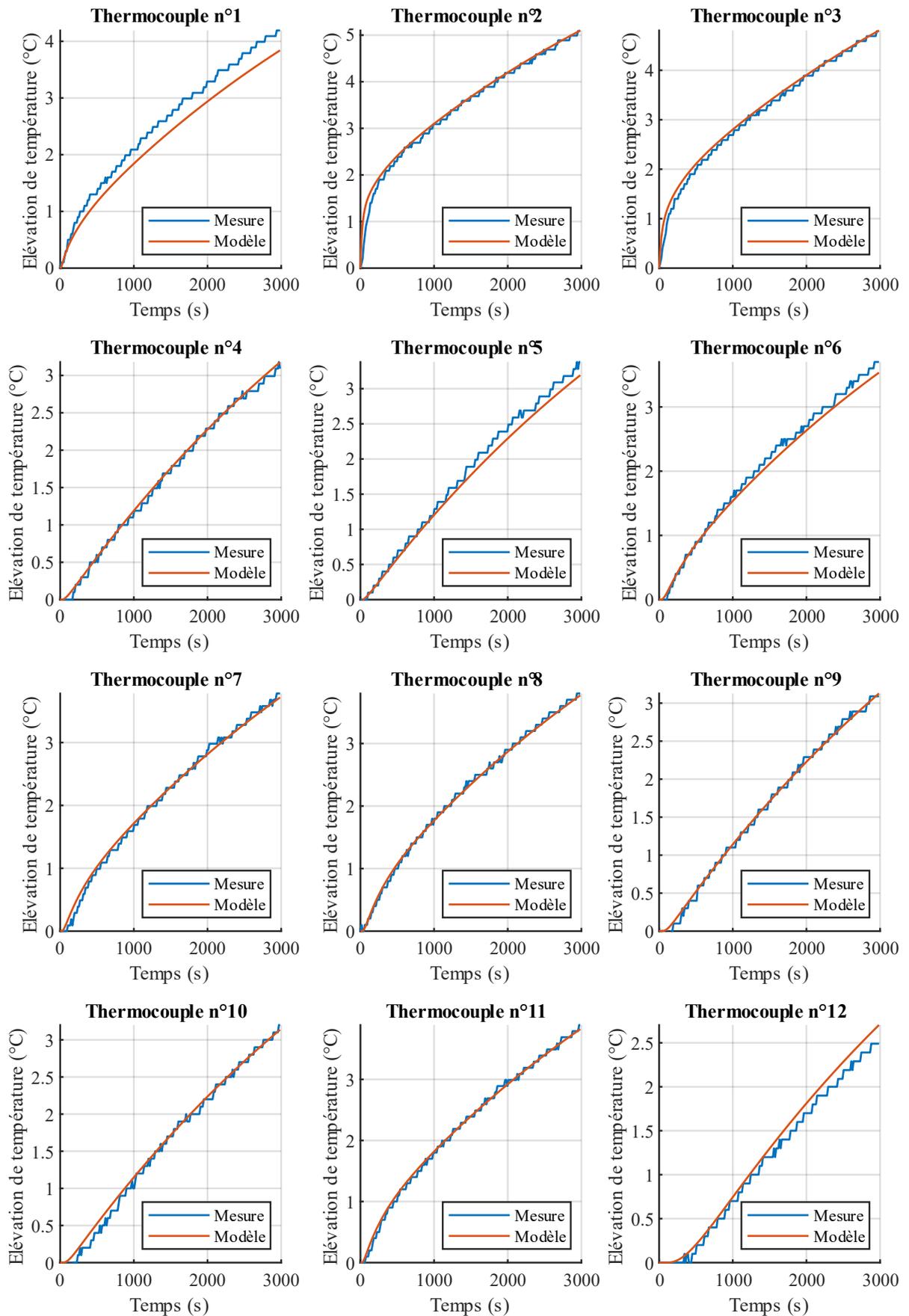
**Tableau IV-6** Erreur quadratique moyenne (°C) de la calibration (conditions aux limites convectives)

Input current	Température d'essai				
	0 °C	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C
300 mA	0,11	0,12	0,09	0,11	0,12
320 mA	0,11	0,11	0,10	0,10	0,15
340 mA	0,13	0,11	0,12	0,12	0,11
360 mA	0,12	0,12	0,11	0,13	0,11
380 mA	0,11	0,13	0,12	0,12	0,12

**Tableau IV-7** Calibration des paramètres  $c_p$ ,  $\lambda_{\parallel}$ ,  $\lambda_{\perp}$  et  $h_{ext}$  (conditions aux limites convectives)

	Température d'essai				
	0 °C	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C
Capacité thermique spécifique $c_p$ (J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	1084	1101	1119	1137	1165
Conductivité thermique parallèle $\lambda_{\parallel}$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	19,4	19,8	19,6	19,9	20,7
Conductivité thermique transverse $\lambda_{\perp}$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	1,37	1,32	1,29	1,28	1,22
Coefficient de transfert thermique $h_{ext}$ (W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup> )	2,72	2,72	2,95	3,15	3,39





**Figure IV-9** Températures expérimentales et calibrées (20 °C, 380 mA, conditions aux limites convectives)

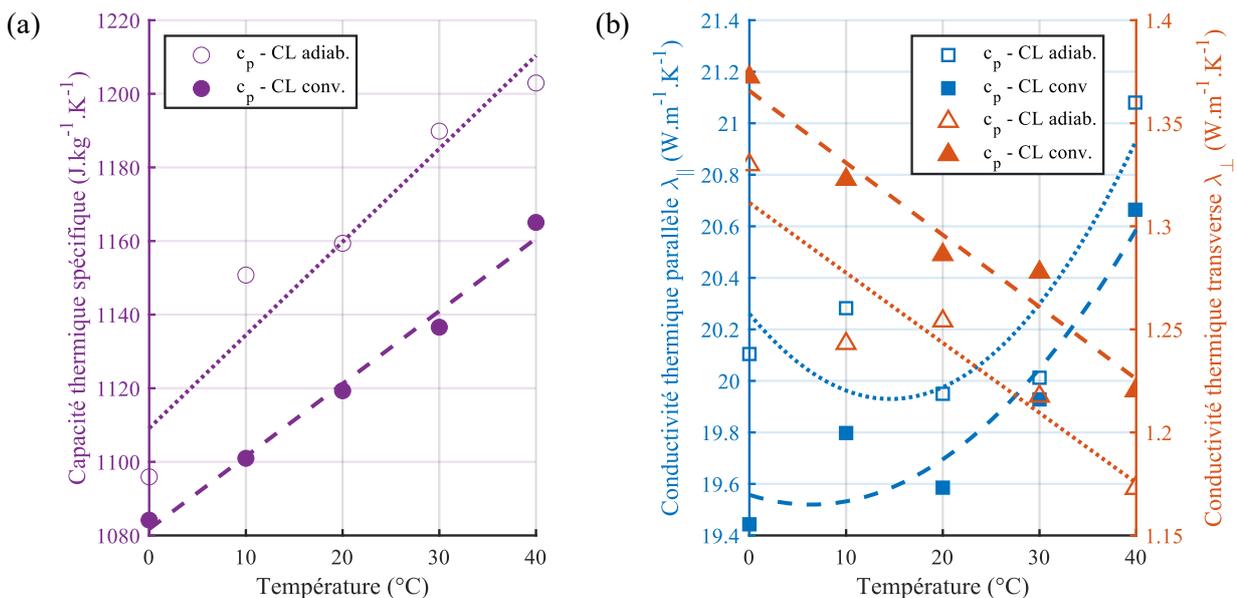
### IV - 1.3.3. Comparaison des deux modèles

Les paramètres thermiques du Tableau IV-5 et du Tableau IV-7 sont affichés sur la Figure IV-10 en fonction de la température. Des courbes d'interpolation ont été ajoutées en pointillé afin d'en souligner la tendance apparente. La capacité thermique spécifique et la conductivité thermique transverse semblent suivre un comportement linéaire sur l'intervalle de température testé, tandis qu'un polynôme du second degré correspond davantage à la conductivité parallèle. Bien que ces tendances soient observées avec les deux séries de valeurs, l'erreur d'interpolation est nettement plus faible avec les valeurs associées au modèle convectif.

Les courbes d'interpolation montrent également qu'il existe un certain écart entre les deux modèles. Le Tableau IV-8 renseigne les erreurs relatives entre les paramètres thermiques. Par rapport au modèle convectif, la capacité thermique spécifique et la conductivité thermique parallèle associées au modèle adiabatique ne sont supérieures que de 3,4 % et 2,0 % respectivement en moyenne. À l'inverse, la conductivité thermique transverse n'est inférieure que de 4,0 % en moyenne. Cela montre que les deux modèles fournissent des résultats similaires et que le modèle adiabatique s'avère réaliste même si les hypothèses du modèle ne sont pas parfaitement respectées. Néanmoins, le modèle convectif reste à la fois le plus physiquement pertinent et le plus fiable, et constitue donc le modèle de référence retenu pour cette méthode de caractérisation thermique.

**Tableau IV-8** Erreur relative entre les paramètres thermiques  $c_p$ ,  $\lambda_{||}$  et  $\lambda_{\perp}$  obtenus avec les deux modèles

	Température d'essai				
	0 °C	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C
Capacité thermique spécifique $c_p$	1,1%	4,5%	3,6%	4,7%	3,3%
Conductivité thermique parallèle $\lambda_{  }$	3,4%	2,4%	1,9%	0,4%	2,0%
Conductivité thermique transverse $\lambda_{\perp}$	-3,1%	-6,0%	-2,5%	-4,7%	-3,9%



**Figure IV-10** (a) Capacité thermique et (b) conductivités thermiques obtenues avec les deux modèles par rapport à la température d'essai (CL : Conditions aux Limites)



## IV - 1.4. Pertinence de la méthode

### IV - 1.4.1. Comparaison avec la littérature

La capacité thermique spécifique déterminée par échauffement local est similaire aux résultats d'autres études associées à des cellules de chimie NMC [70,75,76,142]. Le comportement linéaire croissant est cohérent avec d'autres chimies Li-ion [70,73,76,91].

Bien que les valeurs des conductivités thermiques ne présentent aucune correspondance notable avec d'autres études, la différence d'au moins un ordre de grandeur entre la conductivité parallèle et la conductivité transverse reflète les résultats de nombreux travaux [71,72,74–76]. Le comportement linéaire décroissant de la conductivité thermique transverse reflète également les résultats de plusieurs études [67,68,73] mais est en contradiction avec le travail de Sheng *et al.* [70] qui ont au contraire trouvé des tendances croissantes pour les cellules testées.

Aucune documentation ne permet de valider strictement les valeurs obtenues pour le coefficient de transfert thermique. En effet, il combine plusieurs milieux (air et polystyrène extrudé) et types de transferts thermiques (conduction et convection). Cependant, au regard des conductivités thermiques de l'air et du polystyrène extrudé en fonction de la température, un comportement globalement croissant apparaîtrait cohérent. Une tendance croissante (voire linéaire) est en effet observée entre 10 °C et 40 °C. Les coefficients de transferts sont toutefois égaux à 0 °C et 10 °C, ce qui pourrait être dû aux incertitudes de mesure et de calibration.

### IV - 1.4.2. Biais de température

Étant donné que la température de la cellule influence ses propriétés thermiques, le gradient thermique et l'augmentation de la température au sein de la cellule doivent être suffisamment limités pour garantir la fiabilité des résultats de calibration. Cet aspect est d'autant plus important que le modèle thermique développé considère des propriétés uniformes et constantes durant toute la durée de l'essai. Le Tableau IV-9 et le Tableau IV-10 donnent respectivement la température moyenne et le gradient thermique maximal à l'intérieur de la cellule à la fin de la phase de chauffe. Toutes ces valeurs ont été estimées avec le modèle analytique convectif et en appliquant les paramètres thermiques du Tableau IV-7. Dans l'ensemble, l'augmentation de température moyenne de la cellule ne dépasse pas 4 °C. En raison de la condition de fin d'essai, un courant d'entrée plus faible implique une durée plus longue de la phase de chauffe, et donc une température moyenne plus élevée en fin d'essai. Le Tableau IV-10 montre qu'il n'y a pas plus de 5 °C de différence à l'intérieur de la cellule et que le gradient diminue avec la diminution du flux thermique d'entrée. A partir de ces valeurs, il peut être raisonnablement considéré que les paramètres thermiques déterminés suite à la calibration du modèle thermique sont effectivement associés à la température de fonctionnement.

**Tableau IV-9** Elévation de température moyenne de la cellule (°C) estimée avec le modèle convectif

Courant	Température d'essai				
	0 °C	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C
300 mA	4,02	4,10	3,62	3,48	3,62
320 mA	4,26	3,91	3,75	3,79	3,59
340 mA	4,19	3,84	3,84	3,71	3,62
360 mA	3,83	3,55	3,42	3,48	3,33
380 mA	3,64	3,47	3,34	3,48	3,17

**Tableau IV-10** Gradient de température au sein de la cellule (°C) estimé avec le modèle convectif

Courant	Température d'essai				
	0 °C	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C
300 mA	3,16	3,18	3,23	3,20	3,20
320 mA	3,59	3,61	3,67	3,64	3,63
340 mA	4,05	4,06	4,13	4,10	4,09
360 mA	4,53	4,55	4,62	4,59	4,58
380 mA	5,04	5,06	5,14	5,10	5,09

### IV - 1.4.3. Perspectives

La méthode de caractérisation thermique développée dans cette section se veut relativement simple et peu coûteuse. La principale source d'incertitude de mesure provient des thermocouples, dont la résolution de 0,1 °C s'est montrée insuffisante pour le modèle adiabatique. L'emploi d'un modèle analytique n'implique aucune erreur de résolution numérique, mais nécessite plusieurs hypothèses simplificatrices (en particulier pour la modélisation des pertes thermiques) qui se sont toutefois avérées pertinentes. Enfin, l'impact de la température sur les paramètres thermiques de la cellule peut être correctement évalué.

Du point de vue de la caractérisation des batteries, la méthode manque cependant de commodité. D'une part, l'enceinte thermostatique est sous-exploitée car elle ne permet ici de caractériser qu'une seule batterie à la fois. D'autre part, déterminer l'influence du SOC sur les propriétés thermiques nécessite de défaire le montage afin d'effectuer la mise à SOC de la cellule. La section suivante propose donc une méthodologie alternative et complémentaire exploitant davantage le potentiel des bancs d'essai électriques.

## IV - 2. Caractérisation thermique par Spectroscopie d'Impédance Thermique

Dans cette section, l'étude est réalisée sur trois cellules en fonction du SOC et de la température. La phase expérimentale nécessite exclusivement une enceinte thermostatique cellule ainsi que le matériel associé. En particulier, les quatre thermocouples de type K sont employés pour la mesure de température, et les cellules sont connectées au banc d'essai selon le montage électrique représenté sur la Figure II-7.

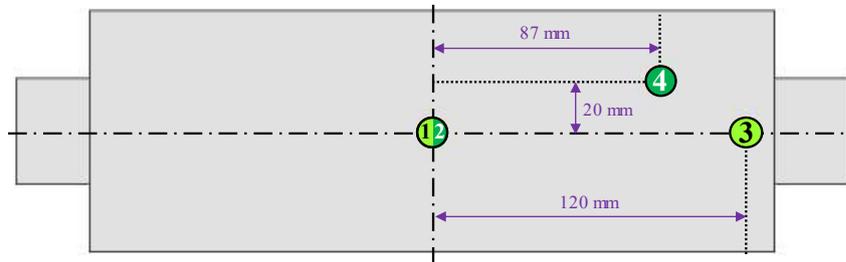
### IV - 2.1. Phase expérimentale

L'essai consiste à réaliser une Spectroscopie d'Impédance Thermique par application d'un courant (voir section I-3.3.3). Comme dans la section précédente, l'objectif est de déterminer la capacité thermique et les deux conductivités thermiques des cellules au moyen d'un unique montage expérimental. L'impédance sera donc calculée localement, pour chaque thermocouple, afin de caractériser le comportement thermique anisotrope des batteries.



### IV - 2.1.1. Procédure de l'essai

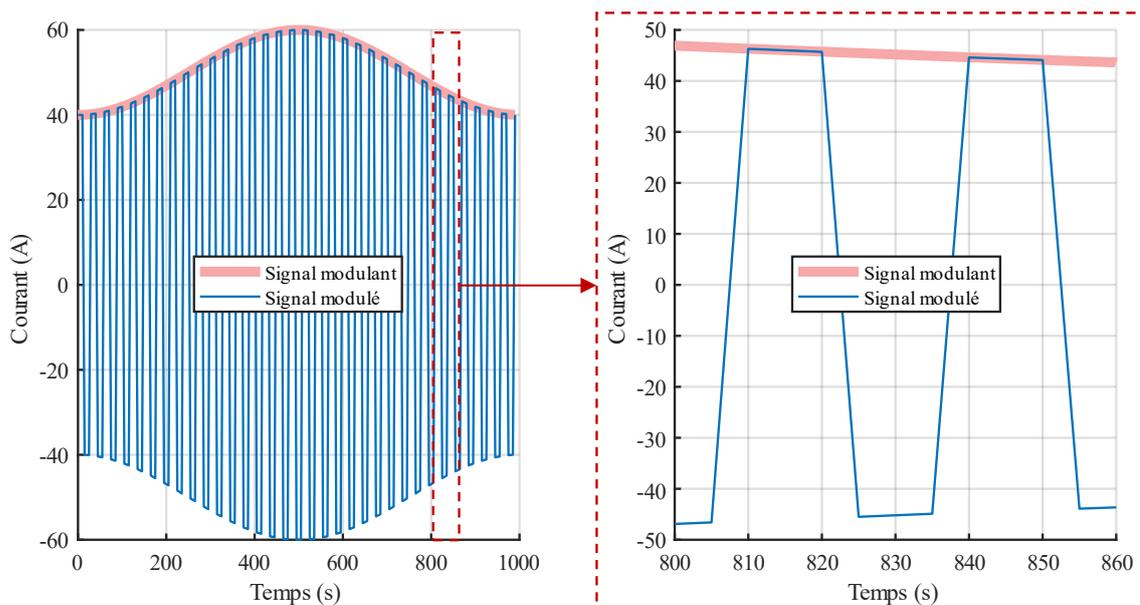
Les quatre thermocouples sont numérotés et répartis comme indiqué sur la Figure IV-11. Les thermocouples n°1 et n°3 sont placés sur la face supérieure de la cellule, tandis que les thermocouples n°2 et n°4 sont disposés sur la face inférieure (autrement dit, sur la surface en contact avec la plaque en mousse).



**Figure IV-11** Répartition des thermocouples (schéma à l'échelle)  
(clair : face supérieure, foncé : face inférieure)

Etant donné la taille et la forme de la cellule, l'échauffement interne de la batterie est exploité pour générer la puissance thermique. Pour cela, un signal en courant modulé, dont un profil type est tracé sur la Figure IV-12, est appliqué :

- le signal modulant est une sinusoïde de fréquence d'impédance  $f_z$  et d'amplitude 10 A, incluant un offset d'amplitude 50 A. L'offset génère une source thermique constante destinée à compenser les pertes thermiques entre la cellule et l'enceinte thermostatique.
- le signal porteur est un signal alternatif sans dimension de période 30 s et d'amplitude 1, combinant un signal créneau et un signal triangle. La composante en triangle permet des transitions linéaires de 5 s, moins brusques, entre les plateaux du créneau qui durent 10 s. Le signal porteur alterne rapidement les phases de charge et de décharge afin de maintenir le SOC quasi-constant.



**Figure IV-12** Profil type en courant pour l'essai TIS

Afin de réaliser une spectroscopie, le signal décrit ci-dessus est appliqué avec différentes fréquences d'impédance. Le Tableau 2 indique, dans l'ordre d'exécution, les différentes fréquences d'impédance testées ainsi que le nombre de répétitions effectuées. Répéter le signal plusieurs fois est nécessaire pour atteindre le régime forcé en température effectivement associé à la fréquence d'impédance. Le premier signal est davantage répété afin d'atteindre la température moyenne d'équilibre. La totalité des signaux est générée de façon ininterrompue afin de ne pas briser cet équilibre.

**Tableau IV-11** Plan d'expérience de l'essai TIS

Fréquence $f_z$	Nombre de répétitions
1 mHz	10
0,8 mHz	3
0,6 mHz	3
0,5 mHz	3
0,4 mHz	3
0,3 mHz	3
0,2 mHz	3
0,1 mHz	3

Pour chaque cellule, l'essai TIS est réalisé selon le plan d'expérience ci-dessous :

- SOC : 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%
- température : 0 °C, 5 °C, 20 °C, 25 °C, 30 °C, 35 °C, 45 °C

Pour une température donnée, le SOC est calculé à partir de la capacité de la cellule mesurée lors d'une décharge complète à 30 A. Les essais sont effectués dans le sens de la décharge, en appliquant une pause de 1h après chaque mise à SOC afin de garantir l'équilibre électrochimique et thermique de la cellule. En pratique, à cause de l'échauffement accru de la batterie à basse température, l'essai à 5 °C correspond à une température de cellule proche de 10 °C. Enfin, il est précisé qu'à 0 °C, l'offset et l'amplitude du signal modulant sont divisés par deux dans le but d'éviter un potentiel *lithium plating* et de restreindre l'échauffement.

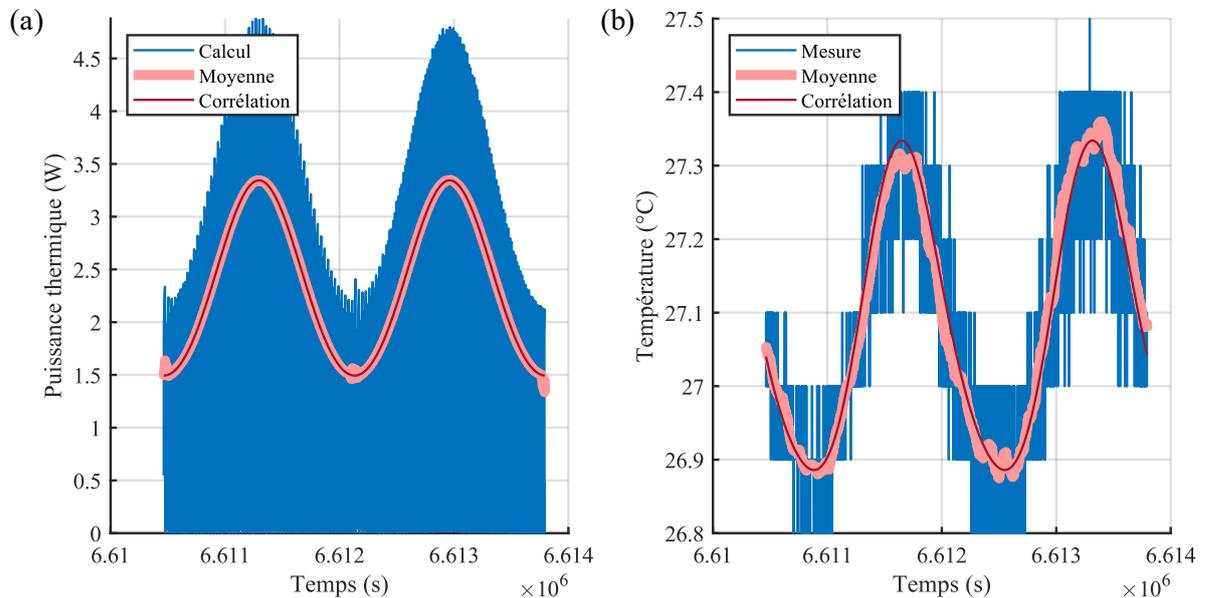
#### IV - 2.1.2. Calcul de l'impédance thermique

La puissance thermique générée par la cellule est calculée en reprenant la formule macroscopique de l'équation (I-9), et en moyennant sur la période du signal porteur. La tension aux bornes de la cellule est directement mesurée par le banc d'essai. L'OCV est assimilée à la tension moyenne afin de compenser les écarts dus à l'hystérésis (OCV, résistance électrique). Etant donné que la puissance est moyennée sur une période du signal porteur, la chaleur entropique est négligée. De même, la température mesurée par les thermocouples est moyennée sur la période du signal porteur.

Afin que les signaux de puissance et de température puissent être exploitables pour le calcul de l'impédance, ceux-ci sont corrélés par la fonction temporelle définie par l'équation (IV-26). La forme de la fonction se justifie par le fait que la puissance thermique générée est grossièrement assimilable à des pertes Joule. Dans ce cas présent, elle est donc proportionnelle au carré du courant modulant. Les paramètres à corrélérer sont alors les amplitudes  $A_0$ ,  $A_1$  et  $A_2$ , et les phases  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$ .

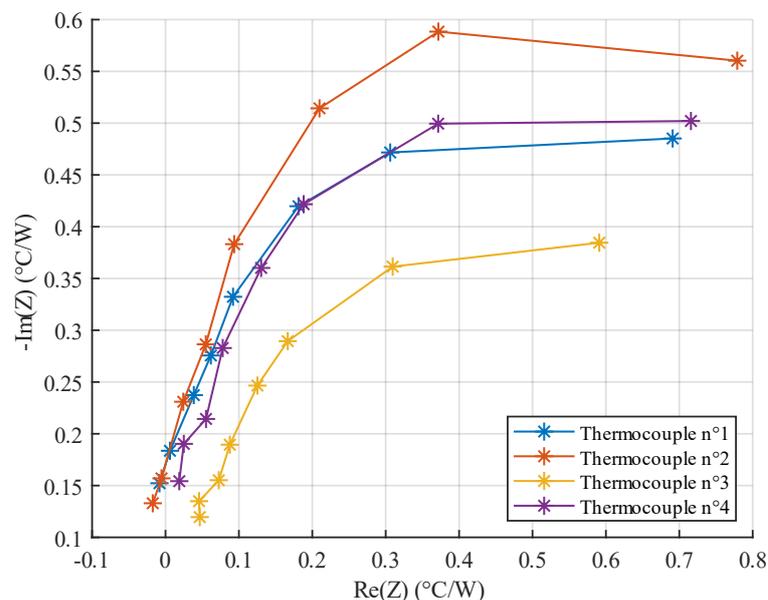
$$g : t \mapsto A_0 + A_1 \cdot \cos(2 \cdot \pi \cdot f_z \cdot t + \varphi_1) + A_2 \cdot \cos(4 \cdot \pi \cdot f_z \cdot t + \varphi_2) \quad (IV-26)$$

A titre d'illustration, les signaux bruts, moyennés et corrélés sont tracés sur la Figure IV-13 pour l'essai à 25 °C et 50% de SOC, en extrayant l'essai à 0,3 mHz. La Figure IV-13(a) indique la puissance thermique, tandis que la Figure IV-13(b) représente la température du thermocouple n°1. A chaque fréquence, seules les deux dernières itérations sont prises en compte (il est supposé que la période transitoire liée au changement de fréquence ne dure pas plus d'une itération).



**Figure IV-13** Corrélation numérique des signaux : (a) puissance, (b) température (0,3 mHz, 25 °C, 50% SOC)

L'impédance thermique est ensuite calculée grâce aux composantes  $A_1$  et  $\varphi_1$  de la fonction de corrélation. Le spectre d'impédance résultant est tracé sur la Figure IV-14 pour les quatre thermocouples. La forme typique en arc de cercle est obtenue (voir Figure I-7). Un écart net associé au gradient de température au sein de la cellule est observé entre les différents thermocouples. Ainsi, l'impédance thermique permet donc de caractériser le comportement anisotrope de la batterie.



