



HAL
open science

Prise en compte des modes de vieillissement dans la modélisation des performances de batteries lithium-ion pour l'évaluation de leur durée de vie en usage automobile

Issam Baghdadi

► To cite this version:

Issam Baghdadi. Prise en compte des modes de vieillissement dans la modélisation des performances de batteries lithium-ion pour l'évaluation de leur durée de vie en usage automobile. Electronique. Université de Bordeaux, 2017. Français. NNT : 2017BORD0633 . tel-01578752

HAL Id: tel-01578752

<https://theses.hal.science/tel-01578752>

Submitted on 29 Aug 2017

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

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

THÈSE PRÉSENTÉE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR

SPÉCIALITÉ ÉLECTRONIQUE

Par Issam BAGHDADI

**Prise en compte des modes de vieillissement dans la
modélisation des performances de batteries lithium-ion pour
l'évaluation de leur durée de vie en usage automobile**

Sous la direction de : Jean-Michel VINASSA

Co-direction : Olivier BRIAT

Soutenue le 6 juillet 2017

Devant le jury composé de :

Marie-Cécile PERA, Professeur, Univ. Franche-Comté, FEMTO, Présidente
Christine LEFROU, Maître de Conférences HDR, Grenoble INP, LEPMI, Rapportrice
Christophe FORGEZ, Professeur, Univ. Compiègne, LEC, Rapporteur
Pascal VENET, Professeur, Univ. Lyon, AMPERE, Examineur
Geneviève DUCHAMP, Professeur, Univ. Bordeaux, IMS, Examinatrice
Philippe GYAN, Pilote Innovation Batteries, Groupe Renault, Co-encadrant
Olivier BRIAT, Maître de Conférences HDR, Univ. Bordeaux, IMS, Co-directeur
Jean-Michel VINASSA, Professeur, Bordeaux INP, IMS, Directeur de thèse

Il existe pour chaque problème complexe une solution simple, directe et fausse.

H. L. Mencken (1880-1956)

Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés à l'IMS de Bordeaux (Laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système) au sein de l'équipe Puissance du groupe Fiabilité. Je veux donc tout d'abord remercier Yann Deval, directeur de l'IMS, ainsi que Geneviève Duchamp responsable du groupe Fiabilité. Je remercie également Renault d'avoir financé mon doctorat et de m'avoir fourni les moyens humains et techniques qui m'ont permis d'effectuer mes travaux dans des conditions très favorables. Je remercie Monsieur Pierre TRAN-VAN et Madame Nathalie CORNET responsable et ancienne responsable du Groupe Innovations Batteries de Renault pour leur soutien et leurs qualités humaines.

Je suis très honoré que Madame Christine LEFROU, Maître de Conférences HDR, Directrice pédagogique du département formation continue à Grenoble-INP et Monsieur Christophe FORGEZ, Professeur à l'Université de Compiègne et responsable de la filière Mécatronique, Actionneurs, Robotisation et Systèmes (MARS), aient accepté d'être les rapporteurs de ma thèse. Je les remercie chaleureusement pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et pour les remarques constructives quant aux perspectives de mes travaux.

Je remercie vivement Madame Marie-Cécile PERA, Professeur de l'Université Franche-Comté et Directrice adjointe de l'Institut FEMTO-ST, d'avoir présidé ce jury avec une efficacité remarquable. Je tiens également à remercier Monsieur Pascal Venet, Professeur à l'Université de Lyon 1, responsable du groupe fiabilité, diagnostic, supervision au laboratoire AMPERE, d'avoir accepté de participer au jury ainsi que pour ses questions pertinentes.

Un grand merci à Monsieur Jean-Michel VINASSA, Professeur à Bordeaux-INP et responsable de l'équipe Puissance du groupe Fiabilité à l'IMS, d'avoir dirigé ma thèse avec beaucoup de patience et de dévouement ainsi que pour ses apports scientifiques et ses qualités humaines qui m'ont permis de travailler dans des conditions idéales. Merci également à Olivier BRIAT, Maître de Conférences HDR, pour son soutien et ses conseils tout au long de ces trois années de thèse. Merci infiniment à Philippe GYAN, Pilote Innovation Batteries à Renault, qui a encadré mes travaux de thèse avec bienveillance, toujours dans un souci d'apporter de la rigueur et du professionnalisme. Je remercie également Mikäel Cugnet, mon ancien tuteur de stage, qui m'a fait découvrir et apprécier le monde magique des batteries.

Deux pages ne suffisent pas à remercier Jean-Yves Delétage pour son aide, ses apports techniques et scientifiques ainsi que pour sa bonne humeur malgré les sollicitations en continu de toute l'équipe. Je remercie également Isabelle Favre pour son aide, sa gentillesse et son sourire. Je remercie aussi Simone Dang Van pour tout son soutien et ses délicieux gâteaux.

Mes remerciements seraient incomplets si je ne mentionnais pas mes collègues de l'IMS pour leur convivialité au quotidien. Une pensée à Andrii tout d'abord qui nous a quittés soudainement je n'oublierai jamais sa bonne humeur. Et longue vie à Maxime (La tangente), Cyril (MoustacheU), Pierre (Le passionné des motos), Romain (Furnaces, Dominic et Michelle), Fayçal (ACC), Mohamed (Hetha houa), Naouss ($\sqrt{<0}$), Chady (La chanson), Omar (Tu tournes), Yuanci

(OCV à -20°C), Hadhemi (Couscous), Wissem (Samasa, pêche,..), Mael (Serge Aurier du coup moi c'est Mauricio), Serge (j'aime son fond d'écran), Guillaume (Le très gentil), Antoine (Le dernier des 10 km et le passionné des avions et des affaires), Antoine (le meilleur danseur de Rock), Nassim (Babyfoot), Loic (Espace insécable), Akram (Weld el Khadhra), Florent (je ne fume pas mais je lui taxe quand même ses cigarettes). Je remercie tous mes collègues de l'équipe Renault : Andréa (Monsieur Falconi), Béchir, David³, Lucas, Chakir, Nathalie, Fousseno, Tu (j'espère que tu gagneras à l'EuroMillion), et Coralie. Je m'excuse pour tous ceux que j'ai oubliés je leur transmets tous mes vœux de réussite.

Je remercie également tous les partenaires du projet MOBICUS pour l'expérience que j'ai acquis lors de la mise au point de ce projet et pour les beaux moments qu'on a partagé autour des délicieux plats lors des réunions.

Je remercie infiniment ma famille et ma belle famille qui ont su apporter leur aide et leur soutien tout au long de cette thèse et des années d'école d'ingénieur. Une pensée à mon frère Makram qui nous a quittés en Janvier 2016 pour préparer le pot de thèse en avance dans l'au-delà.

Je dédie cette thèse à ma femme Julie qui a piloté cette thèse dès le début avec bienveillance et surtout avec patience.

À mon père Le chef et à ma mère Rchida

Table des matières

REMERCIEMENTS.....	V
TABLE DES MATIÈRES	VII
NOMENCLATURE	XI
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
CONTEXTE.....	2
BESOINS.....	2
RÉALISATION	4
I. PRINCIPE DES BATTERIES AU LITHIUM ET MESURE DE LEUR GRANDEURS CARACTÉRISTIQUES	7
I.1. ÉLÉMENTS CONSTITUTIFS ET PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UNE CELLULE LI-ION.....	9
I.1.1. <i>Matériaux d'électrodes négatives</i>	10
I.1.2. <i>Matériaux d'électrodes positives</i>	11
I.1.3. <i>Electrolyte</i>	12
I.1.4. <i>Processus de fabrication et formats de cellules au lithium</i>	13
I.1.5. <i>Nature et dynamique des phénomènes physiques présents</i>	14
I.2. GRANDEURS CARACTÉRISTIQUES ET DÉPENDANCE AUX CONDITIONS DE TEST	15
I.2.1. <i>La capacité (Q)</i>	16
I.2.2. <i>L'état de charge (SOC)</i>	19
I.2.3. <i>La tension à vide (OCV)</i>	21
I.2.4. <i>La résistance interne (R_{int})</i>	23
I.2.5. <i>L'énergie électrique (E_{elec})</i>	27
I.3. BESOIN ÉNERGÉTIQUE DES VÉHICULES ÉLECTRIFIÉS.....	28
I.3.1. <i>Puissance utile de traction d'un véhicule électrique</i>	29
I.3.2. <i>Exemples de configuration de pack de batteries</i>	31
I.4. CARACTÉRISTIQUES MESURÉES D'UNE CELLULE LI-ION COMMERCIALE NEUVE.....	33
I.4.1. <i>Capacité d'une cellule Kokam 12 Ah</i>	35
I.4.2. <i>Résistance interne et puissance à 10s d'une cellule Kokam 12 Ah</i>	37
I.4.1. <i>OCV d'une cellule Kokam 12 Ah</i>	40
I.4.2. <i>Énergie électrique d'une cellule Kokam 12 Ah</i>	41
I.5. CONCLUSION	42
II. MODÈLES DE COMPORTEMENT ÉLECTRIQUE ET THERMIQUE D'UNE CELLULE LI-ION	43
II.1. MODÈLES ÉLECTROCHIMIQUES.....	46
II.1.1. <i>Modélisation des effets électrochimiques</i>	46
II.1.2. <i>Simplifications du modèle de Newman</i>	48
II.1.3. <i>Modélisation des effets de variation de SOC</i>	48
II.1.4. <i>Modélisation des effets de vieillissement</i>	50
II.1.5. <i>Résumé sur les modèles électrochimiques</i>	52
II.2. MODÈLES À CIRCUITS ÉLECTRIQUES ÉQUIVALENTS (CEE).....	54
II.2.1. <i>Modélisation des effets électriques</i>	54
II.2.2. <i>Modélisation des effets de variation de SOC</i>	57
II.2.3. <i>Modélisation des effets de vieillissement</i>	61

II.2.4.	<i>Résumé sur les modèles CEE</i>	64
II.3.	MODÉLISATION ÉLECTROTHERMIQUE D'UNE CELLULE KOKAM 12 AH NEUVE.....	66
II.3.1.	<i>Mise en équations du modèle CEE, identification de ses paramètres et implémentation dans la plateforme de simulation</i>	66
II.3.2.	<i>Résultats de simulation de décharges galvanostatiques pour plusieurs températures ambiantes</i> 70	
II.3.1.	<i>Résultats de simulation de décharges à puissance constante sous différentes températures ambiantes</i> 75	
II.3.2.	<i>Résultats de simulation en charge et décharge galvanostatiques et dynamiques.</i>	76
II.4.	ÉTUDE DE LA RELAXATION D'UNE CELLULE LI-ION.....	78
II.4.1.	<i>Spécifications des cellules étudiées</i>	78
II.4.2.	<i>Étude de la relaxation</i>	79
II.4.3.	<i>Étude de la réponse dynamique de tension à une impulsion de courant avec repos</i>	84
II.5.	CONCLUSION	87
III.	MÉCANISMES ET MODÈLES DE VIEILLISSEMENT DE CELLULES LI-ION	89
III.1.	MÉCANISMES ET FACTEURS DE VIEILLISSEMENT.....	91
III.1.1.	<i>Mécanismes d'origine physico-chimique</i>	91
III.1.2.	<i>Mécanismes d'origine mécanique</i>	95
III.1.3.	<i>Résumé des mécanismes et des facteurs de vieillissement</i>	98
III.1.4.	<i>Principe d'endommagement et de cumul de dommages</i>	99
III.2.	APPROCHES DE MODÉLISATION DU VIEILLISSEMENT.....	102
III.2.1.	<i>Modèles de cinétique chimique</i>	102
III.2.2.	<i>Modèles semi-empiriques</i>	104
III.2.3.	<i>Modèles d'apprentissage</i>	106
III.2.4.	<i>Modèles basés sur l'approche fatigues des matériaux</i>	107
III.2.5.	<i>Résumé sur les modèles de vieillissement</i>	108
III.3.	EXEMPLES DE LOIS DE VIEILLISSEMENT DE CELLULES LI-ION.....	109
III.3.1.	<i>Contributions élémentaires des facteurs influents au vieillissement total</i>	109
III.3.2.	<i>Recombinaison des contributions élémentaires et exemples de vitesses de dégradation</i>	111
III.4.	CONCLUSION	113
IV.	CONSTRUCTION DU MODÈLE DE VIEILLISSEMENT	115
IV.1.	MISE EN ŒUVRE DU MODÈLE DE DAKIN À PARTIR DES DONNÉES DE PROJETS ANTÉRIEURS.....	116
IV.1.1.	<i>Caractéristiques des cellules testées</i>	116
IV.1.2.	<i>Plans d'expériences et protocoles de caractérisation</i>	117
IV.1.3.	<i>Identifications de lois de variation de vitesses de dégradation k</i>	119
IV.1.4.	<i>Généralisation du modèle aux cellules étudiées</i>	132
IV.1.5.	<i>Prise en compte du changement de pente et du délai de vieillissement</i>	132
IV.2.	IDENTIFICATION D'UNE LOI DE VIEILLISSEMENT GRÂCE À UN PLAN D'EXPÉRIENCES RÉDUIT.....	134
IV.2.1.	<i>Principe, hypothèses, et protocoles</i>	134
IV.2.2.	<i>Résultats, modèle et discussions</i>	139
IV.2.3.	<i>Influence du vieillissement sur l'OCV</i>	148
IV.2.4.	<i>Influence de T et du SOC sur l'autodécharge</i>	149
IV.3.	MÉTHODE DE DIAGNOSTIC DE L'ÉTAT DE SANTÉ D'UNE CELLULE LI-ION BASÉE SUR UNE MESURE DE TENSION APRÈS RECHARGE	151
IV.3.1.	<i>État de l'art sur les techniques disponibles</i>	151
IV.3.2.	<i>Méthode proposée, résultats et discussion</i>	152
IV.4.	CONCLUSION	154
V.	OUTIL DE SIMULATION ET ÉTUDE DE CAS	157
V.1.	STRUCTURE DU MODÈLE DU PACK BATTERIES ET SA MISE EN ÉQUATIONS.....	159

V.1.1.	<i>Au niveau de la cellule</i>	159
V.1.2.	<i>Au niveau de l'assemblage</i>	166
V.1.3.	<i>Simulation de décharges à puissance constante pour un module de six cellules Kokam 12 Ah</i> <i>173</i>	
V.2.	STRUCTURE DU SIMULATEUR DE SCÉNARIOS D'USAGE ET SA MISE EN ÉQUATIONS.....	176
V.2.1.	<i>Simulateur de la puissance moteur et de la recharge</i>	176
V.2.2.	<i>Simulateur de la température autour du pack batteries</i>	180
V.2.3.	<i>Simulateur du système de gestion thermique</i>	183
V.2.4.	<i>Simulateur de la consommation des accessoires du véhicule et du confort</i>	185
V.3.	STRUCTURE GLOBALE DE L'OUTIL DE SIMULATION À L'ÉCHELLE DU VÉHICULE	186
V.4.	ÉTUDE DE CAS ET RÉSULTATS.....	188
V.4.1.	<i>Présentation de l'usage et des scénarios à simuler</i>	188
V.4.2.	<i>Résultats de simulation et discussion</i>	190
V.5.	CONCLUSION	198
CONCLUSION ET PERSPECTIVES		201
CONCLUSION GÉNÉRALE		201
PERSPECTIVES		203
RÉFÉRENCES		205
ANNEXES.....		217

Nomenclature

<i>Symbole</i>	Désignation	Unité
<i>a</i>	coefficient d'un polynôme	selon paramètre
<i>A</i>	facteur pré-exponentiel	selon paramètre
<i>a_i</i>	surface spécifique de l'électrode <i>i</i> (par volume)	m ² .m ⁻³
<i>b</i>	coefficient de frottement des pneus	nombre
<i>c</i>	concentration	mol.m ⁻³
<i>C</i>	capacité	F ou Ah
<i>C_p</i>	capacité calorifique	J.kg ⁻¹ .K ⁻¹
<i>C_x</i>	coefficient aérodynamique du véhicule	nombre
<i>D_{i,j}</i>	coefficient de diffusion des cations Li ⁺ dans le matériau <i>i</i> en phase <i>j</i>	m ² .s ⁻¹
<i>D_h</i>	diamètre hydraulique	m
<i>DOD</i>	profondeur de décharge à partir d'un état complètement chargé	% ou entre 0 et 1
<i>E</i>	énergie	J ou Wh
<i>Eff</i>	efficacité	nombre
<i>Err</i>	erreur	%
<i>eta</i>	état initial, final ou intermédiaire	-
<i>F</i>	force	N
<i>f</i>	fonction élémentaire	fonction
<i>f_±</i>	coefficient d'activité moyen d'un électrolyte	nombre
<i>F_d</i>	constante de Faraday	C.mol ⁻¹
<i>g</i>	accélération de la pesanteur à la surface de la Terre	m.s ⁻²
<i>h</i>	coefficient d'échange thermique	W.K ⁻¹ .m ⁻²
<i>H</i>	hauteur	m
<i>I</i>	courant	A
<i>i₀</i>	densité de courant d'échange	A.m ⁻²
<i>J_i</i>	densité volumique de courant dans le matériau <i>i</i>	A.m ⁻³
<i>k</i>	vitesse de dégradation	J ⁻¹
<i>L</i>	longueur	m
<i>l</i>	largeur	m
<i>m</i>	masse	kg
<i>M</i>	masse molaire	g.mol ⁻¹
<i>m_e</i>	nombre de cellules en série	nombre entier
<i>n</i>	ordre de réaction de vieillissement, ou nombre quelconque	nombre
<i>N</i>	nombre	nombre entier
<i>n_e</i>	nombre de cellules en parallèle	nombre entier
<i>OCP</i>	potentiel à circuit ouvert vs. Li ⁺ /Li	V
<i>OCV</i>	tension à circuit ouvert	V
<i>P</i>	puissance électrique	W
<i>p</i>	pas de simulation numéro <i>p</i>	nombre entier
<i>pt</i>	pente topographique	nombre

Q	capacité coulométrique de la cellule	Ah
q	puissance thermique	W
R	résistance électrique ou thermique	Ω ou $K.W^{-1}$
r	rayon des particules de la matière active	m
R_g	constante des gaz parfaits	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
S	surface	m^2
SOC	état de charge	% ou entre 0 et 1
SOH	état de santé	nombre
t	temps	s, h, ou j
T	température	m
tr	numéro de transport	nombre
T_s	pas d'échantillonnage	s
U	tension	V
U_{relax}	tension mesurée après 30 mn de relaxation après recharge	V
V	vitesse	$m.s^{-1}$
X	paramètre d'un polynôme ou fraction	dim ou adim
Symboles grecs		
	Désignation	Unité
α	facteur temps	nombre
β	conductivité thermique ou conductivité thermique surfacique	$W.K^{-1}$ ou $W.K^{-1}.m^{-1}$
γ	facteur constante de temps	nombre
Δ	écart entre un maximum et un minimum	selon paramètre
δ	épaisseur d'électrode ou de couche SEI	m
ε	porosité	nombre
κ	conductivité ionique de l'électrolyte	$S.m^{-1}$
ξ	paramètre : résistance ou capacité	Ah ou Ω
ρ	masse volumique	$kg.m^{-3}$
σ	écart type	nombre
$\sigma_{j,i}$	conductivité électrique du matériau i dans la phase j	$S.m^{-1}$
τ	constante de temps	s
φ	phase	nombre
ϕ	fonction mettant en lien un ou plusieurs paramètres	
$\varphi_{j,i}$	potentiel du matériau i dans la phase j	V
Indices et exposants		
	Désignation	
-	électrode négative	
%	par rapport à ou relatif à	
+	électrode positive	
<i>abs</i>	absolue	
<i>acc</i>	accélération	
<i>act</i>	activation	
<i>ad</i>	auto décharge	
<i>air</i>	relatif à l'air	
<i>amb</i>	relatif à la température ambiante ou à l'environnement autour d'un système	
<i>cal</i>	calendaire	
<i>cc</i>	conduction	
<i>cell</i>	cellule	
<i>ch</i>	charge	

<i>conv</i>	convection
<i>cyc</i>	cyclage
<i>dch</i>	décharge
<i>deg</i>	dégradation
<i>dyn</i>	dynamique
<i>elec</i>	électrique
<i>eng</i>	relatif à une application industrielle
<i>env</i>	environnement
<i>exp</i>	expérimental
<i>fin</i>	final
<i>G</i>	gravité
<i>hppc</i>	correspondant à une puissance de 10 kW/BSF selon la préconisation du DOE
<i>ini</i>	initial
<i>int</i>	interne
<i>jn</i>	journee
<i>ku</i>	convection
<i>lq</i>	liquide
<i>max</i>	maximum
<i>meq</i>	mécanique
<i>min</i>	minimum
<i>nom</i>	nominale
<i>ohm</i>	ohmique
<i>opt</i>	optimum
<i>ox</i>	oxydation
<i>pack</i>	pack batteries
<i>per</i>	permanent
<i>pso</i>	pseudo
<i>pv</i>	plage de variation
<i>red</i>	réduction
<i>reg</i>	régénération
<i>rel</i>	relative
<i>res</i>	restante
<i>rev</i>	réversible
<i>roul</i>	roulement
<i>rxn</i>	réaction
<i>sai</i>	saison
<i>sd</i>	solide
<i>sim</i>	simulé
<i>solv</i>	solvant
<i>test</i>	test
<i>thd</i>	liée à l'état thermodynamique
<i>thr</i>	thermique
<i>trn</i>	transitoire
<i>u</i>	advection
<i>utl</i>	utile
<i>veh</i>	véhicule

x	suivant l'axe x ; ou taux d'insertion du lithium dans un matériau d'électrode négative
y	suivant l'axe y ; ou taux d'insertion du lithium dans un matériau d'électrode positive
Abréviation	Désignation
BSF	nombre de cellules composants le pack batteries
$\times C$	régime de charge ou de décharge
CC	phase de charge ou de décharge à courant constant
CCCV	phase de charge ou de décharge à courant constant suivie d'une phase à tension constante
CD	mode de conduite à épuisement de l'état de charge du pack de batteries
CEE	circuits électriques équivalents
<i>check-up</i>	test permettant de mesurer les performances d'une batterie
CS	mode de conduite qui maintien l'état de charge du pack de batteries
CV	de charge ou de décharge à tension constante
DAE	équations différentielles algébrique
DOE	département Américain de l'énergie
GITT	technique de variation de l'état de charge d'une batterie à courant constant
HEV	véhicule hybride
IEC	commission électrotechnique internationale
ISO	organisation internationale de normalisation
LFP	lithium fer phosphate
LMO	lithium oxyde de manganèse
LTO	lithium oxyde de titanate
NCA	nickel cobalt aluminium
NMC	nickel manganèse cobalt
ODE	équations différentielles ordinaires
PHEV	véhicule hybride rechargeable
PS	montage en parallèle de chaînes de cellules connectées en série
RC	circuit électrique composé d'une résistance R en parallèle avec une capacité C
SEI	couche solide formées de dépôts électrolytiques à l'interface d'une électrode
SP	montage en série de chaînes de cellules connectées en parallèle
SSE	système de stockage de l'énergie électrique
VE	véhicule électrique

Introduction générale

Depuis les années 2000, le secteur des transports est en pleine mutation. Grâce aux réglementations de plus en plus contraignantes et à la prise de conscience écologique, l'électrification des moyens de transport n'a pas cessé de s'accroître, surtout dans le domaine automobile. En 2017, la plupart des constructeurs automobiles proposent des véhicules plus « propres » avec diverses solutions d'hybridation ou des modèles « zéro émission », 100 % électriques.

L'alliance Renault-Nissan a fait le choix de se positionner sur le marché du 100% électrique et a investi plus de 6 milliards d'euros dans ce secteur. En 2017, plus d'un million de véhicules électriques (VE) sont immatriculés dans le monde, dont plus de 460 000 issus de l'alliance Renault-Nissan [1]. De nouveaux constructeurs de véhicules électriques (Bolloré Bluecar ou BYD) pénètrent aussi ce marché et rencontrent un succès commercial, notamment le constructeur américain Tesla. Environ 400 000 réservations ont été enregistrées seulement deux semaines après l'annonce de leur dernier modèle, la Tesla Model 3.

Au niveau mondial, les ventes des véhicules électriques sont en croissance continue avec +50 % au premier semestre 2016 [2]. Sur le plan national, le marché français des véhicules électriques connaît, lui aussi, une progression importante avec +35 % de ventes en 2016 et a enregistré plus de 32 000 unités livrées [3]. Le parc total de véhicules électriques vient de franchir (2017) le cap de 100 000 exemplaires en circulation depuis l'arrivée de la nouvelle génération de véhicules électriques en 2010 [4].

L'électrification du secteur automobile nécessite des systèmes de stockage électrique (SSE) de plus en plus performants, durables, et moins coûteux. Différentes solutions technologiques existent sur le marché, comme les batteries au plomb, les batteries NiMH, les piles à combustible et les batteries au lithium. Chacune de ces technologies a des avantages et des inconvénients, en termes de densité énergétique, de coût et de maturité des filières de retraitement. Néanmoins, les batteries au lithium sont actuellement les candidates par excellence pour le domaine automobile, grâce à leur densité énergétique et de puissance élevées.

Ces systèmes de stockage électrique sont des éléments stratégiques pour des secteurs, autre que le domaine automobile, comme les applications portables et stationnaires, les satellites ainsi que le domaine militaire.

À titre d'exemple, le géant du pétrole Total a signé en 2016 l'acquisition de Saft, un des leaders mondiaux dans le domaine des batteries, pour près d'un milliard d'euros [5]. Tesla en partenariat avec Panasonic a investi plus de 2 milliards d'euros (pour la nouvelle usine, *GigaFactory*) pour développer les batteries de ses propres véhicules et des solutions de stockage d'électricité pour les particuliers (*Powerwall*). Cet investissement permettra, selon leurs estimations, de réduire les coûts de production de 30 % et de produire suffisamment de batteries (35 GWh) pour équiper 500 000 véhicules électriques par an en 2020 [6].

Contexte

Un pack batteries (Figure I-1) est un des composants principaux de la chaîne de traction du véhicule électrifié. Il permet de stocker et de restituer l'énergie nécessaire qui alimente, via des convertisseurs statiques, le moteur électrique de traction et les divers accessoires du véhicule. Ce système est coûteux et peut représenter jusqu'à la moitié du prix d'un véhicule électrique.

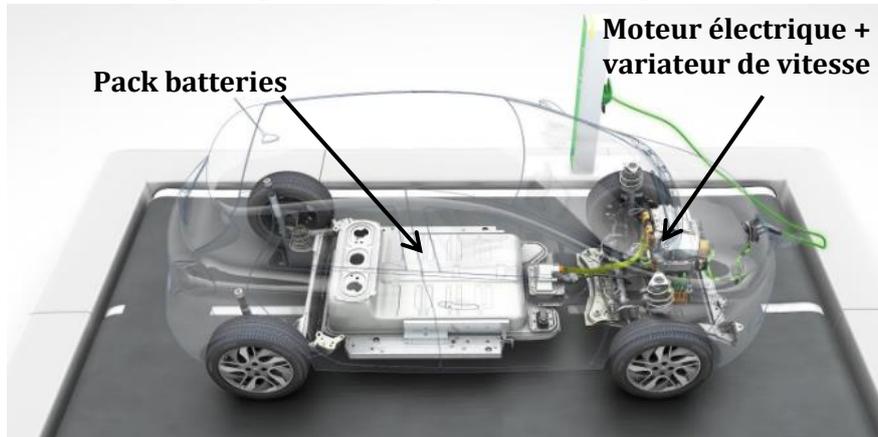


Figure I-1 : Illustration d'un exemple de mise en place d'un pack batteries au sein d'un véhicule électrique

Afin de rendre la mobilité durable accessible à tous, certains constructeurs de véhicules électriques proposent la location du pack batteries auprès des clients, et garantissent son remplacement en cas de pertes de ses performances. D'autres proposent l'achat du pack et le garantissent jusqu'à une certaine performance ou durée.

Ces constructeurs prennent donc le risque économique sur la durée de vie des batteries, et doivent s'assurer de la rentabilité de l'opération. Le client, quant à lui, veut être assuré de payer le juste prix de la location ou de l'achat, en fonction de son usage.

L'estimation précise de la durée de vie des batteries des véhicules électriques représente ainsi des enjeux économiques majeurs. Cette estimation est très complexe car elle ne dépend pas uniquement des kilomètres parcourus, mais surtout des conditions d'usage. Elle nécessite préalablement la compréhension du comportement des batteries au cours de leur vieillissement et la construction de modèles numériques robustes, basés sur des mesures expérimentales fiables. Des campagnes d'essais accélérées sont alors indispensables mais elles sont longues et coûteuses.

Besoins

Un constructeur de véhicules électriques doit assurer la viabilité de son modèle économique de vente ou de location des packs batteries. Pour cela, il doit agir en amont, pendant la phase de conception, et en aval, au cours de l'usage. De plus, le constructeur doit être en mesure de quantifier la valeur résiduelle des packs usés, afin de gérer les retours et de les valoriser dans le cadre d'une seconde vie (Figure I-2).

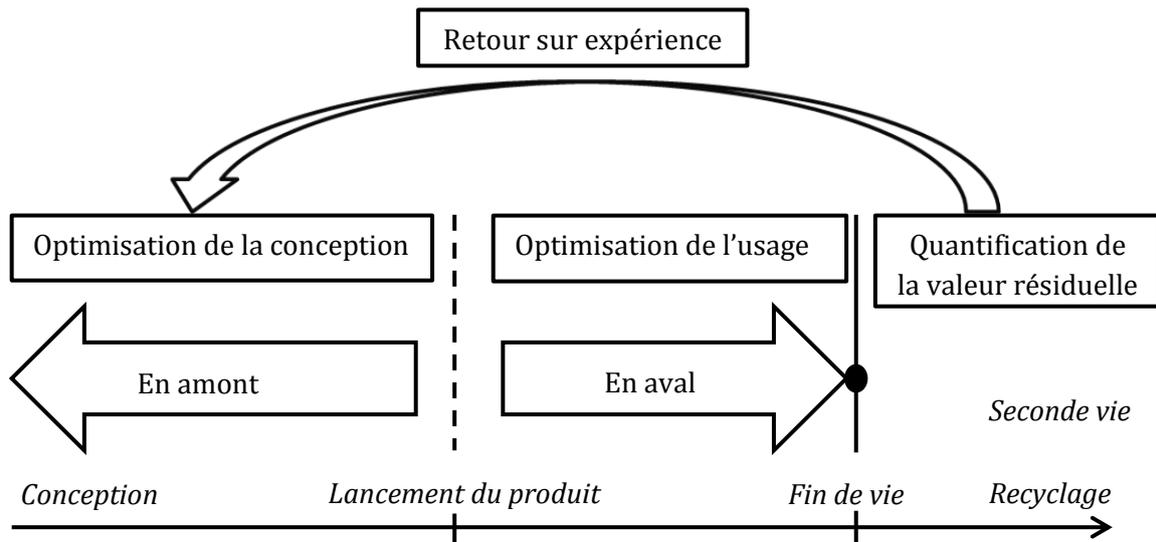


Figure I-2 Phases d'action pour optimiser la durée de vie du pack batteries

Le constructeur conçoit ses produits en prenant en compte le vieillissement. Ceci permettra, en amont, d'optimiser le dimensionnement et le design du pack et de ses accessoires. À titre d'exemples, le choix de la technologie des batteries, leurs agencements dans un pack en fonction de l'application, l'optimisation du système de gestion thermique, permettront d'atteindre des critères de durée de vie visés pour les clients.

Après la phase de conception, la durée de vie du pack pourrait être améliorée en optimisant son usage, avec des stratégies de recharge adéquates et compatibles avec les besoins de l'utilisateur. De même, une stratégie de gestion thermique permettra d'utiliser le pack autour d'un point de fonctionnement optimal, favorable à la durée de vie et à l'autonomie du véhicule.

Le constructeur a besoin d'un outil de simulation capable de fournir et d'assurer une représentation fidèle des performances du pack batteries au cours de sa vie, dans des conditions opératoires compatibles avec l'usage automobile. Ainsi, les formulations doivent être valides pour des températures allant de - 20 °C à + 60 °C, pour des conditions d'arrêt, tout comme en roulage, ou en recharge, et compatibles avec les différents niveaux de puissances.

Des stratégies de conception et d'optimisation d'usage seront déterminées par le moyen de cet outil de simulation. Quelques possibles leviers d'actions sont résumés dans le Tableau I-1.

Tableau I-1 Exemple de leviers d'action pour optimiser la durée de vie des packs batteries

<i>Conception</i>	<i>Usage</i>
Dimensionnement du pack	Stratégies de recharges
Choix de la technologie des batteries	Gestion thermique
Possibilité d'hybridation avec d'autres SSE (ex. super condensateurs)	Gestion de puissance électrique
Dimensionnement du système de gestion thermique	Gestion d'une flotte de véhicules d'autopartage
Choix des plages d'utilisation de tension	Prévision anticipée de panne

Réalisation

Afin d'étudier cette problématique, ce document est structuré en cinq chapitres, chaque chapitre commençant par un état de l'art. Il est ensuite clôturé par un apport personnel et une contribution dans le but de proposer une solution à la problématique soulevée.

Le chapitre I porte sur les éléments constitutifs, le principe de fonctionnement, les principales grandeurs caractéristiques des cellules au lithium, ainsi que des exemples réels de pack batteries embarqués dans des véhicules électrifiés.

La cellule au lithium est présentée, en premier lieu, indépendamment de l'application industrielle, à travers ses différents composants, son processus de fabrication, et les phénomènes physiques y intervenants. Ensuite, elle est située dans le contexte de l'application automobile, à travers les différentes techniques de caractérisation de ses performances et selon les besoins énergétiques du véhicule électrifié.

Le chapitre II dresse un état de l'art sur les modèles de comportements (électrique, thermique et de vieillissement) des batteries au lithium à l'échelle de la cellule. Une comparaison des modèles en termes d'avantages et d'inconvénients est effectuée afin de sélectionner le modèle adapté à l'objet de l'étude. Les paramètres de ce modèle sont déterminés à la fin du chapitre II pour reproduire le comportement électrothermique d'une cellule commerciale sur une large plage de températures et de courants d'utilisation. La partie vieillissement du modèle fait l'objet des chapitres suivants.

Le chapitre III est consacré, dans un premier temps, à la présentation des principaux mécanismes de vieillissement de cellules au lithium et au recensement de leurs facteurs les plus influents. Dans un second temps, un état de l'art est effectué sur les différents modèles de vieillissement pour les batteries, dans et hors domaine automobile. Ce qui permet de sélectionner l'approche la plus adaptée aux besoins et d'étudier la sensibilité des paramètres les plus influents.

Dans le chapitre IV, une loi de vieillissement est ainsi mise en place. Elle est calibrée sur la base des données issues des projets antérieurs. Des tests complémentaires permettent d'étudier l'interaction de certains facteurs de vieillissement influents.

Dans le chapitre V, les modèles électro-thermique-vieillessement sont tout d'abord couplés pour une utilisation à l'échelle de la cellule. Ensuite, ils sont étendus aux assemblages série/parallèle des cellules. Ce qui permet d'étudier l'effet des dispersions des caractéristiques unitaires sur les performances électriques du pack batteries, Il en découle ainsi la détermination des états caractéristiques du pack (état de charge, de santé, etc.). Finalement, l'outil de simulation représentant le pack batteries est intégré dans une plateforme de simulation numérique représentant le véhicule. Cela permet de simuler différents scénarios d'usage et proposer des stratégies de conception et d'utilisation.

I. Principe des batteries au Lithium et mesure de leur grandeurs caractéristiques

Les batteries au lithium ont pris une place prépondérante, depuis les années 80, comme sources d'énergie dans divers domaines tels que l'électronique portable et les applications médicales. Actuellement, ces batteries alimentent les systèmes portables, les satellites et les véhicules électrifiés. Leur principal avantage réside dans leur forte densité énergétique massique et volumique comparé à leur concurrentes comme l'illustre la Figure I-1. En effet, le lithium est le plus léger des métaux ($6,94 \text{ g.mol}^{-1}$ pour une densité volumique de $0,53 \text{ g.cm}^{-3}$) et le plus électropositif ($-3,04 \text{ V}$ relativement au potentiel standard de l'hydrogène) [7]. Il confère à la batterie une densité énergétique élevée (supérieure à 150 Wh.kg^{-1} et à 200 Wh.l^{-1}).

Les batteries au lithium regroupent trois principales technologies : le lithium-ion, le lithium-polymère et le lithium métal (Figure I-1).

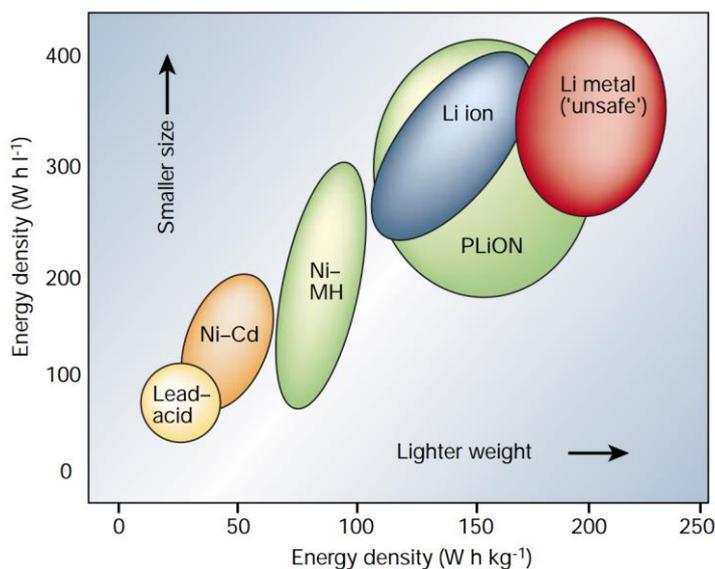


Figure I-1 Comparaison de différentes technologies de batteries en termes de densité d'énergie massique et volumique [7]

Les batteries lithium métal possèdent la densité énergétique la plus importante, en raison de leur anode en lithium métallique (Li) qui procure des gains notables en tension nominale et en

capacité spécifique. Toutefois, les croissances dendritiques au niveau de l'anode peuvent générer des courts circuits en transperçant le séparateur jusqu'à la cathode et provoquer un emballement thermique pouvant compromettre la sécurité de l'utilisateur [8].

Des électrolytes polymères permettent de s'affranchir de ce problème en créant une barrière physique à la croissance de ces dendrites, d'où l'appellation batteries lithium-polymère [7]. Par contre, ces batteries souffrent d'une autodécharge importante et d'une efficacité coulombique faible [9]. Elles sont cependant utilisées dans divers systèmes électroniques ainsi que dans les véhicules électriques commercialisés par Bolloré, les Bluecar.

Pour les batteries lithium-ion (Li-ion), le lithium métallique est remplacé par un matériau d'insertion (appelé également hôte) comme le graphite, les titanates voire le silicium. Ainsi, les problèmes cités ci-dessus sont évités mais au détriment d'une capacité spécifique et d'une tension nominale plus faibles, donc d'une densité d'énergie moins importante (Figure I-1).

Les batteries Li-ion vont faire l'objet de la présente étude. Toutefois, les définitions et les méthodes sont transposables, dans une certaine mesure, aux autres technologies de batteries au lithium.

Dans ce premier chapitre, les éléments constitutifs et les principales caractéristiques des cellules Li-ion sont détaillés. La puissance utile nécessaire à l'avancement d'un véhicule électrique ainsi que quelques architectures de pack batteries commerciaux sont présentées. À la fin du chapitre, des mesures expérimentales issues de normes internationales sont effectuées sur une cellule commerciale neuve. Des tests complémentaires sont aussi proposés et effectués afin de préciser certains résultats.

Sommaire

I.1.	ÉLÉMENTS CONSTITUTIFS ET PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UNE CELLULE LI-ION.....	9
I.1.1.	Matériaux d'électrodes négatives.....	10
I.1.2.	Matériaux d'électrodes positives.....	11
I.1.3.	Electrolyte.....	12
I.1.4.	Processus de fabrication et formats de cellules au lithium.....	13
I.1.5.	Nature et dynamique des phénomènes physiques présents.....	14
I.2.	GRANDEURS CARACTÉRISTIQUES ET DÉPENDANCE AUX CONDITIONS DE TEST.....	15
I.2.1.	La capacité (Q).....	16
I.2.2.	L'état de charge (SOC).....	19
I.2.3.	La tension à vide (OCV).....	21
I.2.4.	La résistance interne (R_{int}).....	23
I.2.5.	L'énergie électrique (E_{elec}).....	27
I.3.	BESOIN ÉNERGÉTIQUE DES VÉHICULES ÉLECTRIFIÉS.....	28
I.3.1.	Puissance utile de traction d'un véhicule électrique.....	29
I.3.2.	Exemples de configuration de pack de batteries.....	31
I.4.	CARACTÉRISTIQUES MESURÉES D'UNE CELLULE LI-ION COMMERCIALE NEUVE.....	33
I.4.1.	Capacité d'une cellule Kokam 12 Ah.....	35
I.4.2.	Résistance interne et puissance à 10s d'une cellule Kokam 12 Ah.....	37
I.4.1.	OCV d'une cellule Kokam 12 Ah.....	40
I.4.2.	Énergie électrique d'une cellule Kokam 12 Ah.....	41
I.5.	CONCLUSION.....	42

I.1. Éléments constitutifs et principe de fonctionnement d'une cellule Li-ion

Une cellule Li-ion est composée principalement, comme l'illustre la Figure I-2, de :

- une électrode positive poreuse
- une électrode négative poreuse
- un séparateur poreux
- un électrolyte
- des collecteurs de courant.

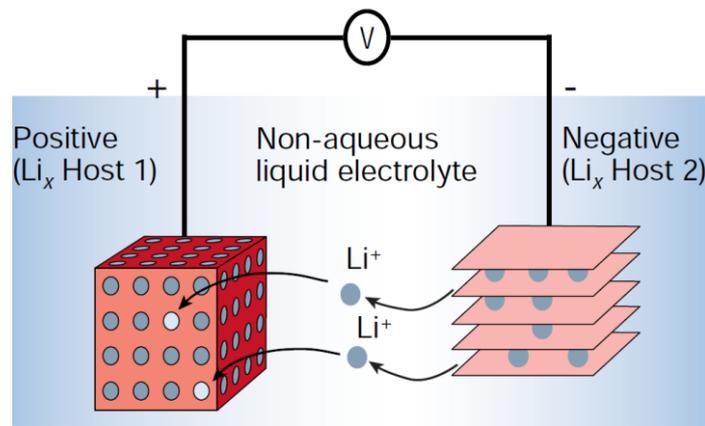


Figure I-2 Schéma et principe de fonctionnement d'une cellule Li-ion [7]

Son principe de fonctionnement repose sur l'échange réversible d'ions lithium, entre ses deux électrodes poreuses (Figure I-2). Les électrodes, négative et positive, baignent dans un électrolyte, liquide ou gel non aqueux, et sont le siège des réactions d'insertion/désinsertion des ions lithium. La différence de potentiel à vide, entre ces deux électrodes, est à l'image de leur structure cristalline, et de leur concentration en lithium. Cette différence de potentiel est à l'origine de la source de tension de la cellule.

Lors de la décharge, un ion lithium se désinsère de l'électrode négative (anode) par oxydation, en libérant un électron, puis migre et diffuse vers l'électrode positive (cathode) à travers l'électrolyte, comme l'indique (I-1).



À l'électrode positive, un ion lithium est réduit en se recombinant à un électron à l'interface électrode-électrolyte et s'insère par gradient de concentration dans les sites disponibles de la matière active, comme l'indique (I-2).



Lors de la recharge, le processus s'inverse et les ions Li^+ se réinsèrent dans la structure de la matière active de l'électrode négative (devenue cathode), permettant ainsi d'emmagasiner, à nouveau, de l'énergie dans la cellule.

Les électrons circulent dans un circuit extérieur, ce qui génère un courant électrique qui alimente une charge branchée aux bornes de la cellule Li-ion. Elle peut être ainsi considérée comme une source de tension idéale en série avec une résistance interne qui traduit les limitations de la cinétique des transferts de charges et de diffusion [10].

Les principaux mécanismes de déplacement de charges dans une électrode poreuse sont illustrés sur la Figure I-3. Sa partie gauche (a) représente une vue schématique de l'électrode avec ses éléments constitutifs : conducteur électronique, matériau actif, collecteur de courant et conducteur ionique (électrolyte). Sur la Figure I-3 (b), l'électrolyte assure le transport des ions Li^+ jusqu'à l'interface électrode-électrolyte où le transfert de charge a lieu. Ensuite, comme l'indique la Figure I-3 (c), le déplacement de ces électrons est assuré par la conduction électronique entre le collecteur de courant et le carbone conducteur jusqu'au matériau actif.

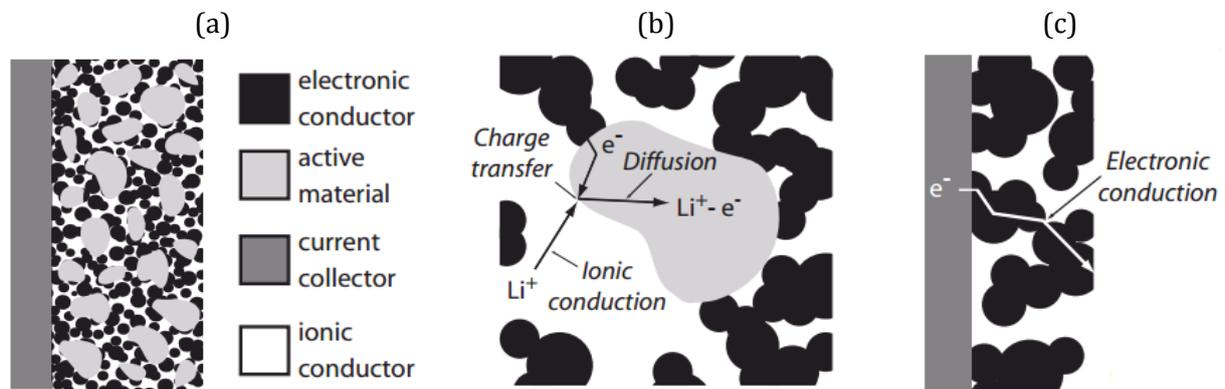


Figure I-3 Schéma d'une électrode poreuse (a) et des principaux mécanismes de conduction (b) ionique, (c) électronique [11]

Le bilan de matière et la conservation de charges sont respectés tout au long de ces transferts ioniques et électroniques. Toutefois, ces transferts peuvent être limités par la cinétique chimique des mécanismes d'insertion, de migration et de diffusion. Il s'agit d'une cinétique sensible à la température, à la sollicitation électrique, à la chimie et à l'état de vieillissement des supports électroniques et ioniques de ces transferts, à savoir l'électrolyte, la matière active et la porosité des électrodes [12].

I.1.1. Matériaux d'électrodes négatives

Les principaux matériaux d'électrodes négatives et un résumé de leurs caractéristiques sont présentés dans le Tableau I-1.

Tableau I-1 Principaux matériaux d'électrodes négatives [13]

Famille	Exemple de formule chimique	Abréviation	Potentiel nominal vs. Li ⁺ /Li (V)	Capacité spécifique (mAh.g ⁻¹)
lithium métallique	Li	Li	0	3800 - 4000
matériaux carbonés, graphite	Li _x C ₆	C	0,01 - 0,6	300 - 800
alliages (Si, Sn, Ge, Pb...)	LiSi	LiSi	0,3 - 0,4	1000 - 3500
à base de titane	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	LTO	1,55	180

À la différence du lithium métallique, le potentiel d'un matériau d'insertion pour électrodes négatives est « légèrement » au-dessus de zéro Volt vis-à-vis du couple redox Li⁺/Li (compris entre 0 et 1,5 V vs. Li⁺/Li). Le matériau est d'autant plus intéressant en densité énergétique et en longévité que le potentiel et la résistance électrique sont faibles, et que la capacité spécifique et l'efficacité coulombique sont élevées. Généralement, les technologies commercialisées ont une efficacité coulombique supérieure à 99,9 % et résistent à plus de 1000 cycles de charge-décharge entre les tensions limites d'utilisation.

Les matériaux carbonés sont les plus matures et les plus utilisés comme anodes de batteries Li-ion commerciales. Le graphite est le matériau phare car il présente une capacité spécifique de 350 mAh.g⁻¹ et un potentiel relativement bas (0,2-0,05 V vs. Li⁺/Li). Ce matériau est peu cher, abondant, présente une bonne conductivité électronique une faible expansion volumique (~ 10 %). Il est stable et supporte un grand nombre de cycles de charge/décharge [14].

Actuellement, la recherche se concentre activement sur le silicium comme nouveau matériau d'anodes. Ce matériau souffre d'une expansion volumique de l'ordre de 300 %, d'une relative faible efficacité coulombique (~ 98 %) et d'une faible conductivité électronique. Son emploi en tant qu'anode permettra de gagner environ 10 % de capacité supplémentaire, même si sa capacité spécifique est élevée (×10 par rapport au graphite). En effet, ce sont les matériaux d'électrodes positives commerciales disponibles qui limitent sa contribution [13].

Les matériaux à base de titanates sont intéressants en termes de stabilité dans une gamme de température élargie. Ce type de matériaux supporte des amplitudes de courant élevées pendant plus de 10 000 cycles de charge/décharge [15]. Toutefois, leur potentiel élevé et leur capacité spécifique relativement faible offre une densité d'énergie de l'ordre de 90 Wh.kg⁻¹.

I.1.2. Matériaux d'électrodes positives

Les matériaux d'électrodes positives sont des matériaux d'insertion qui opèrent à une tension nominale élevée vis-à-vis du potentiel de référence Li⁺/Li (> 3V) relativement aux matériaux des électrodes négatives. Toutefois, ils ont une capacité spécifique plus faible que celle des électrodes négatives (de 120 à 220 mAh.g⁻¹).

Quelques matériaux d'électrodes positives et un résumé de leurs caractéristiques sont présentés dans le Tableau I-2.

Tableau I-2 Principaux matériaux d'électrodes positives [13]

Famille	Exemple de formule chimique	Abréviation	Potentiel nominal vs. Li ⁺ /Li (V)	Capacité spécifique théorique (mAh.g ⁻¹)
oxydes lamellaires LiMO ₂ M=Co, Ni, Mn...	LiCoO ₂ LiNi _{0,8} Co _{0,15} Al _{0,05} O ₂ LiNi _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3} O ₂	LCO NCA NMC	> 4	160 200 180
oxydes type spinelle	LiMn ₂ O ₄	LMO	4	120
phosphates olivine LiMPO ₄ M= Ni, Mn, Fe...	LiFePO ₄	LFP	3,5	170
à base de soufre	Li ₂ S _n , n=1, 2, 3, 4, 6, 8	Li-S	2	1000

Les principaux matériaux commercialisés d'électrodes sont répartis en trois groupes correspondant à leur structure cristallographique : les oxydes lamellaires, les oxydes de type spinelle et les phosphates polyanioniques de structure olivine.

L'intérêt des oxydes réside dans leur haut potentiel de fonctionnement et leur capacité spécifique intéressante. La problématique liée à ces matériaux est due à la présence du cobalt, élément cher, toxique et instable. Les multiples substitutions du cobalt par le nickel, le manganèse et l'aluminium permettent de limiter ces problèmes [16]. Le NMC est actuellement un des matériaux en fort développement. Le LMO présente des avantages en termes de coût et de faible impact sur l'environnement. Toutefois, il est peu stable à température élevée.

Le fer-phosphate est un matériau abondant, peu cher et permet de développer des électrodes positives LFP stables et avec une densité d'énergie relativement élevée [17]. Toutefois, il souffre d'une faible conductivité électronique et ionique qui limite son utilisation pour des applications de haute puissance.

Parmi les quelques technologies de rupture, le lithium soufre a l'avantage d'avoir une capacité spécifique théorique élevée (> 1000 mAh.g⁻¹) [18]. L'inconvénient de cette cathode réside dans son faible potentiel faible vis-à-vis de Li⁺/Li (~ 2 V) et de sa faible durée de vie.

I.1.3. Electrolyte

Les électrolytes sont répartis en deux groupes : liquides ou gélifiés d'une part et solides d'autre part. Les électrolytes solides sont utilisés pour les microbatteries sous forme de films minces ou sous forme polymère pour les batteries lithium polymères. Les électrolytes liquides ou gélifiés sont utilisés dans les batteries Li-ion.

Un électrolyte doit être à la fois un bon conducteur ionique et un bon isolant électronique. Il doit être stable dans une large gamme de tension (0 à 5 V), de température (- 20 à + 150 °C) et doit rester inerte vis-à-vis des électrodes.

Il est principalement composé d'un sel de lithium dissout dans au moins deux solvants pour répondre aux critères précédents. Ces solvants doivent combiner à la fois une bonne constante

diélectrique et une faible viscosité, afin de faciliter le transport des ions. De même, ils doivent avoir un point de fusion et d'ébullition respectivement bas et haut, pour opérer dans la gamme de température souhaitée. Un exemple d'électrolyte est l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6) dissous dans un mélange de carbonate d'éthylène et de carbonate de diméthyle (EC/DMC) [19].

I.1.4. Processus de fabrication et formats de cellules au lithium

Les matériaux des électrodes sont initialement élaborés sous forme de poudres micrométriques, voire nanométriques, par broyage mécanique ou par synthèse chimique. Pour améliorer la structure mécanique de l'électrode, ces poudres sont mélangées à des liants polymères, comme le polyfluorure de vinylidène (PVDF), ou à base de cellulose, comme le carboxyméthylcellulose (CMC). La conductivité électrique des électrodes est améliorée par l'ajout d'un carbone noir nanométrique [13].

Ce mélange, appelé encre, est déposé sur des feuilles métalliques (cuivre pour l'électrode négative et aluminium pour l'électrode positive) de faible épaisseur ($\sim 10 \mu\text{m}$) puis calandré pour former les électrodes. Les électrodes, positive et négative, sont ensuite empilées et séparées physiquement par un séparateur poreux. Cet empilement est imbibé d'électrolyte, enroulé, puis scellé sous milieu anhydre et sans oxygène (sous argon, azote ou un mélange de gaz inerte) dans un boîtier étanche.

La mise en œuvre de ce procédé de fabrication de cellules au lithium commerciales conduit, comme l'illustre la Figure I-4, à différents formats : cylindrique, prismatique, pile bouton et sachet souple (pouch). Outre le coût de fabrication, le choix du format agit sur la densité énergétique de la cellule ainsi que sur la constitution et la compacité du module batterie.

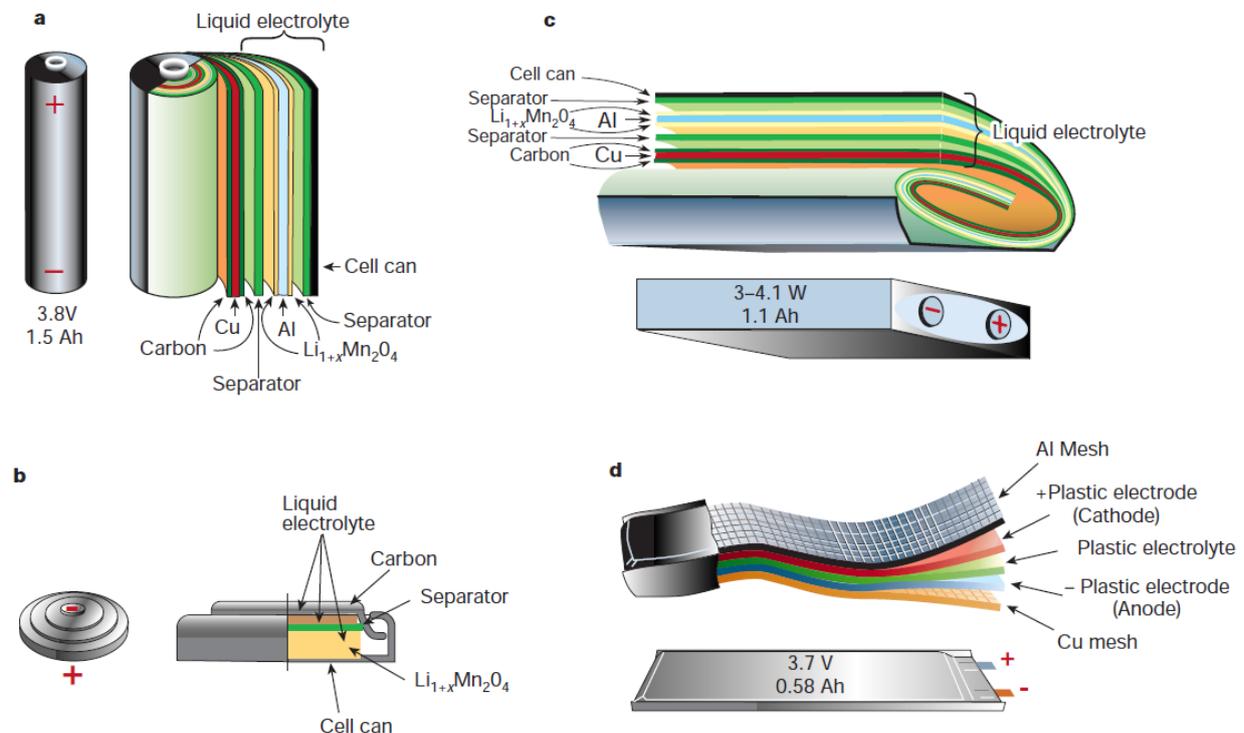


Figure I-4 Constituants et principaux formats des cellules au lithium : (a) cylindrique, (b) bouton, (c) prismatique, (d) en sachet souple [7]

Il est à noter que le lithium est initialement inséré dans les matériaux de l'électrode positive à la fabrication. Pendant la première charge de la cellule, une partie de ce lithium est consommée pour passiver l'électrode négative en initiant la création d'une couche solide à l'interface électrode-électrolyte SEI (*solid electrolyte interface* ou *interphase*). La perte initiale de ce lithium permet de stabiliser et de protéger l'électrode négative.

I.1.5. Nature et dynamique des phénomènes physiques présents

Une cellule Li-ion met en jeu plusieurs phénomènes physiques dont les effets interviennent avec des constantes de temps différentes, comme l'indique la Figure I-5 [20]. On peut les regrouper en effets rapides pour un état de charge sensiblement invariant (en bleu), ceux plus lents liés à une variation d'état de charge (en vert) et enfin ceux très lents liés au vieillissement (en orange).

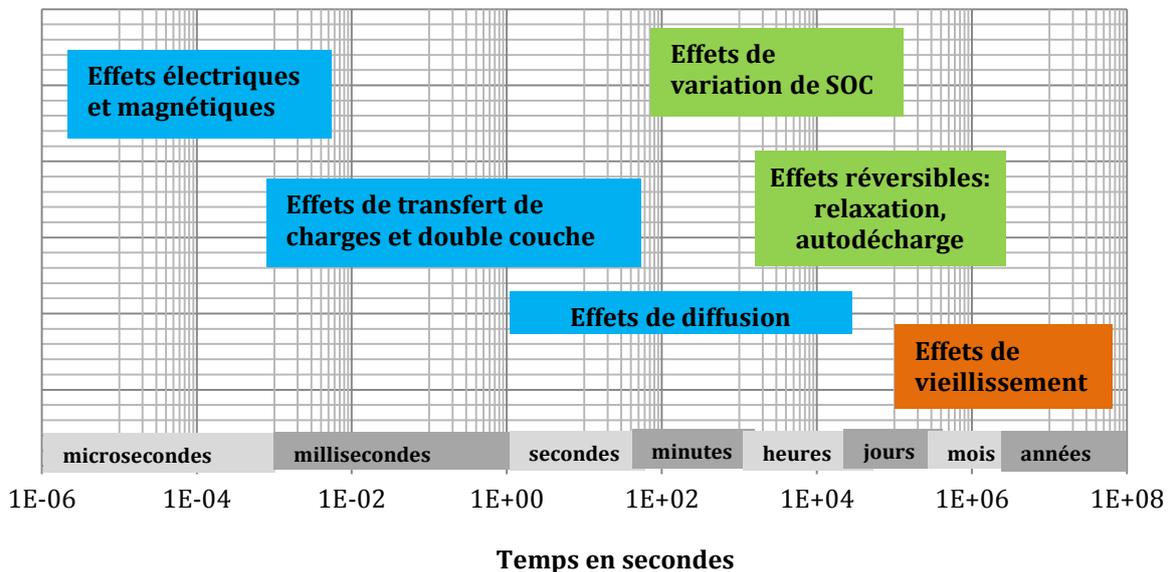


Figure I-5 Phénomènes intervenant dans une batterie à différentes échelles de temps [20]

Les phénomènes de transfert de charges regroupent les effets électriques purs très rapides (μs -ms) et ceux plus lents, comme la diffusion et la migration des espèces chimiques (s-h).

Les phénomènes correspondant à une modification notable de l'état de charge se manifestent lors du passage du courant qui induit des pertes Joule et donc un auto-échauffement de la batterie. Cette augmentation de la température influe sur la cinétique des phénomènes chimiques et modifie les performances électriques de la cellule, dont l'énergie disponible. De même, ces phénomènes provoquent des gradients de concentration qui nécessitent une relaxation suffisante avant de disparaître. Cette relaxation régénère sommairement les performances de la batterie avant que l'autodécharge ne s'impose.

Les phénomènes de vieillissement interviennent en continu tout au long de la vie de la batterie mais ne sont pas mesurables à des échelles de temps réduites. Il en résulte une perte de performance au cours du temps dont la quantification permet d'estimer l'état de santé de la batterie (relativement à une application donnée). La vitesse de cette perte de performance est sensible aux conditions d'usage.

I.2. Grandeurs caractéristiques et dépendance aux conditions de test

Les grandeurs caractéristiques d'une cellule Li-ion peuvent se classer en deux groupes : internes et externes. Les grandeurs caractéristiques internes (physiques et chimiques) comme les paramètres géométriques (taille des particules, épaisseur des électrodes) ou de conception (chimie des matériaux, concentration des espèces chimiques, électrolytes) sont importantes pour modéliser, étudier et caractériser la cellule selon une approche électrochimique. Toutefois dans le cadre de notre étude, seuls la tension, le courant, et la température à la surface de la cellule sont accessibles à la mesure. Ces paramètres physiques sont à l'image des grandeurs caractéristiques internes et en découlent.

Les grandeurs externes sont donc dérivées de la relation entre la tension et le courant, à différentes conditions de test. Ces grandeurs et leurs unités, souvent interdépendantes, sont résumées dans le Tableau I-3.

Tableau I-3 Principales grandeurs caractéristiques externes d'une cellule au lithium

Symbole	Définition	Unité
U	tension aux bornes	V
I	courant entrant (cha) ou sortant (dch)	A
OCV	tension en circuit ouvert	V
R_{int}	résistance interne	Ω
Q	capacité (coulométrique)	Ah
SOC	état de charge	s.u. (%)
E_{elec}	énergie électrique	Wh

Un exemple de tendances de sensibilité de la capacité aux conditions d'usage est présenté sur la Figure I-6. Il y apparaît que la capacité disponible diminue quand le courant augmente (c) et quand la température diminue (b). Elle diminue aussi avec le temps vieillissement calendaire (d) et avec le nombre de cycles d'usage (a). La Figure I-6 montre également que la tension à vide dépend de l'état de charge (e) et que la tension admet une réponse dynamique vis-à-vis d'une impulsion de courant qui traduit la cinétique de diffusion et des transferts de charges. Outre le sens de variation, les allures de ces courbes montrent que le comportement des cellules au lithium est fortement non linéaire.

Aussi, dans ce qui suit, les principales grandeurs caractéristiques d'une cellule (Tableau I-3) sont détaillées à travers les principales techniques permettant leurs mesures, résumées dans le Tableau I-4.

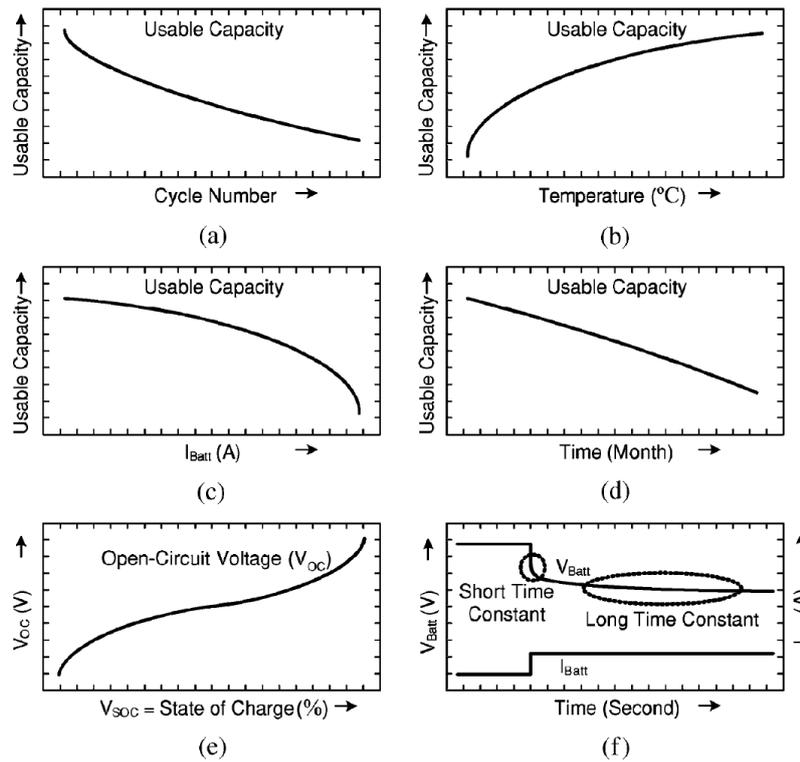


Figure I-6 Sensibilité de la capacité (a) au nombre de cycles, (b) à la température, (c) au courant, (d) au temps calendaire, (e) dépendance de l'OCV au SOC, (f) tension avec échelon de courant [21]

Tableau I-4 Principaux standards de tests pour cellules et pack batteries

Norme/standard	Types de tests
IEC 62660-1	Tests de performance de cellules lithium-ion dédiées à une application haute puissance (véhicules hybrides) ou haute énergie (véhicules électriques) [22]
ISO/DIS 12405-1	Tests de performance de packs de batteries pour véhicules électrifiés avec ou sans ses accessoires [23]
DOE Battery test manual (2008)	Manuel de test visant à mesurer les performances des cellules et de packs batteries de véhicules hybrides rechargeables et de les comparer à des objectifs préétablis [24]

I.2.1. La capacité (Q)

La capacité Q (en Ah) est la quantité de charge que peut délivrer (ou emmagasiner) une cellule, à un certain courant I , entre un état initial eta_{ini} et un état final eta_{fin} . Elle se calcule par intégration du courant selon la formule (I-3).

$$Q = \int_{eta_{ini}}^{eta_{fin}} Idt / 3600 \quad (I-3)$$

La plupart du temps, pour mesurer sa capacité, la cellule est précédemment complètement chargée en mode CC-CV (*constant current-constant voltage*). Le courant de charge est maintenu constant jusqu'à ce que la tension atteigne une limite haute U_{max} . Ensuite, c'est la tension qui est maintenue constante jusqu'à ce que le courant atteigne une limite basse I_{min} , signifiant la fin de charge. Cet état chargé constitue l'état initial (eta_{ini}) pour la mesure de capacité en décharge à courant constant jusqu'à ce que la tension atteigne une limite basse U_{min} pour laquelle le courant est coupé. L'état déchargé atteint constitue l'état final (eta_{fin}). La définition des critères limites en tension/courant, et donc celle des états initiaux et finaux, dépend de la chimie de la cellule, des protocoles de charge-décharge et sont fixés par le constructeur de la cellule ou par le constructeur automobile pour des soucis de performance, de sécurité et de durée de vie.

La capacité nominale d'une cellule Q_{nom} , également appelée C , est mesurée dans des conditions précises de courant et de température et elle est souvent reportées dans la fiche technique de la cellule. En pratique, lors des tests, notamment de capacité, les courants sont définis par rapport à Q_{nom} suivant (I-4) où n est le nombre d'heures théoriques nécessaires à décharger la quantité Q_{nom} de la cellule.

$$I = Q_{nom}/n = C/n \quad (I-4)$$

Ainsi, pour exemples, les courants de $C/2$ et $2C$ déchargent théoriquement la cellule, respectivement, en deux heures et une demi-heure.

Les conditions en courant et en température des tests de capacité Q selon différents standards sont résumées dans le Tableau I-5. Les normes IEC et ISO spécifient des tests à différents courant et température. Les courants $C/3$ et $1C$ sont pour représenter respectivement une application haute énergie et haute puissance. La norme ISO, quant à elle, spécifie des courants plus forts adaptés à tester des cellules à embarquer dans des véhicules hybrides. Le standard de test batterie DOE (*US Department of Energy*) propose de caractériser Q à un seul courant I_{hppc} (*High Power Pulse Current*) correspondant à une puissance P_{hppc} de 10 kW au niveau du pack et à une seule température.

Tableau I-5 Conditions des standards de tests de la capacité de cellules et pack batteries Li-ion

Norme/standard	Courant I_{test} (A)	Température T_{test} (°C)
IEC62660-1 [22]	$C/3, 1C$	-20, 0, 25, 45
ISO12405-1 [23]	$1C, 10C, I_{max}$	-18, 0, 25, 40
DOE Battery test manual [24]	I_{hppc} (10kW)	30

Un exemple de protocole de test de capacité pour une cellule de tensions maximale et minimale, respectivement U_{max} et U_{min} , est illustré dans la Figure I-7. Il comprend principalement trois étapes dans l'ordre chronologique suivant :

1. Recharger la cellule suivant le protocole préconisé par son constructeur,
2. Stabiliser la température pendant une durée suffisamment longue afin d'atteindre la température du test,
3. Décharger la cellule au courant du test jusqu'à atteindre U_{min} .

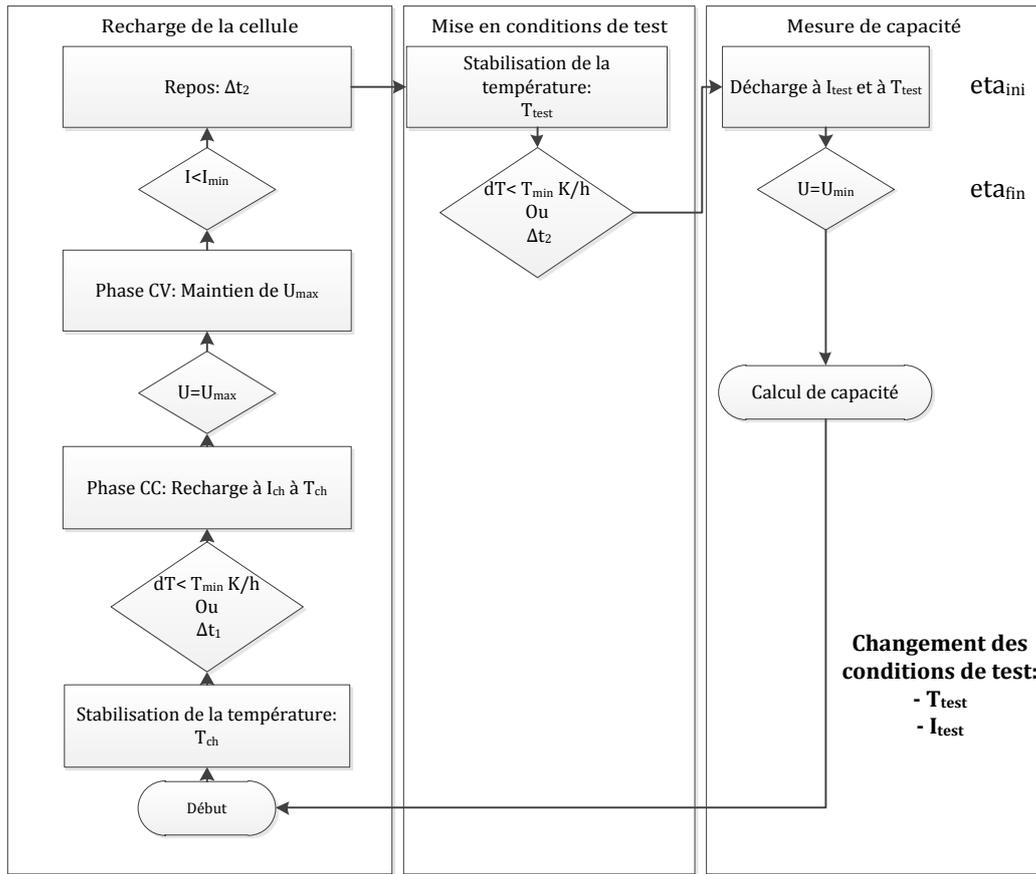


Figure I-7 Exemple de protocole de test de capacité pour une cellule au lithium

Selon les normes IEC et ISO, la recharge se fait généralement à $I_{ch} = 1\text{ C}$ et à $T_{ch} = 25\text{ °C}$, quelques soit le courant et la température de mesure de Q (I_{test} et T_{test}).

Selon le *Battery test manual*, la capacité d'un pack batteries se mesure à puissance constante (10 kW). Toutefois au niveau de la cellule, puissance et courant correspondant sont réajustés par rapport au nombre de cellules du pack grâce au facteur de taille batterie *BSF* (*Battery Size Factor*) suivant (I-5) et (I-6). Le protocole de test (Figure I-7) reste valable en remplaçant le courant de décharge par une puissance de décharge. La décharge continue jusqu'à atteindre U_{min} .

$$I_{hppc} = 10\text{ kW} / (U_{nom} \times BSF) \tag{I-5}$$

$$P_{hppc} = 10\text{ kW} / BSF \tag{I-6}$$

Il faut ajouter que la capacité Q est sensible à l'amplitude du courant, à la température de l'essai, et à la définition des critères eta_{ini} et eta_{fin} . Toutefois, elle reste inférieure à la capacité maximale Q_{max} que peut délivrer la batterie. Une charge ou décharge au-delà de Q_{max} , induit des réactions chimiques parasites comme la décomposition de l'électrolyte ou la dissolution des électrodes.

La Figure I-8 illustre une capacité mesurée à courant faible (C/5) à différentes température. Cette capacité Q se rapproche d'un palier qui représente Q_{max} quand la température augmente. Un courant plus faible ainsi que des conditions eta_{ini} et eta_{fin} moins restrictives permettent de s'approcher d'avantages de Q_{max} .

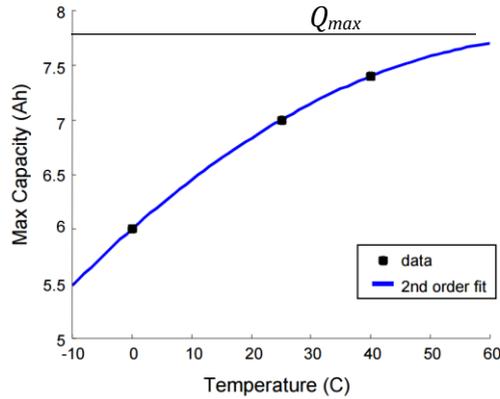


Figure I-8 Exemple de dépendance de la capacité maximale que peut délivrer une cellule Li-ion en fonction de la température de test [25]

I.2.2. L'état de charge (SOC)

Le SOC indique l'état de charge de la cellule. Il correspond à la charge restante Q_{res} (en Ah) ramenée à la capacité Q qu'elle peut délivrer dans certaines conditions. Q_{res} est la différence entre Q et Q_{dch} la quantité de charge déchargée de la cellule à partir d'un état « complètement » chargé (I-7). Ainsi, le SOC se calcule suivant (I-8).

$$Q_{res} = Q - Q_{dch} \quad (I-7)$$

$$SOC = Q_{res}/Q \quad (I-8)$$

Désormais, le SOC est sensible à la température, au courant, aux protocoles de recharge et de décharge de la batterie (états eta_{ini} , eta_{fin}) car il est directement lié à Q . Il est aussi sensible au vieillissement à cause de la diminution de la capacité au cours du temps (cf Figure I-6). Avec cette définition du SOC, la cellule peut atteindre les limites mathématiques de SOC 100% pour un état « complètement chargé » et de SOC 0% pour un état « complètement déchargé ».

Pour s'affranchir de cette ambiguïté, les normes internationales ont opté pour une mise à SOC toujours dans les mêmes conditions de température et de courant, calibré selon Q_{nom} . Un exemple de protocole de mise à SOC est présenté sur la Figure I-9. Les conditions de mise à SOC selon la norme choisie sont résumées dans le Tableau I-6.

Tableau I-6 Conditions de mises à SOC pour cellule et pack batterie selon différents standards

Norme/standard	Technique de mise à SOC
IEC62660-1	$T_{test} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ $I_{test} = C/3$ et $\Delta t_3 = (1-SOC) \times 3 \text{ h}$ pour application haute énergie $I_{test} = 1C$ et $\Delta t_3 = (1-SOC) \times 1 \text{ h}$ pour application haute puissance
ISO12405-1	$T_{test} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ $I_{test} = 1 C$ $Q_{res} = SOC \times Q_{nom}$
DOE Battery test manual	$T_{test} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ $I_{test} = I_{hppc}$ $Q_{res} = SOC \times Q_{nom}$

La mise à SOC consiste en deux étapes :

1. Recharger complètement la cellule selon la préconisation constructeur ou de la norme,
2. Décharger la quantité de charge Q_{dch} jusqu'à atteindre l'état de charge souhaité.

Généralement, les conditions de température de recharge et de mise à SOC sont identiques.

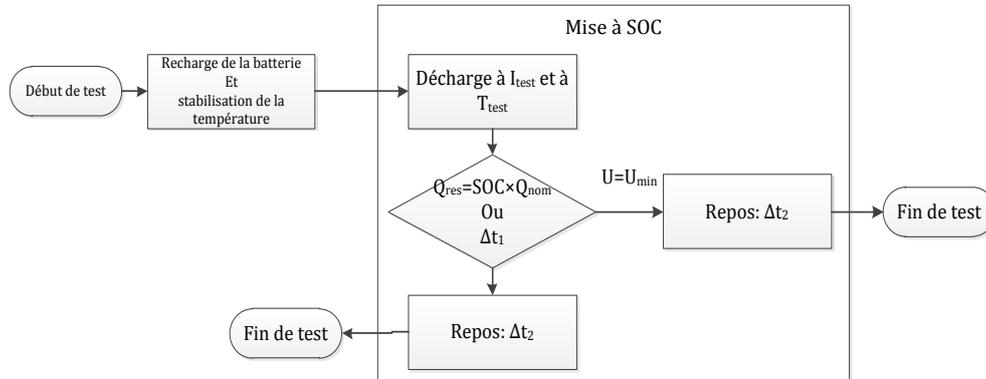


Figure I-9 Exemple de protocole de mise à SOC d'une batterie au lithium

Dubarry et al. considèrent que la définition de l'état de charge (I-8) est liée à l'application industrielle et est moins en lien avec l'équilibre thermodynamique de la cellule [26]. Ils différencient cet état de charge SOC_{eng} , (*engineering SOC*) par rapport au SOC_{thd} qui décrit l'énergie interne de la cellule. Ce dernier est défini par rapport à Q_{max} selon (I-9).

$$SOC_{thd} = Q_{res\%max} / Q_{max} \quad (I-9)$$

où $Q_{res\%max}$ est la quantité de charge restante que peut délivrer la cellule dans les mêmes conditions d'obtention de sa capacité maximale, Q_{max} . Avec cette définition, l'état de charge est moins sensible à la température et au niveau de courant. Toutefois, il demeure sensible au vieillissement à cause de la diminution de Q_{max} au cours du temps [26].

La Figure I-10 illustre les différences entre le SOC_{eng} et le SOC_{thd} en fonction de Q_{res} , relative à Q_{max} , pour une cellule de $Q_{nom} = 12$ Ah et de $Q_{max} = 13,5$ Ah. Les $SOC_{eng,max}$ et $SOC_{eng,min}$, ne correspondent donc pas respectivement à état complètement chargé ou déchargé de la cellule.

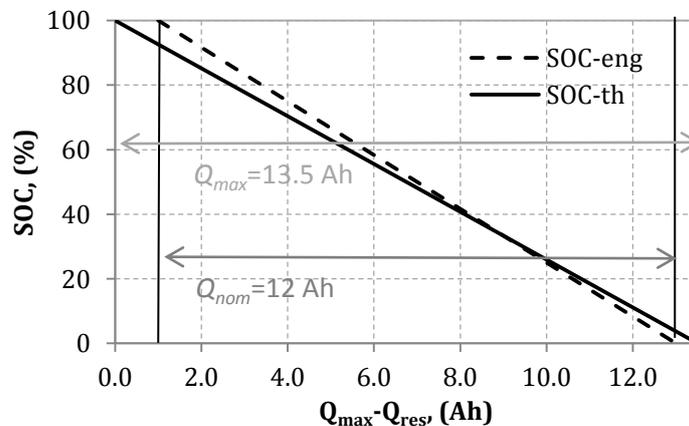


Figure I-10 Exemple illustrant la différence entre le SOC_{eng} et le SOC_{thd}

I.2.3. La tension à vide (*OCV*)

L'*OCV* (*Open Circuit Voltage*) est la tension à vide d'une cellule (mesurée à courant nul). Cette tension est la différence des potentiels (*OCP*, *Open Circuit Potential*) entre l'électrode positive (*OCP₊*) et la négative (*OCP₋*) suivant (I-10).

$$OCV = OCP_+ - OCP_- \quad (I-10)$$

Les potentiels des électrodes dépendent du taux d'insertion du lithium dans leur structure cristallographique et de la température. La tension qui en résulte est donc corrélée à l'état de charge de la cellule. Une mesure de l'*OCV* permet théoriquement de remonter au SOC_{thd} .

L'*OCV* est mesuré principalement avec deux techniques : la GITT (*Galvanostatic Intermittent Titration Technique*) ou par une charge-décharge à faible courant (par exemple C/20).

La GITT consiste à répéter des décharges (ou charges) partielles qui permettent de varier le *SOC* de la cellule. Ces phases sont à chaque fois suivies par un repos, plus au moins long (> 1 h), au bout duquel l'*OCV* est mesuré. Cette phase de repos est critique car il faut qu'elle soit suffisamment longue pour atteindre l'équilibre thermodynamique de la cellule avant que l'autodécharge ne s'impose. Sa durée peut être réajustée pour des *SOC* faibles où la cellule nécessite plus de temps de repos avant d'atteindre l'équilibre souhaité.

La Figure I-11 illustre un protocole de mesure de l'*OCV* selon la technique GITT.

