

## Table des matières

Résumé.....	iii
Remerciements.....	v
Table des matières.....	vii
Liste des tableaux.....	xiii
Liste des figures .....	xiv
Liste des symboles .....	xx
Liste des acronymes.....	xxii
Introduction.....	1
Contexte de la recherche.....	1
Problématique de recherche.....	2
Objectifs de la recherche .....	3
Méthodologie de recherche.....	4
Structure de la thèse.....	5
Chapitre 1 - Contexte et problématique .....	7
1.1 Contexte de l'électrification .....	7
1.1.1 Défis du secteur transport .....	7

1.1.2	Solutions .....	8
1.2	Électrification de la chaine de traction .....	9
1.3	Intégration dans un véhicule électrifié .....	10
1.4	Les batteries lithium-ion.....	12
1.4.1	Présentation et fonctionnement.....	12
1.4.2	Les accumulateurs Lithium.....	13
1.4.3	Les différents constituants d'une cellule Li-ion .....	15
1.4.4	Caractéristiques d'une cellule électrochimique .....	19
1.5	Comportement électrothermique des accumulateurs Li-ion .....	23
1.5.1	Influence de la haute température .....	23
1.5.2	Influence de la basse température .....	25
1.6	Vieillessement des accumulateurs Li-ion .....	29
1.6.1	Types de vieillissement.....	29
1.6.2	Mécanisme de dégradation .....	32
1.6.3	Influence de la température.....	37
1.7	Gestion thermique d'un pack .....	40
1.7.1	Contexte .....	41
1.7.2	Gestion par air.....	42
1.7.3	Gestion liquide .....	45

1.7.4	Système externe/interne.....	47
1.7.5	Matériaux à changement de phases .....	48
1.7.6	Chauffage par courant alternatif .....	49
1.8	Conclusion.....	50
Chapitre 2 - Étude électrothermique d'un pack de cellules Li-ion. ....		52
2.1	Contexte de l'étude électrothermique.....	53
2.2	Étude électrothermique d'un pack Li-ion.....	55
2.2.1	Présentation du banc d'essai .....	56
2.2.2	Présentation du protocole expérimental.....	57
2.2.3	Résultats de l'étude sur une seule cellule .....	62
2.2.4	Résultats de l'étude sur un pack .....	65
2.2.5	Conclusion sur l'étude électrothermique .....	70
2.3	État de l'art de la modélisation électrothermique des batteries.....	70
2.3.1	Modèle électrochimique .....	71
2.3.2	Modèle empirique .....	73
2.3.3	Modèle semi-empirique .....	76
2.3.4	Modélisation thermique pour application basses températures .....	79
2.4	Modélisation électrothermique d'un pack de batteries.....	82
2.4.1	Principe du modèle électrothermique .....	82

2.4.2	Représentation électrique d'une cellule .....	84
2.4.3	Représentation thermique d'une cellule .....	89
2.4.4	Modèle électrothermique d'un pack de cellules Li-ion .....	92
2.5	Validation du modèle .....	93
2.5.1	Modèle électrothermique d'une cellule .....	93
2.5.2	Modèle électrothermique d'un pack .....	95
2.6	Conclusion de l'étude expérimentale .....	96
Chapitre 3 - Étude de vieillissement d'une cellule Li-ion en conditions		
	hivernales .....	99
3.1	Étude de vieillissement d'une cellule Li-ion .....	100
3.1.1	Présentation du banc d'essai .....	100
3.1.2	Types de vieillissement.....	101
3.1.3	Présentation du protocole expérimental pour le vieillissement par cyclage .....	102
3.1.4	Présentation du protocole expérimental pour le vieillissement calendaire .....	104
3.1.5	Caractérisations périodiques .....	104
3.1.6	Résultats du vieillissement par cyclage .....	106
3.1.7	Résultats du vieillissement calendaire .....	111
3.2	État de l'art de la modélisation du vieillissement des batteries.....	115

3.2.1	Modèle électrochimique .....	115
3.2.2	Modèle empirique .....	117
3.2.3	Modèle semi-empirique .....	119
3.2.4	Modélisation du lithium plating.....	120
3.3	Modélisation du vieillissement de cellules LFMP .....	124
3.3.1	Description générale du modèle .....	124
3.3.2	Modélisation des pertes calendaire .....	127
3.3.3	Modélisation des pertes par cyclage .....	130
3.3.4	Modélisation de l'augmentation de la résistance interne.....	131
3.4	Validation du modèle .....	133
3.5	Conclusion de l'étude de vieillissement.....	135
Chapitre 4 - Gestions thermiques d'un véhicule hybride.....		137
4.1	Cadre de l'étude.....	138
4.2	Description du problème .....	139
4.2.1	Scénario principal .....	139
4.2.2	Hypothèses.....	140
4.2.3	Variation des paramètres du scénario .....	141
4.3	Modification du modèle électrothermique .....	142
4.4	Le critère d'optimisation .....	145

4.4.1	Coût en dégradation .....	146
4.4.2	Coût en énergie perdue après 15h.....	148
4.5	Programmation dynamique .....	149
4.6	Résultat de l'optimisation.....	152
4.7	Autres paramètres influençant la solution .....	156
4.7.1	La température ambiante .....	157
4.7.2	Le coût en dégradation.....	158
4.7.3	Le temps d'arrêt .....	160
4.8	Conclusion.....	161
Chapitre 5 - Conclusion .....		163
Références.....		168
Annexe A – Banc expérimental pour les essais électrothermiques à basses températures.....		182
Annexe B – Présentation du véhicule Némó .....		187
Annexe C – Banc expérimental pour les essais de vieillissement à basses température .....		189
Annexe D – Autres tests pour les essais de vieillissement à basses températures.....		192

## Liste des tableaux

Tableau 1-1	Récapitulatif des mécanismes de vieillissement [43].....	36
Tableau 2-1	Coûts matériaux en \$/kg [75].....	57
Tableau 2-2	Récapitulatif des douze essais. ....	64
Tableau 2-3	Description des paramètres utilisés pour le modèle thermique. ....	91
Tableau 3-1	Récapitulatif des essais de cyclage à 25°C.....	107
Tableau 3-2	Récapitulatif des essais de cyclage à 0°C.....	110
Tableau 3-3	Récapitulatif des essais de cyclage à -20°C. ....	111
Tableau 3-4	Récapitulatif des essais calendaire à -20°C.....	114
Tableau 4-1	Caractéristiques des éléments chauffants.....	145
Tableau 4-2	Résultats de l'optimisation pour les trois stratégies. ....	156

## Liste des figures

Figure 1. 1	Répartition des sources d'émissions de gaz à effet de serre par secteur au Canada par Environnement Canada (2010) ( <a href="https://www.ec.gc.ca">https://www.ec.gc.ca</a> ).....	8
Figure 1. 2	Diagramme de Ragone d'éléments de stockages électrochimiques pour la traction automobile [11].....	10
Figure 1. 3	Évolution des différents coûts des constituants d'un pack [12]. ....	11
Figure 1. 4	À gauche : densité d'énergie des principaux dispositifs de stockage d'énergie. À droite : caractéristiques des batteries Li-ion [13] .....	13
Figure 1. 5	Principe d'un accumulateur Li-ion.....	14
Figure 1. 6	Courbes potentiel en fonction des capacités spécifiques pour les différents matériaux de la cathode [14]. ....	16
Figure 1. 7	Différents designs d'une cellule lithium-ion. ....	19
Figure 1. 8	Évolution de la résistance interne en fonction de la température [20]. ....	24
Figure 1. 9	Impact d'une brusque variation de température extérieure (de 23 à 50°C) sur l'évolution de l'OCV (en V) [21].....	25
Figure 1. 10	Influence de la température froide sur la capacité d'une cellule Li-ion [22]. ....	27
Figure 1. 11	Évolution de la résistance interne en fonction de la température [30]. ....	29
Figure 1. 12	Profils de décharge après 6 mois de calendrier pour une tension maintenue (a) ou un circuit ouvert (b) [34]. ....	30
Figure 1. 13	Évolution générale de la capacité pour un vieillissement par cyclage (a) ou un vieillissement calendaire (b) [37]. ....	31
Figure 1. 14	Représentation schématique des mécanismes de dégradation de l'interface graphite/électrolyte [43].....	33

Figure 1. 15	Mécanismes de vieillissement des matériaux de la cathode [43].	35
Figure 1. 16	Potentiel de l'électrode négative en fonction de la température [52].	39
Figure 1. 17	Évolution de l'électrode négative en fonction du lithium plating : (a) 0h de cyclage; (h) 200h de cyclage [54].	40
Figure 1. 18	Refroidissement par air [65].	44
Figure 1. 19	Gestion thermique par liquide [66].	45
Figure 1. 20	Boucle de réfrigération associée à un pack de batteries [68].	46
Figure 1. 21	Utilisation du réfrigérant pour réchauffer le pack [69].	47
Figure 1. 22	Commercialisation des matériaux à changement de phase (All Cell technologies) ( <a href="https://www.allcelltech.com">https://www.allcelltech.com</a> ).	49
Figure 2. 1	Véhicule élévateur hybride Posiplus® <a href="http://www.posi-plus.com/fr/">http://www.posi-plus.com/fr/</a> .	54
Figure 2. 2	Pack de batteries Lithium-ion intégrées au système hybride Posiplus® [74].	55
Figure 2. 3	Banc d'essais.	56
Figure 2. 4	Schémas du protocole pour la caractérisation à froid des cellules Li-ion. (Les durées de chacune des étapes ne sont pas nécessairement identiques).	58
Figure 2. 5	Évolution de la température $T_{core}$ lors de l'étape de conditionnement thermique à $-10^{\circ}\text{C}$ .	59
Figure 2. 6	Courbe de décharges pour trois différents courants à une température initiale de $25^{\circ}\text{C}$ et évolution de la température de batterie.	63
Figure 2. 7	Courbe de décharges pour trois différents courants à une température initiale de $0^{\circ}\text{C}$ et évolution de la température de batterie.	63
Figure 2. 8	Courbe de décharges pour trois différents courants à une température initiale de $-10^{\circ}\text{C}$ avec l'évolution la température de batterie.	63

Figure 2. 9	Courbe de décharges pour trois différents courants à une température initiale de -20°C avec l'évolution la température de batterie. ....	63
Figure 2. 10	Profil d'accélération utilisé pour la validation du modèle électrothermique. ....	66
Figure 2. 11	Emplacement des thermocouples sur le pack Li-ion. ....	67
Figure 2. 12	Évolution thermique des quatre thermocouples lors d'une décharge à un courant constant de 100A (1C). ....	68
Figure 2. 13	Caractérisation par profil de conduite du pack Li-ion à trois températures. ....	69
Figure 2. 14	Variation de la température des cellules 1 et 2 lors de leur sollicitation à plusieurs températures d'opération. ....	69
Figure 2. 15	Modélisation de l'électrode poreuse de Doyle et Fuller [88]. ....	72
Figure 2. 16	Formation du réseau neuronal [93] ....	74
Figure 2. 17	Circuit de Randles [101]. ....	76
Figure 2. 18	Schémas du modèle 2D de Yi <i>et al</i> [108]. ....	80
Figure 2. 19	Modèle thermique de Bhide et Sachin [109]. ....	81
Figure 2. 20	Schéma du modèle électrothermique. ....	84
Figure 2. 21	Schéma du circuit équivalent [39]. ....	85
Figure 2. 22	Test de caractérisation par pulse de courant de 100A. ....	87
Figure 2. 23	Résultat d'indentification des paramètres du modèle électrothermique. En haut à gauche : courbe tension à vide à différents courants et température. En haut à droite : évolution de la résistance ohmique en fonction de la température et du SOC. En bas : évolution des paramètres du dipôle RC en fonction de la température et du SOC ....	88
Figure 2. 24	Schéma du modèle thermique. ....	90
Figure 2. 25	Schéma du modèle thermique du pack. ....	93
Figure 2. 26	Première validation du modèle. A gauche : courbes expérimentale et de simulation de la température de la cellule et de la surface à 0°C et pour un courant de décharge de 300A. A	

	droite : caractérisation de décharges à 100A pour quatre températures ambiantes. ....	94
Figure 2. 27	Évolutions de l'énergie d'une cellule à trois températures basses (0°C, -10°C et -20°C) données par la simulation et l'expérience pour une décharge constante de 1C (100A). ....	95
Figure 2. 28	Deuxième validation du modèle. À gauche : courbes expérimentale et de simulation de la tension de la cellule sous un courant aléatoire à 0°C. À droite : courbes expérimentale et de simulation de la température de la cellule sous un courant aléatoire à -20°C. ....	96
Figure 2. 29	Courbes de décharge de deux cellules, neuve et usée. ....	97
Figure 3. 1	A – Cycle de conduite utilisé pour les tests de vieillissement. B – Microcycle NEDC .....	103
Figure 3. 2	Protocole pour la caractérisation périodique. ....	105
Figure 3. 3	Résultat du vieillissement par cyclage à 25°C. À gauche : évolution des capacités. À droite : évolution de la température. ....	107
Figure 3. 4	Résultat du vieillissement par cyclage à 0°C. À gauche : évolution des capacités. À droite : évolution de la température. ....	109
Figure 3. 5	Résultat du vieillissement par cyclage à -20°C. À gauche : évolution des capacités. À droite : évolution de la température. ....	110
Figure 3. 6	Évolution des résistances internes pour les vieillissements par cyclage (25°C et -20°C). ....	111
Figure 3. 7	Résultat du vieillissement calendaire à -20°C. À gauche : évolution des capacités. À droite : évolution de la température. ....	113
Figure 3. 8	Évolution des résistances internes pour le vieillissement calendaire. ....	114
Figure 3. 9	Modèle de vieillissement avec comme facteur limitant la diffusion du solvant au sein de la SEI [132]. ....	116
Figure 3. 10	Modèle de vieillissement avec réduction de l'électrolyte [133]. ....	117
Figure 3. 11	Modélisation empirique des pertes calendaires [139] .....	118
Figure 3. 12	Principe du modèle de vieillissement de Legrand [145]. ....	122

Figure 3. 13	Principe de la méthodologie de l'équipe d'Omar [147] .....	123
Figure 3. 14	Modélisation des pertes calendaires par « fitting » exponentiel. ....	129
Figure 3. 15	Modélisation des pertes calendaires par « fitting » polynomial. ....	130
Figure 3. 16	Modélisation des pertes par cyclage. Le modèle n'est plus valide au-delà du critère de fin de vie (pertes de capacité supérieures à 20%). ....	131
Figure 3. 17	Modélisation de l'augmentation de la résistance interne du aux pertes par cyclage. ....	132
Figure 3. 18	Modélisation de l'augmentation de la résistance interne due aux pertes calendaires. ....	133
Figure 3. 19	Courbes de décharges 1C modélisées (lignes pleines) et expérimentales (lignes en pointillée) à 0°C.....	134
Figure 3. 20	Évolution de la température $T_{core}$ modélisée (lignes pleines) et expérimentale (lignes en pointillée) à 0°C. ....	134
Figure 4. 1	Schéma représentant l'étude de cas numéro 1.....	140
Figure 4. 2	Représentation 3D du modèle thermique avec pads chauffants et isolation. ....	144
Figure 4. 3	Courbe de la vitesse de dégradation en fonction de deux températures de fonctionnement (25°C et -20°C). ....	147
Figure 4. 4	Découpage de l'étude de cas par programmation dynamique.....	151
Figure 4. 5	Évolution des trois températures du cœur du pack pour les trois stratégies.....	155
Figure 4. 6	Évolution des courants délivrés par le pack pour les trois stratégies.....	156
Figure 4. 7	Évolution des températures du cœur du pack pour trois températures ambiantes différentes : -20°C/0°C/25°C. ....	158
Figure 4. 8	Graphique de la température limite en fonction de la dégradation des coûts. ....	160
Figure A.1	Schéma du banc d'essais pour le projet.....	182

Figure A.2	Emplacement des différents thermocouples sur la cellule $\text{LiFeMnPO}_4$ avec $T_{\text{core}}$ : température d'une électrode et $T_{\text{crust}}$ température de la surface.....	184
Figure A.3	Représentation de la chambre climatique utilisée (60 L de volume utile).....	185
Figure A. 4	Charge programmable Dynaload.....	185
Figure A. 5	Source d'alimentation TS Series IV 15kW .....	185
Figure B. 1	À gauche, VEH Némó modifié. A droite, architecture du Némó modifié.....	188
Figure C. 1	Banc d'essai BT 2000 8kW 380V .....	190
Figure C. 2	Emplacement des différents thermocouples et de la connectique pour les tests de vieillissement. ....	190
Figure C. 3	Schéma du banc d'essai réalisé pour les tests de vieillissement. ....	191
Figure D. 1	Étape de « rodage ». ....	192
Figure D. 2	Caractérisations initiale et finale. ....	194

## Liste des symboles

Symbole	Définition	Unité
$A$	Facteur pré-exponentiel de la loi d'Arrhenius	Adimensionné
$c(N)$	Fonction du coût en énergie restante	Dollars américains, \$
$C$	Capacité	Ampère-heure, Ah.
$C_l$	Capacitance.	Farad, F.
$Co$	Cobalt	
$CO_2$	Dioxyde de carbone	
$C_p$	Chaleur spécifique	kJ/kg/°C
$D$	Fonction du coût de dégradation	Dollars américains, \$
$E$	Énergie	Watt-heure, Wh
$E_a$	Énergie d'activation	kJ/mol
$F$	Constante de Faraday	96500 C/mol
$I$	Courant	Ampère, A.
$J$	Critère d'optimisation	
$k$	Intervalle de temps en programmation dynamique	Secondes, s
$k_1$	Pertes de capacité par cyclage	Pourcentage, %.
$k_2$	Pertes de capacité calendaire	Pourcentage, %.
$k_3$	Augmentation de la résistance par cyclage	Pourcentage, %.
$k_4$	Augmentation de la résistance calendaire	Pourcentage, %.
$Li^+$	Ion lithium	