**Figure IV-14** Spectre d'impédance thermique (25 °C, 50% SOC)

Dans toute la suite de l'étude, une impédance corrigée sera employée en interpolant la norme et la phase de l'impédance de manière à fournir une courbe régulière qui sera exploitée en phase de calibration. Les fonctions d'interpolation qui correspondent le mieux à la norme et la phase sont respectivement données par les équations (IV-27) et (IV-28) en fonction de la fréquence d'impédance  $f_Z$  et des coefficients  $p_i$  à corrélérer. A titre d'illustration, quelques résultats de la correction de l'impédance sont fournis sur la Figure IV-15.

$$f_{norme} : f_Z \mapsto p_1 \cdot e^{p_2 \cdot f_Z} + p_3 \quad (IV-27)$$

$$f_{phase} : f_Z \mapsto p_1 \cdot f_Z^{p_2} + p_3 \quad (IV-28)$$

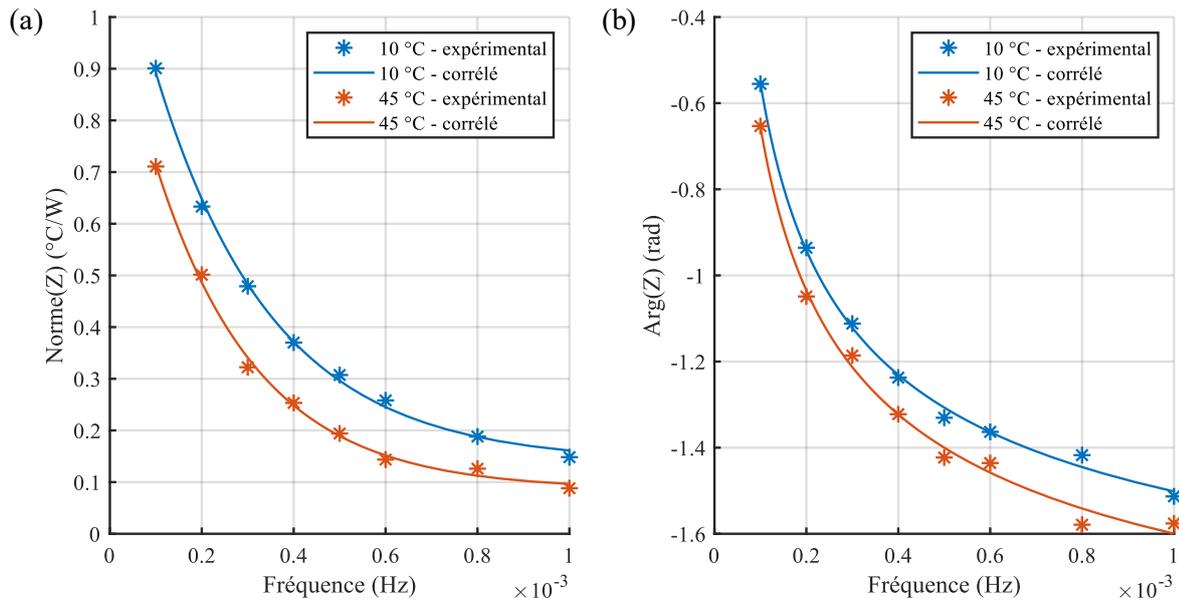


Figure IV-15 Interpolation de (a) la norme et (b) la phase (50% SOC, thermocouple n°1)

## IV - 2.2. Modèle nodal

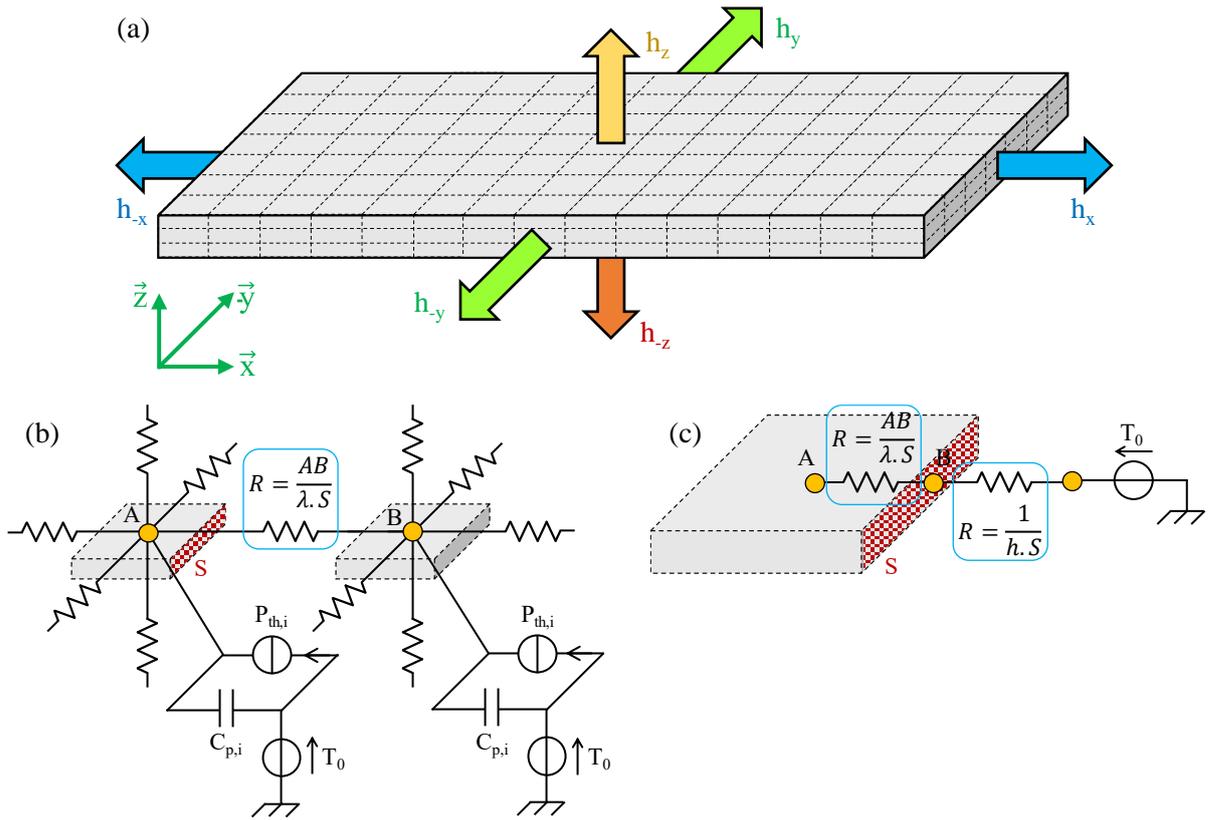
### IV - 2.2.1. Hypothèses de modélisation

Contrairement à la section précédente, un modèle thermique nodal est ici développé et calibré à partir du spectre d'impédance afin de déterminer la capacité thermique spécifique et les conductivités thermiques de la batterie. Bien qu'il s'agisse du type de modèle le moins précis par rapport au modèle analytique ou numérique, il est en revanche le moins coûteux et représente donc la meilleure option dans le cas d'un essai TIS (l'essai défini dans le Tableau IV-11 dure environ 24 h). La Figure IV-16 représente le développement du modèle nodal. Arbitrairement, il est considéré que la masse électrique constitue une référence à 0 °C.

Dans un premier temps, le modèle nodal est développé dans Matlab Simulink. Comme précédemment, certaines hypothèses sont adoptées pour l'élaboration du modèle :

- les bornes de la cellule ne sont pas prises en compte. La géométrie de la cellule se réduit donc à un simple parallélépipède de dimensions 263 x 93 x 14 mm. Ce volume contient les feuillets électrochimiques de la cellule et son emballage.
- le volume susmentionné est un matériau homogène et orthotrope
- la puissance thermique générée est uniformément répartie au sein de la batterie.
- les conditions aux limites sont modélisées par un coefficient de transfert thermique (associé à une loi de Newton) uniforme sur chaque face de la cellule.





**Figure IV-16** Modélisation nodale : (a) subdivision du volume et coefficients de transfert thermique, (b) nœuds internes, (c) nœuds en surface et conditions aux limites

Le volume de la batterie est uniformément subdivisé en 315 sous-volumes parallélépipédiques de dimensions 17,5 x 13,3 x 4,7 mm, soit 15 x 7 x 3 sous-volumes. Dans le modèle nodal, chacun de ces sous-volumes représente un nœud associé à une masse thermique. Cette subdivision est nécessaire pour pouvoir représenter localement la température de la cellule, en particulier en surface. La capacité thermique  $C_{p,i}$  d'un sous-volume et la puissance thermique  $P_{th,i}$  qui y est générée sont définies par :

$$C_{p,i} = C_p \cdot \frac{V_i}{V} \quad (IV-29)$$

$$P_{th,i} = P_{th} \cdot \frac{V_i}{V} \quad (IV-30)$$

avec :

- $C_p$  : capacité thermique totale de la cellule ( $J.K^{-1}$ )
- $C_{p,i}$  : capacité thermique du sous-volume « i » ( $J.K^{-1}$ )
- $P_{th}$  : puissance thermique totale générée par la cellule (W)
- $P_{th,i}$  : puissance thermique totale générée par le sous-volume « i » (W)
- $V$  : volume de la cellule ( $m^3$ )
- $V_i$  : volume du sous-volume « i » ( $m^3$ )

En tenant compte des hypothèses d'homogénéité,  $V_i / V = 1 / 315$  pour chaque sous-volume.

Les échanges thermiques au sein de la batterie sont purement conductifs (voir section I-3.1.5). Deux nœuds internes voisins sont donc connectés au moyen d'une résistance de conduction thermique. La conductivité thermique associée dépend de l'axe des nœuds. En

reprenant le repère cartésien établi dans la section précédente, il est possible d'identifier  $\lambda_x = \lambda_y = \lambda_{\parallel}$  (conductivité parallèle), et  $\lambda_z = \lambda_{\perp}$  (conductivité transverse).

Pour les sous-volumes aux bords de la cellule, un nœud est associé à chaque surface extérieure, et connecté au nœud du sous-volume par une résistance conductive. L'air de l'enceinte thermostatique, à la température  $T_0$ , est représenté par un nœud. Les nœuds de surface sont connectés au nœud de l'enceinte par une résistance convective. Le coefficient de transfert thermique lié à la résistance convective n'est pas le même selon la surface de la cellule. En raison du montage et de la forme de la cellule, seuls quatre coefficients sont distingués :

- $h_z$  : transfert convectif l'air et la grande surface de la cellule qui y est exposée.
- $h_y = h_{-y}$  : transfert convectif entre l'air et les grandes tranches de la cellule.
- $h_x = h_{-x}$  : transfert combinant les échanges convectifs entre l'air et les petites tranches de la cellule d'une part, et les pertes thermiques à travers les bornes de la cellule (et les câbles de puissance) d'autre part. En outre, le fait que les bornes soient directement exposées au flux d'air de l'enceinte amplifie les pertes.
- $h_{-z}$  : transfert global entre la deuxième grande surface de la cellule et l'air, en passant par la plaque en mousse et le rack.

Il convient de préciser que les échanges thermiques convectifs incluent une éventuelle composante radiative. En effet, la différence de température entre la surface de la cellule et l'air est relativement faible, ce qui permet de linéariser les transferts radiatifs (voir section I-3.1.3).

#### IV - 2.2.2. Performances du modèle

Le modèle nodal décrit précédemment est comparé à un modèle numérique adoptant les mêmes hypothèses, et qui servira donc de référence. Ce modèle est développé dans le logiciel STAR-CCM+ dans la configuration suivante :

- type de maille : polyèdre
- taille de maille : 2 mm
- pas de temps : 10 s
- nombre d'itérations par pas de temps 15

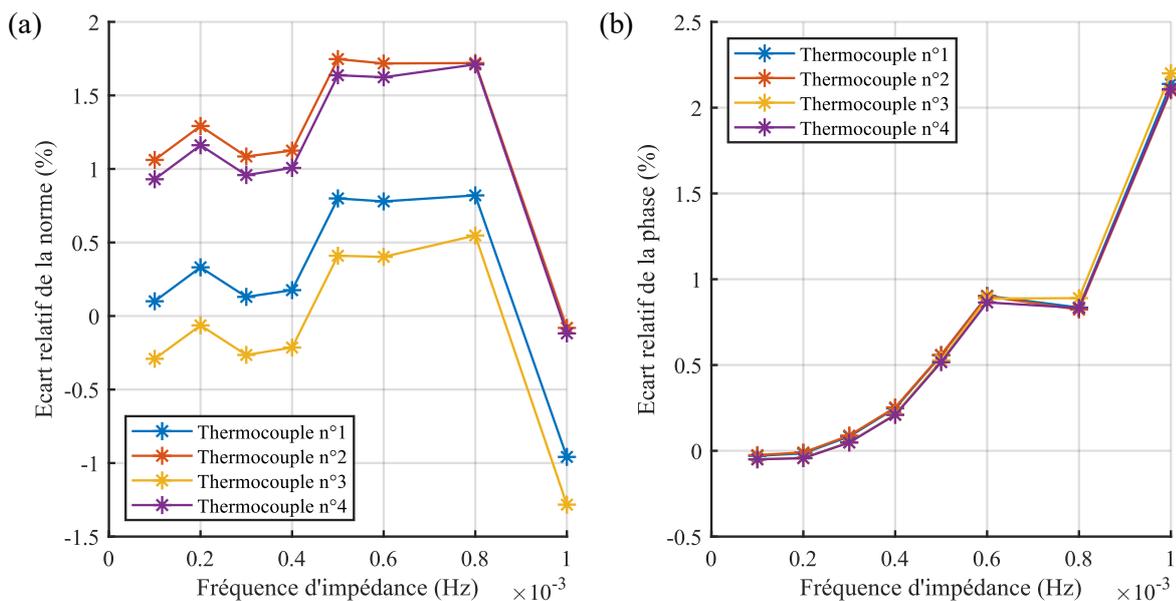


Figure IV-17 Comparaison entre le modèle nodal et le modèle numérique (50% SOC, 25 °C)



Le modèle numérique et le modèle nodal sont paramétrés en reprenant les valeurs interpolées des propriétés de la cellule (cf. Figure IV-10) et de la puissance thermique générée (cf. Figure IV-13.(a)) à 50% de SOC. La température du modèle est ensuite relevée aux mêmes positions que lors de l'essai. Pour le modèle nodal, la température associée à une position est linéairement interpolée par rapport aux quatre nœuds de surface les plus proches.

Les impédances thermiques issues de deux modèles sont comparées à 25 °C en considérant indépendamment la norme et la phase. Les écarts relatifs entre les valeurs issues du modèle nodal et celles issues du modèle numérique sont représentés sur la Figure IV-17. Dans l'ensemble, l'erreur entre le modèle nodal et le modèle numérique est négligeable puisqu'elle n'excède pas 2% que ce soit pour la norme ou pour la phase, et pour chaque position de thermocouple. On peut donc admettre que, dans le cadre des essais TIS, le modèle nodal n'engendre pas d'erreurs numériques.

### IV - 2.3. Calibration du modèle nodal

Comme avec le modèle analytique, la calibration du modèle nodal est réalisée dans Matlab en appliquant la méthode des moindres carrés avec la fonction *lsqcurvefit*, et en utilisant le spectre d'impédance comme donnée d'entrée de la routine d'optimisation. En pratique, ce sont la norme et la phase qui constituent les données d'entrée. Les paramètres à calibrer sont les conditions aux limites (coefficients de transfert thermique) et les propriétés thermiques de la cellule (capacité thermique et conductivités thermiques).

Le modèle est calibré avec l'ensemble des impédances thermiques issues de chaque thermocouple. Les courbes interpolées de la norme et de la phase (cf. Figure IV-15) sont utilisées en les échantillonnant uniformément sur 100 points entre 0,1 mHz et 1 mHz.

Etant donné que la température des batteries est uniquement mesurée en surface et sur quatre points, calibrer simultanément l'ensemble des paramètres engendrerait des incertitudes importantes. Pour cette raison, la calibration est divisée en trois étapes. Les conditions aux limites du modèle sont d'abord déterminées à 50% de SOC, ce qui amènera ensuite à une modification du modèle nodal pour concorder davantage aux résultats. Enfin, les propriétés thermiques des cellules sont identifiées pour l'ensemble des points de fonctionnement.

Dans ce qui suit, la précision du modèle ne sera pas estimée par les écarts relatifs de la norme. En effet, en raison de la faible amplitude de température couplée à la résolution de mesure des thermocouples (0,1 °C), l'écart relatif de la norme peut prendre des valeurs excessivement élevées. La précision de la norme sera donc définie par rapport à l'écart absolu des amplitudes de température entre le modèle et la mesure.

Enfin, en raison du faible nombre de thermocouples employés et des incertitudes de mesure, les trois cellules sont calibrées simultanément. Il sera donc considéré d'une part que les échanges convectifs sont uniformes quelle que soit la position d'une cellule à l'intérieur de l'enceinte thermostatique, et d'autre part que les paramètres thermiques varient très peu d'une cellule à une autre.

#### IV - 2.3.1. Conditions aux limites

Tout d'abord, les conditions aux limites du modèles (i.e. les coefficients de transfert thermique  $h_x$ ,  $h_y$ ,  $h_z$  et  $h_{-z}$ ) sont identifiées aux points de fonctionnement pour lesquels les propriétés thermiques de la cellule sont connues. Les résultats issus de la caractérisation thermique par échauffement local (cf. section IV-1) sont donc exploités pour paramétrer les autres inconnues du modèle.

Pour rappel, la Figure IV-10 donne les caractéristiques thermiques de la cellule en fonction de la température. Dans la suite de cette section, la capacité thermique et les conductivités thermiques de la cellule sont déterminées à partir de la Figure IV-10, en reprenant les courbes d'interpolation obtenues avec le modèle aux conditions aux limites convectives.

L'essai par échauffement local est réalisé lorsque la cellule est à 50% de SOC, avec le SOC défini par rapport à une décharge nominale à 25 °C. Toutefois, dans le cadre des essais TIS, le SOC est calculé relativement à la température d'essai (50% de SOC à 25 °C n'est donc pas strictement équivalent à 50% de SOC à toute autre température). Pour chaque température du plan d'expérience, le modèle est donc calibré en prenant l'essai TIS réalisé au SOC le plus proche à 50% de SOC à 25 °C.

Les coefficients de transfert thermique sont représentés sur la Figure IV-18 en fonction de la température. Etant donné que les valeurs sont très peu dispersées et ne suivent aucune tendance particulière, leur valeur moyenne pour toute température sera par la suite adoptée :

- $h_x = 100,7 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$
- $h_y = 7,01 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$
- $h_z = 0,86 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$
- $h_z = 27,5 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$

La valeur du coefficient  $h_z$  est cohérente dans un contexte d'échange convectif forcé. Le coefficient  $h_y$ , quatre fois inférieur à  $h_z$ , traduit la géométrie particulière de la cellule *pouch*, notamment le fait que le refroidissement des tranches est nécessairement moins efficace. A l'inverse, le coefficient  $h_x$  est presque quatre fois supérieur à  $h_z$ . Cette valeur est associée aux bornes de la cellule qui constituent un puits thermique. Enfin, la très faible valeur de  $h_z$  est liée à la grande résistance thermique qu'offre le support en mousse sur laquelle est posée la cellule (voir Figure II-7).

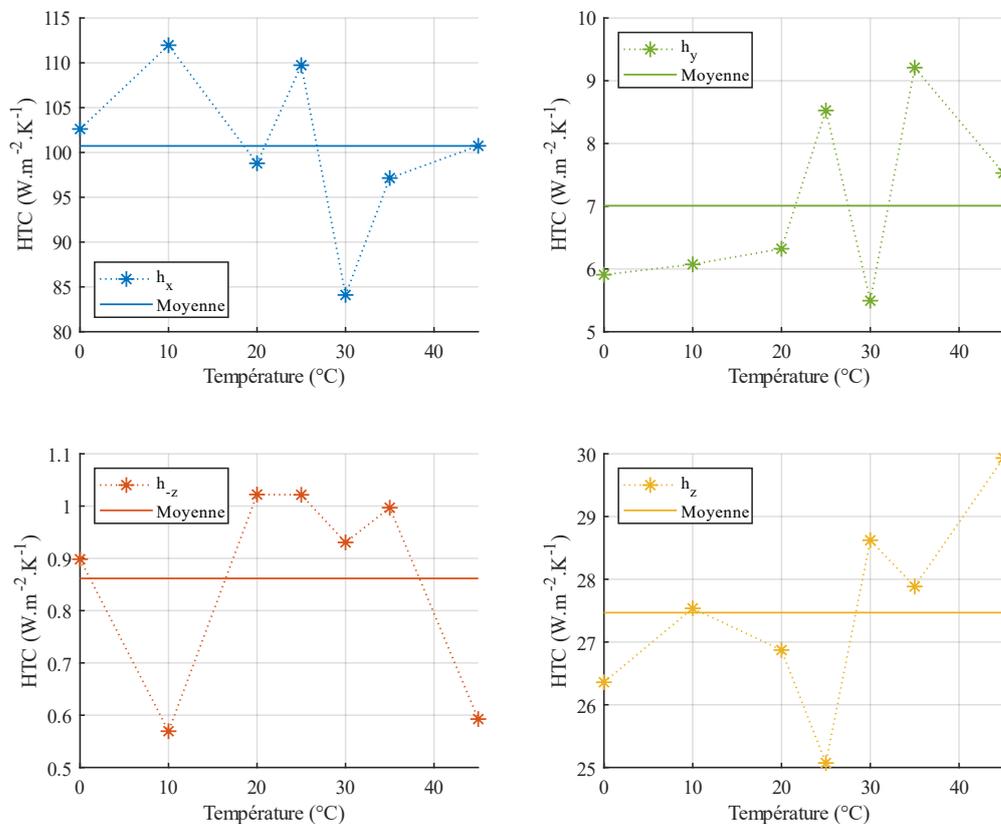


Figure IV-18 Coefficient de transfert thermique



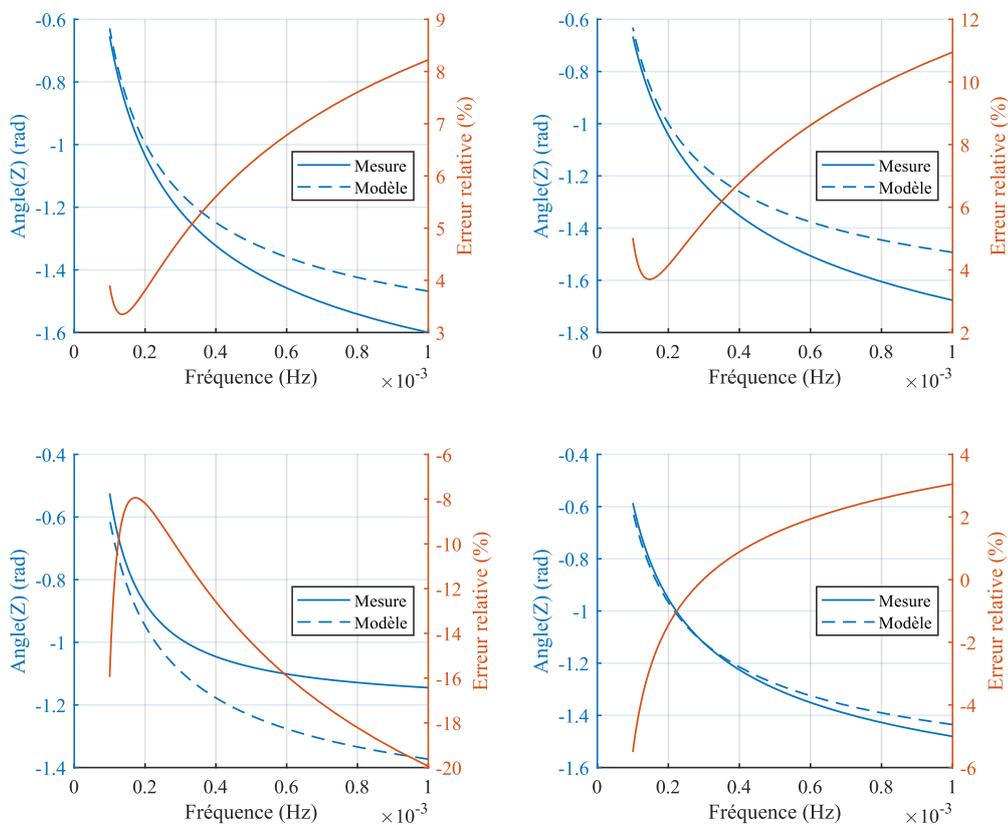
La précision de la calibration est de nouveau évaluée en calculant les erreurs quadratiques moyennes. Dans le contexte d'une caractérisation fréquentielle, la moyenne temporelle définie par l'équation (III-4) n'est plus valable. Pour cette raison, l'équation (IV-31) est utilisée. Celle-ci est définie pour l'erreur  $\Delta X$  d'une grandeur  $X$  entre les fréquences  $f_1$  et  $f_2$  telle que :

$$RMSe = \sqrt{\frac{\int_{f_1}^{f_2} \Delta X^2 \cdot df}{f_2 - f_1}} \quad (IV-31)$$

Pour chaque température (i.e. en mutualisant les quatre thermocouples et les trois cellules), le Tableau IV-12 fournit les valeurs RMSe associées à la norme et la phase. Les écarts absolus des amplitudes de température sont de l'ordre de 0,01 °C en moyenne, ce qui est très faible comparé à la résolution de mesure de 0,1 °C des thermocouples. La phase ne montre pas la même précision, avec des écarts relatifs moyens entre 2,9 % à basse température et 8,7 % à haute température.

**Tableau IV-12** Erreur quadratique moyenne de la température et de la phase

	Température d'essai						
	0 °C	10 °C	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C	45 °C
Ecart absolu de la température (°C)	0,01	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04
Ecart relatif de la phase (%)	3,1	2,9	5,0	6,4	6,1	7,2	8,7



**Figure IV-19** Phases expérimentales et calibrées (cellule n°1, 45 °C)

Afin de mieux visualiser les erreurs de calibration de la phase, la Figure IV-19 indique, pour la cellule n°1 à 45 °C, les phases expérimentales et calibrées en fonction de la fréquence. L'écart en phase apparaît principalement à haute fréquence, au tout début du profil TIS, puis diminue progressivement. En outre, l'écart est positif au centre de la cellule (thermocouples n°1 et n°2) et négatif près des bornes (thermocouple n°3). Il a été également observé que, pour chaque thermocouple, l'écart maximal diminue avec la température.

L'ensemble de ces observations, combiné au fait qu'elles sont valables pour les trois cellules, implique un défaut du modèle nodal. En particulier, l'hypothèse de l'homogénéité de la puissance thermique est mise en cause. La section suivante propose donc une modification du modèle thermique afin de mieux rendre compte des résultats expérimentaux.

### IV - 2.3.2. Répartition de la puissance thermique

La répartition des écarts de phase (positif au centre de la cellule, négatif près des bornes) suggère une répartition inhomogène de la puissance thermique. Afin de corréliser aux résultats expérimentaux, la puissance thermique doit donc être plus élevée près des bornes afin que la montée en température débute plus rapidement, ce qui a pour effet de réduire le déphasage entre la puissance et la température. A l'inverse, la puissance thermique doit être plus faible au centre de la cellule pour augmenter le déphasage.

Physiquement, la répartition inhomogène de la puissance thermique est corrélée à la répartition inhomogène de la densité de courant au sein de la cellule (voir équation (I-8)). En effet, l'accumulation de la densité de courant près des bornes induit une augmentation locale de la puissance thermique volumique [59,81].

La répartition de la puissance thermique est modélisée de façon discontinue en reprenant les travaux de Al-Zareer *et al.* [81] qui a travaillé avec une cellule de chimie NMC, de capacité 44 Ah et de dimensions 24,9 x 15,5 x 1,2 cm (soit une cellule similaire à celles exploitées dans cette étude). Comme le montre la Figure IV-20, la cellule est divisée en trois volumes  $\tilde{V}_1$ ,  $\tilde{V}_2$  et  $\tilde{V}_3$  identifiés en fonction de la disposition des bornes et délimités par rapport aux nœuds du modèle nodal. Au sein de chaque volume  $\tilde{V}_i$ , la puissance thermique est uniformément répartie et se définit comme la fraction  $k_i$  de la puissance thermique totale  $P_{th}$  :

$$\tilde{P}_{th,i} = k_i \cdot P_{th} \tag{IV-32}$$

Avec  $k_1 + k_2 + k_3 = 1$ . En raison de la symétrie du problème, il est admis que  $k_1 = k_2$ . Une puissance thermique plus élevée aux extrémités implique nécessairement  $k_1 \geq 0,133$ , qui représente le critère limite d'une répartition homogène.