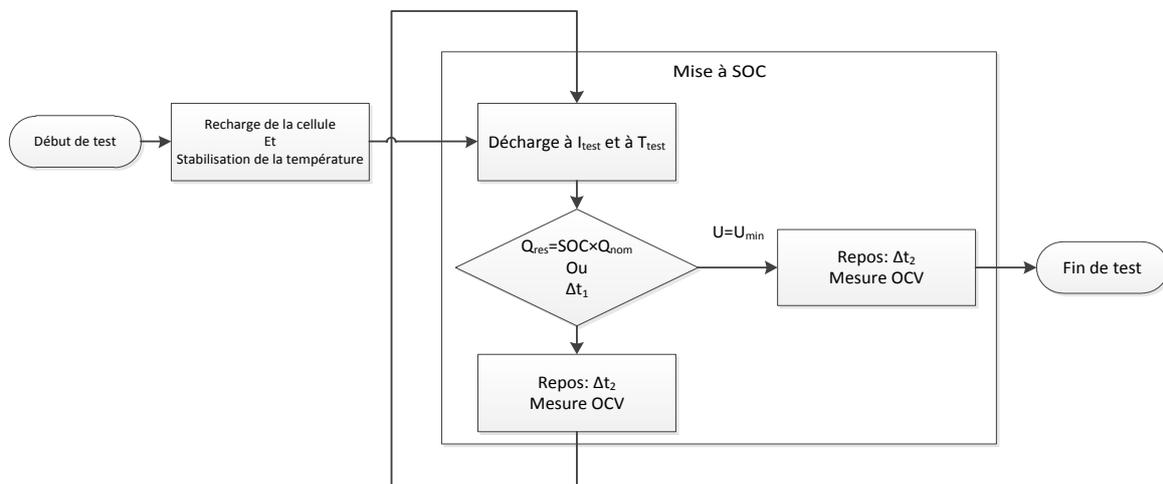


Figure I-11 Exemple de protocole de mesure d'*OCV* par GITT

Ce protocole est composé essentiellement des étapes suivantes :

1. Recharger la cellule selon le protocole préconisé par son constructeur,
2. Mise à *SOC* suivant le protocole décrit sur la Figure I-9,
3. Phase de repos au bout de laquelle l'*OCV* est mesuré,
4. Répéter les étapes 2 et 3 jusqu'à atteindre U_{min} sous courant.

La représentation de l'*OCV* en fonction du *SOC* est par conséquent sensible à la définition de l'état de charge de la cellule. Toutefois, cette sensibilité est réduite lorsque l'*OCV* est lié au SOC_{thd} ou directement aux Ah déchargés (repère absolu).

La Figure I-12 (a) et (b) représente les résultats d'une mesure de l'OCV suivant le protocole GITT. La Figure I-12 (c) illustre la sensibilité de la représentation de l'OCV en fonction du SOC_{eng} , surtout à 0 °C où Q est nettement plus faible qu'à 25 °C et à 45 °C.

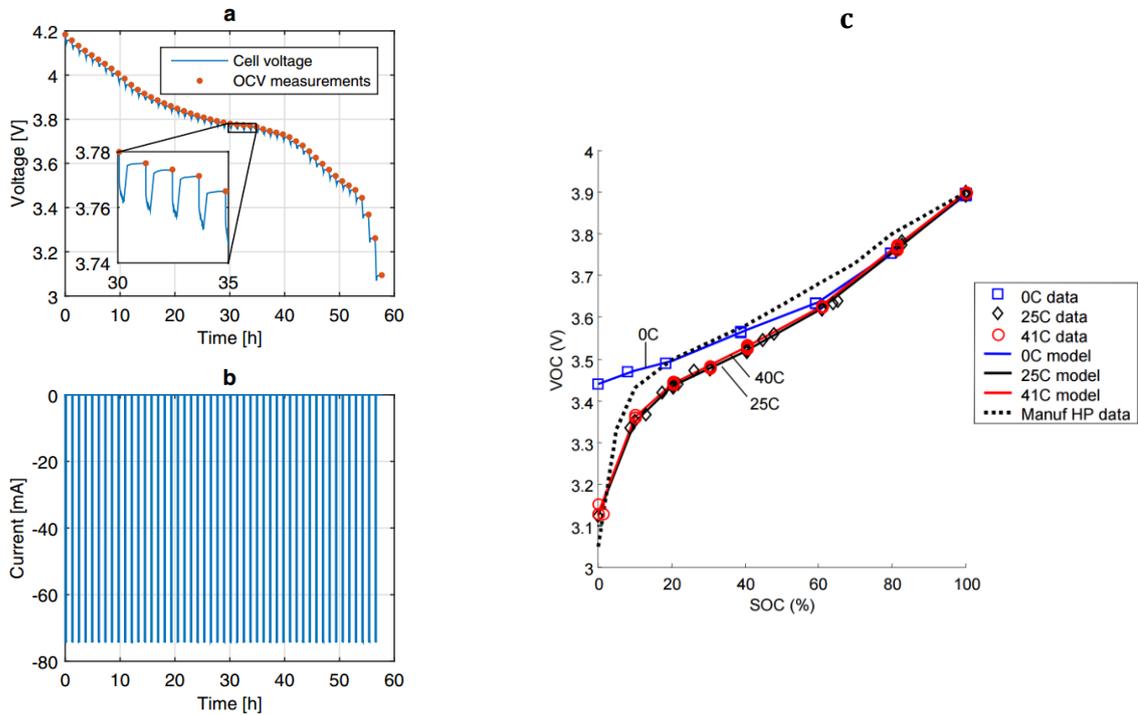


Figure I-12 Exemple de mesures d'OCV par GITT : (a)(b) méthode GITT en temporel [25], (c) résultats de GITT dans le plan OCV (SOC) à différentes températures [27]

La tension déterminée par l'intermédiaire d'une faible décharge (ou charge) est considérée comme un pseudo OCV (OCV_{ps}) car la polarisation dans ces conditions de mesures est faible. L' OCV_{ps} se rapproche donc d'avantage de l'OCV quand le courant est faible ($< C/20$) et la température est élevée.

La Figure I-13 illustre la sensibilité du pseudo OCV à la température et au vieillissement.

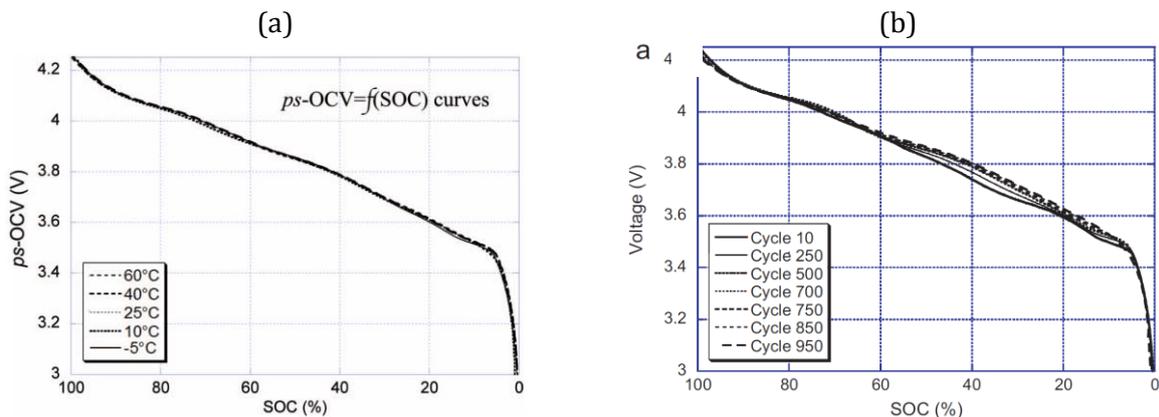


Figure I-13 Exemples d'OCV d'une cellule Li-ion mesurés par décharge à C/25 : (a) à différentes températures [28], (b) à différents états de vieillissement à 25°C [29]

L' OCV_{ps} est légèrement sensible à la température comme l'illustre la Figure I-13 (a). Toutefois, il est sensible au vieillissement à cause des déséquilibres qui augmentent, au cours du temps. Ces

déséquilibres sont visibles entre *SOC* 20 % et 60 % et sont dus en partie aux pertes du lithium cyclable et de la matière active (Figure I-13 (b)) [29].

Certaines technologies de batteries, à cathode en LFP, présentent des *OCV* plats (*flat OCV*), comme le montre la Figure I-14 où un zoom important a été réalisé sur l'*OCV*. En effet, le mécanisme d'insertion du lithium dans ce type de matériaux se fait en deux phases différentes qui coexistent (FP et LFP). Par analogie de la tension avec la température de l'eau, la température d'ébullition à pression atmosphérique stagne à 100 °C, en raison de l'existence des deux phases, gazeuse et liquide.

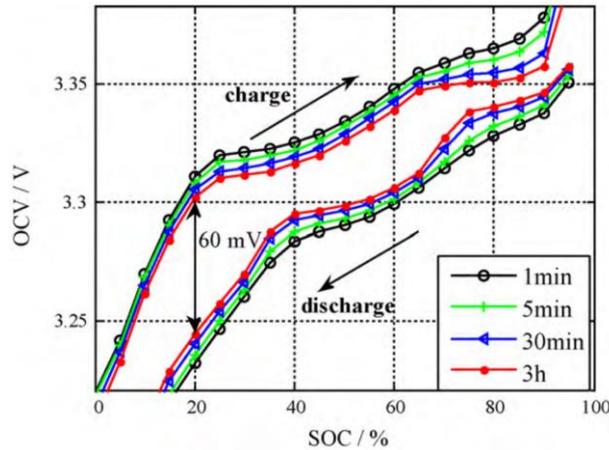


Figure I-14 Courbe d'*OCV* (*SOC*) d'une cellule LFP mesurée par GITT en charge et en décharge [30]

De plus, l'*OCV* de ces technologies de batteries mesurée en décharge est légèrement différente de celle mesurée en charge en raison d'une hystérésis (60 mV d'écart). La variation de l'*OCV* en fonction du *SOC* dans la Figure I-14 est un effet d'échelle. En effet, l'*OCV* ne varie que de 0,2 V d'un état chargé à un état déchargé. Pour des batteries à cathode en NMC, LMO, ou NCA, l'*OCV* varie de plus de 1,5 V. En effet, ces matériaux se comportent comme une solution solide vis-à-vis de l'insertion (désinsertion) du lithium et l'*OCV* peut varier entre 2,7 et 4,2 V [7].

I.2.4. La résistance interne (R_{int})

La résistance interne d'une batterie est sa propriété à s'opposer au passage d'un courant électrique. Cette résistance est à l'image de la cinétique des transferts chimiques, physiques et de l'état des matériaux des électrodes. Elle n'est donc pas statique comme la résistance ohmique d'un conducteur métallique. Cette résistance est dynamique, où à chaque temps de mesure le phénomène caractérisé ne sera pas le même. R_{int} se calcule en charge et en décharge suivant (I-11).

$$R_{int}(t) = \left| \frac{\Delta U}{\Delta I} \right| = \left| \frac{U(t) - U_0}{I(t) - I_0} \right| \quad (\text{I-11})$$

Cette résistance limite la puissance de la batterie qui se calcule suivant (I-12).

$$P_{elec}(t) = U(t) \times |U(t) - U_0| / R(t) \quad (I-12)$$

Où : $U(t)$ est la tension de la batterie à l'instant t

- U_0 la tension de la batterie juste avant l'impulsion de charge ou de décharge
- $I(t)$ est le courant de la batterie à l'instant t
- I_0 le courant de la batterie juste avant l'impulsion de charge ou de décharge

La mesure de la résistance interne et de la puissance de la batterie sont donc sensibles aux termes suivants :

- La température du test, T_{test}
- L'état de charge de la cellule, SOC
- Le sens du courant, charge ou décharge
- L'amplitude du courant, $I(t)$
- Au temps de mesure, t dans (11)
- À l'état de santé de la batterie

Quelques conditions de mesures issues des normes et standards de tests proposés sont résumés dans le Tableau I-7.

Tableau I-7 Conditions de mesure de la résistance selon les normes proposées [22,23,24]

Norme	T_{amb} (°C)	SOC (%)	Sens de courant	Amplitudes de courant (×C)	Temps de mesure (s)
IEC62660-1	-20 ; 0 ; 25 ; 40	20 ; 50 ; 80	charge	1/3 ; 1 ; 2 ; 5 ; 10 ; I_{max}	10
			décharge	1/3 ; 1 ; 2 ; 5 ; 10 ; I_{max}	
ISO12405-1	-18 ; 0 ; 25 ; 40	20 ; 35 ; 50 ; 65 ; 80	charge	0,75 I_{max}	0,1 ; 2 ; 10 ; 18
			décharge	I_{max}	
<i>DOE Battery test manual</i>	30	10 ; 20 ; 30 ; 40 ; 50 ; 60 ; 70 ; 80 ; 90	charge	0,75 I_{dch}	10
			décharge	$I_{dch} = I_{max}$ ou 2,5 I_{hppc}	

Les deux normes IEC et ISO proposent de mesurer R_{int} dans une large gamme de température, allant de -20 °C à 40 °C, contrairement au manuel DOE qui spécifie une température arbitraire de 30 °C. Toutefois, les trois standards préconisent la caractérisation de R_{int} à différent SOC allant de 10 % à 90 %. De même, à plusieurs courants compatibles avec différent degrés d'hybridation de véhicule électrifiés. R_{int} est mesurée par des impulsions qui durent jusqu'à 18 s, durée caractéristiques des phases d'accélération et de freinage.

La Figure I-15 illustre le protocole de mesure de R_{int} qui est composé principalement des étapes suivantes :

1. Recharger la cellule selon le protocole préconisé par son constructeur,
2. Stabilisation de la température,
3. Mise à SOC à la température d'essai,
4. Exécuter une impulsion de décharge suivie d'une impulsion de charge de même amplitude et de même durée, espacées d'une courte pause. Ceci permet de ne pas s'écarter du SOC et de la température de test,
5. Répéter les étapes 3 et 4 jusqu'à atteindre U_{min} (si décharge) ou U_{max} (si charge).

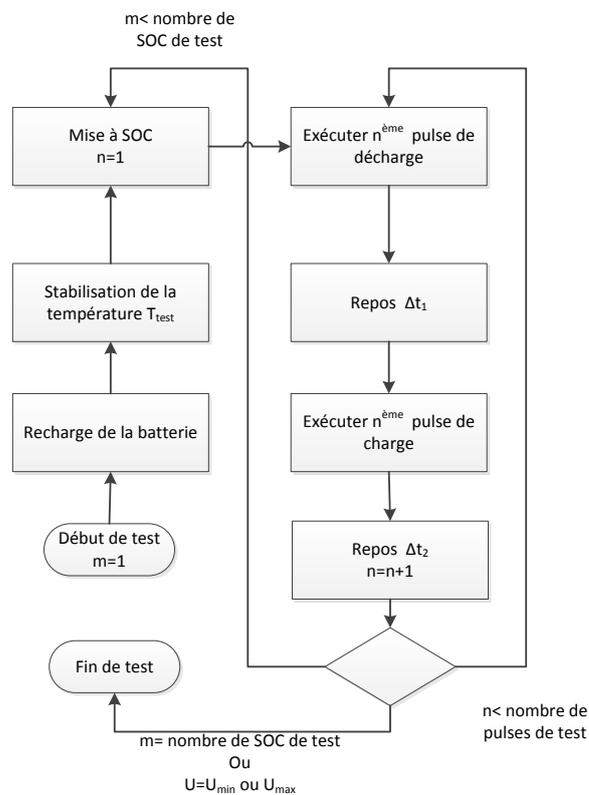


Figure I-15 Exemple de protocole de mesure de la résistance interne à différents SOC à température donnée

Un exemple d'impulsions successives à un certain SOC , exécutées selon la norme IEC62660-1 pour application haute puissance, est présenté sur la Figure I-16. Le choix des impulsions croissantes permet d'éviter les tensions limites afin de conserver un bilan de charge neutre après une succession de charge-décharge. Le choix des impulsions décroissantes peut limiter les variations thermiques entre les premières et les dernières impulsions.

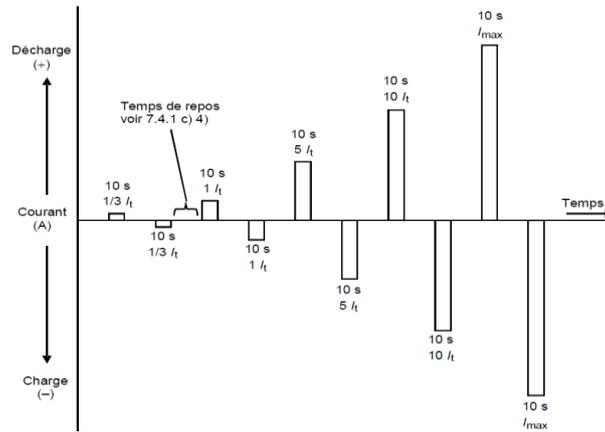


Figure I-16 Ordre des impulsions dans la détermination de R_{int} en fonction de SOC à température donnée [22].

La Figure I-17 illustre la dépendance de la résistance à la température, au SOC, au courant, et à l'état de santé de la cellule. Ces tests ont été exécutés sur une même cellule (Kokam SLPB10021621H, 40 Ah), à deux états de santé différents (capacité 42 Ah, état neuf ; et 38 Ah état vieilli) [31].

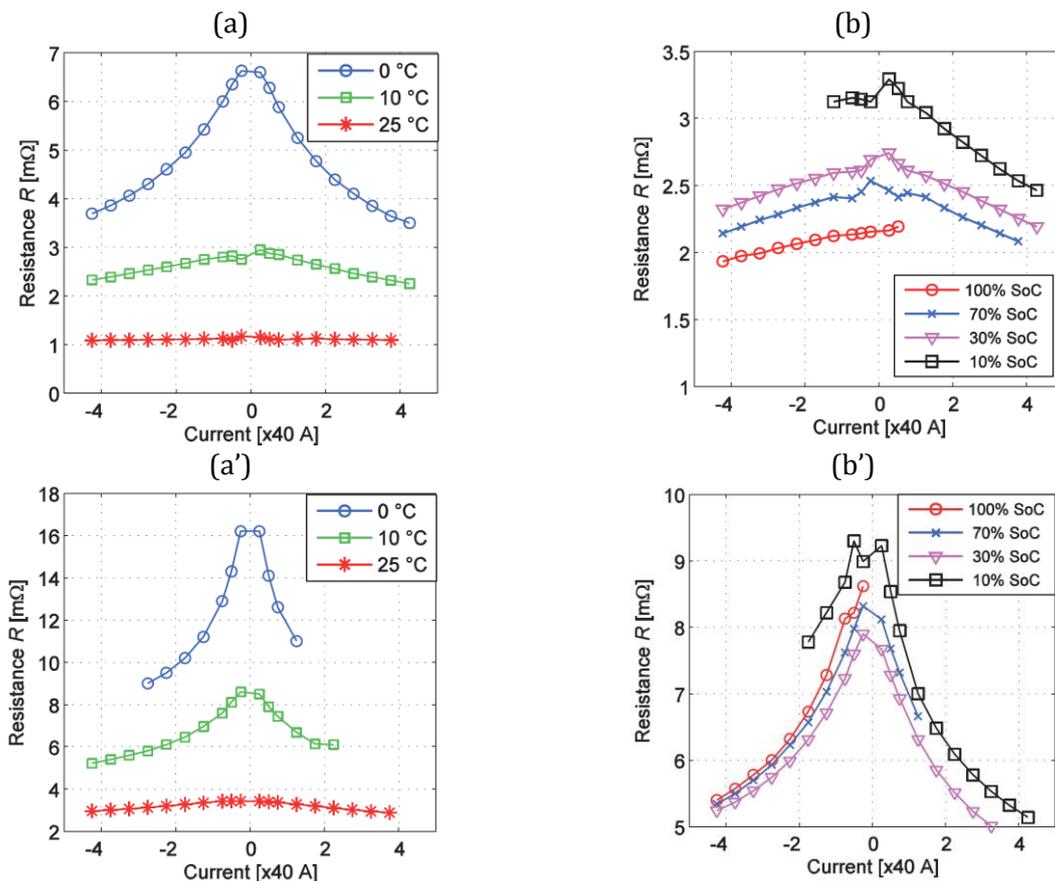


Figure I-17 Dépendance de la résistance aux conditions de mesures et à l'état santé : (a) en fonction du courant à trois températures à SOC 50% à un état neuf, (a') idem que (a) pour un état vieilli, (b) en fonction du courant à différents SOC à 25°C à un état neuf, (b') idem que (b) pour un état vieilli [31].

D'après la Figure I-17 (a), la résistance est maximale à faible courant et augmente à faible température. La résistance a quasiment doublé pour la cellule de capacité 38 Ah, comme l'illustre la Figure I-17 (a'). De même, la résistance augmente à bas SOC (Figure I-17 (b)), un comportement de plus en plus marqué avec le vieillissement (Figure I-17 (b')).

I.2.5. L'énergie électrique (E_{elec})

L'énergie d'une batterie E_{elec} (en Wh) représente la quantité d'énergie que peut délivrer la batterie en décharge à une certaine puissance entre un état initial eta_{ini} , batterie « chargée », et un état final eta_{fin} , batterie « déchargée », (I-13).

$$E_{elec} = \int_{eta_{ini}}^{eta_{fin}} UI dt / 3600 \quad (I-13)$$

Elle est mesurée simultanément avec la capacité de la batterie (Cf. I.2.1) et suivant le même protocole (normes IEC62660-1 et ISO12405-1). Elle est donc dépendante de la température et du courant en raison de la sensibilité de la capacité et de la résistance (donc la tension U) à ces facteurs.

Pour le *DOE Battery test manual*, l'énergie de la batterie est différenciée selon le mode d'utilisation du véhicule : maintien (CS, *Charge Sustaining*) ou épuisement de charge (CD, *Charge Depleting*). Ces énergies sont calculées pendant la mesure de la résistance interne de la batterie et entre les états de charges de la batterie où les niveaux requis de puissance (45 kW/BSF en décharge et 30 kW en charge) sont satisfaits. Selon l'exemple illustré dans la Figure I-18, les énergies en mode CD et CS sont respectivement égales à 4,56 kWh et 2,76 kWh.

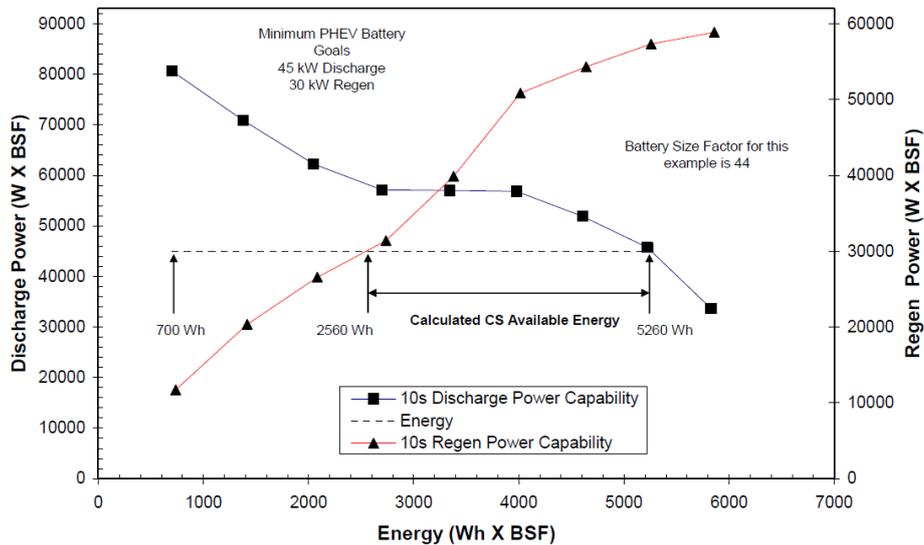


Figure I-18 Exemple de calcul de l'énergie d'une batterie selon le *DOE battery test manual*

I.3. Besoin énergétique des véhicules électrifiés

Dans cette partie, on se propose de présenter les assemblages des cellules Li-ion en lien direct avec le besoin en énergie et en puissance des véhicules électrifiés. Les ordres de grandeurs de cette puissance permettent de remonter en fonction de la configuration des packs à l'amplitude de courant par cellule. Ce qui permettra de faire le lien entre les gammes de courant de test préconisées par les normes (Tableau I-5 et le Tableau I-7) et le degré d'hybridation du véhicule.

Une représentation schématique de quatre possibilités de chaînes de traction pour véhicules électrifiés est illustrée dans la Figure I-19.

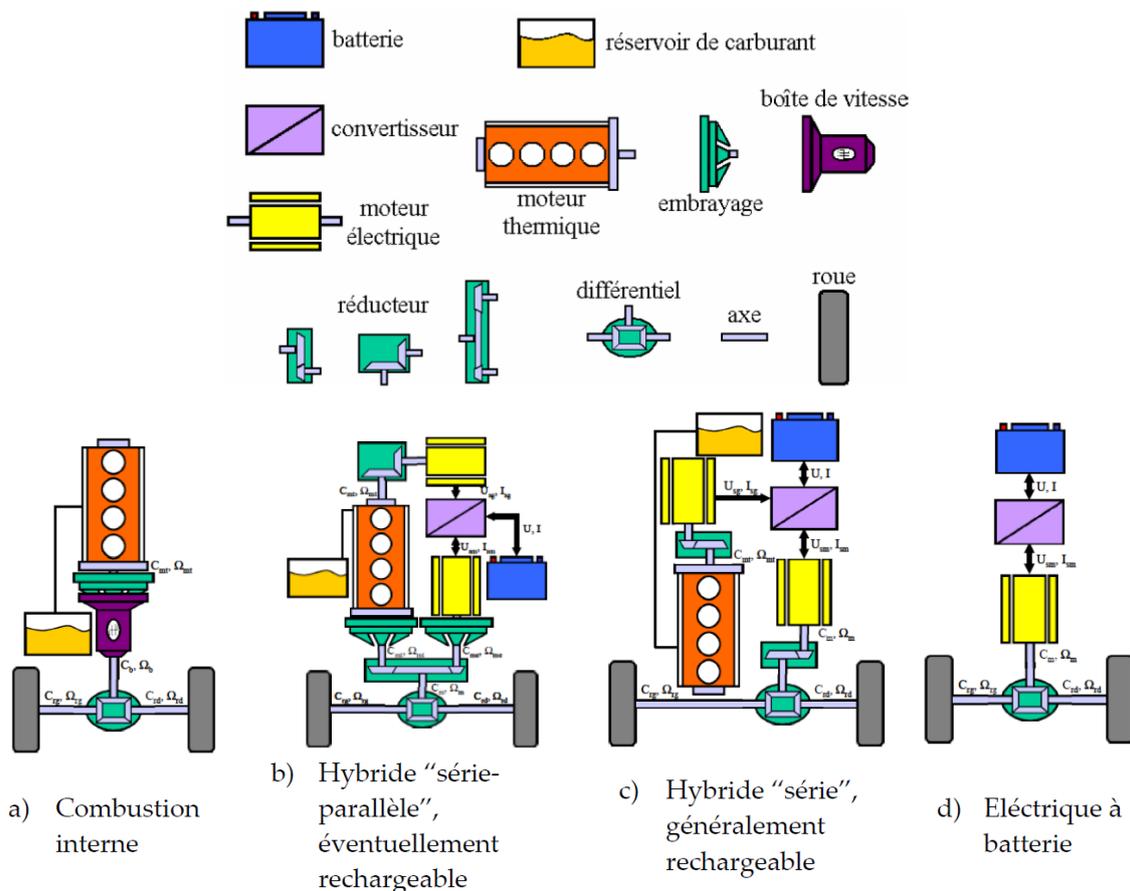


Figure I-19 Représentation schématique de quatre possibilités de chaînes de traction [32]

La motorisation à combustion interne, Figure I-19 (a), est centrée autour d'un moteur thermique alimenté en combustible par un réservoir de carburant. L'hybridation, Figure I-19 (b), utilisée par Toyota sur sa Prius, ajoute une génératrice et un moteur électrique. Les moteurs thermique et électrique peuvent propulser simultanément le véhicule. Cette chaîne de traction

peut devenir rechargeable lorsque le véhicule peut être connecté sur le réseau pour recharger les batteries, qui permettront de parcourir plusieurs dizaines de kilomètres en roulage électrique. L'hybridation, Figure I-19 (c), est généralement le cas d'un véhicule électrique à prolongateur d'autonomie comme la BMW i3, où seul le moteur électrique peut propulser les roues. Le moteur thermique sert alors uniquement à recharger les batteries par l'intermédiaire d'une génératrice. Enfin, la motorisation électrique, Figure I-19 (d), n'a qu'un moteur électrique alimenté par des batteries comme la Renault Zoé ou la Nissan Leaf, permettant de parcourir en général plus d'une centaine de kilomètres. Notre travail va se concentrer exclusivement sur la chaîne de traction tout électrique.

Cette chaîne de traction comprend un pack batteries, un convertisseur, une machine électrique (moteur électrique), et un différentiel qui ont les fonctions suivantes :

- Le pack batterie fournit l'énergie électrique nécessaire pour faire avancer le véhicule. Il permet aussi de stocker l'énergie électrique pendant le freinage ;
- Le convertisseur change la tension continue de la batterie en alternatif triphasé et garantit une tension de sortie compatible avec la machine électrique. Il est réversible pour permettre la récupération d'énergie pendant le freinage ;
- La machine électrique convertit l'énergie électrique en une énergie mécanique, et inversement pendant le freinage. Le moteur sans balais (*Brushless*) est très utilisé pour des raisons de fiabilité, de puissance massique et de facilité de régulation électronique ;
- La transmission permet de distribuer la vitesse de rotation du moteur électrique et de l'adapter aux roues. Il peut intégrer un ou plusieurs rapports de réduction.

I.3.1. Puissance utile de traction d'un véhicule électrique

Dans cette partie, la puissance utile à l'avancement d'un véhicule électrique est présentée d'une manière simplifiée. Un travail plus complet est présenté dans la thèse de Pierre Caillard dont l'objet d'étude est d'optimiser une chaîne de traction électrique et de son contrôle par modélisation multiphysique [33].

En mouvement, un véhicule est constamment soumis à la résistance de l'air, les frottements en roulement des pneus, et à la gravité comme l'illustre la Figure I-20.

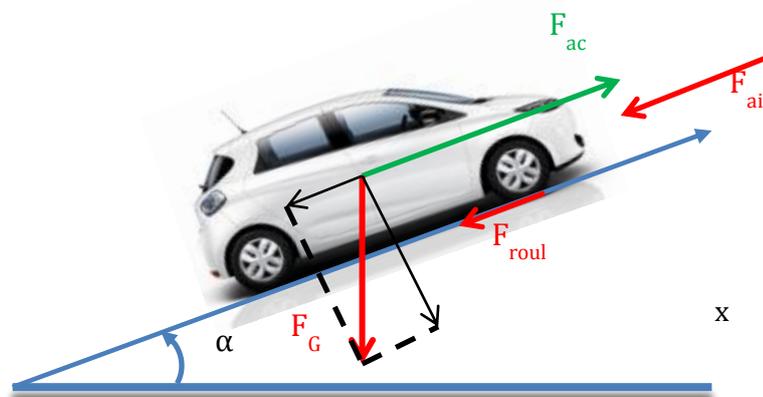


Figure I-20 Inventaire simplifié des forces appliquées sur un véhicule en pente

Ces forces et leurs puissances développées sont résumées dans le Tableau I-8.

Tableau I-8 Résumé des forces appliquées sur un véhicule en pente et leur puissance développée

	Force	Puissance développée
Accélération	$F_{acc} = m \frac{dV}{dt}$	$P_{ac} = F_{acc}V$
Résistance de l'air	$F_{air} = \frac{1}{2} Cx \rho S V^2$	$P_{air} = F_{air}V$
Frottement de roulement	$F_{roul} = bmg$	$P_{roul} = F_{roul}V$
Effet de gravité en pente	$F_{Gx} = pt.mg$	$P_{Gx} = F_{Gx}V$

- Où :
- m : masse du véhicule en kg.
 - g : accélération de la pesanteur à la surface de la Terre en $m.s^{-2}$
 - ρ : la masse volumique de l'air en $kg.m^{-3}$
 - Cx : le coefficient aérodynamique du véhicule
 - S : surface de contact, en m^2
 - V : la vitesse du véhicule, en $m.s^{-1}$
 - b : coefficient de frottement des pneus. Il dépend de la masse du véhicule et de la pression des pneus.
 - Pt : la pente topographique qui est le rapport entre la différence d'altitudes entre deux points et la distance horizontale qui les sépare. Nombre compris entre 0 et 1.

D'après la relation fondamentale de la dynamique l'accélération du véhicule obéit à (I-14).

$$F_{acc} = F_{utile} - (F_{air} + F_{roul} + F_{Gx}) \quad (I-14)$$

La puissance utile est donc régie par l'équation (I-15).

$$P_{util}(t) = \frac{1}{2} Cx \rho S V^3 + (pt + b)mgV + m \frac{dV}{dt} V \quad (I-15)$$

À vitesse constante ($\frac{dV}{dt} = 0$, et $F_{ac} = 0$), la puissance utile nécessaire à l'avancement d'un véhicule est donc déduite à partir de l'équation (I-16).

$$P_{utile,per} = \frac{1}{2} Cx \rho S V^3 + (pt + b)mgV \quad (I-16)$$

Pour un véhicule classique (spécifications en Tableau I-9), l'énergie utile à son déplacement à $100 km.h^{-1}$ sur un trajet plat est de 10 kW. Cette puissance se divise en 7 kW pour les frottements de l'air et de 3 kW pour les frottements des pneus en roulement. Cette puissance (10 kW) correspond à de référence pour les tests du *DOE Battery test manual*.

Tableau I-9 Principales caractéristiques d'un véhicule léger, profilé, et avec des pneus bien gonflés

m (kg)	Cx	S (m^2)	b
1000	0,32	1,8	0,012

Elle ne prend pas en compte le confort comme le chauffage ou la climatisation, la gestion thermique du pack, ou l'éclairage, qui augmentent considérablement la consommation du véhicule. D'autres facteurs comme la pente, l'accélération et la vitesse du vent peuvent modifier nettement ce niveau de puissance.

I.3.2. Exemples de configuration de pack de batteries

Un pack batteries est un assemblage de plusieurs modules afin d'atteindre un niveau de tension et de puissance compatible avec le moteur électrique et pour satisfaire le besoin en énergie du véhicule. Un module est une mise en série (S) et en parallèle (P) de cellules. Ils sont parfois assemblés en stacks qui sont regroupés pour former le pack.

Quelques configurations de pack batteries de véhicules électrifiés commerciaux sont résumées dans le Tableau I-10. Il présente également des exemples d'amplitudes de courants par cellule, selon la puissance nécessaire à avancer le véhicule à une certaine allure en régime établi (50 ou 100 km.h⁻¹) sur une pente (0 ou 5 %).

Tableau I-10 Résumé des principales caractéristiques de conception de quelques véhicules électrifiés commerciaux ainsi que les gammes de courants électriques en fonction de la puissance débitée du pack [34,35].

Marque	Toyota	Ford	Chevrolet	BMW	Renault	Tesla
Modèle	Prius (2013)	Fusion (2013)	Volt (2013)	i3 REX (2014)	Zoé	S
Type	HEV	PHEV	PHEV	BEV	BEV	BEV
Masse à vide (kg)	1370	1450	1721	1200	1468	2100
Cx	0,29	0,275	0,281	0,29	0,28	0,24
S (m²)	1,98	2,1	2,21	2,38	2,67	2,4
b	0,012	0,012	0,012	0,012	0,012	0,012
Énergie Pack (kWh)	4,5	7,6	16,5	18,8	26	85
Configuration	56S1P	84S1P	96S1P	96S1P	96S2P	96S74P
BSF	56	84	96	96	192	7104
Tension (V)/Capacité élément (Ah)	3,7/21,5	3,7/26	3,7/45	3,7/60	3,75/36	3,6/3,1
P_{max} moteur électrique (kW)	60	88	111	125	65	310
P_{util}@100km.h⁻¹ (kW)	11,9	12,2	13,6	12,8	14,4	14,3
P_{util}@50km/h (kW)	3,2	3,3	3,8	3	3,6	4,4
P_{util}@100km.h⁻¹ @5% de pente (kW)	30,4	31,9	37	29	34,4	42,8
P_{util}@50km.h⁻¹ @5% de pente (kW)	12,4	13,1	15,5	11,2	13,6	18,6
I_{HPPC} (A)/~C-rate	48.2/2C	32/1C	28.15/(C/2)	28.15/(C/2)	13.8/(C/3)	0.4/(C/10)
I@P_{max}/~C-rate	289/12C	283/11C	312/7C	434/7C	91/2.5C	12/4C

D'après le Tableau I-10, la gamme de courant par cellule pour des véhicules électrifiés est comprise entre C/3 (à 10 kW) et 12 C (à puissance maximale du moteur). Cette gamme se divise en trois groupes : C/3 à 4 C pour les véhicules électriques, C/2 à 7 C pour les véhicules hybrides rechargeables, et de 1 C à 12 C pour les véhicules à faible degré d'hybridation. Les normes de tests sont donc en adéquation avec l'application automobile visée.

La pente augmente nettement la demande en puissance du véhicule pour garder une même allure par rapport à un trajet plat. En effet, la puissance nécessaire pour rouler à 100 km.h⁻¹ ou à 50 km.h⁻¹ est respectivement 2,6 à 4 fois plus importante entre un trajet plat et un trajet en pente à 5 %. Autrement, le véhicule consomme autant pour rouler à 50 km.h⁻¹ en pente à 5 % qu'à 100 km.h⁻¹ sur un trajet plat, comme l'illustre la Figure I-21.

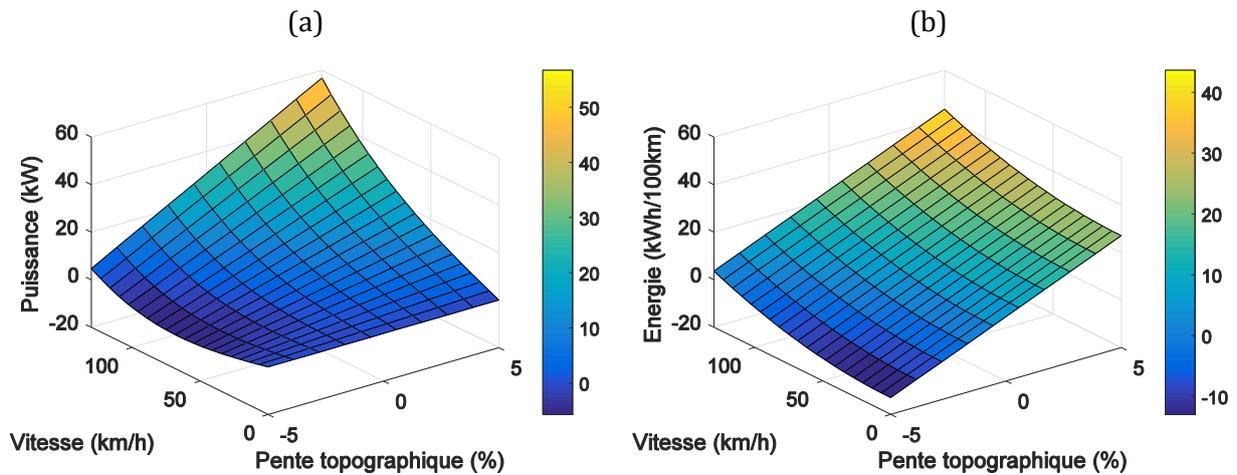


Figure I-21 Puissance utile (a) et énergie par 100km (b) nécessaire à l'avancement d'une Renault Zoé à vitesse constante en fonction des différentes pentes

L'accélération nécessite aussi une puissance élevée pendant un court laps de temps. À titre d'exemple, pour qu'une Tesla S accélère de 0 à 100 km.h⁻¹ en 5 s, la puissance maximale calculée selon (I-15) est de l'ordre de 326 kW.

I.4. Caractéristiques mesurées d'une cellule Li-ion commerciale neuve

Cette partie présente des mesures des principales caractéristiques d'une cellule commerciale au lithium (Kokam, SLPB70205130P). La cellule testée est neuve et composée d'une électrode négative en graphite, d'une électrode positive en NMC et d'un électrolyte gélifié. Elle est destinée à des applications hautes puissance. Ses caractéristiques sont résumées dans le Tableau I-11.

Tableau I-11 Caractéristiques de la cellule Kokam 12 Ah

No	Grandeur	Valeur	Remarque
1	Capacité nominale : Q_{nom}	12 Ah	charge à C/5 et décharge à C/2
2	Tension nominale : U_{nom}	3,7 V	
	Tension minimale : U_{min}	2,7 V	
	Tension maximale : U_{max}	$4,2 \pm 0,03$ V	
3	Courant maximum de charge en CC	36 A	Condition de fin de charge C/20 Température de charge 23 ± 3 °C
4	Impulsion de courant maximum en décharge	240 A	< 10 s
	Courant continu maximum en décharge	180 A	
5	Températures d'usage	Charge de 0 à 45 °C Décharge de -20 à 60 °C	

Nous avons effectué ces mesures sur la plateforme CACYSSÉE (CARactérisation et CYclage des Systèmes de Stockage d'Énergie Embarqués) de l'IMS-Bordeaux dans le cadre de cette thèse. Ces mesures ont pour objectifs de :

1. Déterminer la sensibilité de la capacité de la cellule aux conditions de mesures,
2. Définir et mesurer sa capacité maximale,
3. Caractériser son comportement électrothermique en fonction de la sollicitation électrique et de la température de test,
4. Obtenir une représentation mathématique de l'OCV en fonction de son état de charge la moins sensible aux conditions d'essais,
5. Déterminer une loi de variation de la résistance électrique interne en fonction de la température et de l'état de charge,
6. Caractériser l'énergie et la puissance de la cellule en fonction de différentes sollicitations électriques dans une plage de température relativement large.

La cellule est testée selon la norme IEC62660-1 et le *DOE battery test manual*. Pour ce dernier, la configuration du pack de la Toyota Prius (Tableau I-10) a été choisie pour déterminer I_{hppc} et P_{hppc} . Afin d'atteindre un niveau de tension, de puissance et d'énergie équivalent, le facteur de taille BSF est égal à 112 (2P56S). I_{hppc} et P_{hppc} sont égaux respectivement à 2 C (24 A) et à 90 W.

Les mesures sont effectuées par le moyen d'un multi-potentiostat (Biologic BCS815) et la cellule est placée dans une chambre climatique (Climats 220 litres). Un thermocouple (type K) est placé au milieu de la surface de la cellule, selon les préconisations de la norme IEC 62660-1 [22], afin de mesurer sa température de peau.

La tension, le courant et la température de la cellule sont mesurés chaque 1 s et/ou une variation de tension $|\Delta V|$ de 10 mV.

Les différentes conditions de test (16) de la capacité en décharge Q de la cellule sont résumées dans le Tableau I-12. La capacité Q est mesurée selon le protocole détaillé dans la Figure I-7 et calculée selon l'équation (I-3). Les valeurs des mesures sont résumées dans Annexes-Tableau 1 et Annexes-Tableau 2.

Tableau I-12 Conditions de tests de la capacité de la cellule Kokam 12 Ah neuve

Décharges à courant constant	
Stabilisation de la température avant décharge de 6 h ou $\Delta T < 1$ K/h	
T_{test} (°C)	-18, 0, 25, 45
I_{test} (A)	-4, -12, -24
Décharges à puissance constante	
T_{test} (°C)	-18, 0, 25, 45
P_{test} (W)	-90 W
Condition de recharge de la cellule avant chaque décharge	
Stabilisation de la température avant décharge de 6 h ou $\Delta T < 1$ K/h Charge CCCV à $T_{ch} = 25$ °C (CC à $I_{ch} = 12$ A, CV à $U_{max} = 4,2$ V jusqu'à $I_{min} = 0.6$ A) Repos ($I = 0$ A) pendant $\Delta t = 1$ h après chaque charge et chaque décharge	

La résistance électrique interne de la cellule est mesurée selon le protocole illustré par la Figure I-15. La résistance est calculée après 10 s d'impulsion selon l'équation (I-11). La puissance instantanée électrique est calculée à la fin de chaque impulsion suivant (I-12). Les températures de test et les valeurs des impulsions exécutées à chaque SOC sont résumées dans le Tableau I-13. Les valeurs mesures sont résumées dans Annexes-Tableau 4. Les mesures de l'OCV correspondant à la tension après chaque repos d'une heure sont résumées dans Annexes-Tableau 3.

Tableau I-13 Conditions de mesures de la résistance interne de la cellule Kokam 12 Ah

Série d'impulsions de 10s exécutées dans un ordre croissant pour chaque SOC				
I_{test} (A) / T_{test} (°C)	-18	0	25	45
-4	Exécutés à SOC = 80 %, 65 %, 50 %, 35 %, 20 % Les SOC sont définis selon (I-8) par rapport à $Q = Q_{nom}$. Le changement de SOC se fait à $I = -12$ A à T_{test} selon le protocole Figure I-9 $\Delta t = 1$ h après chaque mise à SOC $\Delta t = 20$ min après chaque impulsion			
4				
-12				
12				
-24				
24				
-60				
60				
-120				
120				
Condition de recharge de la cellule				
Stabilisation de la température 6 h ou $\Delta T < 1$ K/h Charge CCCV à $T_{ch} = 25$ °C (CC à $I_{ch} = 12$ A, CV à $U_{max} = 4,2$ V jusqu'à $I < I_{min} = 0,6$ A) Repos ($I = 0$ A) pendant $\Delta t = 1$ h après chaque charge et chaque décharge				

I.4.1. Capacité d'une cellule Kokam 12 Ah

La Figure I-22 illustre les résultats de mesure de Q selon les conditions présentées dans le Tableau I-12.

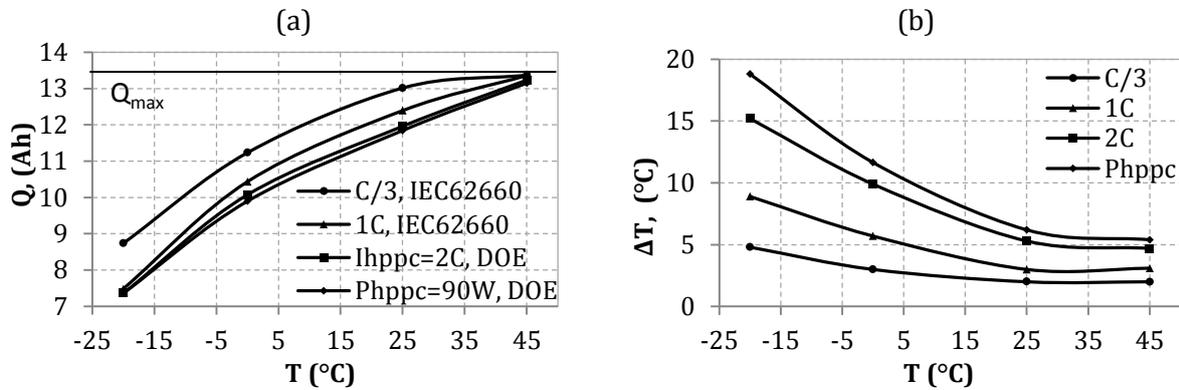


Figure I-22 Capacité mesurée à différents T_{amb} et I_{test} (a) et auto-échauffements correspondant (b)

Selon la Figure I-22 (a), la capacité de la cellule diminue quand le courant augmente et la température diminue. Toutefois, l'influence du courant devient faible à température élevée (45°C), où Q atteint un palier proche de Q_{max} . La Figure I-22 (b) représente l'auto-échauffement correspondant aux tests de capacité. Le passage de courant génère un auto-échauffement de la cellule qui est dû à l'effet Joule. Ce dernier est proportionnel au carré de l'amplitude du courant et à la résistance interne de la cellule. Il est donc maximal à faible température et à fort courant et peut atteindre jusqu'à 18°C, comme l'indique la Figure I-22 (b).

Les Figure I-23 (a) et (b) présentent la tension et la température de peau de la cellule pendant la décharge.

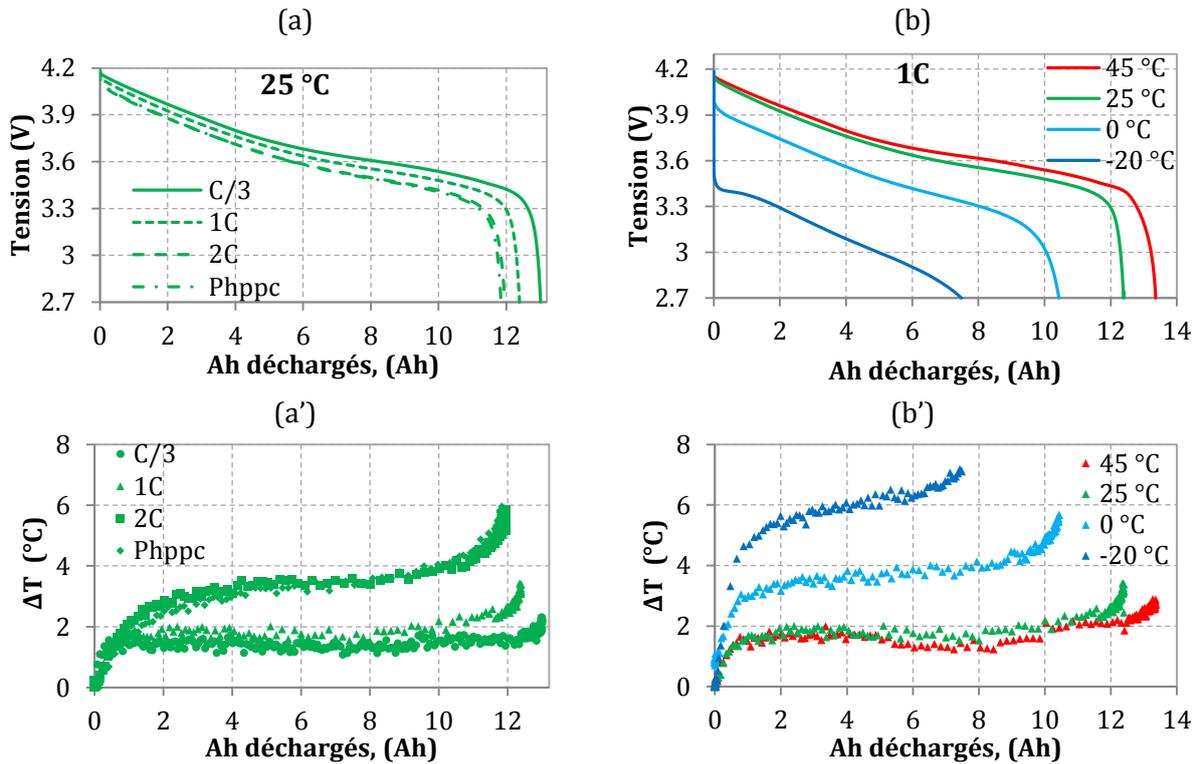


Figure I-23 Tension et échauffement lors d'une décharge complète : (a, a') à plusieurs courants à 25°C, (b, b') à plusieurs températures à 1C

Selon la Figure I-23 (a) et (b), la tension U_{min} de la cellule est atteinte plus rapidement quand le courant augmente et la température diminue. Cela est dû en partie à l'augmentation de la chute ohmique qui se manifeste par une élévation de T_{cell} (Figure I-23 (a') et (b')). La cellule n'est pas « totalement » déchargée et la capacité mesurée diminue.

L'élévation en température est plus importante en fin de décharge, en raison de l'augmentation de la résistance à faible SOC (Figure I-23 (a') et (b')). Cet auto-échauffement régénère sommairement les performances de la cellule en diminuant sa résistance. La Figure I-24 (a) et (b) illustre cette régénération de performance au cours des première minutes de décharge à puissance constante.

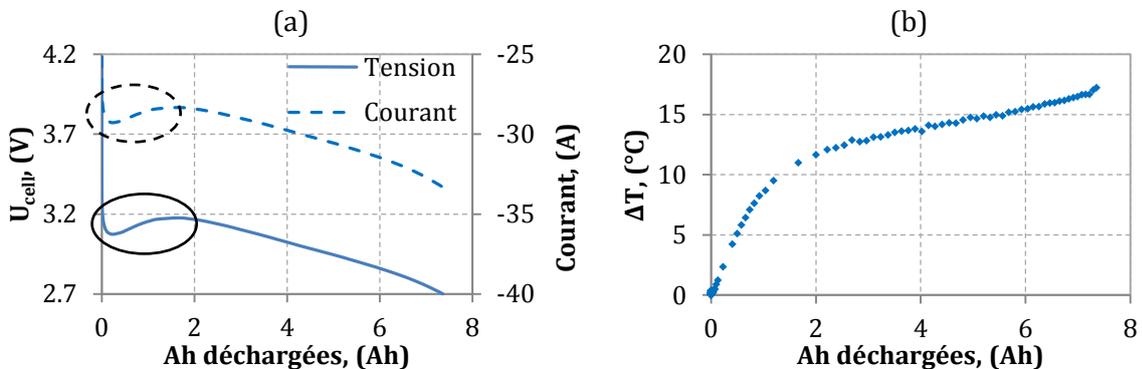


Figure I-24 Evolution de la tension, du courant (a), de l'échauffement (b) en décharge à 90 W et à -20°C

Pour s'affranchir de l'effet de la résistance sur la mesure de la capacité, une phase CV (*Constant Voltage*) est ajoutée à la fin de la décharge classique CC (*Constant Current*).

Le même type de tests a été réalisé sur une cellule déchargée à courant continu jusqu'à atteindre sa tension minimale U_{min} qui est maintenue (phase CV) jusqu'à $I = C/20$, comme pour la charge. La capacité de la cellule est donc mesurée entre ces deux limites de tension U_{max} et U_{min} en CCCV.

La Figure I-25(a) illustre la capacité de la cellule mesurée en CCCV à différentes températures.

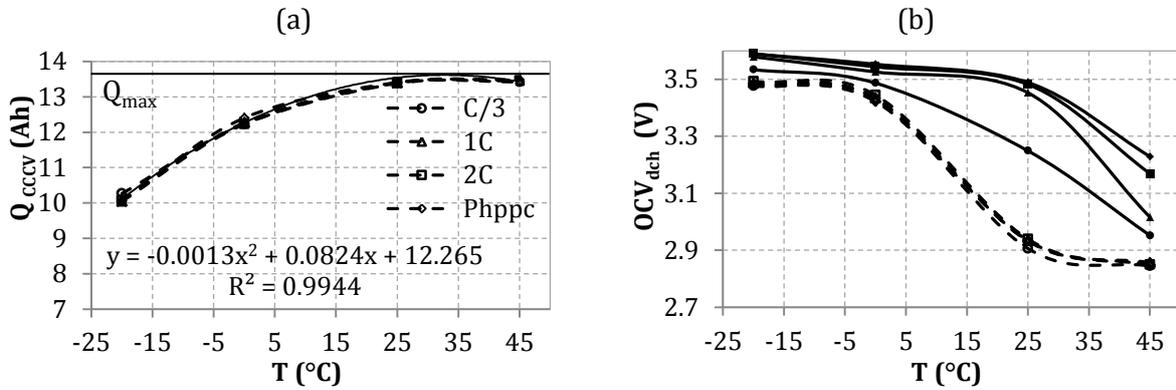


Figure I-25 Capacité mesurée en CCCV (a) et comparaison de la tension de fin de décharge après relaxation de 30 mn en mode CC (lignes continues) et CCCV (lignes tiretées) (b)

D'après la Figure I-25 (a), la phase CV élimine l'effet de du courant sur la capacité de la cellule. De même, la capacité déchargée est plus importante que celle mesurée en CC, sauf à température élevée (45°C) où l'apport de la phase CV est relativement faible. Toutefois, l'effet de la température sur Q reste élevé et pourrait être approximé par un polynôme, (I-17), où les paramètres sont résumés dans le Tableau I-14. La dépendance de Q à la température peut être décrite par une loi Arrhenius, mais avec un plus faible coefficient de régression (0,88 au lieu de 0,99).

$$Q_{CCCV}(T) = Q_{CCCV}(25^{\circ}\text{C}) \times (a_2 T^2 + a_1 T + a_0) \quad (\text{I-17})$$

Tableau I-14 Résumé des paramètres du polynôme d'interpolation de la capacité Q_{CCCV}

$Q_{CCCV}(25^{\circ}\text{C}), (\text{Ah})$	$a_2 (^{\circ}\text{C}^{-2})$	$a_1 (^{\circ}\text{C}^{-1})$	$a_0 (-)$
13.4	$-9,7 \cdot 10^{-5}$	$6,15 \cdot 10^{-3}$	0,915

La Figure I-25 (b) présente les tensions de fin de décharge, mesurées au repos 30 minutes après la phase CC (OCV_{cc} marqueurs avec lignes continues) et 30 minutes après la phase CV (OCV_{cccv} , marqueurs avec lignes tiretées). D'après Figure I-25 (b), les OCV_{cccv} sont plus basses que les OCV_{cc} et ne dépendent pas de la valeur du courant de décharge. La cellule se rapproche donc de son SOC thermodynamique minimal après la phase de décharge CV.

I.4.2. Résistance interne et puissance à 10s d'une cellule Kokam 12 Ah

Les Figure I-26 (a) et (b) présentent les résistances et les puissances de la cellule mesurées à 10 s et autour de 50% de SOC, à différents courants et températures.

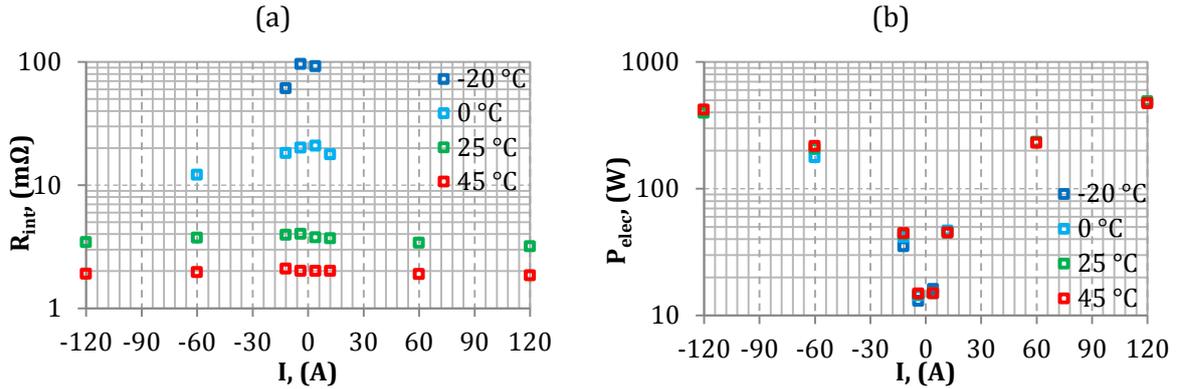


Figure I-26 Représentations semi-logarithmiques de la résistance à 10s (a) et puissance à SOC 50% (b) à différents courants et températures

La température influence considérablement la résistance de la cellule, qui est 50 fois plus importante à -20 °C qu'à 45 °C. La performance de la cellule en charge est limitée à faibles températures (< 0 °C), où le maximum de courant possible avant d'atteindre U_{max} est de 1 C. De même pour la décharge, la cellule atteint U_{min} au bout de 10 s pour un courant supérieur à 60 A à 0 °C, ce qui est en dessous de ce qui est annoncé dans la *datasheet* de la cellule (Tableau I-11).

La Figure I-27 présente la résistance de la cellule en décharge à 10 s à C/3 à différents SOC pour différentes températures. D'après la Figure I-27 (a), la résistance augmente exponentiellement quand la température diminue avec un effet du SOC particulièrement visible à basse température. Une représentation semi-logarithmique de cette résistance en fonction de $1/T$ (Figure I-27 (b)) montre que l'effet de la température sur la résistance peut être modélisé selon une loi d'Arrhenius, comme indiqué dans l'équation (I-18).

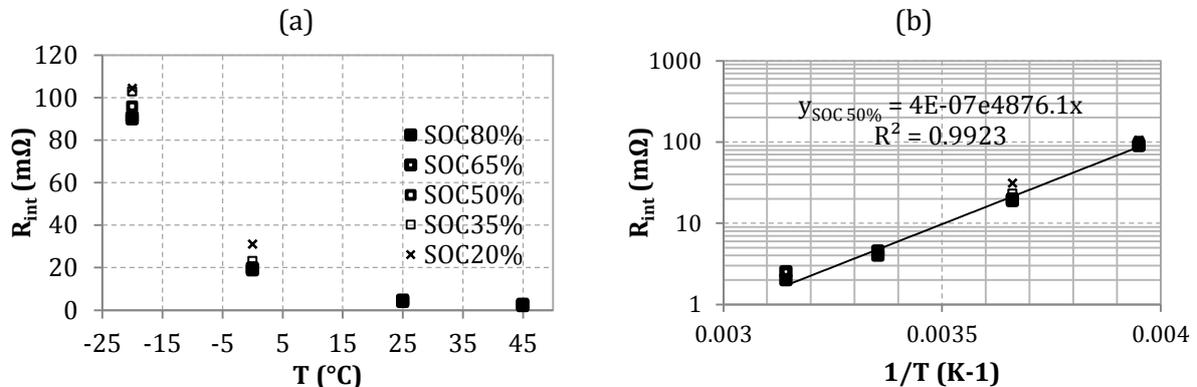


Figure I-27 Résistance de décharge à 10 s, à C/3, à différents SOC et températures en représentation (a) linéaire et (b) semi-logarithmique

$$R_{int}(T, SOC) = A_{SOC} \times \exp\left(\frac{E_{act,T}}{R_g T}\right) \quad (I-18)$$

avec

- A_{SOC} l'effet de du SOC sur la résistance (Ω).
- $E_{act,T}$ l'énergie d'activation ($J.mol^{-1}$)
- R_g la constante des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)
- T la température de la cellule exprimée en Kelvin (K).

Les Figure I-28 (a) et (b) présentent l'OCV et la résistance de la cellule à 45 °C, respectivement en fonction du SOC_{eng} et du SOC_{thd} . D'après la Figure I-28 (a), la représentation de ces caractéristiques en SOC_{eng} , relative à Q , ne permet pas d'avoir une superposition de l'OCV et de R_{int} pour les échelles de SOC relatives aux mesures en CC et CCCV. Toutefois, une représentation en absolue par rapport à la capacité maximale de la cellule Q_{max} permet de s'affranchir du protocole de mesure.

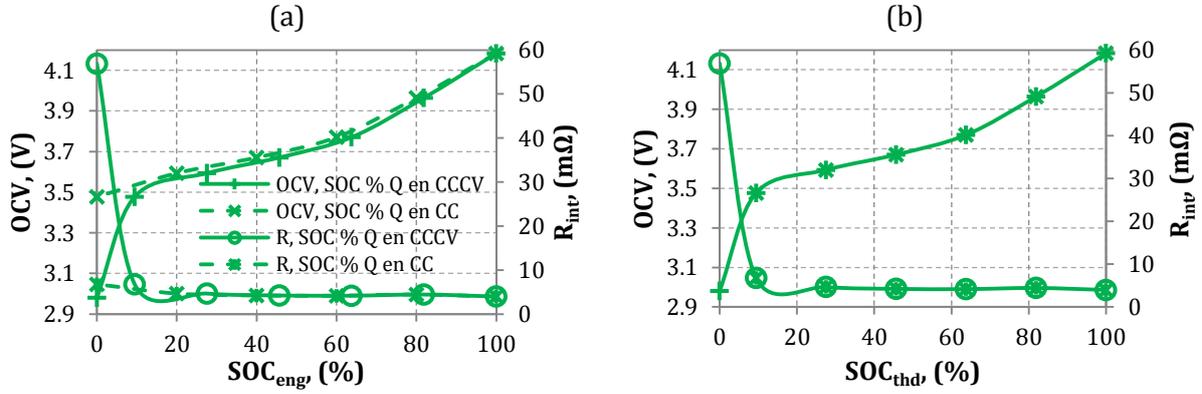


Figure I-28 OCV et résistance à 45°C en fonction (a) du SOC_{eng} et (b) du SOC_{thd}

La résistance de la cellule à 25 °C mesurée pendant 10 s à C/3 est présentée en fonction de $1/SOC_{thd}$ en Figure I-29.

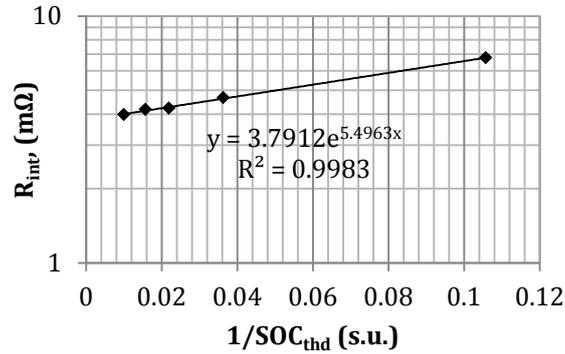


Figure I-29 Représentation semi-logarithmique de la résistance en fonction de $1/SOC_{thd}$

La représentation semi-logarithmique de la résistance évolue linéairement avec $1/SOC_{thd}$, ce qui permet de proposer le modèle suivant (I-19).

$$R_{int}(T, SOC) = A_T \times \exp\left(\frac{E_{act, SOC}}{R_g SOC_{thd}}\right) \quad (I-19)$$

avec

- A_T l'effet de la température sur la résistance (Ω), suivant Arrhenius (I-18),
- $E_{act, S}$ l'énergie d'activation ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \cdot \%^{-1}$),
- R_g la constante des gaz parfaits ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$),
- SOC_{thd} le SOC thermodynamique de la cellule (%) identifié par rapport à Q_{max} .

La résistance totale en fonction du SOC et de la température peut ainsi s'écrire sous la forme exponentielle décrite en (I-20), avec A_{TS} une constante (mΩ). Les résultats et les paramètres du modèle de la résistance sont présentés, respectivement dans la Figure I-30 et le Tableau I-15.

$$R_{int}(T, SOC) = A_{TS} \times \exp\left(\frac{E_{act,SOC}}{R_g SOC_{thd}} + \frac{E_{act,T}}{R_g T}\right) \quad (I-20)$$

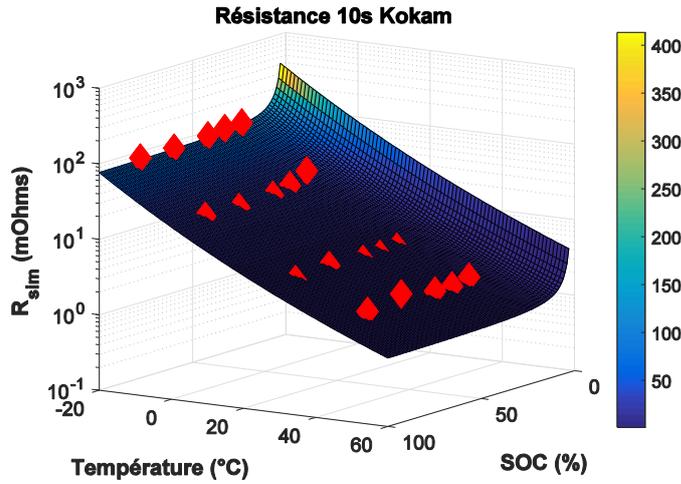


Figure I-30 Représentation semi-logarithmique de la résistance (à 10 s à C/3 en décharge) simulée (surface) et mesurée (marqueurs rouges) en fonction du SOC et de T

Tableau I-15 Paramètres du modèle de résistance fonction de la température et du SOC_{thd}

R_g (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	A_{TS} (mΩ)	$E_{act,SOC}$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹ .% ⁻¹)	$E_{act,T}$ (J.mol ⁻¹)
8,314	4,188.10 ⁻⁷	43,29	4803,3

I.4.1. OCV d'une cellule Kokam 12 Ah

L'OCV est présentée en Figure I-31 (a) et (b) respectivement en fonction du SOC_{eng} et du SOC_{thd} à différentes températures.

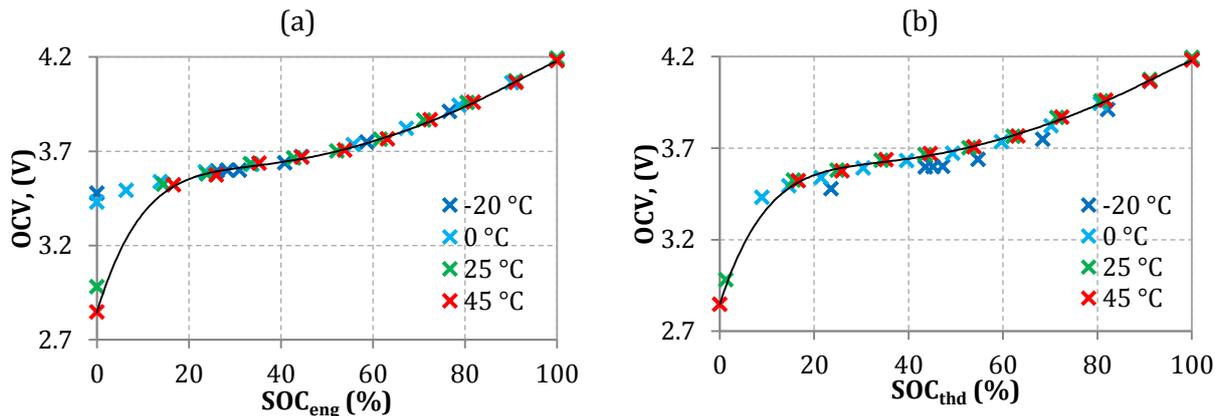


Figure I-31 Représentation de l'OCV à différentes températures en fonction du SOC_{eng} (a) et du SOC_{thd} (b)

La première représentation de l'OCV (Figure I-31 (a)) est sensible à la température, en particulier en fin de décharge. En effet, à $SOC_{eng} = 0\%$, l'écart entre l'OCV à 45 °C et à -20 °C est de 631 mV. Toutefois, les OCV se superposent entre SOC_{eng} 20 % et 100 %.

La représentation de l' OCV en fonction du SOC_{thd} permet de limiter ces écarts en fin de décharge. En effet, les courbes des OCV se superposent pour les températures entre 0°C et 45°C sur toute la plage de variation du SOC_{thd} . Toutefois, l' OCV à -20°C est décalé de -80 mV par rapport aux autres températures. Cet écart peut être corrigé en rallongeant les phases de repos avant la mesure de l' OCV .

I.4.2. Énergie électrique d'une cellule Kokam 12 Ah

La Figure I-32 illustre la sensibilité de l'énergie déchargée de la cellule vis-à-vis du courant et de la température de mesure.

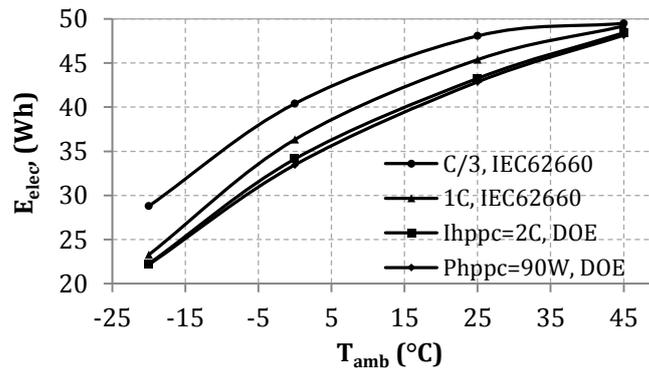


Figure I-32 Énergies de la Kokam 12 Ah en fonction du courant de décharge et de la température

La cellule délivre une énergie deux fois moins importante à -20°C qu'à 45°C . Cette énergie est sensible aussi à l'amplitude du courant. Sa variation vis-à-vis de ces conditions est à l'image de la diminution de la capacité Q et de l'augmentation de la résistance, R_{int} .

I.5. Conclusion

Dans ce chapitre, un état de l'art est proposé, en premier lieu, sur le principe de fonctionnement et les différents composants d'une cellule au lithium. En effet, la cellule est présentée à travers la définition de ses différents composants, de leur assemblage et de leurs différents rôles au sein d'un système opérationnel. Ceci a permis d'introduire une cellule au lithium indépendamment de l'application industrielle. Cette partie du chapitre a également permis de définir des appellations et des termes techniques qui seront utilisées par la suite pour interpréter et discuter les phénomènes observés. De même, d'illustrer la délicatesse de ces objets en termes de fabrication, d'utilisation et de sécurité.

En second lieu, les principales grandeurs caractéristiques d'une cellule Li-ion sont présentées à travers différentes techniques de mesures. La cellule est donc présentée comme une source d'énergie en tant que boîte noire. La présentation de ses grandeurs ont permis de souligner leur forte non linéarités et leur interdépendance.

Ensuite, des exemples réels d'assemblage de cellules en pack batteries ont permis de comparer les niveaux de courants issus des normes de tests aux niveaux requis selon les besoins énergétiques, le degré d'électrification du véhicule, et la nature du trajet. La plage de courant d'utilisation dépend du degré d'hybridation : le courant allant de C/3 à 3 C pour un véhicule électrique et de 1 C à 12 C pour des véhicules hybrides.

Finalement, les tests présentés ont été exécutés en partie sur une cellule commerciale neuve. Des mesures complémentaires ont permis de caractériser la capacité maximale (Q_{max}) de la cellule. Cette capacité ne dépend pas du courant mais elle est sensible à la température. L'utilisation de Q_{max} comme référence dans le calcul de l'état de charge a permis de présenter l' OCV dans une échelle moins sensible à la température à faible état de charge. De même, une expression mathématique a été proposée pour modéliser la résistance en fonction de la température et l'état de charge thermodynamique de la cellule.

Dans le chapitre suivant, on se propose de reproduire le comportement électro-thermique d'une cellule Li-ion par le moyen de modèles. Différents modèles de batteries Li-ion à l'échelle de la cellule seront présentés et comparés. Le modèle choisi doit être en mesure de fournir un maximum d'informations avec un minimum de tests nécessaires à son calibrage. Tout en assurant une précision satisfaisante.

II. Modèles de comportement électrique et thermique d'une cellule Li-ion

Il existe dans la littérature plusieurs modèles capables de décrire le comportement d'une cellule Li-ion comme l'illustre la Figure II-1. Ces modèles diffèrent en termes d'approche, du nombre de variables ou d'équations à résoudre, du nombre de paramètres, et du temps de calcul [36].

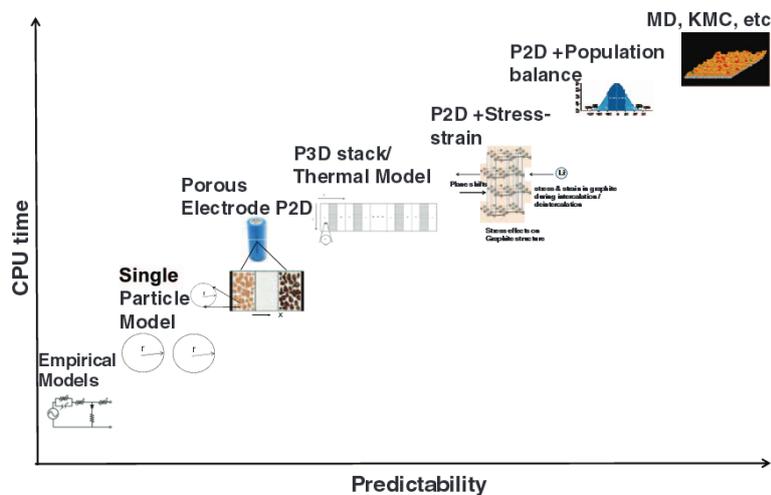


Figure II-1 Différences en termes de temps de calcul et de prédictabilité entre les différentes approches de modélisation [36]

Les modèles de batteries peuvent se diviser en deux grandes familles : celle basée sur les approches physico-chimiques et celle basée sur les approches systèmes, correspondant respectivement à une vision de la cellule de type boîte blanche et de type boîte noire [36].

Les approches physico-chimiques comportent :

- **Les modèles basés sur la Théorie Fonctionnelle de la Densité (DFT)** : une méthode de calcul utilisée dans la physique de la matière condensée et applicable sur des systèmes de tailles très variées, allant de quelques atomes à quelques centaines d'atomes. MEMEphys® est un exemple d'outils dédié aux simulations des cellules au lithium et des piles à combustible [37].
- **Les modèles atomistiques et Monte Carlo** : des approches qui recensent les processus élémentaires comme la diffusion, la dissolution, la germination et la croissance de couche. Ces processus sont décrits dans l'espace (2D ou 3D) selon l'orientation cristallographique de la matière et les barrières locales d'énergies. Le modèle Legrand est un exemple utilisé pour décrire les phénomènes de passivation des alliages [38].
- **Les modèles basés sur la théorie de l'électrode poreuse** : ce sont des modèles pseudo 2D ou pseudo 3D basés sur des équations à dérivées partielles spatio-temporelles. Ces équations permettent de décrire la conduction des électrons, la diffusion et la migration des espèces ioniques. Le modèle de Newman est l'une des approches les plus utilisées pour la modélisation électrochimique des cellules Li-ion [39].

L'approche système comporte les modèles :

- **À Circuits Electriques Equivalents (CEE)** : la cellule est assimilée à une source de tension modélisée au travers de circuits électriques équivalents (linéaires ou non linéaires). Pour tenir compte des dynamiques de la cellule, il est possible d'ajouter l'équation de la chaleur pour prendre en compte les effets thermiques et des circuits RC en série pour les effets de diffusion et de relaxation. Ces circuits RC sont une traduction électrique de comportements spécifiques de la batterie (équations différentielles de premier ordre) et font intervenir différentes constantes de temps [40].
- **Basés sur les graphes ou les abaques** : les performances de la cellule sont présentées sous forme de cartographies, déterminées dans des conditions de test particulières. Les performances de la cellule pour d'autres conditions d'utilisation sont déterminées par interpolation et par extrapolation.

Le modèle choisi doit être en adéquation avec l'objectif de l'étude. À titre d'exemple, un modèle quasi statique, iso-thermique et sans prise en compte du vieillissement pourrait suffire pour décrire les effets purement électriques d'une cellule Li-ion sur des échelles de temps réduites. Mais, pour représenter la cinétique de la diffusion des espèces chimiques et la relaxation, le modèle doit être dynamique.

Le modèle doit être en mesure de reproduire le comportement électrothermique de la cellule lorsque les variations du *SOC* sont importantes. De même, le modèle doit prendre en compte l'impact du vieillissement sur les caractéristiques de la cellule si l'objet de l'étude est de reproduire son comportement sur des échelles de temps relativement longues.

Dans le cadre de cette étude, l'objectif est de reproduire le comportement (électro-thermique-vieillessement) d'un pack batteries au cours du temps. Le modèle doit être en mesure de simuler ce comportement à l'échelle de la cellule. Sa structure mathématique doit permettre son extension aux assemblages de cellules.

Ce chapitre est consacré à présenter et à comparer principalement le modèle physico-chimique d'électrode poreuse et les modèles à circuits électriques équivalents, largement utilisés dans la littérature. Les méthodes de mise à jour des principaux paramètres de ces modèles au cours du vieillissement seront présentées.

Sommaire

II.1.	MODÈLES ÉLECTROCHIMIQUES.....	46
II.1.1.	<i>Modélisation des effets électrochimiques.....</i>	46
II.1.2.	<i>Simplifications du modèle de Newman.....</i>	48
II.1.3.	<i>Modélisation des effets de variation de SOC.....</i>	48
II.1.4.	<i>Modélisation des effets de vieillissement.....</i>	50
II.1.5.	<i>Résumé sur les modèles électrochimiques.....</i>	52
II.2.	MODÈLES À CIRCUITS ÉLECTRIQUES ÉQUIVALENTS (CEE).....	54
II.2.1.	<i>Modélisation des effets électriques.....</i>	54
II.2.2.	<i>Modélisation des effets de variation de SOC.....</i>	57
II.2.3.	<i>Modélisation des effets de vieillissement.....</i>	61
II.2.4.	<i>Résumé sur les modèles CEE.....</i>	64
II.3.	MODÉLISATION ÉLECTROTHERMIQUE D'UNE CELLULE KOKAM 12 AH NEUVE.....	66
II.3.1.	<i>Mise en équations du modèle CEE, identification de ses paramètres et implémentation dans la plateforme de simulation.....</i>	66
II.3.2.	<i>Résultats de simulation de décharges galvanostatiques pour plusieurs températures ambiantes</i>	70
II.3.1.	<i>Résultats de simulation de décharges à puissance constante sous différentes températures ambiantes</i>	75
II.3.2.	<i>Résultats de simulation en charge et décharge galvanostatiques et dynamiques.....</i>	76
II.4.	ÉTUDE DE LA RELAXATION D'UNE CELLULE LI-ION.....	78
II.4.1.	<i>Spécifications des cellules étudiées.....</i>	78
II.4.2.	<i>Étude de la relaxation.....</i>	79
II.4.3.	<i>Étude de la réponse dynamique de tension à une impulsion de courant avec repos.....</i>	84
II.5.	CONCLUSION.....	87

II.1. Modèles électrochimiques

Les modèles électrochimiques de batteries sont basés sur la théorie de l'électrode poreuse. Cette théorie a été adaptée aux batteries par Newman et Tiedemann, en 1975 [39] et le modèle est désormais connu sous le nom de « modèle de Newman ».

La cellule est modélisée par analogie aux réacteurs électrochimiques et la structure du modèle est présentée dans la Figure II-2.

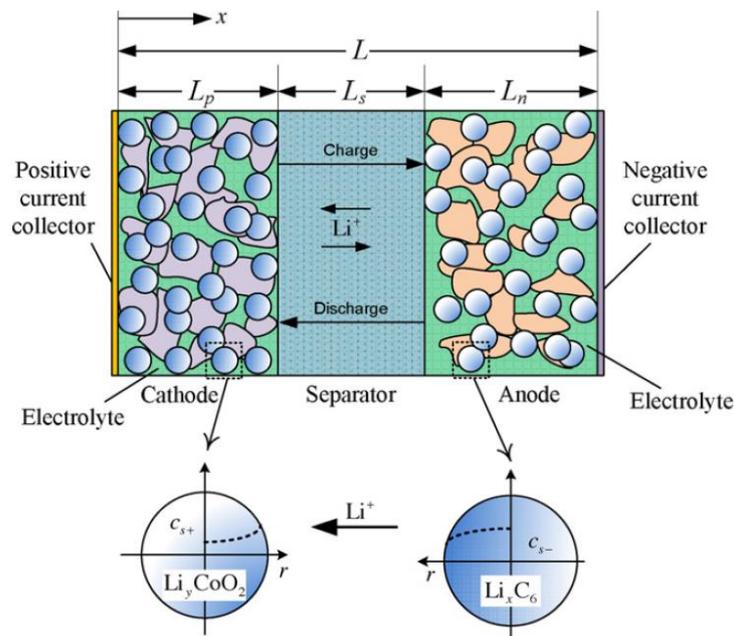


Figure II-2 Structure d'une cellule au lithium support du modèle de Newman [41]

Les principaux paramètres du modèle sont les suivants : les paramètres géométriques et de design de la cellule comme les épaisseurs des électrodes et du séparateur, la taille des particules de la matière active et les surfaces des électrodes.

Les différents phénomènes physico-chimiques, comme les effets électrochimiques, thermiques et de vieillissement sont mis en relation à travers des équations à dérivées partielles spatio-temporelles. Ces différentes équations sont liées entre elles et sont en relation avec le circuit extérieur par l'intermédiaire des conditions aux limites, de types Dirichlet et Neumann.

II.1.1. Modélisation des effets électrochimiques

Les principales équations et les conditions aux limites du modèle de Newman sont résumées dans le Tableau II-1.