$Mn$	Manganèse	
$N$	Étape finale d'un problème de programmation dynamique	
$Ni$	Nickel	
$P$	Puissance	Watt, W
$Q$	Énergie ou quantité de chaleur.	Joule, J.
$Q_e$	Charge délivrée/chargée d'une cellule	Ampère-heure, Ah
$R$	Résistance.	Ohm, $\Omega$ .
$R_m$	Constante des gaz parfaits	8,314 J/mol/K
$S$	Surface de contact	Mètre carré, m <sup>2</sup>
$t$	Temps.	Seconde, s
$T_{amb}$	Température ambiante.	Celsius °C
$T_{core}$	Température du cœur de la cellule estimée à la température de la cellule.	
$T_{crust}$	Température de la surface de la cellule (croûte extérieure).	
$T_{test}$	Température de test = température de vieillissement.	
$u$	Variable de contrôle en programmation dynamique	
$U$	Énergie interne d'un système	Joule, J
$V_{cell}$	Différence de potentiel aux bornes de l'accumulateur.	Volt, V.
$x$	Variable d'état en programmation dynamique	
$Z_{eq}$	Résistance équivalente	Ohm, $\Omega$ .
$\Delta x$	Variation de l'élément $x$ (ex : $\Delta T$ : variation de la température)	

## Liste des acronymes

Acronyme	Définition	Unité
<i>AC</i>	Courant alternatif	
<i>BMS</i>	« Battery Management System », système de gestion des batteries.	
<i>BTMS</i>	« Battery Thermal Management System », système de gestion thermique des batteries.	
<i>CC</i>	« Constant current », Courant Constant.	
<i>CCF</i>	Facteur de correction de la capacité	
<i>CF</i>	Caractérisation finale	
<i>CI</i>	Caractérisation initiale	
<i>CP</i>	Caractérisation périodique	
<i>CV</i>	« Constant voltage », Tension Constante.	
<i>DE</i>	Évolution différentielle	
<i>DOD</i>	Profondeur de décharge	Pourcentage, %.
<i>E.m</i>	Force électromotrice	Volt,V
<i>GES</i>	Gaz à effet de serre.	
<i>IRH</i>	Institut de recherche sur l'hydrogène	
<i>Li</i>	Lithium	
<i>Li-ion</i>	Lithium-ion.	
<i>Li-Métal</i>	Lithium-Métal	
<i>LCO</i>	Lithium cobalt oxide	
<i>LFMP</i>	Lithium fer manganèse phosphate (LiFeMnPO <sub>4</sub> )	
<i>LFP</i>	Lithium fer phosphate	

<i>LMO</i>	Lithium manganèse oxide	
<i>LTO</i>	Lithium titanate oxide	
<i>MCI</i>	Moteur à combustion interne.	
<i>ME</i>	Moteur électrique.	
<i>MT</i>	Moteur thermique.	
<i>Ni-Cd</i>	Nickel-Cadmium	
<i>NCA</i>	Nickel cobalt aluminium	
<i>Ni-MH</i>	Nickel-hydrure métallique	
<i>NEDC</i>	Nouveau cycle européen de conduite	
<i>NMC</i>	Nickel manganèse cobalt	
<i>NREL</i>	« National Renewable Energy Laboratory »	
<i>OCV</i>	Tension de circuit ouvert	Volt,V
<i>PàC</i>	Pile à combustible.	
<i>PCM</i>	Matériaux à changement de phases	
<i>PD</i>	Programmation dynamique	
<i>RCF</i>	Facteur de correction de la résistance	
<i>SEI</i>	« Solid/Electrolyte Interface », Interface électrolyte/solide.	
<i>SOC</i>	State-Of-Charge, état de charge.	Pourcentage, %.
<i>SOH</i>	State-Of-Health, état de santé.	
<i>SSE</i>	Système de stockage embarquée (ex: batteries, pile, etc.)	
<i>VE</i>	Véhicule électrique.	
<i>VEH</i>	Véhicule électrique hybride.	
<i>VHR</i>	Véhicule hybride rechargeable.	
<i>ΔSOC</i>	Variation de l'état de charge	Pourcentage, %.

# Introduction

## Contexte de la recherche

Aujourd'hui et pour les années à venir, le secteur des transports est en pleine mutation, en particulier le secteur automobile. Face à la pression réglementaire, la demande des clients, et la prise de conscience écologique des citoyens, les fabricants automobiles ont lancé un mouvement général de diminution des émissions de polluants et de CO<sub>2</sub> des véhicules. Le développement de véhicules hybrides et électriques s'inscrit dans cette tendance de fond.

L'électrification des transports implique d'incorporer, de façon plus ou moins massive un système de stockage électrique réversible au sein des véhicules. Aujourd'hui, les batteries lithium-ion (Li-ion) se sont imposées dans le domaine du transport, principalement du fait de leurs très bonnes performances en matière de densité énergétique. Dans la littérature, il est possible de trouver un grand nombre d'informations concernant leur vieillissement, leur modélisation ou encore leur constitution. Cependant, malgré ces atouts indéniables, cette technologie, lorsqu'elle est utilisée dans le domaine automobile, souffre de certains défauts : une faible autonomie électrique, un temps de recharge important, un coût élevé, etc. Un autre problème majeur est leur inefficacité lorsque la température d'opération est trop basse ( $<0^{\circ}\text{C}$ ) qui se traduit par la diminution de l'énergie disponible et une diminution de leur durée de vie.

## Problématique de recherche

La température d'opération n'est pas un facteur sans conséquences dans les pays où l'hiver est rude (Canada, Russie, Pays scandinaves, etc.). Par exemple, Posiplus®, une société canadienne, qui manufacture des véhicules nacelles hybrides (basé sur des batteries lithium-ion et un moteur à combustion interne (MCI)), est confronté à un problème fréquent au Canada : les performances énergétiques du système hybride chutent rapidement en conditions hivernales.

Généralement, lorsque les véhicules électrifiés ne sont pas branchés au réseau électrique, les solutions thermiques actuelles consistent à limiter la dépense d'énergie de chauffage provenant de la batterie (ou d'une source externe) afin d'être en mesure de garder le maximum d'énergie disponible à l'intérieur du pack. Ceci étant, à des températures extrêmement basses, cette configuration ne permet pas d'accéder à de grandes quantités d'énergies à cause du ralentissement des mécanismes internes à la cellule qui cachent l'énergie disponible.

De plus, les accumulateurs Li-ion ne souffrent pas seulement d'une perte énergétique à basses températures mais également d'une diminution de la durée de vie. En effet, les performances d'un accumulateur lithium-ion déclinent au cours du temps et de leur utilisation, se traduisant par une diminution de la capacité et de la puissance disponibles.

Malheureusement, cette diminution est accélérée à basses températures. Or, si l'on peut tolérer des durées de vie de l'ordre de 2 à 3 ans dans le domaine de l'électronique nomade, une batterie utilisée pour la traction d'un véhicule nécessite une durée de vie significativement plus longue. Par exemple, Nissan propose ainsi une garantie de 8 ans et 160 000 km sur le marché américain pour la Leaf [1]. Une garantie équivalente est

proposée pour la Chevrolet Volt par le constructeur GM [2]. La durée de vie de la batterie joue un rôle déterminant dans la gestion thermique car la gestion d'un pack neuf diffère de celle d'un pack vieilli. Par conséquent, notre problématique décrit une nouvelle façon de gérer thermiquement un pack Li-ion en conditions hivernales pour trouver le meilleur compromis entre l'énergie apportée aux batteries pour les réchauffer et l'énergie qu'elles pourront restituer avant leur fin de vie.

### **Objectifs de la recherche**

L'optimisation des gestions thermiques à basses températures constitue donc un levier de choix pour augmenter l'efficacité énergétique et la durée de vie. Cette thèse se situe pleinement dans cette dynamique de recherche. La maîtrise de la durée de vie ainsi que la gestion thermique des batteries lithium-ion sont des enjeux importants pour la commercialisation des véhicules électrifiés. L'objectif principal consiste à proposer des outils de modélisation permettant de concevoir un algorithme de gestion thermique d'un pack de cellules lithium-ion issues de VEHs offrant une solution thermique face à des températures d'opération très basses ( $<0^{\circ}\text{C}$ ). Les objectifs secondaires consistent à augmenter la durée de vie des batteries lithium-ion et à réduire les pertes énergétiques des batteries dans le système lorsque celles-ci sont exposées à des températures extrêmes.

Au-delà des considérations économiques, la contribution principale apportée par ce travail est la proposition d'un point de départ pour établir une méthodologie dédiée à la gestion thermique d'un véhicule électrifié en conditions hivernales. Les contributions secondaires envisagées lors de l'élaboration de ce travail sont les suivantes :

1. La proposition d'un modèle électrothermique d'un pack de cellules Li-ion validé sur des résultats expérimentaux obtenus d'actuels VEHs [3].
2. Des éclaircissements sur le comportement électrothermique d'un pack d'un VEH à basses températures et également, des renseignements sur la vitesse de dégradation des cellules Li-ion à basses températures [4], [5].
3. La conception d'un modèle de vieillissement à basses températures issu de résultats expérimentaux [6].
4. La proposition d'une gestion thermique optimisée pour des véhicules hybrides en conditions extrêmes et face à des dégradations accélérées [159].

### **Méthodologie de recherche**

Pour affirmer la pertinence du développement de cette gestion thermique, nous avons appliqué notre travail de recherche sur le véhicule hybride Posiplus® et sa source électrochimique. Dès lors, pour établir une nouvelle stratégie thermique sur ces véhicules, la méthodologie commence avant toute chose par connaître et prédire le comportement thermique des accumulateurs Li-ion en conditions hivernales. En effet, la prédiction de la dégradation à basses températures d'un accumulateur Li-ion est également un élément essentiel pour notre stratégie thermique. En association avec l'entreprise Posiplus®, nous avons ainsi organisé une campagne expérimentale dédiée aux températures basses et leurs influences sur la technologie Li-ion présente sur les véhicules Posiplus®. L'intérêt de cette campagne était non seulement la caractérisation des cellules mais également l'établissement d'un modèle électrothermique capable de reproduire les pertes énergétiques, élément essentiel pour démarrer notre future stratégie thermique.

De plus, pour compléter notre modèle électrothermique, nous avons décidé d'ajouter un modèle de vieillissement basé sur des essais expérimentaux. En effet, peu de travaux publiés traitent à la fois de la combinaison de l'aspect thermique à basses températures et de son impact sur le vieillissement, la majeure partie des études existantes les considèrent séparément. Dès lors, une deuxième campagne dédiée au vieillissement des accumulateurs Li-ion a été réalisée avec comme objectif de concevoir un modèle de dégradation à inclure dans notre modèle original. L'intérêt est de coupler ce modèle avec notre modèle électrothermique afin de mettre en place un algorithme de gestion complet et efficace prenant en compte aussi bien l'aspect thermoélectrique que la vitesse de dégradation à basses températures.

Finalement, une dernière et importante finalité de notre méthodologie réside dans la proposition d'une gestion thermique pour VEHs en conditions hivernales. Dans ce contexte, nous proposons une étude de cas résolue par une méthode algorithmique pour mettre en avant l'intérêt d'une gestion de la température interne d'un pack exposé à conditions hivernales et également de montrer comment des modèles d'approches simplifiées peuvent s'intégrer dans une technique d'optimisation.

### **Structure de la thèse**

Afin d'étudier cette problématique, ce document est structuré en quatre chapitres. Dans le premier chapitre, nous présentons une étude bibliographique sur les batteries lithium-ion destinées aux applications automobiles tout en incluant leur origine, leur principe de fonctionnement, les différents packagings et typages existants. Ensuite, après avoir énoncé leurs grandeurs caractéristiques, nous faisons également l'état des principaux mécanismes

de vieillissement de ces batteries. Enfin, nous finirons par les systèmes de gestion associés au sein d'un pack.

Les travaux présentés dans le deuxième chapitre s'attachent à l'étude du comportement électrothermique d'accumulateurs Li-ion à basses températures en partenariat avec un projet industriel. Ceci afin d'établir un modèle électrothermique d'un pack Li-ion montrant la forte dépendance énergétique à la température des accumulateurs lithium-ion.

Le troisième chapitre porte sur la mise en place de notre modèle de vieillissement. En effet, les phénomènes de vieillissement de batteries représentées par de la perte de capacité et l'augmentation de la résistance interne, sont plus ou moins favorisés avec les conditions hivernales et doivent être pris en compte dans une gestion thermique.

Le chapitre quatre s'intéresse donc à l'optimisation et l'élaboration d'une nouvelle stratégie thermique d'un pack Li-ion en conditions hivernales incluant un modèle de vieillissement et énergétique. L'idée est de montrer l'intérêt de notre modélisation selon des critères techniques et économiques. Pour cela, nous avons mis en place une étude de cas d'une gestion thermique d'un véhicule hybride inspirée d'un véhicule hybride Posiplus®. Ce chapitre est en somme l'aboutissement des deux derniers chapitres en reprenant les deux modèles pour proposer un algorithme de gestion thermique/d'énergie pour véhicules électrifiés.

# Chapitre 1 - Contexte et problématique

## 1.1 Contexte de l'électrification

### 1.1.1 Défis du secteur transport

Aujourd'hui, le développement du transport routier est confronté à deux défis d'ordre énergétiques et environnementaux. En effet, la quasi intégralité du parc automobile utilise les dérivés du pétrole que sont l'essence et le gasoil. Ainsi, le véhicule thermique se trouve confronté à deux problèmes :

1. L'appauvrissement global des ressources d'énergies fossiles. Le secteur des transports terrestres est particulièrement exposé à ce risque de raréfaction puisqu'il repose presque exclusivement sur l'utilisation de carburants issus du raffinage du pétrole (essence, diesel, GPL) [7].
2. Le réchauffement climatique dû aux émissions trop importantes de gaz à effet de serre (GES) dans l'atmosphère. Le secteur des transports est partie intégrante de ce problème : ce secteur représente 22% des émissions totales de GES (figure 1.1) au Canada et 13% à travers le monde [8].

Dès lors, l'utilisation de produits pétroliers devient de moins en moins économique pour les conducteurs automobiles. Cela pousse le parc automobile à se tourner vers d'autres solutions.

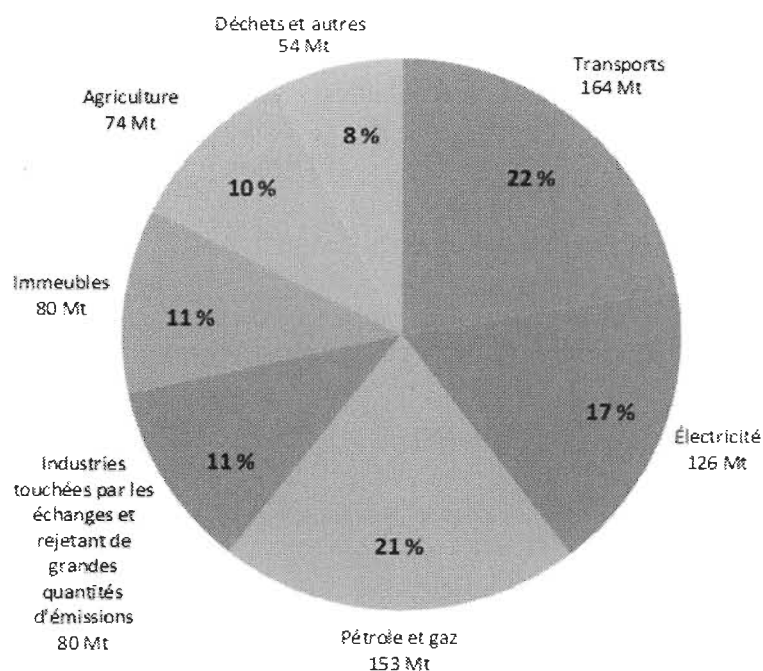


Figure 1. 1 Répartition des sources d'émissions de gaz à effet de serre par secteur au Canada par Environnement Canada (2010) (<https://www.ec.gc.ca>).

### 1.1.2 Solutions

Les différentes sociétés automobiles tentent depuis quelques années de trouver de nouvelles alternatives pour réduire les GES:

1. Des pressions réglementaires sont en effet apparues pour partiellement plier la volonté des clients automobiles et également celle des constructeurs de véhicules. De nouvelles contraintes réglementaires et fiscales sur les émissions de CO<sub>2</sub> et sur les polluants (CO, NO<sub>x</sub>) pour les véhicules neufs sont entrées en vigueur afin de réduire les émissions des gaz à effet de serre et surtout d'ajouter une pression réglementaire. Par exemple, en Europe on peut citer la norme EURO et en Amérique du Nord, on retrouve une modification du règlement de base sur *les émissions de gaz à effet de serre des automobiles à passagers et des camions légers*.

2. Parallèlement aux normes réglementaires, les constructeurs automobiles investissent pour produire des véhicules moins polluants et se conformer aux diverses réglementations en cours (EURO/ Règlement canadien). On parle alors de l'électrification des chaînes de traction.

## **1.2 Électrification de la chaîne de traction**

Les technologies de véhicules hybrides électriques et électriques sont aujourd'hui considérées comme une partie des réponses. Concernant les particuliers, les constructeurs automobiles proposent plusieurs types de véhicules dont la part d'électrification est variable mais qui ont tous un point commun : un système de stockage embarqué (SSE) pour stocker l'énergie.

Par le passé, de nombreuses technologies ont été utilisées comme SSE. Ce dernier doit répondre à plusieurs critères importants comme une grande autonomie, un temps de recharge rapide, avoir une grande densité d'énergie massique, offrir un coût raisonnable. Malheureusement, le SSE parfait n'existe pas. Les différentes technologies utilisées pour les propulsions sont répertoriées dans la figure 1.2.

L'hydrogène a été retenu par l'institut de recherche sur l'hydrogène (IRH) comme mode de stockage à long terme pour son système à énergies renouvelables. À court terme, la technologie très majoritairement retenue est l'accumulateur lithium-ion (Li-ion). Elle offre les caractéristiques les plus engageantes pour répondre au besoin de stockage d'électricité des transports terrestres dans la perspective de développer des modes de propulsion plus propres, même si celle-ci peut également se placer dans un système complémentaire avec l'hydrogène (système pile à combustible et batteries [9], [10]). Malgré tout, on se rend

compte qu'elle semble souffrir d'importants problèmes qui entravent l'intégration complète des véhicules électrifiés dans notre société.