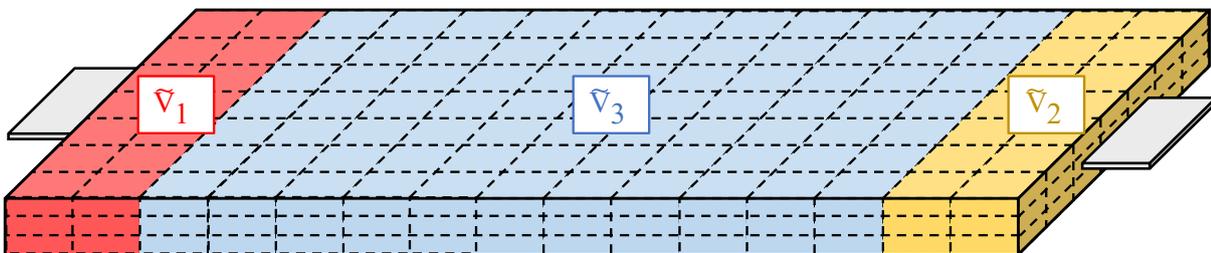
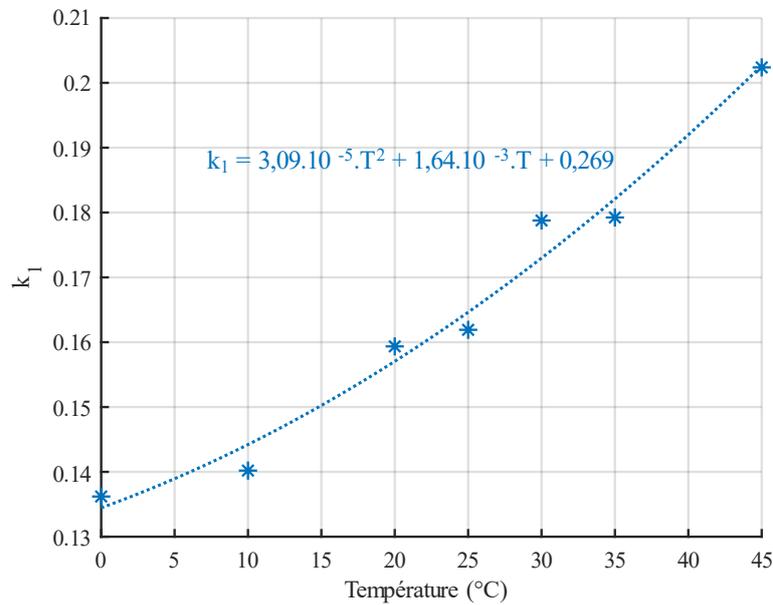


Figure IV-20 Modélisation de la répartition inhomogène de la puissance thermique

En appliquant les coefficients de transfert thermique identifiés dans la section précédente, le paramètre  $k_1$  est calibré aux mêmes points de fonctionnement que précédemment (50% de SOC à chaque température). Le résultat est tracé sur la Figure IV-21, et est interpolé par un polynôme du second ordre.  $k_1$  est croissant avec la température, ce qui concorde avec les erreurs

de phase relevées précédemment. A 0 °C, la valeur atteint le critère de répartition homogène de la puissance. Par extrapolation, il est supposé que la répartition de la puissance thermique reste homogène pour toute température négative. A l'inverse, plus de 40% de la puissance thermique est générée près des extrémités de la cellule à 45 °C.



**Figure IV-21** Proportion de la puissance thermique totale générée à chaque extrémité de la cellule

Finalement, le Tableau IV-13 donne les valeurs RMSe obtenues après cette nouvelle phase de calibration. Par rapport au modèle précédent, les écarts de températures restent en moyenne inchangés et se maintiennent à des valeurs très faibles. Les écarts relatifs de la phase sont, en revanche, significativement diminués. Ceci permet donc de valider la modification du modèle nodal. La courbe d'interpolation indiquée sur la Figure IV-21 sera employée par la suite, en supposant qu'elle reste valable quel que soit l'état de charge de la cellule.

**Tableau IV-13** Erreur quadratique moyenne de la température et de la phase

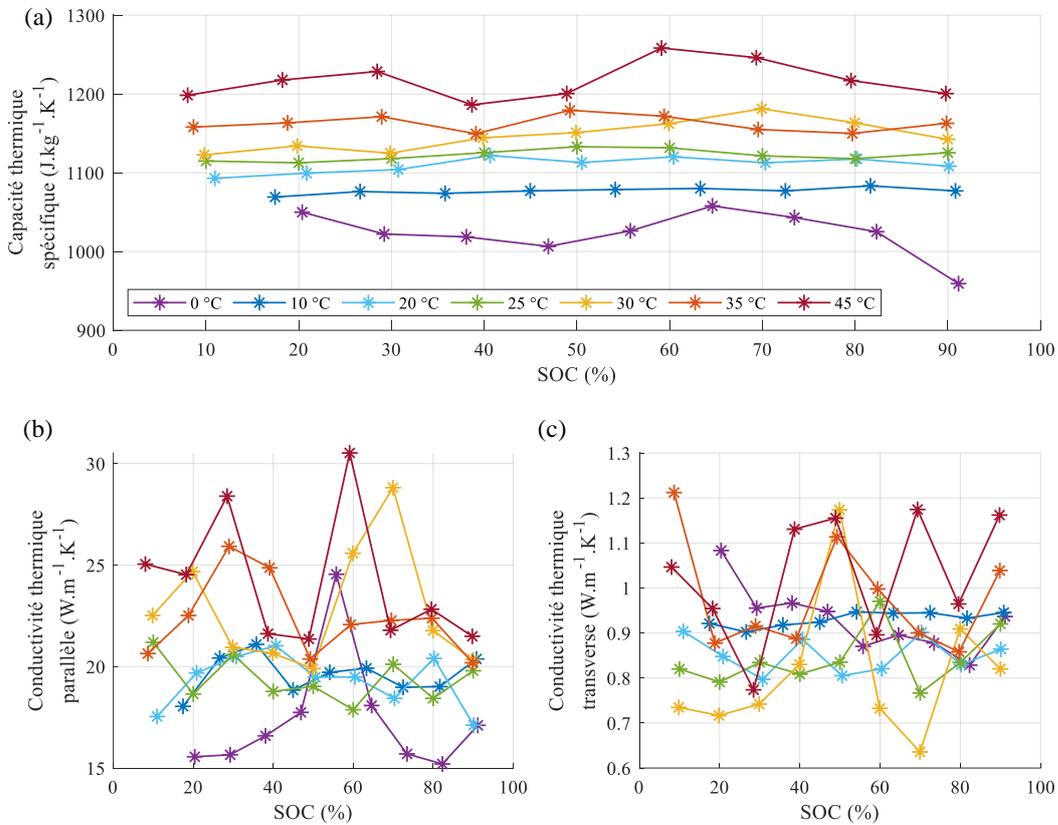
	Température d'essai						
	0 °C	10 °C	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C	45 °C
Ecart absolu de la température (°C)	0,01	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Ecart relatif de la phase (%)	3,0	2,3	3,3	4,3	3,6	3,1	2,9

### IV - 2.3.3. Propriétés thermiques

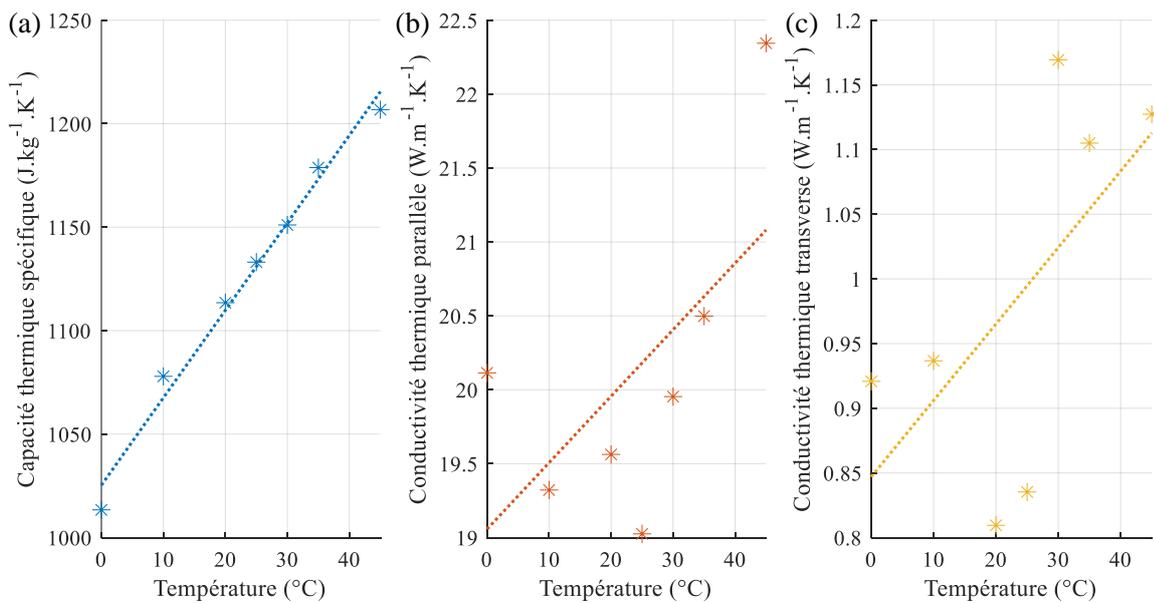
En appliquant les coefficients de transfert thermique et le coefficient de répartition de la puissance thermique déterminés dans les deux sections précédentes, le modèle nodal est finalement calibré afin d'identifier la capacité thermique et les conductivités thermiques spécifiques des cellules en fonction de la température et du SOC. Les résultats sont affichés sur la Figure IV-22, où le SOC est associé à une capacité de référence mesurée lors d'une décharge nominale à 25 °C.

Les courbes de la capacité thermique spécifique sont suffisamment distinctes les unes des autres pour identifier la tendance globale en fonction de la température. Ce n'est en revanche pas le cas des courbes des conductivités thermiques. L'instabilité des résultats est liée aux

incertitudes cumulées de la mesure et de la calibration. En outre, il apparaît également que l'impédance est bien plus sensible aux variations de la capacité thermique qu'aux variations des conductivités. Pour y pallier, les résultats sont linéairement interpolés en fonction de la température, tel qu'illustré par la Figure IV-23 à 50% de SOC.



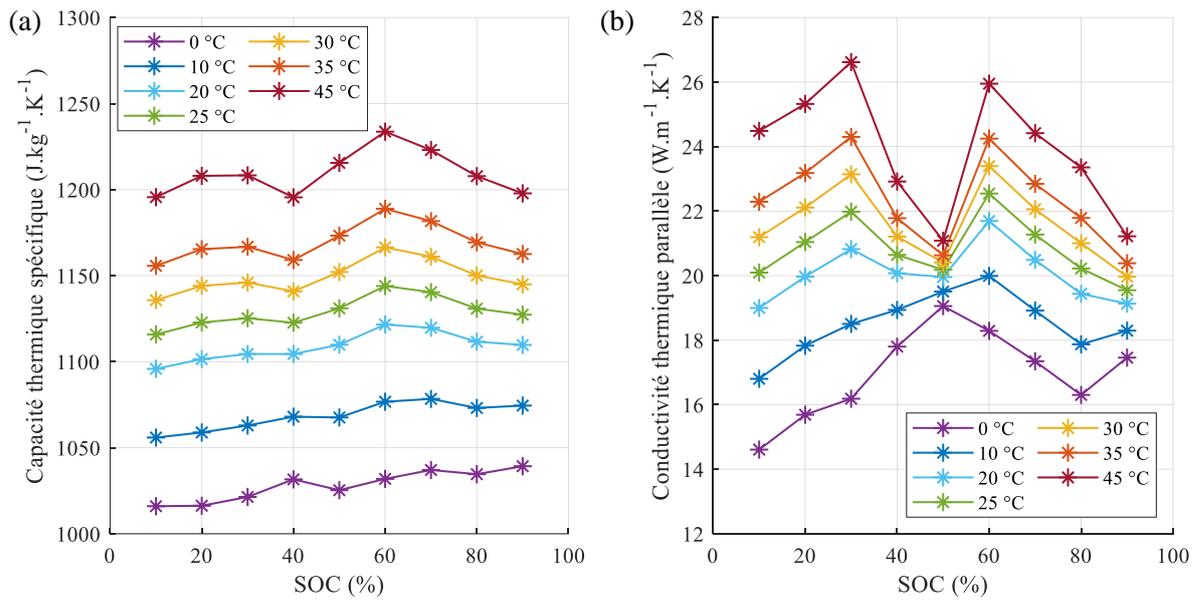
**Figure IV-22** Paramètres thermiques des cellules : (a) capacité thermique spécifique, (b) conductivité thermique parallèle, (c) conductivité thermique transverse



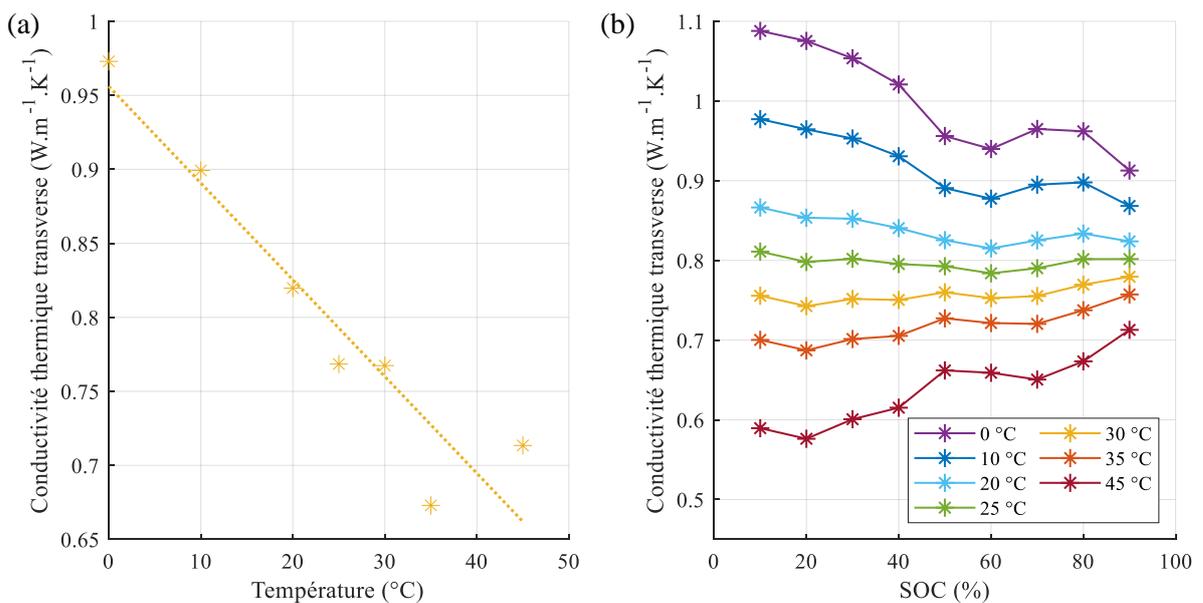
**Figure IV-23** Interpolation linéaire : (a) capacité thermique spécifique, (b) conductivité thermique parallèle, (c) conductivité thermique transverse



L'interpolation linéaire se montre très pertinente pour la capacité thermique, et arrive à souligner la tendance générale pour les conductivités. Néanmoins, la pente de la droite de la Figure IV-23.(c) contredit les résultats de la section IV-1. Cela est principalement dû au fait que la conductivité transverse est faible comparé à la conductivité parallèle. La calibration peut donc mener à un résultat mathématiquement plus précis, mais physiquement moins réaliste. Une procédure de calibration est à nouveau effectuée, mais uniquement pour la conductivité thermique transverse, et en appliquant les valeurs interpolées de la capacité thermique et de la conductivité thermique parallèle telles qu'indiquées sur la Figure IV-24. De plus, seule la norme de l'impédance thermique est utilisée comme donnée de calibration, puisque la conductivité transverse impacte très peu la phase. Les résultats de la recalibration sont tracés sur la Figure IV-25. La linéarisation apparaît ici bien plus cohérente que précédemment.



**Figure IV-24** Paramètres thermiques corrigés :  
 (a) capacité thermique spécifique, (b) conductivité thermique parallèle



**Figure IV-25** Recalibration de la conductivité thermique transverse :  
 (a) interpolation linéaire à 50% de SOC, (b) valeurs corrigées

Dans l'ensemble, les valeurs corrigées des trois paramètres restent très similaires aux valeurs déterminées par la première méthode de caractérisation thermique, même si la conductivité transverse est inférieure avec la méthode par spectroscopie d'impédance thermique. En outre, les tendances en fonction de la température sont cohérentes. En raison des effets combinés des incertitudes de mesure et de calibration, de la linéarisation des résultats et de potentielles erreurs de modélisation, la forme des résultats vis-à-vis du SOC est difficile à interpréter.

Finalement, les erreurs quadratiques moyennes sont respectivement calculées dans les Tableau IV-14 et Tableau IV-15 pour la température et la phase, en utilisant les valeurs interpolées. Une précision du même ordre que lors des précédentes étapes de calibration est obtenue.

**Tableau IV-14** Erreur quadratique moyenne absolue de la température (°C)

SOC	Température d'essai						
	0 °C	10 °C	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C	45 °C
10%	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02	0,03
20%	0,01	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03
30%	0,01	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03
40%	0,01	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02
50%	0,01	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
60%	0,01	0,03	0,02	0,03	0,03	0,02	0,03
70%	0,01	0,03	0,02	0,03	0,03	0,02	0,03
80%	0,01	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
90%	0,02	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03

**Tableau IV-15** Erreur quadratique moyenne relative de la phase (%)

SOC	Température d'essai						
	0 °C	10 °C	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C	45 °C
10%	4,2	2,3	2,9	3,0	3,2	3,6	3,4
20%	5,2	2,1	3,6	2,9	3,3	3,4	2,9
30%	3,2	2,0	3,0	3,1	3,1	3,8	3,4
40%	5,5	2,1	2,8	2,7	5,3	3,7	4,5
50%	3,2	2,3	2,8	3,0	6,2	3,4	4,3
60%	3,4	2,2	3,0	3,9	3,2	2,9	2,6
70%	3,7	2,3	3,1	3,3	3,3	3,6	4,7
80%	2,8	2,3	2,8	2,6	3,2	3,0	2,6
90%	3,4	2,3	3,0	3,1	3,2	3,3	3,6



## IV - 3. Développement du modèle thermique

### IV - 3.1. Estimation de la chaleur entropique

Parmi l'ensemble des paramètres du modèle thermique, il reste à caractériser le coefficient de chaleur entropique  $\partial \text{OCV} / \partial T$ . Ce coefficient est déterminé à partir des OCV mesurées à différentes températures, en reprenant notamment les données de la Figure III-8. De la même manière que pour l'OCV à 100% de SOC (voir Figure III-7), l'OCV est interpolée par une exponentielle décroissante à chaque SOC en fonction de la température. La Figure IV-26 montre une bonne correspondance entre la fonction mathématique et les données expérimentales quel que soit le SOC.

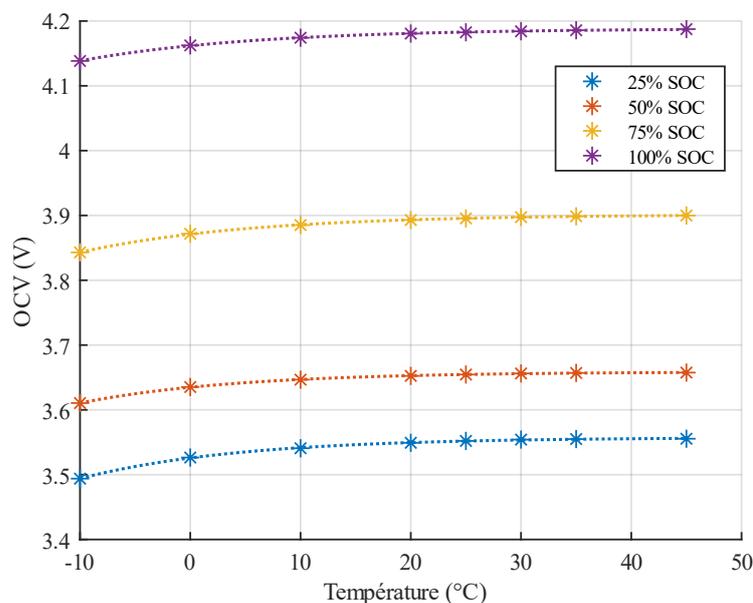


Figure IV-26 Interpolation de l'OCV

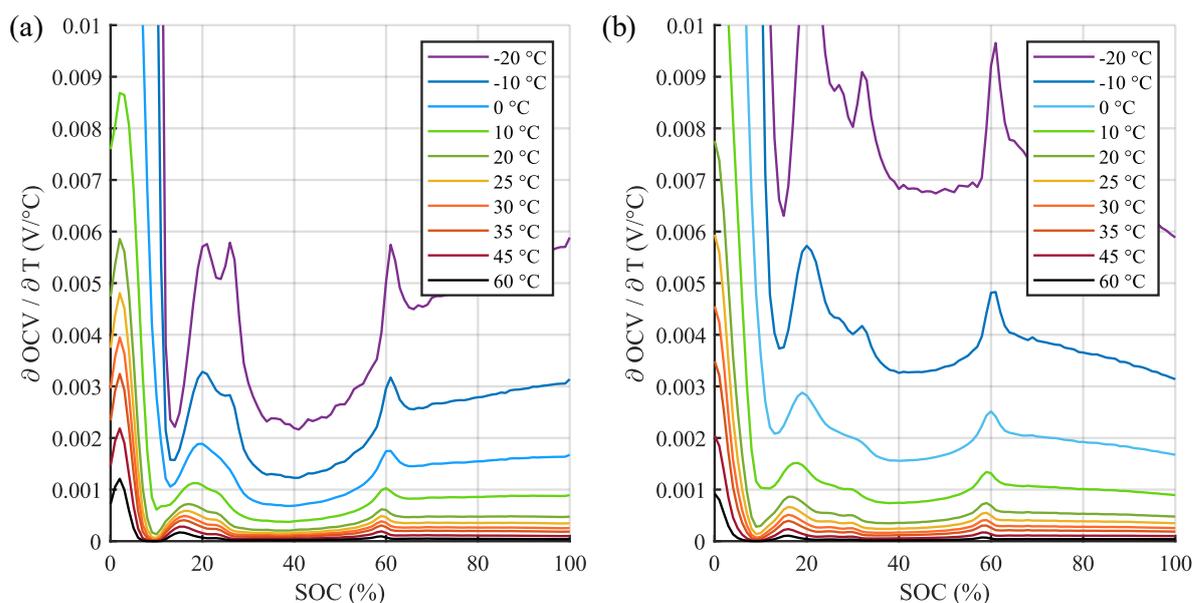


Figure IV-27 Chaleur entropique en (a) charge et (b) décharge

Le coefficient entropique peut ensuite être déterminé mathématiquement par dérivée de la fonction exponentielle. Les courbes sont tracées sur la Figure IV-27 en extrapolant à  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  et à  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  et en distinguant l'hystérésis. Le coefficient entropique reste positif quel que soit le SOC, ce qui signifie que la chaleur entropique est négative pour tout point de fonctionnement. Ce constat est contraire à ceux observés dans la littérature, où la chaleur entropique alterne de signe en fonction du SOC [61,62,95,143]. Néanmoins, la forme du coefficient entropique du graphite est bien respectée [144,145], en particulier le creux entre 20% en 60% de SOC. Les valeurs positives du coefficient entropique de la cellule sont donc vraisemblablement dues au coefficient entropique du NMC.

### IV - 3.2. Implémentation du modèle nodal dans GT-Suite

Le modèle nodal est implémenté dans l'environnement GT au moyen de la bibliothèque thermique. L'élément « ThermalBlock » remplit la fonction de nœud thermique telle qu'elle est définie dans le modèle nodal. Une capacité thermique, des conductivités thermiques, un terme source de puissance thermique et des conditions aux limites y sont associées. Au sein de GT-Suite, le modèle thermique nodal peut donc être construit de la même manière qu'avec Simulink. Néanmoins, il est réduit à  $8 \times 3 \times 2$  nœuds pour diminuer sa complexité. Il est représenté sur la Figure IV-28, où les nœuds thermique sont connectés au moyen de l'élément « ConductanceConn » paramétré de manière à modéliser une interface continue. L'élément « ConvectionConn » permet de représenter les échanges thermiques par convection avec l'extérieur. Le milieu extérieur est ici modélisé par un block isotherme symbolisant l'air de l'enceinte thermostatique.

Le modèle nodal est couplé au modèle GT-AutoLion. D'une part, le modèle électrochimique fournit la tension, l'OCV et le courant nécessaires au calcul de la puissance thermique générée par la cellule. D'autre part, le modèle thermique donne la température de la cellule. Etant donné que le modèle électrochimique P2D est isotherme, la température de la cellule est assimilée à la température moyenne des nœuds thermique.

La capacité thermique, les conductivités thermiques et le coefficient de chaleur entropique sont rassemblés dans des tables en fonction de la température et du SOC, en reprenant les résultats des sections IV-2.3.3 et IV-3.1. L'élément « Hysteresis » permet d'identifier la table correspondant au coefficient entropique en fonction de la charge ou de la décharge. Par cohérence avec les données expérimentales, le SOC n'est pas fourni par le modèle électrochimique, mais calculé par intégration du courant, par rapport à la capacité mesurée lors d'une décharge nominale à  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Enfin, le coefficient de répartition de la puissance thermique est déterminé par une table en fonction de la température, en reprenant le polynôme défini en section IV-2.3.2 et en le fixant à 0,133 aux températures négatives (critère limite de la répartition homogène). Pour ne pas complexifier le modèle, la température moyenne est prise comme référence pour l'ensemble des tables.

Le couplage final entre les modèles électrochimique et thermique est représenté sur la Figure IV-29 ci-dessous. Etant donné qu'il s'agit d'un couplage fort, la température et le SOC en entrée du modèle thermique sont maintenues à leur valeur initiale pendant la durée d'un pas de temps pour éviter une boucle algébrique.