Tableau II-1 Principales équations du modèle de Newman [42]

<i>Lois</i>	<i>Équations</i>	<i>Conditions aux limites</i>
Loi de Fick (II-1)	$\frac{\partial c_{sd,i}}{\partial t} - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_{sd,i} \frac{\partial c_{sd,i}}{\partial r} \right) = 0$	$D_{sd,i} \frac{\partial c_{sd,i}}{\partial r} \Big _{r=0} = 0, \text{ et}$ $-D_{sd,i} \frac{\partial c_{sd,i}}{\partial r} \Big _{r=r_{sd,i}} = J_i$
Diffusion des espèces chimiques Li+ dans l'électrolyte (II-2)	$\frac{\partial \varepsilon_{lq,i} c_{lq,i}}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{lq,i} \frac{\partial c_{lq,i}}{\partial x} \right) = (1 - t_+) a_i J_i$	$D_{lq,i} \frac{\partial c_{lq,i}}{\partial x} \Big _{x=0,L} = 0$
Conservation des charges dans la phase solide (II-3)	$\frac{\partial}{\partial x} \left(\sigma_{sd,i} \frac{\partial \phi_{sd,i}}{\partial x} \right) = a_i F J_i$	$-\sigma_{sd,i} \frac{\partial \phi_{sd,p}}{\partial x} \Big _{x=L} = \frac{l}{A}$ et $\frac{\partial \phi_{sd,i}}{\partial x} \Big _{x=L_+,L_-} = 0$ $\phi_{sd,+} \Big _{x=0} = U_{cell} \text{ et}$ $\phi_{sd,-} \Big _{x=L} = 0$
Conservation des charges dans l'électrolyte (II-4)	$\frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa_{1,i} \frac{\partial \phi_{lq,i}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa_{2,i} \frac{\partial \ln c_{lq,i}}{\partial x} \right) = -a_i F J_i ;$ avec $\kappa_{2,i} = \frac{2R_g T \kappa_{1,i}}{F} (t_+ - 1) \frac{d \ln f_{\pm}}{d \ln c_{lq}}$	$\frac{\partial \phi_{lq,i}}{\partial x} \Big _{x=0,L} = 0$
Loi de Butler-Volmer (II-5)	$J_i = a_i i_0 \left\{ \exp \left(\frac{\alpha_{ox} F}{R_g T} (\phi_{sd,i} - \phi_{lq,i} - U_i) \right) - \exp \left(\frac{\alpha_{red} F}{R_g T} (\phi_{sd,i} - \phi_{lq,i} - U_i) \right) \right\}$	

L'impact de la porosité ($\varepsilon_{lq,i}$) et de la fraction des matières actives ($\varepsilon_{sd,i}$) sur la diffusion des espèces chimiques ($D_{sd,i}$ et $D_{lq,i}$), ainsi que les conductivités ohmiques ($\sigma_{sd,i}$) et ioniques ($\kappa_{1,i}$ et $\kappa_{2,i}$) sont présentés dans les références [41,42].

Le modèle peut être considéré à pseudo deux dimensions (P2D) en raison de la variation des états de la cellule selon deux dimensions (x et r , Figure II-2).

La loi de Fick, (II-1), permet de décrire la diffusion des ions lithium dans la structure cristalline de la matière active. Elle est équivalente à l'équation de la chaleur en coordonnées sphériques. Cette loi stipule que la diffusion est entièrement gouvernée par le gradient de concentration du lithium dans la phase solide (c_{sd}) et qu'elle est limitée par le coefficient de diffusion (D_{sd}).

Levi et al. ont démontré que cette diffusion est plus complexe [43]. En effet, elle est favorisée dans certaines directions de la structure cristalline et elle dépend du taux d'insertion du lithium et de la température. Delmas et al. ont démontré, en 2008, que la diffusion du lithium dans le fer-phosphate se fait en domino-cascade et que la loi de Fick ne peut pas tenir compte de ce phénomène [44]. Pour s'affranchir de ce problème, Bazant et al. se sont basés sur le potentiel chimique de Cahn-Hillard pour décrire l'intercalation du lithium comme phénomène de nucléation avec une frontière mouvante entre les différentes phases [45].

L'équation (II-2) décrit la diffusion des espèces ioniques dans l'électrolyte en fonction de la densité du courant d'échange (J_i). Cette diffusion peut limiter les performances électriques de la batterie quand le coefficient de diffusion ($D_{lq,i}$) est très faible. Les équations (II-3) et (II-4) décrivent la conservation de charges respectivement dans les phases liquide et solide. Ce sont des traductions spatio-temporelles généralisées de la loi d'Ohm.

Finale­ment, la loi de Butler-Volmer, (II-5), met en relation le courant et la surtension des électrodes. Elle stipule que les échanges entre les ions lithium et les électrons, lors de l'intercalation du lithium, se fait uniquement à interface électrode électrolyte. Cette loi peut être discutable car le mécanisme d'insertion et d'échange entre les ions lithium et les électrons est plus complexe [45].

Les équations du modèle de Newman ont été révisées par Lai et al. en 2011 [46]. Lai et al. se sont basés sur les équations de Poisson-Nerst-Planck et le modèle d'électrode poreuse de Levie. Les équations développées sont similaires à celles de Newman mais basées sur le potentiel électrochimique plutôt que sur les potentiels électriques. Lai et al. considèrent que leur approche est plus stable thermodynamiquement. Le modèle de Newman est le plus ancien, mais il y a eu depuis des développements et des simplifications.

II.1.2. Simplifications du modèle de Newman

La structure spatio-temporelle des équations aux dérivées partielles (Tableau II-1) du modèle P2D de Newman nécessite un maillage fin. Cette opération, incontournable, complexifie d'avantage le modèle et impacte le temps de calcul. Pour cela, de nombreuses recherches ont eu pour objectif d'approximer, voire d'éliminer certaines équations spatio-temporelles du modèle [41,47].

Dao et al. ont approximé l'équation de Fick par un polynôme selon le rayon des particules. Ils ont aussi approximé les équations de diffusion et de conservation de charge dans l'électrolyte par la méthode analytique de Galerkin [41].

Zhang et al. ont éliminé les équations décrivant la phase liquide, considérant que leur contribution est limitée à faible courant [47]. Ils comparent différentes méthodes analytiques d'approximation de la loi de Fick et retiennent la méthode PSS (*Pseudo Steady State Method*). Les équations approximées deviennent donc relatives au temps, ce qui simplifie considérablement le modèle. Toutefois, cette nouvelle structure ne permet plus de représenter les gradients de concentration dans la phase solide et liquide, rendant impossible la simulation de la relaxation de la cellule.

Le modèle de Newman, réduit sous cette forme, est souvent connu sous le nom de *Single Particle Model*. Il existe aussi sous une forme, *Multi Particle Model*, qui prend en compte l'effet de particules de matière active de tailles différentes. Cela permet de lisser la réponse de tension pendant les transitions de phases. Toutefois, la complexité de cette dernière forme est très élevée [48].

II.1.3. Modélisation des effets de variation de SOC

L'équation de la chaleur doit être ajoutée au modèle pour tenir compte des effets thermiques. Cette équation et ses conditions limites sont représentées dans le Tableau II-2.

Les paramètres de l'équation (II-6) sont les capacités calorifiques (Cp_i), les conductivités thermiques (λ_i), le coefficient de convection avec l'extérieur (h), et les sources de chaleur ($q_{ohm,i}$, $q_{rxn,i}$, et $q_{rev,i}$). Ces paramètres dépendent des caractéristiques de chaque milieu (anode, cathode, et séparateur). Ils doivent donc être implémentés différemment pour chaque domaine.

Tableau II-2 Équation de la diffusion de chaleur et ses conditions limites [42]

Loi	Équation	Conditions aux limites
Équation de transfert de chaleur (II-6)	$m_i Cp_i \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_i \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + q_{ohm,i} + q_{rxn,i} + q_{rev,i}$	$-\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \Big _{x=0,L} = \pm h(T_\infty - T)$

Les sources de chaleur q_{ohm} , q_{rxn} et q_{rev} sont respectivement, la chaleur ohmique, la chaleur de réaction, et la chaleur réversible. Elles sont décrites respectivement dans (II-7), (II-8), et (II-9). Les équations sont présentées dans le Tableau II-3.

Tableau II-3 Sources de l'équation de chaleur dans un modèle de Newman [42]

Chaleur Ohmique (II-7)	$q_{ohm,i} = \kappa_1 \left(\frac{\partial \phi_{lq}}{\partial x} \right)^2 + \sigma_s \left(\frac{\partial \phi_{sd}}{\partial x} \right)^2 + 2\kappa_2 \frac{\partial \ln C_{lq}}{\partial x} \frac{\partial \phi_{lq}}{\partial x}$
Chaleur de réaction (II-8)	$q_{rxn,i} = F a_i J_i (\phi_{lq} - \phi_{sd} - U_i)$
Chaleur réversible (II-9)	$q_{rev,i} = F a_i J_i T \frac{\partial U_i}{\partial T}$

L'équation de la chaleur permet d'avoir un couplage fort entre les effets électriques, chimiques et thermiques, ce qui permet de représenter les effets de variation de *SOC*. Toutefois, la dépendance des principaux paramètres du modèle (diffusions, conductivités, voir Tableau II-1) à la température et aux concentrations des ions lithium doit être définie [42]. Les méthodes employées pour récupérer les paramètres de ces équations sont intrusives et nécessitent des outils de mesures de précision.

Les équations du modèle de Newman présentées ci-dessus (Tableau II-1, Tableau II-2, et Tableau II-3) représentent les effets électriques et de variation de *SOC* de la cellule uniquement au niveau de l'empilement anode, séparateur et cathode.

Le modèle doit donc être étendu pour prendre en compte les effets géométriques en fonction du design de la cellule (cylindrique ou prismatique) [49] afin de permettre la représentation des dispersions volumiques électrothermiques au sein de la cellule. Mais, cela implique un maillage fin et un temps de calcul important.

Toutefois, divers travaux montrent la possibilité d'utiliser le modèle de Newman pour modéliser les effets de cyclage de *SOC* sur des cellules voire des assemblages comme l'illustre la Figure II-3.

Cai et al. ont étudié ces effets sur une cellule au lithium lors de décharges galvanostatiques [42]. Jeon et al. et Liu et al. ont étudié respectivement les dispersions électrothermiques volumiques dans une cellule et dans un assemblage de vingt cellules prismatiques (avec un système de gestion thermique) [49,50]. La mise en œuvre du modèle nécessite désormais un nombre élevé de paramètres et des moyens expérimentaux d'analyses spécifiques.

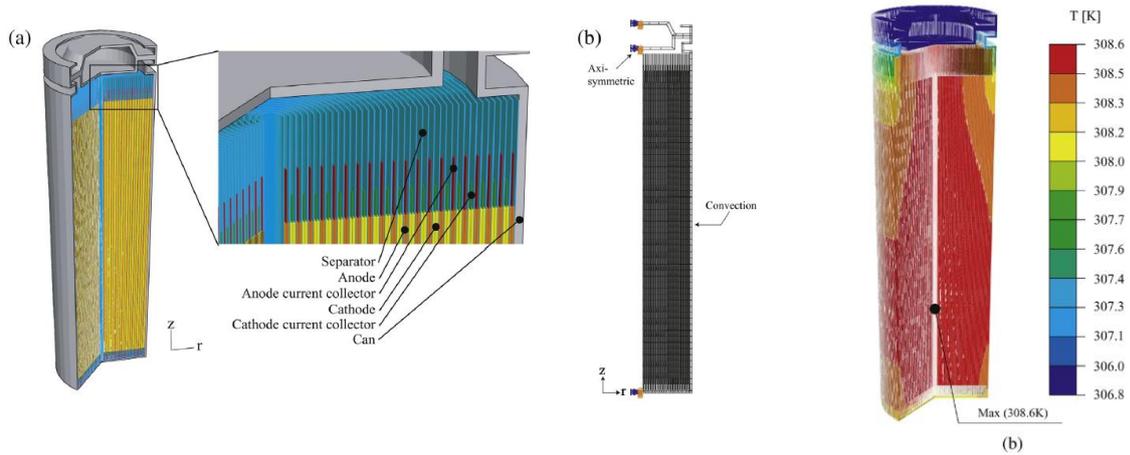


Figure II-3 Exemple de dispersion volumique des effets thermoélectriques dans une cellule cylindrique [49]

II.1.4. Modélisation des effets de vieillissement

Les principaux paramètres du modèle de Newman (les porosités, les fractions de la matière active, les conductivités et les diffusions des espèces chimiques) sont susceptibles d'évoluer au cours du vieillissement (Tableau II-4) [51].

Tableau II-4 Principaux paramètres du modèle de Newman qui sont susceptibles d'évoluer au cours du vieillissement [51,52,53]

Paramètres	Évolution au cours du vieillissement
$\epsilon_{lq,i}$	les porosités peuvent se boucher par croissance de SEI et dépôts de matière
$\epsilon_{sd,i}$	une partie de la matière active peut être isolée ou devenir amorphe
κ_i et $\sigma_{sd,i}$	les conductivités ioniques et électriques diminuent en raison de la modification des propriétés de l'électrolyte et de l'état des surfaces des matières actives
$D_{sd,i}$ et $D_{lq,i}$	les diffusions peuvent être impactées à cause de la dégradation de l'électrolyte, des porosités, et des changements structuraux de la matière active
$c_{sd,i,max}$ et $c_{lq,i,max}$	les concentrations du lithium cyclable et du sel d'électrolyte diminuent au cours du vieillissement car elles sont consommées par des réactions parasites
U_i	les potentiels à vide des électrodes sont sensibles au vieillissement et aux changements structuraux de la matière active (<i>voltage fade</i>)

Des équations à dérivées partielles spatio-temporelles doivent être calibrées pour permettre de suivre leur évolution dans l'espace (dispersions volumiques) et au cours du temps. Cette démarche nécessite de nombreuses campagnes d'essais, des opérations intrusives et post-mortem très délicates, voire impossible à effectuer.

Actuellement, la majorité des modèles de Newman intègrent le vieillissement uniquement par l'intermédiaire d'un phénomène de croissance de couche SEI intervenant à l'anode uniquement.

La croissance de cette couche résistive à la surface des particules de la matière active consomme le lithium cyclable, modifie les propriétés de surface et bouche les pores de l'électrode. Ainsi, la résistance de la cellule augmente et sa capacité diminue.

Le schéma explicatif et les équations du modèle sont présentés respectivement en Figure II-4 et Tableau II-5 [54].

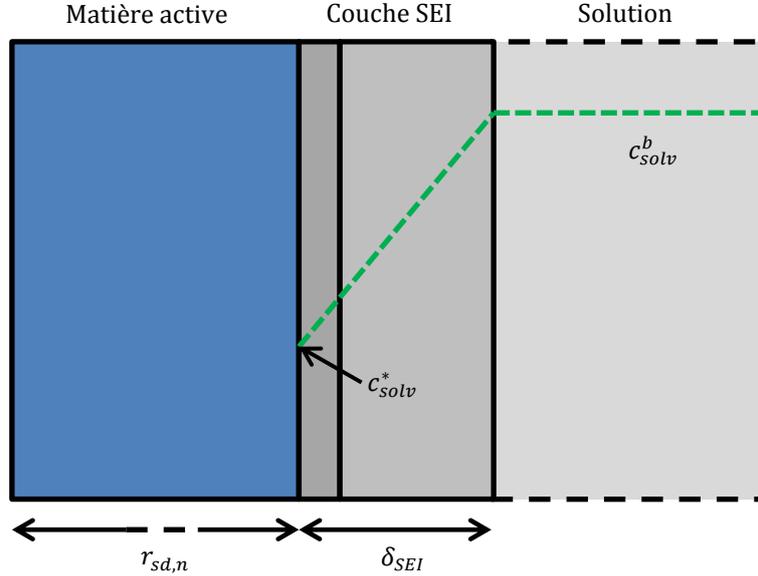


Figure II-4 Schéma explicatif de la croissance de couche SEI sur la surface de la matière active [54]

Tableau II-5 Équations spatio-temporelles du modèle de croissance de couche SEI dans une électrode en graphite [54]

Lois	Équations	Conditions aux limites
Cinétique de réduction du solvant (II-10)	$J_{sd} = -Fd.k.c_{solv}^* \exp\left(-\frac{\beta F}{R_g T}\left(\phi_{sd,-} - \frac{\delta_{SEI}}{\kappa_{SEI}} J_{tot}\right)\right)$	
Conservation des charges électriques (II-11)	$J_{tot} = J_- + J_{solv}$	
Conservation des espèces chimiques (II-12)	$\frac{\partial c_{solv}}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial r}\left(D_{solv} \frac{\partial c_{solv}}{\partial r}\right) + \frac{d\delta_{SEI}}{dt} \frac{\partial c_{solv}}{\partial r} = 0$	$-D_{solv} \frac{\partial c_{solv}}{\partial r} \Big _{r=r_{s,-}} + \frac{d\delta_{SEI}}{dt} c_{solv}^* = J_{sd}$
Équation de croissance de couche (II-13)	$\frac{d\delta_{SEI}}{dt} = -\frac{J_{sd} M_{SEI}}{2\rho_{SEI}}$	$c_{solv} \Big _{r=r_{sd,-} + \delta_{SEI}} = \varepsilon_{SEI} c_{solv}^b$

La vitesse de croissance de cette couche est proportionnelle au courant parasite (J_{sd}) et à la concentration du solvant (c_{solv}). Des équations de transfert et de conservation de charges et une équation de croissance de couche SEI sont donc ajoutées au modèle.

L'amplitude du courant parasite (J_{sd}) dépend des conditions d'usage. Cette amplitude est définie par la vitesse de dégradation k , en s^{-1} . La détermination d'une loi de variation de ce courant en fonction des conditions de vieillissement nécessite de nombreuses campagnes d'essais. Une

mesure directe de ce courant est impossible sans méthode intrusive et un nombre important d'essais. Toutefois, ce courant peut être estimé mathématiquement en essayant d'ajuster les données expérimentales issues des campagnes de tests de vieillissement accéléré.

Eric Prada a utilisé le modèle de Newman, en intégrant les équations de la chaleur et du vieillissement, pour optimiser la durée de vie des cellules de technologie C/LFP suivant l'usage du véhicule [55]. La majorité des paramètres du modèle de Prada sont calibrés en se basant sur la littérature ou par estimation. Quelques paramètres géométriques et du design des électrodes ont été mesurés. Les vitesses de croissance de couche SEI, en fonction de la température et des concentrations, ont été calibrées à partir des données du projet SIMCAL, à l'aide d'un modèle semi-empirique basé sur la racine carrée du temps [56]. Le modèle de Newman ainsi développé a été validé sur six profils de missions différents à iso-température (25 °C). Ensuite, le vieillissement calendaire d'une cellule a été estimé sur dix ans en se basant sur trois profils de températures annuels de villes différentes (Dubai, Paris, Moscou), et en fonction de l'état de charge [55].

Un travail similaire a été développé par Thomas Dylan Finley dans sa thèse de doctorat de l'Université de Waterloo, en 2014 [57].

II.1.5. Résumé sur les modèles électrochimiques

Les principaux avantages et inconvénients du modèle de Newman sont présentés dans le Tableau II-6.

Tableau II-6 Avantages et inconvénients du modèle de Newman

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> • Proche de la réalité physique : - tailles mesurables : particules, anode, cathode, séparateur 	<ul style="list-style-type: none"> • Équations spatio-temporelles : - Précision = maillage fin = points singuliers
<ul style="list-style-type: none"> • Séparation des effets des différentes parties de la cellule - contribution différentes de l'anode, de la cathode, et du séparateur 	<ul style="list-style-type: none"> • Un nombre élevé d'équations = 18 : - Chaque équation est paramétrée différemment pour l'anode, la cathode, et le séparateur
<ul style="list-style-type: none"> • Un nombre élevé de sorties - Potentiels, courants d'échange, gradients des concentrations, gradients des potentiels ⇒ <i>La majorité des sorties sont spatio-temporelles (courants d'échange, concentrations, potentiels)</i> 	<ul style="list-style-type: none"> • Un grand nombre de paramètre = 66 : - Paramètres géométriques (tailles, épaisseurs, porosités, surfaces) - Paramètres chimiques (concentrations initiales, coefficients de diffusion dans l'électrolyte et dans la phase solide) ⇒ <i>Accès difficile, intrusif, ou impossible</i> ⇒ <i>Modèle sensible à la majorité des paramètres qui évoluent avec le vieillissement</i>
<ul style="list-style-type: none"> • Dispersion volumique des effets électrothermiques 	<ul style="list-style-type: none"> • Le vieillissement est uniquement résumé en un phénomène de croissance de couche SEI - Phénomène se passant uniquement à l'anode

Le modèle de Newman est une des approches les plus complètes pour modéliser le comportement global d'une cellule au lithium. Sa structure offre de la flexibilité et permet de décorrélérer les contributions des différentes parties de la cellule (électrodes, électrolyte, séparateur) de son comportement global.

Néanmoins, le modèle nécessite un grand nombre de paramètres, souvent moyennés, difficiles d'accès, interdépendants, et qui évoluent en fonction des conditions d'usage et au cours du temps.

Edouard et al. ont analysé la sensibilité des paramètres d'un modèle de Newman qui intègre les équations de la chaleur et du vieillissement [58]. Ils dénombrent 18 équations et 66 paramètres différents. Parmi ces paramètres, ils étudient la sensibilité de la tension à 44 paramètres, sur des intervalles de variation, déterminés à partir de la littérature ou par estimation.

Edouard et al. montrent que ce modèle de Newman est très sensible à 9 paramètres, moyennement sensible à 8 paramètres, faiblement sensible à 14 paramètres et insensible à 13 paramètres.

II.2. Modèles à circuits électriques équivalents (CEE)

Une cellule Li-ion peut être modélisée à l'aide de circuits électriques équivalents (CEE) afin de représenter de manière globale un comportement physico-chimique équivalent. À la différence du modèle de Newman, les modèles CEE permettent de reproduire le comportement électrique de la cellule sans nécessairement faire la distinction entre les contributions de ses différents composants, comme les électrodes, l'électrolyte et le séparateur.

Dans une certaine mesure, cette équivalence électrique est une traduction purement mathématique des phénomènes et n'a pas de lien direct avec la physique.

Les modèles CEE existant présentent différents niveaux de complexité, allant du simple modèle de Thévenin jusqu'au circuit équivalent au modèle d'électrode poreuse de Newman [20].

II.2.1. Modélisation des effets électriques

Une cellule Li-ion peut être considérée, en première approche, comme une source de tension idéale (OCV) en série avec une résistance interne (R_{int}), Figure II-5 (convention récepteur).

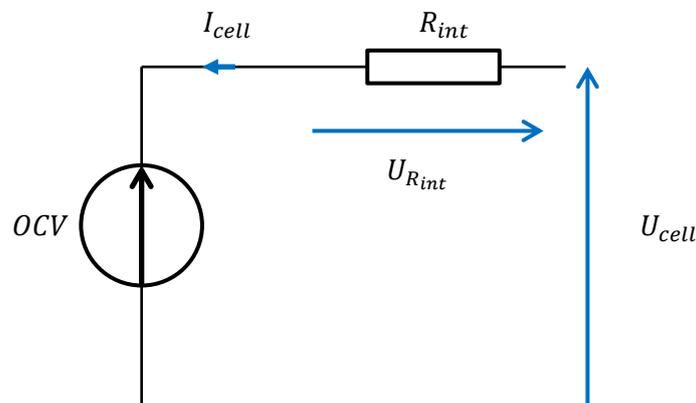


Figure II-5 Modèle de Thévenin pour une cellule Li-ion

L' OCV et R_{int} dépendent de l'état de charge de la cellule (SOC), de sa température (T), de l'amplitude et du sens de la sollicitation électrique (I).

R_{int} est une résistance dynamique qui dépend de la durée moyenne de la sollicitation électrique. Elle représente donc une résistance équivalente correspondant à une dynamique moyenne typique de l'application. Pour l'automobile, la résistance mesurée à $t = 10$ s est considérée comme représentative des phases d'accélération des cycles de conduite usuels.

La dynamique associée à cette résistance équivalente n'est toutefois pas représentative des longues phases de repos du véhicule qui représentent environ 90 % de l'application automobile.

L' OCV et R_{int} sont les principaux paramètres du modèle et sont identifiables par des méthodes de caractérisation non intrusives (Cf. I.2).

D'après la Figure II-5, la tension de la cellule est décrite par les équations (II-14) et (II-15).

$$U_{cell}(t) = OCV(t) + R_{int}(t) \times I(t) \quad (II-14)$$

Avec

$$SOC(t) = SOC_{ini} + \frac{1}{3600} \int_{t_{ini}}^t \frac{Eff(t) \times I(t)}{Q(t)} . dt \quad (II-15)$$

où

- SOC_{ini} : le SOC initial de la cellule mesuré à partir d'un état « complètement chargé ».
- Eff : l'efficacité coulombique en charge et en décharge
- Q : la capacité de la cellule. Q peut être remplacée par Q_{nom} , Q_{CCCV} ou Q_{max} pour faire le lien avec le SOC_{eng} et SOC_{thd} (Cf. paragraphe I.2.2)

Le modèle présenté en Figure II-5 est dit de type « quasi-statique », dans une forme très simplifiée. Pour une forme plus détaillée et précise, les dynamiques des transferts de charge et de diffusion dans la cellule peuvent être prises en compte en ajoutant une succession de n circuits RC//, en série (Figure II-6).

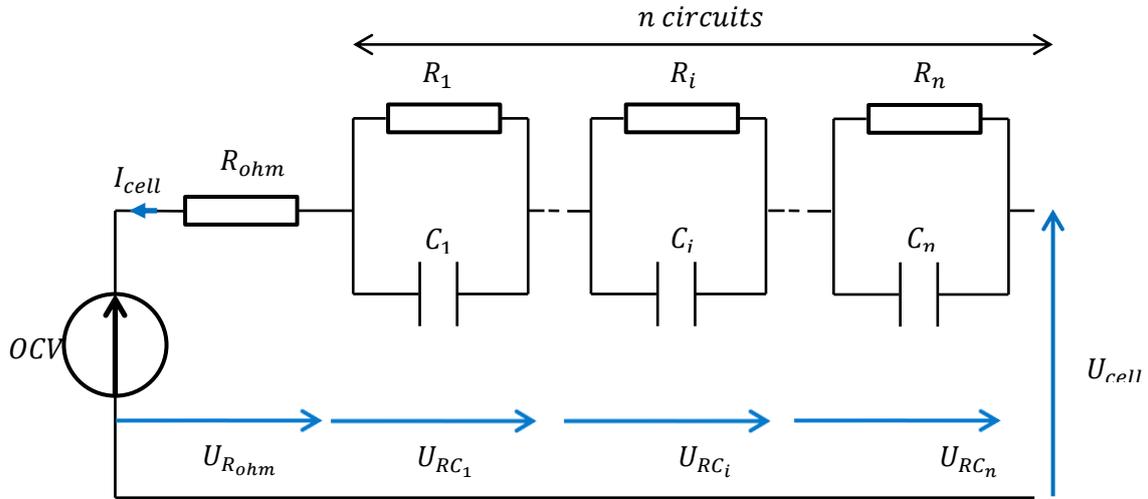


Figure II-6 Modèle dynamique CEE d'une cellule électrochimique

La tension aux bornes de la cellule obéit dans ce cas au système d'équations suivant :

$$U_{cell} = OCV + R_{ohm}I_{cell} + \sum_{i=1}^n U_{RC_i} \quad (II-16)$$

avec

$$\frac{dU_{RC_i}}{dt} = -U_{RC_i}/R_iC_i + I_{cell}/C_i \quad (II-17)$$

R_iC_i (τ_i) représente la constante de temps propre à chaque circuit RC_i et traduit une dynamique différente d'un circuit RC à un autre. R_{ohm} est une résistance représentative de la

chute ohmique dans les matériaux, support de la conduction électronique. Cette dynamique, la plus rapide, peut être aussi représentée par un circuit RC avec une constante de temps très faible.

Pour une impulsion de courant, la solution de ce système d'équations du premier ordre, est régie par l'équation (II-18).

$$U_{cell} = OCV + \sum_{i=1}^n U_{RC_i}(t_0)e^{-t/\tau_i} + (R_{ohm} + \sum_{i=1}^n R_i(1 - e^{-t/\tau_i})) \times I_{cell} \quad (II-18)$$

La résistance interne dynamique de la cellule, R_{int} , est représentée par (II-19).

$$R_{int}(t) = R_{ohm} + \sum_{i=1}^n R_i(1 - e^{-t/\tau_i}) \quad (II-19)$$

Pour un profil de courant dynamique échantillonné selon T_s en secondes, la tension de la cellule obéit donc pour chaque pas de calcul, p , à l'équation différentielle algébrique (DAE) présentée dans (II-20).

$$U_{RC_i}[(p+1)T_s] = U_{RC_i}[pT_s]e^{-T_s/\tau_i} + R_i(1 - e^{-T_s/\tau_i}) \times I_{cell}[pT_s] \quad (II-20)$$

Cette solution algébrique permet de s'affranchir de la résolution d'équations différentielles ordinaire (ODE) et de résoudre le système en équation DAE avec un solveur à pas fixe et selon la fréquence d'échantillonnage des entrées du modèle.

Dans la littérature, le nombre de circuits RC dans un modèle CEE est souvent limité à un voire deux pour des raisons de simplification tout en prenant en compte les cinétiques prédominantes pour l'application visée. Toutefois, il existe un nombre optimal en fonction des dynamiques à considérer [59].

An Li et al. ont étudié le nombre minimal (N_{min}) et maximal (N_{max}) de ces circuits en fonction du temps de relaxation (Δt_{relax}), de la fréquence d'échantillonnage ($1/T_s$) du signal à modéliser, et des paramètres $\alpha, \beta, \delta, \gamma$ tels que [59] :

- α : une valeur entière qui permet de fixer la constante de temps initiale la plus petite $\tau_i = \alpha T_s$.
- β : Une valeur entière qui permet de fixer la constante de temps maximale $\tau_{max} = \Delta t_{relax}/\beta$.
- δ : Une valeur entière qui permet de fixer la constante de temps minimale $\tau_{min} = \delta T_s$
- γ : un rapport fixe entre deux constantes de temps adjacentes : $\tau_i = \alpha T_s \gamma^{i-1}$

N_{min} et N_{max} répondent à la formule décrite en (II-21).

$$[N_{min}, N_{max}] = \left[1, \text{Troncature} \left(\frac{\ln \left(\frac{\Delta t_{relax}}{\alpha \beta T_s} \right)}{\ln(\gamma)} \right) + 1 \right] \quad (II-21)$$

Un exemple du nombre maximal de circuits RC en utilisant l'équation (II-21) et le jeu de paramètres dans le Tableau II-7 est présenté dans le Tableau II-8.

Tableau II-7 Exemple de paramètres α , β , δ , et γ

α	β	δ	γ
10	2	2	≥ 3

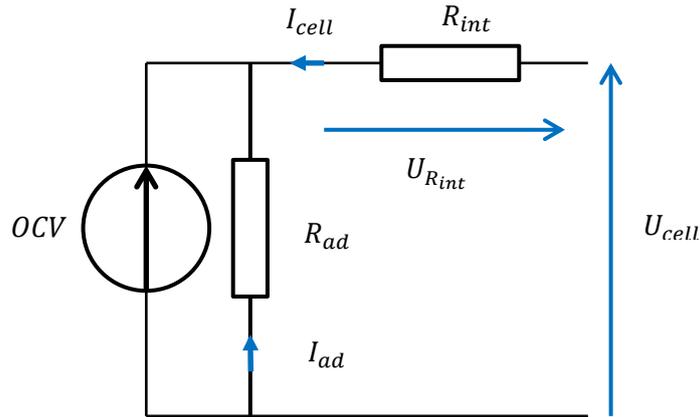
Tableau II-8 Nombre maximal de circuit RC en fonction de la durée de relaxation à modéliser

Durée de relaxation	10 s	1 min	10 min	1 h	24 h
N_{max} avec $T_s = 0,1$ s	2	4	6	7	10
N_{max} avec $T_s = 1$ s	1	2	4	5	8

La relation, (II-22), permet de faire le lien mathématique entre les différentes constantes de temps des circuits RC_i (τ_i) [59]. Cela permet de réduire les efforts de calibration qui se limite à trois paramètres, indépendamment du nombre de circuits RC.

$$\ln(\tau_i) = \ln(\gamma) \times i + \ln\left(\frac{\alpha T_e}{\gamma}\right) \quad (\text{II-22})$$

Le modèle CEE de Thévenin peut être modifié (Figure II-7) pour prendre en compte l'autodécharge de la cellule [21,40].


Figure II-7 Modèle de Thevenin modifié pour inclure l'autodécharge de la cellule

En effet, Kroeze et al. ont représenté l'autodécharge de la cellule (phénomène réversible) par un courant de fuite (I_{ad}) qui circule dans une résistance d'autodécharge. Cette résistance est en parallèle avec la source de tension (OCV) du modèle de Thévenin [40].

L'état de charge de la cellule évolue ainsi au cours du temps suivant l'équation suivante (II-23).

$$SOC(t) = SOC_{ini} + \frac{1}{3600} \int_0^t \frac{Eff(t) \times I_{cell}(t) - OCV/R_{ad}}{Q(t)} . dt \quad (\text{II-23})$$

II.2.2. Modélisation des effets de variation de SOC

Les principaux paramètres du modèle CEE (Q , et R_{int}) doivent dépendre de la température (et du SOC pour R_{int}) pour modéliser les effets thermiques et de cyclage. La prise en compte de la

thermique dans la modélisation de type circuit d'une cellule se fait en couplant le modèle CEE avec l'équation de la chaleur (II-24).

$$mCp \frac{dT}{dt} = q_{ohm} + q_{rev} + q_{env} \quad (\text{II-24})$$

L'équation de la chaleur correspond à une équation aux dérivées partielles et permet, comme dans le cas du modèle de Newman, une représentation spatio-temporelle des évolutions de la température. Cependant, dans l'hypothèse d'un problème 0D (système isotherme), cette équation peut se résumer à une équation différentielle ordinaire.

Les paramètres de l'équation de la chaleur, comme la masse (m), les surfaces d'échanges (S_i) sont directement accessibles. De même, la capacité calorifique (Cp) est mesurable, sans méthodes intrusives, par l'intermédiaire d'un calorimètre.

Cette capacité peut être estimée à partir de la composition en matériaux de la cellule. Toutefois, la connaissance de cette composition nécessite le démontage de la cellule et la caractérisation des différents constituants.

Les sources de chaleur sont résumées dans le Tableau II-9 et se divisent en sources internes, pertes Joule et réversible (Q_{ohm} et Q_{rev}); et en sources externes qui regroupent les échanges de chaleur entre la cellule et son environnement (Q_{env}) par conduction, convection (naturelle et forcée) et rayonnement. Une cellule échange donc thermiquement avec les différents composants du pack, comme les cellules avoisinantes, et avec l'extérieur par l'intermédiaire d'un échangeur thermique.

Tableau II-9 Sources de chaleur dans un modèle CEE de cellule Li-ion

Nature de la source	Équation	Eq.°:
Pertes Joule (W)	$q_{ohm} = (U_{cell} - OCV)I$	(II-25)
Chaleur Réversible (W)	$q_{rev} = IT \frac{\partial OCV}{\partial T}$	(II-26)
Rayonnement (W)	$q_{ray} = \varepsilon \sigma T^4$	(II-27)
Échange avec l'environnement (W)	$q_{env} = \sum_{i=1}^n \bar{h}_i S_i (T - T_{ch,i})$	(II-28)
Échange avec le système de gestion thermique	\bar{h}_i, S_i sont à définir en fonction du type de l'échangeur, de la géométrie de l'élément, de la disposition de son entourage, et du système de gestion thermique.	

avec

- U_{cell} : la tension de la cellule, (V).
- OCV : la tension à vide de la cellule qui dépend de son état de charge, (V).
- I : courant électrique circulant débité par la cellule, (A).
- T : la température à la surface de la cellule, (K).
- ε : émissivité, indice valant 1 pour un corps noir et qui est compris entre 0 et 1 selon l'état de surface de la cellule.
- σ : constante de Stefan-Boltzmann ($5,6703 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$).
- \bar{h}_i : coefficient moyen de transfert thermique, ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$).
- S : surface totale d'échange entre la cellule et son environnement, valeur algébrique (m^2).
- S_i : en (m^2), est la surface d'échange entre la cellule et le canal, i , du système de gestion thermique.

Un exemple de coefficient moyen de transfert thermique (\bar{h}_i) pour un échangeur thermique à canaux rectangulaires (Figure II-8) est présenté par l'équation (II-29) [60]:

$$\bar{h}_i = \frac{\int_0^{L_{ch}} \frac{6k_{air}}{d_H} \sqrt{\frac{Re \cdot Pr \cdot d_H}{120 \cdot y}} dy}{L_{ch}} \quad (\text{II-29})$$

$$Re = \frac{u_m \cdot d_H}{\nu_{air}} \quad \text{et} \quad u_m = \frac{2u_{air}}{3}$$

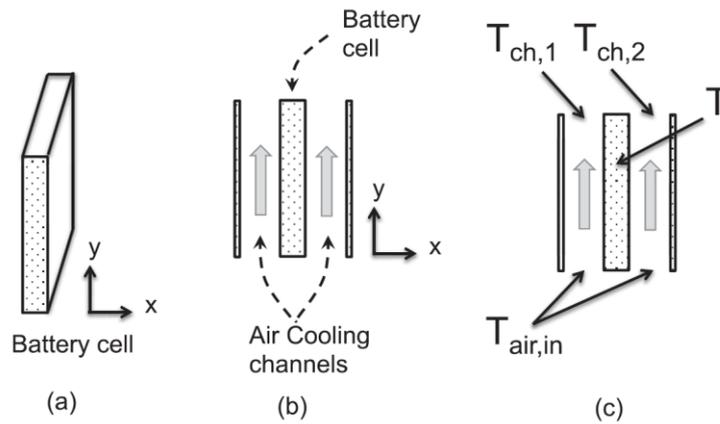


Figure II-8 Schéma d'une cellule prismatique entre deux canaux d'un échangeur thermique à convection forcée [60]

L'écart entre la température ambiante et la température dans le canal avoisinant la cellule est régie par les équations de conservation de chaleur dans le courant d'air par les équations (II-30) et (II-31).

$$q_{env,i} - q_{u,i} = 0 \quad (\text{II-30})$$

$$q_{u,i} = \rho_{air} \cdot C_{p_{air}} \cdot d_{air,i} (T_{ch,i} - T_{air,i}) \quad (\text{II-31})$$

avec ρ_{air} , Cp_{air} , d_{air} respectivement la densité, la capacité calorifique et le débit d'air dans les canaux du système de gestion thermique. $i = 1 : 2$ représente l'indice du canal de refroidissement, Figure II-8 (c). Dans le cas où l'air est remplacé par un autre fluide, les équations précédentes doivent être révisées.

Le diagramme du circuit thermique pour une cellule isolée correspondant à la Figure II-8 est représenté à la Figure II-9.

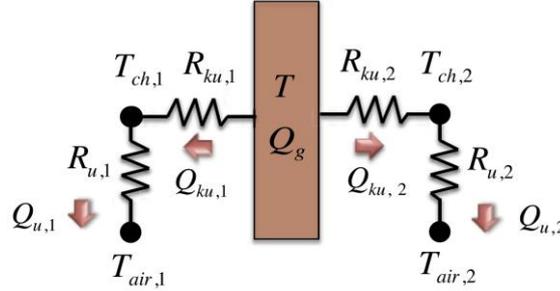


Figure II-9 Diagramme d'un circuit thermique pour une cellule isolée dans un échangeur thermique [60]

q_{env} est donc régie par l'équation (II-32).

$$q_{env} = \beta_1 T + \beta_2 T_{air,1} + \beta_3 T_{air,2}$$

avec

$$\beta_1 = \frac{1}{R_{ku,1} + R_{u,1}} + \frac{1}{R_{ku,2} + R_{u,2}}$$

$$\beta_2 = \frac{-1}{R_{ku,2} + R_{u,2}}$$

$$\beta_3 = \frac{-1}{R_{ku,2} + R_{u,2}}$$

(II-32)

$$R_{ku,i} = \frac{1}{h_i S} \text{ et } R_{u,i} = \frac{1}{\rho_{air} \cdot Cp_{air} \cdot d_{air,i}}$$

où $R_{ku,i}$ est la résistance thermique de convection entre la cellule et la conduite i , et $R_{u,i}$ la résistance thermique d'advection lors de l'échange entre la conduite et l'entrée du système de gestion thermique.

Une étude similaire d'un système de gestion thermique à air pour pack batteries est présentée dans le travail de Choi et al [61]. Le modèle CEE électrothermique utilisé est basé sur les équations détaillées ci-dessus et les erreurs de simulation sont inférieures à 1°C.

Les modèles CEE peuvent être aussi utilisées pour étudier la dispersion volumique thermique au sein d'un élément et d'un assemblage (Figure II-10). L'équation de la chaleur doit être spatio-temporelle équivalente à celle, (II-6), utilisée dans le modèle de Newman. Toutefois, les paramètres de simulation seront moyennés.

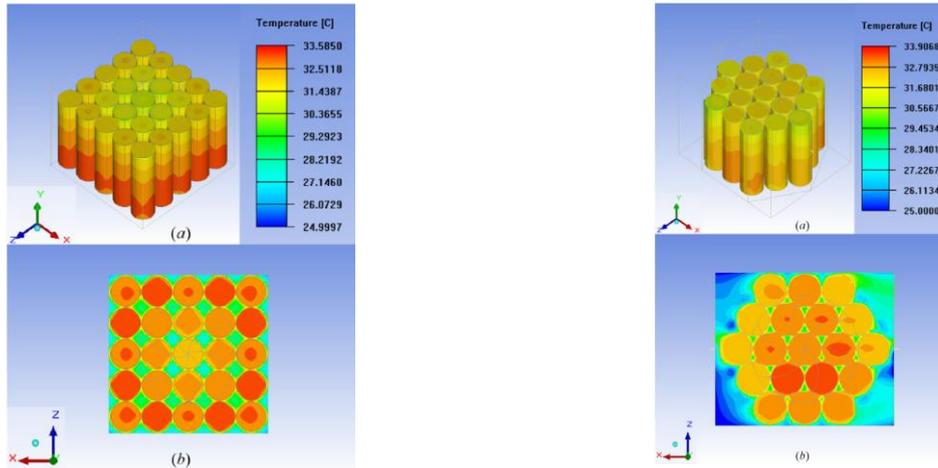


Figure II-10 Effet de la distribution de cellules dans un pack sur la dispersion volumique de la température [62]

Différents travaux utilisent les modèles CEE en intégrant l'équation de la chaleur pour tenir compte de ces effets [60,62].

II.2.3. Modélisation des effets de vieillissement

Les principaux paramètres d'un modèle CEE de batterie, comme la résistance interne (R_{int}), la capacité (Q), l' OCV , et les constantes de temps des circuits RC (τ_i), sont susceptibles d'évoluer au cours du vieillissement.

Tableau II-10 Principaux paramètres d'un modèle CEE de batterie susceptibles d'évoluer au cours du vieillissement

Paramètres	Évolution au cours du vieillissement
R_{int}	La résistance augmente comme conséquence de l'altération de la matière active (croissance de SEI, diminution des conductivités, pores bouchés)
Q	La capacité diminue en raison de la consommation du lithium cyclable et de la perte de la matière active
τ_i	Les dynamiques électriques sont sensibles aux changements structuraux de la matière active
OCV	L' OCV de la cellule est impacté par le déséquilibre entre les électrodes qui évolue avec le vieillissement

Toutefois, l'évolution au cours du vieillissement de la capacité et de la résistance interne est la plus étudiée dans la littérature. En effet, par l'intermédiaire de ce couple de paramètres et du modèle CEE, il est possible de quantifier la puissance et l'énergie que peut délivrer la cellule pour une sollicitation électrique donnée.

Globalement, la capacité de la cellule diminue et sa résistance augmente au cours du vieillissement. Ces variations peuvent se traduire simplement par une translation des courbes de résistance et de capacité au cours du temps (Figure II-11 (a) et (b)). Toutefois, l'évolution de ces caractéristiques au cours du vieillissement peut être plus complexe (Figure II-11 (a') et (b')). En

effet, l'influence de la température (et du *SOC* pour la résistance) peut être impactée par le vieillissement (i.e. $E_{act,SOC}$, $E_{act,T}$ dans (I-20) et a_2 , a_1 , a_0 dans (I-17)).

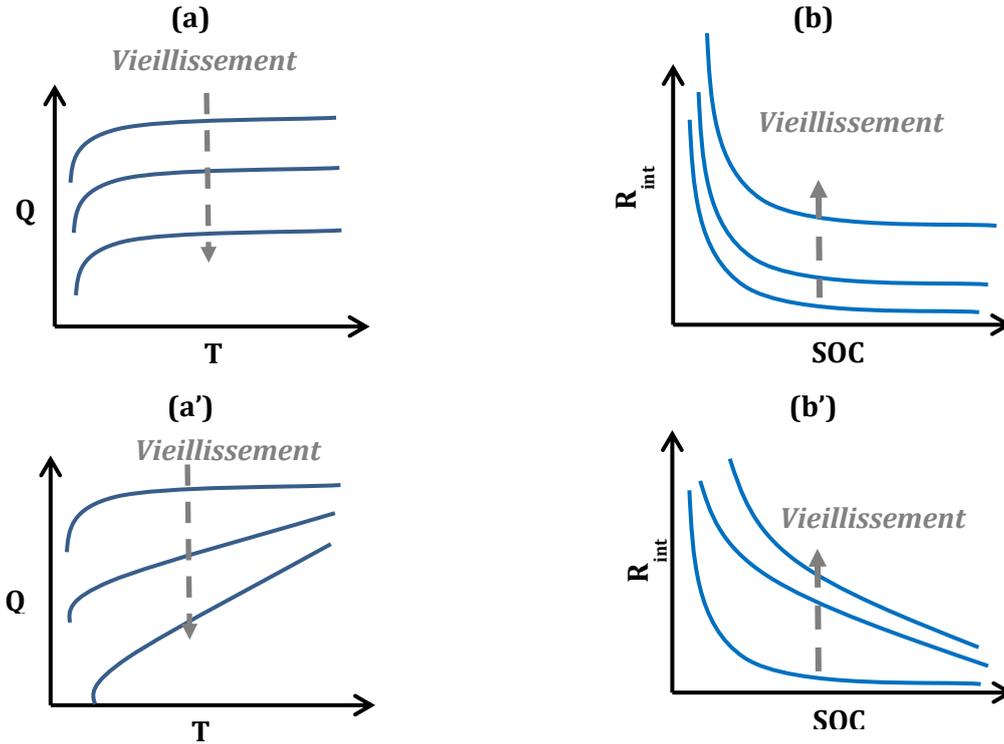


Figure II-11 Schéma de différents scénarios d'évolution de la capacité et de la résistance de la batterie au cours du vieillissement : a et b, simple translation ; a' et b' évolution plus complexe

Les sous-paramètres susceptibles d'évoluer au cours du vieillissement sont résumés dans le Tableau II-11.

Tableau II-11 Sous-paramètres susceptibles d'évoluer avec le vieillissement

Paramètres du modèle CEE	Sous-paramètres susceptibles d'évoluer au cours du vieillissement
Q	$Q(25\text{ °C})$ offset qui diminue au cours du vieillissement
	a_2 , a_1 , a_0 paramètres de l'influence de la température sur la capacité
R_{int}	$R_{int}(25\text{ °C}, SOC_0)$ offset qui augmente au cours du vieillissement
	$E_{act,T}$ et $E_{act,SOC}$ les énergies d'activation qui caractérisent l'influence de la température et du SOC sur la résistance de la cellule

Liaw et al ont étudié l'évolution des principaux sous-paramètres de la résistance interne d'un modèle CEE au cours du vieillissement pour une seule condition de stress [63].

La résistance de son modèle CEE dépend uniquement de l'état de charge de la cellule par l'intermédiaire de la formule (II-33) [63].

$$R_{int} = a + b \times (SOC)^c + d \times \exp^{(1-SOC)e} \quad (\text{II-33})$$

L'évolution des sous-paramètres du modèle de résistance (a , b , c , d , e) au cours du temps est présentée en Figure II-12.

a représente ainsi l'offset qui augmente linéairement au cours du vieillissement, comme l'illustre la Figure II-12 (a). Le reste des paramètres (b , c , d , e) représente l'impact du vieillissement sur la dépendance de la résistance au SOC (Figure II-12 (b) et (c)).

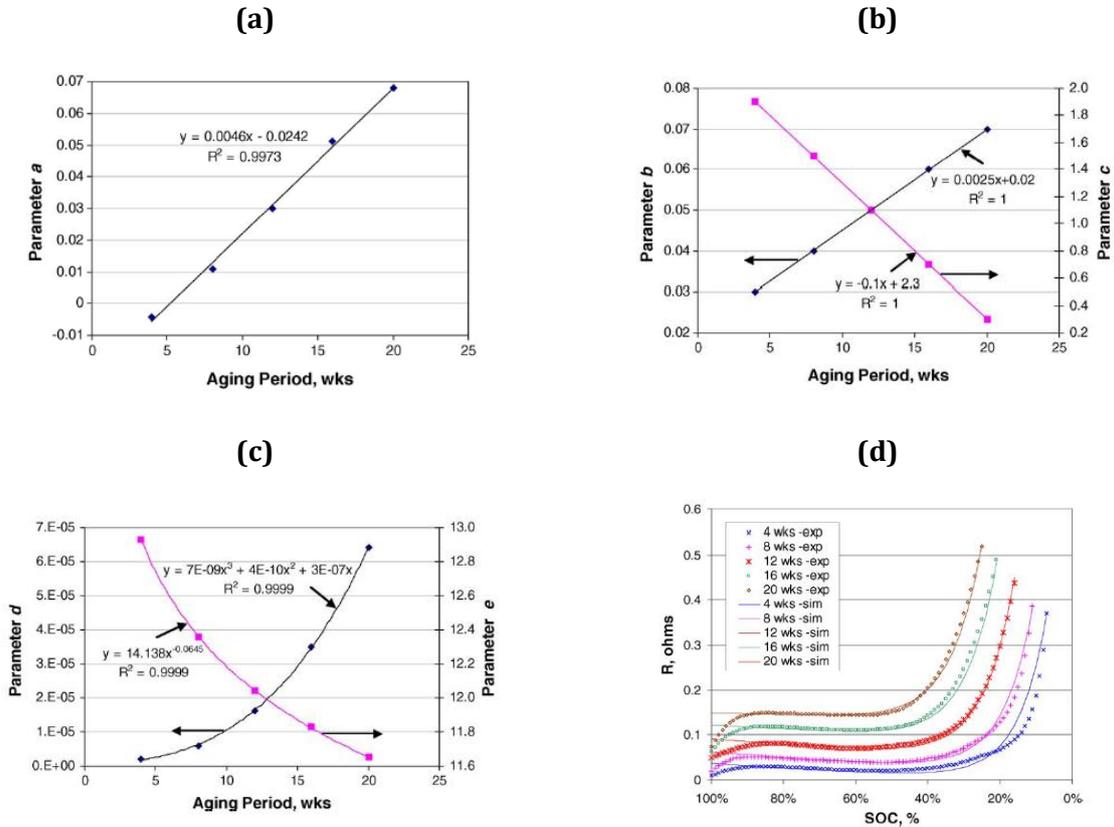


Figure II-12 Modèle empirique d'évolution des paramètres d'un modèle CEE au cours du vieillissement [63]

Les résultats du modèle de résistance sont présentés en Figure II-12 (d). Cette résistance n'évolue pas au cours du temps comme simple translation, mais comme une homothétie de rapport inférieur à un.

La modélisation de l'impact du vieillissement sur les sous-paramètres d'un modèle CEE nécessite davantage d'expériences. En effet, les *check-up* des performances au cours des campagnes de vieillissement accéléré doivent se faire à différentes conditions (températures, SOC et courants). Une loi de variation de chaque sous-paramètre en fonction de ses facteurs influents doit donc être déterminée.

À l'échelle de la cellule, l'état de santé global est représenté, dans des conditions de test fixes (T_{amb} , SOC), par l'état de santé relatif à sa capacité (SOH_Q) et par l'état de santé relatif à sa résistance interne (SOH_R), tel que décrit par (II-34) et (II-35).

$$SOH_Q(t) = Q(25^\circ C, t) / Q(25^\circ C, t_0) \quad (II-34)$$

$$SOH_R(t) = R_{int}(25^\circ C, 100\%, t) / R_{int}(25^\circ C, 100\%, t_0) \quad (II-35)$$

Chen et al. ont assimilé la perte de capacité à une décharge continue d'une capacité dans une résistance parasite en parallèle [21]. Par analogie, la capacité de la cellule au cours du temps est représentée par la charge restante $Q(t)$ dans le condensateur de capacité Q_{nom} (Figure II-13).

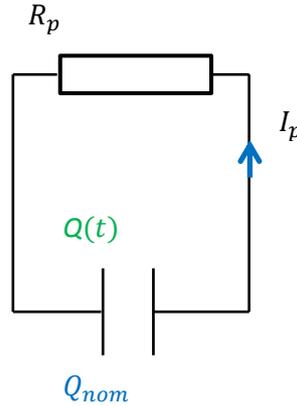


Figure II-13 Modèle de vieillissement de la capacité de la cellule assimilé à une décharge d'un condensateur dans une résistance parasite

La variation de SOH_i , i : R_{int} ou Q , peut être modélisée par un modèle du premier ordre où k représente la vitesse de dégradation de l'état de santé en fonction qui dépend des facteurs les plus influents.

$$\frac{\partial SOH_i}{\partial t} = \pm k_i SOH_i \quad (II-36)$$

Différentes méthodes existent pour suivre l'évolution des SOH_Q et SOH_R au cours du temps et en fonction des facteurs de vieillissement les plus influents. Les principales approches sont les modèles semi-empiriques, d'apprentissage et de fatigue. Elles seront plus détaillées dans le CHAPITRE III.

II.2.4. Résumé sur les modèles CEE

Les modèles à circuits électriques équivalents permettent de modéliser le comportement global d'une cellule électrochimique. Leurs avantages et inconvénients sont résumés dans le Tableau II-12.

Tableau II-12 Avantages et inconvénients des modèles CEE

Avantages	Inconvénients
Structure simple (codage en temporel comme en fréquentiel « Laplace »)	Pas de réalité physique Pas de séparation entre les effets des électrodes et du séparateur
Complexité évolutive	Peut devenir complexe selon le nombre de circuits RC
Nombre de paramètres limité	Nombre de sorties limité (tension, courant, SOC,...)
Précision et nombre de sorties suffisants pour estimer l'énergie disponible d'un système électrochimique.	

La cellule est modélisée sans séparer les effets de ses différents composants et sans nécessiter de maillage complexe de la structure comme c'est le cas pour les modèles de type éléments finis par exemple. Cette approche permet donc de réduire de manière significative le nombre de paramètres à calibrer, au détriment cependant, d'une moindre flexibilité et précision.

Les paramètres des modèles CEE peuvent être identifiés par des méthodes de caractérisation non intrusives. La dépendance de ces paramètres à la thermique et au vieillissement peut être prise en compte sous la forme de lois empiriques.

Les équations ODE du modèle CEE peuvent être résolues dans le domaine de Laplace (fréquentiel) ou transformées en équation DAE, ce qui facilite leur implémentation dans des plateformes de simulation multi-domaines telle que Matlab/Simulink.

Simulink est une plateforme de simulation de structure séquentielle et matricielle. Elle permet de résoudre des équations différentielles ordinaires (ODE) et/ou algébriques (DAE) avec différents solveurs mathématiques (pas de calcul variable ou fixe). Cette plateforme est sélectionnée car elle permet d'envisager des évolutions du modèle, pour par exemple, ajouter des dynamiques ou des couplages supplémentaires (circuits RC, sous-modèle de vieillissement). La structure matricielle du modèle permettra de simuler la réponse à des entrées multiples, modélisées sous la forme d'un bus d'entrée. Cette approche présente également l'avantage de simplifier la modélisation des assemblages de cellules.

Les modèles CEE sont donc sélectionnés dans le cadre de cette étude.

II.3. Modélisation électrothermique d'une cellule Kokam 12 Ah neuve

Dans cette partie nous proposons de simuler le comportement électrothermique d'une cellule Kokam 12 Ah neuve (étudiée précédemment, Cf. I.4) à l'aide de modèles CEE. En premier lieu, les objectifs de cette partie sont de :

1. Calibrer un modèle CEE (Thévenin + équation de la chaleur) en utilisant les grandeurs identifiées dans la partie I.4.
2. Mettre en équation les paramètres du modèle (SOC , Q , R_{int} , OCV) pour simuler le plus fidèlement possible le comportement électrothermique de la cellule.
3. Simuler des profils de sollicitation à courant et à puissance constante dans une large plage de température ambiante comprise entre -18 °C à 45 °C .
4. Simuler des profils dynamiques de sollicitation électrique (microcycles de charges et de décharges à différentes amplitudes de courant et séparés par des pauses) afin de valider le modèle.

Cette partie permettra de déterminer et de valider la structure du modèle, ses équations et de déterminer les paramètres les plus influents. Les données expérimentales utilisées pour la simulation sont celles mesurées lors de la détermination de ses caractéristiques principales (Partie Cf. I.4).

Des données supplémentaires issues des travaux précédents sont utilisées pour confronter le modèle à des profils de sollicitation dynamiques. Les protocoles permettant leurs mesures ainsi que les références pertinentes seront présentés au fur et à mesure de leur utilisation.

II.3.1. Mise en équations du modèle CEE, identification de ses paramètres et implémentation dans la plateforme de simulation

Les principales équations du modèle électrothermique CEE retenu sont résumées dans le Tableau II-13 et sont issues de l'état de l'art sur les modèles de cellules au lithium précédents (Cf. II.2).

Tableau II-13 Résumé des principales équations du modèle CEE (Thévenin + Équation de la chaleur)

Modèle de Thévenin	$U_{cell} = OCV + R_{int}I$	
Équation de la chaleur	$mCp \frac{dT}{dt} = q_{ohm} + q_{rev} + q_{env}$	
	Source	Équation
	Pertes Joule (W)	$Q_{ohm} = (U_{cell} - OCV)I$
	Chaleur Réversible (W)	$Q_{rev} = IT \frac{\partial OCV}{\partial T}$
	Échange avec l'environnement (W)	$Q_{env} = hS(T - T_{amb})$

Les équations sont implémentées et résolues dans Matlab/Simulink installé sur un ordinateur dont les caractéristiques de base sont :

- Processeur : Intel® Xeon® CPU X5260 @ 3,33GHz (quadri cœur)
- 8 Go de mémoire vive RAM

L'OCV et $\frac{\partial OCV}{\partial T}$ sont obtenues par interpolation type 'spline' mono dimensionnelle (1D). La résistance interne (R_{int}) de la cellule est obtenue par interpolation tridimensionnelle type 'spline' (T, SOC, I) dans le domaine logarithmique (Tableau II-14). Cette approche permet d'avoir plus de stabilité en réduisant les variations exponentielles de la résistance en fonction de la température à des variations quasi-linéaires (Figure I-27).

Tableau II-14 Méthodes de calcul de l'OCV, R_{int} , et $\frac{\partial OCV}{\partial T}$

Modèle	Paramètres
1, 2, 3	$OCV(t) = interp1(SOC_{exp}, OCV_{exp}, SOC(t), 'spline')$
	$R_{int}(t) = exp(interp3(T_{exp}, SOC_{exp}, I_{exp}, \ln(R_{int,exp}), T(t), SOC(t), I(t), 'spline'))$
	$\frac{\partial OCV}{\partial T}(t) = interp1(SOC_{exp}, \frac{\partial OCV}{\partial T}_{exp}, SOC(t), 'spline')$

La fonction *interp*'i' type 'spline' de Matlab permet d'interpoler dans un espace ('i':1, 2, 3' dimensionnel) en se basant sur des points expérimentaux les plus proches. Elle permet aussi d'extrapoler à l'extérieur du domaine de calibration. Toutefois, l'interpolation et l'extrapolation avec cette fonction est à prendre avec précaution car la réponse peut osciller librement entre deux points et à l'extérieur des points expérimentaux [64].

D'autres fonctions permettent de s'affranchir de ces oscillations comme l'interpolation polynomiale ou linéaire respectivement 'pchip' ou 'linear' de Matlab. En effet lors de

l'interpolation, la variation entre deux points successifs est monotone. En revanche, l'extrapolation n'est pas disponible dans ce cas.

Les principaux paramètres du modèle CEE (OCV , R_{int}) dépendent de l'état de charge de la cellule que l'on peut exprimer sous différentes formes (Cf. I.2.2). Trois mises en équation du SOC sont étudiées afin de sélectionner celle qui permet de simuler avec le plus de fidélité le comportement électrothermique de la cellule (Tableau II-15).

Tableau II-15 Différentes mises en équation de l'état de charge de la cellule

Modèle	Méthode de calcul du SOC
1	$SOC = (Q(I, T) - Ah_{dch}) / Q(I, T) \times 100$
	$Q(t) = \text{interp2}(I_{exp}, T_{exp}, Q_{exp}, I(t), T(t), 'spline')$
2	$SOC = (Q_{CCCV}(T) - Ah_{dch}) / Q_{CCCV}(T) \times 100$
	$Q_{CCCV}(t) = \text{interp1}(T_{exp}, Q_{CCCV_{exp}}, T(t), 'spline')$
3	$SOC = (Q_{CCCV, max} - Ah_{dch}) / Q_{CCCV, max} \times 100$
	$Q_{CCCV, max} = 13.47 \text{ Ah}$
1, 2, 3	$Ah_{dch} = Ah_{dch, ini} + \frac{1}{3600} \int_{t_{ini}}^t I_{cell} \cdot dt$

Pour le modèle 1, l'état de charge est exprimé en pourcentage de la capacité que peut délivrer la cellule à courant et température donnés. Pour les modèles 2 et 3, le SOC est exprimé respectivement en fonction de la capacité CCCV et de la capacité maximale que peut délivrer la batterie (Cf. I.4.1). $Q(I, T)$ et $Q_{CCCV}(T)$ sont déterminées par interpolation polynomiale type 'spline' dans Matlab.

L'état de charge expérimental SOC_{exp} servant de base d'interpolation est quant à lui calculé par rapport à la capacité maximale que peut délivrer la batterie (SOC_{thd} , Cf. I.2.2). Les SOC définis pour chacun des modèles du Tableau II-15 sont des homothéties de rapport inférieur à un.

Pour rester homogène avec ces trois mises en équation, l'état initial de la batterie est représenté en fonction des Ah déchargés à partir d'un état de la cellule « complètement » chargé (suivant le protocole CCCV décrit dans le Tableau I-12)

Les résultats d'interpolation des paramètres $Q(I, T)$, $Q_{CCCV}(T)$, R_{int} , et OCV en décharge sont présentés respectivement dans la Figure II-14 a, b, c, et d. Ces paramètres sont considérés identiques en charge, vu l'indisponibilité de certaines mesures (Cf. I.4).

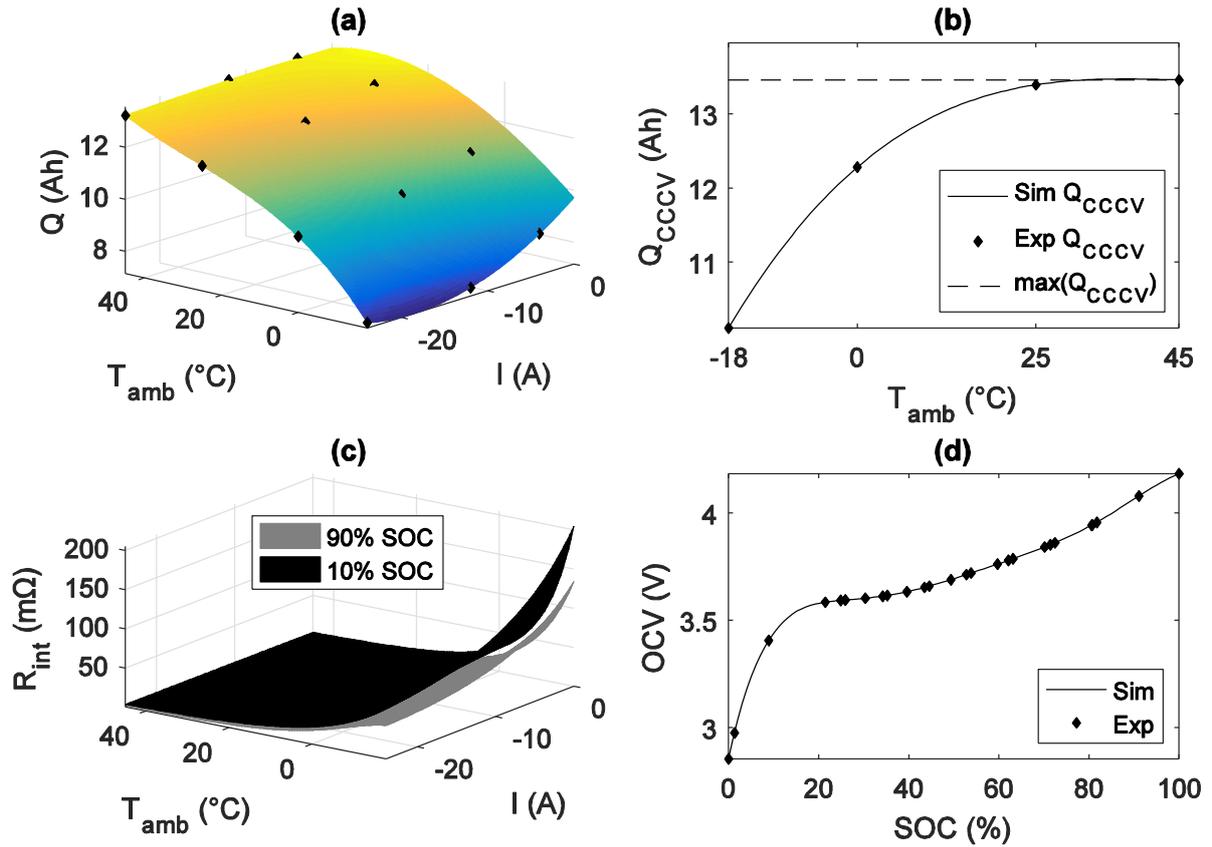


Figure II-14 Principaux paramètres des trois modèles électrothermiques à tester

La variation de l'OCV en fonction de la température à différent SOC ($\frac{\partial OCV}{\partial T}$) est présentée dans la Figure II-15. Les données expérimentales de $\frac{\partial OCV}{\partial T}$ sont issues des travaux d'Eddahech et al. Menés au sein de la plateforme CACYSSÉE de l'IMS [65].

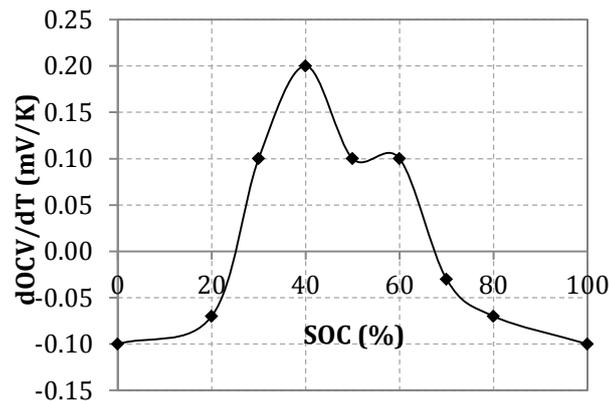


Figure II-15 Variation de l'OCV par rapport à la température en fonction du SOC [65]

Les paramètres thermiques et géométriques de la cellule sont résumés dans le Tableau II-16. La capacité calorifique de la cellule est mesurée par Eddahech et al avec un protocole détaillé dans la référence [65]. La masse et les paramètres géométriques sont mesurés selon la norme IEC 62660-1 [22].

Tableau II-16 Paramètres thermiques et de design de la cellule Kokam 12 Ah neuve

Masse (kg)	0,327*
Capacité calorifique (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	1070, Eddahech et al. [65]
Surface d'échange 2× (L×l + e×L + l×e) (m ²)	0,046
Longueur : l (m)	0,202*
Largeur : L (m)	0,103*
Épaisseur : e (m)	0,007*

* mesurées selon la norme IEC 62660-1 [22]

II.3.2. Résultats de simulation de décharges galvanostatiques pour plusieurs températures ambiantes

II.3.2.1. Entrées, sorties et paramètres d'initialisation du modèle CEE

Les entrées, sorties et les paramètres d'initialisation du modèle CEE (Thévenin + équation de la chaleur) sont résumés dans le Tableau II-17.

Tableau II-17 Entrées, sorties et initialisation du modèle électrothermique CEE

Entrées	
Courant	$I_{cell}(t) = I_{test}(t)$ en A
Température ambiante	$T_{amb}(t) = T_{test}(t)$ en °C
Sorties	
Tension de la cellule	$U_{cell}(t)$ en V
Température de la cellule	$T(t)$ en °C
Paramètres d'initialisation	
Ah déchargés à l'état initial	$Ah_{dch,ini} = 0$ Ah
Coefficient de convection forcée	$h = h_{sim}$ W.m ⁻² .K ⁻¹ à déterminer par optimisation
Température initiale cellule	$T_{ini} = T_{amb,ini}$ en °C
Tension initiale de la cellule	$U_{cell,ini} = OCV(SOC 100 \%) = 4,186$ V

Les entrées des modèles sont les courants expérimentaux et les températures ambiantes mesurés lors de la caractérisation de la capacité $Q(I,T)$ de la cellule Kokam 12 Ah neuve (Tableau I-12, Cf. I.4.1). Douze simulations en décharge galvanostatique sont réalisées pour chaque modèle pour trois courants (-4 A, -12 A, -24 A) à quatre températures ambiantes (-18 °C, 0 °C, 25 °C, et 45 °C).

Les sorties du modèle sont la tension U_{cell} et la température de la cellule T_{cell} qui sont comparées à U_{exp} et à T_{exp} , mesurées chaque 1s et/ou $|\Delta V| = 10$ mV.

La valeur initiale des ampèreheures déchargés $Ah_{dch,ini}$ est fixée à 0 Ah pour toutes les simulations. En effet, avant chaque décharge la cellule est rechargée dans les mêmes conditions en courant et en température (Tableau I-12). La tension de départ est ainsi égale à 4,186 V pour chacune des simulations.

Le coefficient de convection forcée h est considéré constant pour chaque simulation. Sa valeur est non disponible et a été ajustée pour chaque simulation par optimisation (algorithme simple : *fminsearch*). Ces valeurs seront présentées et discutées par la suite.

II.3.2.2. Résultats des simulations et discussion

Les résultats de simulation du modèle avec les trois expressions de SOC sont illustrés dans la Figure II-16. Les erreurs relatives moyennes entre la simulation et les expériences sont présentées dans le Tableau II-18.

Tableau II-18 Erreurs relatives moyennes de simulations électrothermiques avec les trois mises en équation de SOC proposées

Erreur relative moyenne (%) U_{cell} , respectivement pour les modèles 1, 2, et 3									
T_{amb} (°C) / I_{cell} (A)	-4			-12			-24		
-18	2,9	5,3	7,3	4,9	7,2	8,7	7,6	9	10
0	1,9	4,8	5,9	3,3	5,8	6,3	4,6	5,8	6,5
25	1,5	1,3	1,6	2,3	2,5	4,9	2,6	2	2,7
45	1,3	1,1	1,1	1,4	1,5	1,5	1,7	1,6	1,6
Erreur relative moyenne (%) T , respectivement pour les modèles 1, 2, et 3									
T_{amb} (°C) / I_{cell} (A)	-4			-12			-24		
-18	0,8	0,7	1,3	1,7	1	2,4	7	2,4	5,1
0	Non calculées à cause de possibles division par zéro avec T (°C)								
25	1,3	1,1	2,1	1,2	1,1	1,4	1,2	1,2	1,5
45	0,6	0,5	1,7	0,8	0,7	0,9	0,7	0,7	0,9

Les erreurs relatives, pondérées ou par rapport aux plages de variations se calculent comme suit :

- \overline{Err}_{rel} : erreur relative moyenne égale à $\frac{|valeur\ approchée - valeur\ réelle|}{|valeur\ réelle|} \times 100$
- $\overline{Err}_{rel,p}$: erreur relative moyenne pondérée par la moyenne expérimentale, $\overline{Err}_{rel} \times U_{nom}$ (ou 25 °C)
- $\overline{Err}_{rel,p,\%pv}$: erreur relative moyenne par rapport à la plage de variation expérimentale, égale à $\frac{|valeur\ approchée - valeur\ réelle|}{|\max(valeur\ réelle) - \min(valeur\ réelle)|} \times 100$

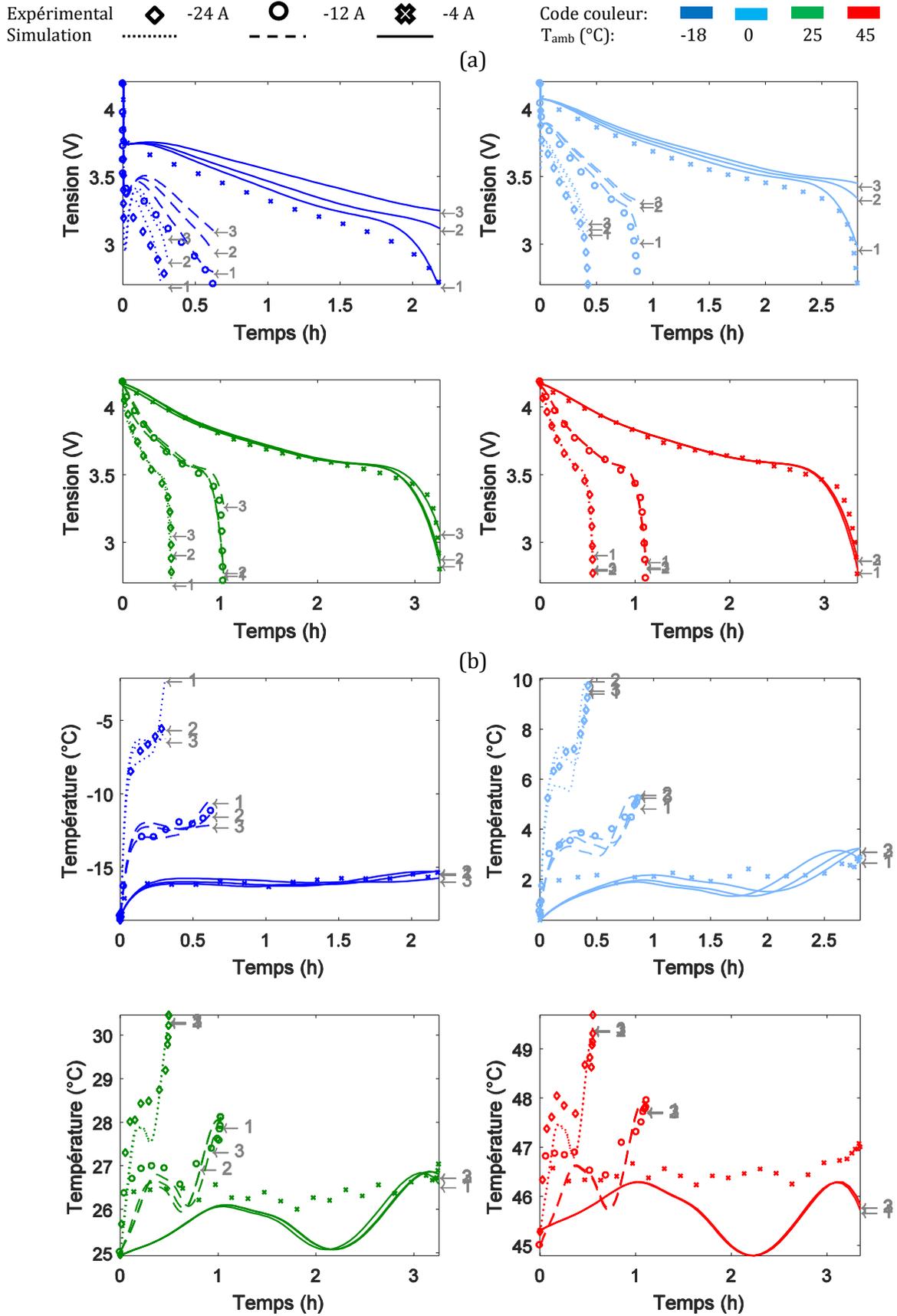


Figure II-16 Simulation vs. Expérience du modèle électrothermique CEE avec trois structures de mise à SOC différentes, a) pour la tension, b) pour la température

Les moyennes de chacune de ces erreurs sont résumées dans le Tableau II-19 pour les trois expressions de *SOC* précédentes.

Tableau II-19 Moyennes des erreurs pour les trois modèles proposés

Modèle	Tension			Température		
	$\overline{Err_{rel}}$ (%)	$\overline{Err_{rel,p}}$ (mV)	$\overline{Err_{rel,p,\%pv}}$ (%)	$\overline{Err_{rel}}$ (%)	$\overline{Err_{rel,p}}$ (°C)	$\overline{Err_{rel,p,\%pv}}$ (%)
1	3	113	7,5	1,7	0,4	8,5
2	4	151	10,1	1	0,2	7,1
3	4,8	183	12,2	1,9	0,5	11,9

D'après la Figure II-16 les trois modèles sont très proches à 45 °C et se dispersent à faibles températures (-18 °C et 0 °C). Les écarts entre les erreurs relatives présentées dans le Tableau II-18 sont relativement faibles pour les simulations à 45 et à 25 °C contrairement à 0 °C et -18 °C. En effet, la résistance interne et l'*OCV* sont respectivement sous-estimée et surestimée par les modèles 2 et 3 en raison de $Q_{CCCV}(T)$ et $Q_{CCCV,max}$ plus élevées que $Q(I,T)$. La tension limite basse de la cellule est ainsi atteinte plus tard que celle simulée par le modèle 1.

D'après le Tableau II-19, le modèle 1 simule le comportement électrothermique de la cellule avec le plus de fidélité. L'erreur relative du modèle 1 est de 3 %, ce qui représente 113 mV par rapport une plage de variation de la tension de 1,5 V (7,5% de la plage). Cette erreur au niveau de la tension de la cellule est élevée car elle est biaisée par les faibles précisions du modèle à faible température. Toutefois, elle reste intéressante vu la large plage de températures et de courants de validation du modèle. À titre d'exemple, à 45 °C et -18 °C la moyenne de l'erreur relative pondérée $Err_{rel,p}$ est égale respectivement à 55 mV et à 192 mV.

La simulation de la température de la cellule est quant à elle fidèle à l'expérience avec un écart de l'ordre de 0,5 °C. Ce qui est très faible comparée à la précision du thermocouple (1 °C) et des inhomogénéités de la température à la surface de la cellule.

Les coefficients de convection forcée déterminés par optimisation (afin de réduire l'écart entre la simulation et l'expérience) sont résumés pour le modèle 1 dans le Tableau II-20. Ces valeurs sont quasiment identiques pour les modèles 2 et 3, avec un écart relatif absolu de moins de 5 %.

Tableau II-20 Coefficients de convection forcée h_{sim} (W.m⁻².K⁻¹) déterminés par optimisation des simulations vs. expérience pour le modèle 1

T (°C) / I (A)	-4	-12	-24
-18	15,47	26,14	28,83
0	3,54	13,48	22,43
25	1,54	6,75	12,76
45	1	4,3	9,43

D'après le Tableau II-20, le coefficient de convection forcée déterminé augmente quand l'amplitude de courant augmente et la température ambiante diminue. En d'autres termes, h augmente quand les pertes Joules, proportionnelles à R_{int} et I_{exp} , augmentent.

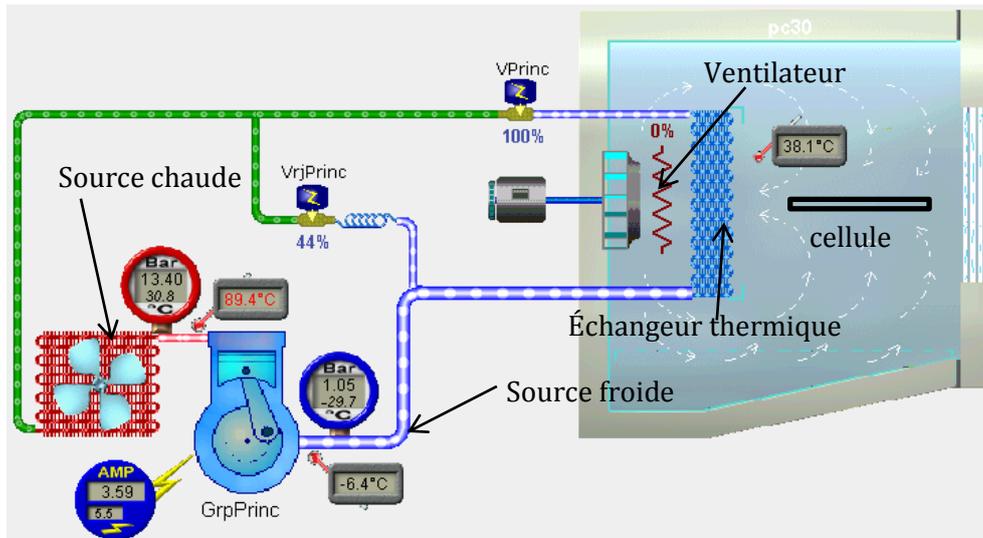


Figure II-17 Illustration du système de gestion thermique d'une enceinte climatique type Climats 540 I

Cette variation est due en partie au pouvoir froid et chaud de l'enceinte climatique qui permet d'évacuer ou générer de la chaleur afin de maîtriser la température ambiante (Figure II-17). Le simple brassage de l'air en continu par un ventilateur permet d'homogénéiser la température mais pas de la maintenir dans un volume confiné avec une source de chaleur active.

Selon Kreith et al le coefficient h varie entre 0,6 et 3 $W.m^{-2}.K^{-1}$ et entre 3 à 30 $W.m^{-2}.K^{-1}$ respectivement pour une convection d'air naturelle et une convection forcée [66]. Hémry et al. ont utilisé, dans leurs simulations d'échange thermique dans les batteries Li-ion, un coefficient de convection naturelle de l'ordre de 2,5 $W.m^{-2}.K^{-1}$ et des coefficients de convection forcée allant de 4 à 40 $W.m^{-2}.K^{-1}$ [67].

II.3.1. Résultats de simulation de décharges à puissance constante sous différentes températures ambiantes

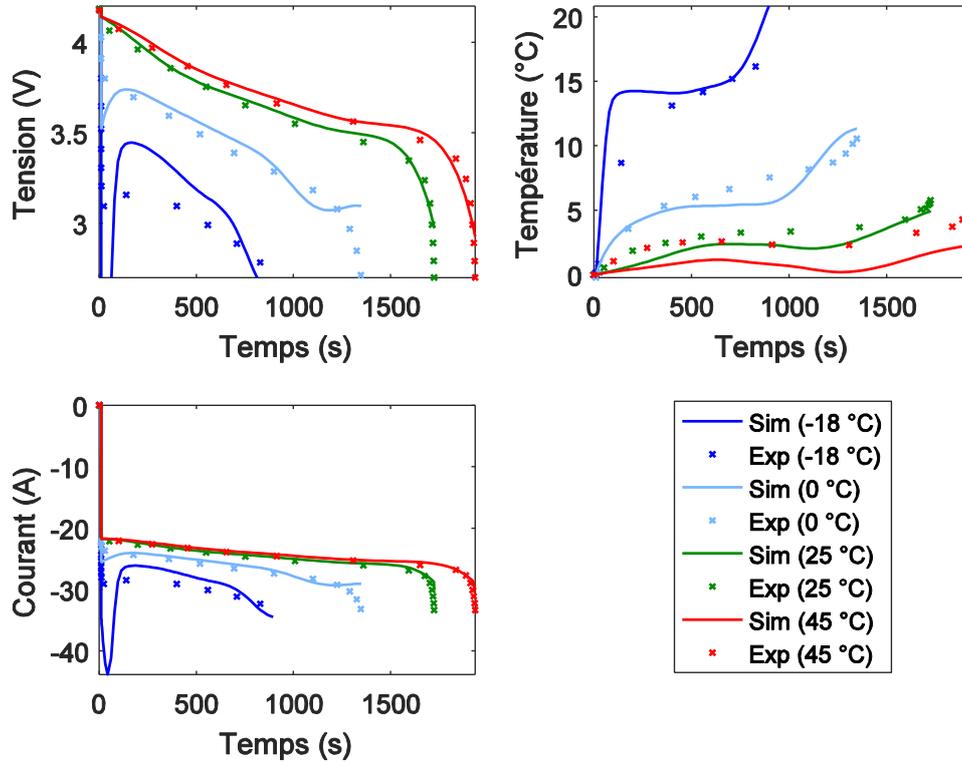


Figure II-18 Résultats de simulation de décharges à puissance constante à différentes températures ambiantes en utilisant la structure mathématique du modèle 1

La Figure II-18 présente les résultats de simulation du modèle 1 pour des décharges à puissance constante à différentes températures ambiantes. Les données de simulation sont issues de la campagne de test présentée au chapitre I (Cf.I.4.1, voir Tableau I-12). Les conditions initiales de simulation sont présentées au Tableau II-21.