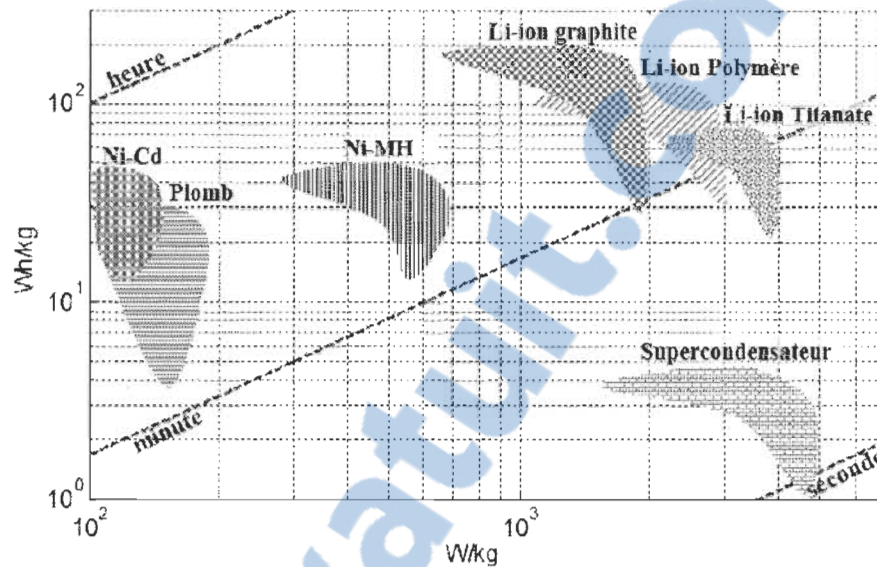


Figure 1. 2 Diagramme de Ragone d'éléments de stockages électrochimiques pour la traction automobile [11].

### 1.3 Intégration dans un véhicule électrifié

En règle générale, à bord des véhicules électrifiés, le SSE est sous la forme d'un pack. Les packs batterie des VEs sont composés d'un nombre conséquent de cellules connectées en série afin d'augmenter la tension globale et en parallèle afin d'augmenter la capacité. La cellule constitue le plus petit format qu'une batterie peut prendre quelle que soit la géométrie (cf. 1.4.3.6). Le prix des packs Li-ion peut représenter une part très importante de la valeur du véhicule (plus de 50% sur un véhicule électrique [12]). On se doit malgré tout de rappeler que les packs de batteries des véhicules VE/VEH font appel à une conception qui se résume à respecter un ordre d'assemblage entre les différents éléments du pack. Dans ce contexte, il faut savoir qu'à peu près la moitié du prix global du pack revient

aux packagings et à la fabrication du pack (figure 1.3). Les autres constituants, à savoir les éléments actifs des cellules (électrodes, séparateurs, et collecteurs de courant), comptent évidemment pour les 50% restants.

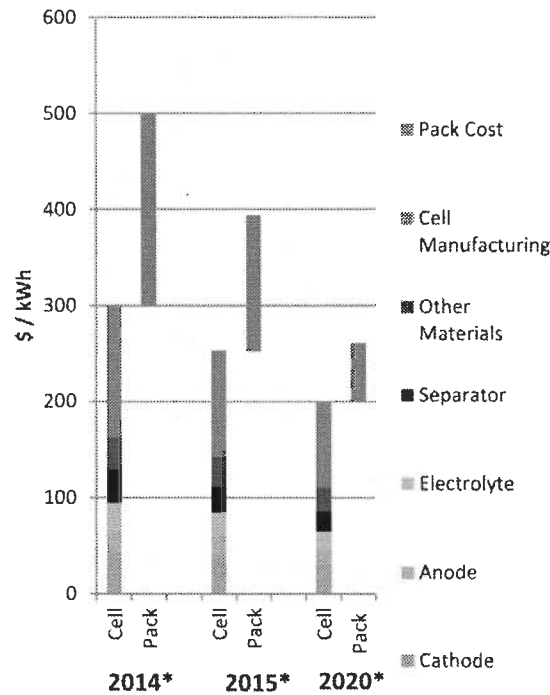


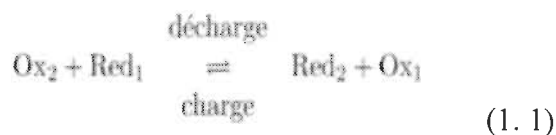
Figure 1.3 Évolution des différents coûts des constituants d'un pack [12].

Dans un pack, ces éléments actifs sont généralement ceux qui se détériorent en premier à cause de leur sensibilité avec l'utilisation, la température, etc. Ils limitent donc l'utilisation du pack dans un véhicule électrifié. De ce fait, la maîtrise de cette moitié est donc cruciale pour les industriels car elle impacte le coût du VE/VEH et également son efficacité. Avant toute chose, il faut d'abord comprendre comment fonctionnent ces accumulateurs.

## 1.4 Les batteries lithium-ion

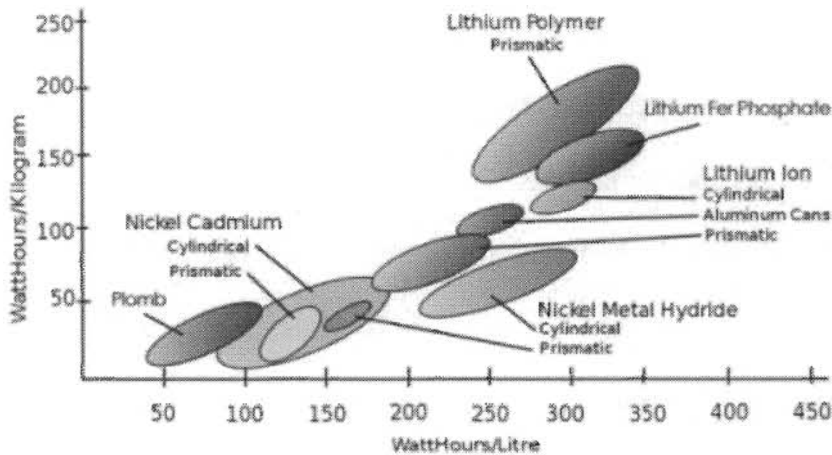
### 1.4.1 Présentation et fonctionnement

Une batterie est un dispositif destiné à stocker l'énergie électrique afin de pouvoir l'utiliser ultérieurement. Elle est composée de plusieurs cellules élémentaires connectées en série et/ou parallèle pour obtenir la tension et la capacité souhaitée. La cellule élémentaire est constituée d'une électrode positive (cathode) et d'une électrode négative (anode) immergées dans un électrolyte. Le fonctionnement d'une batterie repose sur une réaction chimique d'oxydo-réduction qui permet l'échange réversible d'ions entre les électrodes positive et négative, tout au long des cycles de charge ou de décharge. Une fois ces électrodes connectées (au niveau des bornes), deux réactions électrochimiques se produisent simultanément (l'oxydation à l'anode et la réduction à la cathode) en donnant naissance au passage du courant électrique. La réaction globale du système est donc :



Chacune des électrodes est donc composée de matériaux pouvant insérer ou désinsérer des ions dans leur structure cristalline. Pour les concepteurs de batteries, le problème est de trouver des couples de matériaux capables de libérer ou d'insérer ces ions le plus rapidement et le plus longtemps possible pour accroître les performances de la batterie (cycle de vie, densité d'énergie,...). La figure 1.4 compare les densités d'énergie des différentes technologies actuelles de stockage électrochimique. En effet, à ce jour, les batteries au lithium présentent une densité massique plus importante (180 Wh/kg) que celle

des batteries Nickel-Cadmium Ni-Cd (75 Wh/kg) ou Nickel métal hydrure Ni-MH (100 Wh/kg).



Energie massique	60 – 210 Wh/kg
Energie volumique	180 – 350 Wh/l
Tension d'un élément	≈ 3,6 V
Puissance en pointe	1500 W/kg
Durée de vie	500 – 1 000 recharges
Autodécharge par mois	2%
Taux de décharge admissible	80% <sup>(1)</sup>
Rendement énergétique	80%

Figure 1. 4 À gauche : densité d'énergie des principaux dispositifs de stockage d'énergie. À droite : caractéristiques des batteries Li-ion [13]

#### 1.4.2 Les accumulateurs Lithium

##### 1.4.2.1 Lithium-Métal

Deux types de batteries au lithium existent aujourd'hui : batterie lithium-métal (Li-Métal) et batterie lithium-ion (Li-ion). La différence entre les deux technologies est liée à la nature du matériau utilisé comme anode. Les accumulateurs Li-Métal mettent en œuvre un dépôt métallique de lithium à l'électrode négative et à l'électrode positive. Ainsi, lors de la décharge, les ions lithium ( $\text{Li}^+$ ) sont arrachés à l'anode de lithium et migrent à travers l'électrolyte pour s'insérer au sein des sites qu'offre la structure du composé d'insertion cathodique. À l'inverse, lors de la recharge, les ions  $\text{Li}^+$  sont extraits de ces sites, pour aller se déposer à la surface de l'électrode de lithium métallique. Le transfert d'un ion  $\text{Li}^+$  dans le circuit interne de l'accumulateur est compensé exactement par le passage d'un électron dans

le circuit électrique externe, générant ainsi un courant électrique. Néanmoins, à cause de la réaction violente du lithium métal en présence d'oxygène et le dépôt de lithium sur l'anode à chaque recharge, induisent le problème de la formation de dendrites qui provoque une instabilité thermique conduisant parfois à l'explosion de la batterie. De ce fait, très peu de constructeurs ont aujourd'hui orienté leur choix sur cette technologie.

#### 1.4.2.2 Lithium-ion

Le principe de fonctionnement repose sur le même principe que les accumulateurs Li-Métal, à la seule différence; le matériau de l'anode est un composé d'insertion à la place d'une électrode pure de lithium. Les réactions électrochimiques ne sont pas différentes et sont résumées sur la figure 1.5 ci-dessous :

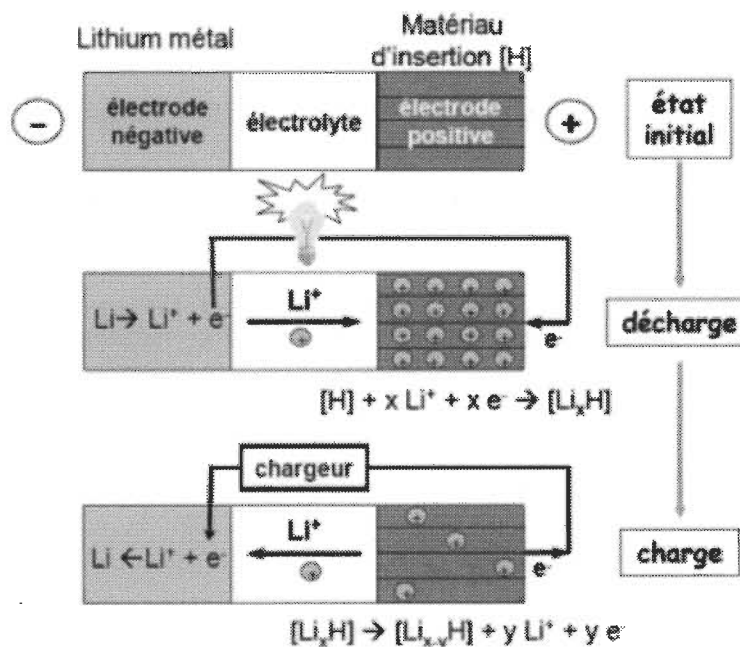


Figure 1. 5 Principe d'un accumulateur Li-ion.

Compte tenu de l'augmentation des besoins en stockage d'énergie dans un grand nombre d'applications, le développement de matériaux et composants moins chers conduisant à des batteries plus performantes est donc essentiel.

#### *1.4.3 Les différents constituants d'une cellule Li-ion*

Les cellules Li-ion sont composées par des matériaux actifs (cathode, anode, électrolyte) et matériaux inactifs (séparateur, collecteurs de courant...). Nous donnons ci-dessous quelques exemples des principaux matériaux utilisés.

##### *1.4.3.1 Matériaux de la cathode*

La cathode est l'électrode capable de délivrer un ou plusieurs ions (ici  $\text{Li}^+$ ) en charge et d'effectuer le phénomène inverse en décharge. Les matériaux d'électrode positive qui sont actuellement commercialisés, peuvent être regroupés sous trois groupes, suivant leurs structures cristallographiques : les oxydes lamellaires (NMC,...), les matériaux polyanioniques (LFP,...) et les oxydes de structure spinelle (LMO,...). Ces trois groupes de composés présentent des propriétés différentes : capacité spécifique, potentiel, etc. La figure 1.6 présente les courbes de potentiel correspondantes à ces différents matériaux. Le matériau d'oxyde mixte de cobalt et lithium (LCO) possède les meilleures caractéristiques en termes de potentiel et de capacité spécifique. Cependant, le prix du cobalt étant élevé d'autres familles ont suscité un intérêt où la quantité de Cobalt est réduite et compensée par d'autres matériaux moins onéreux comme le manganèse ou l'aluminium.

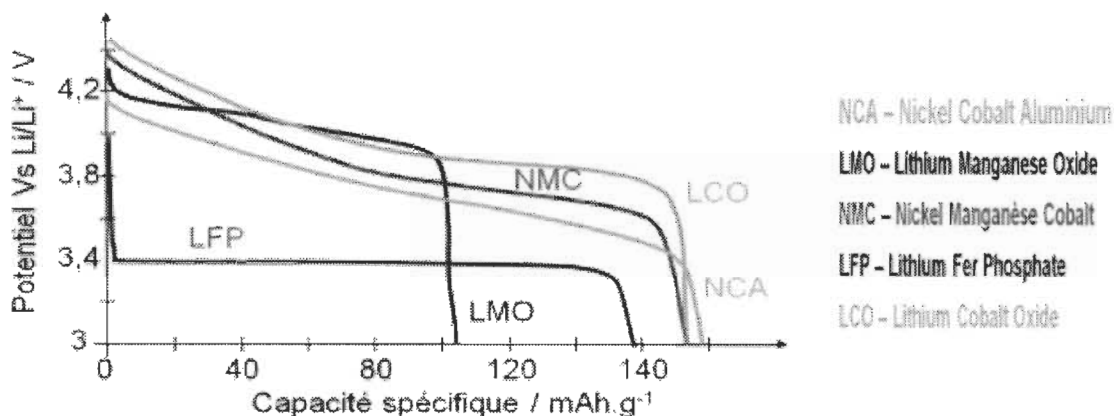


Figure 1. 6 Courbes potentiel en fonction des capacités spécifiques pour les différents matériaux de la cathode [14].

À ce compte, le phosphate de fer lithié,  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ , que nous noterons ci-après LFP, appartient à la famille des matériaux prometteurs pour remplacer les cathodes de type LCO pour les applications automobiles. Malgré son potentiel proche de  $\sim 3,4\text{V}$  vs.  $\text{Li/Li}^+$  qui lui confère une énergie spécifique théorique modérée, il présente cependant l'intérêt de ne pas intégrer dans sa composition de métaux tels que le cobalt (Co), ou le nickel (Ni).

#### 1.4.3.2 Matériaux de l'anode

Les deux grands familles des matériaux de l'anode utilisés aujourd'hui sont le graphite (et ses dérivés) et le titanate de lithium (LTO). Le graphite, en tant que matériaux d'électrode négative, a une grande capacité massique théorique (370 mAh/g) [14]. Léger, il est également peu coûteux et a un potentiel moyen très faible, proche de celui du lithium métal. Néanmoins, la formation d'une couche appelée « Solid Electrolyte Interphase » (SEI) à sa surface (processus de passivation) est à l'origine d'une grande partie du vieillissement des batteries lithium-ion. Ce type de matériau est largement répandu et est présent dans presque l'intégralité de toutes les batteries lithium-ion actuellement

commercialisées. En outre, le LTO n'est pas sujet à une passivation massive comme le graphite, ce qui fait de lui un matériau ayant une très grande durée de vie. De plus, sa structure lui permet d'accepter des régimes élevés de charge, contrairement au graphite. Ces qualités font du titanate de lithium une alternative crédible au graphite, en particulier pour des applications orientées puissance. Par contre, son plateau de potentiel élevé (1,55 V vs Li/Li+) ne permet pas d'obtenir une forte densité d'énergie et la présence de titane rend également cette électrode plus coûteuse que le graphite.

#### 1.4.3.3 L'électrolyte

Les électrolytes utilisés dans les accumulateurs Li-ion sont constitués d'un sel de lithium (ex :  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ) dissout dans un mélange de solvants organiques pour obtenir un électrolyte adapté : forte constante diélectrique, une viscosité faible, une bonne conductivité, large domaine de stabilité thermique (de  $-20$  à  $70^\circ\text{C}$ ), un large domaine de stabilité électrochimique (de 0 à 5V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ). Les cellules Li-ion commercialisées contiennent des électrolytes liquides [15] qu'on élabore en incorporant dans un solvant liquide organique des sels de lithium fortement dissociés. L'électrolyte le plus largement utilisé aujourd'hui est ainsi l'hexafluorophosphate de lithium,  $\text{LiPF}_6$  [15]. Il existe également des accumulateurs à électrolyte solide [15]. Ce dernier est un polymère gélifié de consistance solide, ce qui permet de donner à la cellule une enveloppe souple et une forme voulue. Mais les performances sont aussi altérées puisque l'énergie massique est diminuée.

#### 1.4.3.4 Le séparateur

Le séparateur est une membrane constituée d'une ou plusieurs couches de polymères qui sépare les matériaux actifs. C'est grâce à cette séparation de la charge que la pile peut

produire de l'électricité. Durant le cycle de décharge ou de charge, les ions se déplacent d'une électrode à l'autre en passant au travers du séparateur, tandis que les électrons migrent de l'électrode négative vers l'électrode positive et passent par le circuit extérieur. La caractéristique principale du séparateur est sa porosité.

#### 1.4.3.5 Les collecteurs de courant

Les collecteurs de courant sont les éléments support de la matière active sur les électrodes. Comme leur nom l'indique, c'est par leur intermédiaire que les électrons sont collectés/distribués aux différentes régions de l'électrode et à plus petite échelle, aux différentes particules de matière active. On les trouve sous la forme de feuilles métalliques dont l'épaisseur varie d'une dizaine à une cinquantaine de microns, en fonction du type de cellule et de l'application à laquelle elle est destinée. Les composés conducteurs retrouvés sont l'aluminium, le cuivre ou le nickel.