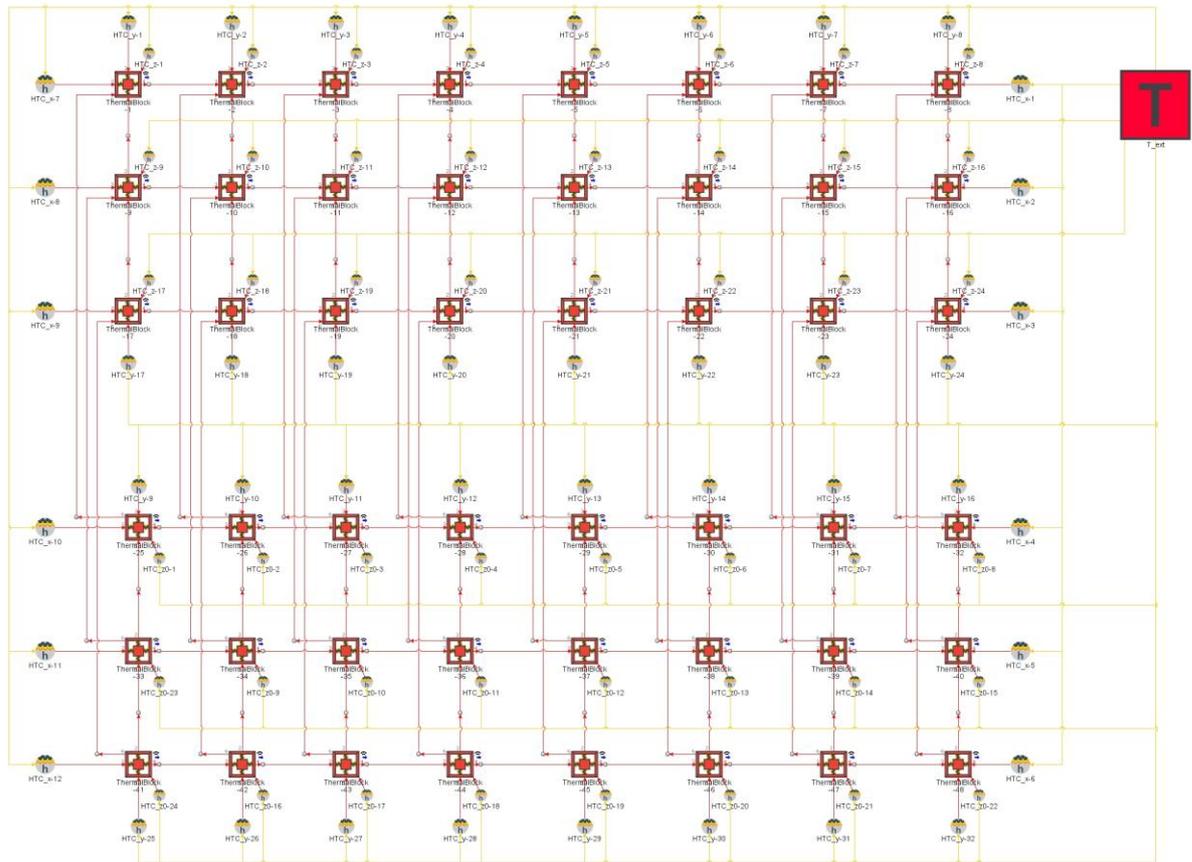


Figure IV-28 Modélisation nodale dans GT-Suite

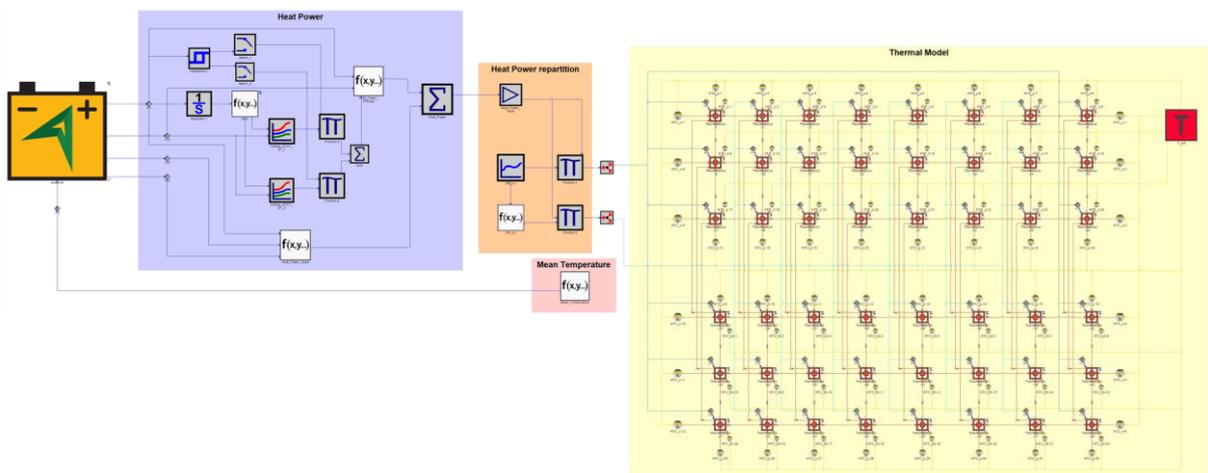


Figure IV-29 Couplage entre GT-AutoLion et le modèle thermique nodal

## IV - 4. Conclusion

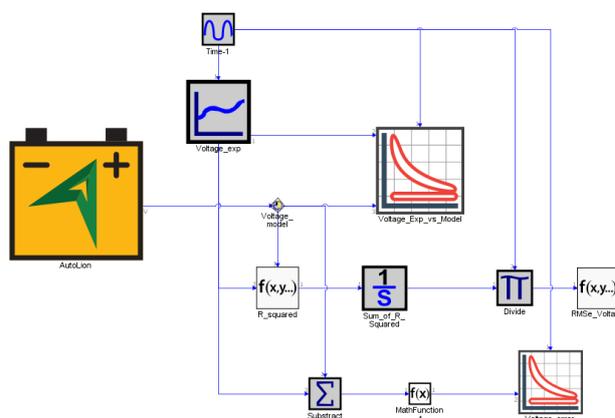
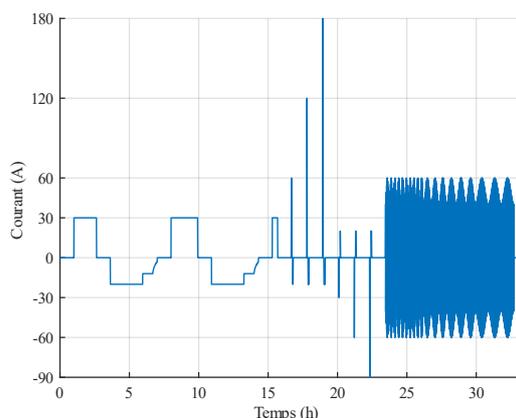
Dans ce chapitre, deux approches expérimentales basées sur la calibration d'un modèle thermique ont permis de caractériser les paramètres thermiques des cellules. La première approche implique un modèle thermique analytique et assimile la batterie à un matériau quelconque. A l'inverse, la deuxième méthode est spécifique aux batteries et repose sur l'impédance thermique, une grandeur thermiquement équivalente à l'impédance électrochimique.

Les deux méthodes ont fourni des résultats très similaires. Telle qu'elle est présentée dans ce chapitre, la spectroscopie d'impédance thermique souffre cependant d'incertitudes de mesures pouvant grandement impacter le calcul de l'impédance, et donc la qualité de la calibration du modèle thermique. Pour y pallier, des capteurs de température plus précis ainsi qu'un profil d'impédance impliquant des amplitudes de température plus élevées seraient à envisager. Malgré cela, la spectroscopie d'impédance thermique reste une méthode très avantageuse pour la caractérisation thermique des batteries, puisqu'elle nécessite le même équipement que pour la caractérisation électrique, sans montage supplémentaire. Elle permet donc de cartographier les paramètres thermiques des cellules en fonction du SOC et de la température. Pour cette raison, elle sera exploitée dans le chapitre suivant pour estimer le vieillissement thermique des cellules.

Un modèle nodal tri-dimensionnel a été adopté pour la modélisation du comportement thermique des cellules et a été implémenté dans l'environnement GT-Suite, en couplage avec le modèle GT-AutoLion. Ce modèle remplace donc le modèle isotherme employé habituellement avec GT-AutoLion, et permet de calculer le gradient thermique au sein de la batterie. Il peut notamment être directement couplé avec les bibliothèques thermique et fluidique pour tester différentes architectures de gestion thermique de la batterie, en tenant compte de conditions aux limites localisées.



# Chapitre V - Modes de vieillissement et paramétrage du modèle électrochimique



La dernière étape de la modélisation des batteries à l'échelle de la cellule consiste à représenter l'évolution de son comportement au cours du temps et de son utilisation. Ce chapitre décrit les essais de **caractérisation du vieillissement** utiles à la **calibration des modèles de vieillissement** implémentés dans **GT-AutoLion**. Les modes de vieillissement majeurs des batteries Li-ion sont pris en compte :

- **Calendaire** à haute température
- **Cyclage** en décharges CC et WLTP, à haute température
- **Cyclage** à haut taux de charge à basse température

Des check-up réguliers permettent de relever la **capacité** électrique et la **résistance** électrique de la cellule afin de quantifier son vieillissement. Ces check-up sont basés sur les essais de caractérisation électrique de type **HPPC**.

Le **vieillissement thermique** des cellules est également estimé en intégrant la **spectroscopie d'impédance thermique** (TIS) dans le check-up pour déterminer les propriétés thermiques d'une cellule vieillie. Le check-up avec TIS sera appliqué à l'issue des essais de vieillissement calendaire et durant la totalité du cyclage à froid.

Le modèle thermique isotherme intégré dans GT-AutoLion est de nouveau utilisé pour estimer l'évolution de la température au sein de la cellule. Dans ce chapitre, il est en effet préféré au modèle thermique nodal développé dans le Chapitre IV, plus coûteux numériquement.

## V - 1. Check-up de vieillissement

Ce chapitre débute par une description des check-up effectués au cours du vieillissement des cellules. Deux types de check-up sont définis :

- Le check-up électrique associe une décharge nominale pour la mesure de la capacité électrique, et un profil HPPC pour la mesure de la résistance électrique.
- Le check-up thermo-électrique combine un check-up électrique et un profil TIS partiel pour estimer les caractéristiques thermiques de la cellule.

Il est précisé que, quels que soient le type et les conditions de vieillissement, le check-up est toujours effectué à une température de 25 °C.

### V - 1.1. Check-up électrique

Le check-up électrique se décompose en deux phases. Tout d'abord, une décharge nominale (décharge complète à  $C/2$ ) représente la capacité électrique de la batterie dans son état actuel. Cette capacité électrique sert également de référence pour définir le SOC durant la suite du check-up. La seconde phase est basée sur le profil HPPC (voir Annexe A-1). Un motif HPPC correspond à la succession des étapes suivantes :

- pulse de courant CC de 30 s
- pause de 5 min
- régénération (remise à SOC) CC à  $\pm C/3$
- pause de 1 h

La seconde phase du check-up consiste à appliquer consécutivement le motif HPPC à 1C, 2C, 3C, - C/2, - 1C et - 3C/2 de pulse. Cette opération est effectuée à 80%, 50% puis 20% de SOC, ce qui permet de cartographier la résistance électrique en fonction du SOC et du courant.

Le check-up électrique complet dure environ 40 h. Le profil en courant est tracé sur la Figure V-1. Le check-up permet de caractériser simultanément l'état de santé de la batterie du point de vue de la capacité et de la résistance. Dans la suite de l'étude, la cellule sera considérée en fin de vie lorsque la capacité électrique atteint environ 75% de sa valeur initiale.

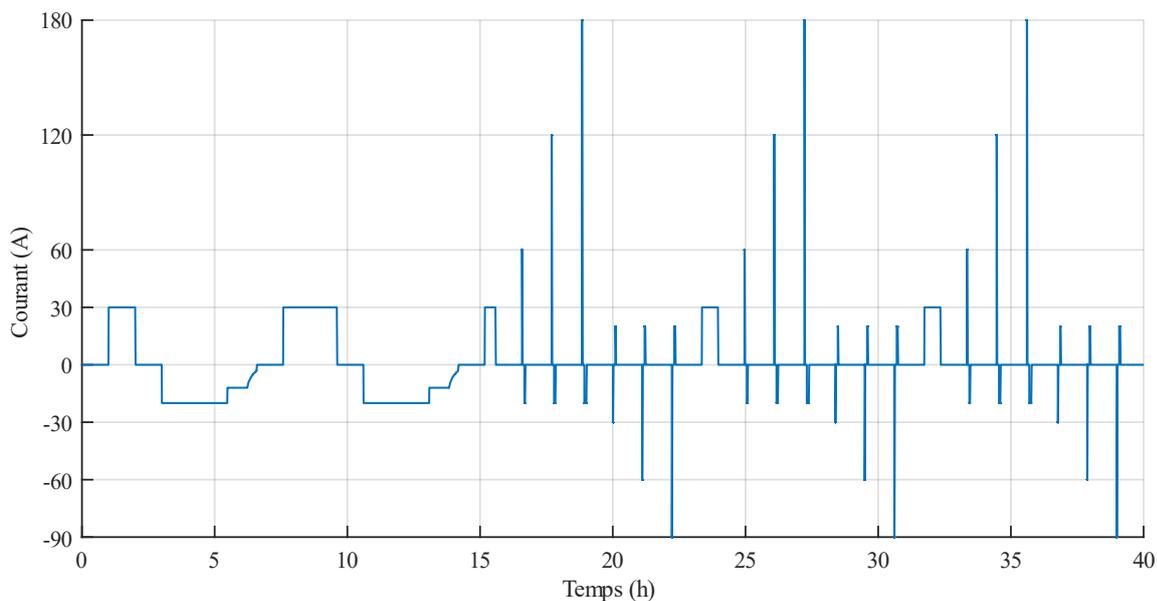


Figure V-1 Check-up électrique





## V - 2. Modélisation du vieillissement avec AutoLion

AutoLion contient différents modèles de vieillissement directement associés à la matière active. Pour les matériaux affiliés à l'anode, trois modèles sont disponibles :

- Formation de la SEI
- Isolation de la matière active
- *Lithium plating*

Les modèles de formation de la SEI et du *lithium plating* reprennent explicitement les modèles décrits en section I-5.1. Le modèle correspondant à l'isolation de matière active représente l'effet des contraintes mécaniques et dégradations structurales dues à l'insertion et la désinsertion du lithium (voir section I-4.1.2). Il n'est donc valable que lorsqu'un courant est effectivement appliqué à la batterie. Plus généralement, ce modèle calcule le taux de perte du lithium emprisonné dans de la matière active devenue inerte (par ex. suite à exfoliation, fracture, isolation des particules par la couche SEI ou le lithium métallique). Mathématiquement, le modèle s'exprime à travers l'équation suivante :

$$\frac{\partial \varepsilon_{mat}}{\partial t} = -k \cdot |j_{Li}| \quad (V-1)$$

avec :

- $j_{Li}$  : densité de courant de la réaction d'intercalation du lithium ( $A \cdot m^{-3}$ )
- $k$  : coefficient affilié au taux d'isolation de la matière active ( $m^3 \cdot A^{-1}$ )
- $\varepsilon_{mat}$  : porosité de la matière active ( $\emptyset$ )

Pour les matériaux affiliés à la cathode, deux modèles sont disponibles :

- Formation de la CEI
- Isolation de la matière active

La CEI (*Cathode Electrolyte Interface*) est, de façon analogue à la SEI, une couche qui se forme en surface de la matière active cathodique. Le modèle de la formation de la CEI reprend donc les équations du modèle de la formation de la SEI.

Lorsqu'au moins un des modèles de vieillissement est activé, un cycle doit être défini de manière à ce qu'AutoLion mette à jour les paramètres électrochimiques du modèle à l'issue de chaque cycle, en particulier la capacité électrique disponible.

Le modèle de vieillissement est calibré en fonction de l'écart de la capacité instantanée comparée à la capacité initiale. La fonction objectif utilisée avec GT-Optimizer consiste alors à minimiser l'écart quadratique moyen  $RMS_e$  désormais défini par :

$$RMS_e = \sqrt{\frac{\sum_0^{N_{cyc}} (\Delta Q_{mod} - \Delta Q_{exp})^2}{N_{cyc}}} \quad (V-2)$$

avec :

- $N_{cyc}$  : nombre de cycles de vieillissement
- $\Delta Q_{exp}$  : écart de la capacité expérimentale
- $\Delta Q_{mod}$  : écart de la capacité modélisée

Dans ce qui suit, le modèle AutoLion est utilisé en reprenant le paramétrage défini au Chapitre III et en adoptant de nouveau le modèle thermique isotherme par commodité. Etant donné que les essais de vieillissement sont effectués avec les enceintes thermostatiques sans montage supplémentaire, le coefficient de transfert thermique est redéfini à partir de la moyenne surfacique des coefficients déterminés en section IV-2.3.1, ce qui donne  $17,1 W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$ .



## V - 3. Vieillissement calendaire

### V - 3.1. Conditions de vieillissement

Huit cellules sont sélectionnées pour subir un vieillissement calendaire. Elles sont réparties dans deux enceintes thermostatiques comme suit :

- Enceinte à 25 °C : 2 cellules à 20% de SOC, 2 cellules à 80% de SOC
- Enceinte à 45 °C : 2 cellules à 20% de SOC, 2 cellules à 80% de SOC

Cette configuration permet de faire varier à la fois le SOC et la température de vieillissement calendaire. En effet, la littérature montre que ce sont ces deux facteurs qui influencent le plus le taux de vieillissement calendaire. L'essai à 25 °C sert de point de référence et représente le vieillissement calendaire à température ambiante dans un environnement contrôlé. Il est donc attendu que la cellule ne vieillisse que très peu pour ce point de fonctionnement. A 45 °C, l'essai permet de caractériser principalement la décomposition de l'électrolyte.

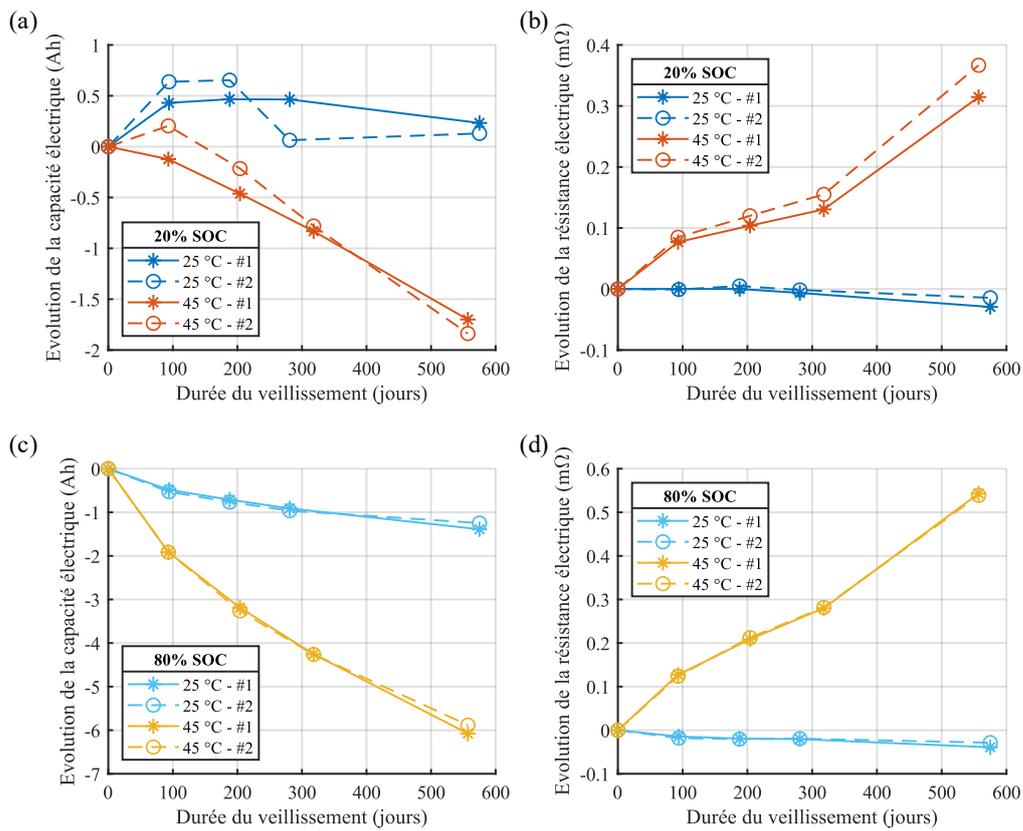
Etant donné que le taux de vieillissement calendaire est faible, un check-up électrique est appliqué seulement tous les trois mois. A l'issue du check-up, la cellule est remise à SOC par rapport à la dernière capacité mesurée. La cellule n'est donc pas strictement au même SOC au cours du temps. La dérive du SOC est calculée par la suite.

### V - 3.2. Etat du vieillissement

Les cellules sont vieilles pendant environ 18 mois. A l'issue de cette durée, aucune des cellules testées n'a atteint le critère de fin de vie. Il est toutefois observé que l'enveloppe des cellules vieilles à 45 °C s'est décollée par endroit sous la pression de gaz, signe manifeste de la décomposition et de l'évaporation de l'électrolyte.

Les évolutions de la capacité électrique et de la résistance électrique au cours du vieillissement sont tracées sur la Figure V-3 en fonction du point de fonctionnement. Dans un souci de synthèse, la résistance correspond à la moyenne de l'ensemble des points de fonctionnement considérés lors du check-up (en pratique, les écarts demeurent faibles, ce qui influe donc peu sur la forme des courbes). Le vieillissement calendaire est plus sévère à haute température et SOC élevé, ce qui concorde avec le comportement attendu d'une batterie Li-ion [37,116,120,123,124,126,133,135,146]. En outre, les courbes d'évolution de la capacité et de la résistance des deux cellules testées sont quasiment confondues à 80% de SOC, signe d'un vieillissement uniforme. Le vieillissement est moins régulier à 20% de SOC. En début de vieillissement, la capacité mesurée augmente pour les cellules stockées à 20% de SOC, ce qui s'apparente à une régénération de la capacité. Ce constat fait écho aux résultats de Schmalstieg *et al.* [126] et Iglesias [135] issus d'essais calendaires sur des cellules elles aussi de chimie NMC. Enfin, la résistance électrique des cellules stockées à 25 °C baisse légèrement. Etant donné que cette diminution est inférieure à l'erreur de mesure, il est difficile d'interpréter cette observation.

Finalement, la dérive du SOC est calculée afin de déterminer la condition effective de vieillissement calendaire. Sur l'ensemble des points de fonctionnement, la dérive maximum est de 2,5% de SOC à l'issue des 18 mois de vieillissement. Les conditions de stockage des cellules sont donc uniformes pendant toute la durée du vieillissement calendaire.



**Figure V-3** Evolution de la capacité et de la résistance électriques en vieillissement calendaire : (a) capacité des cellules vieillies à 20% de SOC, (b) résistance des cellules vieillies à 20% de SOC, (c) capacité des cellules vieillies à 80% de SOC, (d) résistance des cellules vieillies à 80% de SOC

Un check-up thermo-électrique est appliqué à la toute fin du vieillissement calendaire dans le but d’estimer l’impact du vieillissement sur le comportement thermique des cellules. En suivant la même méthode que celle décrite dans le Chapitre IV, les paramètres thermiques sont identifiés dans le Tableau V-1 ci-dessous. En raison des incertitudes associées à la spectroscopie d’impédance thermique et du fait qu’un profil partiel soit appliqué, les trois spectres d’impédance issus du check-up sont calibrés mutuellement afin d’obtenir une valeur globale à 25°C. Sur l’ensemble des points de fonctionnement, l’erreur RMSe en température n’excède pas 0,05 °C et l’écart relatif en phase n’excède pas 5%, ce qui est cohérent avec les valeurs calculées en section IV-2.3.

**Tableau V-1** Vieillissement thermique calendaire

		Point de fonctionnement			
		25 °C 20 %	25 °C 80 %	45 °C 20 %	45 °C 80 %
Capacité thermique spécifique (J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Cellule neuve	1129	1129	1129	1129
	Cellule vieillie	1096	1122	1245	1279
Conductivité thermique parallèle (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Cellule neuve	20,8	20,8	20,8	20,8
	Cellule vieillie	20,5	21,4	21,4	21,1
Conductivité thermique transverse (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Cellule neuve	0,80	0,80	0,80	0,80
	Cellule vieillie	0,83	0,71	0,65	0,57



La conductivité thermique parallèle ne montre aucune évolution significative quel que soit le point de fonctionnement. De même, les évolutions de la capacité thermique et de la conductivité thermique transverse demeurent relativement faibles avec un vieillissement à 25 °C (même si une tendance semble déjà apparaître), ce qui s'explique par un taux de vieillissement moins important pour ce point de fonctionnement. A l'inverse, à 45 °C, la capacité thermique augmente de 10% et 13%, et la conductivité transverse diminue de 17% et 27% à respectivement 20% et 80% de SOC de stockage. La sévérité du vieillissement thermique apparaît donc corrélée à la sévérité du vieillissement électrique.

### V - 3.3. Modélisation du vieillissement calendaire

Dans AutoLion, un cycle calendaire correspond à une durée prédéfinie arbitrairement mais néanmoins physiquement cohérente avec le taux de vieillissement. Dans cette section, un cycle calendaire est donc fixé à une journée.

Dans un premier temps, seul le modèle de formation de la SEI est activé dans AutoLion. Pour chaque SOC de stockage calendaire, les paramètres suivants sont calibrés en fonction de la température à travers une loi d'Arrhenius (voir équation (III-5),  $T_{ref} = 25$  °C) :

- Diffusivité du solvant EC dans la SEI
- Coefficient du taux de réaction

Les autres grandeurs du modèle sont paramétrées à partir de la littérature [103,117,147] :

- Potentiel d'équilibre de la réaction : 0,4 V
- Coefficient de transfert de charge : 0,5
- Masse molaire : 0,162 kg.mol<sup>-1</sup>
- Masse volumique : 1690 kg.m<sup>-3</sup>
- Porosité : 0,05

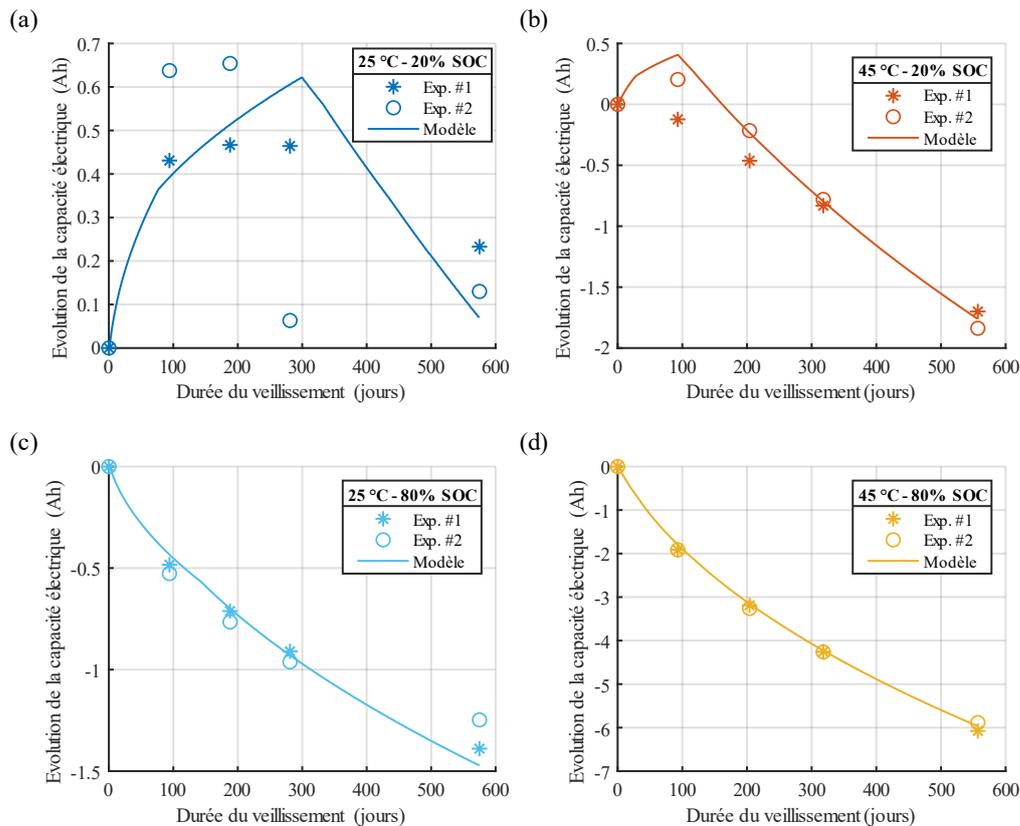
A 80% de SOC, le modèle de formation de la SEI manque significativement de précision et doit donc être complété avec le modèle de formation de la CEI. En l'absence de valeurs pré-paramétrées dans le modèle et de littérature traitant de la modélisation électrochimique de ce mécanisme, les valeurs associées à la SEI sont adoptées. Ce faisant, le modèle perd toutefois en cohérence physique.

**Tableau V-2** Paramétrage du modèle en vieillissement calendaire

			SOC	
			20%	80%
SEI	Diffusivité de EC	$k_{ref}$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	4,08.10 <sup>-20</sup>	1,47.10 <sup>-20</sup>
		$E_a$ (J.mol <sup>-1</sup> )	42781	48588
	Coefficient de taux de réaction	$k_{ref}$ (∅)	4,34.10 <sup>-14</sup>	1,58.10 <sup>-16</sup>
		$E_a$ (J.mol <sup>-1</sup> )	87005	149323
CEI	Diffusivité de EC	$k_{ref}$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	/	1,82.10 <sup>-19</sup>
		$E_a$ (J.mol <sup>-1</sup> )	/	99807
	Coefficient de taux de réaction	$k_{ref}$ (∅)	/	3,34.10 <sup>-17</sup>
		$E_a$ (J.mol <sup>-1</sup> )	/	62806

Etant donné que la résistance électrique évolue peu tout le long du vieillissement, la capacité électrique déterminée expérimentalement reste équivalente à la capacité résiduelle de la batterie. Dans la fonction objectif, la capacité modélisée considérée est donc celle automatiquement calculée par AutoLion à chaque cycle. En prenant pour données d'entrée l'évolution moyenne de la capacité, le résultat de la calibration est indiqué dans le Tableau V-2.

Pour chaque point de fonctionnement, l'évolution de la capacité du modèle est tracée sur la Figure V-4, où il est observé que le modèle est fortement corrélé aux données expérimentales. En particulier, le modèle de formation de la SEI représente fidèlement la régénération de la capacité en début de vieillissement à 20% de SOC de stockage. Les valeurs RMSE varient de 0,08 Ah à 0,17 Ah selon le point de fonctionnement, ce qui donne un écart relatif maximum de 0,3% par rapport à la capacité nominale de la cellule (plus concrètement, il s'agit donc de l'erreur d'estimation moyenne du SOH).