Tableau II-21 Conditions initiales de simulation de décharges à puissance constante

T_{amb} (°C)	-18	0	25	45
$Ah_{dch,ini}$ (Ah)	0			
h_{sim} (W.m ⁻² .K ⁻¹)	22	22	12.2	19

L'entrée du modèle est la puissance de décharge qui reste constante tout au long de la décharge (-90 W). Pour chaque pas de calcul p , le courant de sollicitation est calculé suivant (II-37). L'ajout de blocks «Unit delay» dans le modèle a permis de s'affranchir du problème de boucles algébriques.

$$I_{cell}(pTs) = \frac{P(pTs)}{U_{cell}[(p-1)Ts]} \quad (\text{II-37})$$

D'après la Figure II-18, les simulations sont en concordance avec les résultats expérimentaux pour T_{amb} allant de 25°C à 45 °C avec une erreur relative moyenne de l'ordre de 3 %. Toutefois, la validation pour T_{amb} égales à 0 °C et -18 °C est plus délicate. La tension de la cellule atteint sa

limite basse en début de simulation pour -18 °C à cause de la forte résistance interne de la cellule à cette température.

II.3.2. Résultats de simulation en charge et décharge galvanostatiques et dynamiques.

Un profil de courant composé d'une succession de décharges-pause-charge à 6 A, 12 A et 18 A a été appliqué au modèle 1 (Figure II-19). Les tests ont été réalisés sur la plateforme CACYSSÉE en convection naturelle à T_{amb} égale à 21 °C . Le protocole ainsi que les résultats des mesures sont publiés par Eddahech et al. dans la référence [65].

Le *SOC* de la cellule en décharge et en charge (et pause) est calculé respectivement par rapport aux capacités $Q(I,T)$ et $Q_{cccv}(T)$. En effet, la charge « complète » n'est atteinte qu'après une phase CV (qui constitue le point de départ de calcul du *SOC* pendant la décharge). La continuité mathématique du *SOC* est assurée lors du passage d'une décharge à une pause car $Q(0,T)$ est équivalente à $Q_{cccv}(T)$.

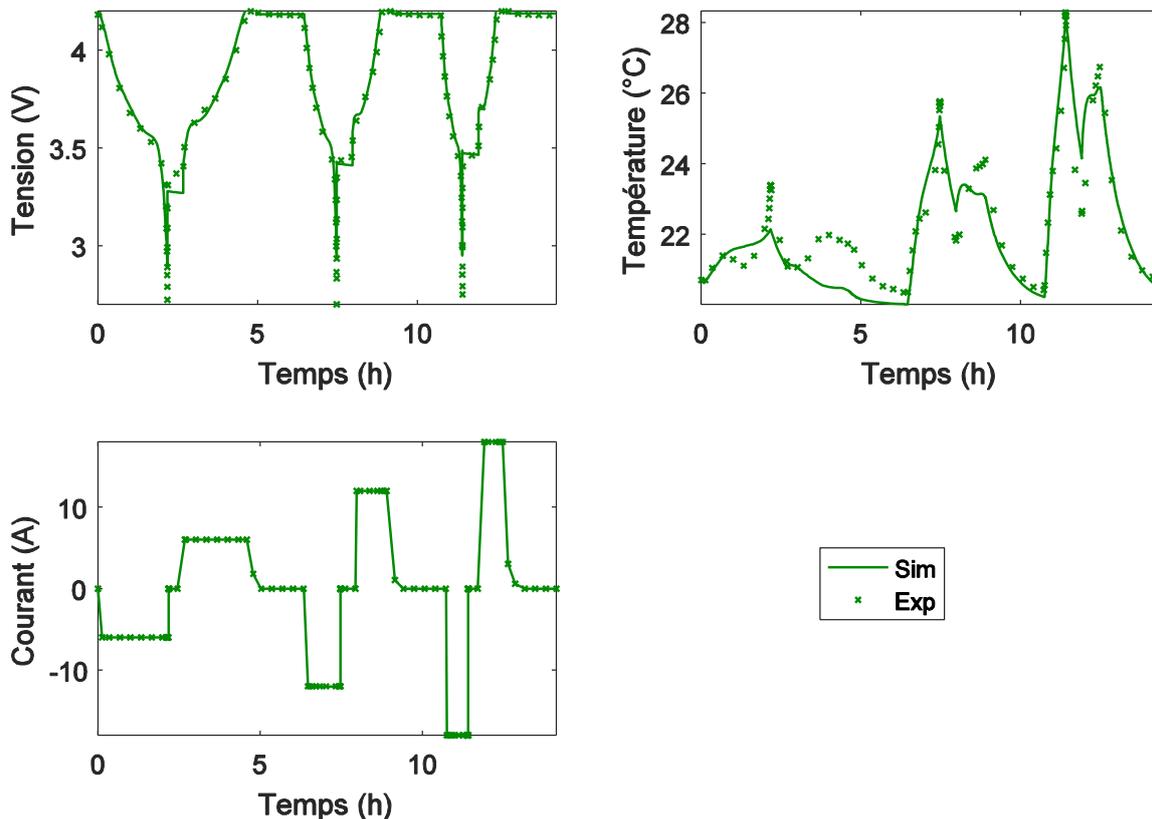


Figure II-19 Décharges et charges galvanostatiques à plusieurs courants pour T_{amb} égale à 21 °C en convection naturelle

D'après la Figure II-19 la simulation est en adéquation avec les données expérimentales avec une erreur relative moyenne de l'ordre de 2 %. Les conditions initiales de simulation concordent avec l'expérimental où la décharge commence à partir d'un état « complètement » chargé ($Ah_{dch,ini} = 0$) en convection naturelle ($h_{sim} \sim 3\text{ W.m}^{-2}\text{.K}^{-1}$).

La même approche de simulation a été lancée sur un profil de courant dynamique composé de microcycles riches en décharges et riches en charges avec une amplitude allant respectivement de 1,5 à 7,5 C et de 1,5 à 3 C (Figure II-20). Les tests ont été exécutés sur la plateforme CACYSSÉE par Eddahech et al. ; Les protocoles et les résultats des essais sont présentés dans la référence [68].

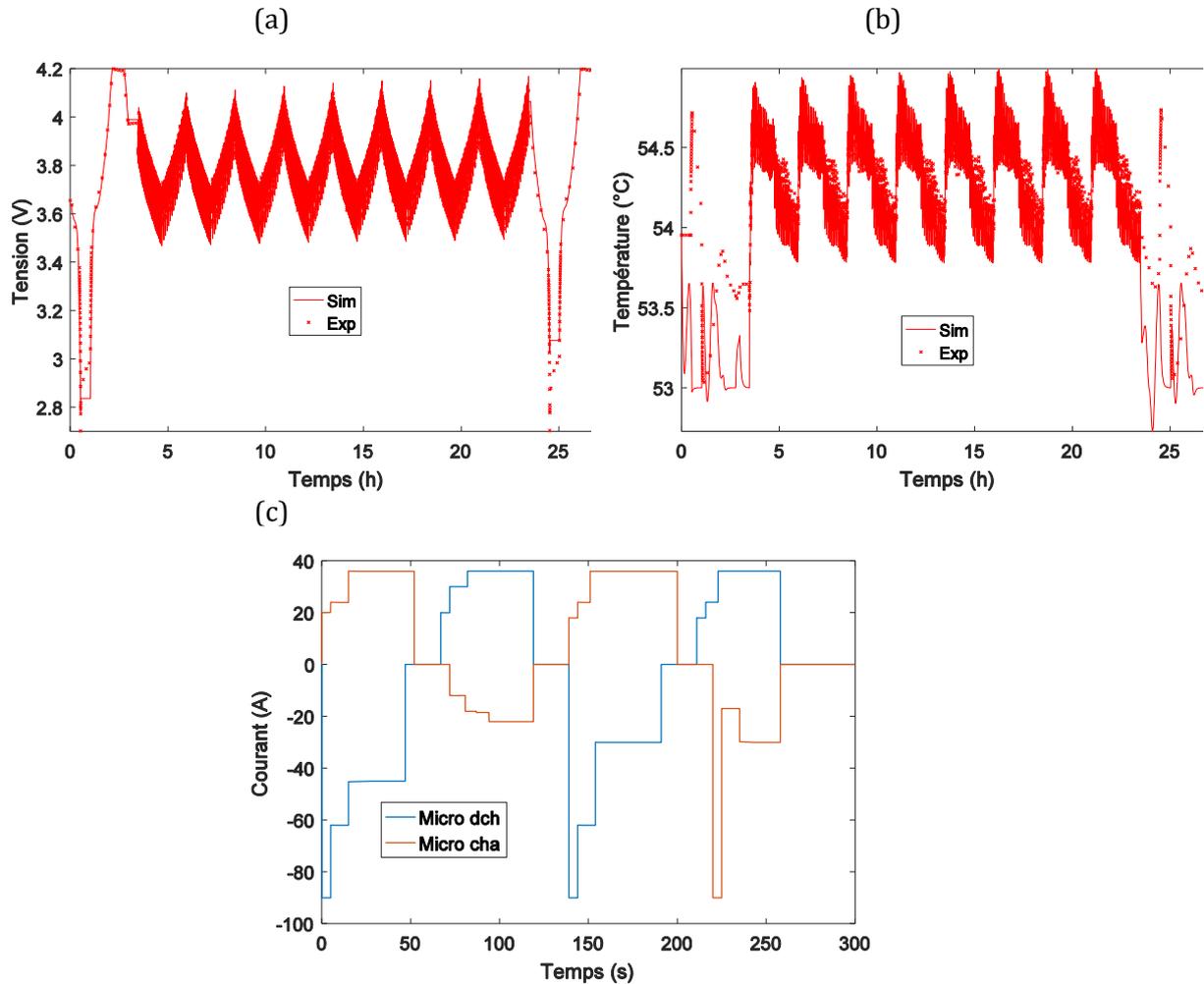


Figure II-20 Simulation de profil d'un courant dynamique issue de la Norme IEC 62660-1 à une température ambiante de 55 °C sous convection forcée

D'après la Figure II-20 les simulations sont en accord avec les résultats expérimentaux avec une erreur relative moyenne de l'ordre de 3 %.

Les conditions initiales de simulation sont 7,83 Ah et $30,6 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ respectivement pour $Ah_{dch,ini}$ et h_{sim} . Les Ah déchargés sont calibrés afin que la tension simulée et la tension expérimentale à l'état initial soient égales. Le coefficient de convection identifié est élevé en raison des forts niveaux de courant, donc de pertes Joules importantes à évacuer pour stabiliser la température de l'enceinte.

II.4. Étude de la relaxation d'une cellule Li-ion

Cette partie se consacre à l'analyse de la réponse dynamique de la tension d'une cellule Li-ion à une sollicitation électrique.

La relaxation est étudiée en premier lieu sur une échelle de temps de 48 h en charge et en décharge pour trois cellules Li-ion à différents états de santé. Un modèle mathématique de relaxation est proposé puis validé sur les profils étudiés. Finalement, un nouveau modèle CEE dynamique est proposé puis validé sur une impulsion de courant suivi d'une phase de repos.

II.4.1. Spécifications des cellules étudiées

Les cellules Li-ion étudiées dans cette partie sont de marque LGChem de chimie G/LMO-NMC destinées à des applications haute puissance. Le résumé de leurs principales caractéristiques à l'état neuf est présenté dans le Tableau II-22.

Tableau II-22 Résumé des spécifications techniques de base des cellules Li-ion LGChem étudiées en relaxation

No	Spécifications	Valeurs	Remarques
1	Capacité nominale (Ah)	5,3	
2	Tension nominale : U_{nom} (V)	3,7	
3	Tension minimale : U_{min} (V)	2,5/2	Continu/Impulsion
4	Tension maximale : U_{max} (V)	$4,2 \pm 0,03$	
5	Impulsion maximale de charge (A)	150	< 10 s
6	Impulsion maximale en décharge (A)	120	< 10 s

Les trois cellules (numérotées : 1, 2, 3) sélectionnées pour cette étude se différencient par leur état de santé. Les cellules 1 et 2 ont été vieillies en calendaire respectivement à 45 °C SOC 100 % et à 45°C SOC 65 % lors du projet SIMCAL [56]. La cellule 3 est vierge et a subi un vieillissement calendaire à ~20 °C et à SOC moyen de réception (~ 50 %).

La capacité des trois cellules est caractérisée à 25°C en CC (5.3 A) et en CCCV (5,3 A, 2,5 V/0,265A), selon le protocole défini dans la Figure I-7 (Cf. I.4.1 pour la capacité CCCV). Les résultats de mesures sont illustrés dans la Figure II-21.

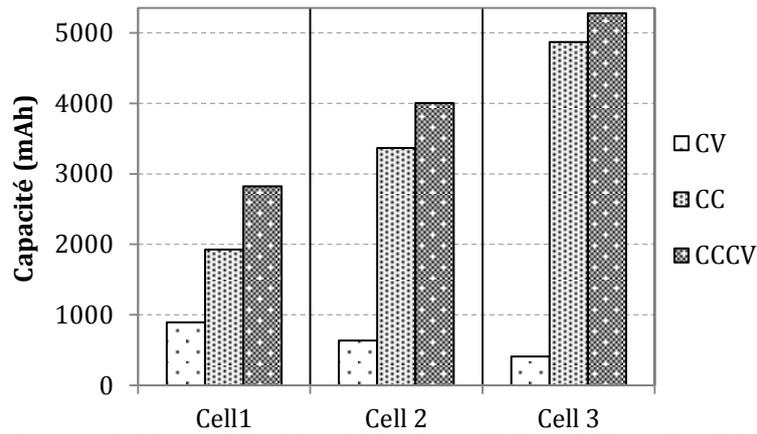


Figure II-21 Capacités CC et CCCV des cellules LGChem étudiées

D'après la Figure II-21, les cellules 1, 2 et 3 ont perdu respectivement 64, 36 et 8 % de capacité CC. La contribution de la phase CV à la capacité CCCV augmente quand la capacité CC diminue. Elle est à l'image de l'augmentation de la résistance de la cellule.

II.4.2. Étude de la relaxation

Dans cette partie, la relaxation de la cellule est étudiée sur une durée représentative d'un repos fréquent d'un véhicule (48 h, weekend). Cette étude s'appuie sur les équations développées dans la thèse de An Li (Cf. II.2.1) [59]. Selon An Li, la tension de relaxation est régie par un nombre optimal de circuit RC (N_{max}) qui est proportionnel au logarithme de la durée de la relaxation (Cf. II.2.1). L'inconvénient principal de cette méthode est que le nombre de circuits à identifier et à calibrer dépend de la durée de relaxation. Dans un usage réel, les repos d'un véhicule sont fréquents et totalement aléatoires. Un modèle avec un nombre de circuits figé ne permet donc pas de modéliser avec fidélité une relaxation plus longue que Δt_{relax} de calibration.

Selon l'approche de An Li, modéliser 48 h de relaxation nécessite neuf circuits RC (en utilisant les paramètres Tableau II-7 avec $T_s = 1$ s).

II.4.2.1. Nouvelle approche de modélisation de la relaxation à l'aide d'un circuit RC avec une constante de temps dynamique

II.4.2.1.1. Équations du modèle à courant nul

Dans ce qui suit, on propose un modèle de relaxation avec une seule constante de temps dynamique (τ_{dyn}) variant avec le temps (t). La tension ($U_{RC,dyn}$) du circuit RC dynamique est présentée dans (II-38). Sa dérivée temporelle est présentée dans l'équation (II-39). Elle permet donc d'identifier la constante dynamique (τ_{dyn}) qui est présentée dans (II-40).

$$U_{RC_{dyn}}(t) = U_{RC_{dyn}}(0)e^{-t^\alpha/\tau} \quad (\text{II-38})$$

$$\frac{d(U_{RC_{dyn}})}{dt} = \frac{-U_{RC_{dyn}}}{\tau t^{1-\alpha}/\alpha} = \frac{-U_{RC_{dyn}}}{\tau_d(t)} \quad (\text{II-39})$$

$$\tau_{dyn}(t) = \tau t^{1-\alpha}/\alpha \quad (\text{II-40})$$

$$\ln(\tau_{dyn}(t)) = \ln\left(\frac{\tau}{\alpha}\right) + (1 - \alpha) \ln t \quad (\text{II-41})$$

$$U_{cell}(t) = OCV + (U_{cell}(0) - OCV) \times \exp\left(-\frac{t^\alpha}{\tau}\right) \quad (\text{II-42})$$

avec

- α un facteur temps (nombre)
- τ une constante de temps de dimension t^α
- τ_{dyn} la constante de temps dynamique en s

Le logarithme de τ_{dyn} rejoint la forme discrète des τ_i déterminée par Li et al. dans l'équation (II-21), où N_{max} est proportionnel au $\ln(\Delta t_{relax})$. La tension totale de la cellule (U_{cell}) pendant la relaxation est gouvernée par (II-42).

La validation de la structure du modèle proposé (II-42) réside dans la vérification de la linéarité du nombre $\ln(-\ln(X))$ dans (II-43), avec X défini dans (II-44).

$$\ln(-\ln(X)) = \alpha \ln(t) - \ln(\tau) \quad (\text{II-43})$$

$$X = \frac{(U_{cell}(t) - OCV)}{(U_{cell}(0) - OCV)} \quad (\text{II-44})$$

II.4.2.1.2. Identification des paramètres et résultats de simulation

Deux impulsions de courant (durée 6 min) de valeur absolue 5,3 A (charge et décharge) suivis d'un repos de 48 h sont exécutés sur chacune des trois cellules autour de 50 % SOC (mise à SOC % à Q_{nom} , selon la norme IEC 62660-1, Cf. I.2.2).

Les résultats d'identification de τ et de α sont illustrés pour la charge et la décharge respectivement dans la Figure II-22 (a) et (b) où la linéarité de $\ln(-\ln(X))$ est vérifiée pour les trois cellules (R^2 moyen > 0,999). Les résultats de simulation de la tension de relaxation avec les paramètres identifiés sont présentés pour la charge et la décharge respectivement dans les Figure II-22 (a') et (b').

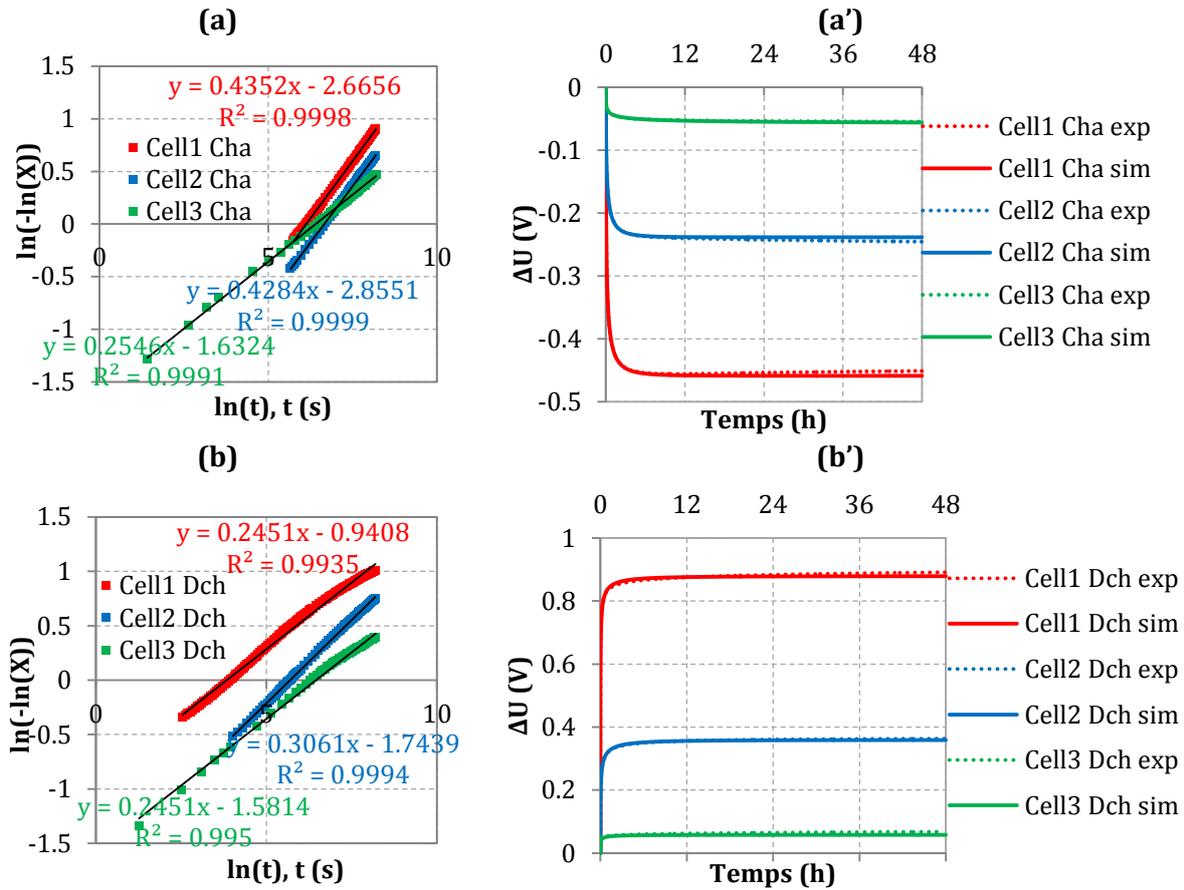


Figure II-22 Identification des paramètres et modélisation de la relaxation à 25 °C des cellules LGChem à trois états de santé différents

La linéarité de la relaxation obtenue en échelle logarithmique est très intéressante car elle permet d'estimer l'*OCV* mesuré après 48 h à partir d'une durée relativement faible (1h ou moins).

Le protocole d'estimation est illustré dans la Figure II-23. Il est constitué de trois étapes :

1. Une mesure de tension de cellule sur une certaine durée Δt (n points), pendant la relaxation.
2. Identification des paramètres *OCV*, α et τ solutions des équations (II-43) et (II-44) qui permettent d'augmenter le coefficient de régression linéaire de (II-43).
3. Simulation de U_{sim} en utilisant (II-42) et calculer l'erreur absolue, Err_{abs}
4. Itération des étapes 2 et 3 pour tout $[s, n]$, avec $s = 2 : n-3$
5. Identification de l'*OCV* correspondant à l'indice de l'erreur Err la plus faible

$$\tau_{dyn,k} = (t_k - t_{k-1}) \times \left[\ln \left(\left| \frac{U_{cell,k-1} - OCV}{U_{cell,k} - OCV} \right| \right) \right]^{-1}, t_k > Tc \quad (\text{II-46})$$

avec Tc un temps minimal (~ 1 min) le temps nécessaire à l'établissement de la dynamique de transfert de charge, plus rapide.

Pei et al. ont appliqué l'équation (II-46) sur six profils de relaxation (charges et décharges) d'une demi-heure et vérifient sommairement la linéarité de $\tau_{dyn}(t)$ sur cette courte échelle de temps. Ils proposent ensuite un modèle linéaire d'évolution de la constante dynamique $\tau_{dyn}(t)$ en fonction du temps et un modèle de relaxation respectivement selon (II-47) et (II-48).

$$\tau_{dyn,k} = \alpha t_k + \beta, t_k > Tc \quad (\text{II-47})$$

$$U_{cell,k} = (U_{cell,k-1} - OCV) e^{\frac{-(t_k - t_{k-1})}{\alpha t_k + \beta}} + OCV, \quad t_k > Tc \quad (\text{II-48})$$

La Figure II-24 présente des résultats de simulation du modèle de Pei et al. de la relaxation d'une demi-heure pour deux technologies de batterie (LFP et LMO) respectivement Figure II-24 (a) et (c). L'évolution de la constante de temps dynamique $\tau_{dyn}(t)$ au cours du temps est présentée respectivement Figure II-24 (b) et (d) ces deux technologies.

La simulation est en parfaite adéquation avec la tension mesurée avec une erreur absolue inférieure à 1 mV. De même, Pei et al. proposent une méthode équivalente pour estimer l'OCV en identifiant α et β à partir d'une durée de relaxation relativement faible (20 mn) et en simulant la tension sur 24 h à partir de (II-48) [69]. Ils arrivent à estimer l'OCV avec une erreur absolue de l'ordre du mV.

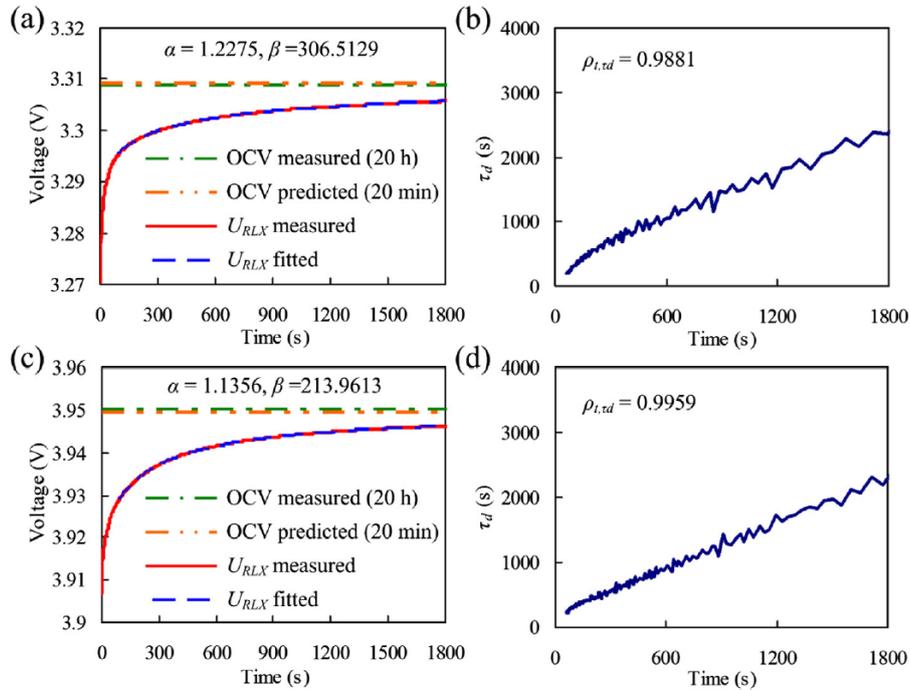


Figure II-24 Validation du modèle de relaxation de Pei et al. et estimation rapide de l'OCV pour deux technologies de batteries ; a) et c) simulation de la relaxation et estimation d'OCV ; b), d) évolution de $\tau_{dyn}(t)$; respectivement pour des batteries LFP et LMO

II.4.3. Étude de la réponse dynamique de tension à une impulsion de courant avec repos

Pei et al. n'ont pas proposé une structure de leur modèle valable pour la relaxation et pendant une impulsion de courant. On se propose dans cette partie d'étendre le modèle que l'on a développé dans la section précédente à un courant non nul et qui reste valable pour la relaxation.

II.4.3.1. Équations du modèle à courant non nul

La Figure II-25 illustre la dynamique de décharge et de relaxation d'une cellule sollicitée par une impulsion de courant constant. La polarisation de la tension de la cellule par rapport à sa tension idéale (en vert) est due en partie à la chute ohmique (en rouge) et à la dynamique des mécanismes de diffusion et de transfert de charge (en bleu).

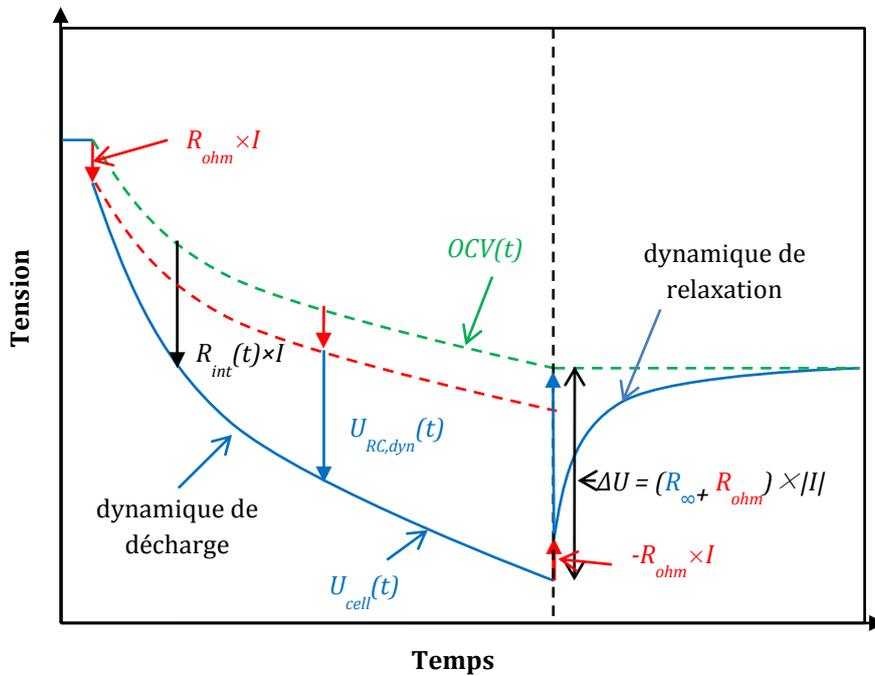


Figure II-25 Schéma illustrant la dynamique de décharge et de relaxation ainsi que les paramètres correspondants

Lorsque le courant est non nul, la réponse du circuit dynamique est représentée par (II-49). La tension du circuit RC dynamique atteint la valeur $R_{\infty}I$ au régime permanent ($\frac{dU_{RC,dyn}}{dt} = 0$). Une surtension ΔU égale à la différence entre la tension de la cellule $U_{cell}(t_{fin})$ et l' $OCV(t_{fin})$.

La constante de temps dynamique du circuit $\tau_{dyn}(t)$ peut s'exprimer en fonction de $U_{cell}(t)$, ΔU , α et τ déterminés pendant la relaxation qui suit l'impulsion selon (II-50) après transformation de l'équation (II-42) dans le domaine logarithmique. Les paramètres α et τ sont déterminés en utilisant les équations (II-43) et (II-44). ΔU est égale à la différence absolue entre $OCV(t_{relax})$ et $U_{cell}(t_{relax})$, t_{relax} est l'instant qui marque le début de la relaxation.

$$U_{RC_{dyn}} + \tau_{dyn} \frac{dU_{RC_{dyn}}}{dt} = R_{\infty} I_{cell} \quad (\text{II-49})$$

$$\tau_{dyn}(t) = \frac{\tau}{\alpha} \left[-\tau \ln \left(\left| \frac{U_{RC_{dyn}}(t) - R_{\infty} I_{cell}(t)}{\Delta U} \right| \right) \right]^{\frac{1-\alpha}{\alpha}} \quad (\text{II-50})$$

La tension $U_{cell}(t)$ de la cellule est gouvernée par l'équation (II-51) où R_{ohm} représente la chute ohmique due à la résistance des matériaux de la cellule, différente de la résistance interne de la cellule R_{int} . La somme de R_{∞} et R_{ohm} est la limite de R_{int} , le maximum de résistance que peut atteindre la cellule au cours de l'impulsion de sollicitation.

$$\begin{aligned} U_{cell}(t) &= OCV(t) + R_{ohm} I_{cell}(t) + U_{RC_{dyn}}(t) \\ R_{int}(t) &= R_{ohm} + R_{\infty} \times \left(1 - \exp \frac{-t^{\alpha}}{\tau} \right) \end{aligned} \quad (\text{II-51})$$

II.4.3.2. Validation du modèle sur une impulsion de courant suivi d'une relaxation

Le modèle est validé sur une impulsion de décharge de 6 minutes (-5.3 A) suivi d'une phase de repos d'une heure à 25 °C. L'impulsion est exécutée sur une cellule LGChem neuve « complètement » chargée et différente des cellules présentes (1, 2, et 3).

Les paramètres identifiés et utilisés pour simuler une impulsion de six minutes pour une cellule neuve (différente des cellules 1,2 et 3) sont résumés dans le Tableau II-24.

Tableau II-24 Paramètres de simulation d'une impulsion de tension à l'aide d'un modèle à constante de temps dynamique

Q , (Ah)	5,276
R_{ohm} (Ω)	1.10^{-3}
R_{∞} (Ω)	0,01
ΔU , (V)	0,052
α	0,44
$\ln(\tau, (s^{\alpha}))$	2,174

La Figure II-26 présente les résultats de simulation de la tension par le modèle ainsi que l'évolution de la constante de temps dynamique τ_d au cours du temps. Les résultats de simulation sont en assez bonne adéquation avec l'expérimental avec une erreur absolue moyenne inférieure à 5 mV.

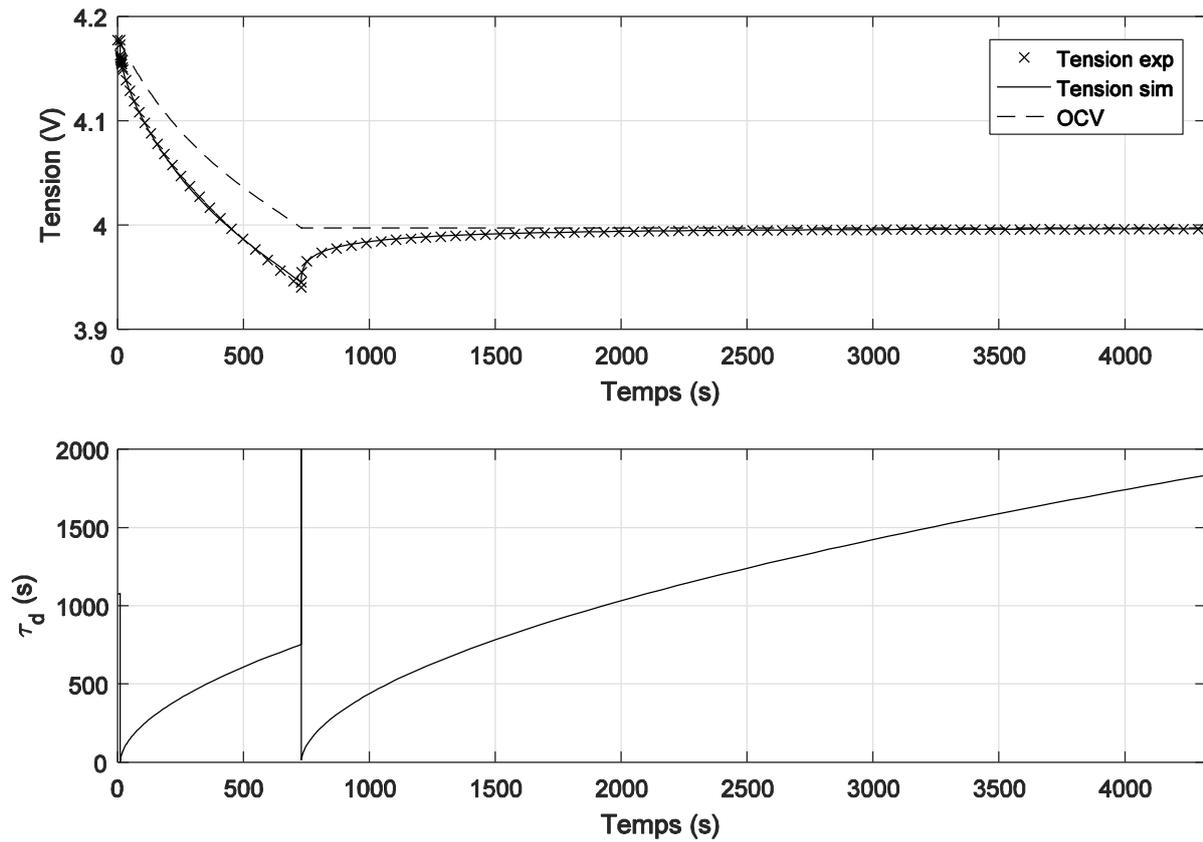


Figure II-26 Résultats de simulation de la tension de la cellule en utilisant un modèle à constante de temps dynamique

La constante de temps dynamique augmente de 0 s selon le logarithme du temps à courant non nul ou pendant la relaxation ($I = 0$ A). En effet, ceci est en accord avec les phénomènes chimiques intervenant dans une batterie (Figure I-5) où les phénomènes électrique et magnétique, de transfert de charge, et de diffusion ont des constantes de temps respectivement de l'ordre de la milliseconde, seconde et centaine de secondes.

II.5. Conclusion

Le chapitre II est dédié à la modélisation du comportement électrothermique d'une cellule au lithium, principalement à l'état neuf.

Dans la première partie de ce chapitre, un état de l'art est dressé sur les principaux modèles de comportement de cellules Li-ion. Les deux familles principales de modèles sont identifiées (modèles électrochimiques et modèles à circuits électriques équivalents), présentées et comparées. Les critères de comparaison sont choisis par rapport à la facilité de calibration, la disponibilité des paramètres, la structure mathématique et la capacité à prendre en compte les effets de vieillissement.

Les modèles électrochimiques présentent la cellule au lithium comme « une boîte blanche » en séparant la contribution de ses différents composants (électrodes, séparateur, électrolyte). Ceci rajoute un nombre important de paramètres à déterminer, souvent non mesurables sans des méthodes intrusives. Les modèles CEE représentent la cellule au lithium dans sa globalité, ce qui réduit considérablement les paramètres à identifier. La structure temporelle des modèles CEE est compatible avec des plateformes de simulation séquentielle comme Matlab/Simulink. La résolution et l'emploi de la solution directe de ces équations permet de s'affranchir de la résolution des équations différentielles ordinaires à faibles constantes de temps, ce qui permet d'alléger le calcul sans perdre en précision. Il a été donc conclu que le modèle CEE correspond le plus aux besoins de notre étude.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, une structure simplifiée de modèle CEE (Thévenin + équation de la chaleur) est proposée en se basant sur des données mesurées sur une cellule Kokam 12 Ah, déjà introduite au chapitre I. Trois mises en équations différentes de l'état de charge ont permis d'identifier que le *SOC* calculé par rapport à la capacité $Q(I,T)$ permet de simuler le comportement électrothermique de la cellule avec le plus de fidélité.

Le modèle a été validé par la suite en décharge et en charge à courant constant et à puissance constante pour une large plage de température ambiante, puis sur un profil dynamique de courant d'une durée de 24 h. Une partie de ce travail a fait l'objet d'un article de conférence IEEE ISIE-2015 [70].

A la fin de ce chapitre, j'ai proposé une nouvelle approche pour modéliser la tension d'une cellule Li-ion (LGChem) à l'aide d'une équation différentielle à constante de temps dynamique. La nouvelle approche permet de remplacer les circuits RC du modèle CEE par un seul circuit (équivalent mathématique) à constante de temps dynamique. L'approche proposée a été validée sur des profils de relaxation de 48 h et sur une impulsion de courant de 6 mn suivi d'une relaxation d'une heure.

La linéarité dans le domaine logarithmique de l'équation proposée a été exploitée pour estimer l'*OCV* (mesurée après 48 h) d'une cellule à partir d'une relaxation relativement courte

(1 h). L'erreur absolue d'estimation est de 15 mV, pour trois cellules à états de santé différents sollicitées en charge et en décharge.

Dans le chapitre III et IV, l'évolution au cours du vieillissement d'une partie des principaux paramètres du modèle CEE (Q , R_{int} , OCV , etc.) sera étudiée. Un état de l'art des mécanismes de dégradation et les facteurs les plus influents sera présentée dans le chapitre III. Ensuite, un état de l'art sur les modèles de vieillissement établissant le lien entre les facteurs de vieillissement et l'évolution des principales caractéristiques d'une cellule au lithium sera dressé. Le modèle de vieillissement sélectionné sera calibré et validé dans le chapitre IV.

III. Mécanismes et modèles de vieillissement de cellules Li-ion

Une cellule au lithium vieillit au cours du temps, au repos (vieillessement calendaire) comme au cours de l'usage (vieillessement par cyclage). Sa capacité à délivrer une puissance donnée pendant un temps donné (énergie) diminue, en raison de la perte irréversible de sa capacité (Q) et de l'augmentation de sa résistance interne (R_{int}).

Les performances d'un pack batteries diminuent donc jusqu'à ne plus satisfaire les objectifs de l'application industrielle dans laquelle il est embarqué. Ceci pourrait être dû au vieillissement de l'ensemble des cellules qui le constitue, ou d'une ou quelques cellules défaillantes ayant subi un vieillissement prématuré par rapport au reste des éléments (dispersion du vieillissement).

Ce chapitre débute par un état de l'art des principaux mécanismes de vieillissement d'une cellule Li-ion. Cette première étude permet de définir les facteurs de dégradation les plus influents, leurs origines, et leurs interactions.

Ensuite, un état de l'art des modèles de vieillissement de cellules Li-ion sera dressé dans et hors domaine automobile. L'approche choisie sera calibrée au chapitre IV sur différentes cellules commerciales à travers l'exploitation des bases de données de projets antérieurs. Des tests de vieillissement complémentaires seront proposés afin d'étudier l'interaction de certains facteurs de vieillissement.

Sommaire

III.1.	MÉCANISMES ET FACTEURS DE VIEILLISSEMENT.....	91
III.1.1.	<i>Mécanismes d'origine physico-chimique.....</i>	91
III.1.2.	<i>Mécanismes d'origine mécanique.....</i>	95
III.1.3.	<i>Résumé des mécanismes et des facteurs de vieillissement.....</i>	98
III.1.4.	<i>Principe d'endommagement et de cumul de dommages.....</i>	99
III.2.	APPROCHES DE MODÉLISATION DU VIEILLISSEMENT.....	102
III.2.1.	<i>Modèles de cinétique chimique.....</i>	102
III.2.2.	<i>Modèles semi-empiriques.....</i>	104
III.2.3.	<i>Modèles d'apprentissage.....</i>	106
III.2.4.	<i>Modèles basés sur l'approche fatigues des matériaux.....</i>	107
III.2.5.	<i>Résumé sur les modèles de vieillissement.....</i>	108
III.3.	EXEMPLES DE LOIS DE VIEILLISSEMENT DE CELLULES LI-ION.....	109
III.3.1.	<i>Contributions élémentaires des facteurs influents au vieillissement total.....</i>	109
III.3.2.	<i>Recombinaison des contributions élémentaires et exemples de vitesses de dégradation.....</i>	111
III.4.	CONCLUSION.....	113

III.1. Mécanismes et facteurs de vieillissement

Le vieillissement intervient en continu au cours du temps sur tous les composants de la cellule (électrodes, collecteurs de courant, séparateur, et électrolyte). Les mécanismes de cette dégradation se divisent en deux principaux groupes : mécanismes d'origine physico-chimique et mécanismes d'origine mécanique. Ces deux mécanismes sont complexes et interdépendants.

Dans cette partie, seuls les principaux mécanismes de dégradation sont présentés. Les zones de dégradation ainsi que les facteurs les plus influents sont détaillés.

III.1.1. Mécanismes d'origine physico-chimique

Les mécanismes physico-chimiques sont principalement gouvernés par des réactions parasites de dépôts, de croissance, et de dissolution des matières actives et non actives. Ils sont très influencés par la température, la tension, et à la composition des électrodes [52,71]. Ces mécanismes se passent généralement à l'interface de l'électrode/électrolyte, au repos et pendant l'usage.

III.1.1.1. Passivation de l'électrode négative

La majorité des électrodes négatives des batteries commerciales sont élaborées à partir de matériaux carbonés, en particulier le graphite. Pendant les premières charges, une couche de passivation se forme à la surface du graphite en consommant une partie du lithium cyclable. Cette première phase est importante pour la stabilité de l'électrode.

La couche formée est appelée SEI (*Solid Electrolyte Interphase*). Elle est illustrée sur la Figure III-1 (a) par une image prise au microscope à balayage électronique (MEB) où on peut remarquer la SEI qui englobe des nanotubes de carbone [72]. La Figure III-1 (b) présente un schéma représentatif des principaux constituants de cette couche.

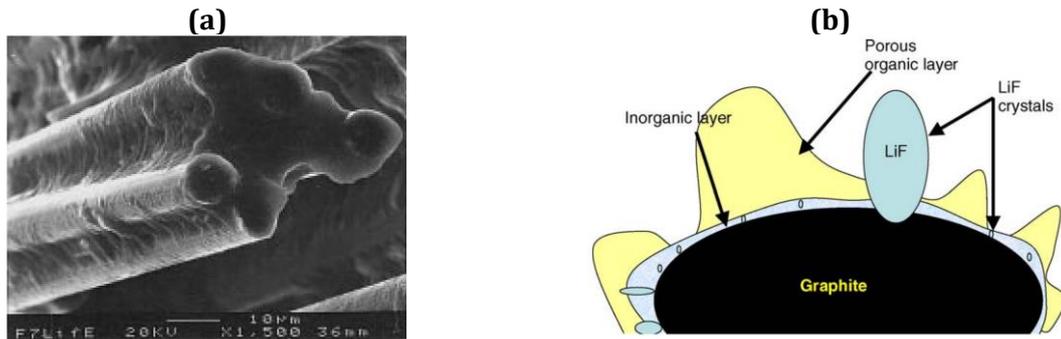


Figure III-1 Image MEB de la SEI déposée sur des nanotubes de carbones, (a) [72]; Schéma simplifié de la composition de la SEI autour d'une particule de graphite, (b) [73].

La SEI est composée principalement de matières organique et non organique, ainsi que des cristaux de sel de fluorure de lithium (LiF) très stables [73]. Les deux couches, organique (poreuse) et inorganique, sont perméables aux ions lithium mais sont électriquement isolantes. L'épaisseur, la densité et l'uniformité de la couche SEI impactent d'une manière significative la résistance de la cellule. Ces propriétés, caractéristiques de cette couche, peuvent être contrôlées par l'ajout d'additifs à l'électrolyte, comme le carbonate de fluoroéthylène (FEC) et/ou le carbonate de vinylène (VC). Des additifs qui transforment la SEI en une couche plus fine, plus uniforme et plus dense.

La formation de la SEI est favorisée à température élevée ($> 40\text{ °C}$) et à faible potentiel d'électrode, inférieur à $1\text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$ (cellule chargée) [73]. Son épaisseur évolue au cours du temps en consommant du lithium cyclable au détriment de la capacité de la cellule. Cette couche SEI subit notamment des dommages et elle se décompose au cours de l'usage par des mécanismes de vieillissement d'origine mécanique qui seront détaillés dans la prochaine section. Des surfaces fraîches de matières actives apparaissent et sont recouvertes à nouveau par des produits de dégradation de l'électrolyte [13].

Les anodes LTO sont plus immunisées vis-à-vis de la SEI en raison de leur potentiel élevé ($1,5\text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$). Toutefois, des mécanismes de vieillissement similaires sont activés à cause de certaines morphologies de poudres [74].

III.1.1.2. Dépôt de lithium métallique à l'électrode négative

Un autre mécanisme qui consomme le lithium cyclable se manifeste sous forme de dépôt de lithium métallique (*Lithium Plating*) à la surface de l'électrode négative. La Figure III-2 présente des dépôts de lithium sur la surface de graphite grâce à une imagerie par balayage laser.

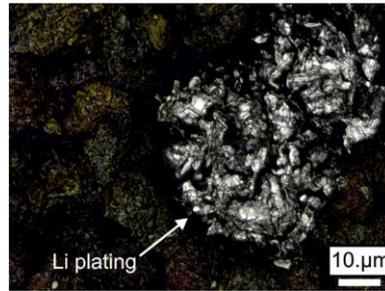


Figure III-2 Image issue d'un microscope à balayage laser illustrant des dépôts de lithium métallique à la surface du graphite [75]

Ce phénomène est activé particulièrement par un potentiel d'électrode négative très proche voire en dessous de 0 V vs. Li⁺/Li (cellule totalement chargée voire surchargée) qui active la formation de ces dépôts. Ce phénomène est également favorisé à faible température (< 0 °C) pendant la charge, et à fort courant. En effet, dans ces conditions « idéales » la polarisation vers les faibles valeurs du potentiel de l'électrode négative (< 0 V vs. Li⁺/Li) est amplifiée en raison de l'augmentation de la résistance électrique et de la lithiation de l'électrode [76].

La Figure III-3 montre que le potentiel d'une anode peut être en dessous du 0 V vs. Li⁺/Li même à un courant faible (C/5), tant que la température est basse (-20 °C). Li et al. montrent que la recharge à -20 °C accélère le vieillissement de la cellule en favorisant le *lithium plating* [76]. Ils montrent aussi qu'une décharge dans les mêmes conditions de température a un plus faible impact sur le vieillissement.

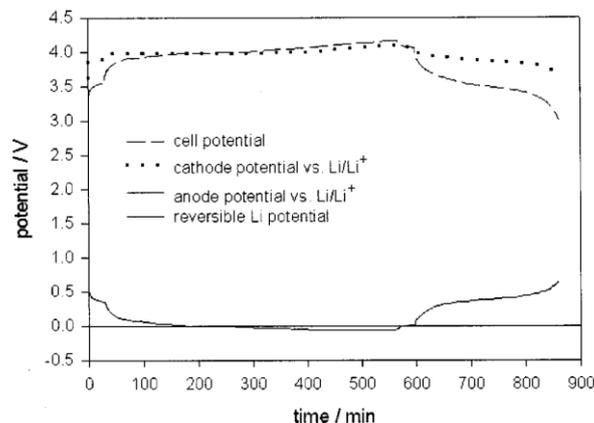


Figure III-3 Potentiels des électrodes d'une cellule en décharge à C/5 suivi d'une charge à C/10 à -20 °C [76]

Ces dépôts métalliques peuvent évoluer sous formes de dendrites. Leur formation peut provoquer un court-circuit interne et la défaillance de la batterie si la dendrite perce le séparateur et atteint la cathode. De même, le lithium métallique modifie les propriétés de l'interface électrode/électrolyte, ce qui perturbe l'équilibre établi et accélère la formation de la SEI [75].

Les dépôts métalliques évoluent au cours du temps en fonction des conditions d'usage, en consommant du lithium cyclable [77], ce qui diminue la capacité de la cellule et augmente sa résistance. Toutefois, l'impact du *lithium plating* sur la résistance est plus faible que celui de la SEI en raison de sa bonne conductivité ($10,8 \cdot 10^6 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$) contrairement à celle de la SEI, beaucoup moins conductrice ($7,5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$) [78].

III.1.1.3. Dissolution et modification de la surface des électrodes positives

Les mécanismes de vieillissement des électrodes positives diffèrent selon le type de l'électrode (oxydes lamellaires, spinelles, ou phosphates, Cf. I.1.1). La Figure III-4 illustre les principaux mécanismes pour les oxydes lamellaires ainsi que leurs produits dérivés.

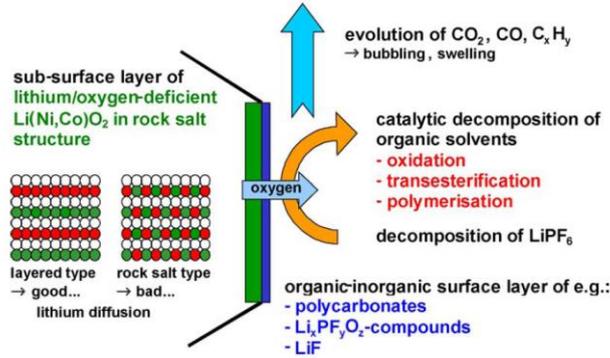


Figure III-4 Mécanismes d'altération de surface du $\text{Li}(\text{Ni,Co})\text{O}_2$ dans un électrolyte basé sur LiPF_6 [71]

Les principales réactions qui altèrent les propriétés de ces matériaux sont : l'oxydation, la transestérification et la polymérisation. Leurs produits dérivés sont similaires à ceux qui constituent la SEI et se déposent à l'interface de l'électrode/électrolyte [71]. Ces réactions sont favorisées à températures et potentiels élevés ($> 55^\circ\text{C}$ et 4,2 vs. Li^+/Li : cellule surchargée) [53]. Ces réactions peuvent être accompagnées par une production d'oxygène très réactif avec l'électrolyte. Les produits dérivés sont notamment des structures de sel très stables, mais isolantes et amorphes. Elles font baisser le potentiel moyen de l'électrode (*voltage fade*) et impactent la puissance disponible de la cellule [53]. De même, ces réactions peuvent s'accompagner de formations de gaz (eg. Le CO_2) qui augmentent la pression interne de la cellule jusqu'à l'endommager (ouverture de la valve de sécurité) [71].

Les électrodes positives type spinelles (LMO) souffrent particulièrement d'un mécanisme de dissolution de manganèse, très prononcé par rapport aux oxydes lamellaires [71]. La Figure III-5 illustre les principales réactions et les produits dérivés de ces mécanismes.

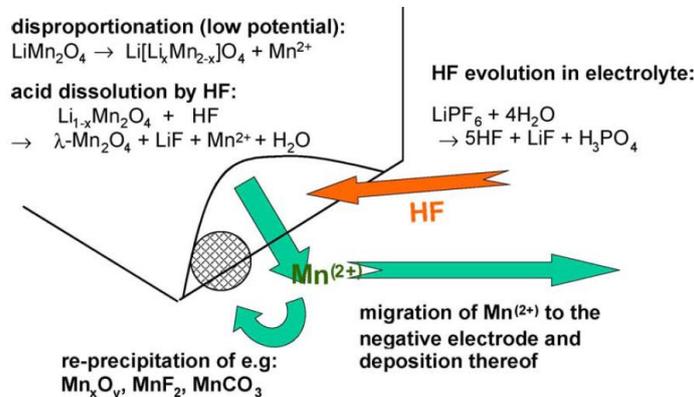


Figure III-5 Dissolution du manganèse dans les électrodes LMO [71]

La dissolution cause la perte de matière active, des précipitations de couches isolantes, et la production d'ions Mn^{2+} . Ces ions migrent vers l'anode et dégradent la stabilité de la SEI accélérant la décomposition de l'électrolyte. De même, la dissolution s'accompagne d'une production d'acide HF très corrosif pour les collecteurs de courant.

Ce mécanisme est favorisé à haute température et à bas et haut potentiels vs. Li^+/Li (cellule complètement « surchargée » et « surdéchargée »).

III.1.2. Mécanismes d'origine mécanique

Les mécanismes d'origine mécanique sont dus aux efforts internes que subit la cellule au cours de son usage [79]. En effet, la matière active présente une expansion/contraction volumique pendant la charge et la décharge, ce qui modifie considérablement sa pression interne. La Figure III-6 présente des mesures de pression au cours du cyclage pour différentes conditions de serrage [52].

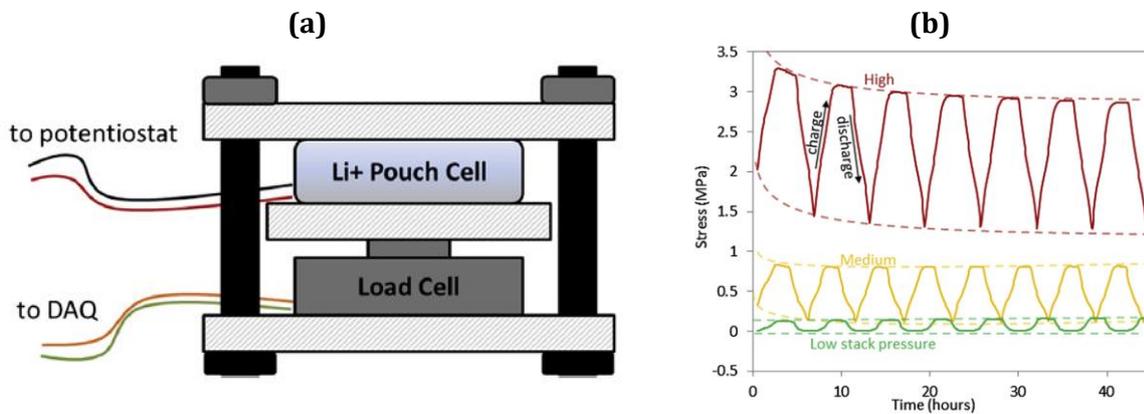


Figure III-6 Dispositif de mesure de la pression d'une cellule Li-ion, (a) ; évolution de la pression de la cellule au cours de charges et décharge à différentes conditions de serrage [79]

D'après la Figure III-6, les écarts de pression engendrés par le cyclage peuvent atteindre jusqu'à 1,5 MPa pour une cellule de dimension 25 mm × 35 mm × 6,5 mm. La force équivalente à cet écart de pression est de l'ordre de 1313 N (équivalente à une masse de 131 kg). Cet écart de pression peut engendrer une variation de l'épaisseur de la cellule de l'ordre de 0,1 mm [80]. Canarella et al. ont démontré que le serrage influe sur le vieillissement de la cellule. Les cellules cyclées avec un serrage élevé se dégradent plus rapidement qu'avec un serrage plus faible [79]. Toutefois, un faible serrage peut améliorer la durabilité.

III.1.2.1. À l'échelle de la matière active

À l'échelle du système cristallin, l'insertion/désinsertion du lithium modifie les paramètres géométriques de la maille cristallographique de la matière active au cours des transitions entre phases.

À titre d'exemple, le graphite se transforme en différents composés d'insertion (LiC_6 , LiC_{12} , LiC_{18}) ce qui engendre une modification de l'espacement entre les plans de graphènes [81]. Cet espacement dépend du taux d'insertion du lithium et génère des efforts mécaniques

considérables qui pulvérisent les plans de graphènes. L'expansion volumique du graphite est de l'ordre de 10 % [14].

De même, des phénomènes de co-intercalation de solvants ou de production de gaz engendrent l'exfoliation du graphite qui dégrade rapidement l'électrode [71]. Le carbonate de propylène (PC) est un des solvants qui provoque cette exfoliation, empêchant ainsi l'intercalation des ions Li^+ dans la structure dégradée du graphite [82].

Des nano fissurations apparaissent au cours du cyclage sur les matériaux des électrodes positives comme l'illustre la Figure III-7.

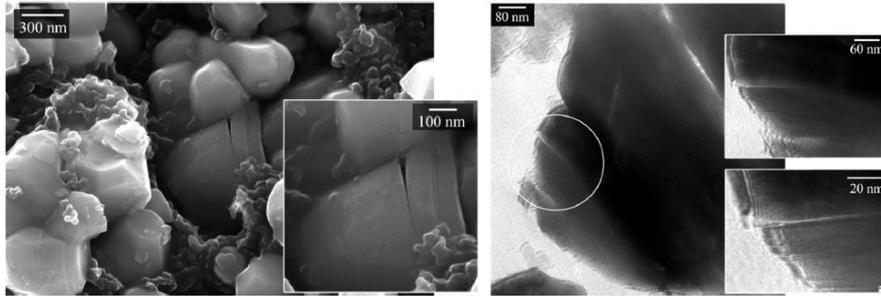


Figure III-7 Image MEB (à gauche) et TEM (à droite) illustrant des fissurations dans des particules NMC après 10 cycles de charge-décharge entre 3 et 4.2 V Vs. Li^+/Li [83]

En effet, les distorsions de la maille cristallographique sous l'effet de l'insertion du lithium génèrent des efforts mécaniques néfastes [51]. Ce mouvement cyclique pendant l'usage endommage la matière active, la rendant amorphe et inactive. Ces efforts mécaniques pulvérisent les couches de passivation qui se régénèrent sur les surfaces dénudées en consommant à nouveau du lithium cyclable.

III.1.2.2. À l'échelle des électrodes

Les distorsions de la maille cristalline à l'échelle atomique génèrent une expansion/contraction volumique dans les électrodes. À titre d'exemple, l'expansion volumique du graphite est de l'ordre de 10 %. Elle peut atteindre plus de 300 % dans les anodes en lithium-silicium [84]. La Figure III-8 illustre des fissures macroscopiques au niveau d'une électrode en silicium après 30 cycles de charge/décharge par rapport à une électrode neuve.

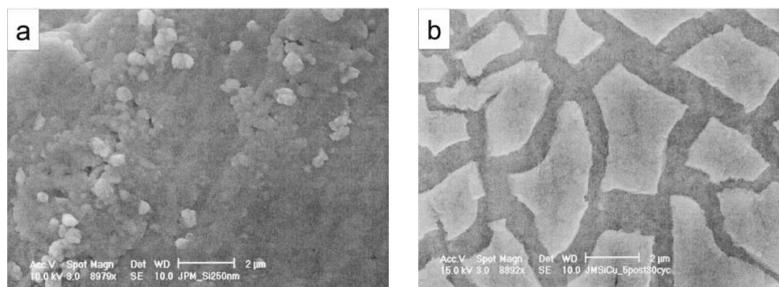


Figure III-8 Images MEB d'une électrode en silicium neuve (a) ; vieillie après 30 cycles de charges décharge (b) [85]

Une partie de l'électrode est donc perdue par décrépitation. La Figure III-9 représente un schéma explicatif de ce mécanisme.

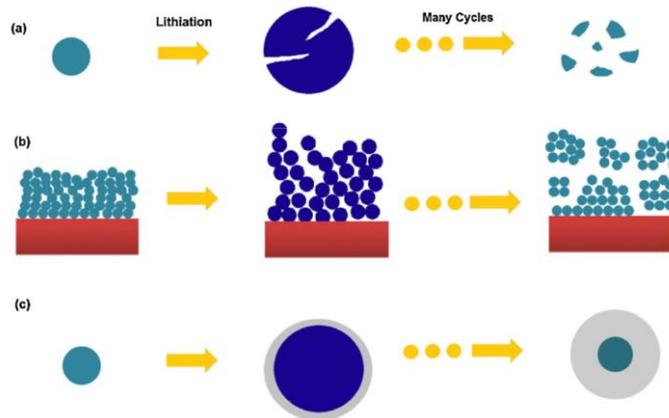


Figure III-9 Schéma illustrant, a) pulvérisation de la matière ; b) changement morphologique de l'électrode ; c) croissance continue de la SEI [86]

Après plusieurs cycles, les pertes de contact isolent une partie de la matière active qui devient inerte. De même, la couche de SEI développée devient dense et imperméable aux ions de lithium. La capacité de la cellule diminue et sa résistance électrique augmente en conséquence de la perte de lithium cyclable, de la pulvérisation de la matière active et de la perte de contact.

III.1.2.3. À l'échelle de la cellule

Des gaz se forment sous l'effet de la décomposition de l'électrolyte et génèrent une pression au sein de la cellule. Cette pression peut causer la défaillance immédiate de la cellule par l'ouverture de la valve de sécurité. Elle peut aussi catalyser les mécanismes physico-chimiques comme la croissance de la couche SEI.

La Figure III-10 illustre une cellule Kokam 12 Ah qui a subi un gonflement sous l'effet de gaz généré pendant un cyclage (~ 100 jours) à 3 C et à 60 °C autour de *SOC* 90% au laboratoire IMS. Cette cellule ne contient pas de valve de sécurité.



Figure III-10 Photo d'une cellule Kokam 12 Ah « aspect visuel normal » (à gauche) et « aspect visuel anormal » (à droite)

La Figure III-11 présente deux photos prises par profilomètre optique d'une partie de la surface d'une cellule Kokam 12 Ah à un état « neuf » et « vieilli » par cyclage (~ 50 jours) à 3 C et à 0 °C au laboratoire IMS.

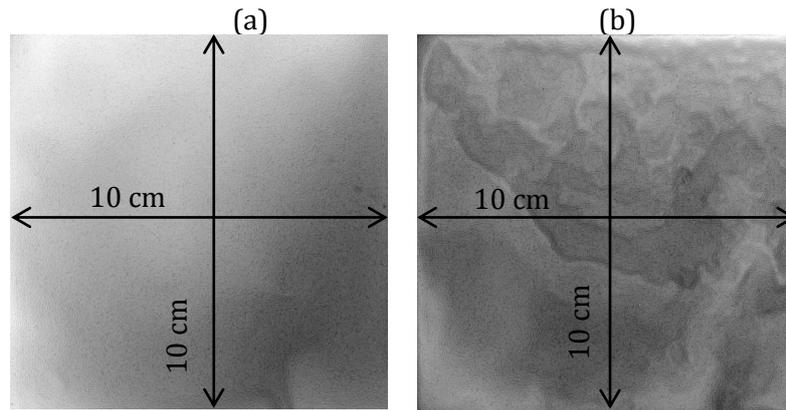


Figure III-11 Photos issues d'un profilomètre optique : a) sur une cellule Kokam « neuve » ; b) sur une cellule cyclée à 0 °C à 3C autour de SOC 90%

La Figure III-11 (b) illustre des affaissements de la matière (surface rugueuse) probablement à cause du *lithium plating*. Cette hypothèse n'est pas confirmée par une analyse post-mortem.

III.1.3. Résumé des mécanismes et des facteurs de vieillissement

Des zones propices à la dégradation des cellules Li-ion sont identifiées à partir de l'état de l'art précédent et sont résumées dans le Tableau III-1.

Tableau III-1 Résumé des mécanismes de vieillissement, de leurs effets, conséquences et facteurs les plus influents

Cause	Effet	Conséquence	Facteurs
croissance de couche SEI	perte de lithium cyclable augmentation de la résistance	perte de capacité perte de puissance	températures élevées SOCs élevés
exfoliation, production de gaz, fissuration de la matière active	perte de matière active perte de lithium cyclable	perte de capacité et perte de puissance	surcharge
<i>lithium plating</i>	perte de matière active	perte de capacité et de puissance	faibles température forts courants surcharge
dissolution de l'électrode LMO corrosion des collecteurs de courant	perte de lithium cyclable perte de matière active instabilité dans la couche SEI	perte de capacité perte de puissance	températures élevées faible SOC SOC élevé
expansion/contraction perte de contact électrique décrépitation de l'électrode décomposition de la SEI	perte de matière active rétablissement de la SEI	perte de capacité perte de capacité (et de puissance)	fort courant forte variation de SOC (ΔSOC) rapide variation de SOC

D'après le Tableau III-1, les effets des mécanismes de vieillissement quelque soit leurs origines provoquent la perte de capacité et l'augmentation de la résistance.

Les zones d'utilisation extrêmes de température et d'état de charge sont néfastes pour la durabilité. La température élevée catalyse la vitesse de croissance de SEI qui est accélérée par l'augmentation de l'état de charge. Le *lithium plating* est favorisé à faible température et à fort SOC. Des mécanismes de dissolution se manifestent à fort et à faible SOC et sont favorisés à haute température. Pour tous ces mécanismes le courant a un rôle d'amplificateur. Des fortes variations de l'état de charge induisent une expansion/contraction mécanique qui pulvérise les éléments constitutifs de la cellule. Ce mécanisme de vieillissement rompt les équilibres chimiques établis et réactive à nouveau les processus du vieillissement physico-chimique.

Le cyclage à fort courant induit un autoéchauffement et des variations plus rapides de l'état de charge. De même, il amplifie la polarisation des électrodes, ce qui active les processus de vieillissement physico-chimique d'une façon prématurée.

Cela laisse penser qu'un optimum d'usage peut exister dans des conditions moyennes de température, de SOC et de courant. Une zone optimale d'usage qui rétrécit lorsque le courant augmente, comme l'illustre la Figure III-12.

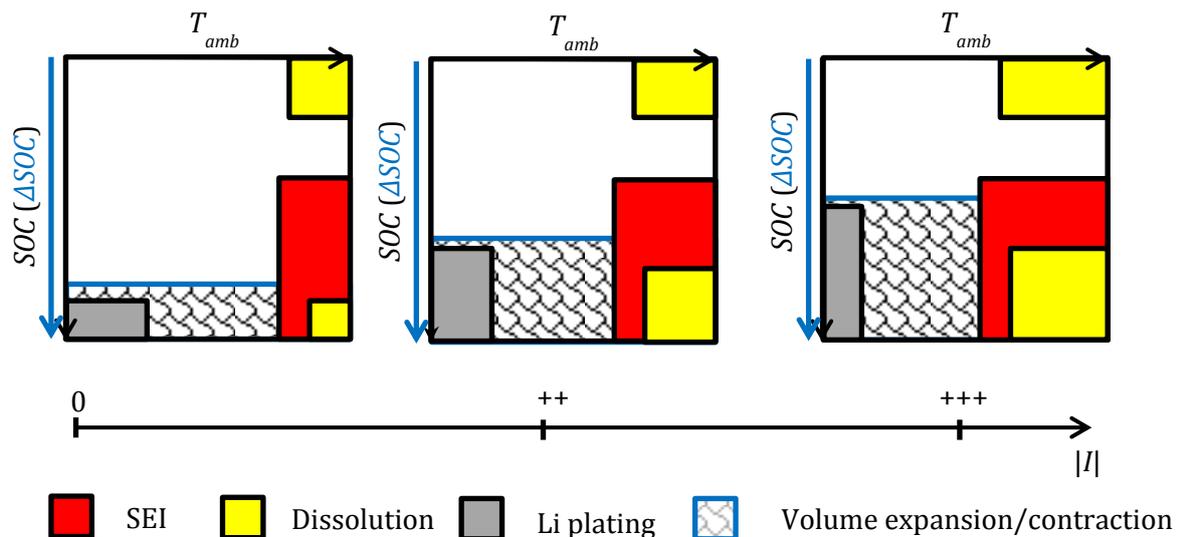


Figure III-12 Schéma illustrant l'évolution des zones de dégradation en fonction des facteurs les plus influents

III.1.4. Principe d'endommagement et de cumul de dommages

L'endommagement est l'apparition dans un matériau de dommages causés par une attaque chimique ou physique qui modifient ses propriétés locales. L'endommagement subi augmente au cours du temps et conduit à la défaillance du matériau.

Le principe de Palmgren-Miner pose que les dommages correspondants à des événements quelconques sont additifs [87]. Palmgren-Miner suppose qu'il n'y a pas d'influence de la chronologie des dommages (absence d'effet d'ordre). Leur loi stipule qu'un petit nombre d'événements de grande amplitude produit un endommagement égal à un grand nombre

d'évènements de faible amplitude. De même, elle stipule que le matériau subit le même endommagement peu importe la chronologie des évènements, tant que les contraintes subies sont égales. Ce concept n'est valide que si les hypothèses suivantes sont vérifiées :

- La contribution à l'endommagement d'un évènement est très faible
- Le dommage subit lors d'un évènement ne dépend pas des évènements précédents

Ces hypothèses sont difficiles à vérifier à l'échelle d'un évènement car sa contribution à l'endommagement n'est mesurable qu'à partir d'un certain nombre d'occurrences. La validité du principe de Miner est désormais discutable car elle peut conduire à des erreurs d'évaluation de l'endommagement si les évènements sont interdépendants.

Les mécanismes de vieillissement physico-chimiques et mécaniques des cellules Li-ion sont dépendants comme on l'a évoqué précédemment. Toutefois, ces constatations ont été établies par rapports à des tests de vieillissement accélérés où les hypothèses de Miner ne sont pas vérifiées. Par contre, dans des conditions d'usage réel la cellule subit un cumul de dommages infinitésimaux.

Badey et al. ont validé le principe de cumul de dommages sur des cellules Li-ion en vieillissement par cyclage et mixte (cyclage calendaire) [88]. En effet, ils ont testé deux « chemins » de vieillissement différents (A-A suite et B-B suite, Tableau III-2) mais avec un cumul égal des contraintes. Le Tableau III-2 présente les deux sollicitations A-B et B-A.

Tableau III-2 Profils de sollicitation lors du test de l'hypothèse de cumul de dommages

Sollicitation « A » et « B suite »	Charge à C/4, décharge à C/2, 40 °C, 25-75 % SOC
Sollicitation « B » et « A suite »	Charge à C/4 décharge à 2 C, 40 °C, 100 % DOD

Les Figure III-13 (a) et (b) montrent que l'endommagement de la capacité et de la résistance à la fin de test est équivalent, indépendamment de la chronologie des évènements et donc du « chemin » parcouru.

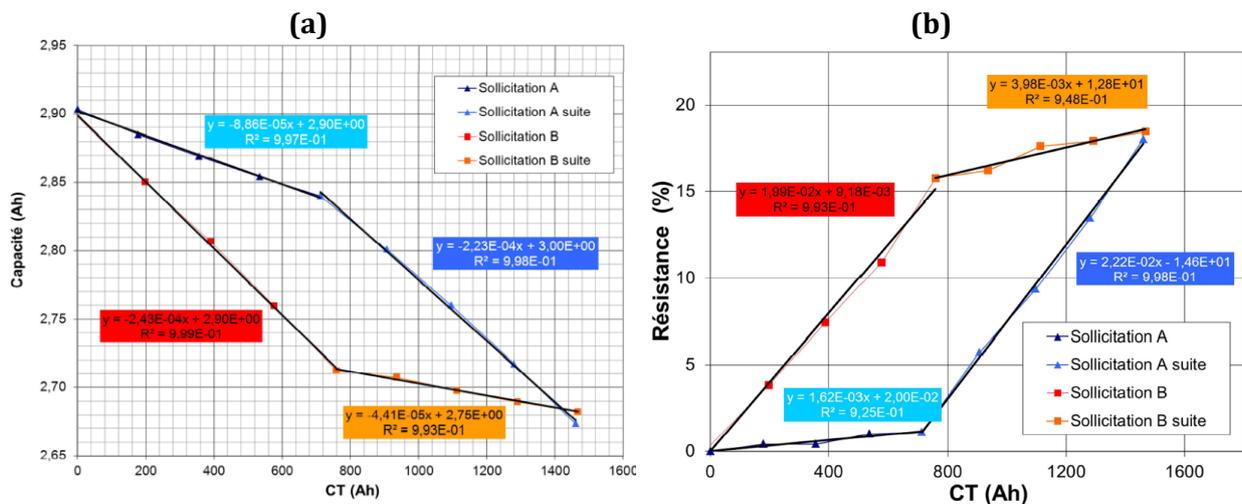


Figure III-13 Evolution de la capacité (a) et de la résistance (b) de la cellule étudiée au cours de différents tests de vieillissement en cyclage mais avec un cumul de contraintes identique [88]

L'hypothèse de cumul de dommages reste valide lors d'un essai de vieillissement mixte (calendaire et cyclage). Badey et al. ont effectué des tests de vieillissement de 160 jours avec deux profils de sollicitation différents. Le premier profil consiste à exécuter deux fois 5 jours de cyclage suivis de 15 jours en calendaire. Le deuxième profil consiste à exécuter 10 jours de cyclage suivis de 30 jours en calendaire. Les deux profils sont donc exécutés quatre fois. La Figure III-14 montre que les capacités sont très proches lorsque le cumul des contraintes est vérifié (cercles pointillés).

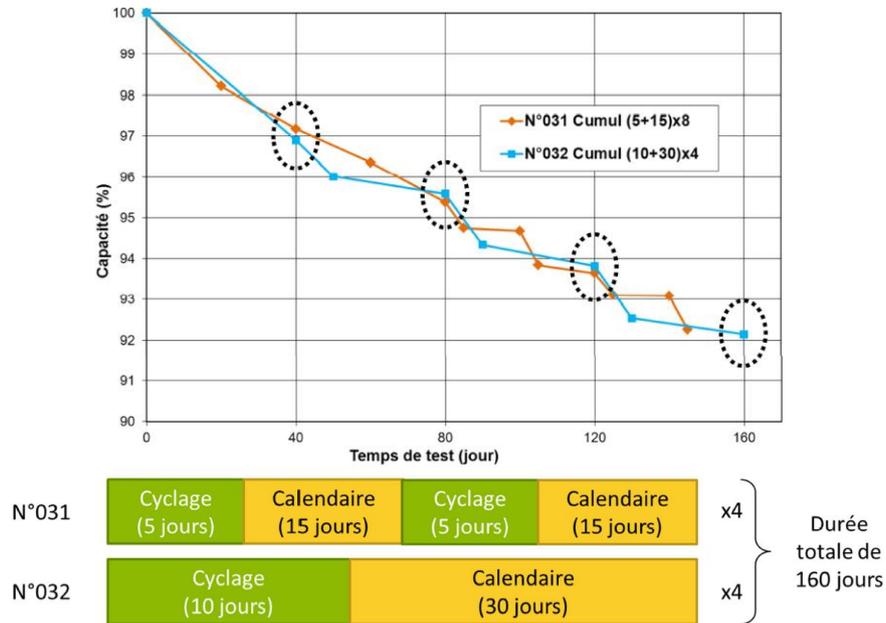


Figure III-14 Évolution de la capacité de la cellule au cours de tests de vieillissement mixtes différents (cyclage + calendaire) mais avec un cumul de contraintes identique [89]

Différents travaux dans la littérature s'appuient sur le concept de Miner pour étudier le vieillissement des cellules selon des approches mécanistiques [90,91] ou physico-chimiques [92]. Ce type d'approches sera plus détaillé dans la partie modélisation du vieillissement.

III.2. Approches de modélisation du vieillissement

La variation d'un paramètre ξ du modèle CEE obéit donc aux équations (III-1) et (III-2).

$$\xi_{t+dt} = \xi_t + d\xi \quad (\text{III-1})$$

avec

$$d\xi = \frac{\partial \xi}{\partial T} dT + \frac{\partial \xi}{\partial SOC} dSOC + \dots + \frac{\partial \xi}{\partial I} dI + \frac{\partial \xi}{\partial t} dt \quad (\text{III-2})$$

Le vieillissement est un phénomène lent mais continu. À chaque instant la cellule subit un dommage infinitésimal dans des conditions de vieillissement pseudo-constant (T, I, SOC). L'amplitude de cette dégradation dépend des conditions dans lesquelles elle se trouve à cet instant t (T, I, SOC). L'état du paramètre à l'instant $t+\Delta t$ dépend donc de la vitesse de dégradation comme indiqué dans l'équation selon (III-3).

$$\xi(t + \Delta t) = \xi(t) + \frac{\partial \xi(\text{facteurs de vieillissement})}{\partial t} \times \Delta t \quad (\text{III-3})$$

où $\frac{\partial \xi}{\partial t}$ représente la variation du paramètre du modèle en fonction de ses facteurs de vieillissement les plus influents et peut être représenté par l'équation (III-4).

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = \varphi(\xi, \text{facteurs de vieillissement}) \quad (\text{III-4})$$

avec φ est une fonction qui lie les conditions du vieillissement et le paramètre ξ à étudier.

Todinov et al. ont démontré que le paramètre ξ évolue au cours du temps selon une loi de cumul de dommages si et seulement si ses facteurs de vieillissement peuvent être séparés de ξ par deux fonctions, comme l'indique l'équation (III-5) [93].

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = \varphi_1(\xi) \times \varphi_2(\text{facteurs de vieillissement}) \quad (\text{III-5})$$

Le temps ne doit pas donc exister dans la dérivée. Il doit être exprimé en fonction du paramètre ξ . Un exemple de cette opération est illustré dans le travail de Martin Petit [94].

III.2.1. Modèles de cinétique chimique

La vitesse (v) d'une réaction chimique simple entre deux réactif A et B et qui donne lieu à un produit C, comme l'indique la réaction (III-6), est régie par l'équation (III-7).



$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \quad (\text{III-7})$$

D'après (III-7) un paramètre ξ se dégrade au cours du vieillissement selon l'équation de premier ordre suivante (III-8).

$$\frac{d\xi}{dt} = \pm k_\xi \xi \quad (\text{III-8})$$

avec k la vitesse de dégradation, constante de temps de l'équation mathématique du premier ordre.

Cette loi de dégradation, connue sous le nom de loi de Dakin est très utilisée pour étudier la dégradation oxydo-thermique des isolateurs électriques [95,96,97]. Sa forme généralisée tient compte de différentes dynamiques de dégradation selon le temps et l'ordre de la réaction chimique. Elle est présentée dans l'équation (III-9) et elle est donc équivalente à (III-8) quand α_ξ et n_ξ sont égaux à 1.

$$\frac{d\xi}{dt^{\alpha_\xi}} = \pm k_\xi \xi^{n_\xi} \quad (\text{III-9})$$

Les paramètres de la loi de Dakin sont :

- t est le temps de vieillissement exprimé en jours
- ξ est le paramètre qui varie au cours du vieillissement (ex. $R_{int}(25\text{ °C}, 100\text{ \%})$ ou $Q(25\text{ °C})$)
- α_ξ est un facteur temps qui peut dépendre des facteurs de vieillissement
- n_ξ un nombre représentant l'ordre de la réaction, souvent assimilé égal à 1
- k_ξ définit la vitesse de variation du paramètre ξ au cours du temps. Cette vitesse dépend des conditions d'usage et représente la loi de dégradation de la cellule.

L'intégration de cette équation avec $n_\xi = 1$, α_ξ et k_ξ constants (vieillissement iso-stress), donne l'évolution au cours du temps du paramètre ξ à partir d'un état initial ξ_{ini} .

$$\xi(t) = \xi_{ini} \exp(\pm k_\xi t^{\alpha_\xi}) \quad (\text{III-10})$$

Si l'équation (III-10) permet de décrire le vieillissement du paramètre ξ alors l'identification des paramètres du modèle α_ξ et k_ξ se fait par régression linéaire en utilisant respectivement les équations (III-11) et (III-12).

$$\ln\left(\pm \ln\left(\frac{\xi(t)}{\xi_{ini}}\right)\right) = \alpha_\xi \ln t + \ln k_\xi \quad (\text{III-11})$$

$$\ln \frac{\xi(t)}{\xi_{ini}} = \pm k_\xi t^{\alpha_\xi} \quad (\text{III-12})$$

La dérivée temporelle de (III-10) présentée dans (III-13) est compatible avec le cumul de dommage, selon Todinov (Cf. 0) [93], si et seulement si le temps est exprimé selon ξ . La forme réadaptée pour satisfaire ce principe est illustrée dans (III-14) après avoir transformé le temps par le moyen de l'équation (III-12).

$$\frac{d\xi}{dt} = \pm \alpha_\xi k_\xi \xi t^{\alpha_\xi - 1} \quad (\text{III-13})$$

$$\frac{d\xi}{dt} = \pm \alpha_\xi k_\xi \xi \left(\frac{\ln \frac{\xi}{\xi_{ini}}}{\pm k_\xi} \right)^{\frac{\alpha_\xi - 1}{\alpha_\xi}} \quad (\text{III-14})$$

α_ξ ne doit pas dépendre des facteurs de vieillissement pour respecter la condition (III-5).

III.2.2. Modèles semi-empiriques

Le développement en série infinie, tronqué au premier ordre, de l'équation (III-10) est présenté dans l'équation (III-15).

$$\xi_{ini} \exp(\pm k_\xi t^{\alpha_\xi}) = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{(\pm k_\xi t^{\alpha_\xi})^n}{n!} \cong \xi_{ini} (1 - k_\xi t^{\alpha_\xi}) \quad (\text{III-15})$$

En effet, cette approximation est possible dans la mesure où $k_\xi t^{\alpha_\xi} \ll 1$. Cela peut être valable lorsque la vitesse de dégradation, constante de temps de l'équation, est faible. En effet, les termes d'ordres supérieurs $(k_\xi t^{\alpha_\xi})^n$ tendent vers zéro et le premier terme est le plus important.