#### 1.4.3.6 L'emballage ou « casing ».

Les technologies batteries actuelles se présentent sous différents formats de cellule. Pour une application donnée, cela influence directement le packaging global du SSE en raison des propriétés mécaniques, de la masse résultante et de la gestion thermique. La figure 1.7 montre les différents designs et emballages utilisés dans les batteries Li-ion. Généralement, les électrodes sont soit empilées soit enroulées. L'emballage des cellules peut être souple ou rigide. On distingue donc, trois types de cellules : « pouch » / « stack », cylindrique et enroulé écrasé (ou « jelly roll »).

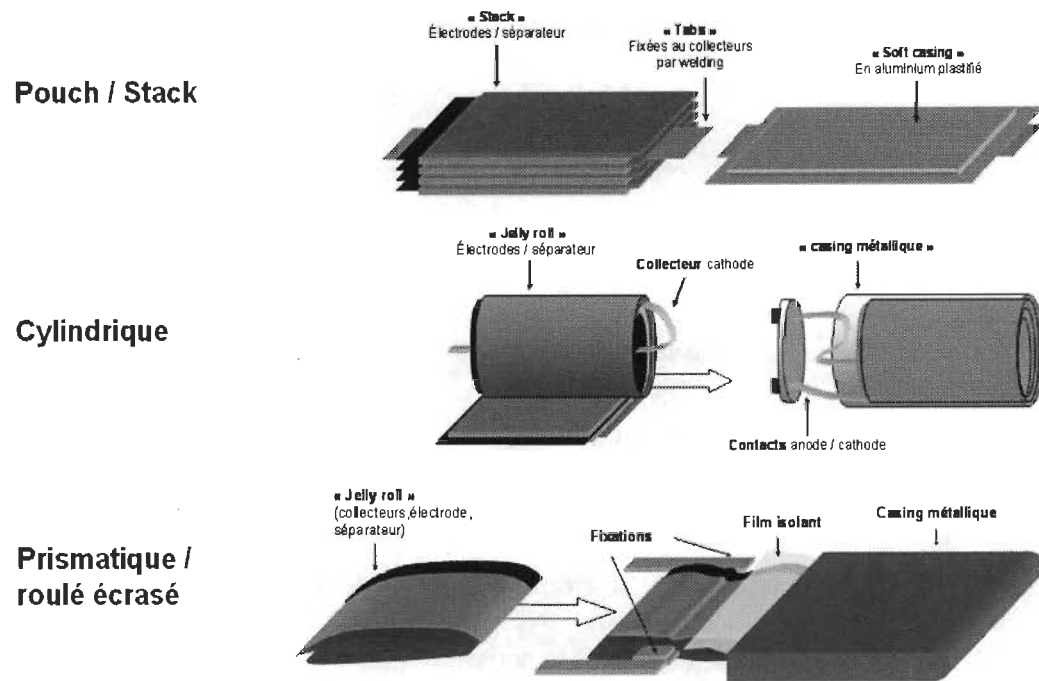


Figure 1. 7 Différents designs d'une cellule lithium-ion.

#### 1.4.4 Caractéristiques d'une cellule électrochimique

Une batterie lithium-ion peut être définie par plusieurs grandeurs ou indicateurs. Issues de la littérature [13], regardons ici les différentes définitions qui sont généralement utilisées et qui seront utilisées dans cette thèse.

##### 1.4.4.1 La capacité

La capacité de stockage représente la quantité de charge que l'accumulateur est capable de stocker sous forme chimique. En général, la capacité d'une batterie correspond à :

$$C = \int_{t_i}^{t_f} \frac{I_{batt}}{3600} dt \quad (1.2)$$

Avec  $C$ , la capacité de la cellule (Ah),  $I_{batt}$ , le courant délivré (A),  $t_i$  le temps initial (s) et  $t_f$  le temps final (s). Les fabricants de batteries fournissent souvent la capacité nominale

qui est obtenue à un courant de décharge nominal, respectant les limites de tensions spécifiées et dans des conditions de température données.

#### 1.4.4.2 La tension

Exprimée en volt, la tension (ou force électromotrice, réduite à  $E.m$ ) correspond à la différence de potentiel qui existe entre deux bornes d'un accumulateur. Lorsque celui-ci est à l'équilibre ou en circuit ouvert on parle alors de tension à vide ou OCV. Cette tension est directement liée à la technologie utilisée au sein de l'accumulateur car elle dépend directement des activités des espèces actives qui varient souvent avec l'état de charge et quelque fois avec la température. Lorsque le circuit est fermé on parle alors de chute de tension, qui correspond à la diminution (respectivement l'augmentation) de la tension observée lorsque la batterie est parcourue par un courant dans le sens de la décharge (respectivement la charge).

#### 1.4.4.3 Le régime de courant

Dans la description des batteries, les courants de décharge ou, par extension, de charge sont généralement exprimés en fonction du régime de décharge (« C-rate »). Il définit une valeur de courant normalisé par rapport à la capacité de la batterie. Par exemple, pour une batterie d'une capacité de 100Ah, le régime de décharge 1C (100A) signifie que la batterie sera complètement déchargée en une heure. Un régime de 0.5C (50A) déchargera la cellule en 2h et ainsi de suite.

#### 1.4.4.4 Puissance/énergie

Un indicateur de performance d'une cellule électrochimique est la puissance électrique qu'elle est capable de délivrer. La puissance, mesurée en watts (W), est la quantité d'électricité qu'une cellule peut fournir à un instant donné.

Comme la capacité, l'énergie de la batterie représente une quantité stockée par la cellule. Cette fois-ci, elle prend en compte la variation de tension qui s'opère aux bornes de la cellule. Elle est, en général, mesurée au cours du même protocole que la capacité. Elle correspond à :

$$E = \int_{t_i}^{t_f} \frac{V_{cell} \cdot I_{batt}}{3600} dt \quad (1.3)$$

Avec  $E$ , l'énergie échangée de la cellule (Wh),  $I_{batt}$ , le courant délivré (A),  $V_{cell}$ , la tension de la cellule (V),  $t_i$  le temps initial (s) et  $t_f$  le temps final (s).

#### 1.4.4.5 Résistance interne

En général, en électricité, la résistance est la propriété d'un corps à s'opposer au passage d'un courant électrique. En fonctionnement, lorsque la batterie est traversée par un courant, il apparaît une chute de tension entre la tension au repos (OCV) et la tension de l'élément, qui caractérise la résistance de la batterie à délivrer le courant demandé [16]. Exprimée en ohm, sa valeur peut varier dans un large intervalle dépendant des couples électrochimiques utilisés, des matériaux, de l'état de charge de l'accumulateur, de la température, et de bien d'autres paramètres. Électrochimiquement, la résistance interne de l'accumulateur Li-ion a pour origine trois phénomènes résistifs : résistivité ohmique, résistivité de transfert de matière et résistivité due au transfert de charge [13]. Ces deux dernières résistances d'origines électrochimiques nécessitent des techniques spécialisées pour les dissocier

(spectroscopie d'impédance électrochimique par exemple). Elles sont souvent réunies en une source de chaleur. La résistance est également liée à la puissance maximale disponible tandis que la capacité définit celle de l'énergie maximale pouvant être utilisée.

#### 1.4.4.6 État de charge

L'état de charge est un des estimateurs les plus utilisés quand on parle de batterie. De façon plus rigoureuse, l'état de charge de l'accumulateur que nous désignerons ci-après par l'acronyme SOC (« State Of Charge ») représente le ratio de la quantité de charges électriques accumulées par l'accumulateur et de la quantité de charges électriques qu'il est potentiellement capable de stocker,  $C_{init}$  (en Ah). Il est défini par [17] :

$$SOC = SOC_0 - \frac{\int I_{batt}}{C_{init}} dt \quad (1.4)$$

On l'exprime généralement en %. Ainsi, un état de charge à 100% ( $SOC_0$ ) se réfère à un accumulateur disposant d'une quantité d'électricité stockée maximale. *A contrario*, un état de charge de 0% se réfère à un accumulateur « vide ».

#### 1.4.4.7 État de santé

L'indicateur état de santé (SOH) est une grandeur qui quantifie les pertes de performances dues à la dégradation de la batterie [17]. Il est utilisé dans le cas de l'étude du vieillissement et sert à comparer la capacité totale instantanée et la capacité maximale obtenue lorsque la batterie était neuve. Cependant, une évaluation correcte de l'état de santé d'une batterie doit aussi prendre en considération l'augmentation de sa résistance interne, surtout dans le cas du vieillissement [18].

## 1.5 Comportement électrothermique des accumulateurs Li-ion

Comme tout type de systèmes électrochimiques, la température influe fortement sur l'électrochimie de l'accumulateur Li-ion. Les performances d'une cellule lithium-ion sont sensibles à la température, se traduisant à hautes ou basses températures par une diminution de la capacité et de la puissance disponible [4]. Il est donc indispensable de prendre en compte ce paramètre.

### 1.5.1 *Influence de la haute température*

Au cours de l'utilisation de la batterie, la température de celle-ci peut augmenter de plusieurs dizaines de degrés. En effet, il persiste au sein de la batterie des pertes thermiques qui font augmenter la température de la batterie.

Dans la littérature de ces deux dernières décennies, il est décrit qu'à haute température, le fonctionnement peut causer des problèmes de performances et même parfois des problèmes de sécurité [19]. En effet, les batteries Li-ion peuvent présenter des risques d'emballement thermique avec l'augmentation de la température [19]. Lorsque la température de la cellule augmente, la vitesse des réactions électrochimiques est augmentée, quelque fois interprétée de manière exponentielle (selon la loi d'Arrhenius). La puissance thermique générée par la cellule évolue également selon la même loi. Si l'évacuation des pertes ne concorde pas avec cette évolution de la génération de puissance, la fonte du séparateur et donc un court-circuit interne entraînera la destruction de la cellule avec des risques d'inflammation et d'explosion.

Parallèlement, la technologie  $\text{LiCoO}_2$  présente également des risques majeurs à hautes températures qui sont inacceptables pour un éventuel usage dans le véhicule électrique. À

températures et potentiels élevés, un dégazage d'oxygène peut se produire, mais de manière moins significative. Comme ceux-ci ont une température d'ébullition basse et une tension de vapeur saturante élevée, ils s'évaporent brutalement et augmentent la pression interne jusqu'à faire exploser le boîtier de la batterie.

D'un point de vue plus physico-chimique, la température intervient également dans le bilan énergétique. En effet, la résistance interne varie de manière inversement proportionnelle avec la température dans la gamme courante d'utilisation d'un véhicule (figure 1.8). Une température élevée favorise la réaction électrochimique d'un point de vue thermodynamique, c'est pourquoi la résistance interne est plus faible.

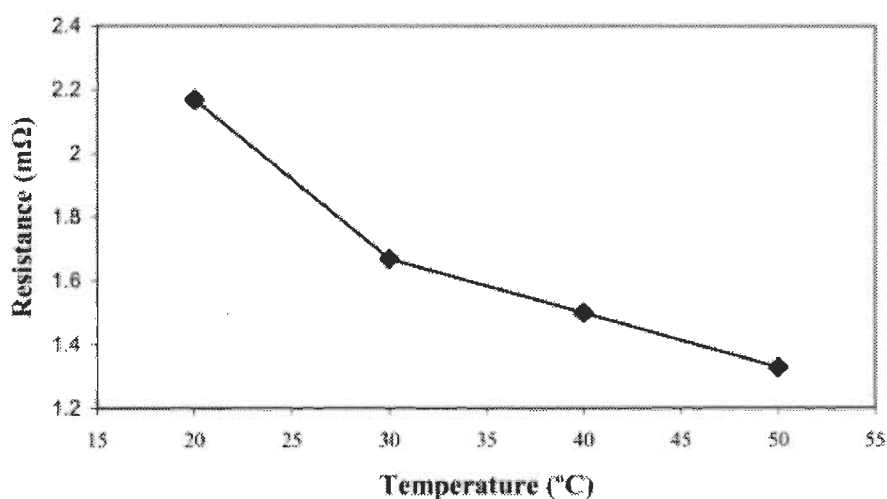


Figure 1. 8 Évolution de la résistance interne en fonction de la température [20].

Dans une moindre mesure, la température affecte les performances thermodynamiques de la cellule en faisant varier le potentiel en circuit ouvert (OCV) (figure 1.9). Ceci implique également, dans l'hypothèse où l'accumulateur n'est pas sollicité, que si l'OCV varie, alors le potentiel d'équilibre des deux électrodes va se déplacer vers une nouvelle

valeur d'équilibre, ce qui va aussi entraîner une variation de l'état de charge de l'accumulateur [21].

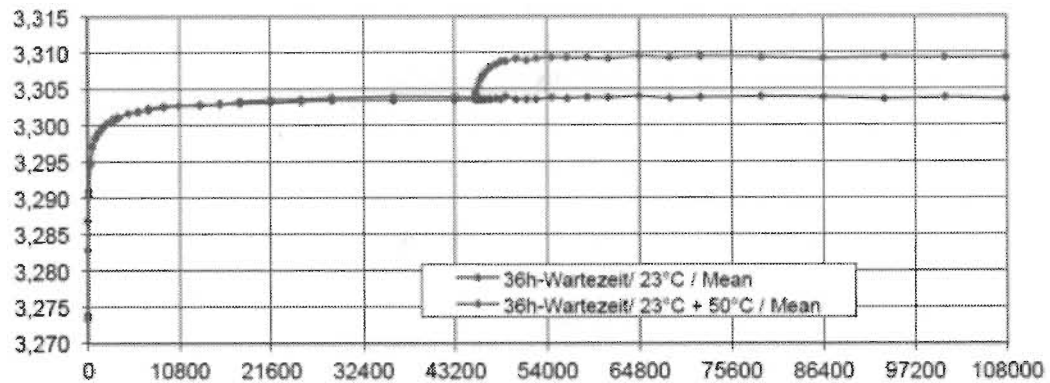


Figure 1.9 Impact d'une brusque variation de température extérieure (de 23 à 50°C) sur l'évolution de l'OCV (en V) [21].

Enfin d'un point de vue véhicule, afin de limiter le risque d'emballement thermique de la batterie Li-ion et de préserver les performances des cellules, dans le cas où la température de la batterie atteint la valeur critique, le courant maximal allant du pack au moteur électrique est réduit pour éviter l'emballement thermique, entraînant une baisse des prestations du véhicule. Pour un véhicule hybride, l'indisponibilité de la batterie implique un changement obligatoire en mode thermique, ce qui augmente la consommation de carburant et les émissions de CO<sub>2</sub> et des particules polluantes.

### 1.5.2 Influence de la basse température

Selon la littérature actuelle [22], [23] les performances des batteries Li-ion sont relativement faibles à basses températures. Elles sont qualifiées comme inefficaces où l'on observe une baisse générale des performances de l'accumulateur. Cette diminution s'appuie sur la dépendance à la température de trois paramètres principaux.

Tout d'abord, on observe une chute de tension à basses températures. Le potentiel de référence de l'accumulateur, qui correspond à son potentiel à l'équilibre thermodynamique dépend en effet de la température. Pour les électrochimistes, ce potentiel est décrit en particulier par la loi de Nernst :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(ox)}{a(red)} \quad (1.5)$$

Avec  $a_i$  = l'activité des espèces en solutions,  $R$  = la constant des gaz parfaits,  $T$  = la température du milieu,  $E$  = la tension de la cellule et  $E_0$  = le potentiel standard à l'équilibre. Forcer de constater que le paramètre tension de l'équation de Nernst (équation 1.5) est dépendant de la température. Ainsi, plus la température baisse, plus le potentiel subira une polarisation [24].

Ensuite, la capacité de la cellule fait état d'une diminution de la capacité stockable. Robinson a reporté une nette réduction de la tension et de la capacité d'une cellule Li-ion lorsque la température diminue de 20 à -10°C [25]. Zhang [22] a également montré pour une sélection de cellules Li-ion qu'à -20°C, la capacité disponible est 60% de la capacité initiale mesurée (figure 1.10). Cependant, lorsque la température descend à -30 ou -40°C, la perte de capacité devient beaucoup plus importante. Notamment, à -40°C, la capacité peut être réduite à 30% de sa capacité initiale.

Il semble que cette diminution de la capacité soit due aux ralentissements des mécanismes internes à la cellule comme la diffusion des espèces cyclables ( $\text{Li}^+$ ) empêchant ces espèces chargées de circuler et donc de délivrer l'électricité stockée [23]. Cependant, comme nous l'avons mentionné dans la section précédente, la cinétique de réaction fonctionne dans les deux directions, dans le sens où si on réchauffe une batterie froide, la

circulation des espèces chargées redevient possible et la capacité premièrement « cachée » par les conditions hivernales redevient disponible.

En outre, les limitations de la performance des accumulateurs Li-ion sont également dues à l'augmentation globale du troisième paramètre : la résistance interne.

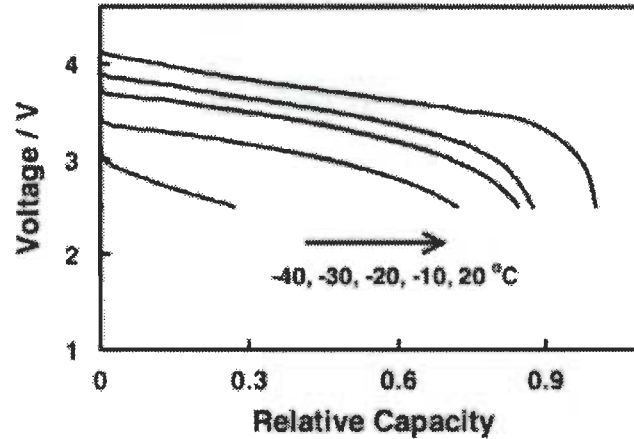


Figure 1. 10 Influence de la température froide sur la capacité d'une cellule Li-ion [22].