**Figure V-4** Calibration du vieillissement calendaire :

(a) 25 °C - 20% SOC, (b) 45 °C - 20% SOC, (c) 25 °C - 80% SOC, (d) 45 °C - 80% SOC

## V - 4. Vieillissement en cyclage à froid

### V - 4.1. Conditions de vieillissement

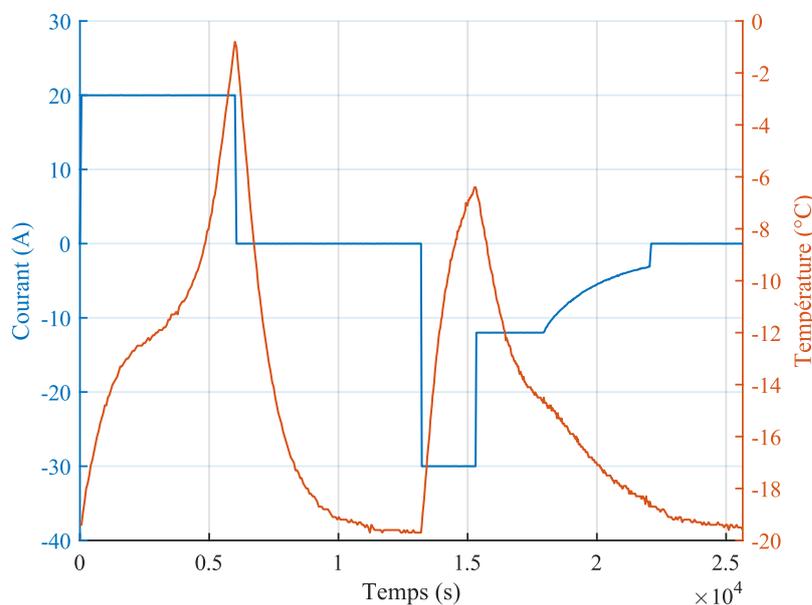
Le but de l'essai à suivre est de caractériser expérimentalement et de modéliser le *lithium plating*. Ce mécanisme de vieillissement est particulièrement actif à basse température et à fort taux de charge (voir section I-4.2.1). Quatre cellules sont donc sélectionnées pour subir un cyclage à froid. Elles sont placées dans une enceinte thermostatique en fixant la température



d'essai à  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Les cellules sont cyclées en répétant le profil suivant illustré sur la Figure V-5 :

- Décharge CC à C/3 jusqu'à 2,5 V
- Pause de 2h
- Charge CC à C/2 jusqu'à 4,15 V
- Charge CC à C/5 jusqu'à 4,15 V
- Charge CV à 4,15 V jusqu'à 3 A
- Pause de 1h

La température de la cellule, mesurée au centre de sa surface inférieure, est également tracée sur la figure en parallèle du profil en courant. La durée de 2h pour la pause en fin de décharge apparaît nécessaire pour rétablir la température de la cellule à  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . De plus, malgré le pic de courant appliqué à très basse température, la température n'excède pas  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  en charge. La cellule est donc maintenue dans des conditions d'opérations caractéristiques du *lithium plating*. La tension de coupure en charge est néanmoins abaissée à 4,15 V pour éviter un risque de surcharge de la batterie induit par l'instabilité du vieillissement.

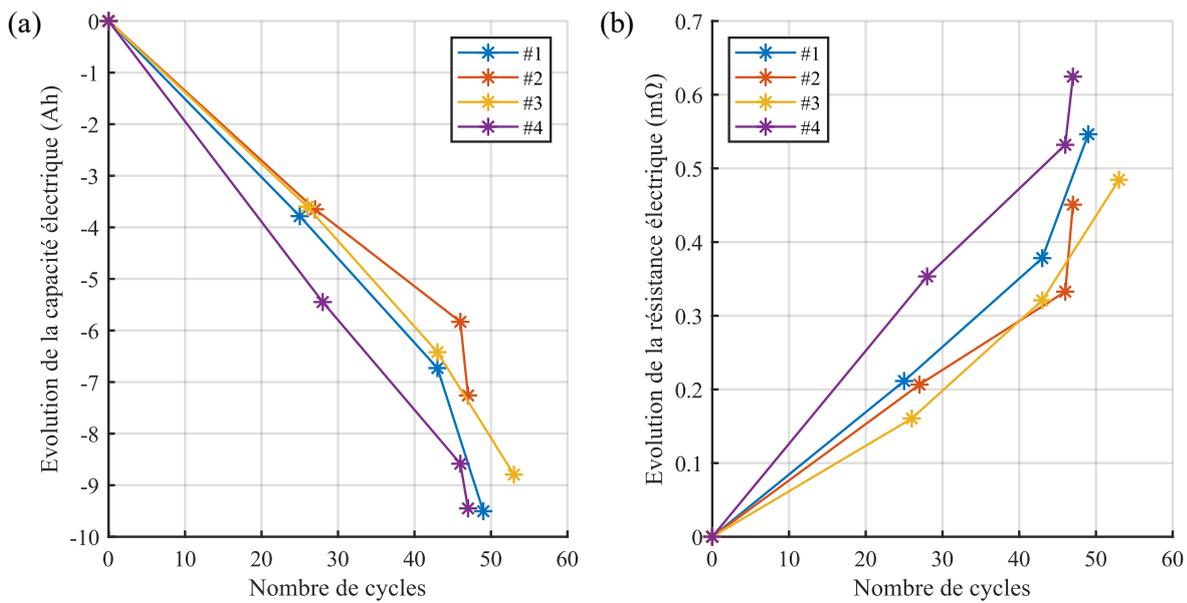


**Figure V-5** Profil du cyclage à froid et réponse en température

En raison du vieillissement très sévère induit par le *lithium plating*, un check-up est effectué tous les quatre jours de cyclage. Un check-up électro-thermique est appliqué à chaque fois dans le but d'évaluer l'évolution du vieillissement thermique en cours de cyclage.

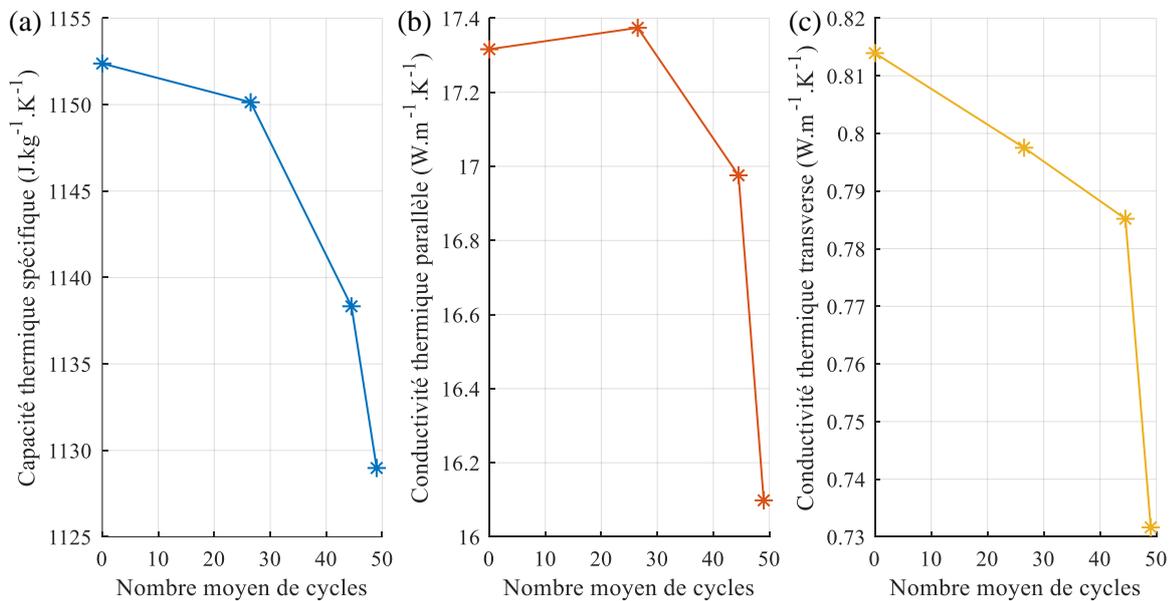
## V - 4.2. Etat du vieillissement

Le vieillissement est interrompu lorsque la capacité mesurée lors du check-up est proche de la condition de fin de vie de la cellule (75% de la capacité initiale). Aucun signe visible ne montre que les cellules ont vieilli. Les écarts de capacité et de résistance sont tracés sur la Figure V-6. L'évolution du vieillissement est linéaire pendant environ 45 cycles. La capacité mesurée commence ensuite à chuter, ce qui concorde avec l'augmentation importante de la résistance électrique. Comparé au vieillissement calendaire, le vieillissement en cyclage est moins uniforme. Sur la partie linéaire, le taux de vieillissement peut en effet atteindre 22% d'écart par rapport au taux moyen.



**Figure V-6** Evolution de (a) la capacité et de (b) la résistance électrique en vieillissement en cyclage à froid

Les caractéristiques thermiques moyennes des cellules en cours de cyclage, estimées à partir de la phase TIS du check-up thermo-électrique, sont tracées sur la Figure V-7. La précision de la calibration est similaire à celle de la section V-3.2. Contrairement à ce qui a été observé lors du vieillissement calendaire, le *lithium plating* induit une diminution de l'ensemble des paramètres thermiques. A l'issue du vieillissement, la capacité thermique et les conductivités thermiques parallèle et transverse ont respectivement baissé de 2,0%, 7,0% et 10,1%.



**Figure V-7** Vieillissement thermique en cyclage à froid : (a) capacité thermique spécifique, (b) conductivité thermique parallèle, (c) conductivité thermique transverse

Par rapport au vieillissement thermique calendaire, les écarts apparaissent moins importants, ce qui peut s'expliquer par le produit de réaction. En effet, le lithium métallique possède des propriétés thermiques supérieures à celles de la cellule ( $c_p = 3582 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ,  $\lambda = 84,7 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ), qui compensent donc les autres effets thermiques du *lithium plating*



(notamment le contact entre la couche de lithium métallique et l'anode). D'autre part, le vieillissement thermique calendaire est directement associé aux propriétés thermiques de la couche SEI et des gaz subséquents à la décomposition et l'évaporation de l'électrolyte.

Les courbes déclinent brutalement en toute fin de vieillissement, ce qui est corrélé avec la brusque évolution de la capacité et de la résistance électriques. Il y a par conséquent un lien avéré entre les mécanismes de vieillissement, le vieillissement électrique et le vieillissement thermique.

### V - 4.3. Modélisation du *lithium plating*

Dans cette section, le cycle de vieillissement considéré par AutoLion, correspond au profil présenté sur la Figure V-5. Les modèles de formation du *lithium plating* et d'isolation de la matière active sont activés. Le premier modèle représente la réduction du lithium, tandis que le second reflète l'emprisonnement de la matière active sous la couche de métal.

A l'issue du vieillissement en cyclage, la capacité mesurée lors du check-up est liée à la résistance électrique et n'est donc plus équivalente à la capacité calculée par AutoLion. En effet, la capacité du modèle illustre la quantité de lithium effectivement disponible dans la batterie indépendamment des conditions d'opérations, contrairement à la capacité issue du check-up. En parallèle, la capacité associée à la décharge CC est donc également calculée à chaque cycle. Cette capacité tient alors compte de l'évolution de la résistance électrique. Dans la suite de l'étude, la « capacité AutoLion » désignera la capacité de la cellule directement calculée par AutoLion, et la « capacité CC » désignera la capacité définie par la décharge CC.

En se référant à la littérature [109,121], les paramètres électrochimiques de la réaction de *lithium plating* sont implémentés dans le modèle :

- Potentiel d'équilibre de la réaction : 0 V
- Coefficient de transfert de charge (anode) : 0,3

Les paramètres restants doivent donc être calibrés :

- Densité de courant d'échange du *lithium plating*
- Morphologie du lithium
- Coefficient d'isolation de la matière active

La densité de courant d'échange est associée au taux de formation du lithium métallique. Elle est donc corrélée à la croissance de la couche métallique et, par conséquent, à l'augmentation de la résistance électrique induite par cette dernière. Le coefficient d'isolation de la matière active est mathématiquement associé au comportement linéaire du vieillissement. La morphologie du lithium est une grandeur comprise entre 0 et 1 qui renseigne sur la propagation de la couche de lithium (0 : le métal est instantanément répandu sur la totalité de la surface de réaction, 1 : le métal se propage latéralement sur la surface de réaction). Ce paramètre sert à affiner la courbe de vieillissement. Le modèle est donc calibré en suivant les étapes ci-dessous :

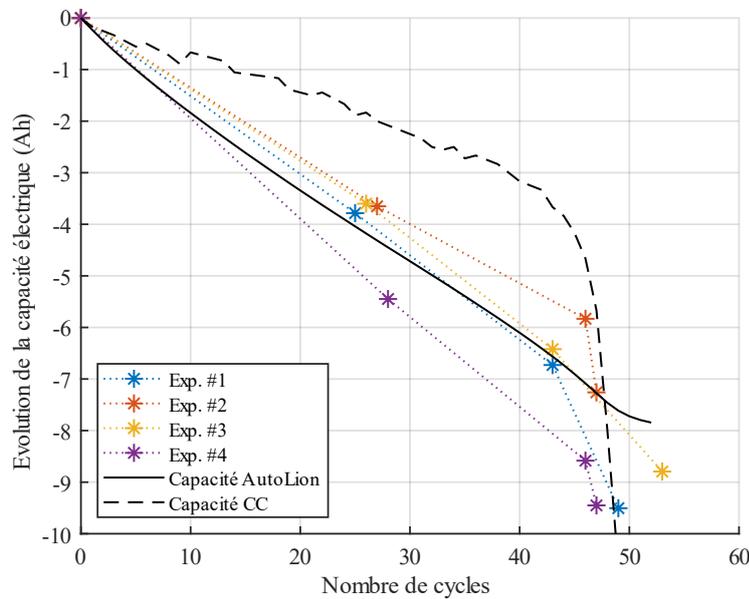
- Calibration du coefficient d'isolation et de la morphologie du lithium à partir de la capacité AutoLion
- Calibration de la densité de courant d'échange à partir de la capacité CC

La première étape est effectuée sur la partie linéaire du vieillissement, en ne considérant donc que les 40 premiers cycles, tandis que la seconde étape consiste à corrélérer le moment de la chute brutale de la capacité. En amont de la calibration, le modèle est pré-cyclé avec une dizaine de cycles de manière à tenir compte des opérations subies par les cellules avant le cyclage (notamment lors de profils tests appliqués afin de déterminer le profil de vieillissement

le plus adéquat). En outre, le modèle indique un comportement transitoire durant les premiers cycles, ce qui n'a pas été observé expérimentalement.

Les capacités expérimentales et calibrées sont comparées sur la Figure V-8 avec le paramétrage suivant :

- Densité de courant d'échange du *lithium plating* :  $0,062 \text{ A.m}^{-2}$
- Morphologie du lithium : 0,28
- Coefficient d'isolation de la matière active :  $7,0.10^{-13}$



**Figure V-8** Calibration du vieillissement en cyclage à froid

L'écart quadratique moyen entre le modèle et les données expérimentales moyennées vaut 0,17 Ah, ce qui correspond à 0,3% d'erreur moyenne d'estimation du SOH. Au bout de 40 cycles, l'écart peut atteindre 1,5 Ah selon la cellule testée, ce qui équivaut à une erreur de 2,5% du SOH.

Un écart significatif est relevé entre les évolutions des capacités AutoLion et CC sur la partie linéaire. Ceci est dû au fait que la capacité CC soit calculée à  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ , combiné à l'échauffement de plus en plus important de la cellule sous l'effet de l'augmentation de la résistance interne. Le Chapitre III a en effet montré que, à basse température, le comportement de la batterie est très sensible aux variations de température. En particulier, la diffusivité des matériaux augmente avec la température, ce qui allonge la durée de la décharge. La diminution de la capacité au cours du vieillissement est par conséquent moins importante lorsqu'elle est mesurée par une décharge à  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$  plutôt qu'à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## V - 5. Vieillissement en cyclage à chaud

### V - 5.1. Conditions de vieillissement

Cette dernière section présente le vieillissement en cyclage de cellules dans un environnement tempéré à chaud. On définit pour cela deux types de cyclage :

- Cyclage CC : décharge CC à 1C suivie d'une charge nominale
- Cyclage WLTP : succession de cycles WLTP suivi d'une charge nominale



Lors du cyclage WLTP, les phases de charge et de cycles WLTP sont séparées par des pauses de 1h. Lors du cyclage CC, les charges et décharges se succèdent sans pause comme l'illustre la Figure V-9. La tension de coupure en charge est de nouveau fixée à 4,15 V. Au total, huit cellules sont réparties dans deux enceintes thermostatiques comme suit :

- Enceinte à 25 °C : 2 cellules en cyclage CC, 2 cellules en cyclage WLTP
- Enceinte à 40 °C : 2 cellules en cyclage CC, 2 cellules en cyclage WLTP

Comme précédemment, la température au centre de la cellule est tracée sur la Figure V-9. La décharge 1C entraîne un échauffement de la cellule de près de 20 °C. Malgré l'absence de pause lors du cyclage CC, la cellule revient à sa température initiale à la fin du cycle (i.e. à l'issue de la phase de charge CV, qui implique un faible échauffement).

Le vieillissement en cyclage à chaud est plus sévère que le vieillissement calendaire, mais bien moins critique que le *lithium plating*. Un check-up électrique est donc appliqué toutes les deux semaines de cyclage uniquement.

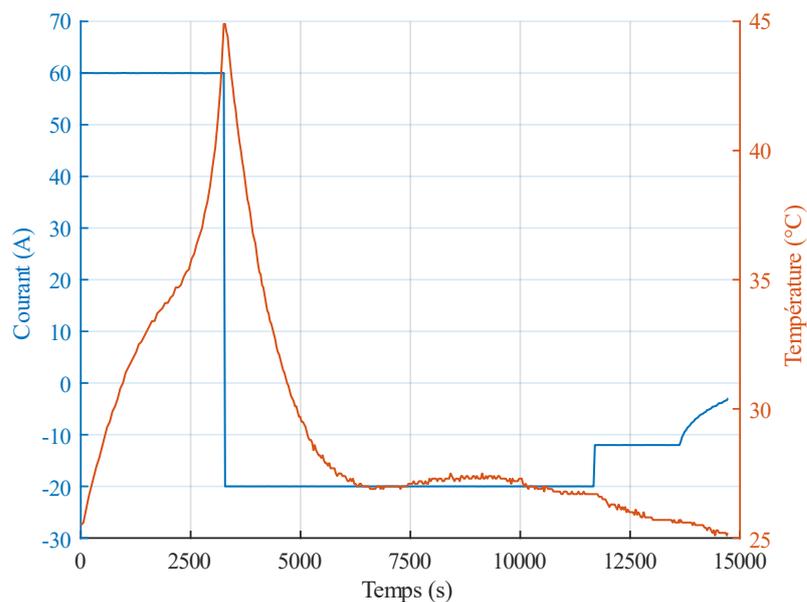
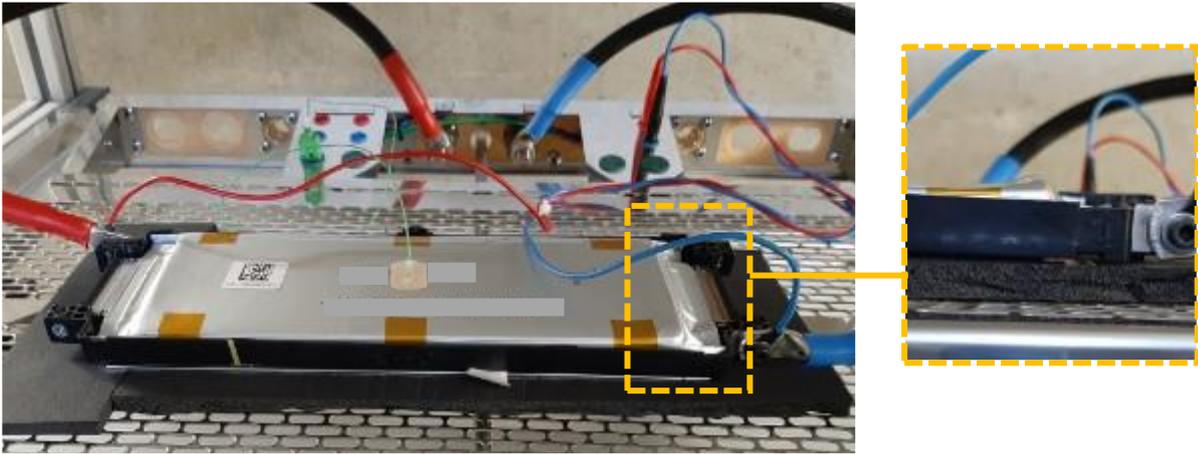


Figure V-9 Profil du cyclage CC et réponse en température à 25 °C

## V - 5.2. Etat du vieillissement

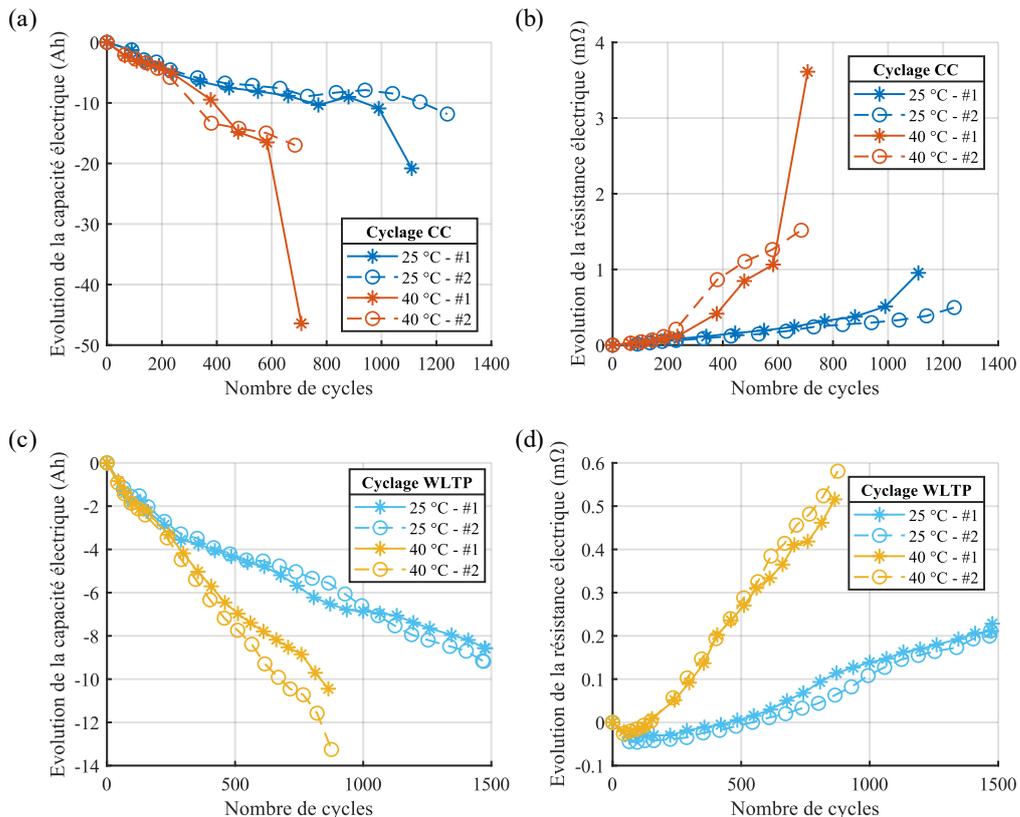
Le cyclage CC est interrompu dès que les cellules atteignent le critère de fin de vie. Le cyclage à chaud induit principalement la croissance de la couche SEI qui, théoriquement, augmente l'épaisseur de la cellule. La photo sur la Figure V-10 a été prise en fin de cyclage CC, et montre notamment un soulèvement de la cellule sur chaque bord, signe que la réaction de formation de la SEI est prépondérante à cet endroit. Cela s'explique par le fait que la densité de courant est plus importante près des bornes de la cellule.

La Figure V-11 donne l'évolution des paramètres électriques des cellules pour chaque point de fonctionnement. Tout comme pour le *lithium plating*, la capacité semble suivre un comportement grossièrement linéaire avant de chuter brutalement. Cette baisse en fin de cyclage est due à la formation de *lithium plating* comme l'ont démontré Yang *et al.* [103]. En effet, étant donné que la diffusivité du lithium est plus faible au sein de la SEI que dans l'électrolyte, une SEI suffisamment épaisse engendre une accumulation de lithium en surface de l'anode, ce qui active le critère de saturation pour le *lithium plating* (voir section I-4.2.2).



**Figure V-10** Etat externe de la cellule après cyclage à chaud

Lors du cyclage CC à 25 °C, une régénération de la capacité est observée aux alentours du 750<sup>ème</sup> cycle. Toutefois, la température en fin de décharge C/2 lors du test de capacité, représentée sur la Figure V-12, diminue lors de cette régénération. Par conséquent, l'augmentation de la capacité mesurée ne peut pas être attribuée à une subite augmentation de la température lors du check-up. Il est alors concevable que la SEI se soit fracturée suite à son accroissement continu et libéré de la matière active, ce qui se traduit par une augmentation de la capacité disponible [98,100].



**Figure V-11** Evolution de la capacité et de la résistance électriques en cyclage à chaud :  
 (a) capacité des cellules en cyclage CC, (b) résistance des cellules en cyclage CC,  
 (c) capacité des cellules en cyclage WLTP, (d) résistance des cellules en cyclage WLTP



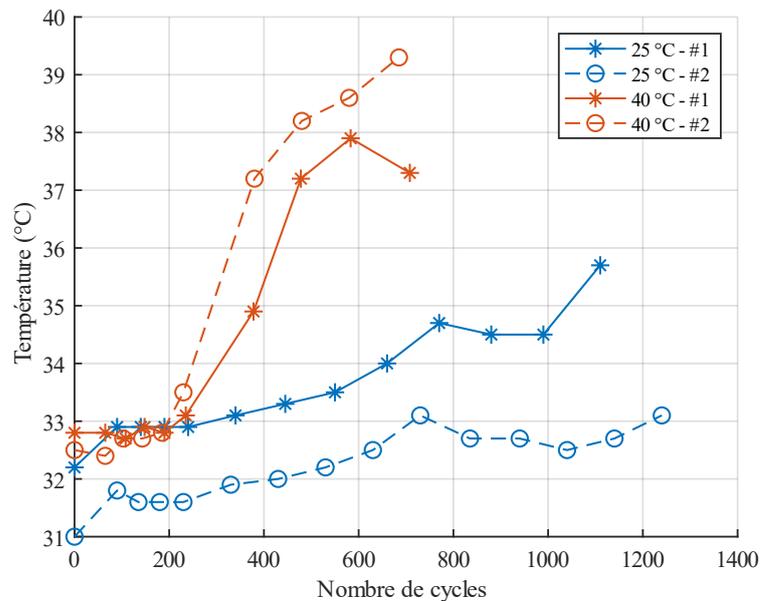


Figure V-12 Température de fin de décharge C/2 lors du check-up

### V - 5.3. Modélisation du vieillissement en cyclage

Le vieillissement en cyclage à chaud est modélisé en activant les modèles de formation de la SEI, d'isolation de la matière active et du *lithium plating*. Le modèle associé à la formation de la SEI est paramétré en reprenant les valeurs indiquées en section V-3.3. La diffusivité de EC au sein de la SEI est recalibrée, tandis que le coefficient du taux de réaction provient du Tableau V-2 pour le vieillissement à 20% de SOC (en pratique, le vieillissement en cyclage est peu sensible à ce paramètre). Comme précédemment, le modèle d'isolation de la matière active représente la tendance linéaire du vieillissement sera recalibré. Enfin, le modèle du *lithium plating*, associé au comportement de fin de vieillissement, est configuré avec les résultats issus de la section V-4.3.