Cette forme de modèle est largement utilisée pour étudier le vieillissement des cellules au lithium. En effet, pour $\alpha = 0,5$ le modèle est celui développé par Saft, basé sur la racine du temps [98]. Ce type de modèle a été utilisé par NREL (*National Renewable Energy Laboratory*) et dans le cadre des projets SIMSTOCK et SIMCAL [99,100,101]. Les modèles basés sur la racine carrée de temps peuvent être considérés comme une solution de l'équation de Dakin (III-9) pour $n_\xi = -1$ et $\alpha_\xi = 1$ comme l'équation proposée dans l'étude de Grolleau et al. [101].

Une autre forme d'équation, avec deux vitesses de dégradation séparées, k_{cal} et k_{cyc} respectivement pour le vieillissement calendaire et de cyclage, permet de décrire l'évolution d'un paramètre ξ au cours du vieillissement selon l'équation (III-16).

$$\xi(t) = \xi_0 (1 \pm k_{cal} t^{\alpha_{cal}} \pm k_{cyc} Ah^{\alpha_{cyc}}) \quad (\text{III-16})$$

avec Ah les ampères-heures absolus cumulés au cours temps. Généralement, α_{cal} et α_{cyc} appartiennent à l'intervalle [0-1] et sont centrés sur 0,5. Ces coefficients sont constants, mais peuvent dépendre des conditions de vieillissement, comme la température ou le *SOC* [101,102]. k_{cal} et k_{cyc} ($j^{-\alpha}$, $Ah^{-\alpha}$), sont respectivement les vitesses de dégradation calendaire et par cyclage. Ces vitesses dépendent des conditions d'usage. Elles représentent désormais les lois de vieillissement de la cellule. Leur calibration nécessite un plan d'expérience de vieillissement accéléré.

Une forme plus généralisée, comme indiqué dans l'équation (III-17), est utilisée dans la littérature pour avoir une meilleure précision lors de l'ajustage des courbes expérimentales pour identifier $k_{cal,i}$ et $k_{cyc,i}$ en fonction des conditions de vieillissement [103,99].

$$\xi(t) = \xi_{ini} \left(1 \pm \sum_{i=1}^n (k_{cal,i} t^{\alpha_{cal,i}} \pm k_{cyc,i} Ah^{\alpha_{cyc,i}}) \right) \quad (III-17)$$

Cette forme ajoute une complexité supplémentaire dans l'identification de ses paramètres.

Dans les équations (III-16) et (III-17), la contribution de chaque mode de vieillissement (calendaire et vieillissement) est étudiée séparément et indépendamment [104,105]. De même, cette double représentation ajoute des ambiguïtés dans le calibrage des vitesses de dégradation. En effet, il faut découpler la contribution de chaque mode, calendaire et de cyclage, ce qui n'est pas évident.

D'après la littérature, la perte de matière active pourrait être plus rapide que la perte de lithium cyclable. Ce cas de figure induit une accélération du vieillissement de la cellule qui se traduit par une rupture de pente, comme le présente la Figure III-15 [52,99,106].

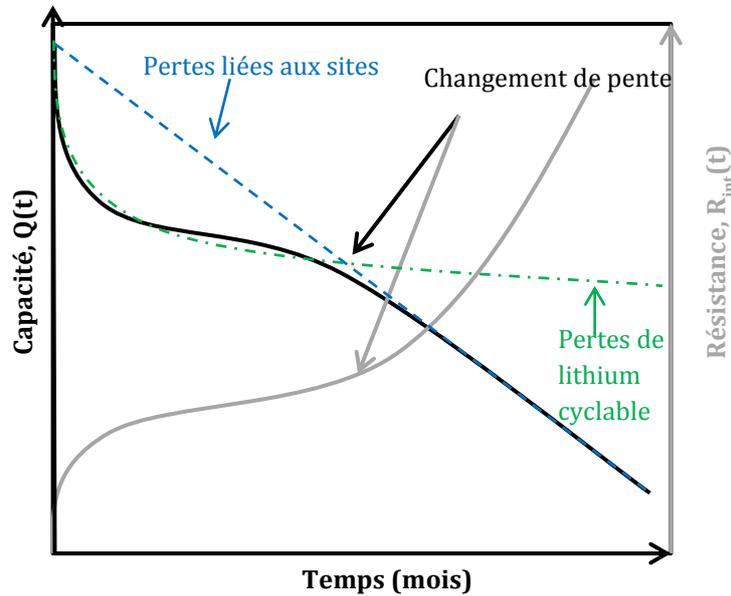


Figure III-15 Changement de pente et accélération du vieillissement

NREL a développé une approche pour prendre en compte ce phénomène [99]. Cette approche consiste à modéliser le vieillissement comme une compétition entre la perte de matière active et celle due à la perte de lithium cyclable. La méthode proposée est illustrée par l'intermédiaire des équations suivantes :

$$\xi(t) = \min(\xi_{lithium}, \xi_{sites}) \quad (III-18)$$

$$\xi_{lithium} = \xi_{ini,lithium} (1 \pm k_{cal} t^{\alpha_{cal}}) \quad (III-19)$$

$$\xi_{sites} = \xi_{ini,sites} (1 \pm k_{cyc,t} t + k_{cyc,Ah} Ah) \quad (III-20)$$

Au début de vie de la cellule, le vieillissement est gouverné par la perte de lithium cyclable suivant l'équation (III-19). Après un certain temps, la perte de matières actives, (III-20), devient prépondérante et gouverne le vieillissement. Le paramètre varie donc comme le minimum entre ces deux variations différentes comme illustré par l'équation (III-18).

Les équations (III-19) et (III-20) peuvent être remplacées avec d'autres modèles tout en conservant le principe de l'équation (III-18). Pour la résistance, c'est le maximum entre les pertes du lithium cyclable et des sites qui sont prisent en compte, (III-18).

III.2.3. Modèles d'apprentissage

Les méthodes d'apprentissage permettent de suivre l'évolution d'un paramètre au cours du temps en fonction de ces facteurs influents. Parmi ces méthodes, il existe les réseaux artificiels ANN (*Artificial Neural Network*), et de logique floue FNN (*Fuzzy Neural Network*) [107].

Les méthodes neuronales sont des modèles type boîte noire basées sur la statistique. Elles s'appuient sur des équations mathématiques non linéaires et nécessitent une base de données importante. Un réseau neuronal simple est présenté à la Figure III-16.

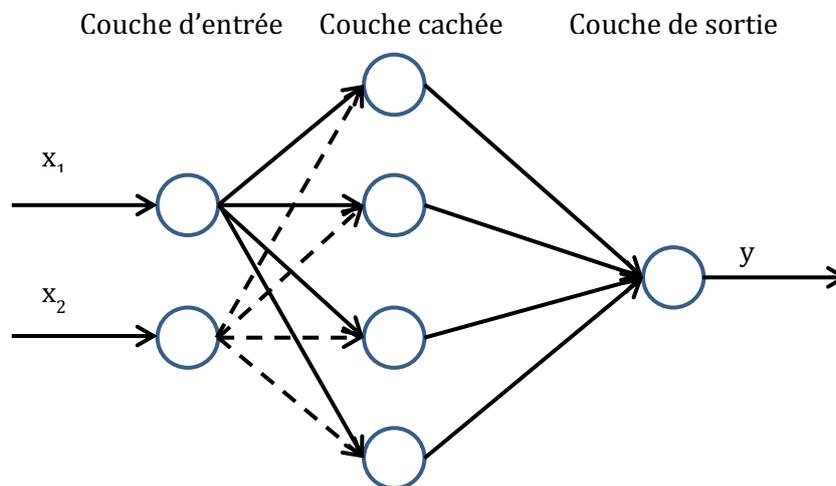


Figure III-16 Réseau neuronal simple à trois couches

La contribution de chaque neurone au signal de sortie est pondérée. Les pondérations sont déterminées et s'adaptent par apprentissage.

L'intérêt de ces méthodes réside dans cette faculté d'apprentissage, indépendamment du système à étudier. Toutefois, ceci nécessite la collecte, le prétraitement et l'analyse d'un maximum de mesures (entrées x_1 et x_2 -sorties y). Ensuite, le calibrage et la validation du réseau neuronal développé.

La fiabilité du modèle dépend donc de la qualité et de la quantité des données qui servent à la création et à l'apprentissage du réseau neuronal. À titre d'exemples, Gérard et al. ont utilisé plus de 2500 courbes de décharges différentes pour paramétrer leur réseau neuronal [108]. Millit et al. ont calibré leur modèle neuronal à partir de quatre années de collecte de données [109].

La quantité et qualité de données servant à calibrer ce type de modèle est difficile à qualifier, même après avoir validé le modèle. De plus, cette méthode type boîte noire ne décèle pas une expression mathématique d'une loi de vieillissement bien définie.

III.2.4. Modèles basés sur l'approche fatigues des matériaux

Les approches fatigues sont inspirées du domaine de la mécanique en particulier. En effet, une pièce mécanique peut supporter une contrainte pendant un certain temps ou nombre de cycles avant rupture. La courbe donnant le nombre de cycles (*number of cycles*) avant rupture en fonction de la contrainte (*stress*) est connue au nom de Wöhler (Stress-Number of cycles).

Dans le domaine des batteries, la courbe de Wöhler la plus utilisée définit le nombre de cycles maximal que peut endurer la cellule cyclée en permanence à une certaine profondeur de décharge (*DOD*). Certains constructeurs de batteries fournissent ces courbes, ce qui permet de gagner un temps considérable pour mettre en œuvre le modèle de vieillissement.

Un exemple de courbes de Wöhler est présenté dans la Figure III-17(a) [110]. Ces courbes ont été établies sur la base des tests de vieillissement accéléré, comme l'illustre la Figure III-17 (b). En effet, la courbe de Wöhler présente le nombre de cycles que peut endurer la cellule avant d'atteindre 80% de sa capacité en fonction de la *DOD*. Ces courbes aurai pu servir aussi à calibrer une loi de vieillissement suivant un modèle semi-empirique, comme décrit dans les parties III.2.1 et III.2.2.

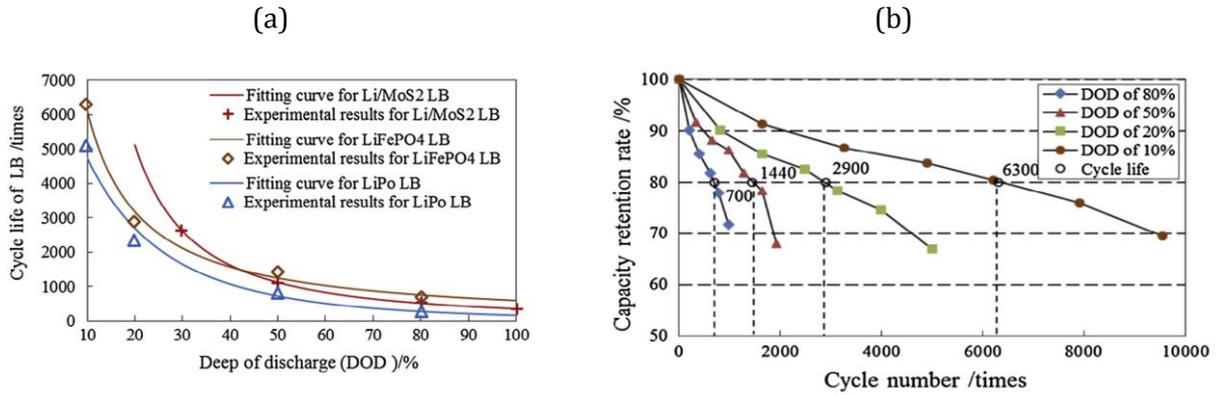


Figure III-17 Exemple de courbes de Wöhler pour différents types de cellules au lithium [110]

Le principe de la méthode consiste à cumuler les dommages infinitésimaux que subit la batterie au cours de sa vie selon la méthode de Palmgren-Miner [111] et selon les équations (III-21) et (III-22).

$$LL_i = \frac{Ne_i}{Ne_i^{max}} \quad (III-21)$$

$$LL = \sum_i LL_i \quad (III-22)$$

avec Ne_i est le nombre de cycles (ou le temps) qu'a effectué la cellule à une certaine condition de vieillissement. Ne_i^{max} le nombre de cycles (ou la durée maximale) maximal qu'elle peut endurer à ce stress (courbe de Wöhler). Le rapport de ces deux derniers paramètres donne le dommage qu'a subit la cellule (LL_i) au cours de ce nombre de cycle (ou le temps). Le cumul de ces dommages donne l'état de santé de la cellule ($1-LL$), qui atteint sa fin de vie quand $LL = 1$.

Dans le domaine des batteries au lithium, la quasi-totalité des courbes de Wöhler utilise le *DOD* comme seul facteur de vieillissement [110]. Layadi et al. ont utilisé des courbes de Wöhler basées sur la *DOD* et qui sont établies pour différentes températures [112]. Toutefois, le modèle

développé considère que la température n'a aucun effet quand elle est inférieure à 20 °C. Son impacte sur la courbe de Wöhler n'est notable qu'à partir d'un certain seuil.

L'approche fatigue nécessite une méthode de comptage pour découper le signal continue (souvent le $SOC(t)$) en micro cycles ($DODs$). La méthode *rainflow counting* est la principale méthode utilisée [113]. Elle est bien maîtrisée et existe dans des *toolbox* préétablies dans Matlab. Ce qui facilite son exploitation dans le cadre de cette approche.

L'approche fatigue est intéressante car elle est compatible avec la théorie de cumul de dommages. Elle permet de suivre l'évolution d'un paramètre au cours du vieillissement en fonction des facteurs de vieillissement. Toutefois, elle est basée sur les courbes de Wöhler où le DOD est le principal facteur influent. Ceci ne permettra pas de modéliser le vieillissement calendaire quand le DOD égal à zéro. De même, le couplage des effets des principaux facteurs de vieillissement (T, I, SOC) devient difficile à mettre en œuvre quand plus de deux facteurs sont considérés.

III.2.5. Résumé sur les modèles de vieillissement

Les approches fatigues et les modèles de cinétiques chimiques et semi-empiriques sont équivalents d'un certain point de vue. Ils nécessitent une loi de vieillissement qui quantifie la vitesse de dégradation de la cellule en fonction de ces facteurs de vieillissement les plus influents. Cette vitesse est établie par rapport à la DOD pour l'approche fatigue. Elle peut prendre en compte plus de facteurs pour les modèles semi-empiriques ou de cinétique chimique basés sur le temps.

Les méthodes d'apprentissage permettent de s'affranchir de cette loi de vieillissement. Toutefois, elle nécessite un nombre important de données pour développer le réseau neuronal par apprentissage. De même, l'absence d'une expression analytique ne permet pas d'interpréter les phénomènes et de caractériser leur impact pour des conditions de vieillissement différentes.

Les modèles semi-empiriques sont une approximation mathématique des modèles issus de la cinétique chimique. Cette approximation peut induire des incohérences avec la physique à des états de santé très bas comme indiquée dans l'équation (III-23).

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \xi_{ini}(1 \pm kt^\alpha) = \pm\infty \quad (\text{III-23})$$

Toutefois, ces modèles restent particulièrement intéressants pour étudier les pertes de performance jusqu'à 20 % pour la capacité et une augmentation de résistance de 100 %.

Les modèles de cinétique chimique et les semi empiriques seront retenus. En effet, leurs structures permettent d'étudier le vieillissement en mode calendaire et par cyclage. De plus, ils sont compatibles avec le principe de cumul de dommage. Toutefois, la structure choisi sera basée uniquement sur le temps afin d'éviter des ambiguïtés lors du calibrage de la vitesse de dégradation totale, à cause d'une double représentation. Cela dans un souci de développer une loi qui permet la continuité mathématique entre ces deux modes de vieillissement. Ce qui est compatible avec l'usage automobile.

III.3. Exemples de lois de vieillissement de cellules Li-ion

III.3.1. Contributions élémentaires des facteurs influents au vieillissement total

Le choix et le calibrage de ces expressions sont fortement liés au plan d'expérience. À titre d'exemple, Schmalstieg et al. ont étudié le vieillissement d'une cellule à différentes températures et tensions (maintenues au cours du vieillissement) [104]. Ensuite, ils ont étudié l'impact du ΔSOC autour de plusieurs $SOCs$ moyens, mais à une seule température et un seul courant. La vitesse de dégradation établie dépend ainsi de la température, de la tension, et du ΔSOC , mais pas du courant. À la différence de cette approche, dans les projets SIMSTOCK et SIMCAL le vieillissement a été étudié en fonction de différents courants, *charge-throughput*, ΔSOC , températures et $SOCs$ (sans maintien de tension). [56,114,101]

Certains critères font qu'un choix de plan d'expérience est plus intéressant qu'un autre. À titre d'exemple, pour des batteries basées sur une technologie de cathode en fer-phosphate, la tension est pseudo constante sur une large plage de variation l'état de charge. Il est donc judicieux que la loi de vieillissement soit calibrée par rapport à l'état de charge et non pas par rapport à la tension. Cette illustration est pour attirer l'attention sur le fait qu'une loi de vieillissement ne peut pas être transposable indéfiniment à toute les technologies de batteries.

Différentes façons de décrire les contributions élémentaires (adimensionnelles) des facteurs de vieillissement à la vitesse de dégradation sont résumées dans le Tableau III-3.

Tableau III-3 Contribution élémentaires des différents facteurs de vieillissement à la vitesse de dégradation

Modèle	type d'ajustement	références
Température (T)		
$f_T = A_T \cdot \exp(-E_T/R_g T)$	Arrhenius	[103,101,55,99,104]
$f_T = a_T T^2 + b_T T + c_T$	polynomiale	[105]
Tension (U)		
$f_U = a_U U^2 + b_U U + c_U$	polynomiale	[104]
$f_U = a_U U^n$	puissance	[115]
$f_U = A_U \cdot \exp(a_U U)$	exponentielle	[103]
$f_U = A_U \cdot \exp(E_U U/R_g T)$	exponentielle avec effet de T	[99]
Courant (I)		
$f_I = A_I \cdot \exp((a_I T + b_I) \cdot I)$	exponentielle I / polynômes T	[105]
$f_I = A_I \exp(\frac{a_I I}{R_g T})$	exponentielle I / Arrhenius T	[94,99]
État de charge (SOC)		
$f_S = A_S \cdot \exp(a_S SOC)$	exponentielle	[116]
$f_S = a_S SOC^2 + b_S SOC + c_S$	polynomiale	[117,101]
Profondeur de décharge (DOD)		
$f_D = a_D DOD^2 + b_D DOD + c_D$	polynomiales	[102,99]
$f_D = A_D \cdot \exp(a_D DOD) + B_D \cdot \exp(b_D DOD)$	sommes d'exponentielles	[102]

Les facteurs de vieillissement les plus influents recensés dans la partie III.1 sont la température (T), l'état de charge (SOC), le courant (I), la tension (U), et la variation de l'état de charge (ΔSOC ou DOD).

Les contributions élémentaires de chaque facteur aux vitesses de dégradation peuvent être approximées par des expressions écrites basées sur des concepts physiques (Arrhenius), mathématiques (polynômes, puissances), ou simplement par des interpolations polynomiales quand aucune tendance n'est décelée.

Au minimum trois points sont nécessaires pour étudier l'effet d'un facteur de vieillissement. Ceci permet de minimiser le nombre d'expériences à effectuer et de limiter les coûts et les moyens de tests. Toutefois, trois points peuvent être ajustés par l'intermédiaire d'un polynôme de deuxième degré avec un coefficient de régression égal à un. Des choix basés en lien avec la physique, comme la loi d'Arrhenius pour l'effet de la température sur la vitesse de vieillissement sont privilégiés par rapport aux polynômes. La vérification de ces lois permet une extrapolation avec plus de confiance en dehors du domaine étudié.

III.3.2. Recombinaison des contributions élémentaires et exemples de vitesses de dégradation

La recombinaison de ces effets élémentaires se fait par l'intermédiaire d'une fonction g suivant l'équation (III-24).

$$k(T, I, U, SOC, DOD) = g(f_T, f_U, f_I, f_S, f_D) \quad (III-24)$$

Certaines recombinaisons simples de ces contributions élémentaires sont similaires à des lois de dégradation électrothermiques connues, comme la loi d'Eyring, de Simoni ou de Ramu. Ces lois particulières, spécifiques au vieillissement des isolateurs électriques, sont résumées dans le Tableau III-4.

Tableau III-4 Recombinaisons similaires à des lois physiques existantes

Expression	Désignation	Références
$A_{TU} \exp\left(\frac{-A_T}{R_g T}\right) \exp\left(a_U + \frac{E_V}{R_g T}\right) f(U)$	Loi d'Eyring	[118]
$A_{TU} \exp\left(\frac{-A_T}{R_g T}\right) U^n$	Loi de Simoni	[119]
$A(T)_{TU} \exp\left(\frac{-A_T}{R_g T}\right) U^{n(T)}$	Loi de Ramu	[119]

Ces lois démontrent toutes l'effet néfaste d'une augmentation de la température, ce qui accélère exponentiellement la vitesse de vieillissement. De même, une augmentation de la tension à un effet amplificateur avec de possibles interactions avec la température, comme dans la loi d'Eyring et la loi de Ramu.

D'autres recombinaisons, plus spécifique au domaine des batteries et issues de la littérature, sont représentées dans le Tableau III-5.

Tableau III-5 Combinaisons existantes des contributions élémentaires des facteurs de vieillissement

Vitesse de dégradation	Références
$f_T \times f_I$	[105]
$f_T \times f_U$	[104,103,99]
$f_T \times f_S$	[101]
$f_U + f_S$	[104]
$f_T \times (f_D + f_I)$	[89,99]
$f_T \times f_I \times f_S$	[120,89,117,94]

D'après le Tableau III-5, les lois de vieillissement ne peuvent pas souvent considérer tous les facteurs de vieillissement recensés. Cela est dû en partie à la difficulté à mettre en œuvre un plan d'expérience complet qui nécessite des moyens considérables.

Des exemples de modèles semi empiriques d'évolution de perte de capacité ($Q_{loss}(t)$) sont présentés dans le Tableau III-6. La perte de capacité est exprimée dans l'équation (III-25).

$$Q_{loss}(t) = Q(t) - Q_{ini} \quad (III-25)$$

La structure de ces modèles reste valable, dans une certaine mesure, pour l'augmentation de la résistance ($R_{aug}(t)$), mais doit être calibrée différemment.

$$R_{int,aug}(t) = R_{int}(t) - R_{int,ini} \quad (III-26)$$

Tableau III-6 Exemples de modèles semi-empiriques de perte de capacité Q_{loss}

Modèle	Ref
$A_T \cdot \exp\left(\frac{-E_{act,T}}{R_g T}\right) t^{0.5} + (a_T T^2 + b_T T + c_T) \cdot \exp((a_I T + b_I) I) Ah$	[105]
$A_T \exp\left(\frac{-E_{act,T}}{R_g T}\right) (a_V \cdot U + b_U) \cdot t^{0.75} + (a_{\Delta U} \cdot (\Delta U - U_{moy}) + a_{\Delta SOC} \cdot \Delta SOC + b) Ah^{0.5}$	[104]
$A_T \cdot \exp\left(\frac{-E_{act,T}}{R_g T}\right) \cdot SOC^c t^\alpha + f(SOC, CR, T) Ah^z$	[121]
$f_{T,cal}(T) \times f_{S,cal}(SOC) \times (1 + f_{I,cal}(I)) t^{0.5} + f_{T,cyc}(T) \times f_{S,cyc}(SOC) \times f_{I,cyc}(I) \cdot Ah^1$	[89]
$f_S(SOC) \exp\left(\frac{-E_{act,T,cal}}{RT}\right) t^\alpha + A_I \exp\left(\frac{-E_{act,T,cyc} + \alpha I }{RT}\right) Ah^z$	[94]

D'après le Tableau III-6, la température impacte le vieillissement calendaire et en cyclage. Elle accélère exponentiellement la vitesse de vieillissement. Son impact est toutefois différent pour les deux modes, calendaire et de cyclage [105]. Scmalstieg et al. considèrent que la contribution de la température au vieillissement total ne se fait qu'à travers le vieillissement calendaire [104]. La forme mathématique qu'ils proposent ne permettra pas d'augmenter la vitesse de dégradation à faible température pour décrire les phénomènes de *lithium plating*. L'expression qui met en lien l'effet de la température et le vieillissement est strictement monotone. Toutefois, ils considèrent les mécanismes d'origines mécaniques en prenant en compte le ΔSOC . Les lois présentées dans le Tableau III-6 ne prennent pas en compte non plus les phénomènes de changement de pente (Cf. III.2.2).

III.4. Conclusion

Le CHAPITRE III est consacré à l'état de l'art des mécanismes et des modèles de vieillissement de cellules au lithium.

La première partie a permis de présenter les principaux mécanismes de vieillissement et de les classer selon leur origine physico-chimique ou mécanique. Les mécanismes d'origine physico-chimique se résument en phénomènes de croissance de couche SEI et de dissolution des matières actives, ou de dépôts métalliques respectivement favorisés à température relativement élevée ou faible, par rapport à la température ambiante. Les mécanismes d'origine mécanique sont dus principalement aux efforts que subit la batterie pendant l'usage. Les fortes expansions/contractions cycliques de la matière active, favorisées par des variations rapides de l'état de charge (ΔSOC élevés à fort courant) endommagent la cohésion de la structure mécanique des électrodes rendant une partie inerte. La capacité et la résistance de la batterie augmentent à cause de la perte de lithium cyclable et de l'augmentation des densités de courant au sein des électrodes.

Les facteurs de vieillissement les plus influents identifiés sont la température, l'état de charge et l'amplitude de la sollicitation électrique. Ces facteurs sont corrélés, interdépendants, et accélèrent dans certaines conditions la vitesse de dégradation de la capacité et de la résistance de la cellule. Des conditions qui se résument dans des zones de forte dégradation : basses et hautes températures, haut et faible SOC. Les zones favorables à la durabilité diminuent quand le courant augmente.

L'état de l'art sur les modèles de vieillissement a fait l'objet de la deuxième partie de ce chapitre. 3 principaux groupes sont identifiés et présentés comme les modèles semi-empiriques (ou cinétique chimique), les modèles d'apprentissage, et les méthodes inspirées de l'étude de fatigue de matériaux.

Les modèles d'apprentissage ne sont pas retenus car ils nécessitent une large base de données afin de calibrer le réseau Neuronal. De plus, leur validité pour des conditions différentes à ceux ayant servis à son calibrage est discutable. Les approches fatigues sont adaptées pour le vieillissement en cyclage mais ne sont pas compatibles avec le vieillissement calendaire où les facteurs de vieillissement sont constants.

La structure mathématique des modèles semi-empiriques basée uniquement sur le temps permet d'éviter une double représentation du vieillissement pour les deux modes : de cyclage et calendaire. La mise en équation différentielle ODE du modèle de Dakin est compatible avec la plateforme de simulation Simulink/Matlab et avec le modèle CEE présenté et calibré dans le chapitre II. Elle se peut transformer notamment en équation DAE ce qui élimine une constante de temps supplémentaire.

IV. Construction du modèle de vieillissement

Ce chapitre est consacré à la construction du modèle de vieillissement basée sur l'approche de Dakin. Sa mise en œuvre est d'abord basée sur l'exploitation de la base de données conséquente des projets de recherche collaborative SIMSTOCK (ADEME) puis SIMCAL (ANR VTT) dont le laboratoire IMS a été un partenaire expérimentateur et modélisateur sur la période 2007-2012.

En complément, des tests de vieillissement accéléré réduits sont proposés à la fin de ce chapitre pour déterminer une loi de vieillissement de la cellule Kokam 12 Ah afin de permettre d'obtenir un modèle avec un couplage électro-thermique-vieillessement à l'échelle de la cellule. Ce modèle sera étendu à l'échelle des assemblages au chapitre V.

Sommaire

IV.1.	MISE EN ŒUVRE DU MODÈLE DE DAKIN À PARTIR DES DONNÉES DE PROJETS ANTÉRIEURS.....	116
IV.1.1.	<i>Caractéristiques des cellules testées</i>	116
IV.1.2.	<i>Plans d'expériences et protocoles de caractérisation</i>	117
IV.1.3.	<i>Identifications de lois de variation de vitesses de dégradation k</i>	119
IV.1.4.	<i>Généralisation du modèle aux cellules étudiées</i>	132
IV.1.5.	<i>Prise en compte du changement de pente et du délai de vieillissement</i>	132
IV.2.	IDENTIFICATION D'UNE LOI DE VIEILLESSEMENT GRÂCE À UN PLAN D'EXPÉRIENCES RÉDUIT	134
IV.2.1.	<i>Principe, hypothèses, et protocoles</i>	134
IV.2.2.	<i>Résultats, modèle et discussions</i>	139
IV.2.3.	<i>Influence du vieillissement sur l'OCV</i>	148
IV.2.4.	<i>Influence de T et du SOC sur l'autodécharge</i>	149
IV.3.	MÉTHODE DE DIAGNOSTIC DE L'ÉTAT DE SANTÉ D'UNE CELLULE LI-ION BASÉE SUR UNE MESURE DE TENSION APRÈS RECHARGE	151
IV.3.1.	<i>État de l'art sur les techniques disponibles</i>	151
IV.3.2.	<i>Méthode proposée, résultats et discussion</i>	152
IV.4.	CONCLUSION	154

IV.1. Mise en œuvre du modèle de Dakin à partir des données de projets antérieurs

IV.1.1. Caractéristiques des cellules testées

Quatre cellules commerciales parmi celles testées en vieillissement accéléré lors des projets SIMSTOCK et SIMCAL sont utilisées pour identifier le modèle de vieillissement de Dakin [56,100]. Les principales caractéristiques de ces cellules sont résumées dans le Tableau IV-1.

Tableau IV-1 Caractéristiques des cellules Li-ion testées en vieillissement accéléré

Élément				
Fabricant	Saft	LG	Kokam	LiFeBatt
Capacité (Ah)	7	5.3	12	15
Chimie	C/NCA	C/LMO-NMC	C/NMC	C/LFP
$U_{nom} / U_{max} / U_{min}$ (V)	3,6 / 4,2 / 3	3,7 / 4,2 / 2,5	3,7 / 4,2 / 2,7	3,3 / 3,65 / 2,3
Charge normale	CC à 1C \nearrow 4 V et CV à 4 V \searrow C/20	CC à 1C \nearrow 4,2 V et CV à 4,2 V \searrow C/20	CC à 1C \nearrow 4,2 V et CV à 4,2 V \searrow C/20	CC à 1C \nearrow 3,65 V et CV à 3,65 V \searrow C/20
Testées lors des projets :				
SIMSTOCK	oui	oui	non	non
SIMCAL	oui	oui	oui	oui

Toutes les cellules ont subi un vieillissement accéléré en mode calendaire ($I = 0A$) à différentes températures (T) et différents états de charges (SOC) lors du projet SIMCAL. De plus, le vieillissement en cyclage des deux premières cellules (Saft et LG) a été étudié lors du projet SIMSTOCK, dans différentes conditions de températures (T), de courant (I), et dans des plages de variations de SOC (ΔSOC) et de quantités de charge extraites différentes (CT charge throughput). Les cellules LG et Saft vont servir à établir une loi de vieillissement générale qui assure la continuité mathématique entre les deux modes de vieillissements : calendaire et de cyclage. Les autres cellules (Kokam et LiFebatt) seront présentées pour illustrer un paramétrage différent du modèle de Dakin.

IV.1.2. Plans d'expériences et protocoles de caractérisation

IV.1.2.1. Pré-conditionnement des cellules

Les cellules étudiées étaient initialement à l'état neuf et stockées à faible température ($\sim 10\text{ }^{\circ}\text{C}$) et à *SOC* de réception ($\sim 50\%$). Avant la caractérisation initiale, toutes les cellules ont subi un pré-conditionnement (rodage) afin d'assurer la cohérence des résultats et détecter d'éventuelles anomalies. En effet, chaque cellule a été cyclée six fois en charge/décharge à 1 C et à $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, entre ses tensions limites. La dispersion entre les capacités mesurées est faible, et l'écart type moyen est inférieur à 2% [101].

Pour chaque condition de vieillissement trois cellules ont été testées pour s'assurer de la reproductibilité des résultats.

IV.1.2.2. Matériels de tests

Les tests ont été conduits sur les différentes plateformes d'essais des partenaires des projets SIMSTOCK et SIMCAL, dont l'IMS. Seuls les principaux matériels de tests seront présentés.

Pour les tests de vieillissement calendaire, les caractérisations électrochimiques sont réalisées sur des potentiostats multivoies Biologic (VMP3) connectés à des boosters 20 V/ 20 A. D'autres équipements type VersaSTAT MC de *Princeton Applied Research* ont également été utilisés. Les tests de caractérisation ont été réalisés sur chaque cellule individuellement.

Lors du projet SIMSTOCK, des cycleurs de batteries type Digatron et Arbin ont été utilisés pour le cyclage de puissance à forts courants. Les cellules sont assemblées en modules de trois cellules en série pour limiter le nombre de voies utilisées. Les tests de caractérisations et de vieillissement ont été exécutés sur les modules.

Des enceintes climatiques de régulation de température (Climats) ont permis de contrôler la température des batteries aux températures des tests. Pour les tests en calendaire (SIMCAL) la température ambiante de l'enceinte est égale à la température des batteries. Toutefois pour SIMSTOCK, la température de l'enceinte a été précalibrée afin que la température à la surface de la cellule se stabilise à la température de test souhaitée. Dans ce cas, la température de l'enceinte a été plus basse que celle de la batterie pour compenser son auto échauffement [100].

IV.1.2.3. Plan d'expériences pour le vieillissement calendaire

Le plan d'expérience des tests de vieillissement calendaire ainsi que les symboles correspondants à chaque test sont présentés dans le Tableau IV-2.

Tableau IV-2 Plan d'expériences de vieillissement calendaire et symboles correspondants

SOC (%) / T (°C)	30	45	60
30	✱	✱	✱
65	□	□	□
100	■	■	■

On remarque que toutes les cellules ont subi un vieillissement pour neuf conditions différentes de température et de SOC. Ces tests incluent les trois températures 30, 45 et 60 °C ainsi que les trois SOC 30, 65 et 100 %.

La mise à l'état de charge correspondant a été exécutée à 25 °C et à 1 C après une charge complète de la cellule (selon le protocole illustré sur la Figure I-9)

Les batteries sont ensuite placées dans les enceintes climatiques à la température correspondante sans maintenir leur tension.

IV.1.2.4. Plan d'expériences de vieillissement en cyclage

Les conditions de vieillissement en cyclage de puissance sont présentées dans le Tableau IV-3. Ces tests représentent une portion (5/12) du plan total de test SIMSTOCK, qui est composé de douze expériences différentes. Seulement quatre d'entre elles (deux courants à deux températures) et un test de validation dans des conditions moyennes de vieillissement vont servir à établir la loi de dégradation.

Tableau IV-3 Plan d'expériences de vieillissement par cyclage

N°	Symboles	I (A)	CT (A.s)	ΔSOC (%)	T (°C)
LGChem 5.3Ah					
1	▲	108	1080	20	50
2	▲	54	1080	20	50
3	▲	108	1080	20	40
4	▲	54	1080	40	40
<i>Test de validation LGChem 5.3 Ah</i>					
V1	▲	81	810	30	45
VL6P 7Ah					
5	▲	130	1300	20	50
6	▲	65	1300	20	50
7	▲	130	1300	20	40
8	▲	65	1300	40	40
<i>Test de validation VL6P 7Ah</i>					
V2	▲	98	975	30	45

Pour ces tests, le ΔSOC et le CT sont presque constants et ne seront pas pris en compte dans le modèle établi. La température de vieillissement est celle mesurée à la surface de chaque cellule et non la température de l'enceinte.

Un micro-cycle consiste en une succession de charges et de décharges avec des impulsions de courants de 5 s, espacés de 5 s de repos. Pour respecter le CT , un cycle se compose de quatre impulsions de charge et de décharges à courant minimal de test ($CT = 4 \times 5 \text{ s} \times I_{min}$) et de seulement deux impulsions pour le courant maximal ($CT = 2 \times 5 \text{ s} \times I_{max}$). Les charges et décharges

sont légèrement déséquilibrées afin de produire une variation de SOC pour satisfaire le ΔSOC souhaité.

Les micro-cycles de charges et de décharges sont exécutés autour d'un SOC moyen de 60 %. 22 h de cyclage correspondent à deux macro-cycles pendant lesquels le ΔSOC est exécuté deux fois. Cette étape est suivie par une remise à SOC à la température de test pour éviter une dérive importante de SOC au cours du cyclage. Les protocoles détaillés sont présentés dans l'article de Liu et al [100].

IV.1.2.5. Protocoles de caractérisation de performance

Les tests de caractérisation périodique des performances (*check-up*) ont été exécutés approximativement chaque deux mois. Cet espacement entre *check-up* est rallongé ou raccourci pour les conditions extrêmes de vieillissement.

Pour les tests de vieillissement calendaires le *check-up* de la capacité Q a été effectué individuellement sur chaque cellule à 25 °C et à 1 C selon le protocole expliqué sur la Figure I-7. La procédure est répétée au moins deux fois et la valeur moyenne de la capacité est retenue.

Pour les tests de vieillissement par cyclage le *check-up* s'est effectué selon les mêmes conditions mais sur les modules. Les tensions limites sont multipliées par trois en raison de la mise en série de trois cellules par module.

Pour les deux projets, la résistance à 10 s est mesurée pour différents SOC (20, 40, 60, 80, 100 %) à 25 °C et à 1 C en charge et en décharge selon l'équation (I-11). Toutefois, pour plus de simplicité seules les résistances en décharge à 100 % de SOC seront traitées et représentées.

Les résistances calculées pour différents SOC et températures peuvent être estimées par le modèle présenté dans l'équation (I-20) et illustré dans la Figure I-27.

IV.1.3. Identifications de lois de variation de vitesses de dégradation k

IV.1.3.1. Modèle calendaire de la cellule LGChem 5.3 Ah

Les résultats d'identification des vitesses de dégradation de la capacité et de la résistance, k_x , sont présentés respectivement dans les Figure IV-1 (a) et (a'). Le logarithme de la capacité et celui de la résistance adimensionnelle ($Q(t)/Q_{ini}$, $R_{int}/R_{int,ini}$) évoluent linéairement au cours du temps. En effet, les coefficients de régression (tableaux en dessous des Figure IV-1 (a) et (a')) sont très proches de 1. À l'exception de la condition T 60°C SOC 30% où $R^2 = 0,78$ et $0,59$, respectivement pour la capacité et la résistance. En effet, à faible SOC (30 %) et 60 °C le mécanisme de vieillissement est gouverné par une perte de matière active à cause de la dissolution de manganèse à la cathode [71]. L'impact de ce mécanisme sur les performances de la cellule est donc différent des autres conditions de vieillissement gouvernées par la croissance de SEI (Cf. chapitre III).

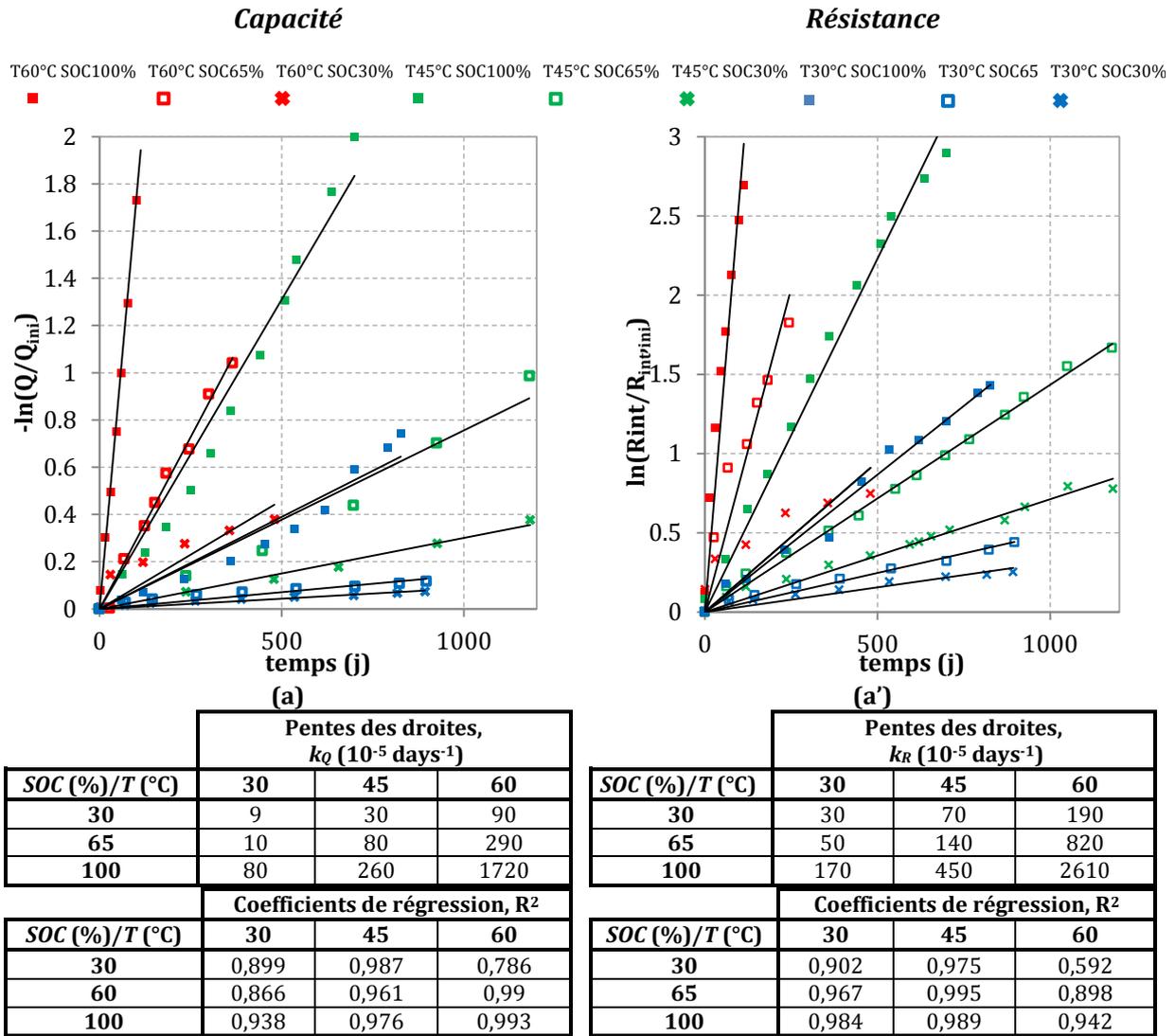


Figure IV-1 Résultats d'identification des vitesses de dégradation de la capacité et de la résistance de la batterie LGChem 5,3 Ah

Les coefficients de régressions proches de 1, Figure IV-1 (a) et (a'), justifient l'emploi d'un facteur temps $\alpha_\xi = 1$ dans le modèle. Les pentes de droites d'ajustement linéaire (origine forcée à 0), Figure IV-1 (a) et (a'), représentent donc les vitesses de dégradation de paramètres de la batterie dans les différentes conditions de test. Ces vitesses de dégradation sont résumées dans les tableaux présentés en dessous des Figure IV-1 (a) et (a').

Les graphes tracés montrent que la vitesse de dégradation croît rapidement avec l'augmentation de la température et du SOC. En effet, la vitesse est amplifiée significativement entre le test à SOC 30 % pour 30 °C et le test à SOC 100 % pour 60 °C.

Le logarithme des vitesses de dégradation, $\ln k_\xi$, est tracé (Figure IV-2 a et a') en fonction de l'inverse de la température ($1/T$, K $^{-1}$) pour vérifier la loi d'Arrhenius à chaque SOC. Les Figure IV-2 (a) et (a') montrent que $\ln k_\xi$ peut être représenté par une surface plane dans la base orthogonale $1/T$ et SOC pour la capacité et la résistance. $\ln k_\xi$ et k_ξ obéissent donc aux équations (IV-1) et (IV-2).

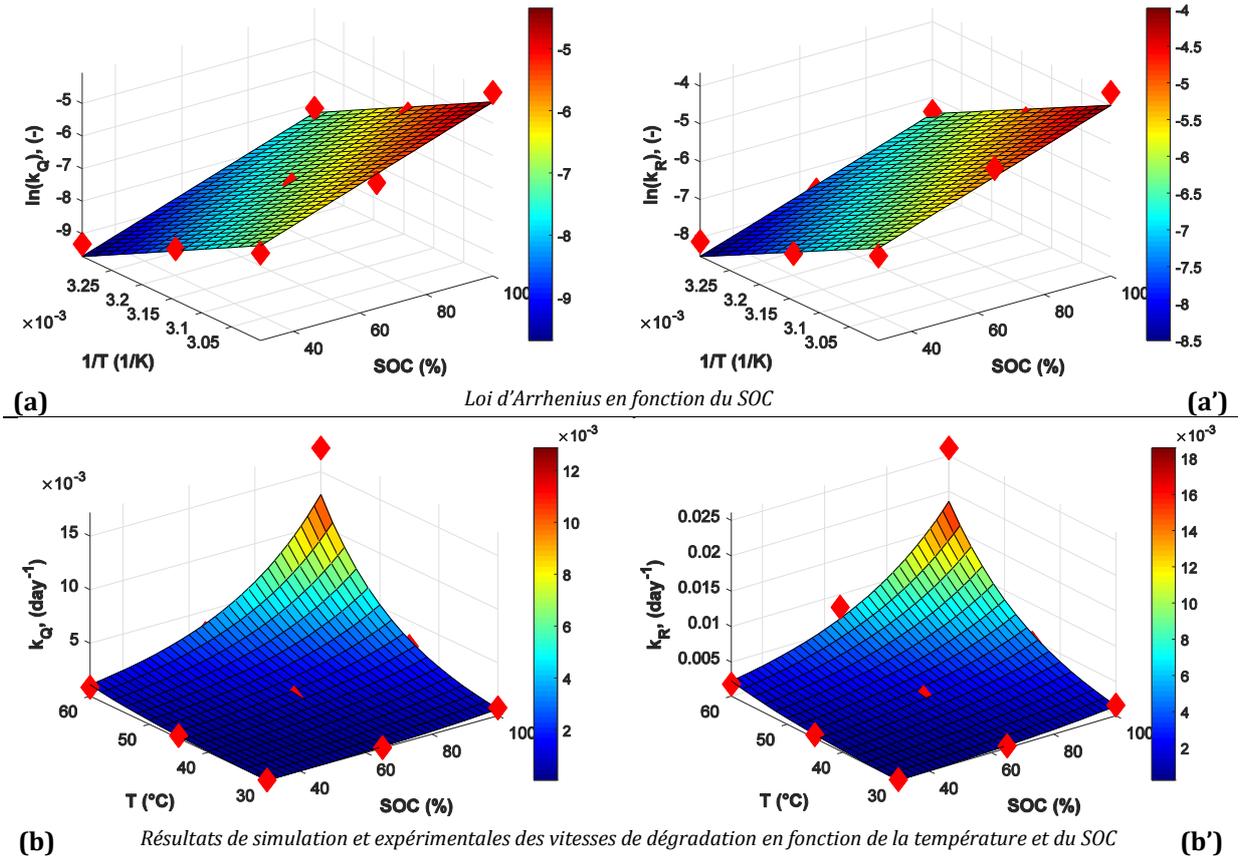


Figure IV-2 $\ln k_{\xi}$ (a et a') et k_{ξ} (b et b') en fonction de $1/T$ et du SOC pour la capacité (a et b) et la résistance (a' et b') de la LGChem 5,3 Ah (les losanges rouges sont les données expérimentales)

Tableau IV-4 Résultats d'identification des paramètres de la surface de vieillissement calendaire de la LGChem 5,3Ah

	a (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)	b (kJ.mol ⁻¹)	c (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)	d (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)
Q	8,314	81,48	0,288	178,82
R_{int}	8,314	68,50	0,246	147,87

$$a \times \ln k_{\xi} + b \times \frac{1}{T} - c \times SOC - d = 0 \quad (IV-1)$$

$$k_{\xi} = \exp \frac{cSOC}{a} \times \exp \frac{d}{a} \times \exp \left(\frac{-b}{aT} \right) \quad (IV-2)$$

avec

- a considéré égal à la constante des gaz parfaits (J.mol⁻¹.K⁻¹)
- b l'énergie d'activation de température dans la formule d'Arrhenius (J mol⁻¹)
- c l'énergie d'activation de SOC (J.mol⁻¹.K⁻¹.)
- d une énergie constante qui fixe le facteur pré-exponentiel d'Arrhenius (J.mol⁻¹.K⁻¹)

Les paramètres sont identifiés à l'aide d'un algorithme d'optimisation Simplex en ajustant les vitesses expérimentales et en utilisant (IV-1). Les résultats d'identification sont présentés dans le Tableau IV-4.

D'après les Figure IV-2 (a) et (a') la surface du modèle s'accorde avec les données expérimentales d'identification et l'erreur moyenne est inférieure à 4%. Les simulations des

vitesse de dégradation définies à partir de (IV-2) et du Tableau IV-4 sont présentées dans les Figure IV-2 (b) et (b') respectivement pour la capacité et la résistance de la batterie. L'erreur moyenne est de l'ordre de 31 % en raison de l'amplification exponentielle.

L'écart entre l'expérience et le modèle pour la condition 60°C et 100% de *SOC* est de +25 % et ne représente pas le maximum (effet visuel). La meilleure approximation est obtenue pour 45 °C *SOC* 30% (-6 %). Elle est toutefois maximale pour 45 °C *SOC* 65 % (+100 %).

L'expression de la vitesse de dégradation établie dans (IV-2) est similaire à la loi multi-stress pour une dégradation oxydo-thermique d'Eyring présentée dans le Tableau III-4. En effet, l'état de charge dans (IV-2) peut s'écrire comme une fonction de la tension à vide de la cellule, d'où la similarité entre les deux expressions. Des expressions similaires existent dans la littérature et sont établies pour des capacités électriques [97,115].

D'après (IV-2) la vitesse de dégradation d'une cellule croît exponentiellement avec la température et l'état de charge. Cette dépendance à la température a été largement vérifiée dans la littérature [103,101,55,99,104]. De même, Ecker et al. ont confirmé la croissance exponentielle de la vitesse de dégradation en fonction de la température et de la tension de vieillissement [103].

IV.1.3.2. Modèle calendaire de la cellule Saft VI6P 7Ah

La même méthode d'identification des vitesses de dégradation a été appliquée aux données de la VI6P 7Ah de Saft. Les résultats sont présentés dans les Figure IV-3 (a) et (a'). Le logarithme de la capacité et celui de la résistance n'évoluent pas linéairement avec le temps. On peut en déduire que la valeur $\alpha_\xi = 1$ ne permet pas d'identifier les vitesses de dégradation pour cette cellule. La double transformation logarithmique, (III-11), a donc été utilisée pour identifier les facteurs temps α_ξ et les résultats sont présentés dans les Figure IV-3 (b) et (b'), respectivement pour la capacité et la résistance.

Les Figure IV-3 (b) et (b') montrent que les coefficients de régression sont proches de 1 à l'exception de T 45 °C et T 30 °C à *SOC* 30 %. Ceci est dû à la faible dégradation de la cellule dans ces conditions de vieillissement.

Les facteurs temps α_ξ sont résumés dans les Figure IV-3 (b) et (b') et sont centrés sur 0,5 à l'exception des conditions T 60°C *SOC* 30% ($\alpha_\xi = 1,6$) et T 45 °C *SOC* 30% ($\alpha_\xi=1,5$) pour la résistance. Ceci est probablement dû à un mécanisme de dissolution activé à bas *SOC* similaire à la LGChem.

Le facteur moyen est de l'ordre de 0,548. Il est considéré constant pour toutes les conditions de vieillissement pour la capacité et la résistance.

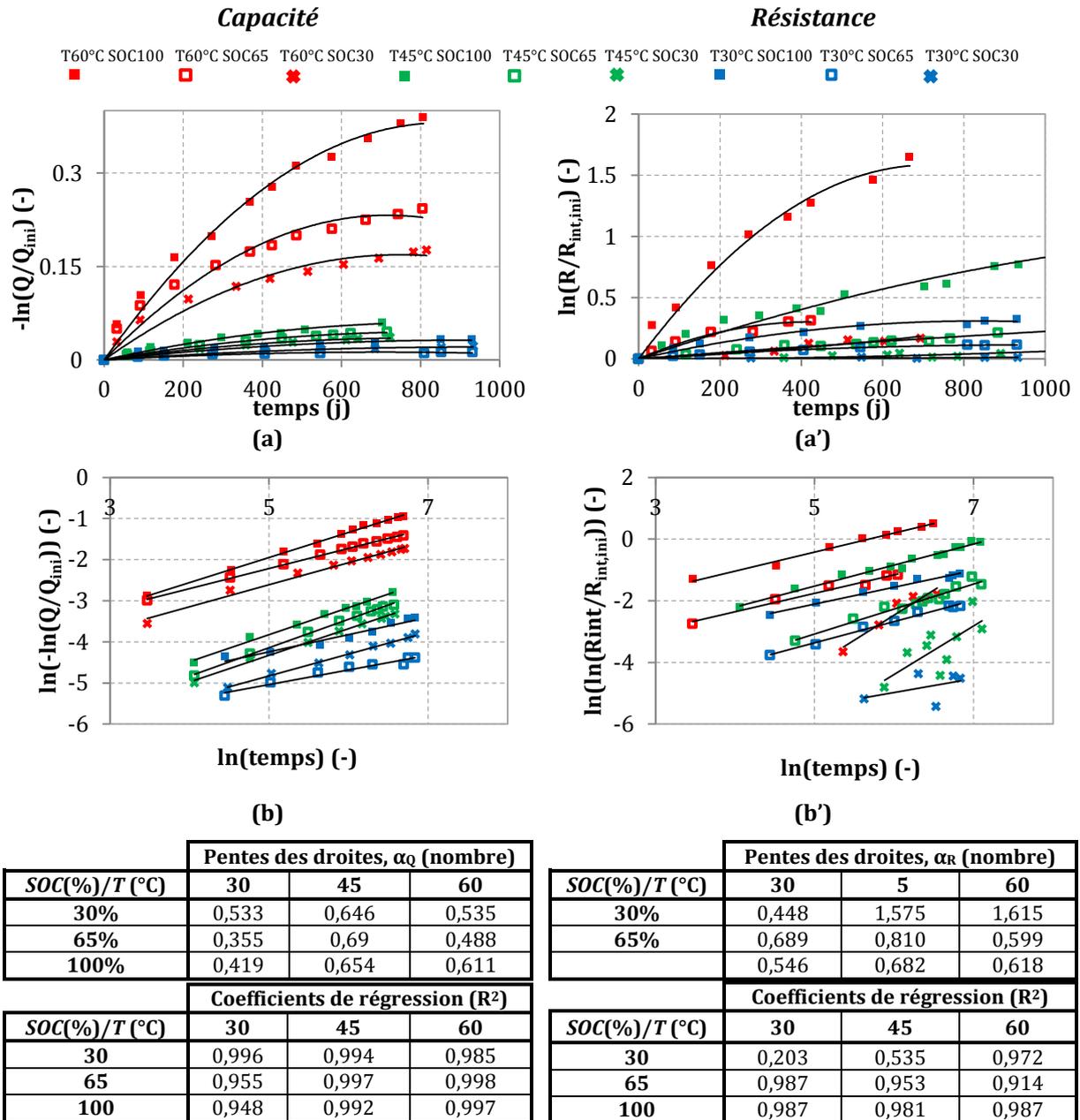


Figure IV-3 Résultats d'identification des facteurs temps α_{ξ} pour la capacité et la résistance de la batterie VI6P 7 Ah de Saft

Les résultats d'identification et les valeurs des vitesses de dégradation, k_{ξ} , en fonction des conditions de vieillissement avec un facteur temps $\alpha_{\xi} = 0,548$ sont présentés dans les Figure IV-4 (a) et (a'), respectivement pour la capacité et la résistance de la batterie.

Les coefficients de régression sont corrigés et s'approchent de 1. Toutefois, pour la résistance à faible SOC (30%) les coefficients de régression sont très faibles à cause de α_{ξ} moyenné largement en dessous de 1,5 pour les mêmes tests.

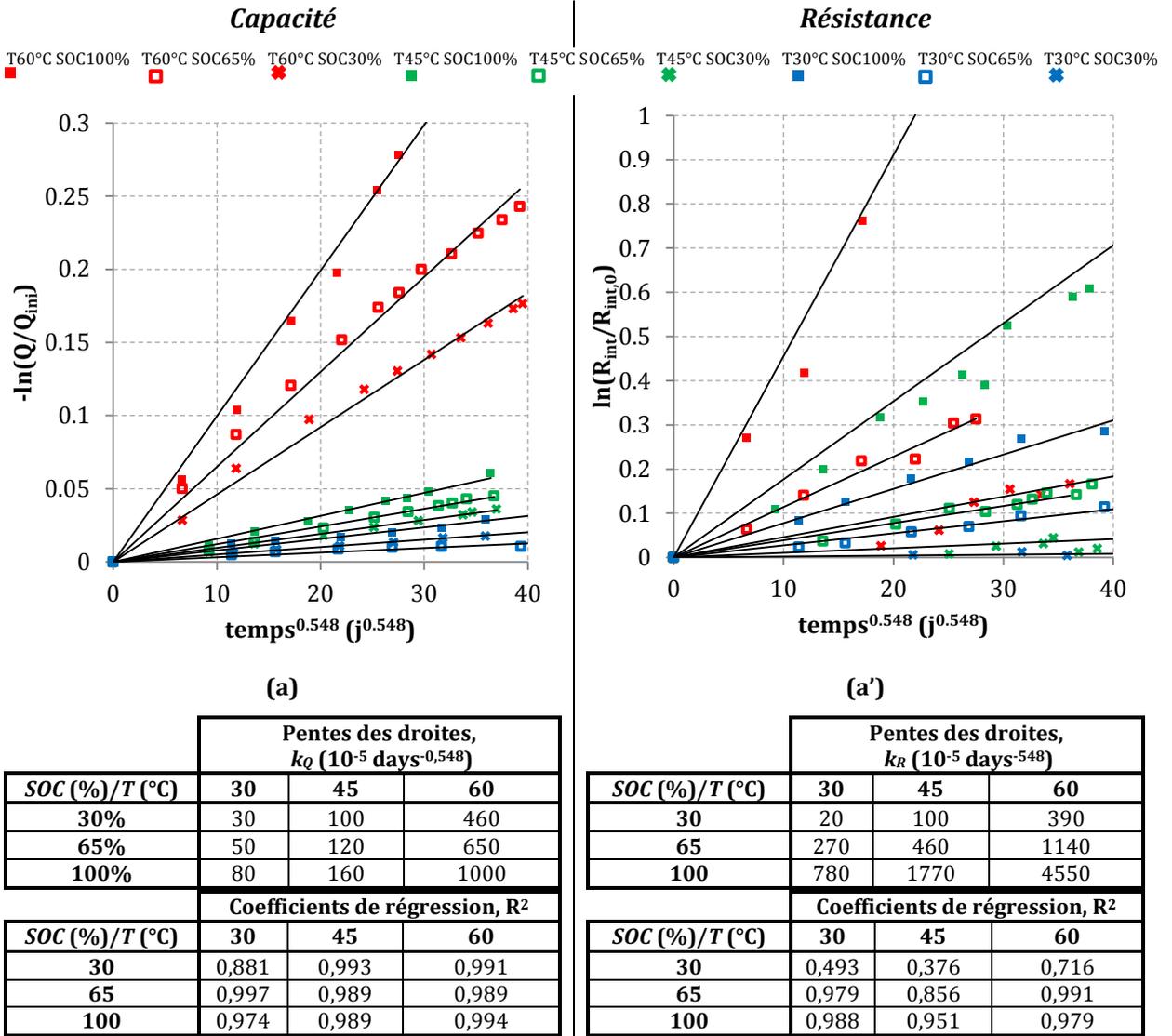


Figure IV-4 Identification des vitesses de dégradation pour la capacité (a) et la résistance (a') pour la batterie VL6P 7 Ah de Saft

Le logarithme des vitesses de dégradation, $\ln k_\xi$, est tracé en fonction de $1/T$ et du SOC dans les Figure IV-5 (a) et (a'), respectivement pour la capacité et la résistance. Les surfaces planes ajustent les points expérimentaux avec une erreur moyenne de 2,5 %. Ainsi, $\ln k_\xi$ et k_ξ obéissent aux mêmes équations (IV-1) et (IV-2). Les paramètres correspondant pour la capacité et la résistance sont résumés dans le Tableau IV-5.

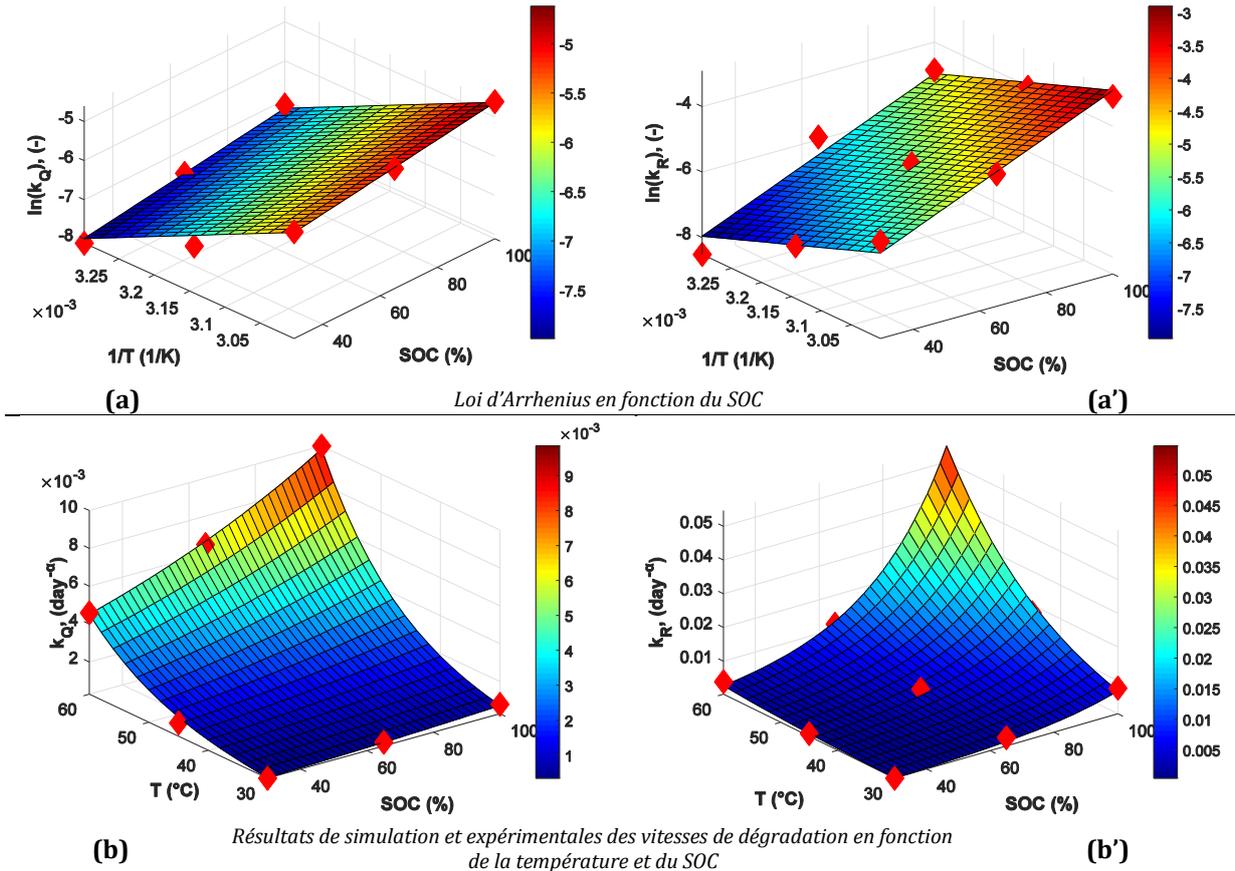


Figure IV-5 $\ln k_{\xi}$ (a et a') et k_{ξ} (b et b') en fonction de $1/T$ et du SOC pour la capacité (a et b) et la résistance (a' et b') de la VI6P 7 Ah de Saft (les losanges rouges correspondre données expérimentales)

Tableau IV-5 Résultats d'identification des paramètres de la surface de vieillissement calendaire de la VI6P 7 Ah de Saft

	a (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)	b (kJ.mol ⁻¹)	c (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)	d (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)
Q	8,314	72,58	0,092	170,22
R_{int}	8,314	57,52	0,35	112,92

Les vitesses de dégradation simulées approximent les points expérimentaux avec 22 % d'erreur moyenne (Figure IV-5 (b) et (b')). L'erreur maximale est de 78 % pour 45 °C et SOC 100 % et la meilleure précision est obtenue pour T 60 °C avec une erreur inférieure à 2 %. La loi de vitesse de dégradation est identique à la LGChem 5,3 Ah. Toutefois, les paramètres ne peuvent pas être comparés car ils n'ont pas la même dimension (j^{-1} et $j^{-0.548}$).

IV.1.3.3. Modèle calendaire+cyclage : LGChem 5,3 Ah et Saft V16P 7Ah

Dans cette partie, seuls les résultats de la capacité vont être traités. Les mêmes facteurs temps, établis lors de l'analyse des données de vieillissement calendaire (1 et 0,548 pour LGChem et V16P de Saft, respectivement), sont utilisés pour identifier les vitesses de dégradation en cyclage de puissance.

Les Figure IV-6 (a) et (a') montrent les résultats d'identification de k_Q , respectivement pour les batteries LGChem et Saft. Les logarithmes de la capacité évoluent linéairement en fonction du temps^α. En effet, les coefficients de régressions sont proches de 1, ce qui confirme que les facteurs de temps restent valables et qu'il y a une continuité entre les deux modes de vieillissement.

Pour séparer les contributions de chaque mode de vieillissement. Les vitesses de dégradation calendaire dans les mêmes conditions de température et de *SOC* ont été simulées à partir du modèle calendaire établi précédemment pour chaque batterie (marqueurs circulaires dans les Figure IV-6 (a) et (a')). Au cours du cyclage en puissance, les tests ont été exécutés autour du *SOC* moyen 60 % avec une variation de *SOC* comprise entre 50 et 70 % et entre 40 et 80 %. Ainsi, les vitesses de dégradation calendaires ont été moyennées en utilisant (IV-3) pour prendre en compte cette variation dans l'estimation de la part du mode de vieillissement calendaire par rapport au vieillissement total.

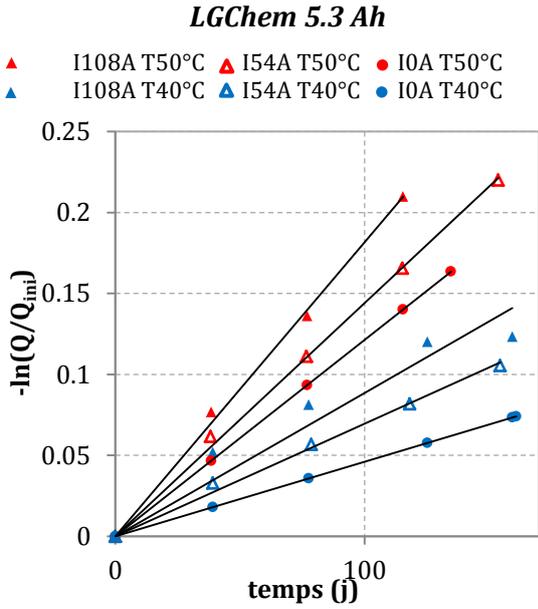
$$k_{cal} = \frac{1}{\Delta SOC} \int_{SOC_{min}}^{SOC_{max}} k(SOC, T) dSOC \quad (IV-3)$$

Seuls les résultats correspondant à $\Delta SOC = 20\%$ sont illustrés dans les Figure IV-6 (a) et (a') et la différence avec $\Delta SOC = 40\%$ est seulement de 5 %. Toutefois, la différence de la vitesse moyennée avec celle établie à *SOC* constant 60 % est de 10 %. Ce qui reste en dessous de l'erreur moyenne (~ 30 %) du modèle de la vitesse de dégradation.

Les Figure IV-6 (a) et (a') démontrent que le vieillissement s'accélère avec l'augmentation du courant. En effet, les pentes des droites d'identification augmentent avec le courant et la température. Le cyclage en puissance amplifie donc le vieillissement et la vitesse de dégradation totale (k_{tot}) peut être exprimée selon (IV-4)

$$k_{tot} = k_{cyc} \times k_{cal} \quad (IV-4)$$

où k_{cyc} est un nombre positif qui représente l'amplification du vieillissement due au cyclage ($k_{cyc} = 1$ quand le courant est nul).

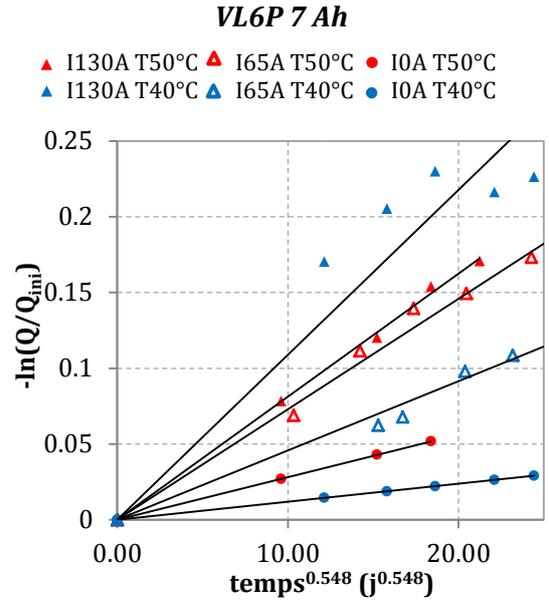


(a)

Identification de k_{tot} pour la capacité

Pentes des droites, k_{tot} (10^{-5} days $^{-1}$)			
T (°C)/I (A)	0	54	108
40	50	70	90
50	120	140	180

Coefficients de régression, R ²			
T (°C)/I (A)	0	54	108
40	simulé	0,994	0,918
50	simulé	0,998	0,997

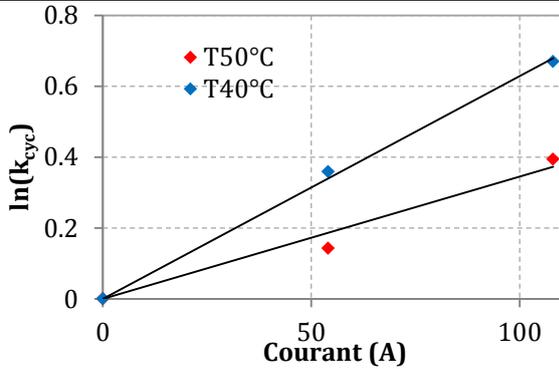


(a')

Identification de k_{tot} pour la capacité

Pentes des droites, k_{tot} (10^{-5} days $^{-0.548}$)			
T (°C)/I (A)	0	65	130
40	120	460	1090
50	280	730	810

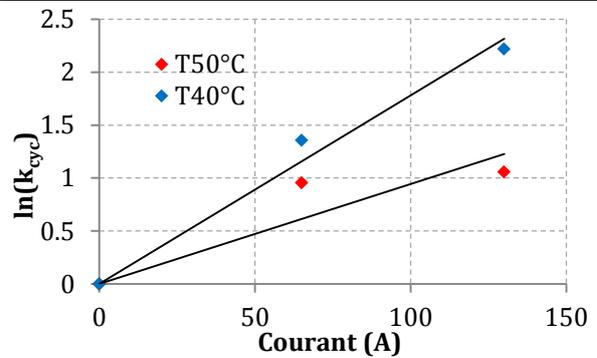
Coefficients de régression, R ²			
T (°C)/I (A)	0	65	130
40	simulé	0,980	0,987
50	simulé	0,859	0,998



(b)

Dépendance de k_{cyc} au courant (I)

Paramètre/T (°C)	40°C	50°C
Pentes des droites, a	0,0063	0,0035
R ²	0,997	0,97



(b')

Dépendance de k_{cyc} au courant (I)

Paramètre/T (°C)	40°C	50°C
Pentes des droites, a	0,0178	0,0094
R ²	0,98	0,787

Figure IV-6 Identification des vitesses de dégradation de la capacité (a et a'); l'effet du courant sur k_{cyc} (b et b') pour la LGChem (a et b) et Saft (a' et b')

Les logarithmes de k_{cyc} sont présentés en fonction du courant de cyclage dans les Figure IV-6 (b) et (b'), respectivement pour les batteries LGChem et VL6P de Saft. Les k_{cyc} augmentent exponentiellement avec le courant. La contribution du cyclage au vieillissement total est plus importante à faibles températures. Il obéit donc à l'équation (IV-5).

$$\ln k_{cyc} = a(T) \times I/I_0 \quad (IV-5)$$

avec $a(T)$ un coefficient qui représente l'impact de la température sur cette amplification de vieillissement.

Le modèle de vitesse de dégradation totale est donc régi par l'équation (IV-6).

$$k_{tot} = \exp(a(T) \times I) \times \exp\left(\frac{cSOC}{a}\right) \times \exp\left(\frac{d}{a}\right) \times \exp\left(\frac{-b}{aT}\right) \quad (IV-6)$$

Dans le projet SIMSTOCK seul l'effet de deux températures différentes est étudié, l'expression $a(T)$ ne peut pas être établie. Un test complémentaire a été donc exécuté à $T_{amb} -5^\circ\text{C}$ sur deux cellules vierges LGChem (5,29 Ah), stockées à faible température ($\sim 10^\circ\text{C}$) et à SOC de réception ($\sim 50\%$). Les essais ont été réalisés selon les protocoles du projet SIMSTOCK présentés précédemment. La première et la deuxième batterie sont cyclées selon les expériences 1 et 2, respectivement, comme indiqué plus loin dans le Tableau IV-3. Les deux cellules sont placées dans la même enceinte à une température ambiante de -5°C . Les températures de batteries à l'équilibre sont stabilisées à $+13$ et $+5^\circ\text{C}$ respectivement pour la cellule 1 et 2, en raison de l'auto échauffement.

Les vitesses de dégradation sont identifiées à partir de deux *check-up* espacés de 15 jours chacun (30 jours au total). Les vitesses identifiées sont respectivement $0,0018 \text{ j}^{-1}$ et $0,0003 \text{ j}^{-1}$, respectivement pour les cellules 1 et 2. Les résultats sont présentés dans la Figure IV-7 (marqueurs violets).

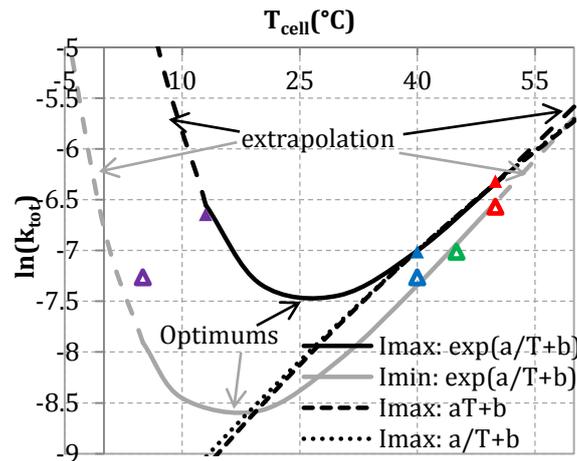


Figure IV-7 Logarithme de k_{tot} en fonction de la température à I_{max} et I_{min}

Trois différentes expressions de $a(T)$ sont proposées et comparées pour ajuster $\ln k_{tot}$ en fonction de la température et elles figurent dans les équations (IV-7), (IV-8) et (IV-9).

$$a(T) = a_1 T + b_1 \quad (\text{IV-7})$$

$$a(T) = \frac{a_2}{R_g T} + b_2 \quad (\text{IV-8})$$

$$a(T) = \exp\left(\frac{a_3}{R_g T} + b_3\right) \quad (\text{IV-9})$$

Les paramètres a_i et b_i , $i : 1$ à 3 , ont été calibrés par rapport aux résultats des tests de cyclage 1-4 (Tableau IV-6) et les résultats d'identification et d'ajustage sont présentés respectivement dans le Tableau IV-6 et la Figure IV-7.

Tableau IV-6 Paramètres des expressions de $a(T)$ identifiés avec leurs unités correspondantes

i	a_i	b_i
1	-0,0003 K ⁻¹	0,094 (-)
2	0,235 (kJ.mol ⁻¹)	-0,0842 (-)
3	49,45 (kJ.mol ⁻¹)	-24,06 (-)

D'après la Figure IV-7 la troisième expression donne les meilleurs résultats de simulation de $\ln k_{tot}$. Cette expression est donc retenue.

La Figure IV-7 présente deux différents aspects de vieillissement à forte et faible température. La contribution du vieillissement calendaire au vieillissement total est plus importante à température élevée et le courant a un faible impact sur la vitesse de dégradation. En effet, les deux courbes de $\ln k_{tot}$ à I_{max} et I_{min} se rejoignent. En revanche, ces deux courbes s'écartent à faible température. La contribution du cyclage à faible température au vieillissement total est plus important que le calendaire.

Naturellement entre ces deux zones où la dégradation est importante, il existe un optimum d'usage centré autour de la température ambiante. Cet optimum de température d'usage est translaté vers les faibles températures quand le courant diminue, comme l'illustre la Figure IV-7.

Waldmann et al. ont démontré l'existence de deux mécanismes de vieillissement différents pour les plages de températures comprises entre -20/25 °C et 25/70 °C pour une technologie de batterie similaire à la LGChem étudiée [122]. En effet, une allure équivalente du logarithme de la vitesse de dégradation a été démontrée, en utilisant un tracé Arrhenius établi lors d'un cyclage à 2 C et à différentes températures. Des analyses physico-chimiques post-mortem ont confirmé que le *Li plating* et la SEI sont les mécanismes prédominants à faible et à haute température, respectivement.

De même Wang et al. ont confirmé la forte dépendance du vieillissement vis-à-vis de l'amplitude de courant à faible température, contrairement à un faible impact de ce paramètre à haute température [105].

Ces constatations sont aussi en concordance avec l'état de l'art établi en début de chapitre III sur les mécanismes et les facteurs de vieillissement les plus influents.

IV.1.3.4. Résultats de simulations LGChem 5,3 Ah et V16P 7 Ah de Saft

La loi de vieillissement est construite en utilisant les équations (III-10), (IV-6), et (IV-9). Les paramètres qui régissent ces équations sont résumés dans les Tableau IV-4, Tableau IV-5, et Tableau IV-6. Les résultats des simulations sont illustrés dans la Figure IV-8. De plus, le modèle est compatible avec l'approche de cumul de dommages, car il obéit à la condition nécessaire et suffisante de Todinov décrite dans l'équation (III-5) [93].

Les Figure IV-8 (a) et (a') regroupent les résultats de simulation de la capacité ainsi que les résultats expérimentaux pour le vieillissement calendaire, respectivement pour la LGChem 5,3 Ah et la Saft 7 Ah. Les simulations sont en accord avec l'expérience. En effet, l'erreur moyenne absolue pour la batterie LGChem est de 0,25 Ah, ce qui représente 4,79% par rapport à Q_{nom} sur une plage de variation de la capacité entre 100 et 0 %. De même, l'erreur moyenne absolue pour la batterie V16P est de 0,1 Ah, ce qui correspond à 1,5 % par rapport à Q_{nom} pour une plage de variation de la capacité entre 100 et 67 %.

La Figure IV-8 (b) et (b') regroupe les résultats de simulation de la résistance ainsi que les résultats expérimentaux pour le vieillissement calendaire, respectivement pour la LGChem 5,3 Ah et la Saft 7 Ah. L'erreur absolue associée à la valeur de la résistance pour la batterie LGChem est de 3 m Ω sur une plage de variation comprise entre 4 et 103 m Ω , ce qui représente 3 % de l'échelle. Pour la V16P, l'erreur absolue associée à la valeur de la résistance est de 0,43 m Ω sur une plage de variation comprise entre 2,9 et 22,53 m Ω , ce qui représente 2.2 % de l'échelle.

Les Figure IV-8 (c) et (c') regroupent les résultats de simulation de la capacité ainsi que les résultats expérimentaux pour le vieillissement en cyclage, respectivement pour la LGChem 5,3 Ah et la Saft 7 Ah. L'erreur absolue moyenne est de 0,07 Ah pour la LGChem, ce qui correspond à 1,39 % par rapport à Q_{nom} sur une échelle de variation de la capacité de 100 à 73 %. Pour la V16P l'erreur moyenne absolue est de 0,15 Ah, ce qui correspond à 2,1 % par rapport à Q_{nom} sur une plage de variation comprise entre 100 et 80 %.

Ce travail a été valorisé par une publication dans la revue Journal of Power Sources [120].