En effet, à plus faible température, l'électrolyte a tendance à se gélifier [26], [27], ce qui crée une forte résistance au transport ionique [28]. C'est pourquoi la résistance interne et, notamment, la résistivité ohmique augmente fortement pour des températures hivernales. En outre, selon certains auteurs, cette augmentation serait la conséquence de l'augmentation de la résistance du transfert de charge. En effet, à l'interface électrode/électrolyte, lorsqu'une réaction d'oxydation / réduction a lieu, le transfert de charge intervient. Ce dernier, dont les sites réactionnels sont à la surface de l'électrode, est décrit par une relation exponentielle appelée équation de Butler-Volmer :

$$i = i_0 \left[ \exp \left( \frac{\alpha_a F}{RT} \eta \right) - \exp \left( -\frac{\alpha_c F}{RT} \eta \right) \right] \quad (1.6)$$

Avec  $i$ , le courant de surtension (A),  $i_o$ , le courant d'échange (A),  $\eta$  la surtension,  $F$ , la constante de Faraday (C/mol),  $\alpha_a$  et  $\alpha_c$  sont les coefficients de transfert de charge anodique et cathodique, respectivement. De façon analogue à l'équation 1.5, il existe également une corrélation entre la température et les coefficients de transfert de charge. La baisse de température engendre une baisse de la cinétique à l'interface, et donc une réduction du nombre d'ions  $\text{Li}^+$  échangés. Dans un but de simplification, la relation de Butler-Volmer est souvent linéarisée, ce qui permettra d'exprimer l'impédance de transfert de charge comme une résistance. À titre indicatif, la diminution de la cinétique de transfert de charge augmente l'impédance.

Pour conclure, Nagasubramanian et al. [29] semble confirmer l'hypothèse que sur une gamme de température située entre  $-20$  et  $25^\circ\text{C}$ , la résistance purement ohmique varie peu, tandis qu'à l'interface entre l'électrolyte et l'électrode une résistance au transfert de charge augmente quand la température diminue, provoquant ainsi, comme le montre la figure 1.11 une augmentation générale de l'impédance interne en conditions hivernales.

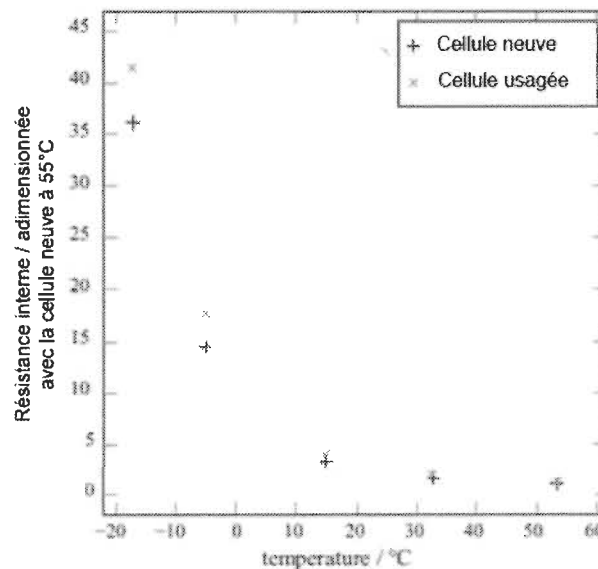


Figure 1. 11 Évolution de la résistance interne en fonction de la température [30].

## 1.6 Vieillissement des accumulateurs Li-ion

Le vieillissement est l'évolution, au fil du temps et/ou de l'utilisation, des propriétés d'un système. Une batterie Li-ion étant un système électrochimique complexe multi composants, chacun de ces composants va vieillir. Le vieillissement d'un accumulateur se manifeste principalement au travers de la perte de capacité et de l'augmentation de la résistance interne. L'estimation de la durée de vie est donc une donnée cruciale dans l'étape de la gestion thermique du pack.

En effet, une bonne compréhension des phénomènes de vieillissement à basses températures donne un prérequis pour définir des protocoles expérimentaux. Cependant, les phénomènes de vieillissement mis en jeu dans une batterie sont complexes et interdépendants. Ainsi, par la suite, l'analyse électrochimique de nos résultats restera sommaire.

### 1.6.1 Types de vieillissement

En premier lieu il convient de distinguer deux formes de vieillissement pour les accumulateurs Li-ion : le vieillissement calendaire [31] et par cyclage [31].

#### 1.6.1.1 Vieillissement par calendaire

Le mode de vieillissement calendaire correspond à la dégradation des performances en fonction du temps quand la batterie n'est pas sollicitée électriquement, c'est-à-dire lorsqu'elle est uniquement contrainte par les mécanismes lents et irrémédiables. Ce vieillissement est imputé par différents facteurs.

Au repos, la tension (ou par extension l'état de charge) à laquelle est stockée la batterie représente un facteur important. La réduction continue du solvant à l'interface électrode de carbone/électrolyte semble être l'origine principale du vieillissement [32]. Un état de charge élevé peut donc favoriser la réaction de réduction de l'électrolyte et contribuer à accélérer fortement le vieillissement sur certaines batteries [33]. Associer un maintien en tension lors du stockage (« floating »), peut contribuer lui-même à l'accélération du vieillissement (figure 1.12) [34]. Les fortes températures accélèrent également la dégradation de la cellule mais les basses températures aussi peuvent également être défavorables [35].

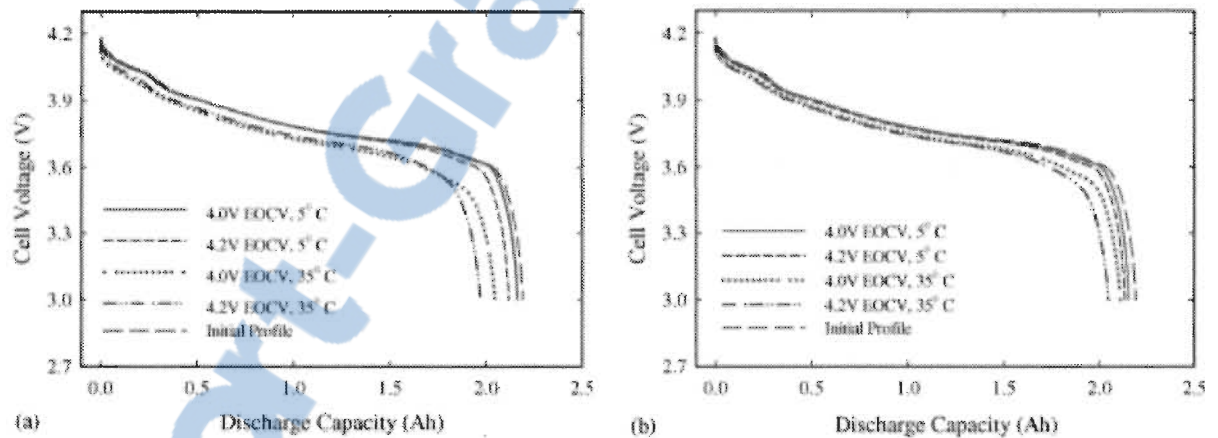


Figure 1.12 Profils de décharge après 6 mois de calendrier pour une tension maintenue (a) ou un circuit ouvert (b) [34].

#### 1.6.1.2 Vieillissement par cyclage

Ce mode de vieillissement est plus sévère que le précédent puisqu'il intègre d'autres paramètres de dégradation tels que les courants de charge/décharge et la quantité de charge échangée [32]. Lorsqu'un accumulateur subit un vieillissement par cyclage, on dit que celui-ci est cyclé. Son nombre de cycles final est en réalité un critère de fin de vie et représente le nombre de cycles réalisables par une batterie soumise à des cycles répétés,

généralement le nombre de cycles est évalué lorsque la cellule a perdu 20% de sa capacité initiale. Dans ce type de dégradation, le vieillissement est fonction du nombre de cycles et non du temps, mais également de la fenêtre de l'état de charge ( $\Delta SOC$ ), de la profondeur de décharge (DOD) [36], etc. Il va de soi que la température demeure aussi un facteur déterminant du nombre de cycles réalisables. Augmenter la température accélère l'insertion de lithium engendrant un vieillissement accéléré. La basse température influe également ce nombre à cause de la présence d'un autre mécanisme électrochimique appelé le lithium plating présenté plus en détail plus loin dans le rapport.

Pour finir, la figure 1.13 montre l'évolution de la capacité pour les deux types de vieillissement. Du fait d'une utilisation de la cellule, le vieillissement par cyclage est plus brutal que le vieillissement calendaire. Cependant, parmi les quatre étapes, (A, B, C et D) que composent cette évolution, les trois premières étapes A, B et C réalisent plutôt la même tendance que le vieillissement calendaire et peuvent correspondre à une régression exponentielle avec le nombre de cycles (ou le temps de stockage).

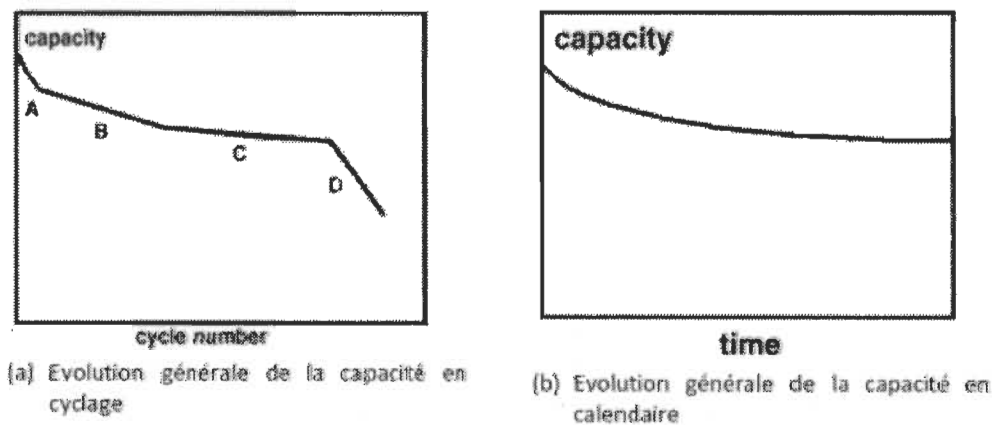


Figure 1.13 Évolution générale de la capacité pour un vieillissement par cyclage (a) ou un vieillissement calendaire (b) [37].

### 1.6.2 Mécanisme de dégradation

Comme mentionné précédemment, la dégradation est en effet la résultante de plusieurs mécanismes pouvant interagir entre eux, ce qui complexifie l'étude du vieillissement. Cette dégradation se traduit par une perte de capacité en fonction des cycles ou du temps de stockage ainsi qu'une augmentation de l'impédance. Les dégradations des accumulateurs Li-ion ne peuvent être incriminées à un seul et unique facteur ou mécanisme mais à une grande quantité de phénomènes qui interagissent distinctement à l'anode et à la cathode.

#### 1.6.2.1 Mécanisme affectant l'électrode négative

La majorité des accumulateurs Li-ion utilise aujourd'hui des électrodes de type graphite. Dès lors, nous nous intéresserons ici exclusivement au vieillissement de ce type d'électrodes. Le vieillissement de ces électrodes négatives touche principalement la formation et la croissance de l'interface solide-électrolyte (SEI), la perte de lithium cyclable et les changements au sein du matériau actif [38].

Bien qu'elle soit considérée comme la source principale de vieillissement de l'anode en graphite, la SEI joue d'abord un rôle primordial dans le bon fonctionnement de la cellule. Son rôle consiste d'abord en un rôle de passivation et protection de la matière active. Elle résulte de la réaction de l'anode avec l'électrolyte pendant l'étape de formation [39]. En effet, les électrodes carbonées ont la particularité de travailler à des tensions hors de la fenêtre de stabilité des électrolytes utilisés ce qui favorise les réactions de réduction de l'électrolyte avec l'anode.

En réalité, à cause de cette fenêtre de potentiel, la formation de la SEI intervient tout au long de la durée de vie de la batterie dès lors que l'électrolyte rentre en contact avec le

graphite. L'oxydation de l'électrode induit une consommation de lithium à la surface de l'anode ainsi qu'une augmentation de la résistance interne du fait de la croissance de la couche SEI [40]. Elle conduit également à l'augmentation de la résistance de transfert de charge, et à l'obstruction de pores de l'anode en graphite [41], [42]. La formation continue de cette surface est donc une source prédominante de perte  $\text{Li}^+$ , la figure 1.14 schématise la formation de cette couche protectrice.

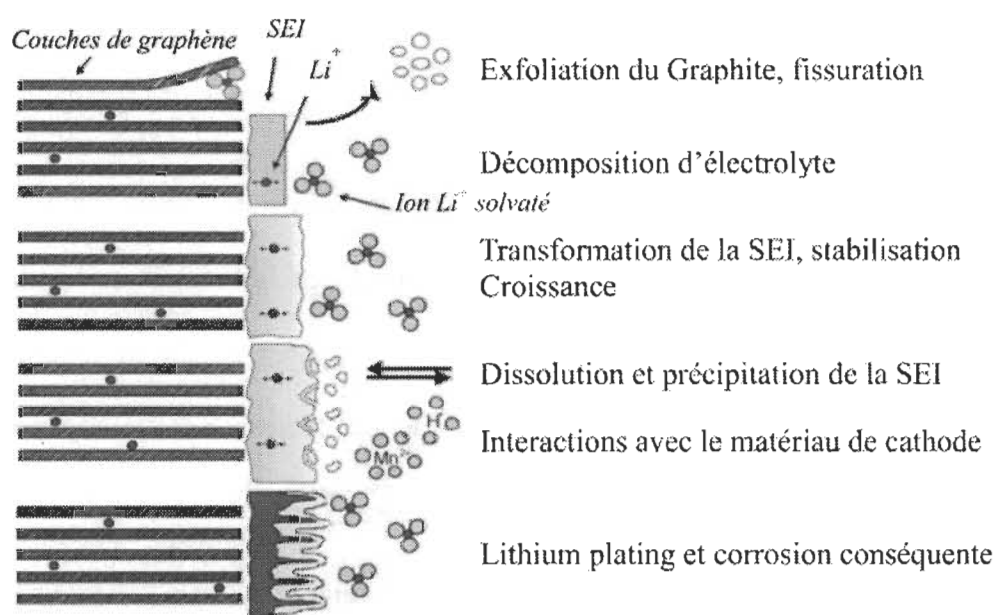


Figure 1. 14 Représentation schématique des mécanismes de dégradation de l'interface graphite/électrolyte [43].

L'intégrité de l'électrolyte, elle-même, peut également être mise en cause. En effet, la consommation irréversible des ions  $\text{Li}^+$  dans l'électrolyte est due à deux facteurs [40]:

1. La formation de la couche SEI à travers la décomposition de l'électrolyte pendant la phase de formation.
2. La réaction de l'ion lithium avec les entités de l'électrolyte décomposé et l'eau présente dans celui-ci pendant le fonctionnement de la batterie.

Enfin, il existe des mécanismes qui contribuent à la dégradation des performances de l'électrode négative de graphite par fatigue mécanique. Lors de l'insertion/désinsertion des ions  $\text{Li}^+$  au sein du graphite, celui-ci va changer de volume d'environ 10%. Ces processus vont donc peu affecter le matériau en lui-même [44]. Cependant, ces expansions et contractions répétées peuvent conduire à la rupture de la SEI, du fait de la dilatation des matériaux d'électrode, exposant de nouvelles surfaces de graphite à l'électrolyte. Cette surface sera alors l'objet d'une nouvelle passivation qui va réduire la capacité spécifique et augmenter l'impédance.

#### 1.6.2.2 Mécanisme affectant l'électrode positive

Dans [45], les auteurs ont donné une analyse détaillée des problèmes du vieillissement de la cathode formée à partir d'oxydes de métaux lithiés. Ceux-ci peuvent être très différents selon que le matériau actif est principalement constitué de LCO, LFP ou encore de LMO (cf. 1.4.2.1). Ces problèmes peuvent se résumer à : la perte de la matière active, et l'interaction d'éléments de la cathode dissous dans l'électrolyte à l'anode. La figure 1.15 récapitule les mécanismes apparents à l'électrode positive.

D'après Vetter et al. [43], le vieillissement des cathodes à base de métaux de transition serait principalement dû à la dissolution du métal principal de la cathode. En effet, dans la plupart des cas, la matière active est partiellement dissoute dans l'électrolyte à l'interface solide/électrolyte cathodique. Pour les matériaux à base de manganèse (Mn), cette dissolution engendre la présence d'ions de métaux de transitions dans l'électrolyte – typiquement  $\text{Mn}^{2+}$ . Dans le cas du LFP, il a été démontré expérimentalement que la vitesse de dégradation de ces cellules est intimement liée à la présence de fer dissous dans l'électrolyte [46].

De plus, il apparaît que cette réaction de dismutation provoque une migration des ions métalliques dissous vers les potentiels négatifs afin de se recombinaison avec d'autres espèces pour augmenter la croissance de la SEI négative [43], [47]. Cette contamination est d'ailleurs très présente dans le cas des électrodes à base de manganèse [43].

Aussi, l'insertion et la désinsertion des ions  $\text{Li}^+$  conduit à un changement du volume molaire des matériaux, ce qui peut provoquer des contraintes mécaniques pour les particules des oxydes et donc pour la cathode aussi. Malheureusement, ces changements de volumes molaires peuvent induire des fractures et contraintes dans le matériau actif et donc mener à la décohésion de l'électrode. Pour les cathodes LFP, Pahdi et al [48], ont montré que le phosphate de fer était sujet à une expansion de 6,81% de son volume lors du processus de lithiation. De manière analogue au graphite, le LFP peut donc être altéré par la succession de ces cycles d'utilisation.