Dans cette section, un cycle est défini par le profil représenté sur la Figure V-9. La capacité CC correspond alors à la capacité liée à la décharge 1C. Le modèle est calibré en exploitant les résultats du cyclage CC selon les deux étapes suivantes :

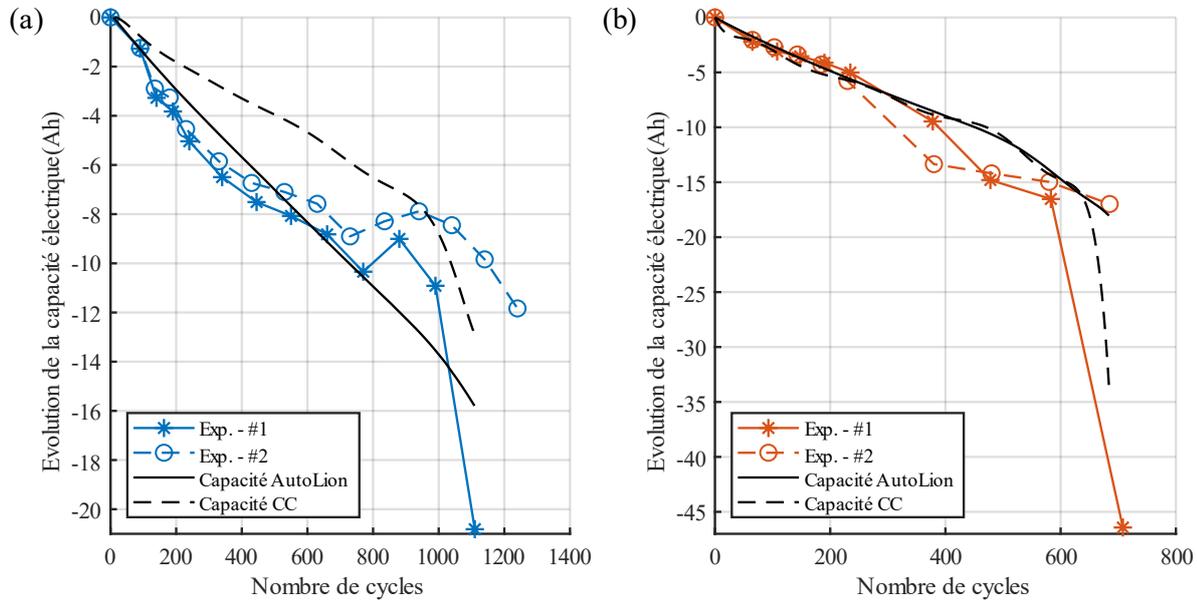
- Calibration du coefficient d'isolation à partir de la capacité AutoLion
- Calibration de la diffusivité de EC à partir de la capacité CC

Il est précisé que le modèle ne tient pas compte de la régénération de capacité suite à la fracture de la SEI. La première étape de la calibration ne concernera donc que les 750 premiers cycles pour le cyclage à 25 °C. A 40 °C, elle ne concernera que les 200 premiers cycles en raison de la forte augmentation de la résistance après le 200<sup>ème</sup> cycle. Comme précédemment, le modèle a été pré-cyclé afin de tenir compte des phases de test. Le Tableau V-3 donne le résultat de la calibration. Les écarts quadratiques moyens entre le modèle et les données expérimentales valent 0,84 Ah et 0,24 Ah pour les cyclages à 25 °C et 40 °C respectivement., ce qui équivaut à respectivement 1,3% et 0,38% d'erreur moyenne d'estimation du SOH.

Les différentes courbes de capacité sont tracées sur la Figure V-13. Par rapport au modèle, les courbes expérimentales ne suivent pas un comportement purement linéaire en début de vieillissement. Cette observation est notamment liée à la méthode de mesure de la capacité, en particulier les conditions de température (voir Figure V-12). Néanmoins, le modèle parvient à reproduire la décroissance globale de la capacité.

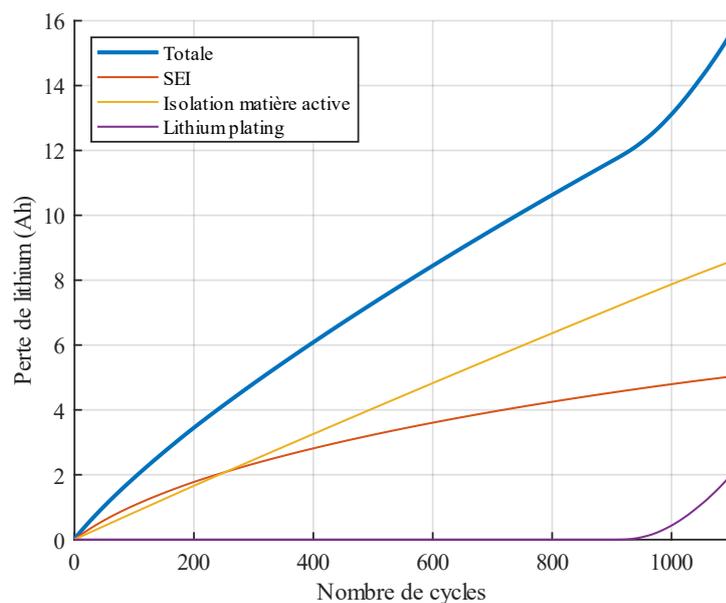
**Tableau V-3** Paramétrage du modèle en vieillissement en cyclage à chaud

Diffusivité de EC dans la SEI	$k_{ref}$ ( $m^2.s^{-1}$ )	$6,31.10^{-19}$
	$E_a$ ( $J.mol^{-1}$ )	43183
Isolation de la matière active	$k_{ref}$ ( $\emptyset$ )	$5,56.10^{-14}$
	$E_a$ ( $J.mol^{-1}$ )	21115



**Figure V-13** Calibration du vieillissement en cyclage à (a) 25 °C et (b) 40 °C.

Les contributions des différents mécanismes de vieillissement sont précisées sur la Figure V-14 pour le cyclage à 25 °C. En cyclage, l'isolation de la matière active prend la part la plus importante sur la perte de capacité. En fin de vieillissement, la perte de capacité associée à *lithium plating* augmente de plus en plus sur la partie non linéaire. Le modèle prend donc effectivement en considération le critère de saturation du lithium.

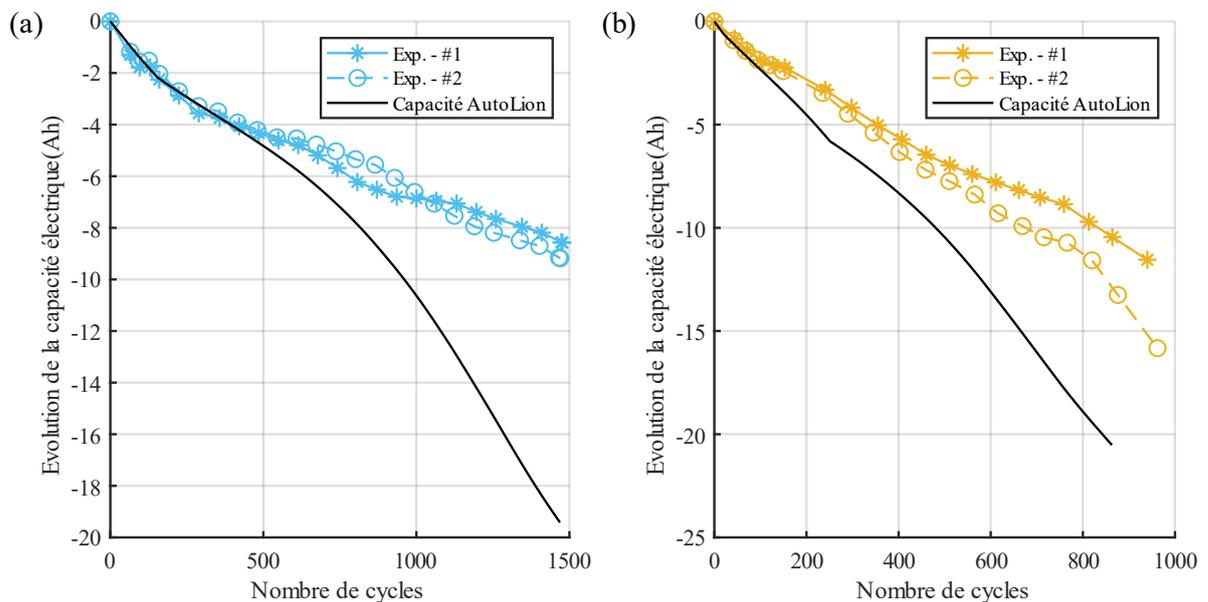


**Figure V-14** Contribution des modèles de vieillissement sur la perte de capacité (cyclage CC, 25 °C)



Le cyclage WLTP est finalement appliqué au modèle pour validation. Les résultats tracés sur la Figure V-15 indiquent une surestimation très significative du vieillissement modélisé. La décomposition des contributions au vieillissement montre que les écarts sont exclusivement dus à la surestimation de la perte de lithium associée à la formation de la SEI. En outre, le *lithium plating* débute très tôt, autour du 600<sup>ème</sup> et 400<sup>ème</sup> cycle respectivement pour les cyclages à 25 °C et 40 °C. A l'inverse, le lithium perdu suite à l'isolation de la matière active est plus faible par rapport au cyclage CC car il est directement proportionnel au courant de cyclage (ce qui n'est pas le cas du lithium consommé dans la SEI).

Ces résultats prouvent que la méthodologie de calibration en cyclage manque de fiabilité, et que le modèle de *lithium plating* ne peut notamment pas adopter le paramétrage déterminé lors du cyclage à froid. La méthode souffre donc particulièrement d'un manque de données de calibration. En effet, un unique profil électrique ne permet pas de calibrer simultanément les modèles de formation de la SEI, d'isolation de matière active et de *lithium plating*. Un cyclage CC avec au moins deux valeurs de C-rate différentes pour la décharge serait alors requis pour maintenir la cohérence physique de la calibration.



**Figure V-15** Validation du modèle en cyclage WLTP : (a) 25 °C, (b) 40 °C

## V - 6. Conclusion

Dans ce chapitre, les principales conditions de vieillissement des batteries Li-ion (calendaire, cyclage à chaud et à froid) ont été caractérisées et modélisées grâce aux différents modèles électrochimiques de vieillissement implémentés dans AutoLion (SEI, CEI, isolation de la matière active, *lithium plating*). Malgré la diversité et les interactions des mécanismes de vieillissement, le modèle permet de représenter le comportement général de la cellule au cours de son cycle de vie.

La mesure des paramètres de vieillissement (capacité, résistance) impacte grandement la pertinence du processus de calibration. En effet, la méthode de mesure peut induire certaines influences indésirables (température, lien capacité-résistance) qui faussent l'interprétation de la mesure. Il est alors nécessaire de s'assurer de la corrélation physique entre la grandeur expérimentale et la grandeur équivalente calculée par le modèle.

Le paramétrage des modèles de vieillissement dépend fortement du point de fonctionnement, sans possibilité d'instaurer une continuité. En particulier, le modèle de la formation de la SEI dépend de la nature et des conditions de vieillissement. Toutefois, ceci pourrait être symptomatique de la structure et de la composition de la SEI, très dépendantes des circonstances de formation [96,97]. En outre, l'historique de vieillissement des cellules avant leur réception n'a pu être pris en compte, ce qui impacte nécessairement les résultats de calibration, notamment sur le vieillissement calendaire. Enfin, le manque de points de fonctionnement pour alimenter la calibration a pu faire perdre du sens physique au paramétrage.

Le cycle TIS partiel a permis de souligner le lien entre les mécanismes de vieillissement et le vieillissement thermique. L'évolution des paramètres thermiques de la cellule se montre corrélée à l'évolution des paramètres électriques, et par conséquent aux produits des réactions de vieillissement. Le modèle thermique développé au Chapitre IV pourrait donc potentiellement tenir compte du vieillissement en déterminant une loi de comportement reliant la nature et l'état du vieillissement du modèle AutoLion aux propriétés thermiques de la cellule.



# Conclusion

## Synthèse des travaux

L'étude bibliographique a montré que plusieurs approches, certaines physiques et d'autres plus empiriques, permettent de modéliser le comportement électro-thermique et le vieillissement des batteries Li-ion. Parmi les catégories de modèles, les modèles électrochimiques et les circuits électriques équivalents sont les plus employés actuellement. La suite de l'étude s'est déroulée en adoptant le modèle électrochimique P2D implémenté au sein du logiciel de modélisation GT-AutoLion, et en caractérisant les comportements électrique, thermique et le vieillissement de façon dissociée.

Le paramétrage du modèle GT-Autolion s'est effectué en trois étapes pour minimiser les erreurs de modélisation : paramétrage de la structure de la batterie, calibration statique, calibration dynamique. Les essais ainsi que la calibration ont démontré le lien fort entre la température de la batterie et son comportement électrochimique, ainsi que les limites du modèle thermique isotherme. Le modèle a été calibré sur une large plage de température et de C-rate, et a été validé avec un profil WLTP.

La caractérisation thermique a été réalisée de façon complémentaire avec deux méthodes : approche statique avec échauffement local de la batterie, et étude fréquentielle par spectroscopie d'impédance thermique. Outre le fait d'être pleinement spécifique aux batteries, la seconde méthode se distingue par sa commodité puisqu'elle nécessite le même équipement et le même montage que pour la caractérisation électrique. Un modèle thermique nodal tri-dimensionnel a été développé pour représenter le comportement thermique de la batterie, et a permis de caractériser son anisotropie en fonction de la température et du SOC.

Finalement, les principaux modes de vieillissements des cellules Li-ion ont été appliqués aux batteries, puis modélisés grâce aux modèles électrochimiques de vieillissement inclus dans GT-AutoLion. L'exploitation des travaux de caractérisation thermique, notamment la spectroscopie d'impédance, a mis en évidence l'évolution des paramètres thermiques de la batterie en fonction de son état de vieillissement.

## Portée des résultats

L'ensemble de cette étude a permis de développer une méthodologie d'essais permettant de caractériser le comportement et les interactions entre les phénomènes électrochimiques, thermiques et le vieillissement des batteries testées. En outre, la campagne expérimentale qui découle de cette méthodologie peut être réalisée uniquement avec une enceinte thermostatique, et en adoptant le même montage quel que soit l'essai. La phase de calibration a permis de développer un modèle global tenant compte des différentes interactions multiphysiques identifiées.

Les essais réalisés dans cette étude ne sont pas strictement spécifiques à la chimie ou au type des batteries testées. La campagne expérimentale peut donc être directement appliquée à tout spécimen de batterie, en prenant soin toutefois d'adapter la plage de fonctionnement selon les spécifications du constructeur.

L'utilisation du logiciel GT-Suite offre l'avantage de pouvoir coupler le modèle batterie à toute la librairie multiphysique disponible (ce qui a notamment été exploité lors du couplage

entre GT-AutoLion et le modèle thermique) et spécifique pour une application automobile. Le modèle cellule peut donc être directement intégré au sein d'un modèle pack batterie et couplé au système de management thermique, voire un système plus large (boucle thermique, chaîne de traction, véhicule), en vue de l'optimisation énergétique de l'ensemble. En particulier, le modèle thermique nodal tri-dimensionnel offre une grande flexibilité pour étudier diverses architectures de gestion thermique.

## Perspectives

Les travaux décrits dans ce manuscrit présentent certains axes d'amélioration pour rendre plus robuste et enrichir la méthodologie. Tout d'abord, il apparaît judicieux de développer le modèle thermique en amont de la calibration du modèle électrochimique. En effet, si la calibration du modèle thermique ne nécessite pas de connaître les paramètres électriques de la batterie, le modèle électrochimique doit en revanche être couplé à un modèle thermique afin de prendre en considération l'impact de la température. Ceci permettrait alors de s'affranchir du modèle isotherme au profit du modèle nodal plus fin.

L'adoption d'un modèle thermique tri-dimensionnel lors de la calibration du modèle électrochimique pourrait mettre en évidence l'amplitude du gradient thermique en fonction du point de fonctionnement. Il deviendrait alors intéressant de comparer le modèle GT-AutoLion à son équivalent tri-dimensionnel GT-AutoLion3D afin d'évaluer la validité du modèle P2D.

La caractérisation thermique par spectroscopie d'impédance a prouvé son potentiel dans le cadre de l'élaboration d'un profil électro-thermique pour les check-up de vieillissement. Néanmoins, la méthode présentée dans ce manuscrit manque de précision en raison des incertitudes de mesure. L'utilisation d'autres capteurs que ceux utilisés ainsi qu'une rectification du profil d'impédance (impliquant une amplitude de température plus importante) augmenteraient par conséquent la pertinence des résultats.

L'amélioration de la spectroscopie d'impédance thermique permettrait d'affiner la caractérisation du vieillissement thermique et de définir ainsi une loi de comportement associant le vieillissement thermique au vieillissement électrique. Ce faisant, il deviendrait possible de coupler le modèle thermique au modèle de vieillissement, en adaptant les paramètres thermiques du modèle en fonction des paramètres de vieillissement calculés par AutoLion.

Finalement, la méthodologie pourrait être enrichie en introduisant les phénomènes mécaniques, et en exploitant notamment le modèle de *swelling* implémenté dans GT-AutoLion. En outre, l'étude de la compression externe sur le comportement des batteries devient nécessaire dans le cadre de la conception et la modélisation d'un pack batterie. En effet, les cellules sont comprimées les unes aux autres au sein d'un pack, ce qui implique par conséquent des écarts de modélisation par rapport à une cellule seule testée sans contrainte mécanique. L'optimisation de l'architecture d'un pack batterie nécessite donc la considération de ces phénomènes.



# Annexes

## A - 1. Essais HPPC et paramétrage d'un modèle EEC de Thévenin

Cette annexe présente la campagne expérimentale basée sur le profil HPPC (*Hybrid Pulse Power Characterisation*), et dont les résultats permettent de paramétrer un modèle de type circuit électrique équivalent (EEC). En outre, la partie pulsatoire des check-up de vieillissement (voir section V-1), utilisée pour mesurer la résistance des cellules, constitue une version partielle du profil HPPC.

### A - 1.1. Profil HPPC

Dans sa forme primitive, le profil HPPC consiste en un pulse de courant suffisamment court de manière à ce que la cellule soit à SOC et température quasi-constants. Le principal intérêt de ce profil est de mesurer la résistance électrique de la cellule, notamment la chute ohmique. La nature de l'essai permet ainsi de cartographier la résistance en fonction de la température, du SOC, et du courant (en distinguant les pulses de charge et de décharge).

Dans ce qui suit, un motif HPPC correspond à un pulse de courant à un C-rate donné suivi d'une phase de régénération, nécessaire pour remettre la cellule au SOC initial. Il est défini selon les étapes suivantes et représenté sur la Figure A-1 :

- pulse CC de 30 s
- pause de 5 min
- régénération à C/5
- pause de 1 h

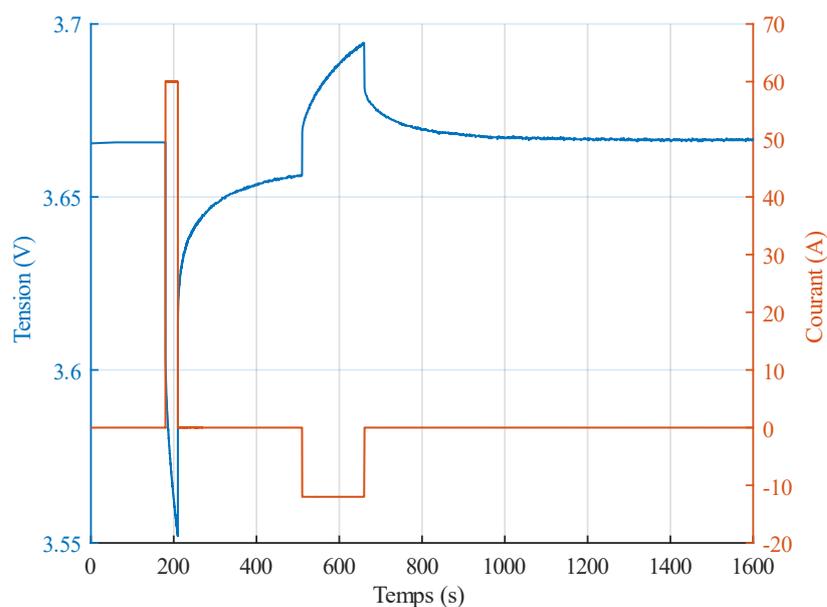


Figure A-1 Motif HPPC

La campagne d'essais HPPC consiste à appliquer le motif sur l'ensemble des points de fonctionnement suivant :

- température : -10 °C, 0 °C, 10 °C, 20 °C, 25 °C, 30 °C, 35 °C, 45 °C
- SOC : 0%, 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 95%, 100%
- C-rate en charge : C/2, 1C, 3C/2
- C-rate en décharge : 1C, 2C, 3C

Par commodité, le SOC d'essai est défini par rapport à une décharge C/2 à la température d'essai. Les résultats seront par la suite interpolés pour être présentés en fonction du SOC de référence défini à 25 °C. Chaque changement de SOC s'effectue à C/3 et est suivi d'une heure de pause.

La campagne est menée sur quatre cellules simultanément. Les résultats présentés dans la section suivante représenteront donc la moyenne obtenue sur ces quatre cellules.

## A – 1.2. Paramétrage d'un modèle électro-thermique EEC

Dans le cadre du projet OECTE, le modèle batterie fait partie intégrante du modèle de la chaîne de traction électrique incluant l'onduleur et le moteur électrique, qui est couplé au logiciel RT-Lab permettant la simulation en temps réel. Bien que RT-Lab permette le couplage avec des modèles GT-Suite, il a été choisi d'adopter dans un premier temps un modèle de type circuit électrique équivalent, en particulier un modèle de Thévenin à deux branches RC représenté sur la Figure A-2 (voir section I-2.2). Le modèle EEC, développé sur Simulink, implique en effet des coûts numériques bien moindres comparé à un modèle électrochimique P2D, et est donc plus approprié pour la simulation en temps réel. Le modèle électrique est couplé à un modèle thermique simple équivalent à un modèle nodal à un nœud (voir section I-3.2.3).

Le modèle électro-thermique décrit ci-dessus est paramétré avec les grandeurs suivantes :

- OCV
- résistance ohmique  $R_0$
- résistances  $R_1$  et  $R_2$  des branches RC
- capacités  $C_1$  et  $C_2$  des branches RC
- capacité thermique
- chaleur entropique
- coefficient de transfert thermique avec le milieu extérieur

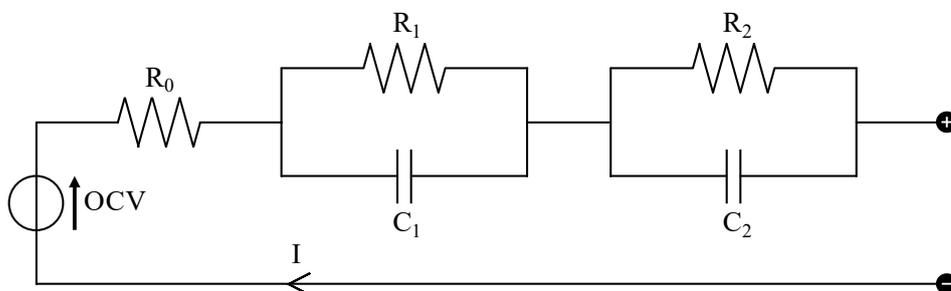


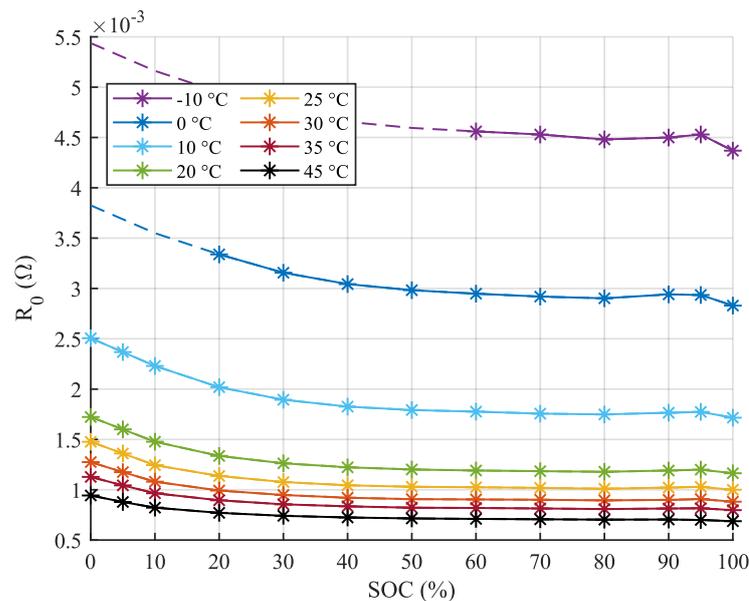
Figure A-2 Modèle EEC développé pour le projet OECTE

L'essai HPPC tel qu'il est décrit dans cette annexe permet d'identifier la plupart de ces paramètres. L'OCV de la cellule est assimilé à la tension à l'issue de la pause succédant à chaque changement de SOC. Les résultats ont été décrits en section III-2.1.2. La caractérisation



de l'OCV en fonction du SOC et de la température permet ensuite de calculer la chaleur entropique (voir section IV-3.1).

La résistance ohmique correspond à la résistance associée à la chute ohmique de la tension lors de l'application d'un courant. Elle se mesure donc directement à partir de la loi d'Ohm. En raison du comportement intrinsèquement dynamique des batteries, la résistance ohmique doit être déterminée lors de la chute de tension instantanée qui suit un pulse de courant. Etant donné que la fréquence de mesure a été définie à 10 Hz lors des pulses, la résistance mesurée à 0,1 secondes est donc assimilée à la résistance ohmique. Les courbes associées aux pulses de décharge 1C sont tracées sur la Figure A-3. Les portions de courbe en trait discontinu correspondent à une extrapolation aux points de fonctionnement pour lesquels la mesure de résistance était impossible (tension limite atteinte lors du pic de courant).



**Figure A-3** Résistance ohmique (1C, décharge)

Dans un modèle EEC, les branches RC reflètent le comportement dynamique de la batterie. Les paramètres  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $C_1$  et  $C_2$  sont alors déterminés par la méthode des moindres carrés à partir de la tension mesurée lors du pulse. Les résultats sont indiqués sur la Figure A-4. Les résistances  $R_1$  et  $R_2$  sont plus élevées à basse température, ce qui est cohérent avec la grandeur  $R_0$ . Les capacités  $C_1$  et  $C_2$  suivent un comportement inverse, ce qui traduit notamment le lien entre la température et la diffusivité des matériaux de la batterie. Enfin, la différence significative d'ordre de grandeur entre les paramètres de deux branches RC illustre les différentes constantes de temps associées aux différents mécanismes dynamiques des batteries.

La capacité thermique et le coefficient de transfert thermique proviennent de l'étude menée au Chapitre IV. En effet, l'essai HPPC n'est pas adapté à l'étude thermique des batteries, puisque l'intérêt de cet essai est d'effectuer un profil sans échauffement de la batterie.

Le modèle Simulink est représenté sur la Figure A-5. Il est décomposé en trois blocs qui interagissent ensemble selon un couplage fort : calcul du SOC, modèle électrique EEC, modèle thermique. Les valeurs des différents paramètres du modèles sont déterminées au moyen de *lookup tables* en fonction du point de fonctionnement.

La tension du pack peut être grossièrement estimée en multipliant la tension cellule par le nombre de cellules connectées en série. Le modèle pourra par la suite être amélioré en intégrant les spécificités d'un pack batterie (résistance des connectiques, inhomogénéité des cellules au sein d'un pack, système de gestion thermique).