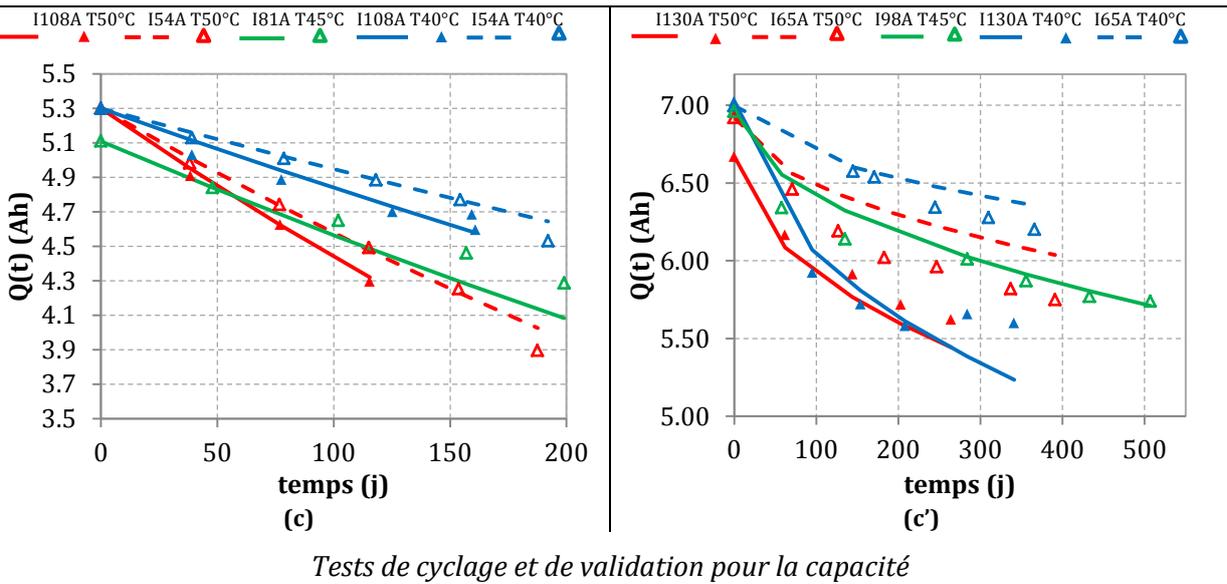
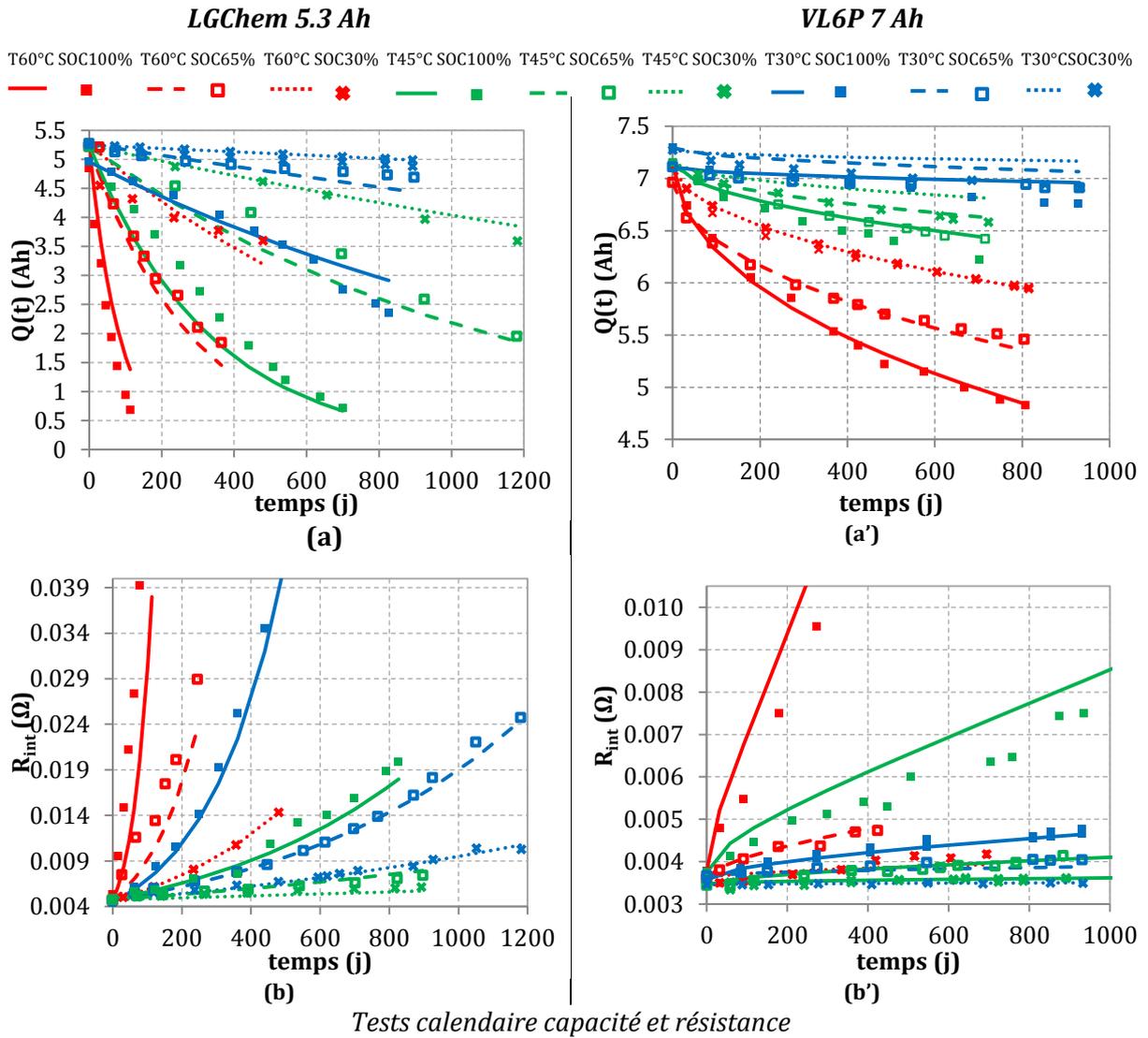


Figure IV-8 Résultats de simulation du modèle établi et comparaison avec l'expérience

IV.1.4. Généralisation du modèle aux cellules étudiées

La loi de variation de la vitesse de dégradation en mode calendaire, (IV-2), a été validée sur toutes les cellules étudiées de chimie différentes (Tableau IV-1). La variation de la vitesse de dégradation en fonction de la température et l'état de charge ainsi que les paramètres des modèles sont résumés dans le Tableau IV-7.

Tableau IV-7 Paramètres du modèle calendaire pour les différentes batteries étudiées

Batterie	a (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)	b (kJ.mol ⁻¹)	c (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)	d (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)	α (-)
<i>LGChem</i>	8,314	81,48	0,288	178,82	1
<i>Saft</i>		72,58	0,092	170,22	0,548
<i>Kokam</i>		71,56	0,230	138,07	1
<i>LiFebatt</i>		60,82	0,0964	116,87	-0,0162×T (°C)+1,5809

Des comportements de vieillissement différent en fonction des valeurs α identifiées. En effet, $\alpha = 1$ pour des chimies équivalentes comme pour la LGChem et la Kokam à la différence de la Saft où le $\alpha = 0,548$. Toutefois, le facteur temps de la LiFebatt décroît linéairement avec la température. Plus de détails sur la calibration de ces modèles sont disponible dans les références [120,123,124]

À partir des équations du modèle, la durée de vie des batteries (L) peut être estimée et comparée à des conditions de vieillissement constantes. En considérant que la batterie atteint sa fin de vie quand sa capacité chute de 20 %, L peut être estimée à l'aide de l'équation (IV-10).

$$L = \frac{1}{365} \left(\frac{-\ln(0.8)}{k(SOC, T, I)} \right)^{\frac{1}{\alpha}} \quad (IV-10)$$

IV.1.5. Prise en compte du changement de pente et du délai de vieillissement

L'équation de dégradation de Dakin peut être modifiée selon (IV-11) et (IV-12) pour inclure respectivement les phénomènes de délais et de changement de pente, au début et aux cours du vieillissement.

$$\frac{d\xi}{dt} = \pm(\alpha_{deg,1} k_{deg,1} t^{\alpha_{deg,1}-1} - \alpha_{reg} k_{reg} t^{\alpha_{reg}-1}) \xi^n \quad (IV-11)$$

$$\frac{d\xi}{dt} = \pm(\alpha_{deg,1} k_{deg,1} t^{\alpha_{deg,1}-1} + \alpha_{deg,2} k_{deg,2} t^{\alpha_{deg,2}-1}) \xi^n \quad (IV-12)$$

avec

- $\alpha_{deg,1}$ (s.u.) et $k_{deg,1}$ ($t^{-\alpha}$) respectivement le facteur temps et la vitesse de dégradation avant changement de pente

- α_{reg} (s.u.) et k_{reg} ($t^{-\alpha}$) respectivement le facteur temps et la vitesse de régénération ou de délais de vieillissement
- $\alpha_{deg,2}$ (nombre) et $k_{deg,2}$ ($t^{-\alpha}$) respectivement le facteur temps et la vitesse de dégradation après le changement de pente au cours du vieillissement

Un exemple d'ajustement d'une chute de capacité (cell1) avec changement de pente en utilisant (IV-12) est présenté dans la Figure IV-9 (a). De même, un exemple d'ajustement de l'évolution d'une capacité (cell2) avec régénération en utilisant (IV-11) est illustré dans Figure IV-9 (b). cell1 est une cellule LGChem 43 Ah (C/LMO) cyclée à 1 C et à 45 °C autour de 80 % de SOC (± 5 %). cell2 est une cellule Kokam 12 Ah vieillie en calendrier à 45 °C et à SOC 65 %. Les paramètres des modèles sont résumés dans le Tableau IV-8.

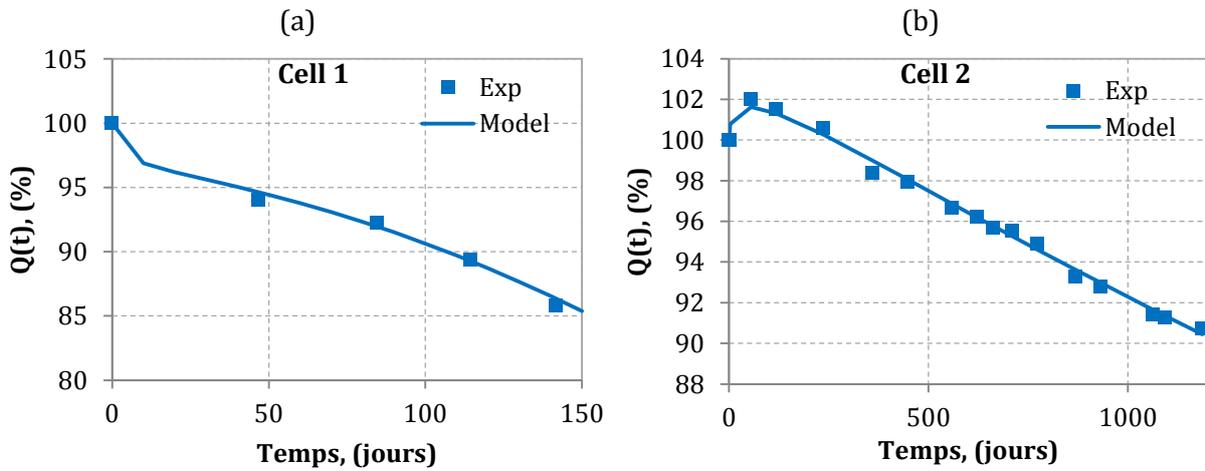


Figure IV-9 Différences de comportements de vieillissement de la capacité d'une cellule (a) avec changement de pente, (b) avec régénération lors des premiers jours de vieillissement

Tableau IV-8 Résumé des paramètres des modèles d'ajustement des courbes de capacité

Vieillissement avec changement de pente				
Paramètres	$\alpha_{deg,1}$	$k_{deg,1}$	$\alpha_{deg,2}$	$k_{deg,2}$
Valeurs	0,25	0,0175	2	$4,3 \cdot 10^{-6}$
Régénération suivi d'un vieillissement				
Paramètres	$\alpha_{deg,1}$	$k_{deg,1}$	α_{reg}	k_{reg}
Valeurs	1	$13,11 \cdot 10^{-4}$	0,3	0,00634

La loi de variation de ces paramètres en fonction des facteurs les plus influents peut être déterminée par régression non linéaire en ajustant les résultats des essais de vieillissement accélérés et avec la même méthode décrite ci-dessus. Toutefois, les essais doivent durer suffisamment longtemps pour atteindre la phase de changement de pente au cours du vieillissement. De même, de nombreux *check-up* doivent être effectués au début du vieillissement afin de caractériser finement la régénération et avant que le vieillissement ne s'établisse.

Mares et al. ont étudié le vieillissement (avec régénération) de polymères en fonction de la température en utilisant l'équation (IV-11). Ils ont démontré que cette régénération est due à la réticulation du polymère en formant des liaisons entre les chaînes macromoléculaires. Ce phénomène est observé dans les batteries avec électrolyte gélifiée et un liant polymère PVDF (Polyfluorure de Vinylidène).

IV.2. Identification d'une loi de vieillissement grâce à un plan d'expériences réduit

Le modèle obtenu précédemment avec les données de la cellule LGChem 5,3 Ah a permis d'étudier l'effet du courant sur la vitesse de dégradation en fonction de la température mais seulement autour de *SOC* 60 % (Cf. IV.1.3). Or, d'après l'état de l'art établi sur les mécanismes de vieillissement, le courant influence la vitesse de dégradation différemment à haut et bas *SOC* (Cf. III.1.3).

L'objectif de cette partie est donc d'étudier l'effet du courant sur la vitesse de dégradation de la cellule Kokam 12 Ah en fonction du *SOC* et de la température. Ce qui permet d'étudier cette vitesse sur une large plage de variation de courant, de *SOC* et de température, compatibles avec l'application véhicule électrique.

Le plan d'expériences imaginé pour réaliser cet objectif consiste à étudier la vitesse de dégradation k_ξ pour trois courants, trois températures et trois *SOC*, ce qui fait vingt-sept essais au total. Toutefois, ce plan d'expériences nécessite des moyens et un temps considérables.

Aussi, un protocole de vieillissement réduit est imaginé en s'appuyant sur la structure mathématique du modèle de Dakin et du principe de cumul de dommages.

IV.2.1. Principe, hypothèses, et protocoles

Dans la partie «IV.1.4» il a été démontré que le modèle de Dakin permet de caractériser le vieillissement de la batterie Kokam 12 Ah avec un $\alpha = 1$. En effet, la perte de capacité et l'augmentation de la résistance de la batterie suit une exponentielle et l'amplitude de cette évolution dépend de la vitesse de dégradation k_ξ .

IV.2.1.1. Principe et hypothèses

Une des particularités d'une exponentielle est sa linéarité dans le domaine logarithmique (Figure IV-10). Cette linéarité permet de calculer la vitesse de dégradation indépendamment de la capacité de référence Q_0 à t_0 ou Q_2 à tt_0 comme l'illustre la Figure IV-10. Une démonstration mathématique dans (IV-13) permet de conforter ce principe.

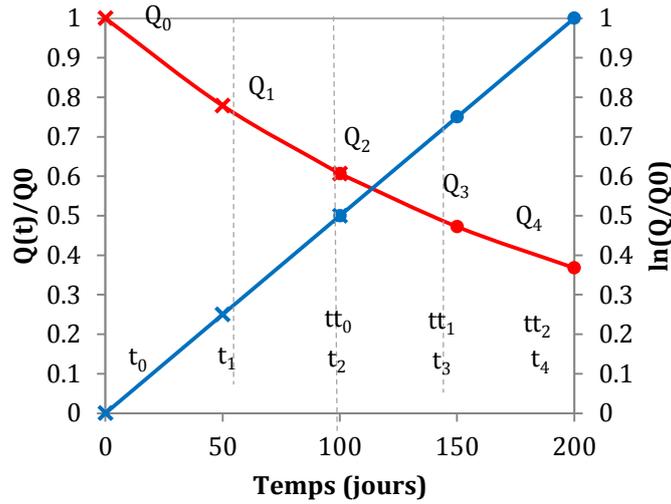


Figure IV-10 Principe de calcul de la vitesse de dégradation indépendamment du point de départ

$$k_Q = \frac{-\ln(Q_1/Q_0) + \ln(Q_0/Q_0)}{t_1 - t_0} = \frac{-\ln(Q_i/Q_0)}{t_i}; i = 1:4 \quad (IV-13)$$

$$k'_Q = \frac{-\ln(Q_3/Q_2) + \ln(Q_2/Q_2)}{tt_1 - tt_0} = \frac{\ln(Q_2/Q_0) - \ln(Q_3/Q_0)}{t_3 - t_2} = \frac{-k_Q t_2 + k_Q t_3}{t_3 - t_2} = k_Q$$

L'estimation de la vitesse de dégradation du paramètre ξ peut également se calculer comme une dérivée temporelle décrite par (IV-14).

$$\pm \frac{d\left(\ln\left(\frac{\xi(t)}{\xi_0}\right)\right)}{dt} = k_\xi \quad (IV-14)$$

Le principe de cumul de dommage énonce que le vieillissement ne dépend pas de la chronologie des évènements qui sont indépendants (Cf. III.1.4). Considérant cette hypothèse, la vitesse de dégradation de la batterie ne dépend donc pas de son historique mais uniquement de ses facteurs influents. De même, le modèle de Dakin avec $\alpha = 1$ est mathématiquement compatible avec le principe de cumul de dommages selon le critère de Todinov [93], sous réserve de confirmation en pratique.

Une même batterie peut donc subir plusieurs conditions de vieillissement au cours d'un essai de vieillissement accéléré. Deux *check-up* par condition de vieillissement permettent d'estimer la vitesse de dégradation dans ces conditions et vérifier sommairement la linéarité dans le domaine logarithmique. En effet, le dernier *check-up* d'une condition de vieillissement sert de référence pour la condition suivante.

À titre d'exemple, un protocole de vieillissement simplifié équivalent à celui de SIMCAL peut être réalisé théoriquement sur une seule batterie avec la séquence indiquée dans la Figure IV-11.

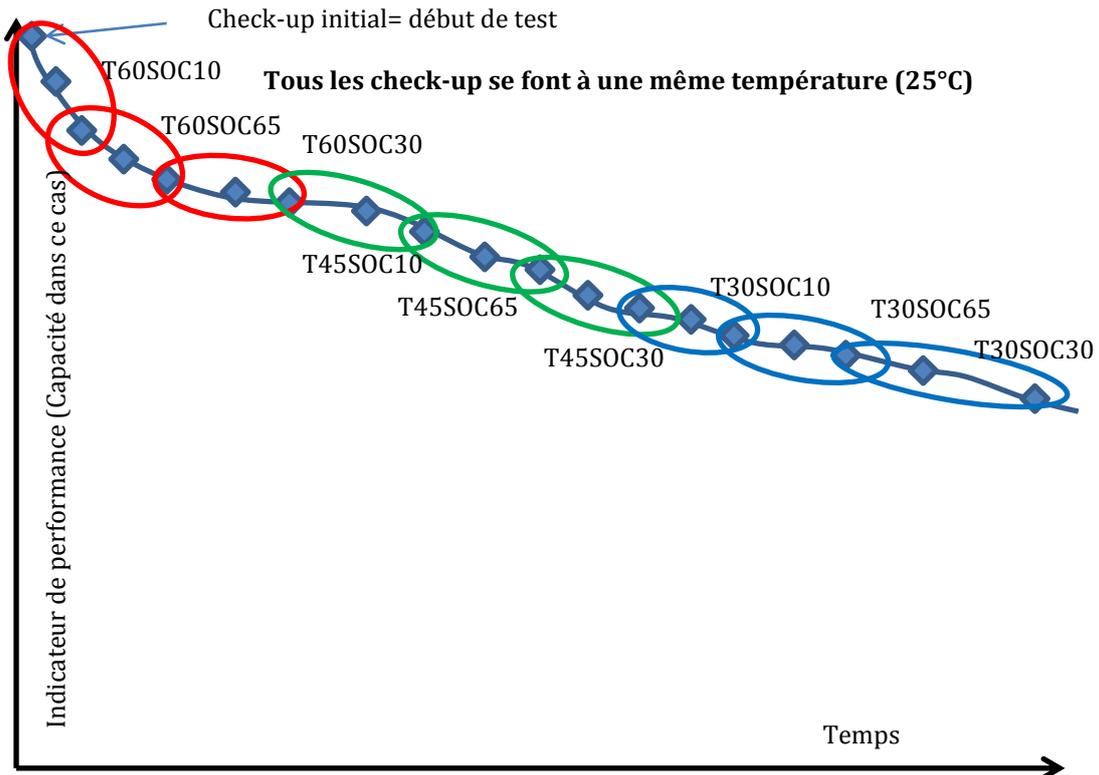


Figure IV-11 Protocole de vieillissement réduit équivalent aux tests de SIMCAL

Le protocole équivalent consiste enchaîner les étapes suivantes :

1. Check-up initial,
2. Batterie soumise à une première condition de vieillissement (T60 et SOC 100) pendant une certaine durée,
3. Check-up 1,
4. Batterie soumise à une première condition de vieillissement (T60 et SOC 100) pendant une certaine durée,
5. Check-up 2,
6. Refaire les quatre étapes précédentes pour une autre condition de vieillissement (T60 et SOC 65 par exemple).

IV.2.1.2. Protocole de vieillissement réduit

Neuf cellules Kokam 12 Ah ont été utilisées pour étudier la vitesse de dégradation sous les vingt-sept conditions de vieillissement pour trois courants (0, 12, et 36 A), à trois températures (0, 25, et 60 °C) et à trois SOC (30, 60, 90 %).

Chaque cellule est testée sous une seule température et un seul courant. Toutefois, le SOC de vieillissement change au bout de deux *check-up* afin de parcourir les trois conditions en SOC (7 *check-up*). Chaque essai effectué sur une même cellule permet donc d'identifier trois vitesses de dégradations différentes. Le plan de test se compose désormais de neuf essais afin de couvrir les vingt-sept conditions de vieillissement. La Figure IV-12 illustre ce nouveau protocole réduit.

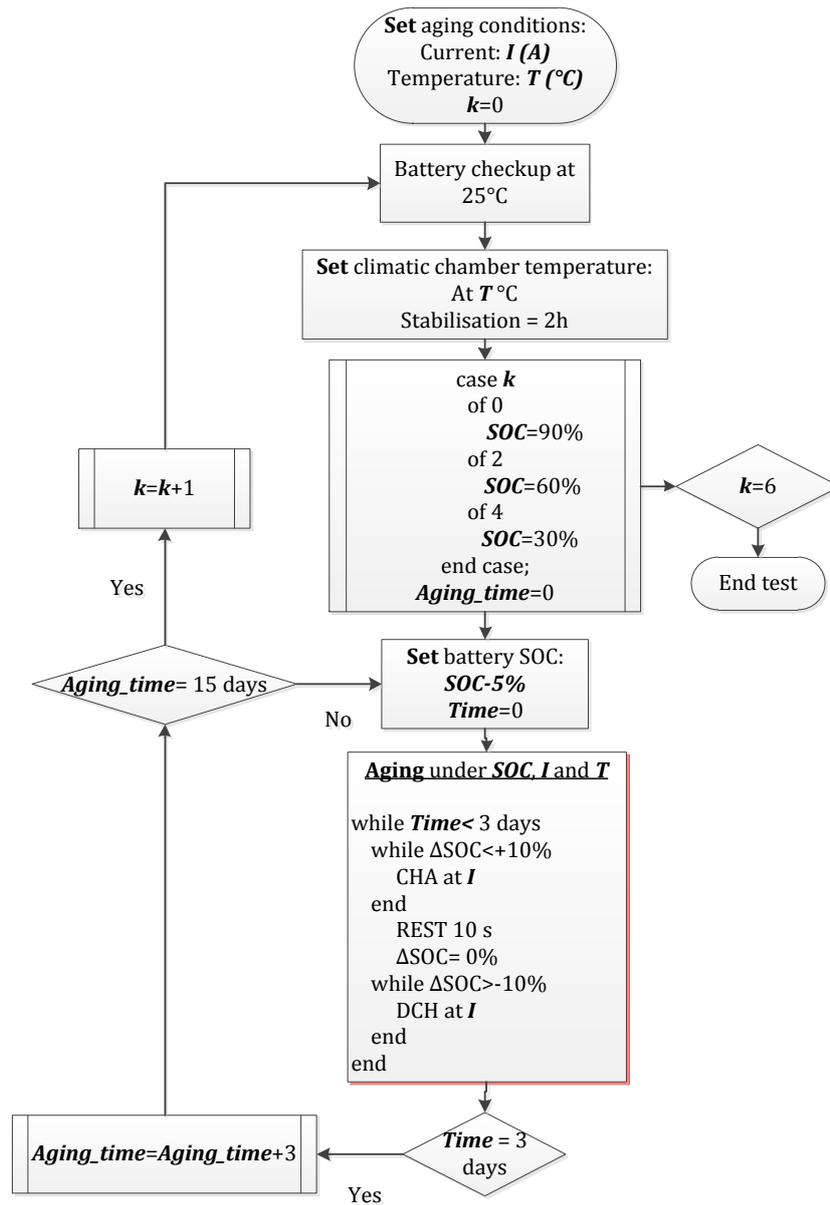


Figure IV-12 Protocole de vieillissement réduit réalisé sur une cellule pour déterminer trois vitesses de dégradation à chaque T_{amb} et I_{test}

Pour une cellule, les conditions de vieillissement en SOC se déroulent par ordre décroissant. Ce qui permet de raccourcir l'espace entre les premiers *check-up* et de l'allonger pour les tests les moins dégradants. De même, cela permet d'accéder plus rapidement à la plupart des vitesses de dégradation et de vérifier si le changement de pente de vieillissement est atteint ou pas à la fin de l'essai.

Le protocole de vieillissement est détaillé dans la Figure IV-12. Le cyclage consiste en une succession de charge et de décharge au courant de vieillissement espacées par un temps de repos de 10 s. Ce cyclage est effectué autour du SOC moyen de vieillissement avec une variation de SOC de $\pm 5\%$ par rapport à Q_{nom} . Une remise à SOC de vieillissement est effectuée à la température de test chaque trois jours, afin de limiter son décalage au cours du temps. Pour les tests à $I = 0$ A, le SOC n'est mis à jour qu'à la fin de chaque *check-up* (~ 15 jours).

La tension de la cellule est maintenue constante si elle atteint une de ses limites (U_{max} ou U_{min} , Tableau I-11), jusqu'à satisfaire la condition de variation des $\pm 5\%$ de SOC .

IV.2.1.3. Protocoles de caractérisation des performances et paramètres modélisés

La capacité de la cellule est mesurée en décharge CCCV (CC à 1C \searrow 2,7 V et CV à 2,7 V \searrow $I_{min}=C/20$) à 25 °C, comme illustré dans la partie I.4.1. Cela permet d'éliminer la contribution de la résistance sur la perte de la capacité afin de mesurer finement sa chute entre deux *check-up* proches dans le temps.

La capacité Q_{CCCV} évolue donc au cours du temps selon (IV-15) et d'après le modèle de Dakin (III-10) avec $\alpha = 1$.

$$Q_{CCCV}(t) = Q_{CCCV}(t_0) \times \exp(-k_Q t) \quad (IV-15)$$

La résistance de la cellule est mesurée en décharge à 25°C après 10 s d'impulsion à 1 C (12 A) et à chaque 20 % de SOC , relatif à Q_{nom} . Elle est donc mesurée à six SOC (100, 80, 60, 40, 20, fin de décharge) selon l'équation (I-11) et le protocole illustré dans la Figure I-15. La résistance mesurée en fonction du SOC est approximée par l'intermédiaire de l'équation (IV-16), en se basant sur les modèles (I-20), (III-10) et $\alpha = 1$.

$$R_{int}(t, SOC) = A(t) \times \exp\left(\frac{E_{act,soc}(t)}{R_g SOC}\right) \quad (IV-16)$$

$$A(t) = A(t_0) \times \exp(k_R t)$$

Les vitesses de dégradation étudiées au cours du vieillissement sont k_Q et k_R respectivement pour la capacité et la résistance. Elles sont calculées sur la base de trois points (trois *check-up*) respectivement selon (IV-17) et (IV-18).

$$-\ln\left(\frac{\begin{bmatrix} Q_{CCCV}(t_i) \\ Q_{CCCV}(t_{i+1}) \\ Q_{CCCV}(t_{i+2}) \end{bmatrix}}{Q_{CCCV}(t_i)}\right) = k_Q \begin{bmatrix} 0 \\ t_{i+1} - t_i \\ t_{i+2} - t_i \end{bmatrix} + \epsilon; \quad i = 1, 3, 5 \quad (IV-17)$$

$$\ln\left(\frac{\begin{bmatrix} A(t_i) \\ A(t_{i+1}) \\ A(t_{i+2}) \end{bmatrix}}{A(t_i)}\right) = k_R \begin{bmatrix} 0 \\ t_{i+1} - t_i \\ t_{i+2} - t_i \end{bmatrix} + \epsilon; \quad i = 1, 3, 5 \quad (IV-18)$$

$E_{act,soc}(t)$ sera déterminée selon l'équation (IV-19) et approximée par un polynôme en fonction de Q_{CCCV} . Sa vitesse d'évolution en fonction des facteurs de vieillissement ne sera pas étudiée afin d'alléger le traitement des données.

$$\ln(R_{int}(t_i, SOC) / R_{int}(t_i, 80\%)) = \frac{E_{act, SOC}(t)}{R_g} (1/SOC - 1/80) \quad (IV-19)$$

IV.2.2. Résultats, modèle et discussions

IV.2.2.1. Identification des vitesses de dégradation

Les vitesses de dégradation de la capacité et de la résistance et les coefficients de régression correspondants sont résumés dans le Tableau IV-9.

Les coefficients de régressions sont proches de 1, particulièrement pour les tests à 60 °C. Les coefficients de régression moyens sont 0,829 et 0,824 respectivement pour la capacité et la résistance. Toutefois, les R^2 moyens sont très faibles, 0,68 et 0,328, respectivement pour les tests à 25°C ($SOC \leq 60\%$) et 0°C (à $SOC 60\%$).

Les vitesses de dégradation pour ces conditions particulières sont donc à prendre avec précaution et peuvent être considérés comme des points singuliers. Toutefois, elles seront prises en compte dans le traitement des résultats.

Certaines vitesses de dégradation (marquée par ^m dans Tableau IV-9) sont calculées sur la base de seulement deux *check-up*. En effet, dans ces conditions faiblement dégradantes la chute de capacité n'est pas monotone. La vitesse de dégradation est donc calculée selon sa variation maximale aux conditions de vieillissements correspondants selon (IV-20).

$$k_{\xi} = \max \left(\pm (\ln(\xi_i) - \ln(\xi_j)) / (t_i - t_j) \ ; \ i \text{ et } j = 1:3 \right) \quad (IV-20)$$

Certaines vitesses de dégradation de la résistance n'ont pas pu être mesurées à partir de trois *check-up*. En effet, pour des conditions très peu dégradantes (à 25 °C $SOC 60\%$, à 0°C 0 A), la résistance a faiblement diminué. Ceci peut être un aléa de mesure de cette résistance très sensible au montage. Toutefois, cela explique qu'elle est faiblement impactée par le vieillissement.

Ces vitesses sont donc estimées par interpolation linéaire, (IV-21), dans le domaine logarithmique entre les conditions de vieillissement disponible les plus proches (*param* : respectivement, I, SOC, T) et sont notées par ^e dans le Tableau IV-9.

$$\ln(\hat{k}_{R,i}) = \ln(k_{R,j}) + (param_i - param_j) \frac{\ln(k_{R,k}) - \ln(k_{R,j})}{param_k - param_j} \quad (IV-21)$$

Des *check-up* supplémentaires sont donc nécessaires pour mesurer avec plus de précision les vitesses de dégradation, où les conditions sont très peu dégradantes, ce qui n'a pas été fait dans le cadre de cette étude. Seulement 7/54 vitesses sont estimées.

Tableau IV-9 Résumé des vitesses de dégradation et des coefficients de régression identifiés pour chaque condition de vieillissement

N° :	T _{amb} (°C)	SOC (%)	I (A)	ΔT (°C)	I _{moyen} (A)	k _Q (×10 ⁻⁵ j ⁻¹)	R _Q ²	k _R (×10 ⁻⁵ j ⁻¹)	R _R ²
1	60	90	36	2.9	32.9	349.82	1.000	1532.22	0.998
2	60	90	12	2.6	11.7	223.63	0.999	1248.79	0.999
3	60	90	0	0	0	133.19	0.965	1027.46	0.998
4	60	60	36	3.8	32.9	57.79	1.000	784.36	0.959
5	60	60	12	2.6	11.7	60.6	0.990	738.76	0.970
6	60	60	0	0	0	58.60	0.934	721.74	0.979
7	60	30	36	4.3	32.9	54.24	0.938	292.92	0.980
8	60	30	12	2.7	11.7	46.96	0.982	240.17	1.000
9	60	30	0	0	0	47.00	0.995	208.88	0.992
10	25	90	36	4.9	31.5	38.71	0.950	566.89	0.931
11	25	90	12	1.9	11.7	30.89	0.942	300.00 ^e	-
12	25	90	0	0	0	22.68	0.848	175.18 ^m	-
13	25	60	36	3.3	32.9	24.80 ^m	-	23.05 ^m	-
14	25	60	12	1.4	11.7	6.00 ^m	-	35.20 ^e	-
15	25	60	0	0	0	4.00 ^m	-	35.86 ^m	-
16	25	30	36	3.5	32.9	14.16	0.964	48.81	1.000
17	25	30	12	1.5	11.7	1.94 ^m	-	22.00 ^e	-
18	25	30	0	0	0	0.57	0.645	11.29 ^m	-
19	0	90	36	4	21.2	891.56	0.996	638.06	0.757
20	0	90	12	2.5	10.5	103.50	0.945	96.48 ^e	-
21	0	90	0	0	0	89.52	0.956	37.52 ^e	-
22	0	60	36	6.1	21.3	10745.40	0.746	14301.56	0.817
23	0	60	12	2.7	11.7	44.82 ^m	-	46.15 ^e	-
24	0	60	0	0	0	12.53 ^m	-	2.62 ^e	-
25	0	30	36	7.5	32.3	5679.88	0.928	3216.27	0.921
26	0	30	12	2.8	11.7	88.81	0.959	90.92	0.945
27	0	30	0	0	0	31.75	0.989	27.16	0.985

Le Tableau IV-9 montre que la vitesse de dégradation croît rapidement avec le *SOC*, et le courant. Cette vitesse est élevée pour les températures hautes (60 °C) et les températures faibles (0 °C), et atteint un minimum autour de l'ambiante (25 °C). Le courant impacte fortement cette vitesse à faible température, contrairement à un effet limité à haute températures. Cela rejoint ce qui était établi précédemment par rapport aux analyses de la vitesse de dégradation de la cellule LGChem 5.3 Ah (Cf. IV.1). Cette dépendance aux facteurs de vieillissement sera analysée et critiquée sur la base d'une expression analytique de la vitesse de dégradation qui sera établit dans la section IV.2.2.2.

Les résultats de simulation avec les vitesses de dégradation déterminées (Tableau IV-9) et l'équation de dégradation (III-8) pour les conditions de *SOC* variables (90, 60, 30 %) sont illustrés dans les Figure IV-13 (a) et (b), respectivement pour la capacité et la résistance. Il est a noté que lors de cette simulation l'erreur d'identification des vitesses de dégradation se cumule. Toutefois, ceci n'impacte pas l'identification des vitesses expérimentales (Tableau IV-9) qui est effectué sur la base des données expérimentales pour chaque condition.

Les Figure IV-13 (c), (d), et (e) sont les résultats au cours du vieillissement du modèle de la résistance (I-20) qui ont servi à déterminer k_R et $E_{act,SOC}$ (dans (IV-16)). Les résultats d'identification de E_S sont résumés dans la Figure IV-13 (f).

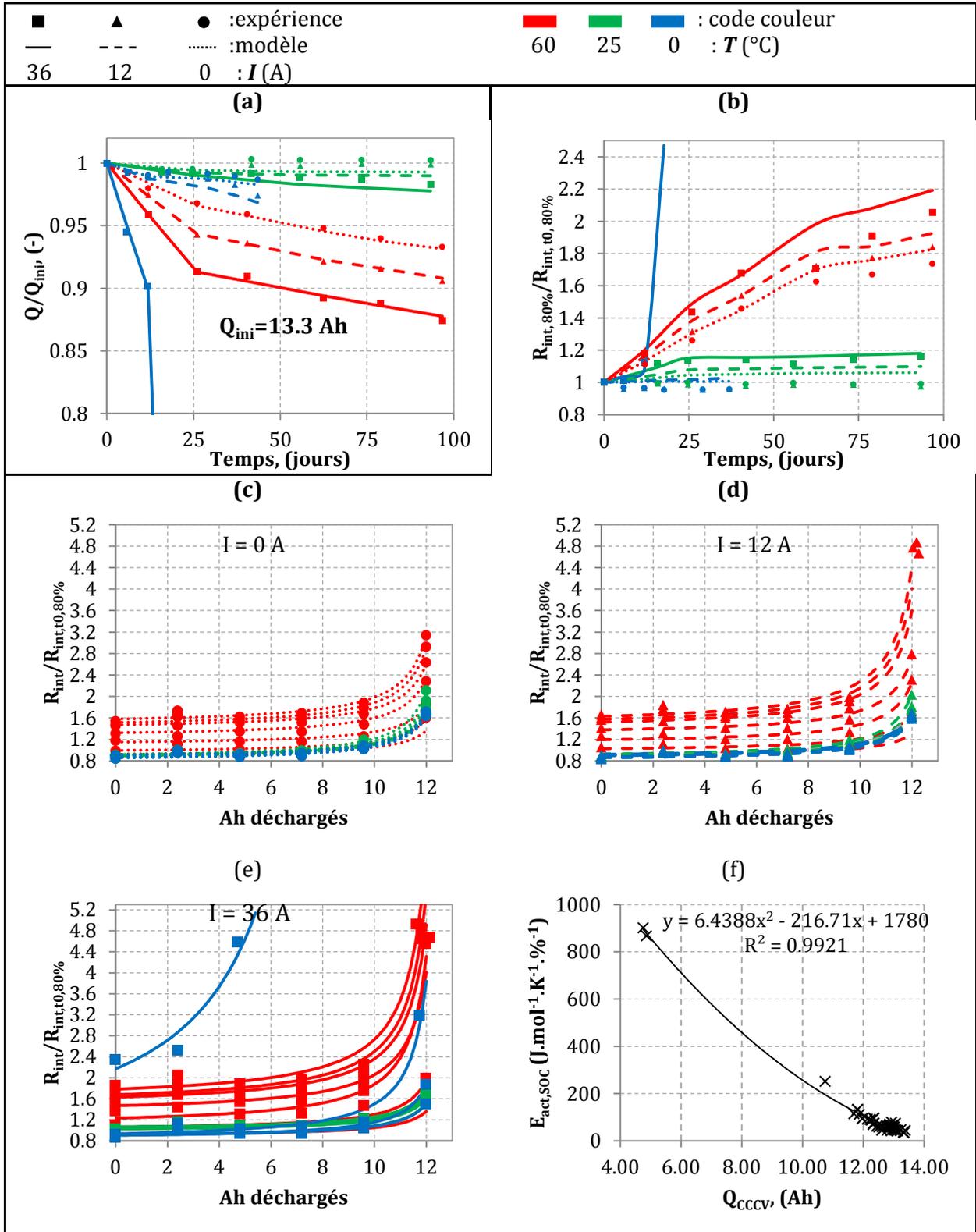


Figure IV-13 Résultats d'ajustage des données expérimentales avec le modèle de Dakin, (III-8), et de la résistance, (I-20) avec les vitesses de dégradation déterminées

IV.2.2.2. Analyse des vitesses de dégradation et élaboration du modèle

L'expression générale du modèle de la vitesse de dégradation en fonction des facteurs de vieillissement est étudiée selon la méthodologie des plans d'expériences. La réponse (Y) en fonction des conditions d'essais (X_i , i : 1 à 3) est donc approchée par une fonction polynomiale qui regroupe respectivement les effets linéaires, les interactions, et les effets quadratiques entre les différents facteurs dans leurs domaine restreint, (IV-22).

$$Y = a_0 + \sum_1^3 a_i X_i + \sum_{i < j}^3 a_{ij} X_i X_j + a_{ijk} X_i X_j X_k + \sum_1^3 a_{ii} X_i^2 + \epsilon \quad (\text{IV-22})$$

avec

- a_i les coefficients du polynôme
- X_i sont les facteurs étudiés réels ou codés par rapport à leur domaine de variation restreint.
- ϵ représente le reste ou l'erreur d'approximation de la réponse Y .
- Y est la réponse expérimentale en fonction des facteurs étudiés.

D'après l'équation (IV-6), la transformée logarithmique de la vitesse de dégradation des cellules LGChem et Saft se traduit par une réponse linéaire vis-à-vis $1/T$, SOC et I . Dans ce qui suit, la réponse étudiée Y sera donc le logarithme de la vitesse de dégradation, $\ln k_\xi$, afin de réduire les fortes variations (exponentielles) de la vitesse de dégradation dans le processus d'identification des coefficients du polynôme de Y .

Les facteurs réels utilisés pour calibrer $\ln k_\xi$ sont résumés dans le Tableau IV-10.

Tableau IV-10 Facteurs étudiés réels

<i>facteurs</i>	1	2	3
$X_{réel,i}$	$1/T_{amb}, (K^{-1})$	$SOC_{moy}, (\%)$	$I, (A)$

Ces facteurs, tel qu'ils sont déclarés, sont indépendants, ce qui est compatible avec l'approche plan d'expérience utilisée. Leur version codée est obtenue en utilisant l'équation (IV-23).

$$X_{codé,i} = \frac{X_{réel,i} - \overline{X_{réel,i}}}{\Delta X_{réel,i}/2} \quad (\text{IV-23})$$

avec

- $\overline{X_{réel,i}}$ la moyenne du facteur réel dans le domaine étudié
- $\Delta X_{réel,i}$ correspond à sa plage de variation est égale à $X_{réel,i,max} - X_{réel,i,min}$

Les variables codées varient donc entre -1 et +1, ce qui correspond respectivement au minimum et au maximum du paramètre réel dans le domaine de sa variation restreint. L'étude de la réponse Y en fonction des paramètres codés permet de comparer leurs impacts avec des coefficients a_i adimensionnels. a_0 est donc $\ln k_\xi$ au centre du domaine étudié ($X_{codé,i} = 0$).

Les coefficients du polynôme sont déterminés par régression non linéaire en utilisant *Statistics and Machine Learning Toolbox* de Matlab® suivant les étapes suivantes :

1. Normaliser les facteurs de vieillissement réels suivant (IV-23).
2. Étudier les combinaisons possibles des modèles et sélectionner celui qui présente un coefficient de régression ajusté le plus élevé, par le moyen de *stepwiselm* de Matlab®.
3. Calculer ensuite les coefficients a_i du modèle identifié par l'intermédiaire de la fonction *regstats* de Matlab® par rapport aux facteurs normalisés afin d'étudier leur impact.
4. Calculer finalement les coefficients a_i du modèle identifié par l'intermédiaire de *regstats* de Matlab® par rapport aux facteurs réels qui seront utilisés lors des simulations.

Les coefficients de régression ajustés des modèles obtenus pour la capacité et la résistance sont respectivement de 0,837 et 0,704. Les coefficients et les valeur-p des modèles identifiés sont résumés dans le Tableau IV-11.

Tableau IV-11 Résumé des coefficients identifiés des modèles Dakin réduit

Coefficients	Codés (Q)	Réels (Q)	Valeur-p (Q)	Codés (R)	Réels (R)	Valeur-p (R)
a_0	-9,6781	285,0968	9.10^{-16}	-7,2569	158,6803	$7,5.10^{-15}$
a_1	0,58205	$-1,7872.10^5$	0,01	-0,57338	$-9,8406.10^4$	0,033
a_2	0,61505	0,1194	0,007	0,64832	0,1857	0,017
a_3	1,0842	-0,5290	$3,5.10^{-5}$	1,0375	-0,6521	0,0004
a_{12}	-0,40404	-40,8527	0,12	-0,4873	-49,2712	0,12
a_{13}	1,1222	189,1043	0,0002	1,2643	213,0517	0,00042
a_{23}	-0,36678	$-6,7921.10^{-4}$	0,148	0	0	-
a_{123}	0	0	-	0	0	-
a_{11}	2,9286	$2,6947.10^7$	$1,4.10^{-7}$	1,5625	$1,4377.10^7$	0,0018
a_{22}	0,37085	$4,1206.10^{-4}$	0,3	0	0	-
a_{33}	0	0	-	0	0	-

Selon l'approche du statisticien Ronald Fisher, les valeur-p présentent la significativité de l'hypothèse nulle qui stipule qu'un coefficient a_i n'existe pas dans le modèle [125]. Les seuils suivants sont pris pour référence :

- Valeur-p $\leq 0,01$: très forte présomption contre l'hypothèse nulle
- $0,01 < \text{Valeur-p} \leq 0,05$: forte présomption contre l'hypothèse nulle
- $0,05 < \text{Valeur-p} \leq 0,1$: faible présomption contre l'hypothèse nulle
- Valeur-p $> 0,1$: pas de présomption contre l'hypothèse nulle

D'après le Tableau IV-11 tous les paramètres ont une forte probabilité statistique d'exister dans le modèle, sauf pour les interactions T/SOC , SOC/I , l'effet quadratique du SOC pour la capacité et l'interaction T/SOC pour la résistance.

D'après les coefficients codés (Figure IV-14), le classement de l'impact des différents facteurs sur la vitesse de dégradation par ordre décroissant est : la température (fort effet linéaire et quadratique), le courant (fort effet linéaire et interaction avec T), et le SOC (interactions et effet quadratique).

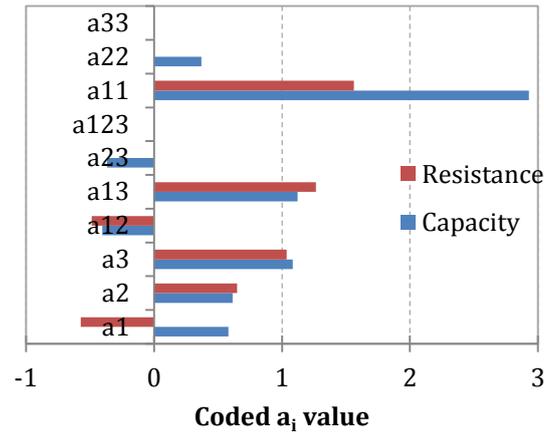


Figure IV-14 Comparaison des impacts des facteurs de vieillissement suivant la valeur de coefficients adimensionnel a_i

Les erreurs absolues entre les vitesses de dégradation expérimentales et simulées sont de l'ordre de 4.7 et 5 % par rapport à l'échelle de variation de ces vitesses, respectivement pour la capacité et la résistance.

IV.2.2.3. Surfaces de vieillissement identifiées par le modèle

Les Figure IV-15 et Figure IV-16 illustrent les surfaces de réponses de la vitesse de dégradation (paraboloïdes elliptiques) en fonction des trois facteurs étudiés ($1/T$, SOC , I), respectivement pour la capacité et la résistance. D'après les Figure IV-15 (d) et Figure IV-16 (d), le courant a un fort impact à faible température (décollement des surfaces) contrairement à une faible influence à haute température (resserrement des surfaces). Le fort effet quadratique de la température dégage deux zones de forte dégradation vers les faibles et fortes températures avec un optimum d'usage à température ambiante.

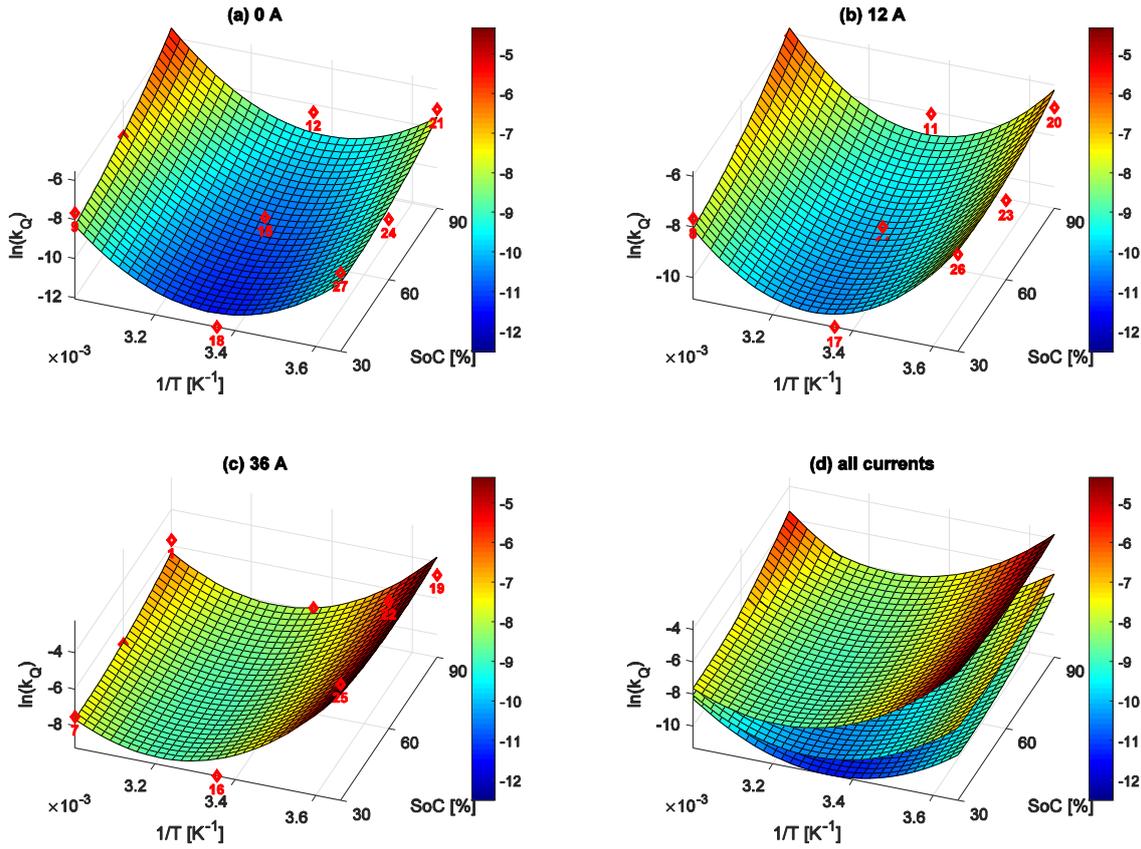


Figure IV-15 Surfaces de vitesses de dégradation de la capacité en fonction des facteurs étudiés, les losanges représentent les vitesses expérimentales

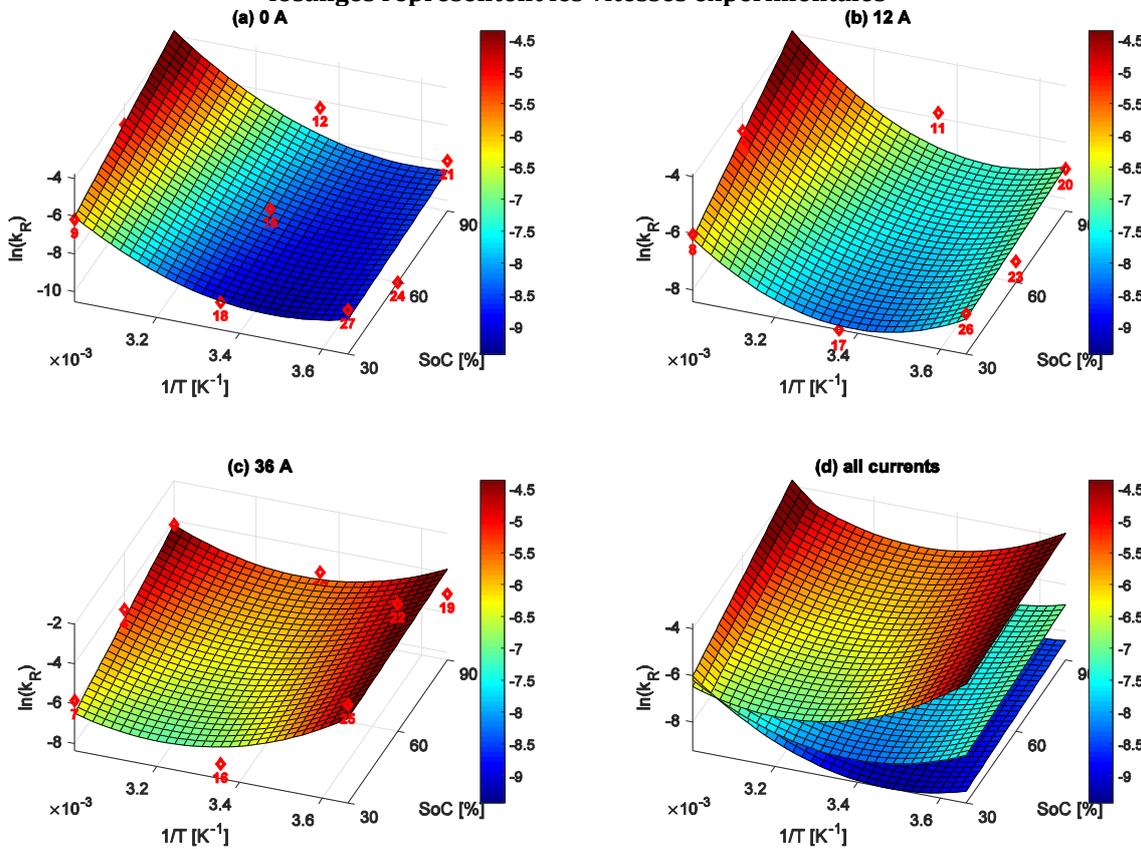


Figure IV-16 Surfaces de vitesses de dégradation de la résistance en fonction des facteurs étudiés, les losanges représentent les vitesses expérimentales

Le *SOC* et le courant ont un effet amplificateur de vieillissement respectivement à haute et faible température. Ceci est en accord avec l'état de l'art établi précédemment (Cf. III.1.3) qui démontre qu'à haute et à faible température le vieillissement est gouverné respectivement par la SEI (catalysé à fort *SOC*) et le *Li-plating* (catalysé par la polarisation de l'anode à fort courant et à *SOC* élevé).

IV.2.2.4. Volumes de vieillissement identifiés par le modèle

Les mêmes modèles de vieillissement identifiés ((IV-22), Tableau IV-11) ont été utilisés pour tracer les volumes de réponse de la vitesse de dégradation (Figure IV-17 et Figure IV-18) dans le repère de base orthogonale ($1/T$, *SOC*, *I*).

Les Figure IV-17 et Figure IV-18 b, c et d représentent respectivement des coupes suivant trois courants (0, 18 et 36 A), trois températures (0, 30, et 60 °C) et trois *SOC* (30, 60 et 90 %). La zone de faible dégradation (en bleue) se rétrécit quand le courant et l'état de charge augmente avec un décalage vers les températures élevées. L'impact du courant sur le vieillissement à 0 °C s'identifie par l'apparition de trois zones de couleur différentes (zones horizontales car le *SOC* à un faible impact).

L'équivalent de la vitesse de dégradation en termes de durée de vie (calculée en utilisant (IV-10) dans des conditions de vieillissement constantes) est présenté dans le Tableau IV-12. Il faut limiter donc le temps à passer dans les zones rouges et jaunes pour espérer des durées de vie supérieures à 5 ans.

Tableau IV-12 Durée de vie équivalente en conditions de vieillissements constants

Zones ($\ln k_0$)	[-11 à -9]	[-9 à -7]	[-7 à -5]
Couleur dominante	bleu	vert-jaune	rouge
L_0 (années)	36 à 5	5 à 1	1 à 0
Zones ($\ln k_R$)	[-9 à -7]	[-9 à -6]	[-7 à -5]
Couleur dominante	bleu	vert-jaune	rouge
L_R (année)	15 à 2	2 à 1	1 à 0

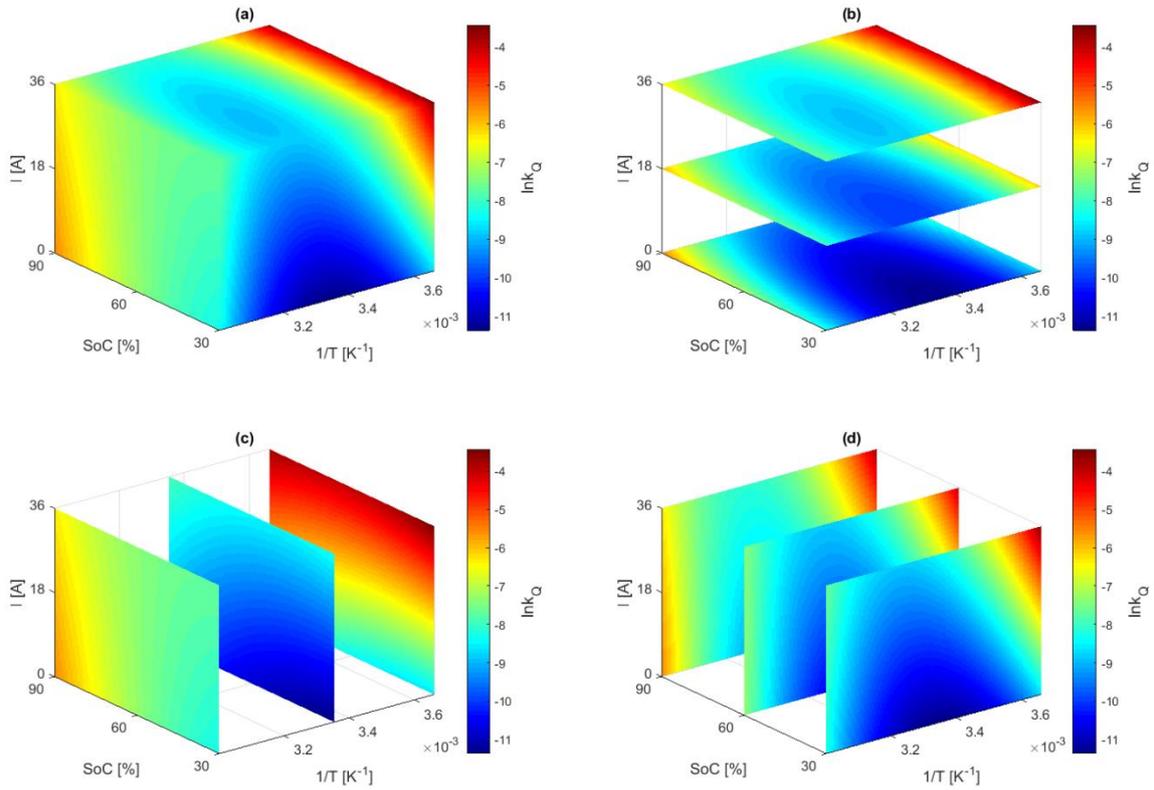


Figure IV-17 Volumes de vieillissement pour la capacité (a) ; (b) coupes selon I ; (c) coupes selon T , (d) coupes selon SOC

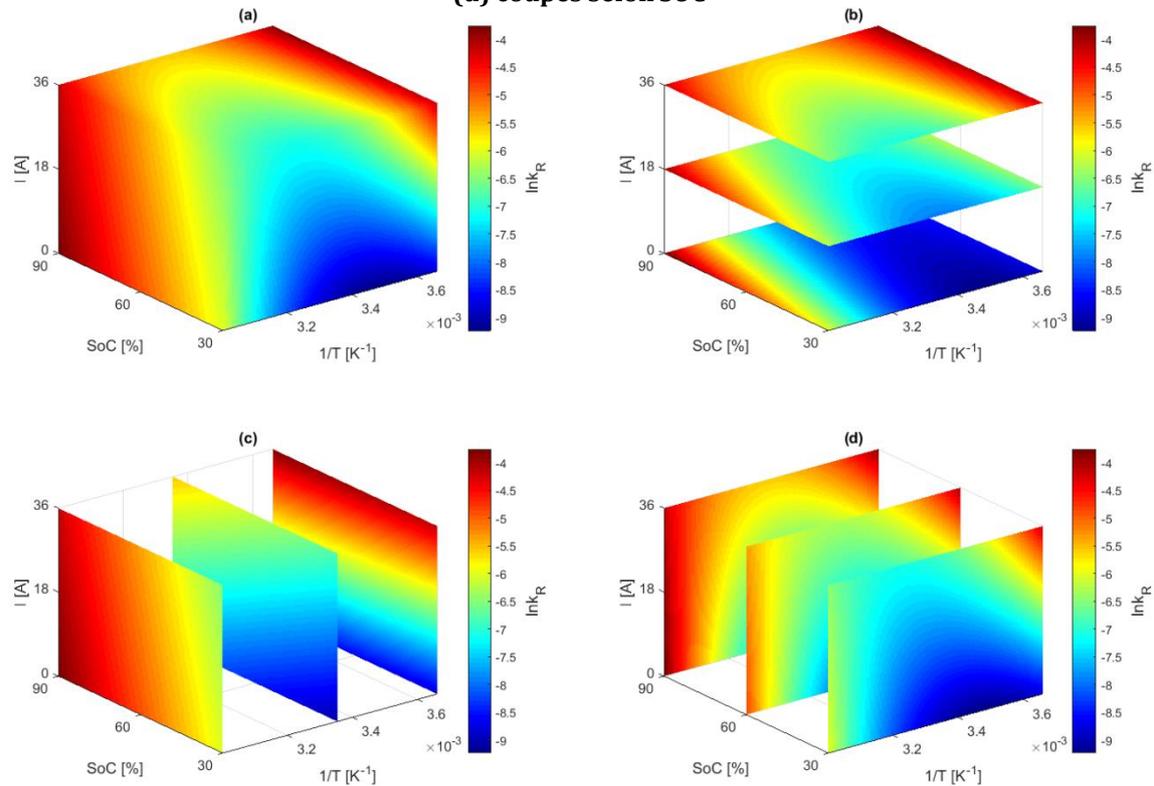


Figure IV-18 Volumes de vieillissement pour la résistance (a) ; (b) coupes selon I ; (c) coupes selon T , (d) coupes selon SOC

IV.2.3. Influence du vieillissement sur l'OCV

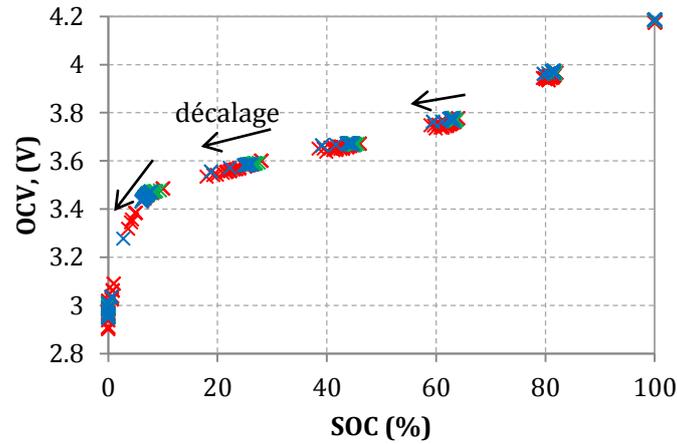


Figure IV-19 Évolution de l'OCV au cours du vieillissement

La Figure IV-19 présente la superposition des *OCV* mesurés pendant les 63 *check-up* effectués sur les neuf cellules étudiées. L'*OCV* est mesuré selon le protocole illustré dans la Figure I-11 (1C, 1h repos, 25 °C). Le *SOC* est calculé selon (I-8) et par rapport à la capacité Q_{CCCV} , qui diminue au cours du vieillissement.

La Figure IV-19 illustre un décalage de l'*OCV* vers une tension/*SOC* plus basse mais qui suit la même tendance de la courbe initiale d'*OCV* mesurée à l'état neuf par rapport à $Q_{CCCV,max}$. Dubarry et al. ont étudié l'évolution du pseudo-OCV (décharges à C/25) au cours du vieillissement d'une même chimie de cellule [29]. Ils ont montré qu'il est faiblement sensible au vieillissement pour un [20 %, 60 %] de *SOC* insensible sur le reste de la plage (Figure I-13 b).

L'*OCV* est donc assumé insensible au vieillissement pour l'outil de simulation développé dans ce travail. Ceci permettra de diminuer la complexité du modèle de vieillissement.

IV.2.4. Influence de T et du SOC sur l'autodécharge

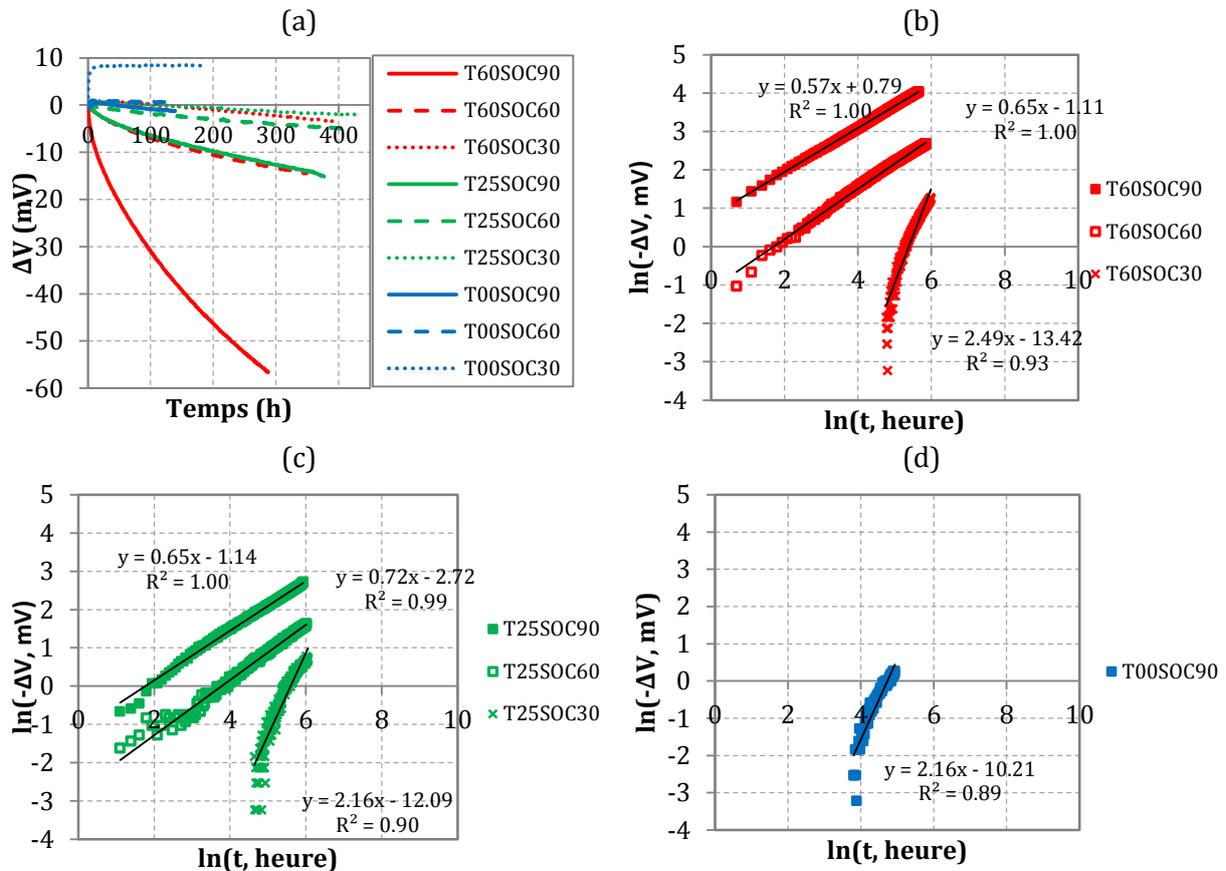


Figure IV-20 Courbes et tendances d'autodécharges de la Kokam 12 Ah à 3 températures et 3 états de charge

La Figure IV-20 (a) présente des mesures d'autodécharge des cellules en vieillissement calendaire (correspondant aux numéros des essais 3 :3 :27 dans le Tableau IV-9). En effet, la tension des cellules en vieillissement calendaire a été mesurée toutes les heures au cours du temps à la température de test. Les tensions présentées dans la Figure IV-20 (a) sont celles mesurées après le premier le *check-up* de chaque condition de vieillissement.

D'après la Figure IV-20 (a), la vitesse d'autodécharge augmente avec la température et le niveau de SOC auquel se trouve la cellule. L'autodécharge est donc maximale à haute température et haut SOC (43 mV après 184 h pour 60 °C SOC 90 %). Elle est minimale à faible température et faible SOC (pas d'autodécharge au bout de 184 h).

Les Figure IV-20 (b), (c) et (d) présentent l'évolution de la variation de la tension ($-\Delta V$ en mV) dans une échelle ln-ln respectivement pour 60 °C, 25 °C, et 0 °C. Cette évolution est linéaire pour des niveaux de SOC > 60 % pour 60 °C et 25 °C ($R^2 \sim 1$). Les coefficients de régression pour des faibles autodécharges (SOC < 60 %) sont relativement plus faibles car la dynamique de la relaxation n'est pas encore totalement absorbée par l'autodécharge (voir Figure IV-20 (a) T00SOC30).

Un modèle d'autodécharge est donc proposé dans l'équation (IV-25) qui exploite la linéarité dans l'échelle ln-ln de l'équation (IV-24). L'équation (IV-25) est une solution particulière du

modèle de cinétique chimique présenté dans l'équation (IV-26) (voir (III-9) Cf. III.2.1) avec le couple de paramètre en (IV-27).

$$\ln(-\Delta V) = a \times \ln(t) + b \quad (\text{IV-24})$$

$$-\Delta V = e^{bt^a} \quad (\text{IV-25})$$

$$\frac{d(-\Delta V)}{dt^\alpha} = -k(-\Delta V)^n \quad (\text{IV-26})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} n = \frac{a-1}{a}, \text{ ordre de la réaction} \\ \alpha = 1, \text{ facteur temps} \\ k = ae^{b/a}, \text{ vitesse d'autodécharge} \end{array} \right. \quad (\text{IV-27})$$

Tevi et al. ont validé un modèle d'autodécharge équivalent à (IV-26) pour des supercapacités avec α et n égaux à 1 [126]. La vitesse d'autodécharge k obéit à une fore de loi d'Eyring (Tableau III-4) et est présentée dans (IV-28).

$$k = k_0 \exp(-\alpha F(E_0 - V)/RT) \quad (\text{IV-28})$$

La vitesse d'autodécharge croît donc exponentiellement avec la température et la tension (ou *SOC* image de la tension de la cellule).

Une loi d'autodécharge peut être déterminée avec la même méthode de modélisation du vieillissement de la cellule V16P (modèle de Dakin, Cf. IV.1.3.1). Toutefois, ce travail n'est pas effectué car il nécessite une durée d'autodécharge plus importante pour les essais à faible température et à faible *SOC*.

IV.3. Méthode de diagnostic de l'état de santé d'une cellule Li-ion basée sur une mesure de tension après recharge

Dans les deux précédentes sections de ce chapitre (Cf. IV.1 et IV.2) on a pu identifier une loi de vieillissement pour différentes cellules Li-ion. Les modèles calibrés permettent de simuler l'évolution de leur performance au cours du temps en fonction des facteurs de vieillissement les plus influents. Dans cette partie, on se propose de présenter une méthode de diagnostic simple et rapide de l'état de santé d'une cellule Li-ion.

IV.3.1. État de l'art sur les techniques disponibles

Dans la littérature, les méthodes de diagnostics de l'état de santé de batteries se divisent en deux principaux groupes : en ligne et hors-ligne [127]. Chacune de ces techniques a ses avantages et ses inconvénients en termes de durée, de facilité d'implémentation et de précision.

Le premier groupe est basé sur le lien entre l'OCV de la cellule et son état de charge. La capacité de la cellule est déterminée entre deux repos successifs lorsqu'une variation de SOC est mesurable. La mesure de l'OCV permet de remonter au SOC et donc à la capacité de la cellule par l'exploitation de la relation (II-15) [128]. Toutefois, cette méthode nécessite des phases de repos suffisamment longues afin d'estimer précisément l'OCV.

D'autres méthodes sont basées sur la minimisation de l'écart entre la tension simulée issue d'un modèle CEE et la tension réelle de la batterie. L'optimisation des paramètres du modèle afin d'ajuster la tension simulée à la tension expérimentale permet de remonter à la capacité et à la résistance de la batterie. Différentes méthodes existent et sont basées sur des filtres de Kalman, des techniques de régression vectorielle, ou sur l'utilisation de l'intelligence artificielle comme les réseaux neuronaux et la logique floue [129,130,131,132]. Ces méthodes sont chronophages et pas faciles à implémenter dans des systèmes de gestion de batteries (BMS).

Le deuxième groupe de techniques est basé sur l'analyse de capacité incrémentale (ICA) ou de la tension différentielle (DVA) [133,134,135]. Le décalage des pics de l'ICA ou de la DVA et la variation de leur amplitude permettent de remonter à la capacité de batterie [136]. Ces techniques sont plus robustes lorsque la tension est balayée à faible intensité de courant sur une large plage de SOC. Cela permet d'observer les transitions de phases traduites par des plateaux de tension qui caractérisent les pics à exploiter. Ces conditions idéales sont, dans la réalité, valables pendant la recharge lente, mais qui peut être interrompue ou qui peut interagir avec le réseau intelligent (*smartgrid*).

Eddahech et al. ont exploité la phase CV de la recharge et ont mis le lien entre la variation du courant et l'état de santé de la batterie [137]. En effet, la constante de temps de la décroissance du courant pendant cette phase évolue linéairement avec l'état de santé de la batterie. Le diagnostic est donc possible après une pré-calibration des paramètres de la droite caractéristique [107].

La méthode qu'on présente dans cette partie s'inscrit dans la continuité des travaux d'Eddahech et al. Elle est basée sur le suivi au cours du vieillissement de la tension de relaxation de la cellule mesurée après la recharge.

IV.3.2. Méthode proposée, résultats et discussion

Les cellules étudiées sont de type LGChem 5,3 Ah et Kokam 12 Ah dont les spécifications techniques sont résumées dans le Tableau IV-1. Ces cellules ont subi un vieillissement calendaire à différents T_{amb} et SOC au cours du projet SIMCAL. Les protocoles de vieillissement et de *check-up* des performances sont détaillés dans la partie IV.1.2.

La tension (U_{relax}) qu'on se propose de suivre au cours du vieillissement est mesurée après 30 mn de relaxation après recharge pendant le check-up des performances, comme l'illustre la Figure IV-21.

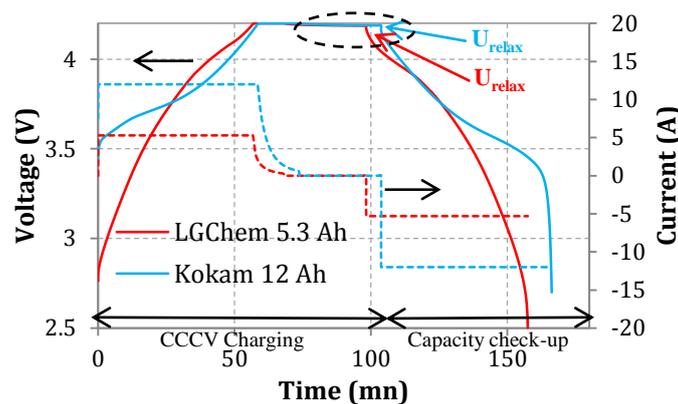


Figure IV-21 Évolution de la tension et du courant au cours d'un check-up de performance

La Figure IV-22 présente la variation de la tension de relaxation après recharge à trois états de vieillissement différents (pour la condition $T = 60\text{ °C}$ $SOC = 100\%$). D'après la Figure IV-22, la tension des cellules étudiées décroît de plus en plus rapidement avec le vieillissement. En effet, U_{relax} diminue de 25 mV et de 58 mV respectivement après 250 et 117 jours pour les cellules Kokam et LGChem. Cela correspond à une variation de $0,5\text{ mV.j}^{-1}$ et de $0,1\text{ mV.j}^{-1}$ respectivement pour ces cellules.

L'exploitation du lien entre U_{relax} et Q de ces cellules peut s'avérer donc utile pour la détermination de leur état de santé des cellules Li-ion.

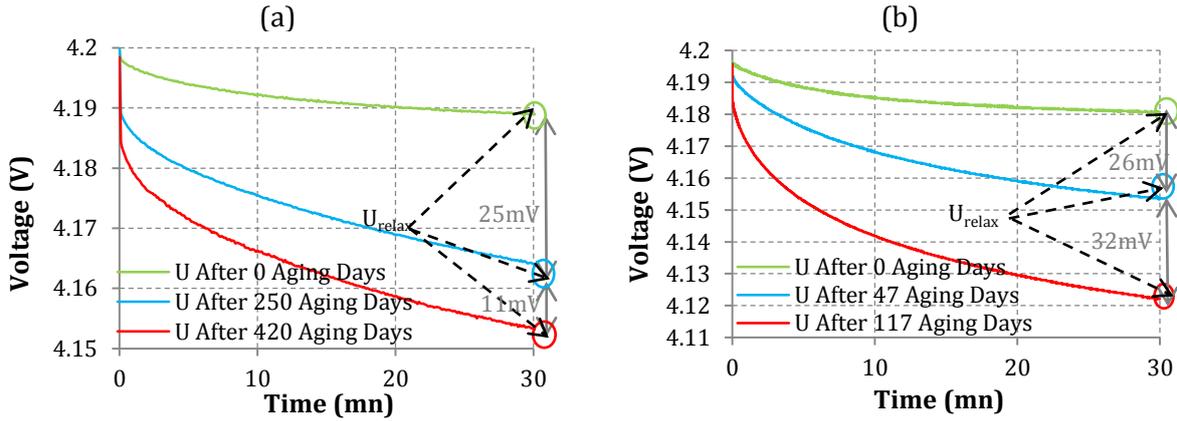


Figure IV-22 Évolution de la tension de relaxation après recharge à trois états de vieillissement différents pour la condition $T\ 60\ ^\circ\text{C}\ \text{SOC}\ 100\ \%$, (a) Kokam, (b) LGChem

IV.3.2.1. Évolution de U_{relax} au cours du vieillissement

La Figure IV-23 illustre l'évolution de U_{relax} et de la capacité Q (mesurée à $25\ ^\circ\text{C}$ à $1\ \text{C}$) au cours du temps pour différentes conditions de vieillissement calendaire (différents T_{amb} et SOC).

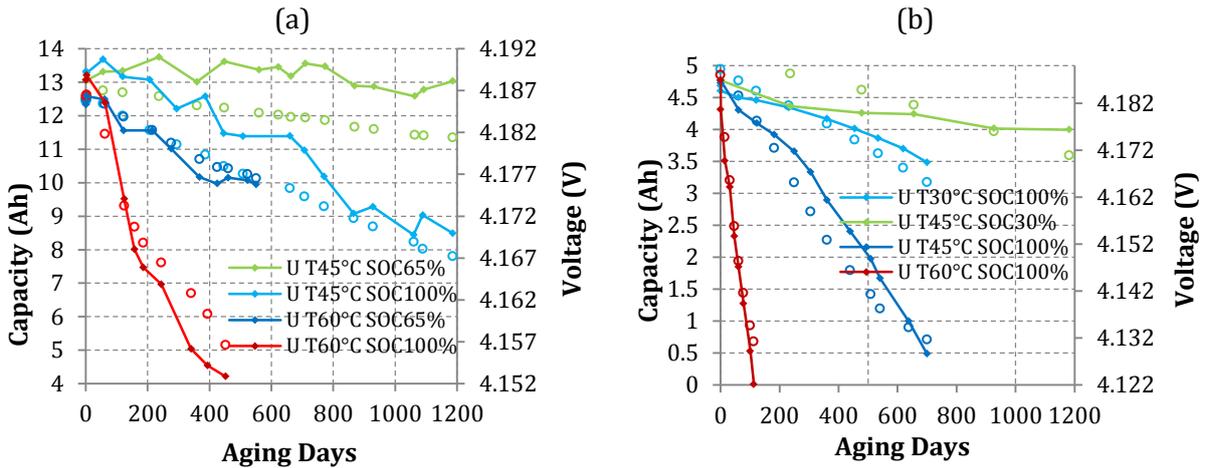


Figure IV-23 Évolution de Q et de U_{relax} au cours du vieillissement : (a) Kokam, (b) LGChem

D'après la Figure IV-23, U_{relax} évolue linéairement en fonction de Q et reflète la sensibilité de la vitesse de dégradation aux conditions de vieillissement. L'état de santé relatif à Q peut s'exprimer linéairement en fonction de U_{relax} suivant l'équation (IV-29).

$$SOH_Q(\%) = a \times (U_{relax,init} - U_{relax}(t)) + 100 \quad (\text{IV-29})$$

avec a , en %, le paramètre de la linéarité qui spécifie le lien entre Q et U_{relax} . Il est identifié manuellement et égal à $-1500\ \%.V^{-1}$ et $-2500\ \%.V^{-1}$ respectivement pour les cellules étudiées de type Kokam et LGChem. Le diagnostic de l'état de santé d'une cellule Li-ion peut donc être effectué avec une mesure de U_{relax} . Toutefois, la méthode nécessite la pré-calibration de a par des tests en laboratoire ou après la caractérisation de cellules usagées à des états de vieillissement différents.

Cette méthode est brevetée sous la référence FR1561869, [138], et a fait l'objet d'un article dans la revue *Electrochimica Acta* [139].

IV.4. Conclusion

Le CHAPITRE IV a été dédié principalement à la construction du modèle de vieillissement selon l'approche de Dakin pour différentes cellules Li-ion commerciales.

Dans un premier lieu, la base de données des projets antérieurs (SIMSTOCK et SIMCAL) a permis d'identifier une loi de vieillissement basée sur le temps qui permet d'assurer la continuité mathématique entre les deux modes de vieillissement : calendaire et de cyclage. Cette loi de vieillissement a été validée au niveau de la résistance interne et la capacité de la cellule LGChem. Elle a été aussi validée sur d'autres technologies de batteries avec des comportements de vieillissement marqués par un paramétrage différent du facteur temps du modèle (α). De même, la structure du modèle proposée permet de décrire des phénomènes de régénération de performance et de changement de pente au cours du vieillissement

La loi de variation de la vitesse de dégradation identifiée a permis de souligner la sensibilité des facteurs de vieillissement les plus influents ainsi que leurs interactions et leurs effets quadratiques. Le courant et le SOC ont un fort impact sur le vieillissement respectivement à faible et à haute température. De même, la vitesse de dégradation augmente nettement à haute et faible température avec un optimum d'usage autour de la température ambiante qui est sensible à l'amplitude du courant.

Le modèle développé a été valorisé par un article de revue dans Journal of Power Sources [120]. Il a fait aussi l'objet de trois articles de conférences (IEEE VPPC, ESREF) qui ont fait l'objet de l'étude de la sensibilité de α à la chimie de la cellule ainsi que des phénomènes de régénération réversibles et irréversibles de la capacité [123,140,124].

Dans un second lieu, une méthode rapide de calibration de la loi de vieillissement est proposée et validée. La méthode de simplification du plan d'expérience est basée sur la structure mathématique du modèle de Dakin (sa linéarité dans le domaine logarithmique). La loi de vieillissement identifiée a permis de confirmer les résultats précédents et de souligner le fort effet quadratique de la température, ainsi que l'impact du courant sur le vieillissement à froid. Toutefois, cette méthode nécessite des *check-up* supplémentaires afin de caractériser plus finement certaines vitesses de dégradation.

A la fin du chapitre, la faible sensibilité de l'*OCV* au vieillissement a été vérifiée au cours du vieillissement de la cellule Kokam 12. La variation de l'*OCV* dans ce qui suit ne sera imputée qu'à la variation de la capacité, ce qui facilitera la mise en équation de l'outil de simulation.

Une partie de ce chapitre a été dédiée à l'étude de la sensibilité de l'autodécharge à la température et au *SOC*. Un modèle mathématique d'autodécharge est proposé. Toutefois, il ne sera pas pris en compte dans l'outil de simulation car son effet sur la tension est inférieur à la précision du modèle CEE présenté et validé au CHAPITRE II.

Finalement, une méthode rapide de diagnostic de l'état de santé d'une cellule Li-ion, basée sur la mesure de la tension après recharge (U_{relax}), est proposée et validée. La comparaison de

U_{relax} à une même valeur à l'état neuf permet de remonter à la capacité de la cellule. Toutefois, cette méthode nécessite une pré-calibration du paramètre a . Cette méthode a fait l'objet d'un brevet et d'un article de revue dans le journal *Electrochimica Acta* [138,139].

V. Outil de simulation et étude de cas

Dans ce chapitre, l'outil de simulation à l'échelle du véhicule est présenté et utilisé lors d'une étude de cas. Cet outil est composé d'un modèle électro-thermique-vieillessement à l'échelle du pack couplé à un simulateur de scénarios spécifiant l'usage.

Dans la première partie de ce chapitre, la structure et la mise en équations du modèle électro-thermique-vieillessement au niveau de la cellule et du pack sont présentées. Ensuite, ces équations sont adaptées par rapport au modèle électrothermique (Cf. II.3) et la loi de vieillessement (Cf. IV.2), calibrés dans les chapitres précédents sur la cellule Kokam 12 Ah.

Dans la seconde partie, la structure, la mise en équations, et les paramètres du simulateur de scénarios d'usage sont détaillés.

La dernière partie, quant à elle, consiste à simuler une étude de cas. L'application imaginée présente l'activité d'un livreur, basée à Paris, effectuant un même trajet urbain (~ 67 km/j), six heures par jour et cinq jours par semaine.