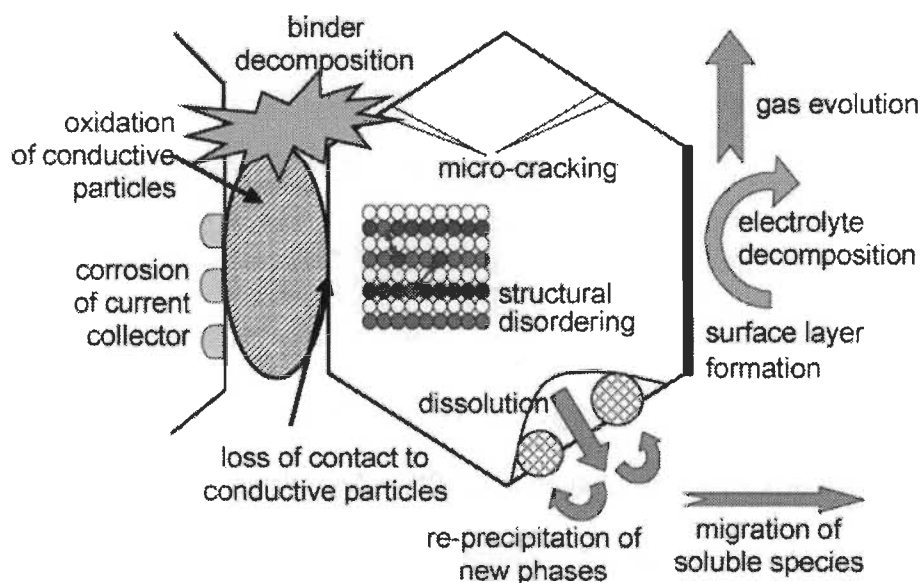


Figure 1. 15 Mécanismes de vieillissement des matériaux de la cathode [43].

### 1.6.2.3 Bilan des mécanismes de vieillissement

Le vieillissement d'une batterie lithium-ion est donc quelque chose de très complexe et les phénomènes de vieillissement sont nombreux et dépendent fortement des matériaux utilisés. Le tableau 1-1 récapitule le bilan des phénomènes de vieillissement avec le vieillissement des matériaux inactifs électrochimiquement (collecteur, séparateur,...).

Tableau 1-1 Récapitulatif des mécanismes de vieillissement [43]

Vieillissement de l'anode		
Phénomènes	Facteurs de vieillissement	Conséquences
Décomposition du solvant et de l'électrolyte pour la croissance de la SEI	Température élevée, SOC élevé (potentiel proche de 0V vs Li/Li <sup>+</sup> )	Consommation irréversible de lithium (perte de capacité) + augmentation de la résistance.
Corrosion des collecteurs de courant	Température élevée, SOC élevé (potentiel proche de 0V vs Li/Li <sup>+</sup> )	Augmentation de la résistance
Diminution de la porosité de l'électrode due à la croissance de la SEI	Température élevée, SOC élevé (potentiel proche de 0V vs Li/Li <sup>+</sup> )	Augmentation de la résistance
Vieillissement de la cathode		
Changement structuraux du matériau actif	Température élevée, SOC élevé, SOC faible, ΔSOC élevé.	Perte de matière active
Oxydation de l'électrolyte	Température élevée, SOC élevé.	Perte de lithium, augmentation de la résistance.
Présence d'ions métalliques dans la SEI	Température élevée	Perte de lithium
Pertes de contacts électroniques dues à la variation de volume	ΔSOC élevé	Perte de matière active
Corrosion des collecteurs de courant	Température élevée, SOC élevé.	Augmentation de la résistance.

En outre, on dénombre aujourd'hui un certain nombre de paramètres dont l'influence sur ce phénomène a été clairement identifiée. L'état de charge est connu pour son impact

sur l'évolution des propriétés de la SEI [49]. En effet, la répartition des potentiels intervient sur la stabilité thermodynamique de certains composés, la réactivité de l'électrolyte mais également dans le changement de structure cristalline de certains matériaux de la cathode.

La température est également identifiée comme un facteur important du vieillissement. Toutefois, comme le sujet de la thèse porte sur l'effet du gradient thermique sur les accumulateurs Li-ion, il est important de consacrer la prochaine partie à l'influence de la température sur la durée de vie.

### *1.6.3 Influence de la température*

La partie précédente a mis en évidence le rôle de la température sur le comportement électrothermique de l'accumulateur Li-ion, avec une baisse générale des performances.

Ceci étant, les performances accumulateurs sont aussi connues pour décliner au cours du temps et de leur utilisation à cause de l'usure. Et la température est un de ces facteurs pouvant entraîner une accélération du vieillissement des batteries Li-ion. Regardons d'abord l'effet de la haute température.

#### *1.6.3.1 Influence de la haute température*

En règle générale, la température conditionne la cinétique de l'ensemble des réactions intervenant dans une batterie, notamment les réactions secondaires telles que les réactions de corrosion [50]. Lorsque la batterie fonctionne à hautes températures, ces réactions secondaires sont précipitées. Par exemple, à l'anode, la croissance de la SEI est accélérée et peut se dissoudre pour former des composés inorganiques chimiquement plus stables et dont la conductivité ionique pour le lithium est très basse, ce qui induit de façon claire une baisse des performances de l'accumulateur [47], [51]. À haute température, la couche SEI

peut se dissoudre pour re-précipiter sous forme de sels de lithium plus stables que la SEI. Cette nouvelle couche est moins perméable aux ions  $\text{Li}^+$  et augmente donc l'impédance de l'anode. De plus, cette couche peut être catalysée par l'incorporation d'ions métalliques issus de la dissolution des matériaux de l'électrode positive. En effet, à la cathode, les fortes températures favorisent les phénomènes de dissolution du métal principal et accélèrent la dégradation des matériaux cathodiques [41], [42].

#### 1.6.3.2 Influence de la basse température

Si la cinétique est accélérée à haute température, à l'inverse, aux températures froides, celle-ci est ralentie. Ainsi, à basse température, les mécanismes présentés précédemment sont supposés être défavorisés car la température limite considérablement la cinétique des mécanismes d'insertion/désinsertion dans les sites réactionnaires anodiques ainsi que des phénomènes de diffusion au sein de l'électrolyte [28]. Cependant, les basses températures peuvent avoir un effet nuisible sur les électrodes en graphite.

En effet, pour le vieillissement calendaire, aux basses températures, des problèmes de solubilité d'espèces parasites ( $\text{LiF}$ ,  $\text{PF}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OCO}_2\text{Li}\dots$ ) peuvent apparaître à l'interface anode/électrolyte. Cette non-solubilité des espèces est compromettante puisque la couche SEI continue sa croissance même lorsque la cellule n'est pas sollicitée. De plus ces espèces sont hautement réactives et peuvent interagir avec les autres éléments de la cellule (solvant, collecteurs de courant, etc.).

Concernant l'utilisation d'une cellule Li-ion, du fait que le potentiel de l'électrode soit proche de celui du couple  $\text{Li}/\text{Li}^+$  [52] (figure 1.16) et que pour les basses températures la diffusion du lithium au sein du graphite et de la SEI est diminuée, la formation d'une

couche de lithium métallique peut avoir lieu [53]. On désigne couramment ce phénomène comme le recouvrement de l'électrode par du lithium (« lithium plating »). Il est très favorisé lorsque la vitesse de réduction des ions  $\text{Li}^+$ , directement imposée par le courant qui parcourt l'électrode (de forte charges, par exemple), excède la cinétique des mécanismes d'intercalation au sein de la matière active.

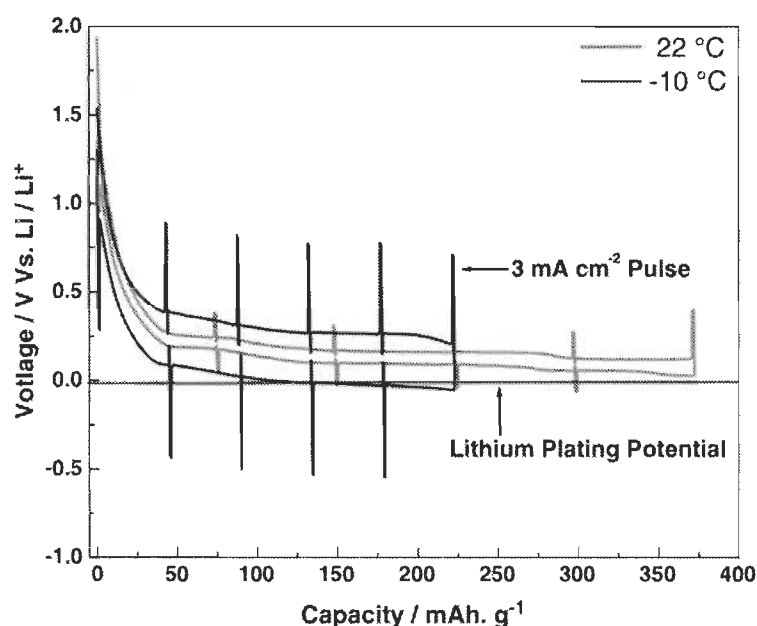


Figure 1.16 Potentiel de l'électrode négative en fonction de la température [52].

Ainsi, l'agglomération locale de matière tend à favoriser la déposition d'une fine pellicule de lithium métallique, comparable à celle déposée lors d'un processus d'électro-dépôt [54] (figure 1.17). Par la suite, le lithium métallique étant très réactif, les interactions pouvant intervenir entre cette couche de lithium et l'électrolyte peuvent accélérer le processus de détérioration de l'électrolyte et la croissance de la SEI [55].

Des études ont montré que ces dépassements de températures de fonctionnement c'est-à-dire une utilisation à basses températures accélèrent la dégradation de la cellule [56]. En

effet, ce processus dégrade les performances de la batterie et diminue sa sécurité à cause de l'obstruction de sites réactionnels par le lithium métallique. Et qui plus est, à long terme la formation de dendrite provoquant des court-circuits internes peuvent endommager la cellule [54].

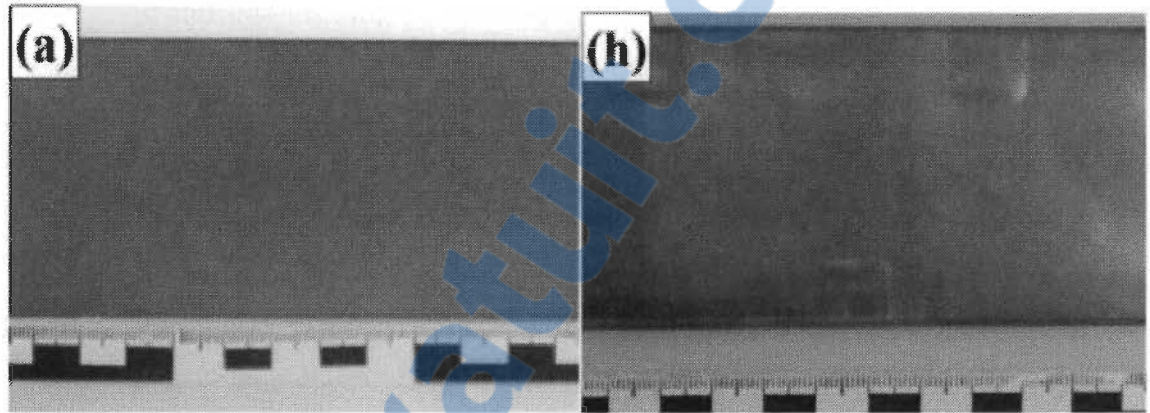


Figure 1.17 Évolution de l'électrode négative en fonction du lithium plating : (a) 0h de cyclage; (h) 200h de cyclage [54].

Ces mécanismes liés aux températures sont donc en interaction les uns avec les autres. Des tentatives pour pallier ces mécanismes existent. Par exemple, lors du démarrage à froid, ou de l'utilisation du véhicule dans les conditions climatiques extrêmes, un pré-conditionnement thermique et éventuellement un réchauffement thermique sont nécessaires. La prochaine partie recense les différentes gestions thermiques répertoriées pour les véhicules électrifiés de nos jours.

### 1.7 Gestion thermique d'un pack

La gestion thermique d'un pack batterie est un aspect essentiel de notre thèse. Le rôle du système de gestion de la température est de garder le pack de batteries dans une gamme idéale de température de fonctionnement. Pour comprendre l'intérêt et les difficultés qui résident autour de la gestion thermique, il faut d'abord situer son contexte.

### *1.7.1 Contexte*

Dans un véhicule conventionnel, la gestion de la température du moteur thermique est simple à mettre en place. En hiver, le moteur est en général peu contraint par les températures froides grâce à la large gamme de température de fonctionnement de l'essence (jusqu'à  $-60^{\circ}\text{C}$ ) [57], ce qui lui permet de maintenir son fonctionnement, même à de très basses températures. En été, un système de refroidissement est intégré au véhicule pour maintenir la température du moteur [58].

Dans le cas d'un véhicule hybride, le processus de gestion thermique est plus complexe. En effet, les cellules Li-ion sont plus affectées par la température d'opération. Il est nécessaire de refroidir le pack en été et de le réchauffer en hiver. Malheureusement, à ces mêmes périodes, un refroidissement simple par air ambiant est inutile puisque l'air est à la même température que l'environnement (froid en hiver, chaud en été). Ainsi, des configurations nécessitant l'installation de plusieurs équipements supplémentaires (souvent encombrants) sont nécessaires, ce qui complexifie le problème de la gestion thermique. De plus, dans un pack de cellules, il est important de gérer les déséquilibres thermiques entre les cellules [59]. Les cellules au centre du pack, sont souvent plus chaudes. Les performances des différentes cellules sont donc différentes, ainsi que leur vieillissement.

Au vu de la difficulté associée à la gestion thermique d'un pack, un système complexe de gestion thermique est nécessaire pour contrôler le bon fonctionnement du pack. Ce système de gestion de batterie est appelé communément BMS (« Battery Management System »). C'est un système électronique qui contrôle l'ensemble du pack. Il supervise également la température des composants du pack batteries. La gestion thermique est une des fonctions du BMS, elle prévient toute surchauffe du pack qui s'avère être un facteur

dommageable et limitant la durée de vie des batteries à hautes températures en utilisant des systèmes de refroidissement.

Par opposition, aux températures basses, le pack batterie doit être réchauffé pour garantir son bon fonctionnement. Mais le fonctionnement à basse température peut également causer un vieillissement prématuré des batteries à travers des phénomènes irréversibles et même parfois des problèmes de sécurité. Dans la littérature [60]–[62], il existe plusieurs types de gestions thermiques, on peut les classer selon la technique utilisée : par air, par liquide et par matériau à changement de phase.

### *1.7.2 Gestion par air*

#### *1.7.2.1 Définition*

Un système de réchauffement/refroidissement des batteries par air est simplement l'utilisation de l'air pour refroidir ou réchauffer le pack de cellules. Que cela soit pour un système de refroidissement ou réchauffement, dans une gestion thermique par air, ce dernier peut être prélevé à partir d'une des 2 sources suivantes : l'air extérieur ou l'air directement pris de l'habitacle climatisé/réchauffé. Dans le premier cas, le débit d'air prélevé peut profiter de la vitesse d'avancement du véhicule pour augmenter son débit et réduire la puissance du ventilateur. Cependant, l'usage de l'air extérieur nécessite très souvent un pré conditionnement car l'air ambiant varie selon la géographie et le climat (cf. 1.7.1).

Dans le second cas, l'air conditionné depuis la cabine offre un débit limité et un certain coût en énergie, mais permet d'avoir un contrôle sur la température de l'air. Cependant, dans le cas d'un réchauffement du pack en hiver, l'utilisation de l'air de l'habitacle offre un

dilemme de choix. En effet, l'énergie du pack étant déjà limitée par les conditions hivernales, réchauffer l'habitacle et consécutivement le pack amènerait à un épuisement total de l'énergie contenue dans les cellules. De plus, les problèmes liés à l'acoustique peuvent nuire au confort du conducteur et des passagers dans l'habitacle.

Le refroidissement/réchauffement par air a l'avantage d'être léger et d'avoir un coût peu élevé (échangeurs, ventilateur, etc.). Les systèmes de refroidissement par air sont également privilégiés dans le cas où les packs de cellules sont moins volumineux et donc plus faciles à réguler thermiquement. Généralement, dans cette catégorie, l'air ambiant ou l'air de l'habitacle est propulsé à l'aide d'un ventilateur dans un système prédisposé à cet effet (figure 1.18).

Lorsque le pouvoir de refroidissement ou réchauffement demandé est assez important, les cellules de batterie peuvent également être refroidies par l'intermédiaire de plaques métalliques qui sont ensuite refroidies/réchauffées par convection forcée dans une conduite d'air. Un tel système est certes plus efficace mais également plus contraignant. En effet, les éléments requis alourdissent et encombrent le système global.

Pour conclure sur la gestion par air, il est généralement difficile de maintenir une bonne homogénéité de température au sein de la batterie du fait de la faible capacité calorifique de l'air. Les études menées par Pesaran [61] montrent qu'il est difficile de maintenir un gradient de température en dessous de  $5^{\circ}$  au sein du pack par air, là où la gestion liquide serait parfaitement adaptée.

### 1.7.2.2 Exemples de système de réchauffement par air

Aux températures basses, le pack batterie doit être réchauffé pour garantir son bon fonctionnement. Au premier abord, l'utilisation de l'air ambiant semble assez inadéquate. En effet, en conditions hivernales, l'air extérieur est globalement aussi « froid » que le pack de batterie. Ainsi, la convection par air extérieur semble compromise. Également, utiliser l'énergie du pack pour réchauffer l'habitacle et les cellules demande de l'énergie qui est déjà rendue indisponible par les conditions extrêmes. Cependant, il existe dans la littérature des stratégies thermiques de réchauffement par air. Une première solution présentée par Ji *et al.*, [63], a été d'utiliser des pads chauffants combinés avec une source d'air (ventilateur) alimenté par un système externe, c'est-à-dire, une source autre que le pack de batteries, pour homogénéiser le flux de chaleur. La solution apparaît à l'évidence un peu élaborée dans le sens où de nombreux systèmes encombrants supplémentaires sont nécessaires, quoiqu'il en soit, le principe exploité reste intéressant. On retrouve notamment ce système dans le véhicule électrique actuel (Nissan Leaf, [64]) avec une gestion thermique et l'utilisation d'échangeurs de chaleur pour réchauffer le pack de batterie.