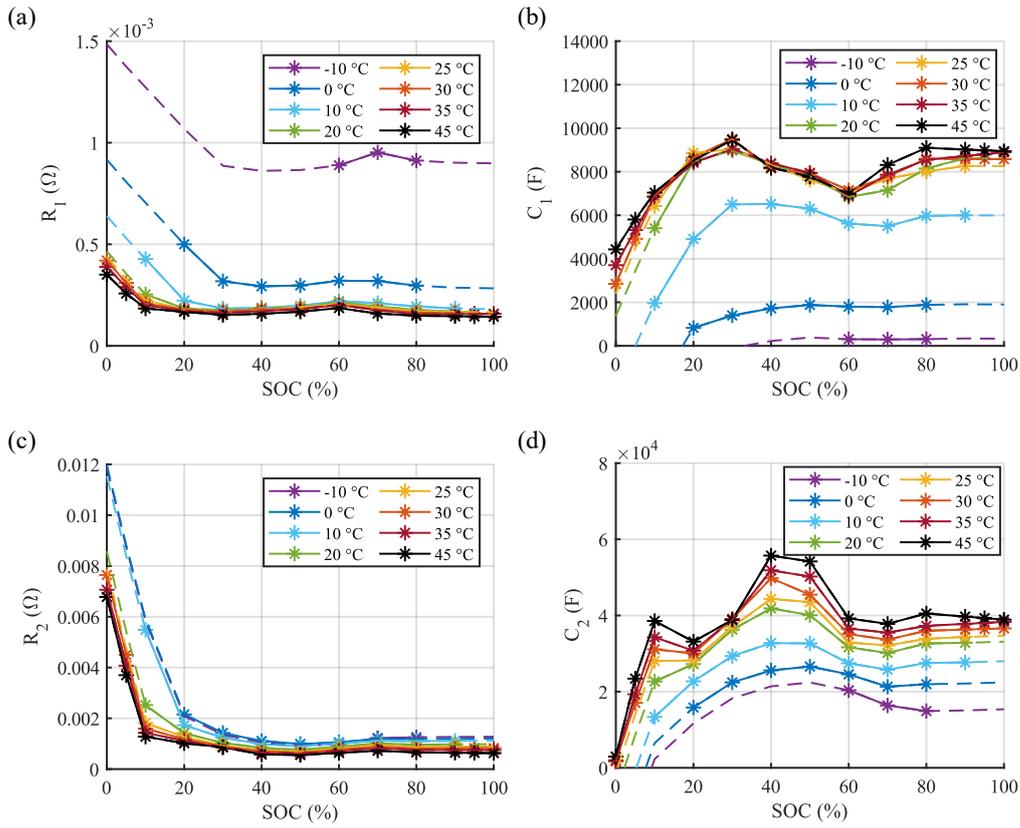


Figure A-4 Paramétrage des branches RC (1C, décharge)

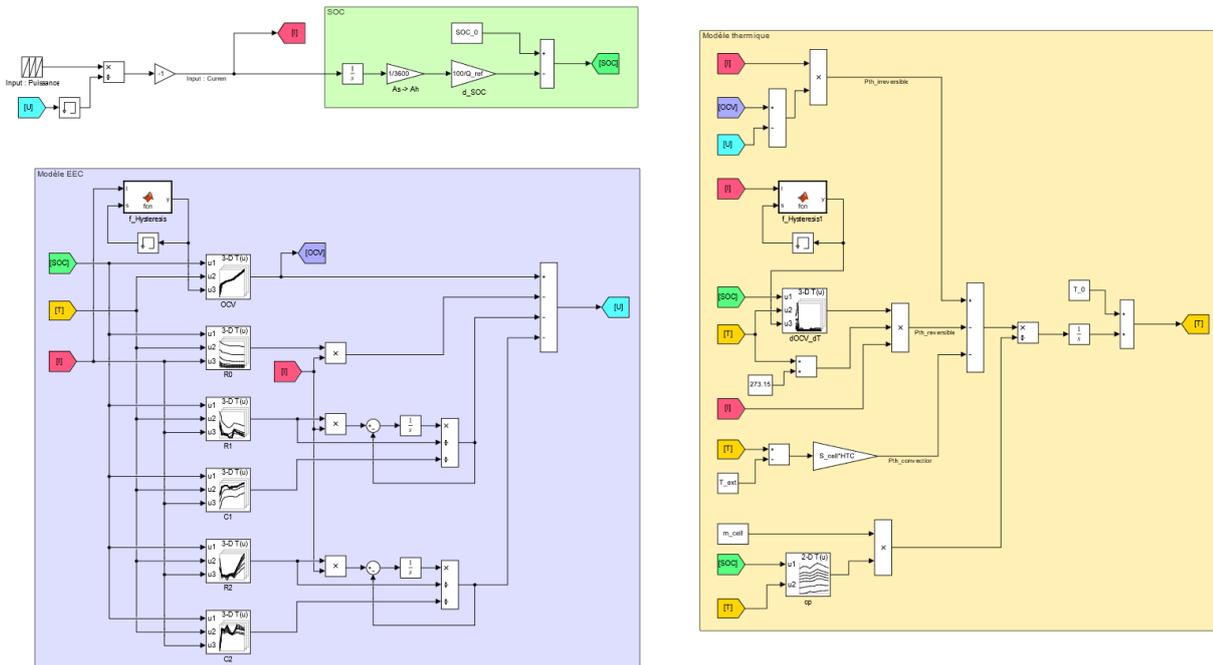


Figure A-5 Modèle électro-thermique développé sur Simulink



## A - 2. Résolution analytique d'un problème thermique avec conditions de Neumann

Cette annexe décrit la méthode de résolution analytique de problèmes thermiques dont les conditions aux limites sont de type Neumann, en lien avec l'étude thermique réalisée au Chapitre IV. L'étude est donc limitée au domaine cartésien dans le plan (x,y,z), en considérant un matériau parallélépipédique homogène et orthotrope.

### A - 2.1. Problème homogène

La première étape consiste à résoudre le problème homogène suivant équivalent à un problème thermique :

$$\begin{cases} \Delta T - a \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \\ \frac{\partial T}{\partial n} + H_n \cdot T = 0 \\ \lim_{t \rightarrow 0} T = T_0 \\ \lim_{t \rightarrow +\infty} T = 0 \end{cases} \quad (\text{A-1})$$

avec :

- a : réel strictement positif (SI)
- $H_n$  : réel positif, associé à des échanges thermiques convectifs (SI)
- n : variable associée à la surface n (m)
- T : fonction inconnue (SI)
- $T_0$  : valeur initiale (SI)
- t : variable temporelle (s)

La méthode de la séparation des variables est appliquée. Soit les fonctions  $\psi$ ,  $\varphi$ ,  $\varphi_x$ ,  $\varphi_y$  et  $\varphi_z$  telles que  $T(x, y, z, t) = \varphi(x, y, z) \cdot \psi(t) = \varphi_x(x) \cdot \varphi_y(y) \cdot \varphi_z(z) \cdot \psi(t)$ . Le problème devient alors :

$$\psi \cdot \Delta \varphi - a \cdot \varphi \cdot \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0 \quad (\text{A-2})$$

Lorsque les fonctions  $\varphi$  et  $\psi$  ne sont pas nulles, l'équation ci-dessus peut être divisée par  $\varphi \cdot \psi$ , ce qui permet d'écrire l'équation suivante :

$$\frac{\Delta \varphi}{\varphi} = a \cdot \frac{\dot{\psi}}{\psi} \quad (\text{A-3})$$

Chacun des membres de cette équation ne dépend pas des mêmes variables. L'équation égale donc une constante réelle k, ce qui décompose cette équation selon le système suivant :

$$\begin{cases} \Delta \varphi - k \cdot \varphi = 0 \\ \dot{\psi} - \frac{k}{a} \cdot \psi = 0 \end{cases} \quad (\text{A-4})$$

L'équation temporelle a pour solution :

$$\psi(t) = A \cdot e^{\frac{k}{a}t}, \quad A \in \mathbb{R} \quad (\text{A-5})$$

La condition  $\lim_{t \rightarrow +\infty} \psi = 0$  impose  $k < 0$ . Soit  $\delta \in \mathbb{R}^*$  tel que  $\delta^2 = -k$ . L'équation spatiale se transforme alors en un problème aux valeurs propres. Utiliser une nouvelle fois la séparation des variables permet d'écrire le système suivant :

$$\begin{cases} \Delta\varphi + \delta^2 \cdot \varphi = 0 \\ \frac{d^2\varphi_x}{dx^2} \cdot \frac{1}{\varphi_x} = -\frac{d^2\varphi_y}{dy^2} \cdot \frac{1}{\varphi_y} - \frac{d^2\varphi_z}{dz^2} \cdot \frac{1}{\varphi_z} - \delta^2 = -\alpha^2, & \alpha \in \mathbb{R} \\ \frac{d^2\varphi_y}{dy^2} \cdot \frac{1}{\varphi_y} = -\frac{d^2\varphi_x}{dx^2} \cdot \frac{1}{\varphi_x} - \frac{d^2\varphi_z}{dz^2} \cdot \frac{1}{\varphi_z} - \delta^2 = -\beta^2, & \beta \in \mathbb{R} \\ \frac{d^2\varphi_z}{dz^2} \cdot \frac{1}{\varphi_z} = -\frac{d^2\varphi_x}{dx^2} \cdot \frac{1}{\varphi_x} - \frac{d^2\varphi_y}{dy^2} \cdot \frac{1}{\varphi_y} - \delta^2 = -\gamma^2, & \gamma \in \mathbb{R} \\ \delta = \sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2} \end{cases} \quad (\text{A-6})$$

Le système (A-6) est ainsi constitué de trois problèmes aux valeurs propres (un par dimension spatiale) qui permettront d'exprimer la solution globale en une série de Fourier, autrement dit sous la forme d'une combinaison linéaire des fonctions propres du problème. En particulier, l'équation suivante est considérée :

$$\frac{d^2\varphi_x}{dx^2} + \alpha^2 \cdot \varphi_x = 0, \quad \alpha \in \mathbb{R} \quad (\text{A-7})$$

La solution générale est la suivante :

$$\varphi_x(x) = A \cdot \cos(\alpha \cdot x) + B \cdot \sin(\alpha \cdot x), \quad A, B \in \mathbb{R} \quad (\text{A-8})$$

Les conditions aux limites permettent de trouver une infinité de solutions de manière à écrire  $\varphi_x$  sous la forme d'une série de Fourier :

$$\varphi_x(x) = \sum_{n \geq 0} A_n \cdot \varphi_{x,n}(x), \quad A_n \in \mathbb{R} \quad (\text{A-9})$$

$\varphi_{x,n}$  est la fonction propre d'ordre  $n$  de l'équation (A-7), à laquelle est associée la valeur propre  $\alpha_n$ . Pour toute la suite, la norme  $N$  est également définie telle que  $N(\alpha_n) = \int_0^L \phi_{x,n}^2(x) \cdot dx$ .

Il est supposé que la fonction  $\varphi_x$  sont définie sur un intervalle fermé  $[0, L]$  ( $L \in \mathbb{R}_+^*$ ). Dans le cas de conditions aux limites de type Neumann, il existe trois configurations possibles :

$$\bullet \quad \left. \frac{\partial \varphi_x}{\partial x} \right|_{x=0} = \left. \frac{\partial \varphi_x}{\partial x} \right|_{x=L} = 0$$

Fonction propre :  $\varphi_{x,n}(x) = \cos(\alpha_n \cdot x)$

Valeur propre :  $\alpha_n = \frac{n \cdot \pi}{L}$

$$\bullet \quad \left. \frac{\partial \varphi_x}{\partial x} \right|_{x=0} = 0 \text{ et } \left. \frac{\partial \varphi_x}{\partial x} \right|_{x=L} = -H_L \cdot \phi_x$$

Fonction propre :  $\varphi_{x,n}(x) = A_n \cdot \cos(\alpha_n \cdot x)$

Valeur propre :  $n^{\text{ème}}$  racine strictement positive de  $f(\alpha_n) = \alpha_n \cdot \tan(\alpha_n \cdot L) - H_L$

$$\bullet \quad \left. \frac{\partial \phi_x}{\partial x} \right|_{x=0} = -H_0 \cdot \phi_x \text{ et } \left. \frac{\partial \phi_x}{\partial x} \right|_{x=L} = -H_L \cdot \phi_x$$

Fonction propre :  $\varphi_{x,n}(x) = A_n \cdot (\alpha_n \cdot \cos(\alpha_n \cdot x) + H_0 \cdot \sin(\alpha_n \cdot x))$

Valeur propre :  $n^{\text{ème}}$  racine strictement positive de  $f(\alpha_n) = \tan(\alpha_n \cdot L) - \frac{\alpha_n \cdot (H_0 + H_L)}{\alpha_n^2 - H_0 \cdot H_L}$

Résoudre chaque équation du système (A-6) permet de définir, pour ordre  $\{n, k, p\}$  donné, la fonction propre globale  $\varphi_{nkp}$  associée à la valeur propre  $\delta_{nkp}$ . La solution du problème homogène est finalement donnée par :

$$\left\{ \begin{array}{l} T(x, y, z, t) = \sum_{n \geq 0} \sum_{k \geq 0} \sum_{p \geq 0} K_{nkp} \cdot \varphi_{nkp}(x, y, z) \cdot e^{-\frac{\gamma_{nkp}^2}{a} \cdot t} \\ \varphi_{nkp}(x, y, z) = \varphi_{x,n}(x) \cdot \varphi_{y,k}(y) \cdot \varphi_{z,p}(z) \\ \delta_{nkp} = \sqrt{\alpha_n^2 + \beta_k^2 + \gamma_p^2} \end{array} \right. \quad (\text{A-10})$$

Les coefficients  $K_{nkp}$  sont déterminés en tirant parti de l'orthogonalité des fonctions propres. En effet,  $\int_V \phi_{n,k,p} \cdot \phi_{n',k',p'} = 0$  si  $(n,k,p) \neq (n',k',p')$ . Multiplier l'équation (A-10) par  $\varphi_{n,k,p}$  puis intégrer sur le domaine spatial V donne alors :

$$K_{nkp} = \frac{\int_V T \cdot \varphi_{nkp}}{N(\gamma_{nkp})} \cdot e^{\frac{\gamma_{nkp}^2}{a} \cdot t} \quad (\text{A-11})$$

Les coefficients  $K_{nkp}$  sont ensuite explicitement caractérisés en appliquant la condition initiale. A partir de ce résultat, une transformée intégrale de T d'ordre  $\{n,k,p\}$  peut être définie et sera exploitée lors de la résolution de problèmes non homogènes :

$$\bar{T}(\gamma_{nkp}, t) = \int_V T \cdot \phi_{nkp} \quad (\text{A-12})$$

Combiner les équations (A-10), (A-11) et (A-12) permet d'obtenir l'expression de la transformée inverse :

$$T(x, y, z, t) = \sum_{n \geq 0} \sum_{k \geq 0} \sum_{p \geq 0} \frac{\phi_{nkp}(x, y, z)}{N(\gamma_{nkp})} \cdot \bar{T}(\gamma_{nkp}, t) \quad (\text{A-13})$$

## A - 2.2. Problème non homogène

Dans cette section, le problème non homogène suivant est désormais considéré :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta T - a \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = -q \\ \frac{\partial T}{\partial n} + H_n \cdot T = q_n \\ \lim_{t \rightarrow 0} T = T_0 \end{array} \right. \quad (\text{A-14})$$

avec :

- a : réel strictement positif (SI)
- $H_n$  : réel positif, associé à des échanges thermiques convectifs (SI)
- n : variable associée à la surface n (m)
- q : réel associé à un terme source (SI)
- $q_n$  : réel associé à un terme source sur la surface n (SI)
- T : fonction inconnue (SI)
- t : variable temporelle (s)

Soit  $n, k, p \in \mathbb{N}$  et  $\phi_{n,k,p}$  une fonction propre du problème. En multipliant l'équation par  $\phi_{n,k,p}$  et en intégrant sur le domaine  $V$ , nous obtenons :

$$\int_V \phi_{n,k,p} \cdot \Delta T - a \cdot \frac{\partial}{\partial t} \int_V T \cdot \phi_{n,k,p} = \int_V -q \cdot \phi_{n,k,p} \quad (\text{A-15})$$

La formule de Green donne :

$$\int_V \left( \phi_{n,k,p} \cdot \Delta T - T \cdot \Delta \phi_{n,k,p} \right) = \sum_{i \in \{\text{bornes}\}} \int_{S_i} \left( \phi_{n,k,p} \cdot \frac{\partial T}{\partial i} - T \cdot \frac{\partial \phi_{n,k,p}}{\partial i} \right) \quad (\text{A-16})$$

En remplaçant dans l'équation, en appliquant les conditions aux limites puis en utilisant la transformée intégrale définie précédemment, l'équation (A-16) devient équivalente à une équation différentielle du premier ordre en fonction de la variable temporelle :

$$\frac{\partial \bar{T}}{\partial t} + \frac{\gamma_{n,k,p}^2}{a} \cdot \bar{T} = \frac{1}{a} \cdot \left( \bar{q} + \sum_{i \in \{\text{bornes}\}} \int_{S_i} \phi_{n,k,p} \cdot f_i \right) \quad (\text{A-17})$$

La solution de cette équation se trouve en utilisant la condition initiale :

$$\bar{T}(\gamma_{n,k,p}, t) = e^{-\frac{\gamma_{n,k,p}^2}{a} \cdot t} \cdot \left[ \bar{T}_0 + \int_0^t \frac{1}{a} \cdot \left( \bar{q} + \sum_{i \in \{\text{bornes}\}} \int_{S_i} \phi_{n,k,p} \cdot f_i \right) \cdot e^{\frac{\gamma_{n,k,p}^2}{a} \cdot t'} \cdot dt' \right] \quad (\text{A-18})$$

La solution complète se déduit finalement par transformée inverse.



## Références

- [1] N. Nitta, F. Wu, J.T. Lee, G. Yushin, Li-ion battery materials: present and future, *Materials Today*. 18 (2015) 252–264. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>.
- [2] C.K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X.F. Zhang, R.A. Huggins, Y. Cui, High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires, *Nature Nanotechnology*. 3 (2008) 31–35. <https://doi.org/10.1038/nnano.2007.411>.
- [3] M.S. Whittingham, Lithium Batteries and Cathode Materials, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4271–4302. <https://doi.org/10.1021/cr020731c>.
- [4] Y. Wang, H.-Y.S. Huang, Comparison of Lithium-Ion Battery Cathode Materials and the Internal Stress Development, in: *American Society of Mechanical Engineers Digital Collection*, 2012: pp. 1685–1694. <https://doi.org/10.1115/IMECE2011-65663>.
- [5] M. Doyle, T.F. Fuller, J. Newman, Modeling of galvanostatic charge and discharge of the lithium/polymer/insertion cell, *J. Electrochem. Soc.* 140:6 (1993). <https://doi.org/10.1149/1.2221597>.
- [6] P.M. Gomadam, J.W. Weidner, R.A. Dougal, R.E. White, Mathematical modeling of lithium-ion and nickel battery systems, *Journal of Power Sources*. 110 (2002) 267–284. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00190-8](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00190-8).
- [7] K. Smith, C.-Y. Wang, Power and thermal characterization of a lithium-ion battery pack for hybrid-electric vehicles, *Journal of Power Sources*. 160 (2006) 662–673. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.01.038>.
- [8] Y. Ye, Y. Shi, N. Cai, J. Lee, X. He, Electro-thermal modeling and experimental validation for lithium ion battery, *Journal of Power Sources*. 199 (2012) 227–238. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.10.027>.
- [9] B. Wu, V. Yufit, M. Marinescu, G.J. Offer, R.F. Martinez-Botas, N.P. Brandon, Coupled thermal–electrochemical modelling of uneven heat generation in lithium-ion battery packs, *Journal of Power Sources*. 243 (2013) 544–554. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.05.164>.
- [10] R. Klein, N.A. Chaturvedi, J. Christensen, J. Ahmed, R. Findeisen, A. Kojic, Electrochemical Model Based Observer Design for a Lithium-Ion Battery, *IEEE Transactions on Control Systems Technology*. 21 (2013) 289–301. <https://doi.org/10.1109/TCST.2011.2178604>.
- [11] G. Ning, B.N. Popov, Cycle Life Modeling of Lithium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1584. <https://doi.org/10.1149/1.1787631>.
- [12] S. Santhanagopalan, Q. Guo, P. Ramadass, R.E. White, Review of models for predicting the cycling performance of lithium ion batteries, *Journal of Power Sources*. 156 (2006) 620–628. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.070>.
- [13] V.R. Subramanian, V. Boovaragavan, V. Ramadesigan, M. Arabandi, Mathematical Model Reformulation for Lithium-Ion Battery Simulations: Galvanostatic Boundary Conditions, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) A260. <https://doi.org/10.1149/1.3065083>.
- [14] K.A. Smith, C.D. Rahn, C.-Y. Wang, Control oriented 1D electrochemical model of lithium ion battery, *Energy Conversion and Management*. 48 (2007) 2565–2578. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2007.03.015>.

- [15] R. Timms, S.G. Marquis, V. Sulzer, C.P. Please, S.J. Chapman, Asymptotic Reduction of a Lithium-Ion Pouch Cell Model, *SIAM J. Appl. Math.* 81 (2021) 765–788. <https://doi.org/10.1137/20M1336898>.
- [16] V. Sulzer, S.G. Marquis, R. Timms, M. Robinson, S.J. Chapman, Python Battery Mathematical Modelling (PyBaMM), *Journal of Open Research Software.* 9 (2021) 14. <https://doi.org/10.5334/jors.309>.
- [17] Y. Shi, G. Prasad, Z. Shen, C.D. Rahn, Discretization methods for battery systems modeling, in: *Proceedings of the 2011 American Control Conference, San Francisco, CA, USA, 2011*: pp. 356–361. <https://doi.org/10.1109/ACC.2011.5990857>.
- [18] C.-H. Chen, F.B. Planella, K. O'Regan, D. Gastol, W.D. Widanage, E. Kendrick, Development of Experimental Techniques for Parameterization of Multi-scale Lithium-ion Battery Models, *J. Electrochem. Soc.* 167 (2020) 080534. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab9050>.
- [19] K. Zhao, M. Pharr, J.J. Vlassak, Z. Suo, Fracture of electrodes in lithium-ion batteries caused by fast charging, *Journal of Applied Physics.* 108 (2010) 073517. <https://doi.org/10.1063/1.3492617>.
- [20] J. Zhang, B. Lu, Y. Song, X. Ji, Diffusion induced stress in layered Li-ion battery electrode plates, *Journal of Power Sources.* 209 (2012) 220–227. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.02.104>.
- [21] X.-G. Yang, C. Bauer, C.-Y. Wang, Sinusoidal current and stress evolutions in lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources.* 327 (2016) 414–422. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.07.070>.
- [22] B. Suthar, V. Ramadesigan, S. De, R.D. Braatz, V.R. Subramanian, Optimal charging profiles for mechanically constrained lithium-ion batteries, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 277–287. <https://doi.org/10.1039/C3CP52806E>.
- [23] S. Renganathan, G. Sikha, S. Santhanagopalan, R.E. White, Theoretical Analysis of Stresses in a Lithium Ion Cell, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2009) A155. <https://doi.org/10.1149/1.3261809>.
- [24] H. Zhang, M.-Y. Chow, Comprehensive dynamic battery modeling for PHEV applications, in: *IEEE PES General Meeting, IEEE, Minneapolis, MN, USA, 2010*: pp. 1–6. <https://doi.org/10.1109/PES.2010.5590108>.
- [25] S. Li, B. Ke, Study of battery modeling using mathematical and circuit oriented approaches, in: *2011 IEEE Power and Energy Society General Meeting, IEEE, San Diego, CA, USA, 2011*: pp. 1–8. <https://doi.org/10.1109/PES.2011.6039230>.
- [26] R.C. Kroeze, P.T. Krein, Electrical battery model for use in dynamic electric vehicle simulations, in: *2008 IEEE Power Electronics Specialists Conference, IEEE, Rhodes, Greece, 2008*: pp. 1336–1342. <https://doi.org/10.1109/PESC.2008.4592119>.
- [27] M. Chen, G.A. Rincon-Mora, Accurate electrical battery model capable of predicting runtime and I-V performance, *IEEE Transactions on Energy Conversion.* 21 (2006) 504–511. <https://doi.org/10.1109/TEC.2006.874229>.
- [28] A. Li, Analyse expérimentale et modélisation d'éléments de batterie et de leurs assemblages: application aux véhicules électriques et hybrides, *Energie électrique, Université Claude Bernard - Lyon I, 2013*.
- [29] X. Hu, S. Li, H. Peng, A comparative study of equivalent circuit models for Li-ion batteries, *Journal of Power Sources.* 198 (2012) 359–367. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.10.013>.



- [30] S. Abu-Sharkh, D. Doerffel, Rapid test and non-linear model characterisation of solid-state lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*. 130 (2004) 266–274. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.12.001>.
- [31] S. Buller, M. Thele, E. Karden, R.W. De Doncker, Impedance-based non-linear dynamic battery modeling for automotive applications, *Journal of Power Sources*. 113 (2003) 422–430. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00558-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00558-X).
- [32] M. Montaru, Contribution à l'évaluation du vieillissement des batteries de puissance utilisées dans les véhicules hybrides selon leurs usages, *Sciences de l'ingénieur*, Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2009. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00426932> (accessed March 11, 2020).
- [33] L. Lam, P. Bauer, E. Kelder, A practical circuit-based model for Li-ion battery cells in electric vehicle applications, in: 2011 IEEE 33rd International Telecommunications Energy Conference (INTELEC), IEEE, Amsterdam, Netherlands, 2011: pp. 1–9. <https://doi.org/10.1109/INTLEC.2011.6099803>.
- [34] M. Ceraolo, G. Lutzemberger, T. Huria, Experimentally-Determined Models for High-Power Lithium Batteries, in: Detroit, MI, USA, 2011: pp. 2011-01–1365. <https://doi.org/10.4271/2011-01-1365>.
- [35] F. Huet, A review of impedance measurements for determination of the state-of-charge or state-of-health of secondary batteries, *Journal of Power Sources*. 70 (1998) 59–69. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(97\)02665-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(97)02665-7).
- [36] A. Jossen, Fundamentals of battery dynamics, *Journal of Power Sources*. 154 (2006) 530–538. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.10.041>.
- [37] E. Prada, D. Di Domenico, Y. Creff, J. Bernard, V. Sauvant-Moynot, A coupled OD electrochemical ageing & electro-thermal Li-ion modeling approach for HEV/PHEV, in: 2011 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference, IEEE, Chicago, IL, USA, 2011: pp. 1–8. <https://doi.org/10.1109/VPPC.2011.6043002>.
- [38] Y.K. Tan, J.C. Mao, K.J. Tseng, Modelling of battery temperature effect on electrical characteristics of Li-ion battery in hybrid electric vehicle, in: 2011 IEEE Ninth International Conference on Power Electronics and Drive Systems, IEEE, Singapore, 2011: pp. 637–642. <https://doi.org/10.1109/PEDS.2011.6147318>.
- [39] L. Gao, S. Liu, R.A. Dougal, Dynamic lithium-ion battery model for system simulation, *IEEE Trans. Comp. Packag. Technol.* 25 (2002) 495–505. <https://doi.org/10.1109/TCAPT.2002.803653>.
- [40] J. Zhang, S. Ci, H. Sharif, M. Alahmad, An enhanced circuit-based model for single-cell battery, in: 2010 Twenty-Fifth Annual IEEE Applied Power Electronics Conference and Exposition (APEC), IEEE, Palm Springs, CA, USA, 2010: pp. 672–675. <https://doi.org/10.1109/APEC.2010.5433597>.
- [41] N.F. Compagnone, A new equation for the limiting capacity of the lead/acid cell, *Journal of Power Sources*. 35 (1991) 97–111. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(91\)80027-U](https://doi.org/10.1016/0378-7753(91)80027-U).
- [42] N. Galushkin, N. Yazvinskaya, D. Galushkin, I. Galushkina, Generalized Analytical Models of Batteries' Capacitance Dependence on Discharge Currents, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) 4429–4439.
- [43] C.M. Shepherd, Design of Primary and Secondary Cells, *J. Electrochem. Soc.* 112 (1965) 657. <https://doi.org/10.1149/1.2423659>.