Différents scénarios d'un même usage sont simulés et diffèrent selon la stratégie de la recharge (rapide ou lente), de conception (avec ou sans système de gestion thermique, avec ou sans limitation du *SOC*) ou d'usage (disponibilité ou non d'un parking). Les différents scénarios sont comparés en termes d'impact sur la durabilité du pack de batteries et selon leur compatibilité avec l'activité du livreur.

Sommaire

V. OUTIL DE SIMULATION ET ÉTUDE DE CAS	157
V.1. STRUCTURE DU MODÈLE DU PACK BATTERIES ET SA MISE EN ÉQUATIONS.....	159
V.1.1. <i>Au niveau de la cellule</i>	159
V.1.2. <i>Au niveau de l'assemblage</i>	166
V.1.3. <i>Simulation de décharges à puissance constante pour un module de six cellules Kokam 12 Ah</i>	173
V.2. STRUCTURE DU SIMULATEUR DE SCÉNARIOS D'USAGE ET SA MISE EN ÉQUATIONS.....	176
V.2.1. <i>Simulateur de la puissance moteur et de la recharge</i>	176
V.2.2. <i>Simulateur de la température autour du pack batteries</i>	180
V.2.3. <i>Simulateur du système de gestion thermique</i>	183
V.2.4. <i>Simulateur de la consommation des accessoires du véhicule et du confort</i>	185
V.3. STRUCTURE GLOBALE DE L'OUTIL DE SIMULATION À L'ÉCHELLE DU VÉHICULE	186
V.4. ÉTUDE DE CAS ET RÉSULTATS.....	188
V.4.1. <i>Présentation de l'usage et des scénarios à simuler</i>	188
V.4.2. <i>Résultats de simulation et discussion</i>	190
V.5. CONCLUSION	198
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	201
CONCLUSION GÉNÉRALE	201
PERSPECTIVES	203

V.1. Structure du modèle du pack batteries et sa mise en équations

V.1.1. Au niveau de la cellule

V.1.1.1. Mise en équations

La mise en équation du modèle CEE final à l'échelle d'une cellule est présentée dans le système (V-1).

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{U}_{RC_i} = -U_{RC_i}/R_i C_i + I/C_i \\ \dot{SOC} = \frac{\delta \times I(t) - OCV/R_{ad}}{3600 \cdot SOH_Q Q_{cccv}(t)} \\ \dot{T} = \left[I \cdot (U - OCV) + IT \frac{\partial OCV}{\partial T} - (\beta_1 T + \beta_2 T_{air,1} + \beta_3 T_{air,2}) \right] / mCp \\ \dot{SOH}_Q = -\alpha k_Q \cdot SOH_Q \left(\frac{\ln(SOH_Q)}{-k_Q} \right)^{\frac{\alpha-1}{\alpha}} \\ \dot{SOH}_R = \alpha k_R \cdot SOH_R \left(\frac{\ln(SOH_R)}{k_R} \right)^{\frac{\alpha-1}{\alpha}} \\ U = OCV + SOH_R \cdot (R_0 I_{cell} + \sum_{i=1}^n U_{RC_i}) \end{array} \right\}_{cell} \quad (V-1)$$

Il illustre également les effets électriques (équations (II-14) et (II-23)), thermiques (équations (II-24), (II-32) et Tableau II-9) et de vieillissement (équations (III-9) et (III-14)) présentés dans les chapitres précédents.

Il illustre le couplage des sous-modèles électro-thermique-vieillessement à l'échelle d'une cellule isolée dans un système de gestion thermique (sans interaction avec ses voisines).

Ce système d'équations est implémenté sous Simulink® de Matlab®, séparé en trois sous-modèles couplés. L'environnement de Simulink est un langage de programmation orienté signal qui permet de résoudre ce système d'équations différentielles ordinaire sous forme matricielle. Les entrées-sorties des sous modèles peuvent donc être sous forme d'un simple signal (pour une seule cellule) ou d'un bus de données (pour un pack de batteries)

V.1.1.2. Définition des sous-modèles et de leurs entrées-sorties

V.1.1.2.1. Sous-modèle électrique

Les entrées sorties du sous-modèle électrique sont présentées dans la Figure V-1. Les principaux paramètres d'entrée sont le courant et la température de la cellule en fonction du temps. À l'état initial, la cellule peut être à un certain état de charge initial (SOC_{init}) et à une tension initiale ($U_{cell,init}$) différente de l' OCV de la cellule (cellule hors équilibre).

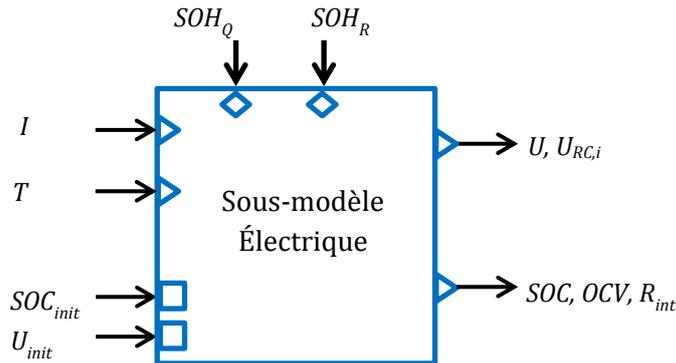


Figure V-1 Entrées et sorties du sous-modèle électrique

Les principales sorties du sous-modèle électrique sont la tension de la cellule, l' OCV et son état de charge (SOC). Ces sorties sont injectées dans le sous-modèle thermique et en partie dans le sous-modèle de vieillissement.

Les paramètres électriques du modèle sous-électrique (Q_{cccv} et R_{int}) sont donc mis à jour par l'intermédiaire des états de santé relatifs de la cellule (SOH_Q et SOH_R), provenant du sous-modèle de vieillissement.

La désignation des principaux paramètres internes du sous modèle électrique et de leur dépendance aux états de la cellule ainsi qu'au temps sont résumés dans le Tableau V-1. La désignation des symboles du Tableau V-1 est présentée dans le Tableau V-2. Cette désignation reste valable pour les prochains tableaux.

Tableau V-1 Résumé des principaux paramètres du sous-modèle électrique et de leurs dépendances aux états de la cellule et au temps

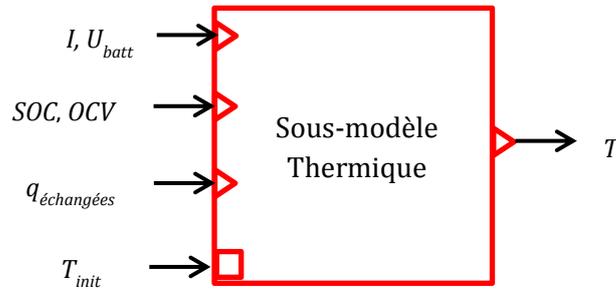
Paramètres internes	Désignation et unité	Dépendance à			
		T	SOC	I	vieillissement
R_{int}	Résistance interne (Ω)	+	+	+	• (SOH_R)
Q_{cccv}	Capacité de la cellule (Ah)	+	X	X	• (SOH_Q)
SOC	État de charge (%)	•	NA	•	•
OCV	Tension à circuit ouvert (V)	•	+	•	•

Tableau V-2 Désignation des symboles de dépendance

Symbole	Désignation
✕	pas sensible
•	sensible indirectement par l'intermédiaire des équations du modèle
+	sensible directement

V.1.1.2.2. Sous-modèle thermique

Les entrées-sorties du sous-modèle thermique sont résumées dans la Figure V-2. Les principales entrées sont le courant, la tension, la tension à vide et la chaleur échangée avec l'environnement de la cellule. La principale sortie du sous-modèle est la température de la cellule qui est injectée dans les sous-modèles électrique et de vieillissement.

**Figure V-2 Entrées et sorties du sous-modèle thermique**

Les principaux paramètres internes du sous modèle thermique sont considérés constants au cours du temps (Tableau V-3). La variation de l'effet thermique de la cellule est l'image de la variation des paramètres du sous-modèle électrique et des échanges thermiques avec l'environnement de la cellule.

Tableau V-3 Résumé des principaux paramètres du sous-modèle thermique et de leurs dépendances aux états de la cellule et au temps

Paramètres internes	Désignation et unité	Dépendance à			
		T	SOC	I	vieillessement
m	Masse de la batterie (kg)	✕			
C_p	Capacité calorifique (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)				

V.1.1.2.3. Sous-modèle de vieillissement

Les entrées (I , SOC , T) du sous-modèle de vieillissement sont les entrées-sorties des sous-modèles électrique et thermique (Figure V-3). $SOH_{Q,init}$ et $SOH_{R,init}$ représentent l'état de santé initial de la cellule relatifs respectivement à la capacité et à la résistance.

Les sorties du sous-modèle de vieillissement sont SOH_Q et SOH_R . Elles sont injectées dans le sous-modèle électrique afin de mettre à jour ses principaux paramètres (Figure V-1).

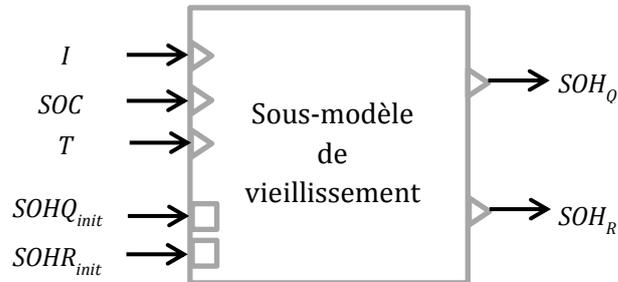


Figure V-3 Entrées et sorties du sous-modèle de vieillissement

Les principaux paramètres internes de ce sous-modèle sont les vitesses de dégradation (k_Q et k_R) et les facteurs temps (α_Q et α_R) qui dépendent des états de la batterie selon le Tableau V-4.

Tableau V-4 Résumé des principaux paramètres internes du sous-modèle de vieillissement et de leurs dépendances des états de la cellule et au temps

Paramètres internes	Désignation et unité	Dépendance à			
		T	SOC	I	t (vieillessement)
k_R	Vitesse de dégradation résistance ($j^{-\alpha}$)	+	+	+	X
k_Q	Vitesse de dégradation capacité ($j^{-\alpha}$)	+	+	+	
α_R	Facteur temps résistance	+	+	+	
α_Q	Facteur temps capacité	+	+	+	

V.1.1.3. Couplage des sous-modèles à l'échelle de l'élément

Les sous-modèles électrique, thermique et de vieillissement sont couplés comme l'indique la Figure V-4.

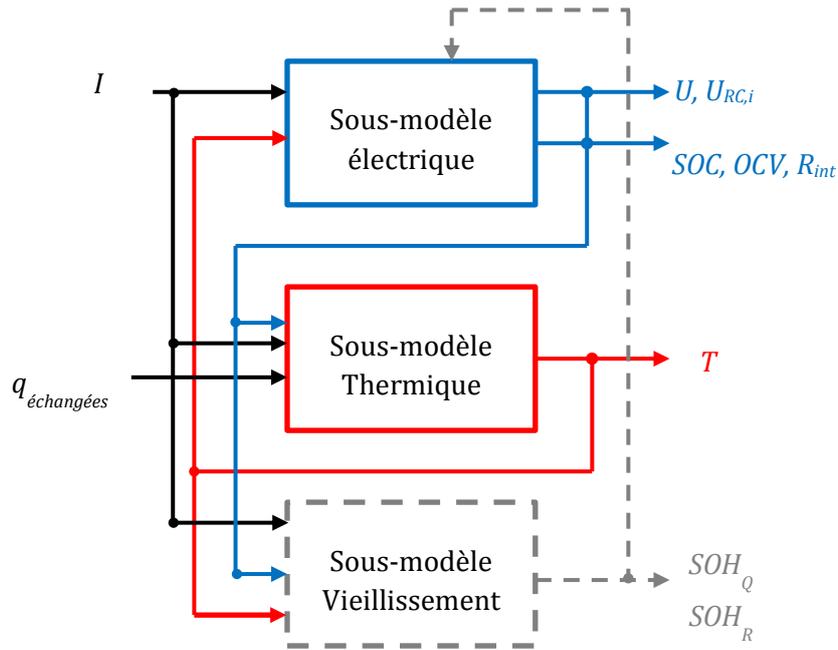


Figure V-4 Schéma de couplage des trois sous-modèles

Les sorties des sous-modèles électrique et thermique sont les entrées du sous-modèle de vieillissement qui met à jour et influence l'effet électrothermique de la cellule au cours du vieillissement (Figure V-4 et Tableau V-5).

Tableau V-5 Principales Entrées-sorties du modèle d'une cellule, couplage des trois sous-modèles

Entrées-sorties	Désignation	Sous-modèle électrique	Sous-modèle thermique	Sous-modèle vieillissement
I	courant (A)	E	E	E
U_{batt}	tension (V)	S	E	-
R_{int}	résistance	Interne/S	-	-
OCV	tension circuit ouvert (V)	Interne/S	E	-
SOC	état de charge (%)	Interne/S	E	E
T	température cellule (K)	E	S	E
$q_{échangée}$	chaleur échangée (W)	-	E	-
SOH_Q	état de santé Q_{CCCV} (-)	E	-	S
SOH_R	état de santé R_{int} (-)	E	-	S

V.1.1.3.1. Problématique de simulation multi-échelles de temps

Le couplage des sous-modèles électro-thermique-vieillessement présenté dans la Figure V-4 est un couplage fort. En effet, il consiste à résoudre les équations des différents sous-modèles comme un ensemble monolithique, simulées dans un même environnement (Simulink®). Les trois sous-modèles sont donc dépendants les uns les autres.

La simulation du modèle avec un solveur à pas variable impose une discrétisation temporelle suivant la plus petite constante de temps et nécessite de résoudre simultanément les équations linéaires et non linéaires à chaque pas de temps.

Les constantes de temps impliquées dans le modèle et leurs ordres de grandeurs approximatifs sont présentés dans le Tableau V-6.

Tableau V-6 Constantes de temps du modèle électro-thermique-vieillessement et ordres de grandeurs

Sous-modèle	Constante de temps minimale	Ordre de grandeur
électrique	$\min(R_i C_i, i = 1:n)$	$\sim 1 \text{ s}$
thermique	$\frac{mCp}{\beta_1}$	$\sim 1 \text{ h}$
vieillessement	$\min(\frac{1}{k_Q}, \frac{1}{k_R})$	$\sim 1000 \text{ j}$

Une simulation d'une dizaine d'années de vieillissement nécessite donc l'évaluation du modèle pour plusieurs millions de fois. Ce qui est incompatible avec des processus d'optimisation de paramètres qui nécessitent de lancer en série plusieurs calculs corrélés.

Un solveur à pas variable des équations ODEs permettra d'adapter le pas de calcul lorsque les variations rapides sont atténuées en raison de non sollicitation du sous-modèle correspondant. Cette méthode permet de gagner en temps de calcul, mais présente des limites pour la simulation des systèmes dynamiques présentant des variations rapides fréquentes.

V.1.1.3.2. Méthodes de simulation multi-échelles de temps existantes

La thèse de Sadok Hmam avait pour objectif de développer une méthodologie de conception optimale de chaînes de conversion et de stockage de l'énergie électrique traitant des problèmes de couplages de sous-modèles multi-dynamiques et avec des constantes de temps éloignées [141].

Dans son état de l'art, Sadok Hmam a sélectionné cinq principales méthodes qui sont brièvement décrites ci-dessous :

- 1. Méthode multi-pas en temps (*multi-step schemes*)** : consiste à décomposer le système en deux ou plusieurs sous-systèmes, lents et rapides. Chaque sous-système a un pas de calcul différent mais multiple du pas de la couche inférieure. Ceci permet d'éviter des évaluations supplémentaires des sous systèmes les plus lents. Le calcul des pas intermédiaires se fait par interpolation.
- 2. Simulation multi-méthodes (*multi-method schemes*)** : consiste à découpler le système en sous-systèmes rapide et lent dans le but d'associer à chacun une méthode d'intégration différente. Ce qui permet de s'adapter à chaque sous-système et d'exploiter que les avantages de chacune des méthodes d'intégration.
- 3. Simulation combinant les approches multi-pas et multi-méthodes** : méthode hybride qui consiste à combiner les deux méthodes précédentes.
- 4. Méthodes de relaxation des formes d'ondes (WRM)** : Le principe d'une approche de relaxation des formes d'onde est de découpler un système en sous-systèmes selon les

dynamiques dans le but de les résoudre de manière indépendante sur un intervalle de temps donné. Ce qui permet de paralléliser le calcul.

- 5. La co-simulation :** La co-simulation permet de simuler le système sous forme modulaire séparément avec des outils de simulation mono-physiques différents. Chaque module communique avec l'autre avec une synchronisation temporelle. L'intérêt de cette méthode est d'exploiter les avantages de chaque environnement de simulation.

La méthodologie développée par Hmam et al. repose sur un formalisme générique et modulaire traduisant le fonctionnement du système par un ensemble de cycles et de sous-cycles [141,142].

La mise en abyme des cycles, inspirée du principe des poupées russes, permet de créer une structure dite multicouches répartie selon les échelles temporelles prises en compte. Pour réduire le coût de simulation global, des méthodes d'extrapolation à pas variables basées sur cycle ont été développées et implémentées sur chacune de ces couches.

Les résultats des approximations obtenus à une couche inférieure sont ensuite utilisés pour effectuer des extrapolations sur une couche supérieure. Cette approche permet de réduire considérablement le temps de simulation en atteignant un facteur de gain supérieur à 1000, même en présence d'une grande disparité de constantes de temps du système.

La méthodologie proposée a été validée sur l'étude de dimensionnement d'un navire tout-électrique et elle peut également être utilisée dans de nombreuses applications de transport et de production d'électricité.

Dans le cadre de notre étude la réduction du temps de calcul se limite à l'emploi des solutions directes des équations différentielles ordinaires (ODEs) qui permet de s'affranchir de ces constantes de temps. En effet, le solveur ne résout plus ces équations ODEs mais des équations différentielles algébriques (DAEs) beaucoup moins chronophages en temps de calcul. Toutefois, les DAEs peuvent faire intervenir des boucles algébriques qui nécessitent des retardateurs de signaux (blocs *Unit Delay* de Simulink).

La transformation du système d'équation ODEs (V-1) en un système équations DAEs est illustrée dans (V-2).

$$\left\{ \begin{array}{l} U_{RC_i}[(p+1)T_s] = U_{RC_i}[pT_s]e^{-T_s/\tau_i} + R_i(1 - e^{-T_s/\tau_i}) \times I[pT_s] \\ SOC[(p+1)T_s] = SOC[pT_s] + \frac{\delta \times I(pT_s)}{SOH_Q(pT_s)Q_{cccv}(pT_s)} \times T_s \\ T[(p+1)T_s] = T[pT_s]e^{\frac{-\beta_1 T_s}{mCp}} + (1 - e^{\frac{-\beta_1 T_s}{mCp}}) \frac{[I(U - OCV) - \beta_2 T_{air,1} - \beta_3 T_{air,2}]}{\beta_1} \\ SOH_Q[(p+1)T_s] = SOH_Q[pT_s]e^{-k_Q T_s} \\ SOH_R[(p+1)T_s] = SOH_R[pT_s]e^{k_R T_s} \\ U[pT_s] = OCV[pT_s] + SOH_R[pT_s] \times (R_0 I[pT_s] + \sum_{i=1}^n U_{RC_i}[pT_s]) \end{array} \right\}_{cell} \quad (V-2)$$

où T_s est le pas d'échantillonnage des entrées et p le numéro de pas de la simulation à évaluer. Cette résolution mathématique a nécessité de prendre en compte certaines hypothèses pour

linéariser certaines équations. Dans ce cas, $\alpha_\xi = 1$ et la chaleur réversible n'est pas prise en compte.

V.1.2. Au niveau de l'assemblage

Le modèle électro-thermique-vieillessement développé précédemment à l'échelle de la cellule est valable pour simuler le comportement de n cellules non connectées. En effet, les signaux simples des entrées sont remplacés par des bus de signaux traités sous forme matricielle dans l'environnement Simulink.

L'outil de simulation au niveau du pack doit prendre en compte l'interconnexion électrique et thermique entre les différentes cellules. Ceci permettra d'étudier leurs interactions électrothermiques et les dispersions de vieillissement au niveau du pack.

Des modèles d'interconnexion aux niveaux électrique et thermique sont donc nécessaires pour étudier l'assemblage. La mise en équations de ces modèles d'interconnexion est issue de l'article de Arenas et al publié en 2015 [60].

V.1.2.1. Modèle d'interconnexion électrique

Le modèle d'interconnexion électrique est basé sur les lois de Kirchhoff. La mise en équation de ces lois est présentée pour deux types de montages différents (Figure V-5).

Les cellules sont arrangées au sein d'un pack batteries principalement comme :

1. une mise en parallèle de n_e chaînes de m_e cellules connectées en série (méthode *Parallels of Strings*, Figure V-5 (a) et (c))
2. une mise en série de m_e chaînes de n_e cellules connectées en parallèle (méthode *Strings of Parallels*, Figure V-5 (b) et (d)).

Chacune de ces dispositions de cellules est représentée par un système d'équations différent. Les courants dans chacune de ces cellules sont donc déterminés pour les deux montages PS et SP en résolvant le système matriciel suivant de l'article de Cordoba-Arenas et al [60], comme illustré dans (V-3).

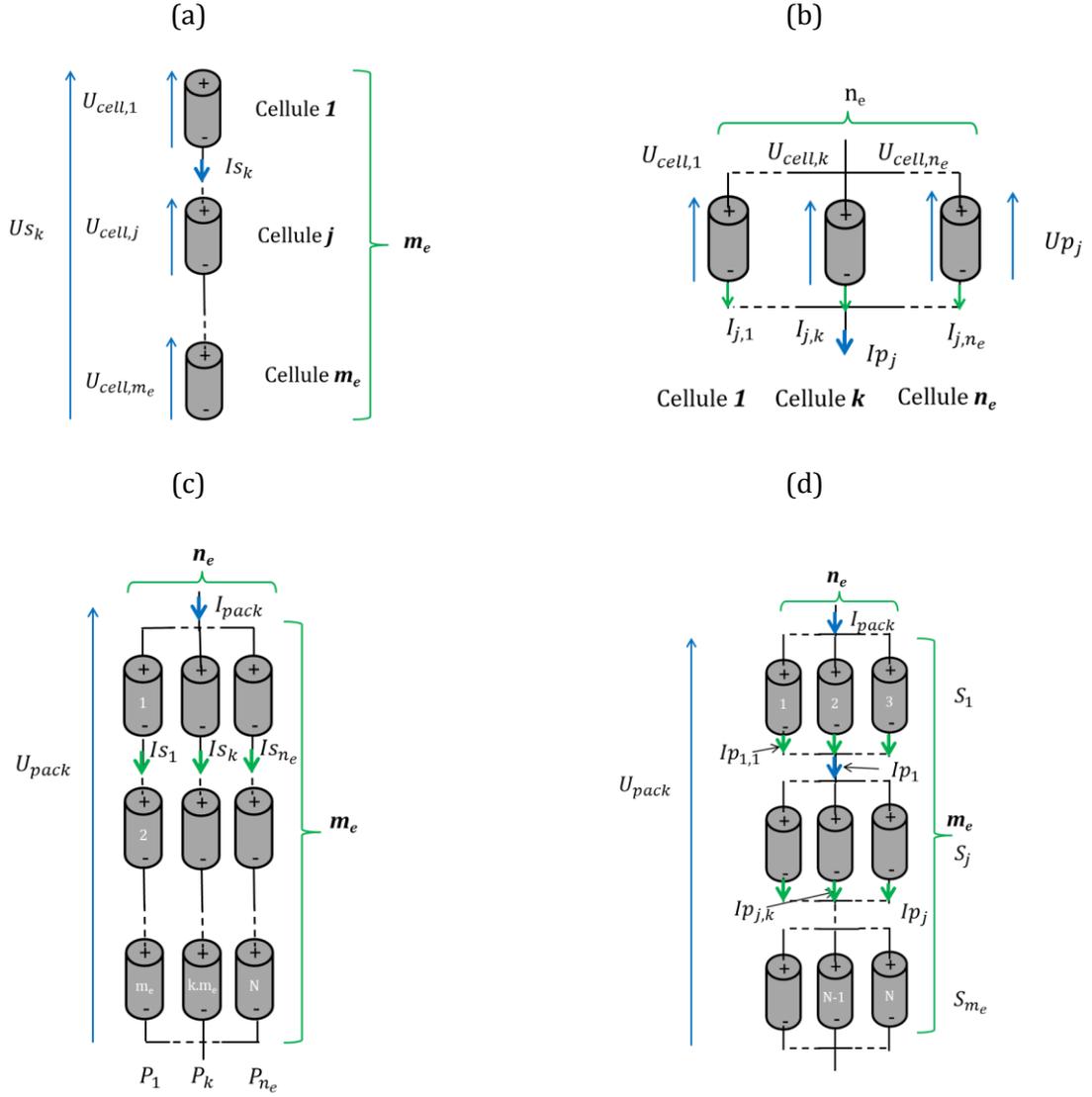


Figure V-5 Chaîne de cellules en série (a), éléments de cellules en parallèle (b), méthode 1 : mise en parallèle de chaînes de cellules en série (c), méthode 2 : chaînes de cellules en parallèle (d)

$$\mathbf{A}_{\Psi_e} \cdot \mathbf{I} = \mathbf{B}_{\Psi_e} \cdot \left[\mathbf{OCV} - \sum_{i=1}^n \mathbf{U}_{RC_i} \right] + \mathbf{C}_{\Psi_e} \cdot I_p \quad (\text{V-3})$$

$$I_{pack} = \frac{P_{pack}}{U_{pack}}$$

où

- $I_{pack} \in \mathbb{R}$ est le courant total du pack de batteries
- $P_{pack} \in \mathbb{R}$ est la puissance totale du pack de batteries
- $U_{pack} \in \mathbb{R}$ est la tension totale du pack de batteries
- $N = n_e \times m_e$ est le nombre total des cellules du pack de batteries
- $\mathbf{OCV} \in (\mathbb{R}^N \times 1)$ est le vecteur $\mathbf{OCV}(\mathbf{t}) = [OCV_1, OCV_2, \dots, OCV_{N-1}, OCV_N]^T$

- $\mathbf{U}_{RC,i} \in (\mathbb{R}^N \times 1)$ est le vecteur $\mathbf{U}_{RC,i}(\mathbf{t}) = [U_{RC,i,1}, U_{RC,i,2}, \dots, U_{RC,i,N-1}, U_{RC,i,N}]^T$
- $\mathbf{I} \in (\mathbb{R}^N \times 1)$ est le vecteur $\mathbf{I}(\mathbf{t}) = [I_1, I_2, \dots, I_{N-1}, I_N]^T$
- $\mathbf{A}_{\Psi_e} \in (\mathbb{R}^N \times \mathbb{R}^N)$, $\mathbf{B}_{\Psi_e} \in (\mathbb{R}^N \times \mathbb{R}^N)$, $\mathbf{C}_{\Psi_e} \in (\mathbb{R}^N \times 1)$, sont des matrices dont le contenu dépend de n_e , m_e et de la bijection $f_{(i) \leftrightarrow (j,k)}$ qui associe à chaque numéro de cellule un couple unique d'indices dans la matrice correspondante et selon le montage.
- $\Psi_e \in \{PS, SP\}$

Le triplet des matrices $(\mathbf{A}_{\Psi_e}, \mathbf{B}_{\Psi_e}, \mathbf{C}_{\Psi_e})$ sont régies par les systèmes d'équations (V-4) et (V-5), respectivement pour les montages SP et PS.

$$\mathbf{A}_{[l,f(j,k)]} = \begin{cases} 1, & \text{si } (j = l), (1 \leq k \leq n_e), (1 \leq l \leq m_e) \\ R_{v,(j,k)}, & \text{si } (1 \leq j \leq m_e), (1 \leq k \leq n_e - 1), (l = m_e + (j - 1)(n_e - 1) + k) \\ -R_{v,(j,k)}, & \text{si } (1 \leq j \leq m_e), (2 \leq k \leq n_e), (l = m_e + (j - 1)(n_e - 1) + (k - 1)) \\ 0, & \text{pour le reste} \end{cases}$$

$$\mathbf{B}_{[l,f(j,k)]} = \begin{cases} 1, & \text{si } (1 \leq j \leq m_e), (1 \leq k \leq n_e - 1), (l = m_e + (j - 1)(n_e - 1) + k) \\ -1, & \text{si } (1 \leq j \leq m_e), (2 \leq k \leq n_e), (l = m_e + (j - 1)(n_e - 1) + (k - 1)) \\ 0, & \text{pour le reste} \end{cases} \quad (\text{V-4})$$

$$\mathbf{C}_{[l,1]} = \begin{cases} 1, & \text{si } (1 \leq l \leq m_e) \\ 0, & \text{pour le reste} \end{cases}$$

$$\mathbf{A}_{[l,f(j,k)]} = \begin{cases} 1, & \text{si } (j = 1), (1 \leq k \leq n_e), (l = 1) \\ 1, & \text{si } (1 \leq j \leq m_e - 1), (1 \leq k \leq n_e), (l = 1 + (k - 1)(m_e - 1) + j) \\ -1, & \text{si } (2 \leq j \leq m_e - 1), (1 \leq k \leq n_e), (l = 1 + (k - 1)(m_e - 1) + j - 1) \\ R_{v,(j,k)}, & \text{si } (1 \leq j \leq m_e), (1 \leq k \leq n_e - 1), (l = (1 - n_e) + n_e m_e + k) \\ -R_{v,(j,k)}, & \text{si } (1 \leq j \leq m_e), (2 \leq k \leq n_e), (l = (1 - n_e) + n_e m_e + k - 1) \\ 0, & \text{pour le reste} \end{cases}$$

$$\mathbf{B}_{[l,f(j,k)]} = \begin{cases} 1, & \text{si } (1 \leq j \leq m_e), (1 \leq k \leq n_e - 1), (l = 1 + n_e m_e - n_e + k) \\ -1, & \text{si } (1 \leq j \leq m_e), (2 \leq k \leq n_e), (l = (1 - n_e) + n_e m_e + (k - 1)) \\ 0, & \text{pour le reste} \end{cases} \quad (\text{V-5})$$

$$\mathbf{C}_{[l,1]} = \begin{cases} 1, & \text{si } (l = 1) \\ 0, & \text{pour le reste} \end{cases}$$

Dans cette section, les résistances de contacts ne seront pas prises en compte afin d'alléger la mise en équation du modèle d'interconnexion.

La résistance électrique et la capacité de chacune des cellules prennent en compte les dispersions initiales et évoluent en fonction des états de santé correspondants, (V-6).

$$R_{v,(j,k)} = SOH_{R,(j,k)} \cdot (1 + \sigma_R \cdot rr_{R,(j,k)}) \cdot R_{int,(j,k)}$$

$$Q_{v,(j,k)} = SOH_{Q,(j,k)} \cdot (1 + \sigma_Q \cdot rr_{Q,(j,k)}) \cdot Q_{CCCV,(j,k)} \quad (\text{V-6})$$

où rr_R et rr_Q sont des nombres centrés sur 1 selon une distribution normale d'écart type σ .

Dans ce qui suit les équations sont détaillées afin de rendre plus explicite les systèmes d'équations précédents ((V-4) et (V-5)). Ces systèmes d'équations sont détaillés pour une impulsion de courant constant. Un travail équivalent est publié dans par Benjamin J. Yurkovich [143].

La tension d'une chaîne de cellules en série (Figure V-5 (a)) est la somme des tensions individuelles des cellules qui la composent, (V-7).

$$U_{S_k} = \sum_{j=1}^{m_e} U_{cell,j,k} \quad (V-7)$$

À la différence de la mise en série, la mise en équation d'un assemblage de cellules en parallèle (Figure V-5 (b)) nécessite un système d'équations bien particulier. En effet, les tensions d'un tel assemblage sont égales et le courant total de l'assemblage se divise dans les branches suivant la loi des nœuds.

$$U_{p_j} = U_{cell,i=1 \text{ à } n_e} \quad (V-8)$$

$$I_{p_j} = \sum_{k=1}^{n_e} I_{j,k}$$

Les courants circulant dans chaque cellule sont donc régis par le système d'équations, (V-9). Ce système traite l'assemblage de n_e cellules en parallèles comme n_e-1 couples de cellules connectés ensemble.

$$\begin{bmatrix} I_{j,1} \\ I_{j,2} \\ I_{j,3} \\ \vdots \\ I_{j,n_e} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \phi_{j,1} & -\phi_{j,2} & 0 & \cdots & \cdots & 0 \\ 0 & \phi_{j,2} & -\phi_{j,3} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & \phi_{j,3} & -\phi_{j,4} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \phi_{j,n_e-1} & -\phi_{j,n_e} \\ 1 & 1 & \cdots & \cdots & 1 & 1 \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} \Gamma_{j,2} - \Gamma_{j,1} \\ \Gamma_{j,3} - \Gamma_{j,2} \\ \vdots \\ \Gamma_{j,n} - \Gamma_{j,n-1} \\ I_{p_j} \end{bmatrix} \quad (V-9)$$

avec $\phi_{j,k}$ un paramètre qui représente la résistance de la branche et $\Gamma_{j,k}$ sa tension et qui sont représentés dans les équations (V-10) et (V-11), pour une impulsion constante en courant.

$$\phi_{j,k} = SOH_{R,[j,k]} \left[R_{0,[j,k]} + \sum_{i=1}^n R_{i,[j,k]} (1 - e^{-t/\tau_{i,[j,k]}}) \right] \quad (V-10)$$

$$\Gamma_{j,k} = (OCV_{[j,k]} + SOH_{R,[j,k]} \sum_{i=1}^n U_{RC_{i,[j,k]}}(t_0) e^{-t/\tau_{i,[j,k]}}) \quad (V-11)$$

Les courants de boucles $I_{j,k}$ peuvent être non nuls lorsque $I_{p_j} = 0$. Ils représentent dans ce cas les courants de boucles au cours de l'équilibrage spontané de l'assemblage en parallèle, au cours de la relaxation.

Pour l'assemblage d'un pack selon la méthode PS, il suffit de ramener le montage (Figure V-5 (c)) à un assemblage de n_e batteries en parallèle de tensions Us_k (équation (V-7)). Les paramètres du système deviennent donc régis par les équations (V-12) et (V-13).

$$\phi_j = \sum_{k=1}^{m_e} SOH_{R,[j,k]} \left[R_{0,[j,k]} + \sum_{i=1}^n R_{i,[j,k]} (1 - e^{-t/\tau_i}) \right] \quad (V-12)$$

$$\Gamma_j = \sum_{k=1}^{m_e} \left[OCV_{[j,k]} + SOH_{R,[j,k]} \sum_{i=1}^n U_{RC_{i,[j,k]}}(t_0) e^{-t/\tau_{i,[j,k]}} \right] \quad (V-13)$$

La tension et le courant total du pack sont donc régis respectivement par le système d'équations (V-14).

$$U_{pack} = Us_k \text{ avec } k = 1:n_e$$

$$I_{pack} = \sum_{k=1}^{n_e} Is_k \quad (V-14)$$

Pour l'assemblage de pack batterie selon la méthode 2, la tension et le courant total de pack sont définis dans le système d'équations

$$U_{pack} = \sum_{j=1}^{m_e} Up_j \quad (V-15)$$

$$I_{pack} = Ip_j \text{ avec } j = 1:m_e$$

Dans les deux dispositions, la puissance totale du pack est égale au produit de son courant et de sa tension selon l'équation suivante :

$$P_{pack} = U_{pack} \times I_{pack} \quad (V-16)$$

Cette puissance est nécessaire pour faire avancer (recharger) le véhicule (P_{mR}) et pour le fonctionnement de ces accessoires (P_{ACC}) et de son système de gestion thermique (P_{TMS}). Elle peut être donc exprimée selon l'équation

$$P_{pack} = P_{mR} + P_{ACC} + P_{TMS} \quad (V-17)$$

V.1.2.2. Modèle d'interconnexion thermique

Une disposition simple des cellules au sein d'un pack de batteries avec un système de gestion thermique peut se faire en empilant N cellules l'une à côté de l'autre avec un espacement permettant la circulation de l'air (Figure V-6 (a)).

Pour un élément compris entre deux cellules, le schéma d'interconnexion thermique est représenté dans Figure V-6 (b).

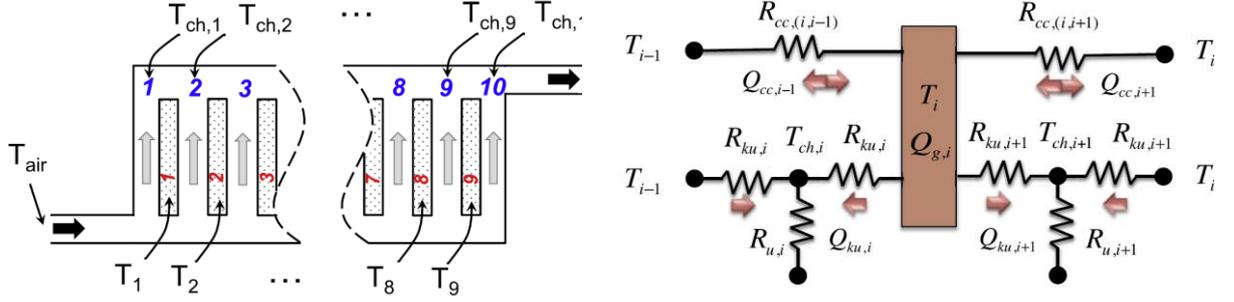


Figure V-6 (a) Exemple de disposition de cellules dans un système de gestion thermique avec $N = 10$, (b) schéma d'interconnexion thermique pour une batterie, $2 \leq i \leq N-1$ [60]

En effet, la cellule i génère de la chaleur $q_{g,i}$ (ohmique et réversible) et échange par conduction et convection (rayonnement non pris en compte) avec son environnement la chaleur $q_{d,i}$ (cellules avoisinantes $i-1$ et $i+1$ et le système de gestion thermique) selon le système d'équation (V-18).

$$mCp \frac{dT_i}{dt} = q_{g,i} - q_{d,i} \quad (V-18)$$

$$q_{d,i} = q_{cc,(i,i-1)} - q_{cc,(i,i+1)} + q_{ku,(i,i)} + q_{ku,(i,i+1)}$$

$Q_{cc,(i,i-1)}$ et $Q_{cc,(i,i+1)}$ représentent l'échange par conduction avec les cellules $i-1$ et $i+1$, respectivement. $Q_{ku,(i,i)}$ et $Q_{ku,(i,i+1)}$ représentent le transfert de chaleur avec les canaux de l'échangeur thermique. $Q_{d,i}$ est donc régie par l'équation suivante :

$$q_{d,i} = \beta_{1,i}T_i + \beta_{2,i}T_{air,i} + \beta_{3,i}T_{air,i+1} + \beta_{4,i}T_{i-1} + \beta_{5,i}T_{i+1} \quad (V-19)$$

avec

$$\beta_{1,i} = \begin{cases} \frac{-R'_{eq,i}}{R_{ku,i}} + \frac{-R_{eq,i+1}}{R_{ku,i+1}} + \frac{1}{R_{cc,(i,i+1)}} + \frac{1}{R_{ku,i}} + \frac{1}{R_{ku,i+1}} & \text{si } i = 1 \\ \frac{-R_{eq,i}}{R_{ku,i}} + \frac{-R_{eq,i+1}}{R_{ku,i+1}} + \frac{1}{R_{cc,(i,i+1)}} + \frac{1}{R_{cc,(i,i-1)}} + \frac{1}{R_{ku,i}} + \frac{1}{R_{ku,i+1}} & \text{si } 2 \leq i \leq N-1 \\ \frac{-R_{eq,i}}{R_{ku,i}} + \frac{-R'_{eq,i+1}}{R_{ku,i+1}} + \frac{1}{R_{cc,(i,i-1)}} + \frac{1}{R_{ku,i}} + \frac{1}{R_{ku,i+1}} & \text{si } i = N \end{cases} \quad (V-20)$$

$$\beta_{2,i} = \begin{cases} \frac{-R'_{eq,i}}{R_{u,i}} & \text{si } i = 1 \\ \frac{-R_{eq,i}}{R_{u,i}} & \text{si } 2 \leq i \leq N \end{cases}$$

$$\beta_{3,i} = \begin{cases} \frac{-R_{eq,i}}{R_{u,i}} & \text{si } 1 \leq i \leq N-1 \\ \frac{-R'_{eq,i}}{R_{u,i}} & \text{si } i = N \end{cases}$$

$$\beta_{4,i} = \begin{cases} 0 & \text{si } i = 1 \\ -R_{eq,i} & \text{si } 2 \leq i \leq N \\ R_{ku,i} - \frac{1}{R_{cc,(i,i-1)}} & \end{cases}$$

$$\beta_{5,i} = \begin{cases} -R_{eq,i+1} & \text{si } 1 \leq i \leq N-1 \\ R_{ku,i+1} - \frac{1}{R_{cc,(i,i+1)}} & \\ 0 & \text{si } i = N \end{cases}$$

où

- $R_{ku,i}$ est la résistance thermique de convection entre la cellule i et la conduite i du système de gestion thermique.
- $R_{cc,(i,j)}$ est la résistance thermique de conduction entre la cellule i et la cellule voisine j
- $R_{u,i}$ la résistance thermique d'advection qui caractérise l'échange entre le fluide de gestion thermique et la cellule.
- $R_{eq,i} = \frac{R_{u,i}}{2R_{u,i}+R_{ku,i}}$ le ratio thermique de la mise en série/parallèle de $R_{u,i}$ et $R_{ku,i}$ pour une conduite i frontière avec deux cellules.
- $R'_{eq,i} = \frac{R_{u,i}}{R_{u,i}+R_{ku,i}}$ le ratio thermique de la mise en série/parallèle de $R_{u,i}$ et $R_{ku,i}$ pour une conduite i , frontière avec une seule cellule.

Ce système d'équation est simplifié quand la température de l'air dans les canaux du système de gestion thermique est considérée égale à la température ambiante ($T_{air,i} = T_{air}$). De même, quand les pertes de charges sont négligées. Ainsi le débit d'air est partout égal dans les canaux du système de gestion thermique. Ce débit d'air est proportionnel à la puissance (P_{th} , dans (64)) nécessaire au fonctionnement du système de gestion thermique.

Les températures des cellules sont obtenues par résolution du système matriciel (V-21)

$$\mathbf{q}_d = \mathbf{D} \cdot \mathbf{T} + \mathbf{E} \cdot T_{amb} \quad (\text{V-21})$$

avec

- $T_{amb}(t) \in \mathbb{R}$ est la température ambiante, entrée du système de gestion thermique
- $\mathbf{T}(t) = [T_1(t), T_2(t), \dots, T_{N-1}(t), T_N(t)]^T \in (\mathbb{R}^N \times 1)$ est le vecteur des températures des cellules
- $\mathbf{q}_d(t) = [q_{d,1}(t), q_{d,2}(t), \dots, q_{d,N-1}(t), q_{d,N}(t)]^T \in (\mathbb{R}^N \times 1)$ est le vecteur des chaleurs échangées entre les cellules
- $\mathbf{D} \in (\mathbb{R}^N \times \mathbb{R}^N)$ et $\mathbf{E} \in (\mathbb{R}^N \times 1)$ sont les matrices qui représentent les échanges thermiques

Les matrices D et E sont régies par les systèmes d'équations suivants.

$$\mathbf{D}_{[i,j]} = \begin{cases} \beta_{1,i}, & \text{si } (1 \leq i \leq N), (j = i) \\ \beta_{4,i}, & \text{si } (2 \leq i \leq N), (j = i - 1) \\ \beta_{5,i}, & \text{si } (1 \leq i \leq N - 1), (j = i + 1) \\ 0 & \text{autrement} \end{cases} \quad (\text{V-22})$$

$$\mathbf{E}_{[i,1]} = \beta_{2,i} + \beta_{3,i}$$

Les chaleurs échangées alimenteront l'équation ODE (V-18) qui peut se transformer une équation différentielle algébrique comme illustré dans

$$T_i[(p + 1)Ts] = T_i[pTs]e^{\frac{-\beta_{1,i}Ts}{mCp}} + (1 - e^{\frac{-\beta_{1,i}Ts}{mCp}}) \frac{[I(U - OCV) - ((\beta_{2,i} + \beta_{3,i})T_{air} + \beta_{4,i}T_{i-1} + \beta_{5,i}T_{i+1})]}{\beta_{1,i}} \quad (V-23)$$

V.1.3. Simulation de décharges à puissance constante pour un module de six cellules Kokam 12 Ah

L'objectif de cette partie est de valider la mise en équation établie précédemment pour le modèle électrothermique à l'échelle de l'assemblage.

Les assemblages à simuler sont composés de six cellules Kokam 12 Ah montés en 2S3P ou 3P2S en prenant en compte une dispersion initiale normale d'écart type de 2,5 % (σ). Les capacités et les résistances des six cellules sont résumées dans le Tableau V-7.

Tableau V-7 Dispersion des principaux paramètres des cellules pour les deux assemblages

Cellules	σ_Q	r_Q	Q/Q_{nom} (%)	σ_R	r_R	$R/R_{int,nom}$ (%)
1	0,025	1,1006	102,75	0,025	-0,0068	99,98
2		1,5442	103,86		1,5326	103,83
3		0,0859	100,21		-0,7697	98,07
4		-1,4916	96,27		0,3714	100,92
5		-0,7423	98,14		-0,2256	99,43
6		-1,0616	97,34		1,1174	102,79

La disposition des 6 cellules dans un assemblage type SP et PS selon Figure V-5 est illustré respectivement dans les Figure V-7 (a) et (b). Pour les deux types d'assemblages la disposition physique des 6 cellules dans le système de gestion thermique est selon la Figure V-7 (c).

1	2	3
4	5	6

(a)

1	3	5
2	4	6

(b)

1	2	3	4	5	6
---	---	---	---	---	---

(c)

Figure V-7 Disposition des 6 cellules dans l'assemblage type SP (a) et PS (b) et dans le système de gestion thermique (c)

Les deux assemblages sont simulés en décharge à puissance constante (-540 = -6×90 W) et à 25 °C dans les mêmes conditions (Tableau II-21) de la partie II.3.1. Le modèle électrothermique utilisé est celui validé dans la partie II.3.

Les résistances thermiques d'advection, de convection et de conduction sont résumées dans le Tableau V-8 et sont calculées respectivement selon (V-24).

Tableau V-8 Résistances thermiques de simulation [144]

$R_{u,i}$ pour $i = 1 : 7$	1,38 K.W ⁻¹	équivalent à $h = 12,2 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ pour $d_{air} = 0,6 \text{ l.s}^{-1}$
$R_{ku,i}$ pour $i = 1 : 6$	1,45 K.W ⁻¹	équivalent à $h = 15 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$
$R_{cc,i}$ pour $i = 1 : 6$	1,32 K.W ⁻¹	pour 3 mm d'air et 7 mm d'épaisseur de cellule Avec $\sigma_{air} = 435 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $\sigma_{cell} = 240 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

$$R_{u,i} = \frac{1}{\rho_{air} \cdot C_{p_{air}} \cdot d_{air,i}}$$

$$R_{ku,i} = \frac{1}{h_{iS}} : \bar{h}_i = \frac{kNu}{D_h} \tag{V-24}$$

$$R_{cc,i} = \frac{1}{\sigma_{air} e_{air}} + \frac{1}{\sigma_{cell} e_{cell}}$$

Les résultats de simulation sont illustrés dans les Figure V-8 et Figure V-9.

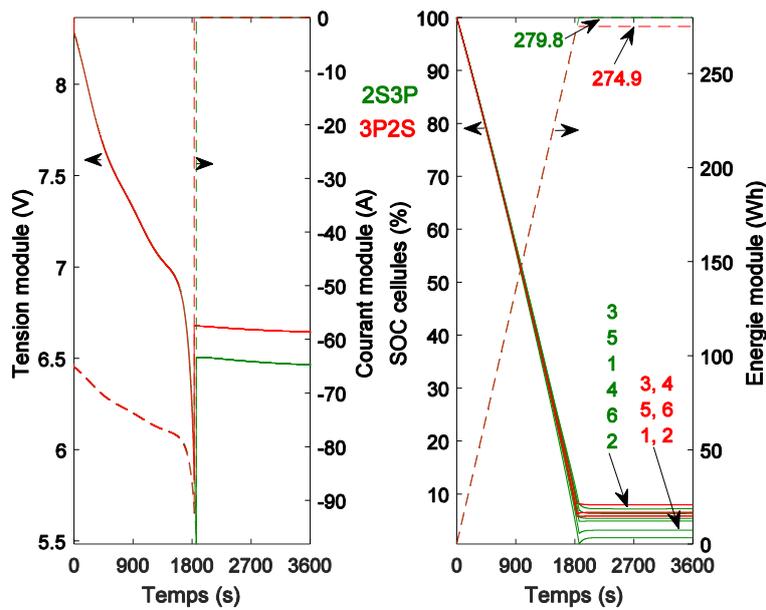


Figure V-8 Tension, courant, SOCs et énergies des deux assemblages testés

D'après la Figure V-8 les tensions et courants des deux modules sont presque identiques sur la plage de décharge. Toutefois, la tension de la cellule 1 du module 3P2S atteint la tension limite basse plus rapidement que dans le module 2S3P (Figure V-9). L'énergie du module 3P2S (274,9 Wh) est légèrement inférieure à celle du module 2S3P (279,8 Wh) avec 1,8% d'écart.

Au niveau des SOCs des cellules, la dispersion est plus marquée pour le module 2S3P que le 3P2S en raison de la dispersion des courants dans les six branches du montage, contrairement à trois branches pour le 3P2S (Figure V-9). Cette dispersion est visible aussi au niveau de la température des cellules.

Toutefois, la dispersion des tensions pour le montage 3P2S est plus marquée en raison de l'absence d'un montage parallèle direct entre deux cellules (six tensions différentes), contrairement à 2 mises en série de triplet de cellules (deux tensions différentes) pour le 2S3P.

Au niveau thermique, les cellules les plus sollicitées en termes de courant chauffent le plus (cellules 2 et 1). L'auto-échauffement de la cellule 3, qui est la plus confinée et la moins sollicitée en courant, est élevé en raison aussi de sa résistance.

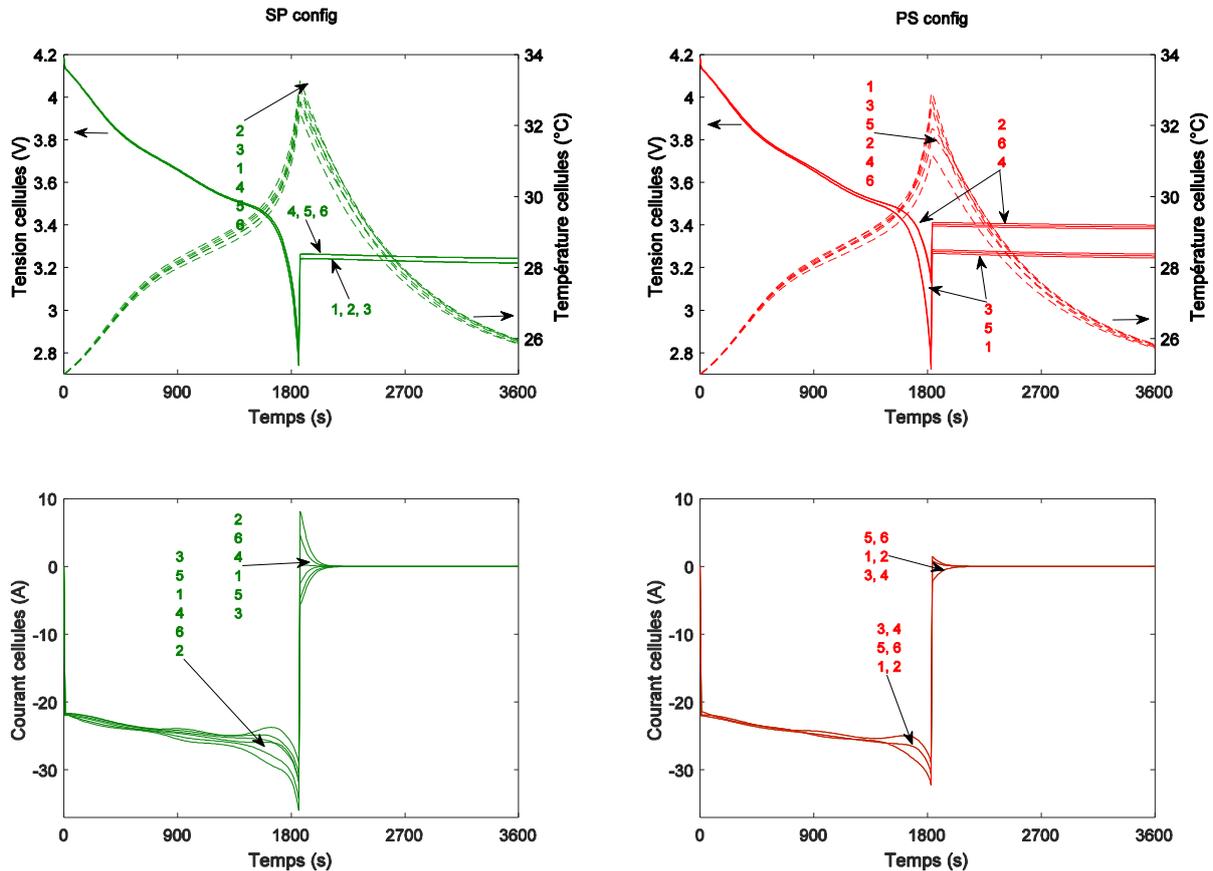


Figure V-9 Tensions, courants et températures des cellules pour les différents assemblages des 6 cellules

Il est difficile de prédire intuitivement quelle est la cellule qui limite l'énergie de chaque montage. En effet, les cellules agissent comme un ensemble indissociable et fortement couplé où la capacité, la résistance, et la température impactent le courant et la tension de chaque branche avec des phénomènes de boucles.

Pendant la relaxation, les cellules s'équilibrent spontanément par des courants de boucles. Ces courants sont plus élevés pour le montage 2S3P que le 3P2S en raison des dispersions plus marquées au niveau des états de charges. De même, l'écart des températures entre cellules s'annule par échange de conduction thermique et par convection avec l'environnement.

V.2. Structure du simulateur de scénarios d'usage et sa mise en équations

Dans cette partie, on se propose de présenter la structure du simulateur de scénarios d'usage et sa mise en équations. Il est composé principalement de quatre sous-simulateurs qui alimentent le modèle du pack batteries en termes de puissance électrique totale (P_{pack}), de température ambiante (T_{amb}) et de résistivité thermique (R_{th}) caractérisant le système de gestion thermique.

V.2.1. Simulateur de la puissance moteur et de la recharge

Pour simuler un profil de puissance relatif à une mission journalière, la journée est découpée en 24 tranches égales d'une heure. Chacune de ces tranches a une séquence qui correspond à un certain profil de puissance correspondant à un cycle d'usage, de recharge ou de repos. Les séquences employées et le numéro correspondant figurent dans le Tableau V-9.

Tableau V-9 Nature du profil de sollicitation du pack et séquence correspondante

Nature du profil	Numéro de la séquence
Arrêt	1
<i>Séquences de roulages</i>	
ECE	2
NEDC	3
Cycle ARTEMIS Embouteillage	4
Cycle ARTEMIS Urbain	5
Cycle ARTEMIS Routier	6
Cycle ARTEMIS Autoroute	7
<i>Séquences de recharges</i>	
Recharge lente (3.2 kW)	8
Recharge accélérée (22 kW)	9
Recharge rapide (43 kW)	10

À titre d'exemple, la séquence hebdomadaire d'un scénario correspondant à ce qui suit est illustrée dans la Figure V-10.

- Arrêt de 00 :00 à 07 :00
- Recharge rapide matinale à 07 :00 (hh :mm)
- 3 heures de conduite 3×1h correspondants respectivement aux profils des séquences 4, 5 et 4.
- Arrêt de 2h entre 12 :00 et 14 :00.
- 3 heures de conduite 3×1h correspondants respectivement aux profils des séquences 4, 5 et 4.
- Arrêt de 17 :00 à 24 :00
- Arrêt le weekend

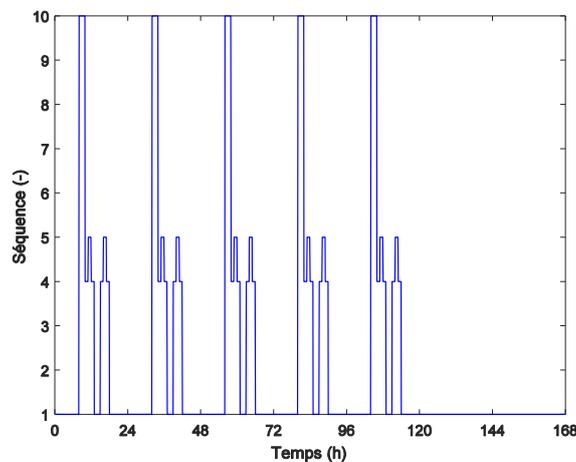


Figure V-10 Exemple d'une séquence de scénario d'usage

Pendant le roulage, la puissance utile est calculée en utilisant l'équation (I-15) (Cf. I.3). Un exemple de calcul de cette puissance pour les cycles ARTEMIS avec une configuration véhicule et pack batteries de la Zoé de Renault (Tableau I-10, avec pente nulle) est illustré dans la Figure V-11.

Toutefois, la puissance correspondante au niveau du pack est différente, en raison des rendements des composants de la chaîne de traction. Elle est calculée selon (V-25).

$$P_{mR} = \text{rendement}(\text{Recharge ou roulage}) \times P_{utile} \quad (\text{V-25})$$

Le rendement dépend de la séquence et est différent entre la recharge et la charge/décharge (roulage).

Tableau V-10 Rendement entre le Pack/roues pendant le roulage et rendement de recharge

Rendement	Valeur
Roulage	70 %
Recharge	95 %

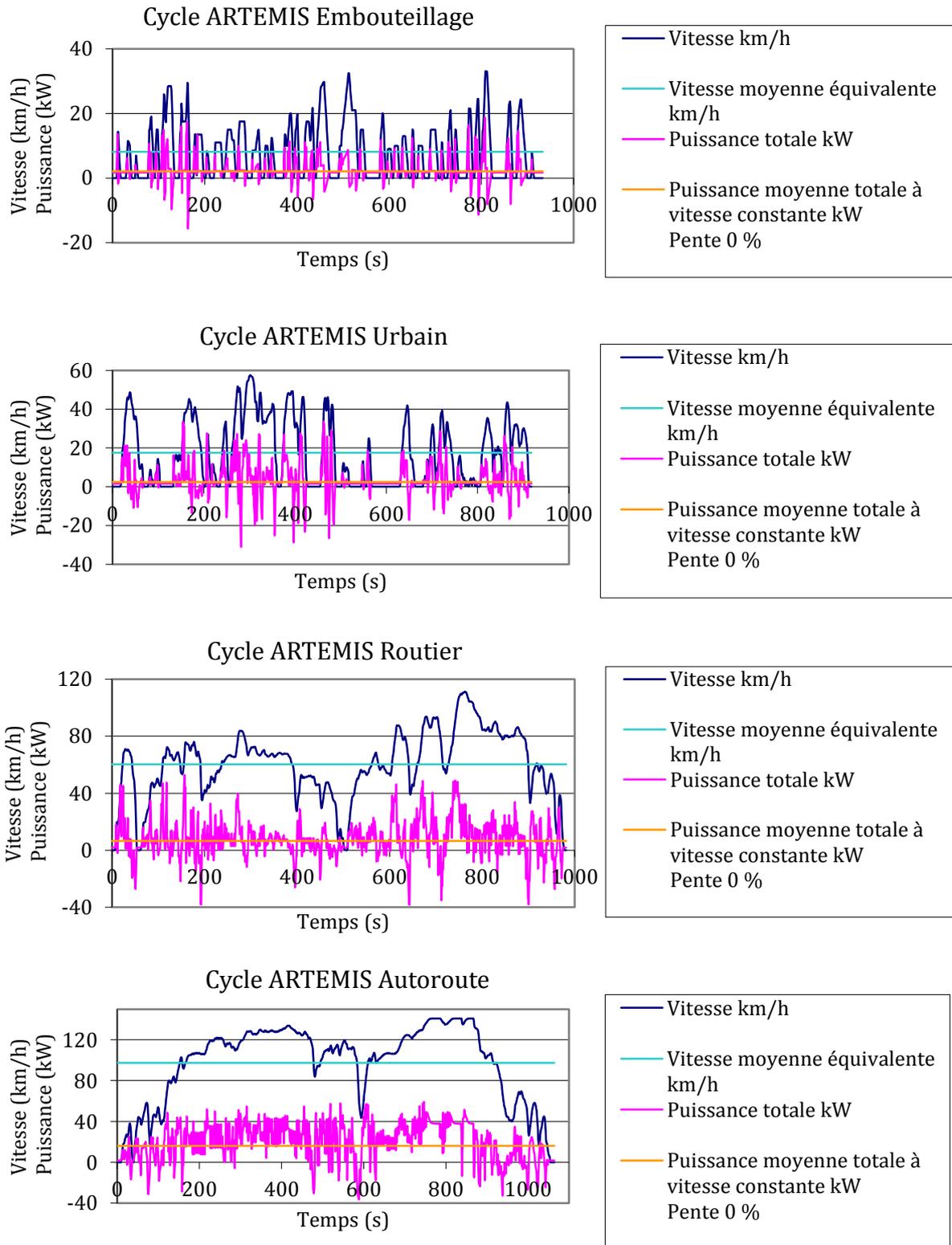


Figure V-11 Puissance utile et vitesse correspondante calculées pour un véhicule type Zoé de Renault

Des contrôleurs de l'état du pack batteries sont nécessaires afin d'interrompre l'effet d'une séquence, si jamais la tension ou le *SOC* d'une des cellules atteint une limite fixée. Un algorithme simplifié illustre ce principe dans la Figure V-12.

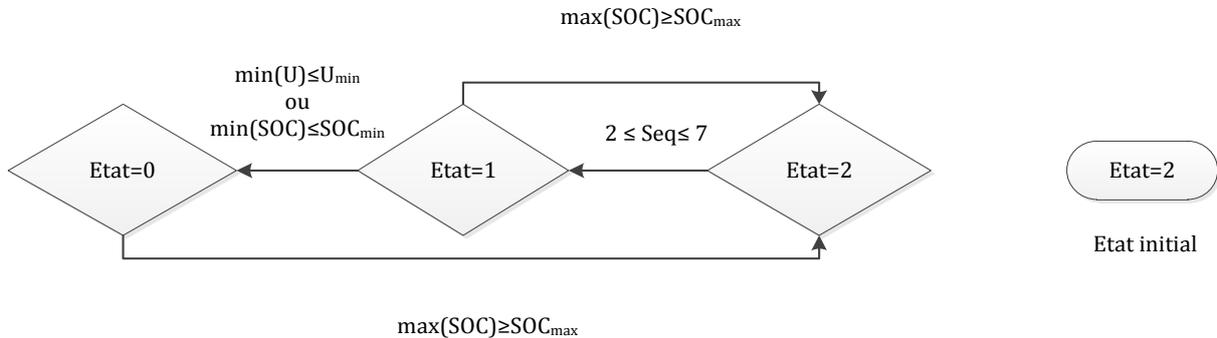


Figure V-12 Schéma de décision relatif au changement de l'état du pack batteries

avec

- Etat = 2 : Le pack batteries est chargé
- Etat = 1 : Le pack batteries a été sollicité au moins une fois à partir d'un état « complètement » chargé
- Etat = 0 : Le pack batteries est déchargé

Le principe énonce les règles suivantes :

- Les séquences de roulage sont exécutées que quand le pack n'est pas déchargé (Etat ≠ 0).
- Les séquences de recharge sont exécutées que si le pack n'est pas complètement chargé (Etat ≠ 2)
- Une fois que le pack est déchargé (Etat = 0) aucune séquence de roulage ne peut être exécutée.
- Quand une séquence de roulage ne peut pas s'exécuter le véhicule se met à l'arrêt (Vitesse = 0).

La recharge se fait à puissance constante ($8 \leq \text{Seq} \leq 10$, dans Tableau V-9) jusqu'à atteindre la tension limite maximale ou le *SOC* maximum préconisé. La tension limite est maintenue constante, une fois atteinte jusqu'à atteindre le SOC_{\max} ou I_{\min} .

Le courant du pack, I_{pack} , entrée du modèle d'interconnexion électrique (V.1.2.1) est calculé avec la relation (V-26).

$$I_{\text{pack}} = \frac{(U_{\text{pack}} - \overline{\text{OCV}}_{\text{pack}} m_e)}{\overline{R}_{\text{int}} m_e} \quad (\text{V-26})$$

avec

- $\overline{\text{OCV}}_{\text{pack}}$ et $\overline{R}_{\text{int}}$ sont respectivement la moyenne des OCV et des résistances internes des cellules
- m_e le nombre de cellules en série.

La boucle algébrique est évitée avec des retardateurs de signaux Simulink (*Unit delay*).

V.2.2. Simulateur de la température autour du pack batteries

V.2.2.1. Température ambiante de l'environnement du véhicule

La température ambiante d'une ville évolue en fonction des saisons et au cours de la journée. Des bases de données de températures réelles par ville peuvent être téléchargées sur des sites internet comme le *National Climatic Data Center* ou le *European Climate Assessment and Dataset* [145,146].

Pour plus de facilité, la température ambiante est représentée comme une superposition de deux sinusoides avec un offset qui représentent respectivement les effets des saisons, du jour et de la nuit, et la température moyenne annuelle, (V-27).

$$T_{amb}(t) = a_{sai} \sin\left(\frac{2\pi}{T_{sai}}t + \varphi_{sai}\right) + a_{jn} \sin\left(\frac{2\pi}{T_{jn}}t + \varphi_{jn}\right) + T_{amb,moy} \quad (V-27)$$

où

- $T_{amb}(t)$ la température ambiante (°C) à l'instant t (en secondes)
- $T_{amb,moy}$ est la température moyenne annuelle
- a_{sai} et a_{jn} sont respectivement les amplitudes (°C) des variations saisonnière et journalière de la température
- T_{sai} et T_{jn} sont respectivement les périodes des variations saisonnière (365.25 J) et journalière (24 h) à convertir en secondes
- φ_{sai} et φ_{jn} sont respectivement les phases des variations saisonnière et journalière de la température

Une simulation de la température de 5 ans d'une ville équivalente à celle de Paris avec les données résumées dans le Tableau V-11.

Tableau V-11 Paramètres de simulation de la température ambiante d'une ville équivalente à la ville de Paris

Coeff	Variation journalière	Variation saisonnière	Température moyenne
a (°C)	5	15	15,5
T (s)	86400	31557600	
φ	$3\pi/2$	$3\pi/2$	

La phase saisonnière est choisie afin que janvier et juin correspondent à la température la plus basse et la plus haute. La phase journalière est choisie pour que minuit et midi correspondent respectivement à la température journalière la plus basse et la plus haute.

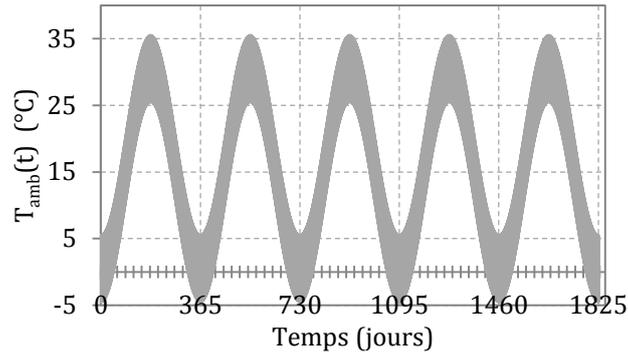


Figure V-13 Simulation de 5 ans de température ambiante d'une ville équivalente à la ville de Paris

V.2.2.2. Effet du rayonnement du soleil sur la température de l'habitacle et des composants du véhicule

Un véhicule stationné en plein soleil voit sa température d'habitacle augmenter, en raison du rayonnement thermique. L'écart entre la température de l'habitacle et de l'extérieur peut atteindre plus de 10 °C. Cet écart dépend de la puissance de rayonnement, de la convection naturelle, et des propriétés du véhicule (couleur, capacité calorifique, masse, surface, etc.).

La puissance de rayonnement dépend de la latitude/longitude de la ville, des saisons et de la moyenne d'heures d'ensoleillement. De même, la convection naturelle varie avec la vitesse du véhicule et dépend donc de la nature de trajet.

L'effet du rayonnement sur la température de l'habitacle et des composants du véhicule est pris en compte simplement par l'intermédiaire d'une équation de la chaleur

$$m_{veh} C_{p_{veh}} \frac{dT_{veh}}{dt} = M_{parking} S_{sun} P_{sun} + S_{veh} h (T_{veh} - T_{amb}) \quad (V-28)$$

avec

- m_{veh} , $C_{p_{veh}}$, S_{sun} et S_{veh} sont respectivement la masse, la capacité calorifique et les surfaces du véhicule assujetties au rayonnement et à la convection
- P_{sun} est la puissance de rayonnement du soleil en $W.m^{-2}$
- h est le coefficient de convection moyen en $W.m^{-2}.K^{-1}$
- $M_{parking}$ est un nombre relatif à la disponibilité ou pas d'un parking souterrain à l'arrêt du véhicule (0 ou 1). $M_{parking} = 1$ pendant le roulage et la recharge.
- T_{veh} et T_{amb} sont respectivement la température moyenne du véhicule et de l'ambiante, (K). $a_{jn} = 0$ quand $M_{parking} = 1$ et le véhicule est à l'arrêt ($T_{parking}$ plus basse et plus haute que T_{amb} , respectivement le jour et la nuit).

Pour plus de facilité, la puissance de rayonnement est moyennée et considérée effective entre 10 :00 et 16 :00, tout au long de l'année (Figure V-14 (a)). Elle est calibrée par rapport à l'ensoleillement moyen au nord de la France métropolitaine l'été. Elle est égale à 3,8 kWh.m⁻².j⁻¹, ce qui est équivalent à une puissance d'irradiation de 150 W.m⁻² [147].

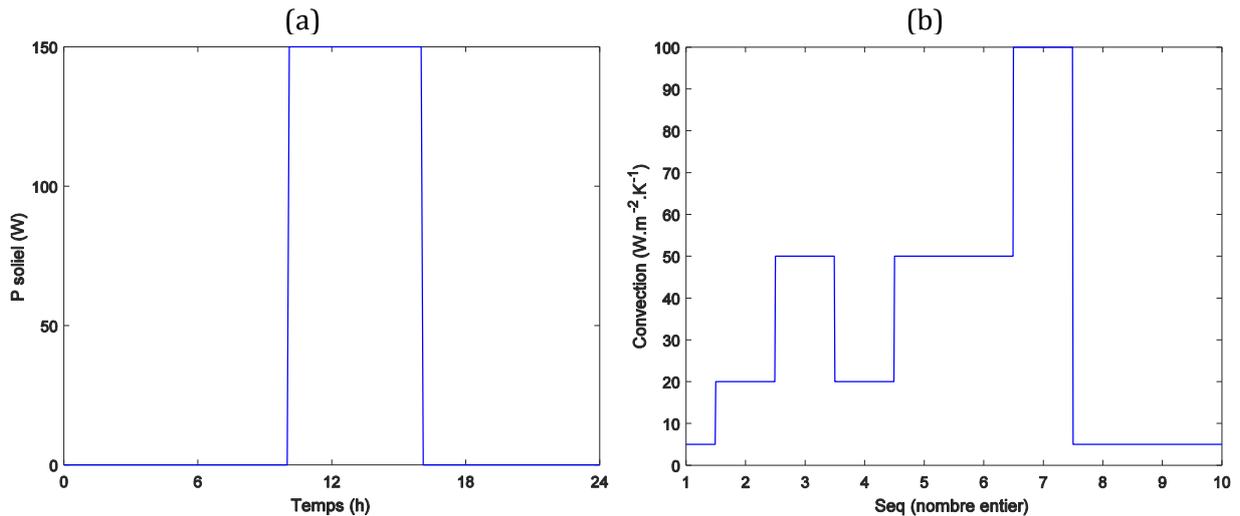


Figure V-14 Puissance de radiation du soleil au cours d'une journée (a) ; Convection naturelle en fonction de la séquence

De même, la convection naturelle pour un véhicule à l'arrêt, pendant le roulage ou la recharge est moyennée en fonction de la vitesse moyenne du profil de vitesse (Figure V-14 (b)). Ainsi pour les séquences [1, 8 :10], h est égale à $5 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ et varie pour les profils de roulage de 20 à $100 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ entre un cycle ARTEMIS embouteillage ou autoroutier.

Pour les paramètres choisis de simulation (Tableau V-12) l'écart entre température de l'habitacle et de la température ambiante (25 °C) est de $\sim 9 \text{ °C}$ entre 10 :00 et 16 :00 pour une séquence d'usage journalière (Figure V-10).

Tableau V-12 Paramètre du simulateur de température d'habitacle et des composants du véhicule équivalent à la Zoé

Paramètre	Valeur
m_{veh} (kg)	1468
Cp_{veh} ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	750
$L \times l \times H$ [148]	$4,084 \times 1,73 \times 1,562$
S_{sun} (m^2)	$L \times l = 7$
S_{veh} (m^2)	$2 \times (L \times l + L \times H + l \times H) = 32$

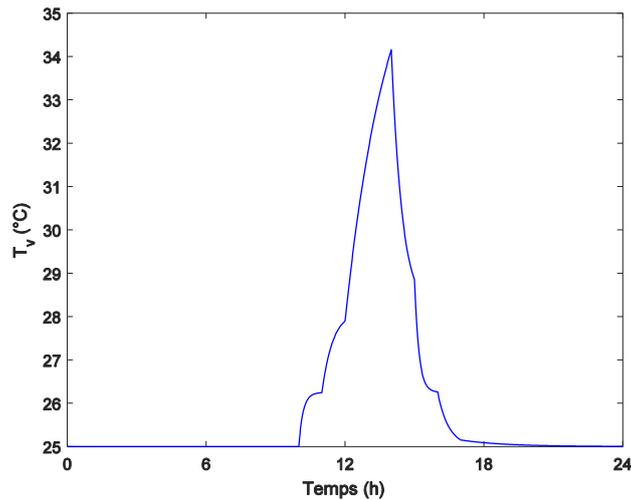


Figure V-15 Évolution de la température de l'habitacle et des composants du véhicule à cause de l'irradiation solaire

V.2.3. Simulateur du système de gestion thermique

Le système de gestion thermique dans ce cadre d'étude est un système de refroidissement à air. Les paramètres et la mise en équation sont issus du travail de Heesung Park, dont le sujet est l'étude et le dimensionnement de systèmes de refroidissement à air, pour pack batteries de véhicules électrifiés [144].

La résistance thermique d'advection $R_{u,i}$ dépend du débit d'air, (II-32), qui varie à cause des pertes de pression d'une conduite de refroidissement à une autre. Heesung Park propose 5 systèmes de refroidissement différents et valide expérimentalement leurs comportements (Figure V-16 (a) et (b)).

La résistance thermique de chacune des conduites du système de refroidissement (a) peut être approximé avec la relation (V-29) en raison de sa pseudo-linéarité dans une représentation semi-log (Figure V-16 (b)).

$$R_{u,i,x} = x \times R_{u,1} \times e^{a \times (i-1)} \quad (V-29)$$

où

- a la caractéristique du système de refroidissement qui est approximativement égale à $\ln(10)/40$ pour le système de refroidissement (a).
- $R_{u,1}$ est la résistance thermique de la première conduite égale à $21,7 \text{ K.W}^{-1}$. Ce qui est équivalent à un coefficient de convection naturelle minimale $h = 1 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ (conduites d'aération fermées).
- x est un facteur d'amplification qui prend exclusivement dans cette étude deux valeurs différentes $1/10$ ou 1 , respectivement quand le système de refroidissement est actif ou inactif.

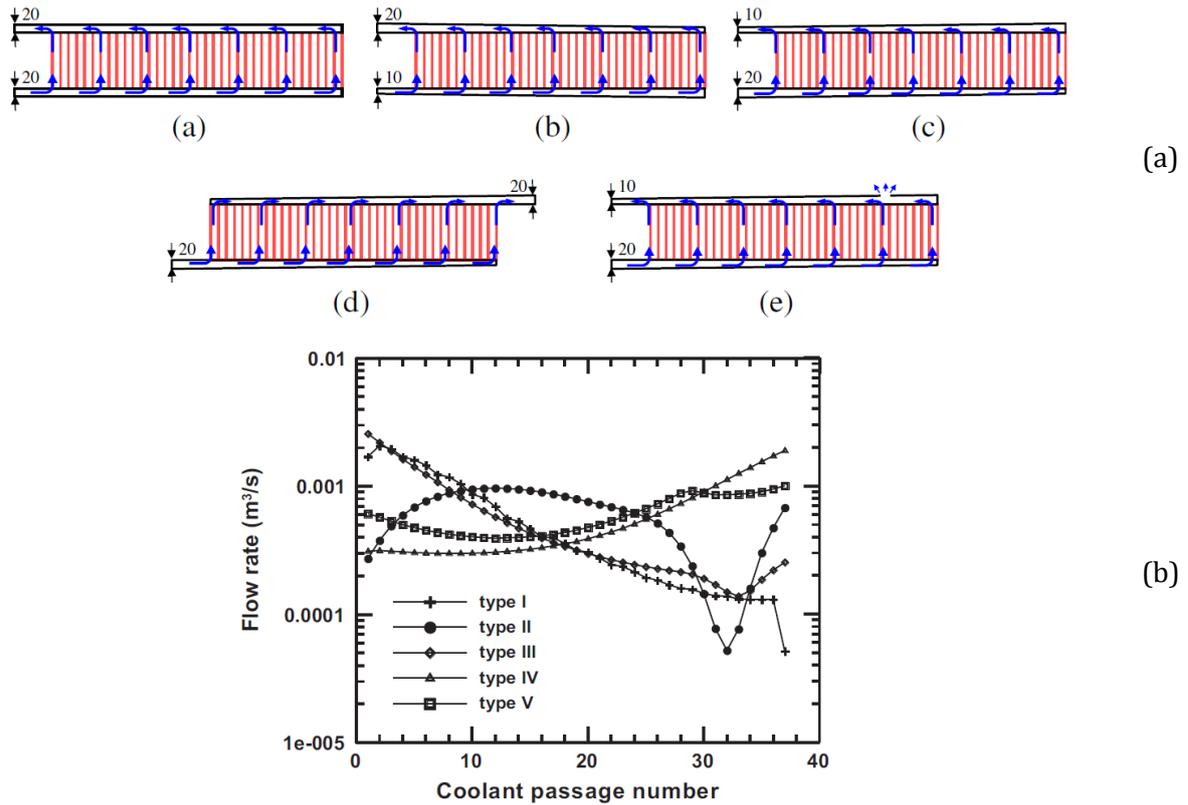


Figure V-16 Variation du débit d'air dans les conduites d'aération en fonction du type du système de refroidissement

Pour la première conduite la $R_{u,l,x}$ est égale à $2,17 \text{ K.W}^{-1}$, valeur validée expérimentalement par Heesung Park et qui correspond à une convection forcée de $10 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$. Cette valeur correspond à la moyenne de la convection des enceintes climatiques utilisées pour valider le modèle électrothermique dans le CHAPITRE II (Cf. II.3.2).

Dans le cadre de cette étude, le système de refroidissement n'est actif que lorsque :

- L'écart entre la température moyenne du pack et la température ambiante est supérieur à $1 \text{ }^\circ\text{C}$
- $T_{veh} > 25^\circ\text{C}$
- Le pack batterie n'est pas déchargé (Etat $\neq 0$, Figure V-12)

L'air injecté dans le pack est à la température ambiante, lorsque le système de refroidissement est en fonctionnement. Autrement, il est égal à la température de l'habitacle T_{veh} .

La puissance de fonctionnement du système de gestion thermique est assumée constante et égale à $P_{TMS} = -300 \text{ W}$. Cette puissance sera ajoutée à la puissance de sollicitation totale du pack batteries, (V-17).

V.2.4. Simulateur de la consommation des accessoires du véhicule et du confort

Les accessoires d'un véhicule sont divers et multiples. Par soucis de simplification, nous restreindrons la consommation électrique aux usages suivants : chauffage, climatisation et éclairage.

L'éclairage dépend généralement de l'heure de lever/coucher du soleil qui peut être estimé avec des outils développés au sein de Renault en fonction des saisons et de la latitude/longitude de la ville. Dès le coucher du soleil, la puissance d'éclairage est assumée constante et égale à $P_A = -150$ W.

La consommation liée au confort dépend de la température de l'habitacle, T_{veh} . On assume dans le cadre de notre étude, que le système de confort (chauffage et climatisation) n'est pas activé pour $T_{veh} \in [15\text{ °C}, 30\text{ °C}]$.

En dehors de cette plage de température, la puissance du système de confort est égale à $P_{CC} = 1$ kW dans le cas du chauffage ou de la climatisation, indépendamment de la température (Figure V-17).

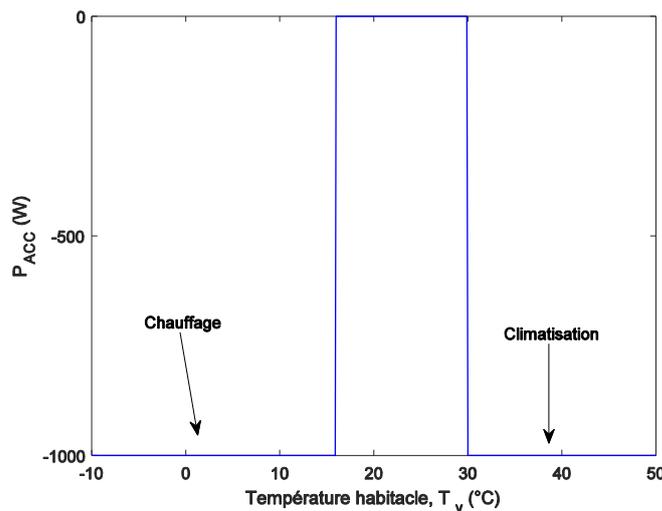


Figure V-17 Puissance de chauffage et de climatisation en fonction de la température de l'habitacle du véhicule

Les accessoires et le confort ne sont actifs que lorsque le conducteur est dans le véhicule, donc lors du roulage ($1 < Seq \leq 8$, dans le Tableau V-9). De même, lorsque le pack de batteries n'est pas déchargé (Etat $\neq 0$, dans Figure V-12).

La puissance des accessoires et du confort $P_{ACC} = P_A + P_{AC}$ est rajoutée à la puissance totale de sollicitation du pack, (V-17).

V.3. Structure globale de l’outil de simulation à l’échelle du véhicule

La structure globale de l’outil de simulation à l’échelle du véhicule est illustrée dans la Figure V-18. Elle est donc composée de :

1. Un modèle électro-thermique-vieillessement valable pour simuler le comportement global d’une cellule comme de n cellules (Cf. V.1.1).
2. Un modèle d’interconnexion électrothermique qui spécifie les interactions électriques et thermiques entre les cellules connectées au sein d’un même système Pack (V.1.2).
3. D’un simulateur de scénarios d’usage qui alimente le modèle du pack batteries en termes de puissance totale, et de environnement thermique (T_{amb} , T_{veh} , R_u)
4. De contrôleurs d’état du pack qui garantissent son usage sans dépasser les limites (tension, température) préconisées par le constructeur du véhicule.