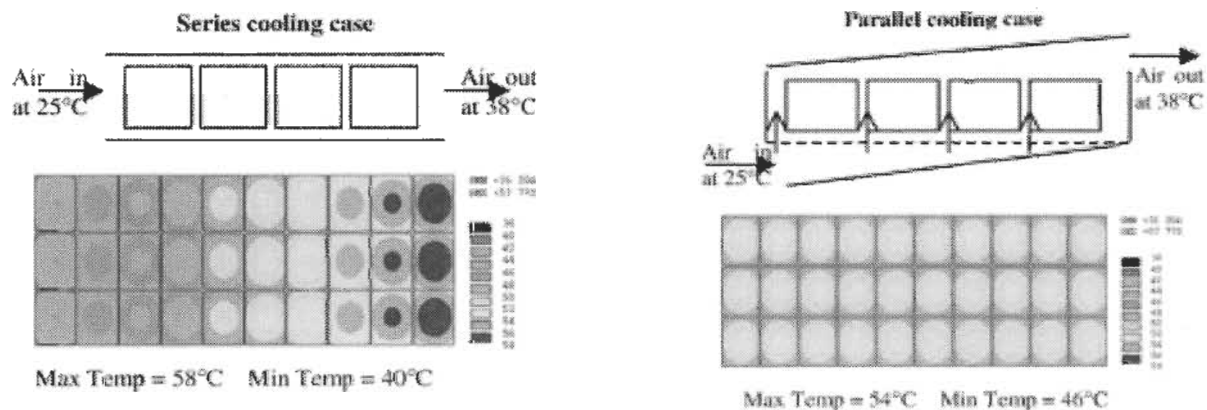


Figure 1.18 Refroidissement par air [65]

### 1.7.3 Gestion liquide

#### 1.7.3.1 Définition

Selon Pesaran [61], les systèmes de refroidissement par liquide sont plus efficaces que par air mais sont plus complexes à adapter aux véhicules électriques. En effet, bien que ce type de refroidissement nécessite l'installation d'une boucle d'eau supplémentaire en plus des conduites entre les cellules de la batterie, l'eau a un pouvoir calorifique bien supérieur à l'air [50]. Cette supériorité lui confère donc une utilisation accrue dans les véhicules électrifiés.

Le refroidissement/réchauffement par liquide peut se faire de deux manières qui se distinguent par la nature du liquide utilisé : par eau ou par réfrigérant. Dans le cas d'une utilisation de l'eau, la boucle d'eau est composée des échangeurs et d'une pompe. De l'air ambiant propulsé par un ventilateur vient refroidir/réchauffer les échangeurs. Ainsi, l'eau sortant de la batterie passe dans les échangeurs thermiques permettant de la refroidir (et éventuellement réchauffer en hiver) avant d'être pompée de nouveau dans la batterie (figure 1.19).

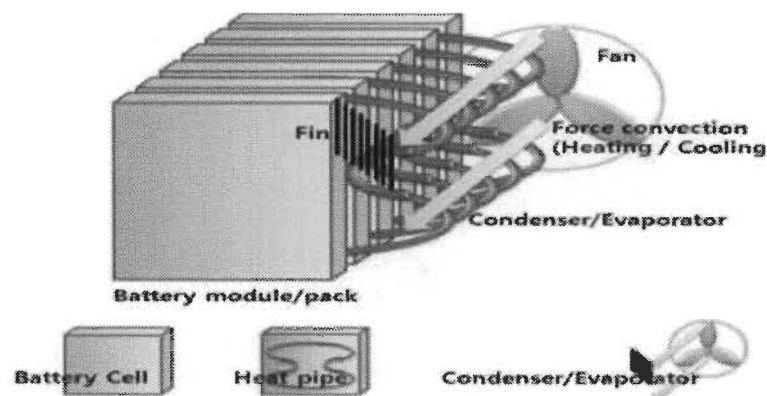


Figure 1. 19 Gestion thermique par liquide [66] .

Le refroidissement par réfrigérant nécessite quant à lui une installation plus conséquente que par eau (figure 1.20). En effet, on retrouve le principe de refroidissement d'élément du quotidien comme un réfrigérateur par exemple. L'installation d'une boucle de réfrigérant nécessite donc l'intégration d'une boucle constituée de 4 éléments principaux qui sont : l'évaporateur, le compresseur, le condenseur, et le détendeur. Comme dans n'importe quel système de réfrigération, l'évaporation du liquide provoque une absorption des calories du milieu externe (ici, le pack de cellules). Le réfrigérant est alors pompé par le compresseur vers le condenseur où il restitue la puissance absorbée et revient à l'état liquide [67].

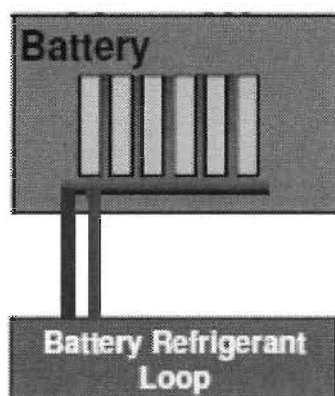


Figure 1. 20 Boucle de réfrigération associée à un pack de batteries [68].

### 1.7.3.2 Exemples de système de réchauffement par liquide

Cette fois encore, on pourrait penser qu'un réchauffement par voie liquide serait inenvisageable du fait de la solidification assez rapide de l'eau ou du glycol à basses températures. Cependant, en regardant les manuels d'utilisateurs des cinq véhicules électriques et hybrides les plus vendus au Canada (Nissan Leaf, Chevrolet Volt, Tesla S, Ford Fusion Energy BMW i3 selon EV Sales blog), on peut s'apercevoir que la gestion thermique liquide est la plus utilisée pour quatre d'entre eux et ce, même lors des

conditions hivernales (figure 1.21). En effet, l'atout est d'utiliser la boucle du réfrigérant. Ce dernier est chauffé par l'intermédiaire de résistances chauffantes à hautes tensions alimentées soit par sources internes ou externes. Ainsi, paradoxalement le réfrigérant circulant entre chaque cellule les réchauffe.

### Battery Cooling Loop Schematic

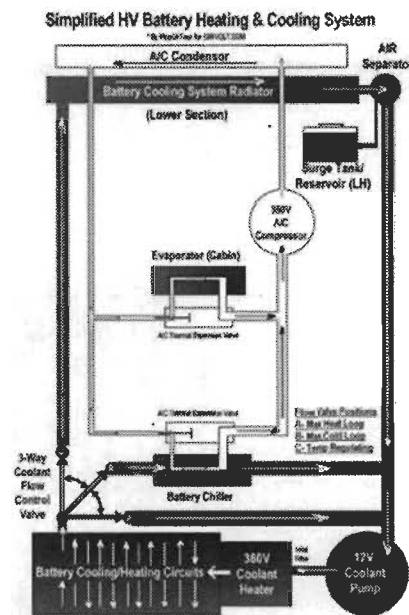


Figure 1. 21 Utilisation du réfrigérant pour réchauffer le pack [69].

Contrairement aux refroidissement/réchauffement par air, le refroidissement par liquide permet en général d'éviter la nuisance sonore. Cependant, il demande l'installation de plusieurs éléments supplémentaires qui sont imposants, lourds et qui augmentent la consommation énergétique; le poids et donc le coût du système global.

#### 1.7.4 Système externe/interne

À côté de la gestion thermique différenciée par le fluide utilisé, on retrouve également une différenciation selon l'origine de l'alimentation du système de chauffage. Un système

interne sera donc une théorie où le refroidissement/chauffage est alimenté par la source principale du véhicule : le pack de batterie [61], [62]. De l'autre côté, on retrouve un système externe où l'alimentation est pourvue par une source extérieure au système de traction [61], [62]. Souvent, dans les systèmes hybride, le MCI joue ce rôle ou parfois même les gaz issus du moteur peuvent réchauffer le pack de batteries.

#### 1.7.5 Matériaux à changement de phases

Le développement des matériaux à changement de phase (PCM) pour l'habitat commence à avoir quelques retombées dans le domaine des batteries (Figure 1.22). Ce type de matériau possède la propriété intéressante de voir modifier sa capacité massique selon la température à laquelle il se trouve [35]. Ce mélange permet ainsi d'absorber et de stocker les flux thermiques générés par la batterie en fonctionnement et notamment lorsque la température du pack de trouve dans la zone de transformation de phase du PCM. Lorsque la température de l'élément dépasse la température d'équilibre de changement de phase, la capacité thermique du PCM diminue fortement et permet de dissiper l'excédent de chaleur vers l'extérieur. Souvent utilisé à hautes températures, une étude au début des années 2000 menée par *et al* [70] a utilisé ce pouvoir calorifique pour des batteries à basses températures. En effet, si la température du pack de batteries est en dessous du point de changement de phase du PCM, la chaleur stockée par le PCM va être relâchée vers le pack de batteries. Ainsi, quel que soit la température du pack (chaude ou froide), le PCM apporterait un avantage majeur pour les applications automobiles.

Toutefois, l'utilisation du PCM implique une augmentation de la masse et du coût total de l'organe batterie. La géométrie des batteries utilisables dans les PCM est également une contrainte qui limite le développement des solutions de refroidissement de la batterie par

PCM. En effet, les matrices PCM sont plus en adéquation avec des cellules cylindriques, or dans les véhicules actuels, la géométrie prismatique est prépondérante grâce à son gain d'espace.

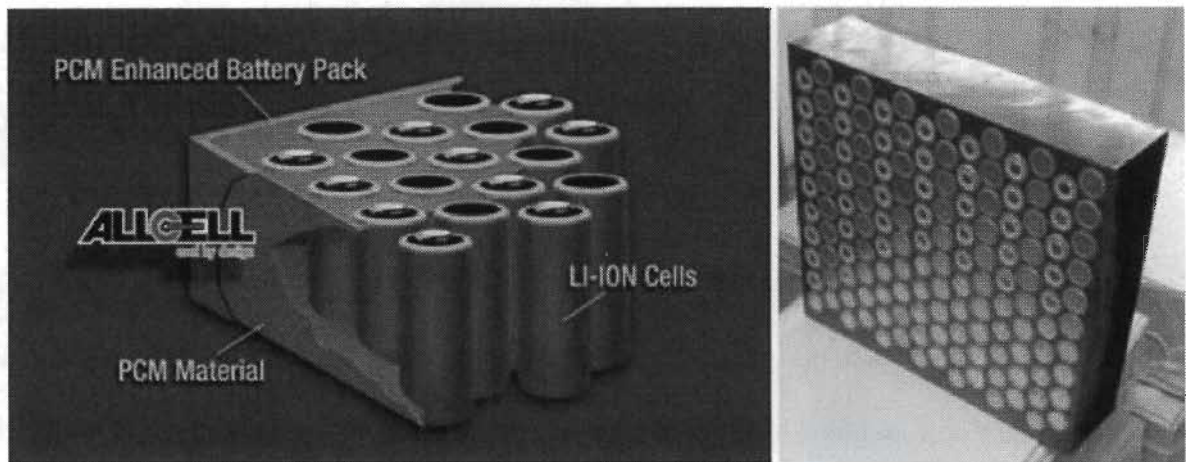


Figure 1.22 Commercialisation des matériaux à changement de phase (All Cell technologies) (<https://www.allcelltech.com>).

#### 1.7.6 Chauffage par courant alternatif

Parallèlement au chauffage externe, une autre méthode a été établie pour le conditionnement des batteries à basses températures : le chauffage interne par courant alternatif (AC). En effet, la mise en place d'un chauffage externe a souvent nécessité l'ajout d'éléments qui sont imposants, lourds et qui augmentent la consommation énergétique. En 2004; Stuart *et al* [63] ont présenté une méthode pour réchauffer des batteries plomb / acide directement avec l'application d'un courant AC à la place de pads chauffants. L'intérêt de cette méthode est de compter sur les pertes joules pour réchauffer les batteries sans avoir recours à un chauffage externe. Leurs tests expérimentaux ont montré que des courants d'amplitudes réchauffaient la batterie très rapidement et ce avec une uniformité de la température dans la cellule. Dans le même registre, Jin *et al* [71] avec une technologie de batterie plus récente (Li-ion), ont

montré que le chauffage interne dans un pack de cellules Li-ion pouvait apporter une uniformité de la température au sein d'un pack, avec une différence thermique très faible entre chaque cellule.

Malheureusement, un inconvénient majeur apparaît tout de suite lorsqu'il s'agit de chauffage interne. L'utilisation d'un courant AC pour le conditionnement des batteries engendre des dégradations dues au cyclage des batteries (c.f. 1.6.1.2) puisqu'on applique directement un courant à la cellule. Ce coût en dégradation par cyclage, inexistant pour le chauffage externe, peut freiner l'intégration du chauffage AC dans un système automobile.

Le chauffage par courant AC, facile à mettre en place, apporte, donc, une uniformité et une rapidité d'exécution mais engendre des dommages dues au cyclage des cellules. Ainsi, si cette solution possède un futur dans l'automobile, des batteries résistantes à la dégradation par cyclage seraient à envisager.

## **1.8 Conclusion**

Ce chapitre a été consacré à une étude bibliographique concernant les batteries lithium-ion pour des applications automobiles. Dans un premier temps, nous avons présenté leur introduction dans le monde automobile. Après avoir énoncé leurs grandeurs caractéristiques, nous avons expliqué leur principe de fonctionnement, pour finir par les différents packagings. Ensuite, le vieillissement des batteries lithium a été abordé en s'intéressant au comportement de chaque élément constitutif de la cellule. Enfin, les différentes gestions thermiques associées au sein d'un pack ont été évoquées. La conclusion majeure est que la technologie Li-ion est une technologie mature pour une utilisation en grande série dans le domaine des chaînes de traction automobile. Néanmoins, des progrès doivent encore être réalisés pour garantir leur efficacité de fonctionnement. Il est notamment essentiel de maintenir les efforts de compréhension des stratégies thermiques

actuellement employées en conditions hivernales. En effet, les stratégies actuelles restent primitives dans le sens où peu d'entre elles traitent de la combinaison de l'aspect thermique à basses température et de son impact sur le vieillissement. Dès lors, il apparaît nécessaire d'accroître l'efficacité énergétique et la durée de vie des batteries Li-ion en conditions hivernales. Ainsi, la suite de ce manuscrit s'intéresse à un axe potentiel permettant leur optimisation. Le travail qui suit va mettre en place des outils nécessaires pour cette optimisation à savoir : la juste prédiction de la température des cellules et l'usage des batteries Li-ion dans les transports à basses températures.

## Chapitre 2 - Étude électrothermique d'un pack de cellules Li-ion.

L'étude bibliographique proposée dans le chapitre précédent a montré l'intérêt de l'intégration de la technologie Li-ion dans les VE/VEH mais également la nécessité d'intégrer dans ces véhicules des stratégies thermiques optimisées, notamment dans les véhicules Posiplus®.

La méthodologie pour établir une stratégie thermique optimale passe d'abord par la compréhension du comportement des accumulateurs Li-ion en conditions hivernales. Ensuite, par la prédiction de la température et de l'énergie restante des éléments Li-ion par le moyen d'un modèle électrothermique. Le développement et le paramétrage de ce dernier nécessite toutefois un certain nombre de données. Évidemment, pour arriver à acquérir ces données, une campagne expérimentale dédiée à l'étude électrothermique d'éléments Li-ion en association avec l'entreprise Posiplus® a été démarrée.

Ce chapitre a pour objectif la présentation de cette étude ainsi que l'élaboration d'une modélisation électrothermique d'un pack de batteries Li-ion issu du véhicule hybride Posiplus®. Ce chapitre est divisé en deux grands axes. Le premier est dédié à l'étude électrothermique de cellules Li-ion en commençant par l'explication de son contexte. Dans cette partie, un pack de cellules  $\text{LiFeMnPO}_4$  (issues) d'un camion hybride est soumis à deux sollicitations : décharge à courant constant et décharge selon un profil de conduite, le tout dans un environnement froid contrôlé. Le but est d'observer le comportement

électrothermique de cellules Li-ion en conditions hivernales. Les résultats ont montré une forte interaction entre les phénomènes électriques et thermiques.

Par la suite, nous proposons dans le second axe, une modélisation d'accumulateurs prismatiques LFMP/Graphite divisée en deux parties : électrique et thermique. Finalement, pour que le modèle soit représentatif du système réel, nous avons effectué une validation expérimentale.

## **2.1 Contexte de l'étude électrothermique**

Comme nous l'avons évoqué au chapitre 1, les performances de la technologie Li-ion sont largement impactées à basse température [4], [72], [73]. On observe notamment des pertes d'énergie au sein des accumulateurs.

Malheureusement, ce facteur n'est pas sans suite dans les pays où l'hiver est rude (Canada, Russie, Pays scandinaves, etc.). Par exemple, Posiplus®, une société canadienne qui manufacture des véhicules nacelles hybrides (figure 2.1) s'est retrouvée face à ce problème fréquent au Canada. Au commencement, sur ces véhicules de conception classique (camions nacelle notamment), le moteur à combustion interne (MCI) constitue l'unique source d'énergie. De fait, celui-ci doit être en opération pour fournir de la puissance au système hydraulique de déplacement de la nacelle. D'une part, ce fonctionnement s'avère peu éco énergétique : le MCI fonctionne véhicule à l'arrêt à un point de fonctionnement où son rendement est faible. D'autre part, le MCI produit des émissions sonores intenses gênant la communication entre les opérateurs de la nacelle, et détériorant ainsi leurs conditions de travail ce qui provoque des problèmes liés à la santé et à la sécurité au travail.



Figure 2.1 Véhicule élévateur hybride Posiplus® <http://www.posi-plus.com/fr/>.

Ainsi, la société Posiplus®, a développé un système hybride, basé sur des batteries lithium-ion (figure. 2.2), afin de permettre l'opération de la nacelle avec la MCI à l'arrêt. Ce système offre aujourd'hui de bonnes performances mais celui-ci perd de leur efficacité en conditions hivernales. En effet, pour éviter les allées et venues entre l'entreprise et le chantier, le camion Posiplus® passe généralement la nuit au froid sur les chantiers sans être branché lorsqu'il n'est pas utilisé. De ce fait, il n'a donc pas accès au réseau électrique Hydro-Québec et leur énergie peu dispendieuse pour alimenter un système de chauffage. Ainsi, par températures très basses, il devient nécessaire de réchauffer les batteries avant de pouvoir les solliciter de manière efficiente. Une solution fonctionnelle est aujourd'hui en place sur les camions nacelles hybrides de Posiplus® mais celle-ci n'est pas optimisée. Avant tout, celle-ci consiste à réchauffer le pack de batteries lorsque la température du pack tombe sous 0°C, qu'importe l'énergie dépensée. Cette solution, bien que fonctionnelle puisqu'elle permet de retrouver l'énergie des cellules « cachées » par les conditions hivernales, a été installée sans étude poussée du comportement thermique des éléments Li-ion. Ainsi, des améliorations importantes de l'efficacité énergétique du procédé sont possibles. Cette campagne expérimentale vise ainsi à étudier le comportement des batteries

Li-ion vis à vis de la température afin d'améliorer l'efficacité énergétique des véhicules de la société Posiplus®. L'idée est bien entendu de tester une méthodologie à la fois expérimentale et théorique en vue d'établir une gestion thermique optimisée. Cette optimisation commence tout d'abord par une caractérisation complète à basses températures de la cellule Li-ion utilisée dans le système hybride Posiplus®.