- [44] K.M. Tsang, L. Sun, W.L. Chan, Identification and modelling of Lithium ion battery, *Energy Conversion and Management*. 51 (2010) 2857–2862. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.06.024>.
- [45] J.F. Manwell, J.G. McGowan, Lead acid battery storage model for hybrid energy systems, *Solar Energy*. 50 (1993) 399–405. [https://doi.org/10.1016/0038-092X\(93\)90060-2](https://doi.org/10.1016/0038-092X(93)90060-2).
- [46] D.N. Rakhmatov, S.B.K. Vrudhula, An analytical high-level battery model for use in energy management of portable electronic systems, in: *IEEE/ACM International Conference on Computer Aided Design. ICCAD 2001. IEEE/ACM Digest of Technical Papers (Cat. No.01CH37281)*, IEEE, San Jose, CA, USA, 2001: pp. 488–493. <https://doi.org/10.1109/ICCAD.2001.968687>.
- [47] M.R. Jongerden, B.R. Haverkort, Which battery model to use?, *IET Softw.* 3 (2009) 445. <https://doi.org/10.1049/iet-sen.2009.0001>.
- [48] C.C. Chan, E.W.C. Lo, S. Weixiang, The available capacity computation model based on artificial neural network for lead–acid batteries in electric vehicles, *Journal of Power Sources*. 87 (2000) 201–204. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00502-9](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00502-9).
- [49] A. Garg, V. Vijayaraghavan, J. Zhang, S. Li, X. Liang, Design of robust battery capacity model for electric vehicle by incorporation of uncertainties: Design of a robust battery capacity model, *Int. J. Energy Res.* 41 (2017) 1436–1451. <https://doi.org/10.1002/er.3723>.
- [50] W. Junping, C. Quanshi, C. Binggang, Support vector machine based battery model for electric vehicles, *Energy Conversion and Management*. 47 (2006) 858–864. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2005.06.013>.
- [51] Y. Song, L. Gao, Incremental Battery Model Using Wavelet-Based Neural Networks, *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology*. 1 (2011) 1075–1081. <https://doi.org/10.1109/TCPMT.2011.2144983>.
- [52] C.F. Chiasserini, R.R. Rao, Pulsed battery discharge in communication devices, in: *Proceedings of the 5th Annual ACM/IEEE International Conference on Mobile Computing and Networking, Association for Computing Machinery, Seattle, Washington, USA, 1999*: pp. 88–95. <https://doi.org/10.1145/313451.313488>.
- [53] C.F. Chiasserini, R.R. Rao, A model for battery pulsed discharge with recovery effect, in: *WCNC. 1999 IEEE Wireless Communications and Networking Conference (Cat. No.99TH8466)*, IEEE, New Orleans, LA, USA, 1999: pp. 636–639. <https://doi.org/10.1109/WCNC.1999.796721>.
- [54] C.-F. Chiasserini, R.R. Rao, Energy efficient battery management, *IEEE Journal on Selected Areas in Communications*. 19 (2001) 1235–1245. <https://doi.org/10.1109/49.932692>.
- [55] C.-F. Chiasserini, R.R. Rao, Improving battery performance by using traffic shaping techniques, *IEEE Journal on Selected Areas in Communications*. 19 (2001) 1385–1394. <https://doi.org/10.1109/49.932705>.
- [56] H. Liu, Z. Wei, W. He, J. Zhao, Thermal issues about Li-ion batteries and recent progress in battery thermal management systems: A review, *Energy Conversion and Management*. 150 (2017) 304–330. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.08.016>.
- [57] D. Bernardi, E. Pawlikowski, J. Newman, A General Energy Balance for Battery Systems, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 5. <https://doi.org/10.1149/1.2113792>.
- [58] S.C. Chen, C.C. Wan, Y.Y. Wang, Thermal analysis of lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*. 140 (2005) 111–124. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.05.064>.



- [59] U.S. Kim, J. Yi, C.B. Shin, T. Han, S. Park, Modelling the thermal behaviour of a lithium-ion battery during charge, *Journal of Power Sources*. 196 (2011) 5115–5121. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.01.103>.
- [60] S. Chacko, Y.M. Chung, Thermal modelling of Li-ion polymer battery for electric vehicle drive cycles, *Journal of Power Sources*. 213 (2012) 296–303. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.04.015>.
- [61] N. Damay, Contribution à la modélisation thermique de packs batteries LiFePO<sub>4</sub> pour véhicules décarbonés, phdthesis, Université de Technologie de Compiègne, 2015. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01310498> (accessed July 15, 2021).
- [62] D. Allart, Gestion et modélisation électrothermique des batteries lithium-ion, *Energie électrique*, Normandie Université, 2017.
- [63] N. Sato, Thermal behavior analysis of lithium-ion batteries for electric and hybrid vehicles, *Journal of Power Sources*. 99 (2001) 70–77. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00478-5](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00478-5).
- [64] T.D. Hatchard, D.D. MacNeil, D.A. Stevens, L. Christensen, J.R. Dahn, Importance of Heat Transfer by Radiation in Li - Ion Batteries during Thermal Abuse, *Electrochem. Solid-State Lett.* 3 (2000) 305. <https://doi.org/10.1149/1.1391131>.
- [65] W. Allafi, C. Zhang, K. Uddin, D. Worwood, T.Q. Dinh, P.A. Ormeno, K. Li, J. Marco, A lumped thermal model of lithium-ion battery cells considering radiative heat transfer, *Applied Thermal Engineering*. 143 (2018) 472–481. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.07.105>.
- [66] W. Yan, Z. Wang, S. Chen, Quantitative analysis on the heat transfer modes in the process of thermal runaway propagation in lithium-ion battery pack under confined and semi-confined space, *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 176 (2021) 121483. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2021.121483>.
- [67] D. Werner, A. Loges, D.J. Becker, T. Wetzel, Thermal conductivity of Li-ion batteries and their electrode configurations – A novel combination of modelling and experimental approach, *Journal of Power Sources*. 364 (2017) 72–83. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.07.105>.
- [68] M. Steinhardt, E.I. Gillich, M. Stiegler, A. Jossen, Thermal conductivity inside prismatic lithium-ion cells with dependencies on temperature and external compression pressure, *Journal of Energy Storage*. 32 (2020) 101680. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101680>.
- [69] K.A. Murashko, A.V. Mityakov, J. Pyrhönen, V.Y. Mityakov, S.S. Sapozhnikov, Thermal parameters determination of battery cells by local heat flux measurements, *Journal of Power Sources*. 271 (2014) 48–54. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.117>.
- [70] L. Sheng, L. Su, H. Zhang, Experimental determination on thermal parameters of prismatic lithium ion battery cells, *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 139 (2019) 231–239. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.04.143>.
- [71] S.J. Drake, D.A. Wetz, J.K. Ostanek, S.P. Miller, J.M. Heinzl, A. Jain, Measurement of anisotropic thermophysical properties of cylindrical Li-ion cells, *Journal of Power Sources*. 252 (2014) 298–304. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.107>.
- [72] N.S. Spinner, R. Mazurick, A. Brandon, S.L. Rose-Pehrsson, S.G. Tuttle, Analytical, Numerical and Experimental Determination of Thermophysical Properties of Commercial 18650 LiCoO<sub>2</sub> Lithium-Ion Battery, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A2789. <https://doi.org/10.1149/2.0871514jes>.

- [73] K.A. Murashko, J. Pyrhönen, J. Jokiniemi, Determination of the through-plane thermal conductivity and specific heat capacity of a Li-ion cylindrical cell, *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 162 (2020) 120330. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2020.120330>.
- [74] J. Zhang, B. Wu, Z. Li, J. Huang, Simultaneous estimation of thermal parameters for large-format laminated lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*. 259 (2014) 106–116. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.02.079>.
- [75] M. Al-Zareer, A. Michalak, C. Da Silva, C.H. Amon, Predicting specific heat capacity and directional thermal conductivities of cylindrical lithium-ion batteries: A combined experimental and simulation framework, *Applied Thermal Engineering*. 182 (2021) 116075. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2020.116075>.
- [76] M. Akbarzadeh, T. Kalogiannis, J. Jagemont, J. He, L. Jin, M. Berecibar, J. Van Mierlo, Thermal modeling of a high-energy prismatic lithium-ion battery cell and module based on a new thermal characterization methodology, *Journal of Energy Storage*. 32 (2020) 101707. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101707>.
- [77] R. Kizilel, R. Sabbah, J.R. Selman, S. Al-Hallaj, An alternative cooling system to enhance the safety of Li-ion battery packs, *Journal of Power Sources*. 194 (2009) 1105–1112. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.06.074>.
- [78] J. Zhao, Z. Rao, Y. Huo, X. Liu, Y. Li, Thermal management of cylindrical power battery module for extending the life of new energy electric vehicles, *Applied Thermal Engineering*. 85 (2015) 33–43. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.04.012>.
- [79] X. Lin, H. Fu, H.E. Perez, J.B. Siegel, A.G. Stefanopoulou, Y. Ding, M.P. Castanier, Parameterization and Observability Analysis of Scalable Battery Clusters for Onboard Thermal Management, *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP Energies Nouvelles*. 68 (2013) 165–178. <https://doi.org/10.2516/ogst/2012075>.
- [80] C. Forgez, D. Vinh Do, G. Friedrich, M. Morcrette, C. Delacourt, Thermal modeling of a cylindrical LiFePO<sub>4</sub>/graphite lithium-ion battery, *Journal of Power Sources*. 195 (2010) 2961–2968. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.10.105>.
- [81] M. Al-Zareer, C. Da Silva, C.H. Amon, Predicting anisotropic thermophysical properties and spatially distributed heat generation rates in pouch lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*. 510 (2021) 230362. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230362>.
- [82] E. Barsoukov, J.H. Jang, H. Lee, Thermal impedance spectroscopy for Li-ion batteries using heat-pulse response analysis, *Journal of Power Sources*. 109 (2002) 313–320. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00080-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00080-0).
- [83] M. Fleckenstein, S. Fischer, O. Bohlen, B. Bäker, Thermal Impedance Spectroscopy - A method for the thermal characterization of high power battery cells, *Journal of Power Sources*. 223 (2013) 259–267. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.07.144>.
- [84] P. Keil, K. Rumpf, A. Jossen, Thermal impedance spectroscopy for Li-ion batteries with an IR temperature sensor system, in: *2013 World Electric Vehicle Symposium and Exhibition (EVS27)*, Barcelona, Spain, 2013: pp. 1–11. <https://doi.org/10.1109/EVS.2013.6914935>.
- [85] H. Maleki, S.A. Hallaj, J.R. Selman, R.B. Dinwiddie, H. Wang, Thermal Properties of Lithium-Ion Battery and Components, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 947. <https://doi.org/10.1149/1.1391704>.
- [86] L. Song, Y. Chen, J.W. Evans, Measurements of the Thermal Conductivity of Poly(ethylene oxide)-Lithium Salt Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 3797. <https://doi.org/10.1149/1.1838094>.



- [87] F. Richter, S. Kjelstrup, P.J.S. Vie, O.S. Burheim, Thermal conductivity and internal temperature profiles of Li-ion secondary batteries, *Journal of Power Sources*. 359 (2017) 592–600. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.05.045>.
- [88] Y. Saito, K. Kanari, K. Takano, T. Masuda, A calorimetric study on a cylindrical type lithium secondary battery by using a twin-type heat conduction calorimeter, *Thermochimica Acta*. 296 (1997) 75–85. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(97\)00083-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(97)00083-X).
- [89] A.A. Pesaran, M. Keyser, Thermal characteristics of selected EV and HEV batteries, in: *Sixteenth Annual Battery Conference on Applications and Advances*. Proceedings of the Conference (Cat. No.01TH8533), Long Beach, CA, USA, 2001: pp. 219–225. <https://doi.org/10.1109/BCAA.2001.905129>.
- [90] G. Yu, X. Zhang, C. Wang, W. Zhang, C. Yang, Experimental Study on Specific Heat Capacity of Lithium Thionyl Chloride Batteries by a Precise Measurement Method, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A985. <https://doi.org/10.1149/2.148306jes>.
- [91] S.J. Bazinski, X. Wang, Experimental study on the influence of temperature and state-of-charge on the thermophysical properties of an LFP pouch cell, *Journal of Power Sources*. 293 (2015) 283–291. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.05.084>.
- [92] N. Damay, C. Forgez, M.-P. Bichat, G. Friedrich, Thermal modeling of large prismatic LiFePO<sub>4</sub>/graphite battery. Coupled thermal and heat generation models for characterization and simulation, *Journal of Power Sources*. 283 (2015) 37–45. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.02.091>.
- [93] J.P. Schmidt, D. Manka, D. Klotz, E. Ivers-Tiffée, Investigation of the thermal properties of a Li-ion pouch-cell by electrothermal impedance spectroscopy, *Journal of Power Sources*. 196 (2011) 8140–8146. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.05.047>.
- [94] M. Swierczynski, D.I. Stroe, T. Stanciu, S.K. Kær, Electrothermal impedance spectroscopy as a cost efficient method for determining thermal parameters of lithium ion batteries: Prospects, measurement methods and the state of knowledge, *Journal of Cleaner Production*. 155 (2017) 63–71. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.09.109>.
- [95] J.P. Schmidt, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, A novel and precise measuring method for the entropy of lithium-ion cells:  $\Delta S$  via electrothermal impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta*. 137 (2014) 311–319. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.05.153>.
- [96] E. Peled, S. Menkin, Review—SEI: Past, Present and Future, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) A1703. <https://doi.org/10.1149/2.1441707jes>.
- [97] K. Edström, M. Herstedt, D.P. Abraham, A new look at the solid electrolyte interphase on graphite anodes in Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*. 153 (2006) 380–384. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.062>.
- [98] J. Vetter, P. Novák, M.R. Wagner, C. Veit, K.-C. Möller, J.O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, A. Hammouche, Ageing mechanisms in lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*. 147 (2005) 269–281. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.01.006>.
- [99] A. Barré, B. Deguilhem, S. Grolleau, M. Gérard, F. Suard, D. Riu, A review on lithium-ion battery ageing mechanisms and estimations for automotive applications, *Journal of Power Sources*. 241 (2013) 680–689. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.05.040>.
- [100] V. Agubra, J. Fergus, Lithium Ion Battery Anode Aging Mechanisms, *Materials*. 6 (2013) 1310–1325. <https://doi.org/10.3390/ma6041310>.
- [101] C.-Y. Wang, W. Fang, D. Marple, Y. Ji, Literature review of Li-ion battery degradation model, (2013).

- [102] T. Waldmann, M. Wilka, M. Kasper, M. Fleischhammer, M. Wohlfahrt-Mehrens, Temperature dependent ageing mechanisms in Lithium-ion batteries – A Post-Mortem study, *Journal of Power Sources*. 262 (2014) 129–135. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.112>.
- [103] X.-G. Yang, Y. Leng, G. Zhang, S. Ge, C.-Y. Wang, Modeling of lithium plating induced aging of lithium-ion batteries: Transition from linear to nonlinear aging, *Journal of Power Sources*. 360 (2017) 28–40. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.05.110>.
- [104] M. Petzl, M. Kasper, M.A. Danzer, Lithium plating in a commercial lithium-ion battery – A low-temperature aging study, *Journal of Power Sources*. 275 (2015) 799–807. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.11.065>.
- [105] B.K. Purushothaman, U. Landau, Rapid Charging of Lithium-Ion Batteries Using Pulsed Currents: A Theoretical Analysis, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A533. <https://doi.org/10.1149/1.2161580>.
- [106] Y. Gao, J. Jiang, C. Zhang, W. Zhang, Z. Ma, Y. Jiang, Lithium-ion battery aging mechanisms and life model under different charging stresses, *Journal of Power Sources*. 356 (2017) 103–114. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.04.084>.
- [107] Z. Li, J. Huang, B. Yann Liaw, V. Metzler, J. Zhang, A review of lithium deposition in lithium-ion and lithium metal secondary batteries, *Journal of Power Sources*. 254 (2014) 168–182. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.12.099>.
- [108] X.-G. Yang, G. Zhang, S. Ge, C.-Y. Wang, Fast charging of lithium-ion batteries at all temperatures, *Proc Natl Acad Sci USA*. 115 (2018) 7266–7271. <https://doi.org/10.1073/pnas.1807115115>.
- [109] P. Arora, M. Doyle, R.E. White, Mathematical Modeling of the Lithium Deposition Overcharge Reaction in Lithium-Ion Batteries Using Carbon-Based Negative Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 3543. <https://doi.org/10.1149/1.1392512>.
- [110] H. Wang, Y.-I. Jang, B. Huang, D.R. Sadoway, Y.-M. Chiang, TEM Study of Electrochemical Cycling-Induced Damage and Disorder in LiCoO<sub>2</sub> Cathodes for Rechargeable Lithium Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 473. <https://doi.org/10.1149/1.1391631>.
- [111] E. Peled, D. Golodnitsky, J. Penciner, The Anode/Electrolyte Interface, in: *Handbook of Battery Materials*, John Wiley & Sons, Ltd, 1998: pp. 419–456. <https://doi.org/10.1002/9783527611676.ch18>.
- [112] G.-C. Chung, H.-J. Kim, S.-I. Yu, S.-H. Jun, J. Choi, M.-H. Kim, Origin of Graphite Exfoliation An Investigation of the Important Role of Solvent Cointercalation, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 4391. <https://doi.org/10.1149/1.1394076>.
- [113] H. Buqa, A. Würsig, J. Vetter, M.E. Spahr, F. Krumeich, P. Novák, SEI film formation on highly crystalline graphitic materials in lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*. 153 (2006) 385–390. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.036>.
- [114] M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, J. Garche, Aging mechanisms of lithium cathode materials, *Journal of Power Sources*. 127 (2004) 58–64. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.09.034>.
- [115] J. Lu, C. Zhan, T. Wu, J. Wen, Y. Lei, A.J. Kropf, H. Wu, D.J. Miller, J.W. Elam, Y.-K. Sun, X. Qiu, K. Amine, Effectively suppressing dissolution of manganese from spinel lithium manganate via a nanoscale surface-doping approach, *Nature Communications*. 5 (2014) 5693. <https://doi.org/10.1038/ncomms6693>.



- [116] H.J. Ploehn, P. Ramadass, R.E. White, Solvent Diffusion Model for Aging of Lithium-Ion Battery Cells, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A456. <https://doi.org/10.1149/1.1644601>.
- [117] M. Safari, M. Morcrette, A. Teyssot, C. Delacourt, Multimodal Physics-Based Aging Model for Life Prediction of Li-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) A145. <https://doi.org/10.1149/1.3043429>.
- [118] E. Wikner, *Lithium ion Battery Aging: Battery Lifetime Testing and Physics-based Modeling for Electric Vehicle Applications*, Chalmers University of Technology, 2017.
- [119] M.B. Pinson, M.Z. Bazant, Theory of SEI Formation in Rechargeable Batteries: Capacity Fade, Accelerated Aging and Lifetime Prediction, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A243–A250. <https://doi.org/10.1149/2.044302jes>.
- [120] E. Prada, D. Di Domenico, Y. Creff, J. Bernard, V. Sauvant-Moynot, F. Huet, A Simplified Electrochemical and Thermal Aging Model of LiFePO<sub>4</sub>-Graphite Li-ion Batteries: Power and Capacity Fade Simulations, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A616–A628. <https://doi.org/10.1149/2.053304jes>.
- [121] R.D. Perkins, A.V. Randall, X. Zhang, G.L. Plett, Controls oriented reduced order modeling of lithium deposition on overcharge, *Journal of Power Sources*. 209 (2012) 318–325. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.03.003>.
- [122] H. Ge, T. Aoki, N. Ikeda, S. Suga, T. Isobe, Z. Li, Y. Tabuchi, J. Zhang, Investigating Lithium Plating in Lithium-Ion Batteries at Low Temperatures Using Electrochemical Model with NMR Assisted Parameterization, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) A1050. <https://doi.org/10.1149/2.0461706jes>.
- [123] M. Ecker, J.B. Gerschler, J. Vogel, S. Käbitz, F. Hust, P. Dechent, D.U. Sauer, Development of a lifetime prediction model for lithium-ion batteries based on extended accelerated aging test data, *Journal of Power Sources*. 215 (2012) 248–257. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.05.012>.
- [124] A. Eddahech, *Modélisation du vieillissement et détermination de l'état de santé de batteries lithium-ion pour application véhicule électrique et hybride*, *Electronique, Université Sciences et Technologie - Bordeaux I*, 2013.
- [125] S. Paul, C. Diegelmann, H. Kabza, W. Tillmetz, Analysis of ageing inhomogeneities in lithium-ion battery systems, *Journal of Power Sources*. 239 (2013) 642–650. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.01.068>.
- [126] J. Schmalstieg, S. Käbitz, M. Ecker, D.U. Sauer, A holistic aging model for Li(NiMnCo)O<sub>2</sub> based 18650 lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*. 257 (2014) 325–334. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.02.012>.
- [127] J. Jaguemont, L. Boulon, P. Venet, Y. Dube, A. Sari, Lithium-Ion Battery Aging Experiments at Subzero Temperatures and Model Development for Capacity Fade Estimation, *IEEE Trans. Veh. Technol.* 65 (2016) 4328–4343. <https://doi.org/10.1109/TVT.2015.2473841>.
- [128] D.U. Sauer, H. Wenzl, Comparison of different approaches for lifetime prediction of electrochemical systems—Using lead-acid batteries as example, *Journal of Power Sources*. 176 (2008) 534–546. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.08.057>.
- [129] S. Onori, P. Spagnol, V. Marano, Y. Guezennec, G. Rizzoni, A new life estimation method for lithium-ion batteries in plug-in hybrid electric vehicles applications, *IJPELEC*. 4 (2012) 302. <https://doi.org/10.1504/IJPELEC.2012.046609>.

- [130] Q. Badey, Étude des mécanismes et modélisation du vieillissement des batteries lithium-ion dans le cadre d'un usage automobile, *Electrochimie*, Université Paris Sud - Paris XI, 2012. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00693344> (accessed April 28, 2020).
- [131] M. Petit, E. Prada, V. Sauvant-Moynot, Development of an empirical aging model for Li-ion batteries and application to assess the impact of Vehicle-to-Grid strategies on battery lifetime, *Applied Energy*. 172 (2016) 398–407. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.03.119>.
- [132] K. Smith, A. Saxon, M. Keyser, B. Lundstrom, Ziwei Cao, A. Roc, Life prediction model for grid-connected Li-ion battery energy storage system, in: 2017 American Control Conference (ACC), IEEE, Seattle, WA, USA, 2017: pp. 4062–4068. <https://doi.org/10.23919/ACC.2017.7963578>.
- [133] I. Baghdadi, O. Briat, J.-Y. Delétage, P. Gyan, J.-M. Vinassa, Lithium battery aging model based on Dakin's degradation approach, *Journal of Power Sources*. 325 (2016) 273–285. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.06.036>.
- [134] H. Dai, X. Zhang, W. Gu, X. Wei, Z. Sun, A Semi-Empirical Capacity Degradation Model of EV Li-Ion Batteries Based on Eyring Equation, in: 2013 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC), IEEE, Beijing, China, 2013: pp. 1–5. <https://doi.org/10.1109/VPPC.2013.6671660>.
- [135] E.R. Iglesias, Étude du vieillissement des batteries lithium-ion dans les applications “véhicule électrique” : combinaison des effets de vieillissement calendaire et de cyclage, *Energie électrique*, Université de Lyon, 2017. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01668529> (accessed April 20, 2020).
- [136] R.G. Jungst, G. Nagasubramanian, H.L. Case, B.Y. Liaw, A. Urbina, T.L. Paez, D.H. Doughty, Accelerated calendar and pulse life analysis of lithium-ion cells, *Journal of Power Sources*. 119–121 (2003) 870–873. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00193-9](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00193-9).
- [137] A. Zenati, Ph. Desprez, H. Razik, S. Rael, Impedance measurements combined with the fuzzy logic methodology to assess the SOC and SOH of lithium-ion cells, in: 2010 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference, IEEE, Lille, France, 2010: pp. 1–6. <https://doi.org/10.1109/VPPC.2010.5729069>.
- [138] B. Saha, K. Goebel, Modeling Li-ion Battery Capacity Depletion in a Particle Filtering Framework, in: Proceedings of the Annual Conference of the Prognostics and Health Management Society, San Diego, CA, USA, 2009: pp. 1–11.
- [139] A. Barré, Analyse statistique de données issues de batteries en usage réel sur des véhicules électriques, pour la compréhension, l'estimation et la gestion des phénomènes de vieillissement, *Analyse de données, Statistiques et Probabilités*, Université de Grenoble, 2014. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01305938> (accessed April 28, 2020).
- [140] C. Chen, M. Pecht, Prognostics of lithium-ion batteries using model-based and data-driven methods, in: Proceedings of the IEEE 2012 Prognostics and System Health Management Conference (PHM-2012 Beijing), IEEE, Beijing, China, 2012: pp. 1–6. <https://doi.org/10.1109/PHM.2012.6228850>.
- [141] S.-W. Eom, M.-K. Kim, I.-J. Kim, S.-I. Moon, Y.-K. Sun, H.-S. Kim, Life prediction and reliability assessment of lithium secondary batteries, *Journal of Power Sources*. 174 (2007) 954–958. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.208>.
- [142] T.S. Bryden, B. Dimitrov, G. Hilton, C. Ponce de León, P. Bugryniec, S. Brown, D. Cumming, A. Cruden, Methodology to determine the heat capacity of lithium-ion cells, *Journal of Power Sources*. 395 (2018) 369–378. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.05.084>.



- [143] V.V. Viswanathan, D. Choi, D. Wang, W. Xu, S. Towne, R.E. Williford, J.-G. Zhang, J. Liu, Z. Yang, Effect of entropy change of lithium intercalation in cathodes and anodes on Li-ion battery thermal management, *Journal of Power Sources*. 195 (2010) 3720–3729. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.103>.
- [144] Y.F. Reynier, R. Yazami, B. Fultz, Thermodynamics of Lithium Intercalation into Graphites and Disordered Carbons, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A422. <https://doi.org/10.1149/1.1646152>.
- [145] K.E. Thomas, J. Newman, Heats of mixing and of entropy in porous insertion electrodes, *Journal of Power Sources*. 119–121 (2003) 844–849. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00283-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00283-0).
- [146] B. Xu, A. Oudalov, A. Ulbig, G. Andersson, D.S. Kirschen, Modeling of Lithium-Ion Battery Degradation for Cell Life Assessment, *IEEE Trans. Smart Grid*. 9 (2018) 1131–1140. <https://doi.org/10.1109/TSG.2016.2578950>.
- [147] T.R. Tanim, C.D. Rahn, Aging formula for lithium ion batteries with solid electrolyte interphase layer growth, *Journal of Power Sources*. 294 (2015) 239–247. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.06.014>.





**Titre :** Modélisation du comportement et du vieillissement d'une batterie utilisée en propulsion automobile

**Mots clés :** Batterie, Véhicule électrique, Modélisation

**Résumé :** La conjoncture actuelle impose une accélération de la transition de la propulsion automobile thermique vers des alternatives zéro-émissions. Le véhicule électrique à batteries incarne, sur le court terme, l'alternative la plus crédible, mais son manque d'autonomie, de durée de vie, de flexibilité et de fiabilité freine son plein essor.

L'optimisation de la gestion énergétique du pack batterie est un facteur clé pour l'amélioration des performances des véhicules électriques. La batterie représente toutefois un organe complexe évoluant au sein d'un environnement tout aussi complexe présentant de multiples interactions. La modélisation se présente alors comme l'outil le plus puissant pour obtenir la meilleure synergie possible au sein du système véhicule.

L'objectif de cette étude consiste à développer une méthodologie universelle combinant la caractérisation expérimentale des batteries et la calibration d'un modèle électrochimique à l'échelle de la cellule.

Les travaux permettent de caractériser et de modéliser les comportements électriques, thermiques et le vieillissement de batteries "pouch" extraites d'un véhicule électrique, ainsi que les interactions multiphysiques entre ces différents phénomènes.

Le modèle est développé au sein de l'environnement GT-Suite, ce qui permettra par la suite d'intégrer le modèle cellule dans un modèle plus global représentant le système véhicule complet.

**Title :** Behaviour and aging modelling of a battery used in automotive propulsion

**Keywords :** Battery, Electric vehicle, Modelling

**Abstract :** The present context calls for an accelerated transition from internal combustion engines to zero-emission alternatives. In the short term, the battery electric vehicle is the most likely alternative, but its limited range, lifespan, flexibility and reliability are slowing down its full deployment.

Optimising the energy management of the battery pack is a key factor in improving the performance of battery electric vehicles. However, the battery is a complex component evolving within an equally complex environment with multiple interactions. Modelling is therefore the most powerful tool to achieve the best possible synergy within the vehicle system.

The objective of this study is to develop a general methodology combining experimental characterisation of batteries and calibration of an electrochemical model at the cell scale.

The work allows to characterise and model the electrical and thermal behaviors and the aging of "pouch" batteries extracted from a battery electric vehicle, and the multiphysical interactions between these different phenomena.

The model is developed within the GT-Suite environment, which will allow the integration of the cell model in a more global model representing the whole vehicle system.