Ces trois compartiments sont couplés au sein d’un environnement Excel-Matlab-Simulink. Les particularités du code développé sont les suivantes :

- Tous les paramètres de simulations de l’outil global proviennent de fichiers Excel. Aucun paramètre n’est codé en dur (Modèle générique)
 - Les paramètres du pack batteries peuvent être différents pour chaque cellule (feuille Excel)
 - Le paramétrage des scénarios d’usage figure dans un fichier Excel où chaque feuille représente un scénario
- Le squelette de l’outil de simulation (code) est développé sous Simulink de Matlab (même environnement). Le même outil est valable pour représenter le comportement d’une cellule comme de n cellules, sans modifier le code d’origine :
 - Les entrées du modèle électro-thermique-vieillessement sont sous formes de bus de signaux (1 ou n cellules).
 - Le modèle d’interconnexion génère les courants et les chaleurs échangées en fonction de la configuration de l’assemblage (PS/SP) et le nombre des cellules connectées.
 - La représentation de P cellules supplémentaires consiste à ajouter P feuilles Excel.
 - Les mêmes cellules peuvent être arrangées différemment au sein du même Pack
- L’outil de simulation est piloté par Matlab qui charge les paramètres (Excel) dans l’outil (Simulink) et exécute les simulations. Il est configuré d’une façon à lancer des calculs parallèles pour p scénarios, en même temps, grâce à la *Parallel Computing Toolbox* de Matlab.

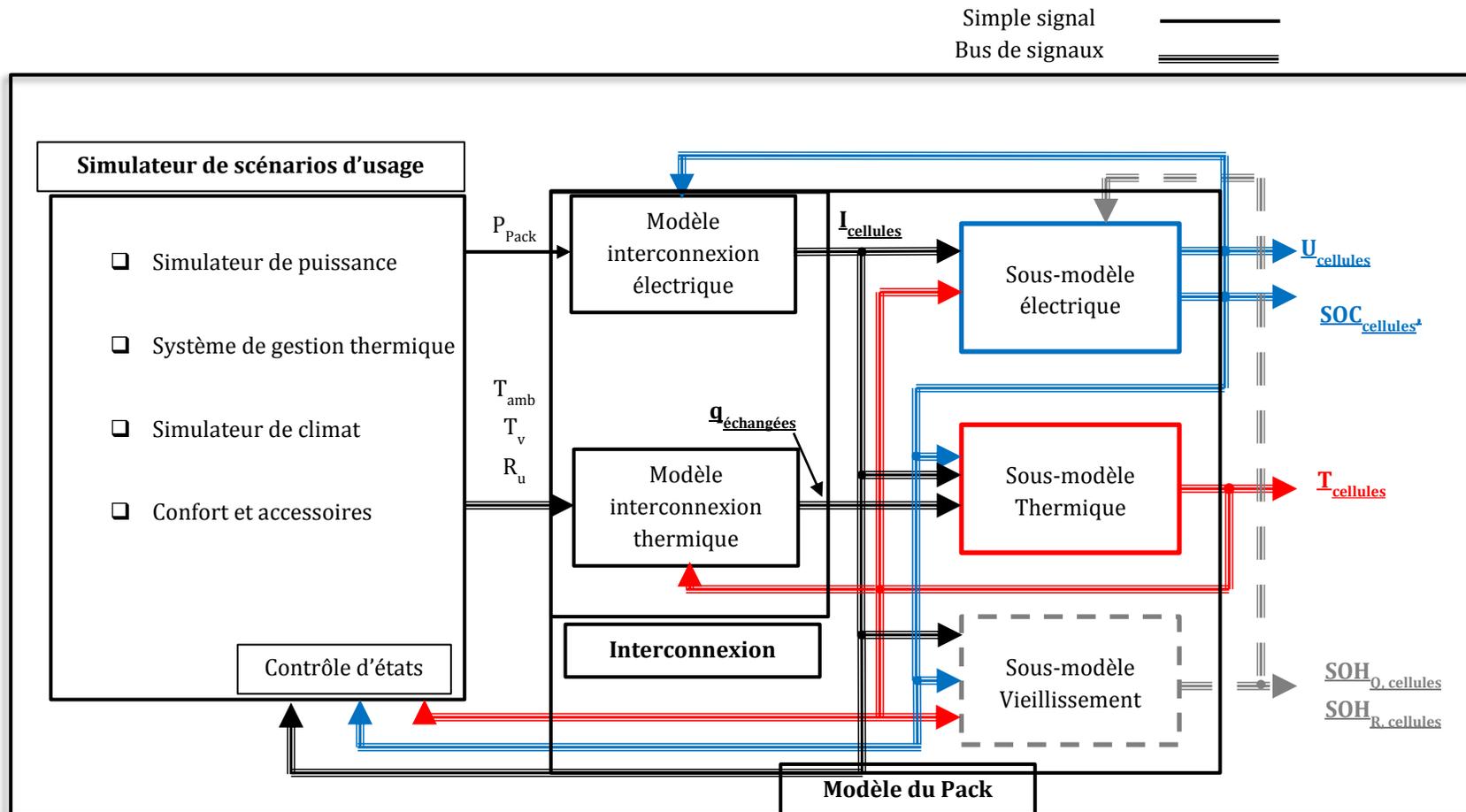


Figure V-18 Outil de simulation final à l'échelle du véhicule électrique

V.4. Étude de cas et résultats

V.4.1. Présentation de l'usage et des scénarios à simuler

Cette partie est consacrée à une étude de cas où 6 différents scénarios d'un même usage sont étudiés et comparés.

L'application imaginée est un livreur basé sur Paris qui effectue chaque jour 5j/7j une même tournée de 2×3 h séparée par une pause entre 12 :00 et 14 :00. Le weekend, le livreur ne travaille pas, mais son activité ne prend pas en compte les vacances et les jours fériés.

Le livreur possède un véhicule équivalent à une Zoé de Renault (caractéristiques dans Tableau I-10). Le pack batteries de son véhicule embarque une énergie équivalente de 26 kWh mais formé de cellules Kokam suivant la disposition du Tableau V-13.

Tableau V-13 Caractéristiques du pack batteries du véhicule de livraison

Marque	Kokam
Tension (V)/Capacité élément (Ah)	3,75/12
Configuration	96S6P
BSF	576
Énergie nominale (kWh)	26 kWh

Pour faciliter le traitement des données de simulation à présenter, celles-ci sont exécutées sur le module de six cellules 2S3P (Cf. V.1.3). La puissance totale au niveau du pack batteries est réduite au niveau du module selon (V-30).

$$P_{module} = \frac{6}{576} \times P_{pack} \quad (V-30)$$

Le trajet effectué chaque jour (de 09 :00 à 17 :00) est composé de la séquence suivant le Tableau V-14 et correspond à un déplacement selon une boucle de ~67 km/j.

Tableau V-14 Usage journalier du véhicule de livraison

Séq	4	5	4			4	5	4	
heure (h)	9	10	11	12	13	14	15	16	17

Le trajet est donc formé de 4h et 2h respectivement de cycles ARTEMIS embouteillage et ARTEMIS urbain (Pour les séquences se référer au Tableau V-9 et Figure V-11).

Pour le même trajet journalier, 6 scénarios différents sont imaginés et diffèrent en termes de stratégies de recharge, d'usage, et de conception. À chaque scénario un seul paramètre est changé parmi les suivants

1. Types de recharge et heures de recharge
2. Disponibilité ou pas d'un système de gestion thermique
3. Limitation ou pas du SOC_{max} des cellules
4. Disponibilité ou pas d'un parking souterrain au retour du livreur à son entreprise

Les 6 scénarios choisis diffèrent comme illustré dans Tableau V-15 et dans la Figure V-19.

Tableau V-15 Les différences entre les 6 scénarios choisis pour le même usage

N° scénario	Stratégie de recharge	Véhicule équipé du système de gestion	Limitation du SOC_{max} des cellules	Disponibilité d'un parking souterrain
sc 1	Rapide le matin	Non	100%	Non
sc 2	Rapide le midi	Non	100%	Non
sc 3	Lente le soir	Non	100%	Non
sc 4	Rapide le midi	Oui	100%	Non
sc 5	Rapide le midi	Non	90%	Non
sc 6	Rapide le midi	Non	100%	Oui

Les 3 premiers scénarios diffèrent donc en termes de la stratégie de recharge. Les séquences hebdomadaires des trois derniers scénarios sont les mêmes que celle du scénario 2. Les 3 derniers scénarios diffèrent en termes de disponibilité ou pas de système de gestion thermique, de la limitation du SOC maximum des cellules, et de la disponibilité ou pas d'un parking souterrain à l'entreprise. Pour plus de facilité, à chaque scénario i , le pack batterie et le véhicule correspondant sont suivi de la lettre i .

Les simulations des 6 scénarios sont exécutées en parallèle (*Parallel Computing Toolbox*) sur un serveur de calcul qui a les caractéristiques suivantes :

- 2 CPU Intel® Xeon @ 3,5 GHz, E5 2637 V2, 2×quadri cœur (8 cœurs au total)
- 32 Go de mémoire vive (RAM)

Le solveur de calcul à pas fixe (1 s) ODE1 (Euler) de Simulink de Matlab®. Le temps de calcul pour les six scénarios pour cinq ans de simulation est de 25 h.

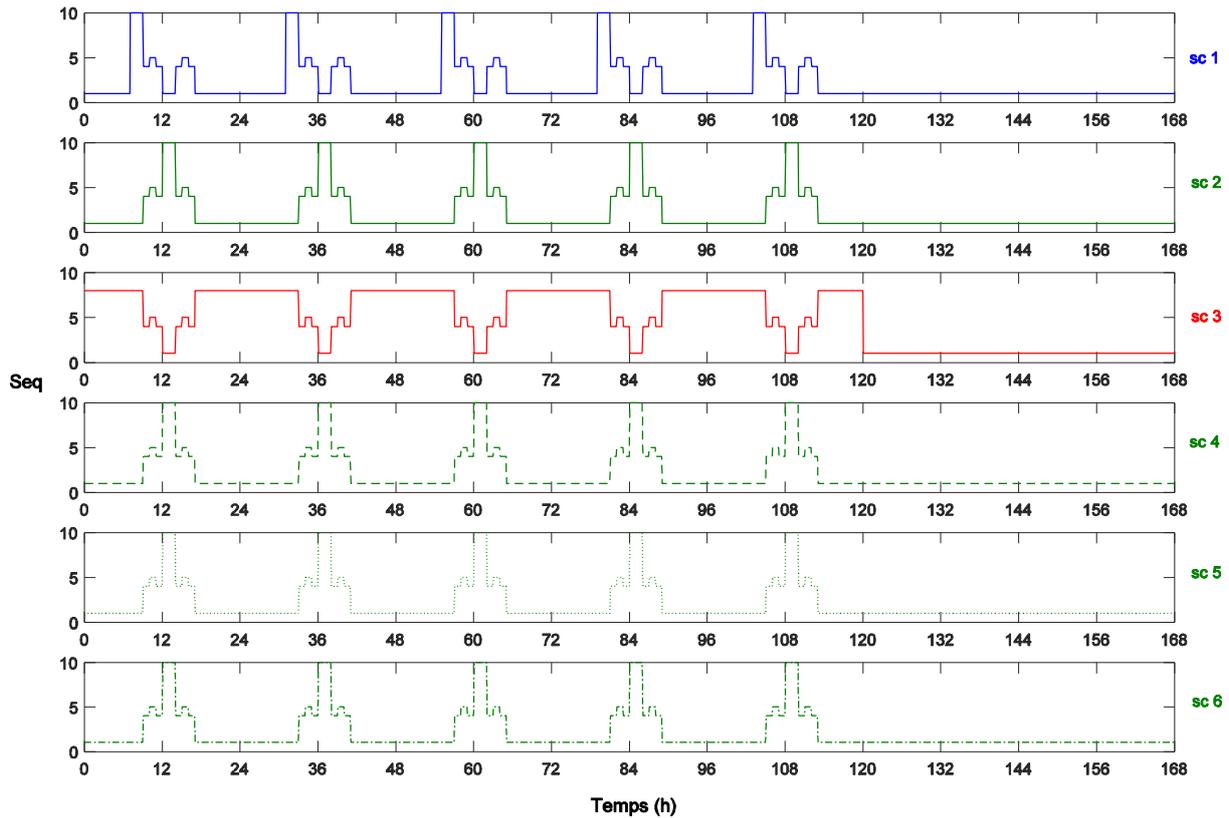


Figure V-19 Séquences hebdomadaires des 6 différents scénarios du même usage

V.4.2. Résultats de simulation et discussion

V.4.2.1. 24 heures et une semaine de simulation et résumé des différences entre les scénarios

Avant de lancer les simulations au niveau du vieillissement (5 ans), nous proposons d'illustrer les résultats de simulations de 24 h et d'une semaine afin de souligner les différences majeures entre les six scénarios, qui peuvent expliquer un éventuel vieillissement différent.

Les Figure V-20 et Figure V-21 illustrent respectivement les résultats de simulation de 24 h et d'une semaine, où la température ambiante est aux alentours de 25 °C. Les résultats illustrés dans les figures sont les moyennes des grandeurs physiques affichées, au niveau des six cellules.

Le choix de la T_{amb} autour de 25 °C est pris en compte afin que la plupart des éléments du simulateur de scénarios d'usage (confort, gestion thermique, mode parking) soient actifs, au moins une fois.

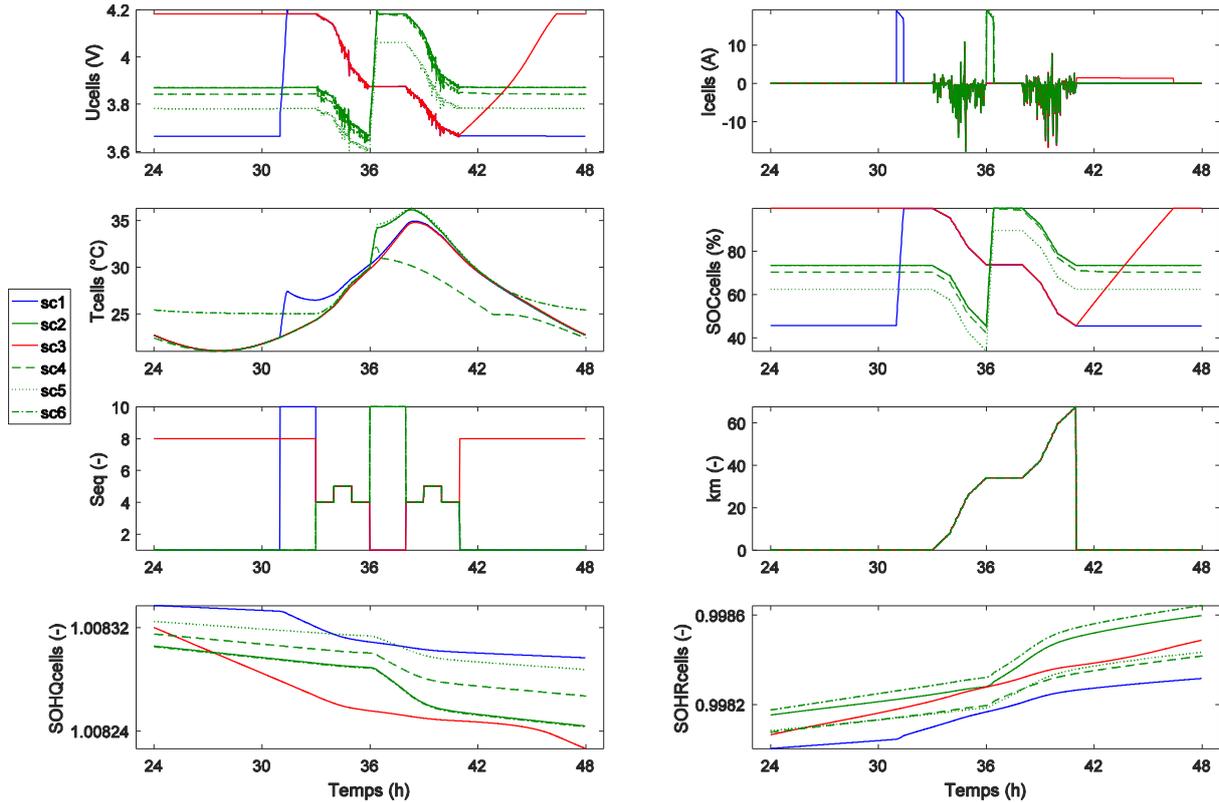


Figure V-20 Résultats de 24 h simulation ; moyennes pour les tensions, courants, températures, SOC, et SOHs

D'après la Figure V-20 la moyenne des tensions et des *SOC* du scénario 1 et 3 sont presque identiques au cours du roulage et à la pause méridienne. En effet, les packs 1 et 3 sont chargés avant de commencer le roulage journalier et il n'y a pas de recharge à midi. Toutefois à la fin de la tournée, le véhicule 3 est en recharge (~6 h pour une recharge complète). Le *SOC* moyen du Pack 3 reste à 100 % pendant 10 h et à un état de charge intermédiaire pendant les 6 h de charge. Le Pack 1 passe approximativement 14 h à un *SOC* moyen de l'ordre de 40 %, 1 h à 100% et 1h à un état intermédiaire.

De même, les scénarios 2, 4, 5, et 6 sont presque identiques en termes de *SOC* moyen journalier car ils partagent la même stratégie de recharge (rapide à midi). Les écarts entre leurs *SOC* moyen journalier proviennent de la consommation du système de gestion thermique (sc 4), de la limitation du *SOC* (sc 5). Toutefois, les *SOC* moyen des scénarios 2 et 6 sont identiques (la seule différence est le mode parking). Les *SOC* moyens en fin de journée sont entre 60 % et 70 % pour les 4 scénarios.

Au niveau de la température moyenne des cellules, les scénarios 1, 2, 3 et 5 sont presque identiques sauf au cours des recharges décalées. Le scénario 4 (avec système de gestion thermique) permet au pack de s'aligner sur la température ambiante quand il est actif (Cf. V.2.3). Le sc 6 est identique aux scénarios 1, 2, 3 et 5 pendant le roulage (véhicule hors parking) mais pas au repos (parking souterrain). En effet, dans le parking la température est stable (sans variation intra journalière, Cf. V.2.2).

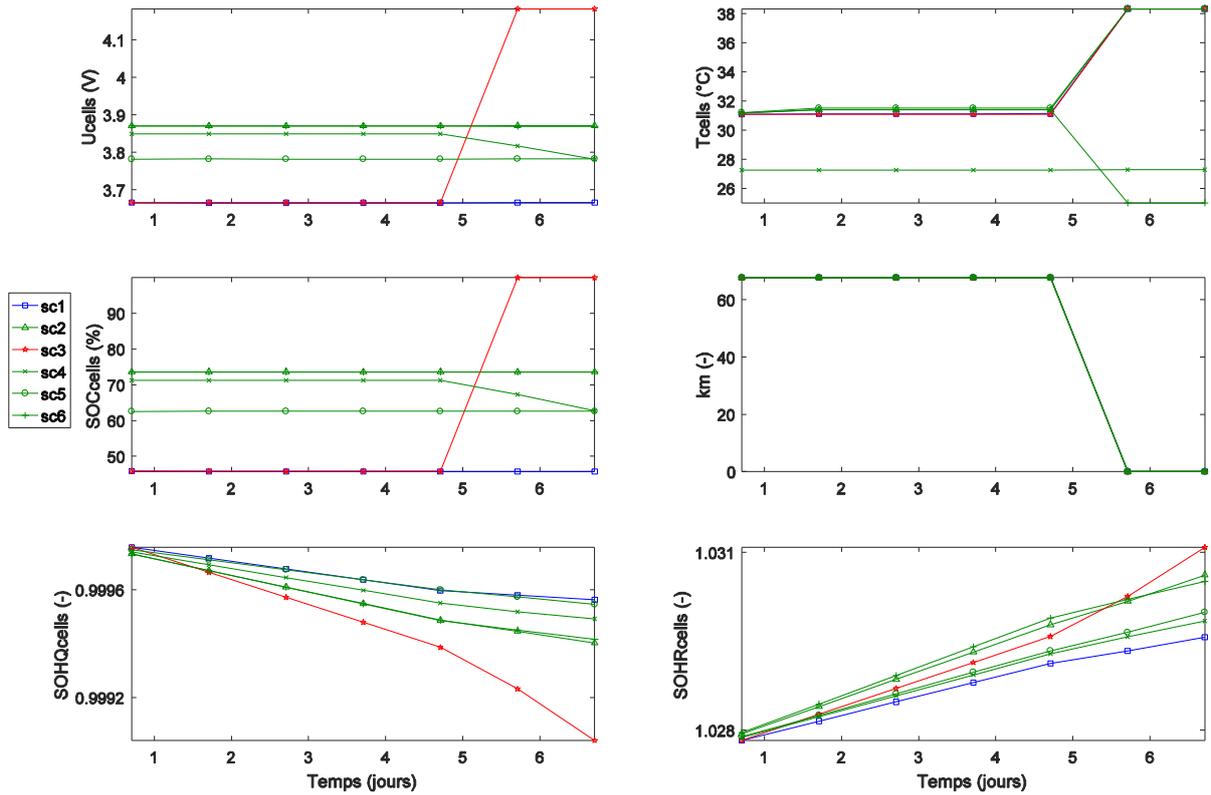


Figure V-21 Résultats moyennés par jour sur une semaine : données affichées pour chaque journée à 17 :00

La Figure V-21 présente les résultats de simulation de 7 jours de simulation relevée à 17 :00 (fin de la tournée) de chaque jour (Figure V-20 représente le jour 2). Les grandeurs physiques affichées sont moyennées par rapport aux 6 cellules.

Pendant le weekend, les voitures 1, 2, 3, et 5 sont exposées au soleil et voient leurs température d'habitacle augmenter de 9 °C par rapport à la température ambiante. Toutefois, les voitures 4 et 6 sont protégées des fortes chaleurs respectivement grâce au système de gestion thermique et au parking. Le *SOC* moyen du pack 4 décroît de presque 10 % le weekend à cause de la consommation du système de gestion thermique pendant les fortes chaleurs.

Les différences entre les 6 scénarios, en termes de facteurs de vieillissement les plus influents, sont présentées dans le Tableau V-16.

Tableau V-16 Principales différences entre les 6 scénarios en termes de facteurs de vieillissement les plus influents

N° sc	Facteurs de vieillissement		
	SOC	I	T
1	14 h à 45 % 1 h de 45 à 100 % 1 h à 100% 3 h de 100 à 75 % 2h à 75 % 3 h de 75 à 45 % 45% le weekend	jusqu'à 2 C en recharge (matin) 1C à -1.5 C centré sur $\pm C/2$ en roulage	auto-échauffement au cours de la recharge augmentation à midi (rayonnement du soleil)
2	16 h à 75 % 3 h de 75 à 45 % 1 h de 50 à 100 % 1 h à 100 % 3 h de 100 à 75 % 75 % le weekend	jusqu'à 2 C en recharge (midi) 1 C à -1.5 C centré sur $\pm C/2$ en roulage	températures maximales atteintes plus élevées = recharge rapide à midi
3	10 h à 100 % 3 h de 100 à 75 % 2h à 75 % 3 h de 75 à 45 % 6 h de 45 % à 100 % 100 % le weekend	jusqu'à C/6 en recharge (soir) 1 C à -1.5 C centré sur $\pm C/2$ en roulage	pas d'auto-échauffement dû à la recharge
4	-idem que 2 -diminution de 10 % au cours du weekend en raison de la consommation du système de gestion thermique	Idem que 2	control de température lorsque $T > 25$ °C
5	16 h à 65 % 3 h de 65 à 35 % 1 h de 35 à 90 % 1 h à 90 % 3 h de 90 à 65 % 65 % le weekend	Idem que 2	Idem que 2
6	Idem que 2	Idem que 2	insensible à la variation journalière et au rayonnement du soleil = Véhicule garé au parking souterrain
Remarques	les variations du SOC de la deuxième tranche du trajet (après midi) est plus rapide en raison des plus faibles niveaux de tension du pack à puissance égale	le courant débité n'est pas identique pour les six scénarios au cours du roulage en raison des tensions différentes à puissance égale	sensible à l'amplitude du courant au cours du roulage différente entre les scénarios

V.4.2.2. Simulation de cinq ans de vieillissement

Les Figure V-22 et Figure V-23 montrent l'évolution de la moyenne de la tension, de la température et du SOC pendant cinq ans de vieillissement à trois horaires différents de la journée (09:00, 14:00, et 17:00). Les Figure V-22 et Figure V-23 présentent les données

prélevées respectivement chaque premier jour (jour ouvrable) et sixième jour (weekend) du mois.

Les tensions, températures et *SOCs* oscillent à cause de la variation saisonnière de la température. Les valeurs moyennes annuelles de la tension et du *SOC* diminuent à cause du vieillissement. Toutefois, la température moyenne du pack augmente légèrement à cause de l'augmentation de la résistance.

D'après la Figure V-22, la température maximale du pack pour les scénarios 2, 5 et 6 est de l'ordre de 42 °C. Cette valeur est atteinte l'été, à 14 :00 à cause de la recharge rapide, du rayonnement du soleil et de l'absence d'un système de gestion thermique. Pour le scénario 4, la température max est de l'ordre de 36 °C. Pour les scénarios 1 et 3 la température maximale est de l'ordre de 40 °C.

Le weekend, comme l'illustre la Figure V-23, les températures maximales sont plus basses à 14 :00 pour les scénarios 2, 4, 5, et 6, car pas de recharge. Elle est la plus basse (30 °C) pour le scénario 6, où le véhicule est garé dans un parking souterrain. L'écart de température entre les véhicules 1, 2, 3, 5 et le véhicule 6 est de 14 °C à 17 :00. En effet, le weekend les véhicules sont à l'arrêt et sous convection naturelle contrairement à une convection plus élevée lors du roulage (Figure V-14 (b)).

Les effets de la température sur le vieillissement n'est pas le même pour les différents scénarios à cause de la disparité des états de charges. En effet, le véhicule 3 est « complètement chargé » quand il est exposé au soleil. Les états de charge des autres packs sont plus bas, donc plus favorables à la durabilité, pour une température équivalente.

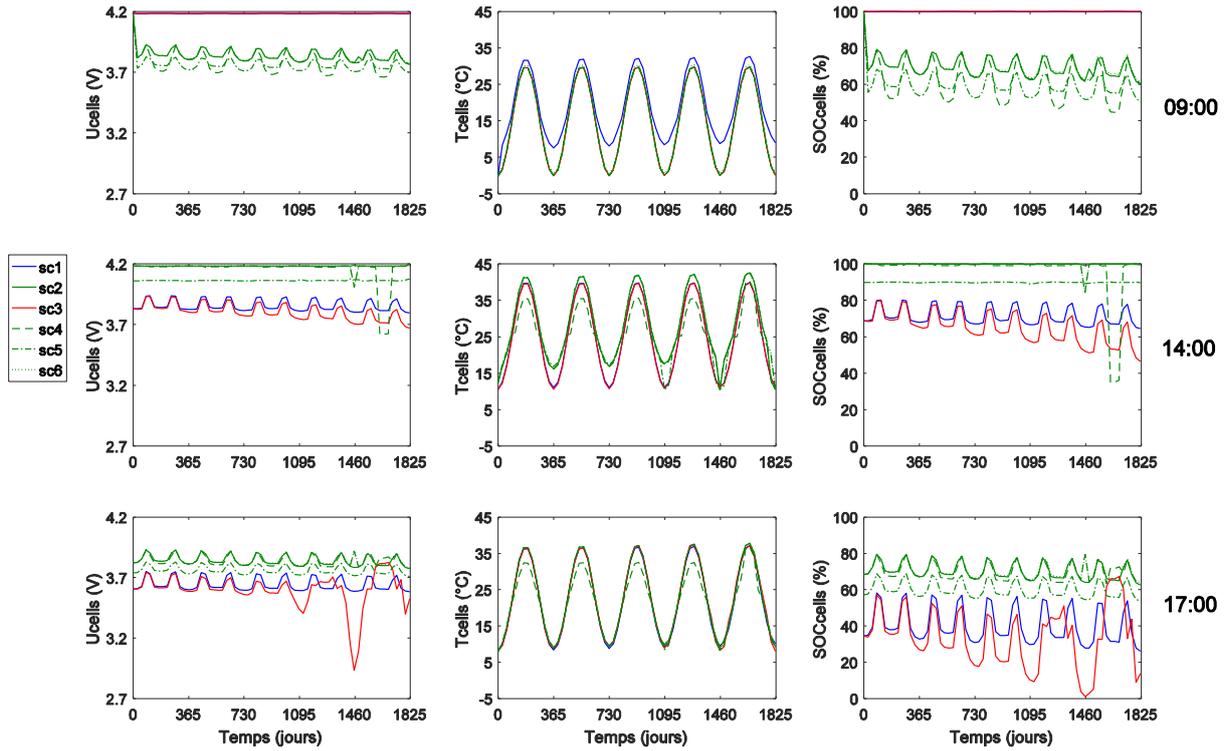


Figure V-22 Évolution des moyennes des tensions, températures, et SOC au cours du vieillissement : données du premier jour de chaque mois

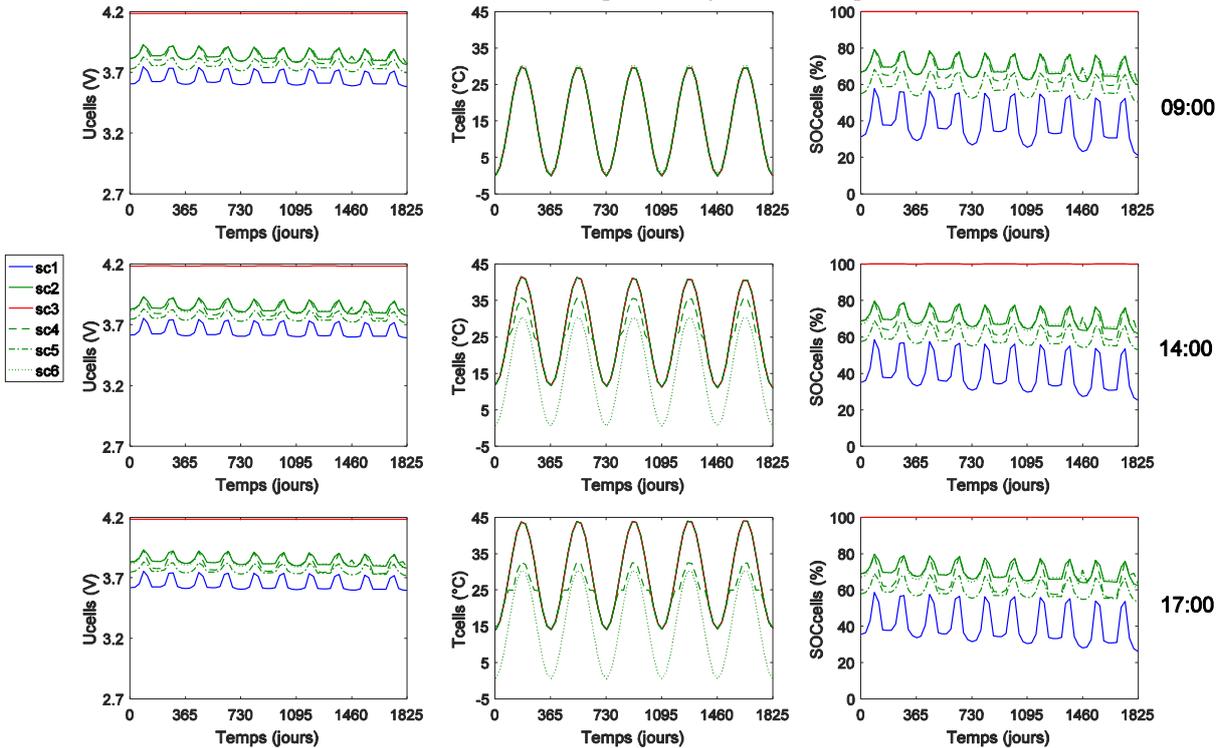


Figure V-23 Évolution des moyennes des tensions, températures, et SOC au cours du vieillissement : données du sixième jour (weekend) de chaque mois

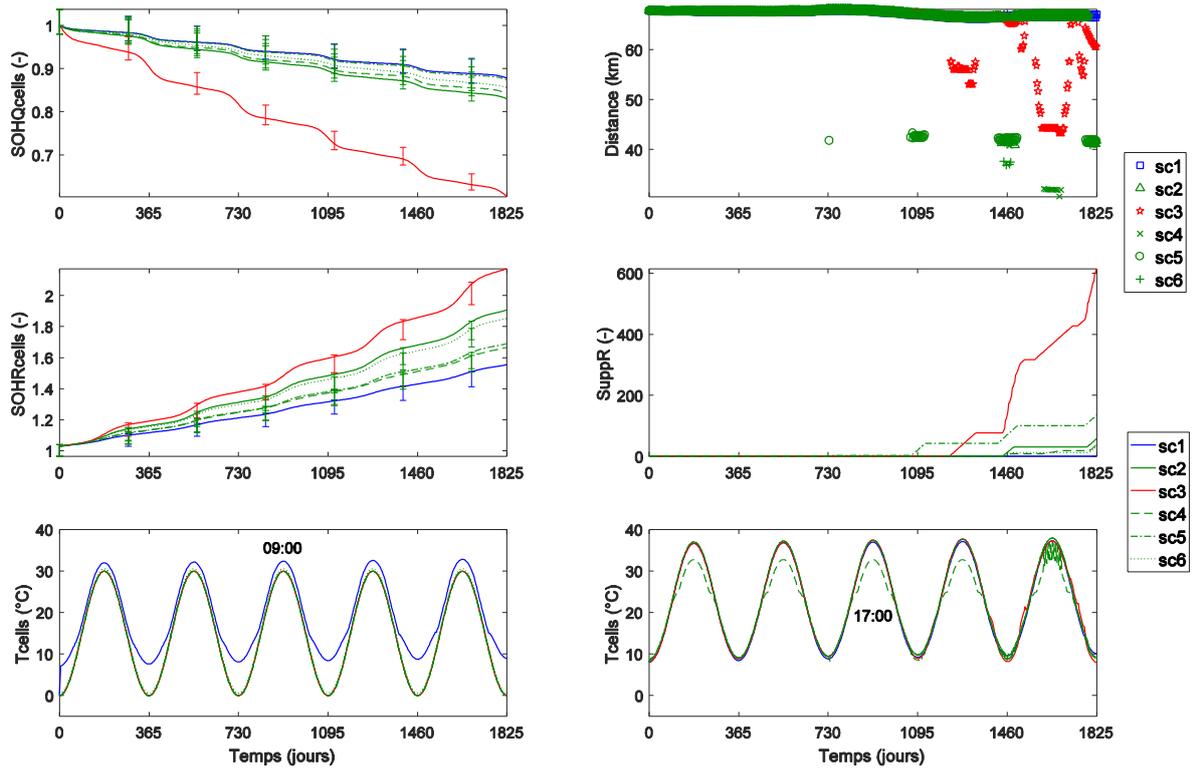


Figure V-24 Évolution au cours du vieillissement de l'état de santé de la batterie, des nombres de kilomètres parcourus et du nombre des recharges supplémentaires : données affichées le 1^{er} et le 5^{ème} jour de chaque semaine à 17 :00

La Figure V-24 illustre l'évolution de l'état de santé du module au cours du vieillissement pour les différents scénarios. De même, la distance parcourue et les recharges supplémentaires cumulées à chaque fois que la tournée du livreur n'a pas été totalement effectuée. Les températures moyennes du module relevées au début et à la fin de la tournée sont affichées afin d'interpréter les résultats obtenues.

D'après la Figure V-24, le pack 3 a subi le plus d'endommagement suivi des packs 2, 4, 5, 6 et finalement le pack 1.

En effet, le pack 3 reste à *SOC* 100 % pendant 80 % du temps d'utilisation, ce qui augmente exponentiellement sa vitesse de dégradation. Les autres packs demeurent 80 % du temps à un *SOC* intermédiaire compris entre 40 et 80 %, ce qui est plus favorable à leur durabilité. Ceci reste aussi valable pour les scénarios 2 et 1 pour lesquels l'écart du *SOC* pendant le vieillissement calendaire (80% du temps d'utilisation) est de + 25 %.

Pour les scénarios 4, 5, et 6, le rajout d'un système de refroidissement, la limitation du *SOC*, ou la disponibilité d'un parking souterrain sont bénéfiques pour la durabilité des packs correspondants. D'après la Figure V-24, le système de refroidissement a permis de réduire l'augmentation de la résistance de 20 % par rapport au scénario 2 mais dans une moindre mesure pour la capacité du module. De même, la limitation du *SOC* du pack 5 à 90 % a permis d'avoir un vieillissement équivalent au scénario 1 au niveau de la capacité. Toutefois, l'augmentation de la résistance est 10 % supérieure par rapport au scénario 1, en raison de l'auto-échauffement supplémentaire et de l'augmentation des niveaux de courants à puissance

égale. Pour le scénario 6, limiter l'auto-échauffement du véhicule (garé à l'ombre) est bénéfique aussi au niveau de la durabilité.

Toutefois, une stratégie en faveur de la durabilité peut ne pas être compatible avec l'usage du véhicule. En effet d'après la Figure V-24 (distance parcourue), la limitation du SOC à 90 % (sc 6) n'a pas permis au véhiculé 5 d'exécuter une tournée complète pendant les jours 729, 731 et 735 (jours les plus froids de la 3^{ème} année). De même, ceci devient de plus marqué à la même période des années suivantes. En effet, par grand froid les accessoires de confort (chauffage) consomment de l'ordre de 6 kWh ce qui diminue nettement l'autonomie du véhicule.

Le scénario 3, où le vieillissement est le plus élevé, a permis de couvrir la mission jusqu'au jour 1227. En effet, la recharge lente est compatible avec le froid et garantie une énergie suffisante pour effectuer la mission. Toutefois, le vieillissement rapide diminue les performances du pack qui ne garantit plus les besoins énergétique quand les accessoires de confort du véhicule sont actifs.

Le nombre de jours où la tournée du livreur a été exécutée en partie au cours des cinq années simulées (1305 jours travaillés) est résumé par scénario dans le Tableau V-17.

Tableau V-17 Nombre de jours où la mission du livreur est exécutée en partie

<i>Numéro du scénario</i>	<i>Nombre de jours</i>
1	0
2	58
3	614
4	38
5	135
6	32

Le scénario 1 est le seul qui a permis d'accomplir la mission du livreur tout au long des 5 premières années.

V.5. Conclusion

Dans le chapitre V, l'outil de simulation à l'échelle du véhicule a été présenté et utilisé lors d'une étude de cas.

Dans un premier lieu, le modèle électrothermique et de vieillissement, qui ont fait l'objet d'étude des chapitre II et IV, sont couplés à l'échelle de la cellule. Le modèle présenté est valable pour simuler le comportement électro-thermique-vieillessement d'une cellule unique comme celui de n cellules non connectées. Les équations du modèle sont présentées sous les deux formes, ordinaire (ODE) et algébrique (DAE, équation résolues). Ce qui permet de s'affranchir de la résolution des équations ODE et d'alléger le calcul, sans perdre en précision.

Dans un second lieu, l'interaction électrothermique entre un assemblage de n cellules connectées en série/parallèles au sein d'un pack a été présentée, grâce à des systèmes d'équations issus des lois de Kirchhoff et des lois des transferts thermiques. Le modèle d'interconnexion électrique permet de convertir et de distribuer la puissance électrique totale au niveau du pack sur les n cellules en fonction de leur résistance et leur *OCV*. Le modèle d'interconnexion thermique permet, quand à lui, de spécifier les échanges thermiques de conduction, de convection et d'advection entre les cellules et le système de gestion thermique.

Une simulation a permis de comparer deux configurations différentes de six cellules (2S3P et 3P2S) en décharge à puissance constante. Ceci a permis de souligner les différences entre ces deux montages en termes des dispersions de courants, de tensions et de températures.

Ensuite, la structure du simulateur de scénarios d'usage a été présentée, dans le but d'alimenter d'une manière simplifiée les entrées du modèle électro-thermique-vieillessement à l'échelle du pack. Ce simulateur se compose d'un simulateur de puissance moteur, de température environnante du pack batteries, du système de gestion thermique, ainsi de la consommation des accessoires.

Une semaine d'usage du véhicule est décomposée en 168 tranches d'une heure. Une seule séquence, parmi les séquences de roulage, de recharge, ou de repos est exécutée à chaque tranche. Les séquences de roulage correspondent à une succession de cycles de vitesses normalisés convertis en puissance selon les spécificités du véhicule et du terrain.

L'outil de simulation a été développé et conçu afin de pouvoir lancer un calcul parallèle multi-scénarios, ce qui a permis de simuler six scénarios avec seulement 40% de temps supplémentaire par rapport à un seul scénario.

Finalement, une étude de cas d'une activité de livraison a fait l'objet d'étude de la dernière partie de ce chapitre. Six scénarios différents, en termes de stratégies de recharge, de conception et d'utilisation pour un même usage ont été simulés et comparés.

A titre d'exemple, une recharge lente peut impacter sévèrement le vieillissement du pack, qui se trouve la majorité du temps d'utilisation à un *SOC* élevé. De même, deux recharges rapides

équivalentes en puissance mais différées dans le temps peuvent impacter différemment la durabilité du pack. De même, une limitation du *SOC* est bénéfique pour réduire le vieillissement du pack mais peut ne pas être compatible avec l'usage.

Conclusion et perspectives

Conclusion générale

Le travail effectué dans cette thèse s'inscrit dans la démarche de la prise en compte des modes de vieillissement dans la modélisation des performances de batteries lithium-ion. Le but de cette étude est de pouvoir développer un outil de simulation capable d'évaluer leur durée de vie en usage automobile. Un outil générique et transposable qui permet de simuler le comportement global d'un pack batteries au cours de sa vie afin de mettre au point des stratégies de conception et d'usage.

Le premier chapitre a permis, en premier lieu, de présenter les batteries comme un assemblage d'éléments constitutifs très réactifs avec l'air et l'eau et qui sont scellés sous un environnement anaérobie et anhydre. Ce qui montre la délicatesse de ces objets dont l'élaboration et la caractérisation fine nécessite une technologie de pointe. Dans un second lieu, les batteries sont présentées à un niveau système en tant que composant capable de fournir une énergie électrique. Cette partie a permis de souligner la forte non linéarité du comportement électro-thermique de ces éléments. L'évaluation de leur performance dépend fortement des protocoles et des conditions de mesure et nécessite une normalisation des essais. Ensuite, des assemblages commerciaux de batteries sont présentés dans le cadre d'une application automobile. Ce qui a permis de dresser la plage de variation du courant d'utilisation selon les besoins énergétique du véhicule. Cela est nécessaire à la mise en place des campagnes d'essais. À la fin du chapitre I, une cellule commerciale Kokam 12 Ah destinée à des applications de haute puissance a été caractérisée selon la norme de test IEC 62660-1 et par des tests complémentaires.

Le deuxième chapitre s'est focalisé sur la modélisation électro-thermique des cellules Li-ion. Dans un premier lieu, un état de l'art sur les modèles disponibles a permis de dégager deux familles de modèles : électrochimiques et à circuits électriques équivalents. Ces modèles sont comparés par rapport à la facilité de détermination des paramètres et la capacité à prendre en compte les effets de vieillissement. Les modèles CEE sont sélectionnés car leurs paramètres peuvent être caractérisés sans méthode intrusive. De même, ils sont basés sur des équations différentielles ordinaires dont la résolution manuelle permet d'alléger le calcul surtout si le modèle est étendu aux assemblages. Dans un second lieu, un modèle de Thévenin a été identifié par rapport à la base de données issue des tests de caractérisation de la cellule Kokam 12 Ah présentée dans le premier chapitre. Le modèle développé a été validé par la suite pour différentes conditions de températures, de courants ainsi qu'à puissance constante. À la fin du chapitre II, un nouveau concept de modèle de batterie est proposé. Il est basé sur une équation différentielle non linéaire à constante de temps dynamique. La nouvelle approche est équivalente à un modèle CEE avec n différents circuit RC parallèle mais présente l'avantage d'avoir un nombre réduit de paramètres à déterminer. Elle a été finalement validée en décharge et en relaxation sur une cellule commerciale LGChem 5,3 Ah.

Dans le troisième chapitre, un état de l'art des mécanismes et des facteurs de vieillissement les plus influents a permis de spécifier des zones de forte dégradation. Les mécanismes de vieillissement se divisent en deux groupes : d'origine physico-chimique et d'origine mécanique. Les effets des mécanismes du premier groupe se manifestent par un phénomène de croissance de couche solide issue de dépôts de produits due à la décomposition de l'électrolyte (SEI) et favorisée à haute température et à haut état de charge. De même, un mécanisme de dissolution de matière active altère les propriétés de la batterie. Il est favorisé par la surcharge et il est catalysé à haute température. Finalement, un mécanisme de vieillissement se manifeste à froid par un dépôt de lithium métallique (*Li plating*) favorisé à fort courant et haut état de charge où la polarisation de l'anode est négative vis-à-vis du potentiel du couple Li^+/Li . Les mécanismes d'origine mécanique sont dus au cyclage en courant qui induit une forte expansion/contraction de la matière active, ce qui pulvérise les électrodes et altère leur cohésion mécanique. La perte de matière active et de lithium cyclable, conséquences de ces mécanismes, font diminuer la capacité de la batterie et augmentent sa résistance, ce qui limite l'énergie et la puissance disponible.

À la fin de ce chapitre, un état de l'art a été effectué sur les modèles de vieillissement des batteries Li-ion et a permis de dégager trois grandes familles de modèles : semi-empirique, d'apprentissage et les approches fatigues. Des exemples de lois de vieillissement ont été présentés. La majorité de ces lois montrent une augmentation exponentielle de la vitesse de dégradation avec la température, l'état de charge et le courant. Toutefois, l'interaction entre ces différents facteurs et leurs effets quadratiques sur la vitesse de dégradation est traitée simplement comme une addition des effets.

Dans le chapitre IV, le modèle semi-empirique de Dakin, inspiré de la cinétique chimique, est sélectionné pour établir une loi de vieillissement temporelle par rapport à la base de données des projets antérieurs SIMSTOCK et SIMCAL. Dans un premier lieu, l'analyse du vieillissement de deux technologies différentes de cellules Li-ion a permis d'établir une loi temporelle mettant en lien les effets des facteurs influents sur la vitesse de dégradation notamment le courant, la température et l'état de charge et de déterminer un optimum d'usage. Sa structure mathématique basée sur le temps permet la continuité mathématique entre les deux modes de vieillissement calendaire et de cyclage. Dans un second lieu, nous avons proposé une nouvelle approche de calibration de cette loi de vieillissement en minimisant les essais. Finalement, une méthode de diagnostic rapide de l'état de santé basée sur une mesure de la tension de la cellule après recharge a été mise au point et validée.

Dans le chapitre V, les sous-modèles électrique, thermique et de vieillissement sont couplés au sein d'un seul modèle, dans un premier temps. La problématique du couplage multi-physique à constantes de temps éloignées a été soulignée. Dans cette étude, on s'est contenté de la transformation du système d'équations différentielles ordinaires en équations différentielles algébriques comme première solution à ce problème. Dans un second temps, des modèles d'interconnexion électrique et thermique ont permis d'étendre le modèle du niveau cellule à celui des assemblages de cellules série/parallèle. Un simulateur de scénario d'usage permettant d'alimenter le modèle électro-thermique-vieillessement à l'échelle du pack a été proposé.

La dernière partie de cette thèse s'est focalisée sur une étude de cas. Six scénarios d'un même usage qui diffèrent en termes de stratégie de recharge et de conception ont été proposés et

simulés par l'intermédiaire de l'outil de simulation développé. On a pu donc souligner l'impact de l'horaire et de la nature de la recharge sur le vieillissement. De même, la contribution d'un système de refroidissement ou d'une limitation du SOC sur la durée de vie.

Perspectives

Concernant les perspectives, on propose les améliorations proposées sur plusieurs niveaux sont classées dans ce qui suit dans l'ordre chronologique des chapitres de ce manuscrit :

1. Proposer un protocole optimal qui permet, le plus rapidement possible, d'identifier les paramètres d'un modèle électro-thermique avec un minimum d'essais.
2. Étudier la sensibilité des paramètres du modèle électrique à constante de temps dynamique en fonction de la température, de l'état de charge, du courant et du vieillissement.
3. Faire un état de l'art sur les mécanismes de vieillissement spécifique à chaque technologie de batterie. Recenser avec précision l'amplitude de chaque facteur de vieillissement à partir duquel on dépasse un certain seuil de vitesse de dégradation
4. Faire le lien entre l'erreur du modèle de vieillissement et la précision du modèle électro-thermique en dessous de laquelle les variations des facteurs de vieillissement modélisés ne sont pas significatives.
5. Valider le modèle électro-thermique-vieillessement à l'échelle des assemblages. Proposer un procédé d'assemblage innovant des cellules à différents état de santé afin d'améliorer la performance du pack et sa durée de vie.

Références

- [1] Renault Presse. (2016, Septembre) media.renault.com. [Online]. <http://media.renault.com/global/fr-fr/alliance/media/pressrelease.aspx?mediaid=81890>
- [2] (2015, Sep.) Plus de 100 000 véhicules électriques immatriculés dans le monde en 2015. [Online]. http://www.avere-france.org/Site/Article/?article_id=6267
- [3] Isabelle de Foucaud. (2016, Oct.) <http://www.lefigaro.fr/>. [Online]. <http://www.lefigaro.fr/societes/2016/10/01/20005-20161001ARTFIG00105-plus-de-100000-vehicules-electriques-circulent-aujourd-hui-en-france.php>
- [4] Michaël Torregrossa. (2017, Mars) automobile-propre. [Online]. <http://www.automobile-propre.com/france-100000-vehicules-electriques-circulation/>
- [5] (2016, Aug.) Total boucle l'acquisition de Saft. [Online]. <http://www.usinenouvelle.com/article/total-boucle-l-acquisition-de-saft.N427772>
- [6] (2016, Aug.) Tesla inaugure son usine de batteries Gigafactory. [Online]. http://www.avere-france.org/Site/Article/?article_id=6668
- [7] J. M. Tarascon and M. Armand, "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries," *Nature*, vol. 414, pp. 359-367, 2001.
- [8] P. T. Coma, E. C. Darcy, C. T. Veje, and R. E. White, "Modelling Li-Ion Cell Thermal Runaway Triggered by an Internal Short Circuit Device Using an Efficiency Factor and Arrhenius Formulations," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, no. 4, pp. 587-593, 2017.
- [9] J. M. Tarascon, A. S. Gozdz, C. Schmutz, F. Shokoohi, and P. C. Warren, "Performance of Bellcore's plastic rechargeable Li-ion batteries," *Solid State Ionics*, vol. 86-88, pp. 49-54, 1996.
- [10] M. D. Levi et al., "Solid-State Electrochemical Kinetics of Li-Ion Intercalation into $\text{Li}_{12}\text{xCoO}_2$: Simultaneous Application of Electroanalytical Techniques SSCV, PITT, and EIS," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 146, pp. 1279-1289, 1999.
- [11] Shelly Brown, "Diagnosis of the Lifetime Performance Degradation of Lithium-Ion Batteries : Focus on Power-Assist Hybrid Electric Vehicle and Low-Earth-Orbit Satellite Applications," *Thèse de Doctorat, KTH, Applied Electrochemistry*, 2008.
- [12] F. Gao and Z. Tang, "Kinetic behavior of LiFePO_4/C cathode material for lithium-ion batteries," *Electrochimica Acta*, vol. 53, pp. 5071-5075, 2008.

-
- [13] Magali Gauthier, "Électrodes négatives à base de silicium pour accumulateurs au lithium: mécanisme réactionnel à l'échelle nanométrique et optimisation des performances," *Thèse de doctorat de l'Université du Québec*, Octobre 2013.
- [14] T. Zheng and J. R. Dahn, "Applications of carbon in lithium-ion batteries," *Carbon Materials for Advanced Technologies*, pp. 341-388, 1999.
- [15] N. Takami et al., "High-power and long-life lithium-ion batteries using lithium titanium oxide anode for automotive and stationary power applications," *Journal of Power Sources*, vol. 244, pp. 469-475, 2013.
- [16] T. Ohzuku and Y. Makimura, *Chem. Lett.*, vol. 8, pp. 744-745, 2001.
- [17] L. -X. Yuan et al., *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, pp. 269-284, 2011.
- [18] H. Wang et al., "Graphene-Wrapped Sulfur Particles as a Rechargeable Lithium-Sulfur Battery Cathode Material with High Capacity and Cycling Stability," *Nano Letters*, vol. 11, pp. 2644-2647, 2011.
- [19] K. Xu, *Chem. Rev.*, vol. 104, pp. 4303-4418, 2004.
- [20] A. Jossen, "Fundamentals of battery dynamics," *Journal of Power Sources*, vol. 154, pp. 530-538, 2006.
- [21] M. Chen and G. A. Rincon-Mora, "Accurate Electrical Battery Model Capable of Predicting Runtime and I-V Performance," *IEEE Transactions on Energy Conversion*, vol. 21, no. 2, pp. 504-511, 2006.
- [22] "Secondary batteries for electric road vehicles—performance testing for lithium-ion cells," *IEC 62660-1*, 2010.
- [23] "Electrically propelled road vehicles—test specification for lithium-ion traction battery systems: high power applications," *ISO/DIS 12405-1*, 2009.
- [24] "Battery test manual for plug-in hybrid electric vehicles, U.S. Department of Energy, Rev 0," *DOE*, vol. INL/EXT-07-12536, 2008.
- [25] V. H. Johnson, A. A. Pesaran, and T. Sack, "Temperature-Dependent Battery Models for High-Power Lithium-Ion Batteries," in *17th Electric Vehicle Symposium*, Montreal, 2000.
- [26] M. Dubarry, V. Svoboda, R. Hwu, and B. Y. Liaw, "Capacity loss in rechargeable lithium cells during cycle life testing: The importance of determining state-of-charge," *Journal of Power Sources*, vol. 174, pp. 1121-1125, 2007.
- [27] C. R. Birkl, E. McTurk, M. R. Roberts, P. G. Bruce, and D. A. Howey, "A Parametric Open Circuit Voltage Model for Lithium Ion Batteries," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 162, no. 12, pp. 2271-2280, 2015.

- [28] M. Dubarry et al., "Evaluation of Commercial Lithium-Ion Cells Based on Composite Positive Electrode for Plug-In Hybrid Electric Vehicle Applications III. Effect of Thermal Excursions without Prolonged Thermal Aging," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 160, no. 1, pp. A191-A199, 2013.
- [29] M. Dubarry et al., "Evaluation of commercial lithium-ion cells based on composite positive electrode for plug-in hybrid electric vehicle applications. Part II. Degradation mechanism under 2 C cycle aging," *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 10336-10343, 2011.
- [30] M. A. Roscher and D. U. Sauer, "Dynamic electric behavior and open-circuit-voltage modeling of LiFePO₄-based lithium ion secondary batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 331-336, 2011.
- [31] Wladislaw Waag, "Adaptive algorithms for monitoring of lithium-ion batteries in electric vehicles," *Thèse de doctorat de "Fakultat fur Elektrotechnik und Informationstechnik der Rheinisch-Westfalischen"*, 2014.
- [32] V. Meşter, "Conception optimale systemique des composants des chaines de traction electrique," *Thèse de Doctorat de EC-Lille - USTL*, 2007.
- [33] Pierre Caillard, "Conception par optimisation d'une chaine de traction électrique et de son contrôle par modélisation multi-physique," *Thèse de Doctorat de l'Université Centrale de Lille*, 2015.
- [34] Advanced Vehicle Testing Activity. [Online]. <http://avt.inl.gov/phev.shtml>
- [35] Wikipedia. (2015) [Online]. https://en.wikipedia.org/wiki/Automobile_drag_coefficient
- [36] V. Ramadesigan et al., "Modeling and Simulation of Lithium-Ion Batteries from a Systems Engineering Perspective," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 159, no. 3, pp. R31-R35, 2012.
- [37] A. A. Franco, "Multiscale modelling and numerical simulation of rechargeable lithium ion batteries: concepts, methods and challenges," *RSC Advances*, vol. 3, 2013.
- [38] Yves-Alain Beh Ongueng, "Simulation atomistique Monte Carlo Cinétique des processus de croissance de couches passives sur alliage métalliques : cas des alliages Fer-Chrome," *Thèse de Doctorat de l'université Pierre et Marie Curie (Paris 6)*, 26/09/2013.
- [39] J. Newman and W. Tiedemann, "Porous-electrode theory with battery applications," *AIChE Journal*, vol. 21, pp. 24-41, 1975.
- [40] R. C. Kroeze and P. T. Krein, "Electrical battery model for use in dynamic electric vehicle simulations," in *IEEE Power Electronics Specialists Conference*, Rhodes, 15-19 June 2008.
- [41] T. S. Dao, C. P. Vyasarayani, and J. McPhee, "Simplification and order reduction of lithium-ion battery model based on porous-electrode theory," *Journal of Power Sources*, vol. 198,

- pp. 329–337, 2012.
- [42] L. Cai and R. E. White, "Mathematical modeling of a lithium ion battery with thermal effects in COMSOL Inc. Multiphysics (MP) software," *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 5985–5989, 2011.
- [43] M. D. Levi and D. Aurbrach, "Diffusion Coefficients of Lithium Ions during Intercalation into Graphite Derived from the Simultaneous Measurements and Modeling of Electrochemical Impedance and Potentiostatic Intermittent Titration Characteristics of Thin Graphite Electrodes," *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no. 23, 1997.
- [44] C. Delmas, M. Maccario, L. Ccroguennec, F. Le Cras, and F. Weill, "Lithium deintercalation in LiFePO₄ nanoparticles via a domino-cascade model," *Nature*, vol. 7, pp. 665-671, 2008.
- [45] T. R. Ferguson and M. Z. Bazant, "Phase Transformation Dynamics in Porous Battery Electrodes," *Electrochimica Acta*, vol. 146, pp. 89–97, 2014.
- [46] W. Lai and F. Ciucci, "Mathematical modeling of porous battery electrodes—Revisit of Newman's model," *Electrochimica Acta*, vol. 56, pp. 4369–4377, 2011.
- [47] R. E. White Q. Zhang, "Comparison of approximate solution methods for the solid phase diffusion equation in a porous electrode model," *Journal of Power Sources*, vol. 165, pp. 880–886, 2007.
- [48] M. M. Majdabadi, S. Farhad, M. Farkhondeh, R. A. Fraser, and M. Fowler, "Simplified electrochemical multi-particle model for LiFePO₄ cathodes in lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 275, pp. 633–643, 2015.
- [49] Dong Hyup Jeon, "Numerical modeling of lithium ion battery for predicting thermal behavior in a cylindrical cell," *Current Applied Physics*, vol. 14, no. 196-205, 2014.
- [50] R. Liu, J. Chen, J. Xun, K. Jiao, and Q. Diu, "Numerical investigation of thermal behaviors in lithium-ion battery stack discharge," *Applied Energy*, vol. 132, pp. 288–297, 2014.
- [51] R. Hausbrand, G. Cherkashinin, H. Ehrenberg, M. Gröting, and K. Albe, "Fundamental degradation mechanisms of layered oxide Li-ion battery cathode materials: Methodology, insights and novel approaches," *Materials Science and Engineering B*, vol. 192, pp. 3–25, 2015.
- [52] M. Broussely et al., "Main aging mechanisms in Li ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 146, pp. 90-96, 2005.
- [53] M. Bettge et al., "Voltage Fade of Layered Oxides: Its Measurement and Impact on Energy Density," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 160, pp. 2046-2055, 2013.
- [54] J. Christensen and J. Newman, "A Mathematical Model for the Lithium-Ion Negative Electrode Solid Electrolyte Interphase," *Journal of Electrochemical Society*, vol. 151, p.

- A1977, 2004.
- [55] Eric Prada, "Modélisation du vieillissement et optimisation de la durée de vie des batteries Li-ion de technologie LiFePO₄-graphite suivant l'usage véhicule," 23 Novembre 2012.
- [56] A. Delaille et al., "SIMCAL Project: calendar aging results obtained on a panel of 6 commercial Li-ion cells," in *224ème Electrochemical Energy Summit de l'Electrochemical Society*, 2013.
- [57] Thomas Dylan Finley, "Battery Degradation Modeling For Vehicle Applications," 2014.
- [58] C. Edouard, M. Petit, C. Forgez, J. Bernard, and R. Revel, "Parameter sensitivity analysis of a simplified electrochemical and thermal model for Li-ion batteries aging," *Journal of Power Sources*, vol. 325, pp. 482-494, 2016.
- [59] An Li, "Analyse expérimentale et modélisation d'éléments de batterie et de leurs assemblages – Application aux véhicules électriques et hybrides," 04/02/2013.
- [60] A. Cordoba-Arenas, S. Onori, and G. Rizzoni, "A control-oriented lithium-ion battery pack model for plug-in hybrid electric vehicle cycle-life studies and system design with consideration of health management," *Journal of Power Sources*, vol. 279, pp. 791-808, 2015.
- [61] Y. S. Choi and D. M. Kang, "Prediction of thermal behaviors of an air-cooled lithium-ion battery system for hybrid electric vehicles," *Journal of Power Sources*, vol. 270, pp. 273-280, 2014.
- [62] T. Wang, K. J. Tseng, J. Zhao, and Z. Wei, "Thermal investigation of lithium-ion battery module with different cell arrangement structures and forced air-cooling strategies," *Applied Energy*, vol. 134, pp. 229-238, 2014.
- [63] B. Y. Liaw, R. G. Jungst, G. Nagasubramanian, H. L. Case, and D. H. Doughty, "Modeling capacity fade in lithium-ion cells," *Journal of Power Sources*, vol. 140, pp. 157-161, 2005.
- [64] C. de Boor, *A Practical Guide to Splines*. New York: Springer-Verlag, 1978.
- [65] A. Eddahech, O. Briat, and J. M. Vinassa, "Thermal characterization of a high-power lithium-ion battery: Potentiometric and calorimetric measurement of entropy changes," *Energy*, vol. 61, pp. 432-439, 2013.
- [66] F. Kreith and M. S. Bohn, *Principles of Heat Transfer*, Harper and Row, Ed. New York, 1986.
- [67] Charles-Victor Hémerly, "Etude des phénomènes thermiques dans les batteries Li-ion," *Thèse de l'Université de Grenoble*, Novembre 2013.
- [68] A. Eddahech, O. Briat, and J. M. Vinassa, "Lithium-ion battery performance improvement based on capacity recovery exploitation," *Electrochimica Acta*, vol. 114, pp. 750- 757,

- 2013.
- [69] L. Pei, T. Wang, R. Lu, and C. Zhu, "Development of a voltage relaxation model for rapid open-circuit voltage prediction in lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 253, pp. 412-418, 2014.
- [70] I. Baghdadi, O. Briat, A. Eddahech, P. Gyan, and J. M. Vinassa, "Electro-thermal model of lithium-ion batteries for electrified vehicles applications," in *IEEE (ISIE)*, Buzios, 2015.
- [71] J. Vetter et al., "Ageing mechanisms in lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 147, pp. 269-281, 2005.
- [72] Rachid Yazami, "Surface chemistry and lithium storage capability of the graphite±lithium electrode," *Electrochimica Acta*, vol. 45, pp. 87-97, 1999.
- [73] K. Edstrom, M. Herstedt, and D. P. Abraham, "A new look at the solid electrolyte interphase on graphite anodes in Li-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 153, pp. 380-384, 2006.
- [74] Y. -B. He et al., "Effect of solid electrolyte interface (SEI) film on cyclic performance of Li₄Ti₅O₁₂ anodes for Li ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 239, pp. 269-276, 2013.
- [75] M. Fleischhammer, T. Waldmann, G. Bisle, B. I. Hogg, and M. Wohlfahrt-Mehrens, "Interaction of cyclic ageing at high-rate and low temperatures and safety in lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 274, pp. 432-439, 2015.
- [76] H. P. Lin et al., "Low-Temperature Behavior of Li-Ion Cells," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 04, pp. 71-73, 2001.
- [77] M. Petzl, M. Kasper, and M. A. Danzer, "Lithium plating in a commercial lithium-ion battery - A low temperature aging study," *Journal of Power Sources*, vol. 275, pp. 799-807, 2015.
- [78] X.B. Cheng, R. Zhang, C. Z. Zhao, J. G. Zhang, and Q. Zhang, "A Review of Solid Electrolyte Interphases on Lithium Metal Anode," *Advanced Science*, vol. 3, 2015.
- [79] J. Cannarella and C. B. Arnold, "Stress evolution and capacity fade in constrained lithium-ion pouch cells," *Journal of Power Sources*, vol. 245, pp. 745-751, 2014.
- [80] J. H. Lee, H. M. Lee, and S. Ahn, "Battery dimensional changes occurring during charge/discharge cycles—thin rectangular lithium ion and polymer cells," *Journal of Power Sources*, vol. 191-121, pp. 833-837, 2003.
- [81] R. Yazami and Y. Reynier, "Thermodynamics and crystal structure anomalies in lithium-intercalated graphite," *Journal of Power Sources*, vol. 153, pp. 312-318, 2006.
- [82] D. Linden and T. B. Reddy, *Handbook of Batteries*. New York: McGraw-Hill, 3rd ed., 2002.

- [83] N. Kızıldaş-Yavuz et al., "Synthesis, structural, magnetic and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ prepared by a sol-gel method using table sugar as chelating agent," *Electrochimica Acta*, vol. 113, pp. 313-321, 2013.
- [84] C. de las Casas and W. Li, "A review of application of carbon nanotubes for lithium ion battery anode material," *Journal of Power Sources*, vol. 208, pp. 74-85, 2012.
- [85] J. P. Maranchi, A. F. Hepp, and P. N. Kumta, "High Capacity, Reversible Silicon Thin-Film Anodes for Lithium-Ion Batteries," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 6, pp. 198-201, 2003.
- [86] H. Wu and Y. Cui, "Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries," *Nano Today*, vol. 7, pp. 414-429, 2012.
- [87] M. A. Miner, "Cumulative Damage in Fatigue," *J. of Appli. Mech.*, pp. 195-164, 1945.
- [88] Quentin Badey, "Étude des mécanismes et modélisation du vieillissement des batteries lithium-ion dans le cadre d'un usage automobile," *Thèse de Doctorat de l'Université de Paris Sud*, 22/03/2012.
- [89] Quentin Badey, "Étude des mécanismes et modélisation du vieillissement des batteries lithium-ion dans le cadre d'un usage automobile," 22 Mars 2012.
- [90] I. Laresgoiti, S. Käbitz, M. Ecker, and D. U. Sauer, "Modeling mechanical degradation in lithium ion batteries during cycling: Solid electrolyte interphase fracture," *Journal of Power Sources*, vol. 300, pp. 112-122, 2015.
- [91] A. Nuhic, T. Terzimehic, T. Soczka-Guth, M. Buchholz, and K. Dietmayer, "Health diagnosis and remaining useful life prognostics of lithium-ion batteries using data-driven methods," *Journal of power sources*, vol. 239, pp. 680-688, 2013.
- [92] M. Safari, M. Morcrette, A. Teyssot, and C. Delacourt, "Life-Prediction Methods for Lithium-Ion Batteries Derived from a Fatigue Approach," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 157, pp. A713-A720, 2010.
- [93] M. T. Todinov, "Necessary and sufficient condition for additivity in the sens of the Palmgren-Miner rule," *Computational Materials Science*, vol. 21, pp. 101-110, 2001.
- [94] M. Petit, E. Prada, and 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*, vol. 172, pp. 398-407, 2016.
- [95] T. W. Dakin, "Electrical Insulation Deterioration Treated as a Chemical Rate Phenomenon," *Electrical Insulation Deterioration*, vol. 67, pp. 113-122, 1948.
- [96] G. Mares, "Accelerated thermal ageing of an EVA compound," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 50, pp. 29-32, 1995.

-
- [97] P. Cygan and L. Laghari, "Models for insulation aging under electrical and thermal multi-stress," *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, vol. 25, no. 5, 1990.
- [98] M. Broussely et al., "Aging mechanism in Li-ion cells and calendar life predictions," *Journal of Power Sources*, vol. 97-98, pp. 13-21, 2001.
- [99] K. Smith, J. Neubauer, E. Wood, M. Jun, and A. Pesaran, "Models for Battery Reliability and Lifetime: Applications in Design and Health Management," in *Battery Congress*, Ann Arbor, Michigan, 2013.
- [100] W. Liu, C. Delacourt, C. Forgez, and S. Pelissier, "Study of graphite/NCA Li-ion Cell Degradation During Accelerated Aging Tests - Data Analysis of the SimStock Project," in *VPPC, IEEE*, Chicago, IL, 2011.
- [101] S. Grolleau et al., "Calendar aging of commercial graphite/LiFePO₄ cell e Predicting capacity fade under time dependent storage conditions," *Journal of Power Sources*, vol. 255, pp. 450-458, 2014.
- [102] E. Sarasketa-Zabala, I. Gandiaga, E. Martinez-Laserna, L. M. Rodriguez-Martinez, and I. Villarreal, "Cycle ageing analysis of a LiFePO₄/graphite cell with dynamic model validations: Towards realistic lifetime predictions," *Journal of Power Sources*, vol. 275, pp. 573-587, 2015.
- [103] M. Ecker et al., "Development of a lifetime prediction model for lithium-ion batteries based on extended accelerated aging test data," *Journal of Power Sources*, vol. 215, pp. 248-257, 2012.
- [104] J. Schmalstieg, S. Käbitz, M. Ecker, and D. U. Sauer, "A holistic aging model for Li(NiMnCo)₂O₂ based 18650 lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 257, pp. 325-334, 2014.
- [105] J. Wang, J. Purewal, and M. W. Verbrugge, "Degradation of lithium ion batteries employing graphite negatives and nickel-cobalt-manganese oxide + spinel manganese oxide positives: Part 1, aging mechanisms and life estimation," *Journal of Power Sources*, vol. 269, pp. 937-948, 2014.
- [106] R. Spotnitz, "Simulation of capacity fade in lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 113, pp. 72-80, 2003.
- [107] Akram Eddahech, "Modélisation du vieillissement et détermination de l'état de santé de batteries lithium-ion pour application véhicule électrique et hybride," *Thèse de Doctorat de l'Université de Bordeaux*, 2013.
- [108] O. Gérard, J. Patillon, and F. d'Alché Buc, "Neural network adaptive modeling of battery discharge behavior," in *Artificial Neural Networks—ICANN'97*, 1997.
- [109] A. Mellit, M. Benghanem, and S. A. Kalogirou, *Renew. Energy*, vol. 32, pp. 285-313.

-
- [110] Z. Zhang, J. Wang, and X. Wang, "An improved charging/discharging strategy of lithium batteries considering depreciation cost in day-ahead microgrid scheduling," *Energy Conversion and Management*, vol. 105, pp. 675-684, 2015.
- [111] A. Palmgren, *Ball and Roller Bearing Engineering*, vol. 1, pp. 82-84, 1945.
- [112] T. M. Layadi, G. Champenois, M. Mostefai, and D. Abbes, "Lifetime estimation tool of lead-acid batteries for hybrid power sources design," *Simulation Modelling Practice and Theory*, vol. 54, pp. 36-48, 2015.
- [113] J. Dambrowski, S. Pichlmaier, and A. Jossen, "Mathematical methods for classification of state-of-charge time series for cycle lifetime prediction," in *Advanced Automotive Battery Conference Europe*, 2012.
- [114] P. Gyan et al., "Experimental Assessment of Battery Cycle Life Within the SIMSTOCK Research Program," in *Oil and Gas Science and Technology, Institut Français du Pétrole*, (68), pp. 137-147, 2013.
- [115] M. Makdessi, A. Sari, and P. Venet, "Metallized polymer film capacitors ageing law based on capacitance degradation," *Microelectronics Reliability*, vol. 54, pp. 1823-1827, 2014.
- [116] L. Su et al., "Path dependence of lithium ion cells aging under storage conditions," *Journal of Power Sources*, vol. 315, pp. 35-46, 2016.
- [117] G. Suri and S. Onori, "A control-oriented cycle-life model for hybrid electric vehicle lithium-ion batteries," *Energy*, vol. 96, pp. 644-653, 2016.
- [118] K. J. Laidler S. Glasstone and H. E. Eyring, *The theory of rate processes*. NY: McGraw Hill , 1941.
- [119] P. H. G. Allen and A. Tustin, "The Aging Process in Electrical Insulation: A Tutorial Summary," *IEEE Transactions On Electrical Insulation*, vol. 7, no. 3, 1972.
- [120] I. Baghdadi, O. Briat, J. Y. Delétage, P. Gyan, and J. M. Vinassa, "Lithium battery aging model based on Dakin's degradation approach," *Journal of Power Sources*, vol. 325, pp. 273-285, 2016, Under review (revision).
- [121] S. Paul, C. Diegelmann, H. Kabza, and W. Tillmetz, "Analysis of ageing inhomogeneities in lithium-ion battery systems," *Journal of Power Sources*, vol. 239, pp. 642-650, 2013.
- [122] T. Waldmann, M. Wilka, M. Kasper, M. Fleischhammer, and M. Wohlfahrt-Mehrens, "Temperature dependent ageing mechanisms in Lithium-ion batteries: A Post-Mortem study," *Journal of Power Sources*, vol. 262, pp. 129-135, 2014.
- [123] I. Baghdadi, O. Briat, J.Y. Delétage, P. Gyan, and J.M. Vinassa, "Chemical rate phenomenon approach applied to lithium battery capacity fade estimation," *Microelectronics Reliability*, vol. 64, pp. 134-139, 2016.

- [124] I. Baghdadi, O. Briat, P. Gyan, and J. M. Vinassa, "Lithium Battery Aging Model Based on Chemical Rate Approach," in *Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)*, Hangzhou, 2016.
- [125] R. A. Fisher, "Tests of Significance in Harmonic Analysis," *Proceedings of the Royal Society of London*, vol. 125, pp. 54-59.
- [126] T. Tevi and A. Takshi, "Modeling and simulation study of the self-discharge in supercapacitors in presence of a blocking layer," *Journal of Power Sources*, vol. 273, pp. 857-862, 2015.
- [127] W. Waag, C. Fleischer, and D. U. Sauer, "Critical review of the methods for monitoring of lithium-ion batteries in electric and hybrid vehicles," *Journal of Power Sources*, vol. 258, pp. 321-339, 2014.
- [128] J. T. B. A. Kessels, B. Rosca, H. J. Bergveld, and P. P. J. van den Bosch, "On-line battery identification for electric driving range prediction," in *in proc. of 7th IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)*, Chicago (USA), 2011.
- [129] H. Dong, X. Jin, Y. Lou, and C. Wang, "Lithium-ion battery state of health monitoring and remaining useful life prediction based on support vector regression-particle filter," *Journal of Power Sources*, vol. 271, pp. 114-123, 2014.
- [130] G. Bai, P. Wanga, C. Hub, and M. Pecht, "A generic model-free approach for lithium-ion battery health management," *Applied Energy*, vol. 135, pp. 247-260, 2014.
- [131] C. Hu, G. Jain, P. Tamirisa, and T. Gorka, "Method for estimating capacity and predicting remaining useful life of lithium-ion battery," *Applied Energy*, vol. 126, pp. 182-189, 2014.
- [132] Y. Zou, X. Hu, H. Ma, and S. E. Li, "Combined State of Charge and State of Health estimation over lithium-ion battery cell cycle lifespan for electric vehicles," *Journal of Power Sources*, vol. 273, pp. 793-803, 2015.
- [133] M. Dubarry, V. Svoboda, R. Hwu, and B. Y. Liaw, "Incremental Capacity Analysis and Close-to-Equilibrium OCV Measurements to Quantify Capacity Fade in Commercial Rechargeable Lithium Batteries," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 10, pp. 454-457, 2006.
- [134] P. Liu et al., "Aging mechanisms of LiFePO₄ batteries deduced by electrochemical and structural analyses," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 175, pp. 499-507, 2010.
- [135] Y. Zheng, L. Lu, X. Han, J. Li, and M. Ouyang, "LiFePO₄ battery pack capacity estimation for electric vehicles based on charging cell voltage curve transformation," *Journal of Power Sources*, vol. 226, pp. 33-41, 2013.
- [136] Elie Riviere, "Caractérisation de l'état de santé de batteries lithium à partir de l'observation du comportement de la batterie durant les sollicitations fonctionnelles d'un véhicule électrique," *Thèse de l'Université de Grenoble*, 2016.

- [137] A. Eddahech, O. Briat, and J. M. Vinassa, "Determination of lithium-ion battery state-of-health based on constant-voltage charge phase," *Journal of Power Sources*, vol. 258, pp. 218-227, 2014.
- [138] I. Baghdadi, O. Briat, and J. M. Vinassa, "Procédé d'évaluation de l'état de santé d'une batterie électrochimique," FR1561869, Décembre 04, 2015.
- [139] I. Baghdadi, O. Briat, P. Gyan, and J. M. Vinassa, "State of health assessment for lithium batteries based on voltage-time relaxation measure," *Electrochimica Acta*, vol. 194, pp. 461-472, 2016.
- [140] I. Baghdadi, O. Briat, P. Gyan, and J. M. Vinassa, "Dynamic Battery Aging Model: Representation Of Reversible Capacity Losses Using First Order Model Approach," in *IEEE (VPPC)*, Montréal, 2015.
- [141] Sadok Hmam, "Méthodologie de conception optimale de chaines de conversion et de stockage de l'énergie électrique," *Thèse de Doctorat de l'Université de Nantes*, Novembre 2016.
- [142] S. Hmam, J.-C. Olivier, S. Bourguet, and L. Loron, "A cycle-based and multirate approach for power system simulation application to the ageing estimation of a supercapacitor-based ferry," *Journal of Energy Storage*, vol. 8, pp. 175-184, 2016.
- [143] Benjamin J. Yurkovich, "Electrothermal Battery Pack Modeling and Simulation," *Master en sciences de l'Université de Ohio State, USA*, 2010.
- [144] Heesung Park, "A design of air flow configuration for cooling lithium ion battery in hybrid electric vehicles," *Journal of Power Sources*, vol. 239, pp. 30-36, 2013.
- [145] National Climatic Data Center. [Online]. <http://www.ncdc.noaa.gov/>
- [146] European Climate Assessment and Dataset. [Online]. <http://eca.knmi.nl/>
- [147] lepanneausolaire. [Online]. <http://www.lepanneausolaire.net/l-enseillement-france.php>
- [148] automobiledimension. [Online]. <http://fr.automobiledimension.com/dimensions-voitures-renault.html>

Annexes

Annexes-Tableau 1 Q en Ah mesurée en décharge à différent T_{amb} et I. Cellule Kokam 12 Ah neuve

I (A)/ T_{amb} (°C)	-20	0	25	45
-4	8,73	11,23	13,01	13,36
-12	7,48	10,43	12,39	13,35
-24	7,35	10,07	11,95	13,23
-90 W	7,35	9,89	11,84	13,14

Annexes-Tableau 2 Q_{CCV} en Ah mesurée en décharge à différent T_{amb} et I. Cellule Kokam 12 Ah neuve

I (A)/ T_{amb} (°C)	-20	0	25	45
-4	10,26	12,22	13,37	13,42
-12	10,04	12,26	13,38	13,45
-24	10,07	12,22	13,39	13,47
-90 W	10,06	12,40	13,40	13,47

Annexes-Tableau 3 OCV_{dch} mesuré en décharge (1 C, 1 h repos, fin de décharge en CV) à différent T_{amb} . Cellule Kokam 12 Ah neuve

T_{amb} (°C)	-20											
Ah_{dch} (Ah)	0	2,397	4,242	6,075	7,085	7,358	7,58	10,264				
OCV (V)	4,185	3,91	3,748	3,638	3,599	3,598	3,596	3,477				
T_{amb} (°C)	0											
Ah_{dch} (Ah)	0	1,197	2,602	4,007	5,412	6,801	8,11	9,349	10,54	11,45	12,22	
OCV (V)	4,186	4,062	3,942	3,821	3,734	3,671	3,63	3,59	3,538	3,492	3,4	
T_{amb} (°C)	25											
Ah_{dch} (Ah)	0	1,197	2,587	3,836	5,086	6,335	7,585	8,834	10,08	11,33	13,24	
OCV (V)	4,193	4,073	3,957	3,865	3,763	3,701	3,663	3,632	3,579	3,524	2,980	
T_{amb} (°C)	45											
Ah_{dch} (Ah)	0	1,197	2,447	3,697	4,946	6,196	7,446	8,696	9,945	11,19	13,42	
OCV (V)	4,179	4,064	3,96	3,867	3,765	3,706	3,668	3,636	3,574	3,52	2,84	

Annexes-Tableau 4 R_{int} en $m\Omega$ à 10 s pour différent I , SOC et T_{amb} pour une cellule Kokam 12 Ah neuve

SOC_{eng} (%)	80			
I (A)/T_{amb} (°C)	-20	0	25	45
-4	90,5	19,5	4	2
-12	56,75	17,83	4,16	2,16
-60	-	10,93	3,85	2,15
-120	-	8,25	3,42	2
SOC_{eng} (%)	65			
I (A)/T_{amb} (°C)	-20	0	25	45
-4	89,75	18,75	4,5	2,5
-12	57,08	16,91	4,41	2,41
-60	-	11,01	3,66	2,26
-120	-	8,64	3,37	2,06
SOC_{eng} (%)	50			
I (A)/T_{amb} (°C)	-20	0	25	45
-4	95,75	20	4	2
-12	60,83	18,16	3,91	2,08
-60	-	12,08	3,71	1,95
-120	-	-	3,42	1,9
SOC_{eng} (%)	35			
I (A)/T_{amb} (°C)	-20	0	25	45
-4	102,75	23	4	2
-12	64,66	21	4	2,08
-60	-	14,38	3,93	2,03
-120	-	-	3,69	1,95
SOC_{eng} (%)	20			
I (A)/T_{amb} (°C)	-20	0	25	45
-4	104,25	31	4,25	2,25
-12	65,75	29,83	4,5	2,16
-60	-	-	4,5	2,1
-120	-	-	4,34	2,12
SOC_{eng} (%)	80			
I (A)/T_{amb} (°C)	-20	0	25	45
4	-	19,5	4	2
12	-	17,416	3,75	2
60	-	-	3,45	1,9
120	-	-	-	1,9
SOC_{eng} (%)	65			
I (A)/T_{amb} (°C)	-20	0	25	45
4	89,25	18,75	4	2,25
12	-	16,75	4,16	2,25
60	-	-	3,66	2,033
120	-	-	3,35	1,98
SOC_{eng} (%)	50			
I (A)/T_{amb} (°C)	-20	0	25	45
4	91,75	20,75	3,75	2
12	-	17,66	3,66	2
60	-	-	3,38	1,88
120	-	-	3,16	1,84
SOC_{eng} (%)	35			
I (A)/T_{amb} (°C)	-20	0	25	45
4	95	22,25	4	2
12	-	19	3,91	2
60	-	-	3,5	1,83
120	-	-	3,21	1,8
SOC_{eng} (%)	20			
I (A)/T_{amb} (°C)	-20	0	25	45
4	97	25,5	4,25	2,25
12	-	21,16	4,25	2,16
60	-	-	3,91	1,96
120	-	-	3,50	2,0