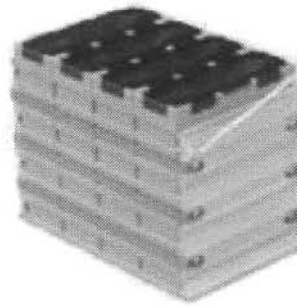


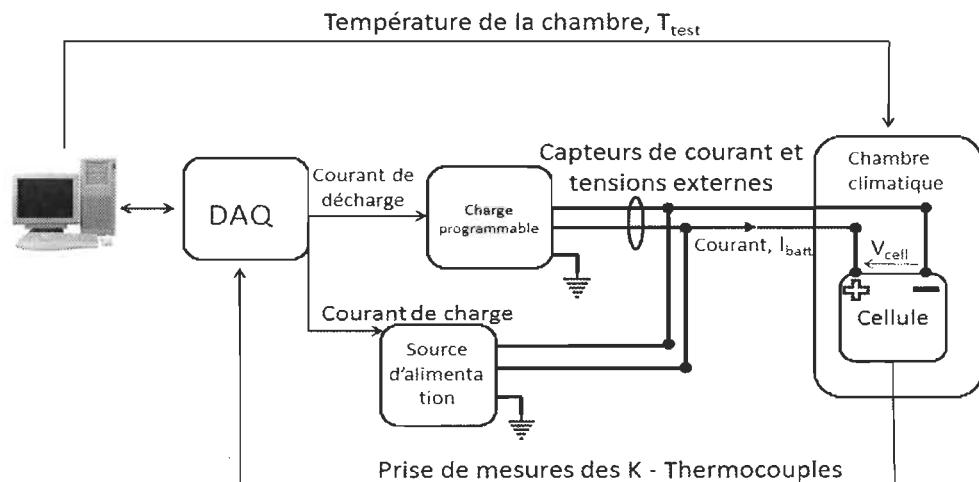
Figure 2. 2 Pack de batteries Lithium-ion intégrées au système hybride Posiplus® [74].

## 2.2 Étude électrothermique d'un pack Li-ion

La caractérisation des accumulateurs au lithium rassemble l'ensemble des méthodes expérimentales qui consistent à quantifier leur réponse à des sollicitations particulières. Cette caractérisation sert à étudier le comportement des batteries Li-ion vis à vis de la température. Le but est non seulement de quantifier les pertes attribuables au climat froid, mais aussi de permettre d'obtenir les informations utiles pour le développement de notre modèle de pack. L'objectif de cette caractérisation vise à déterminer l'énergie disponible des cellules lorsque la température d'opération est basse.

### 2.2.1 Présentation du banc d'essai

Le banc d'essais pour tester et valider les essais expérimentaux a été développé dans l'enceinte de l'IRH, il mesure trois grandeurs physiques : la température, la tension et le courant. Seulement ces trois grandeurs sont utilisées car elles caractérisent suffisamment la cellule pour le projet. En effet, le but est d'observer les phénomènes électrothermiques d'un point de vue externe, on ne souhaite pas d'instrumentation invasive des cellules. Ainsi, observer la tension de la cellule renseigne sur les pertes électriques. Quant au courant de décharge combiné avec la tension donne la puissance délivrée par la cellule. Enfin, comme un gradient de température est imposé pour simuler des conditions hivernales, suivre l'évolution de la température des batteries complète la caractérisation. Le banc d'essai général est représenté en figure 2.3 et les différents éléments qui le composent sont schématisés en annexe A.



#### Mesures :

- Température :  $T_{batt} (^{\circ}C)$
- Tension :  $V_{batt} (V)$
- Courant :  $I_{batt} (A)$
- DAQ = Carte d'acquisition de données Labview<sup>®</sup>

Figure 2.3 Banc d'essais.

## 2.2.2 Présentation du protocole expérimental

Un protocole expérimental est créé dans le but d'obtenir des données répondant à une problématique. Dans cette section, nous nous concentrons sur la présentation de ce protocole, à commencer par l'élément central : les cellules LFMP.

### 2.2.2.1 Cellules GBS100AH System

Les cellules Li-ion (affichées en figure 2.2) utilisées lors de la caractérisation sont les mêmes que celles trouvées sur les véhicules Posiplus®. Ce sont des cellules de fabrication chinoise (« GBS System ») d'une capacité de 100Ah, d'une tension nominale de 3.2V. La technologie utilisée est assez particulière :  $\text{LiFeMnPO}_4$ /graphite, est très peu utilisée dans la littérature. Les constructeurs ont sans doute intégré des particules de Mn dans une électrode LFP pour des raisons de coût. En effet, d'après le tableau 2-1 qui répertorie en \$/kg les coûts des métaux, on se rend compte que les électrodes à base de manganèse font partie des structures les moins coûteuses. Cependant, l'impact du manganèse engendre les mécanismes de dissolution conséquents (cf. 1.6.2).

Tableau 2-1 Coûts matériaux en \$/kg [75].

Source	NCA	NMC	LFP	LMO
<i>Nelson, 2011</i> [75]	37	39	20	10
<i>Rempel, 2013</i> [75]	36	33	15	12
<i>Mock, 2013</i> [75]		23	15	12

### 2.2.2.2 Protocole expérimental

Dans le cadre du projet, la problématique est reçue comme liée à l'utilisation de la cellule en conditions hivernales avec un problème clairement identifié à savoir : la perte d'énergie de la cellule en conditions hivernales. Pour y répondre, un protocole en six étapes vise la détermination de l'énergie stockée d'une cellule refroidie (figure 2.4), en proposant des cycles de charge/décharge à température contrôlée. Les prochains paragraphes sont dédiés à l'explication étape par étape du protocole.

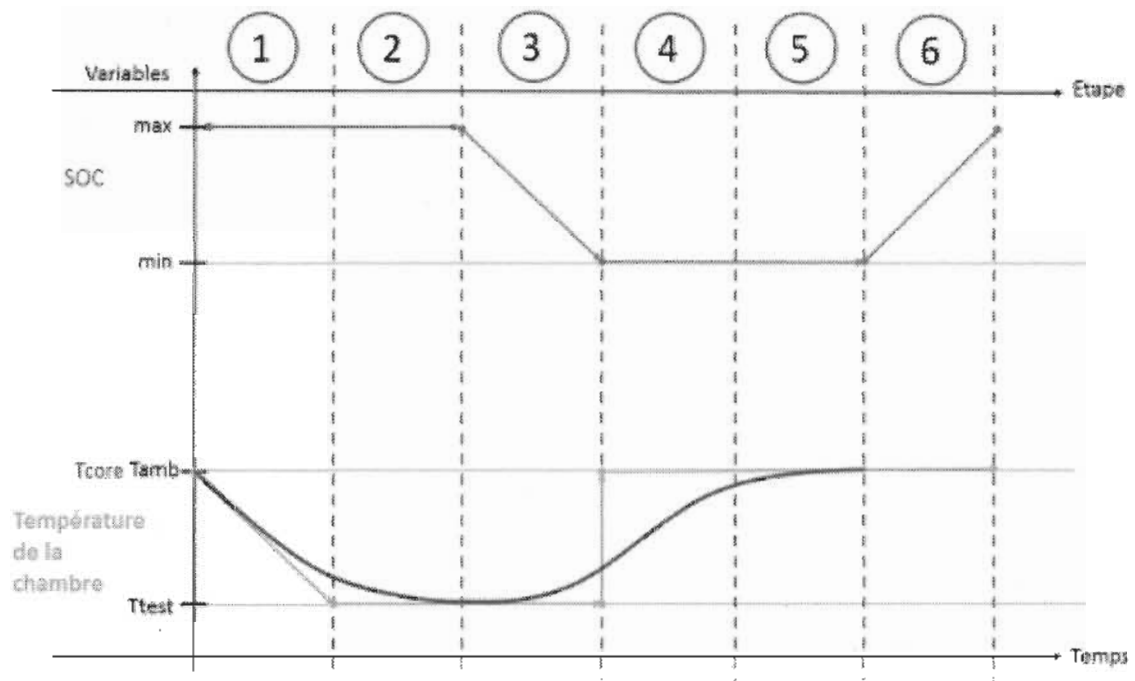


Figure 2. 4 Schémas du protocole pour la caractérisation à froid des cellules Li-ion.  
(Les durées de chacune des étapes ne sont pas nécessairement identiques)

1. Etape 1 : Au démarrage, la cellule chargée ( $SOC = 100\%$ ) subit un cyclage thermique pour amener sa température,  $T_{core}$ , à la température voulue,  $T_{test}$ .

2. Etape 2 : La température de la chambre est maintenue à la température voulue pour s'assurer que la température de la cellule soit établie avant les essais en décharge. Si cette étape n'est pas respectée, il n'y a pas possibilité de comparer les essais plus tard. La figure 6.12 présente l'évolution de la température durant l'expérience d'un cyclage thermique en régime transitoire pour un test à  $-10^{\circ}\text{C}$ . On constate que le point d'équilibre thermique entre la chambre et la batterie est atteint après 2 heures d'utilisation de la chambre climatique. Cela est expliqué par l'inertie thermique de la cellule qui peut être qualifiée de faible. Dans de telles situations, le refroidissement (ou inversement le réchauffement) des batteries est assez long et dépend des caractéristiques des matériaux de la cellule. Toutefois, dans l'optique de nous assurer que la cellule était bien à la température de l'essai ( $-10^{\circ}\text{C}$ ), nous avons pris la liberté de laisser la cellule plus longtemps dans la chambre. De façon arbitraire, nous avons choisi d'attendre 2 heures de plus. Au total, ce profil de température du cyclage thermique dure 4 heures, ce qui est un bon compromis dans le sens où ce n'est pas trop coûteux en temps pour la suite du protocole.

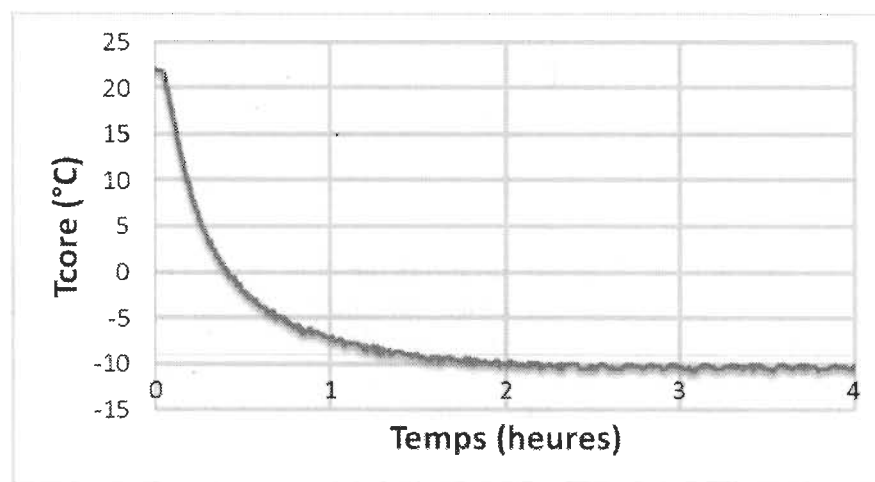


Figure 2. 5 Évolution de la température  $T_{core}$  lors de l'étape de conditionnement thermique à  $-10^{\circ}\text{C}$ .

3. Étape 3 : Pendant que la chambre climatique maintient la température environnementale souhaitée, les essais de décharge commencent. Naturellement, lors de son utilisation, la cellule subit des pertes joules à cause de la résistance interne (cf. 1.4.4.5), ce qui l'amène à se réchauffer d'elle-même [16, 50],  $T_{core}$  est différente de  $T_{test}$ , ce qui correspond en réalité à une évolution représentative d'une batterie dans un véhicule électrique.
4. Étape 4 : Aussitôt après les essais en décharge, le fonctionnement de la chambre est arrêté et la température de la cellule évolue vers  $T_{amb}$  avant d'entamer la phase de recharge.
5. Étape 5 : La difficulté majeure de la phase de recharge est de savoir si la même énergie de départ est stockée dans les cellules avant de démarrer les tests de décharges, c'est tout l'objet de cette étape. En effet, dans le cas où la phase de recharge est différente pour chaque essai le niveau de charge des cellules diffère. Ainsi, de façon à partir avec le même SOC ou supposé, le protocole impose que la recharge se fasse dans les mêmes conditions à savoir : à température ambiante d'où l'étape 5 où la cellule est maintenue à  $T_{amb}$ .
6. Étape 6 : après être laissée reposée à température ambiante (étape 5), la cellule est rechargée selon un algorithme de recharge classique [17] et pilotée grâce à un programme Labview® créé spécifiquement pour la cellule Li-ion. Voici l'explication de ce programme de recharge :
  1. Première phase : courant constant (CC).

Lors de cette phase, la source d'alimentation impose un courant constant  $I_{ch}$  pour permettre d'assigner à la cellule une consigne de tension  $V_{max}$  (3.8V). Une fois la valeur  $V_{max}$  atteinte, l'algorithme passe en phase deux.

## 2. Deuxième phase : tension constante (CV).

Pendant que la tension est maintenue constante à  $V_{max}$ , le courant  $I_{ch}$  diminue jusqu'à une valeur fixée  $I_{min}$  (5A). Cette valeur est usuellement choisie entre 0.05C (5A) et 0.1C (10A) [76]. Enfin, après avoir atteint la valeur  $I_{min}$ , la cellule procède à la troisième phase.

## 3. Troisième phase: phase finale (Final phase).

Arrêt de la procédure, la cellule est chargée et prête à utilisation.

L'application des étapes 5 et 6 après chaque test en décharge laisse supposer que les essais démarrent au même niveau de charge et la température des batteries,  $T_{core}$ , soit égale à la température de la chambre,  $T_{test}$ , avant les essais en décharge afin que les résultats des essais puissent être comparables entre eux.

### 2.2.2.3 Tests réalisés

Les cellules ont été testées d'une façon à rester proche de leur utilisation actuelle dans le véhicule Posiplus®. Actuellement, le VEH nécessite l'énergie des cellules pour une application stationnaire : l'alimentation d'une pompe hydraulique embarquée afin de mouvoir une nacelle. Ceci se traduit par l'application d'une forte puissance. Néanmoins, une caractérisation des cellules à courant constant s'avère plus classique dans la littérature [20], [77] et nous avons ainsi choisi de travailler à courant constant plutôt qu'à puissance constante. Ainsi, pour notre caractérisation, les cellules ont été soumises : à trois courants

de décharge (50A, 100A et 300A) pour couvrir la plage de courant acceptable par la cellule, et à quatre températures : 25°C en guise de référence et trois températures froides (-20°C, -10°C et 0°C), représentatives d'un hiver canadien. En conséquence, nous avons un total de douze essais.

### 2.2.3 Résultats de l'étude sur une seule cellule

Les résultats de ces douze essais sont présentés dans cette section et également synthétisés dans le tableau 2-2. Pour tous les résultats, la disposition sera identique : illustration des courbes de décharges et évolution des températures de la cellule ( $T_{core}$  et  $T_{crust}$ ) représentée par deux thermocouples lors de plusieurs courants de décharge (50A, 100A et 300A).

D'après les premières analyses, en observant l'évolution de la température (figure 2.6 à 2.9), la température froide affecte les performances des systèmes électrochimiques en raison de la baisse significative de tension initiale. Par exemple, à 0°C et à un courant de 50A, 258 Wh sont disponibles et à -20°C seulement 153 Wh pour le même courant de décharge (tableau 2-2).

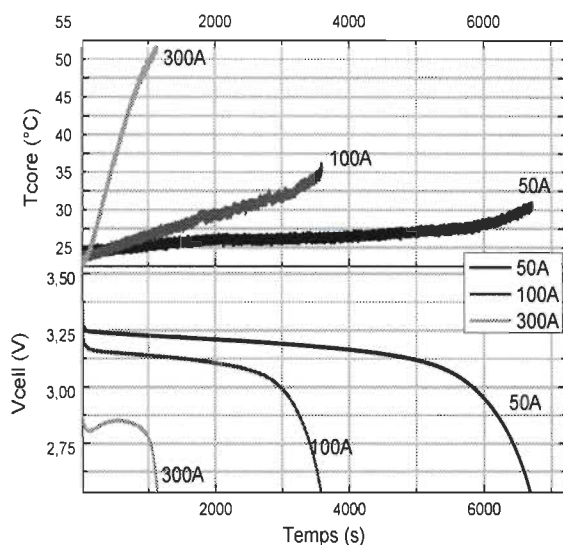


Figure 2. 6 Courbe de décharges pour trois différents courants à une température initiale de 25°C et évolution de la température de batterie.

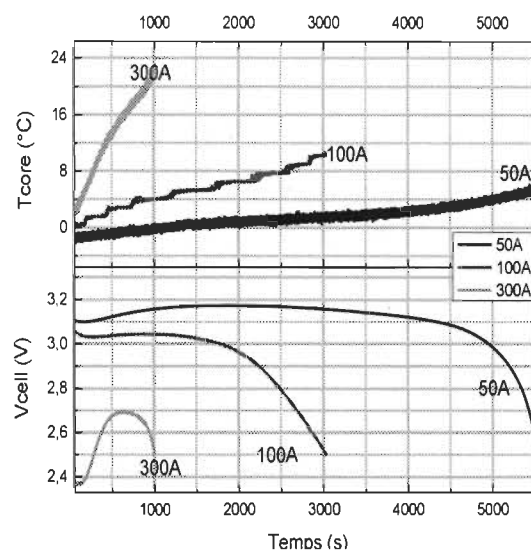


Figure 2. 7 Courbe de décharges pour trois différents courants à une température initiale de 0°C et évolution de la température de batterie.

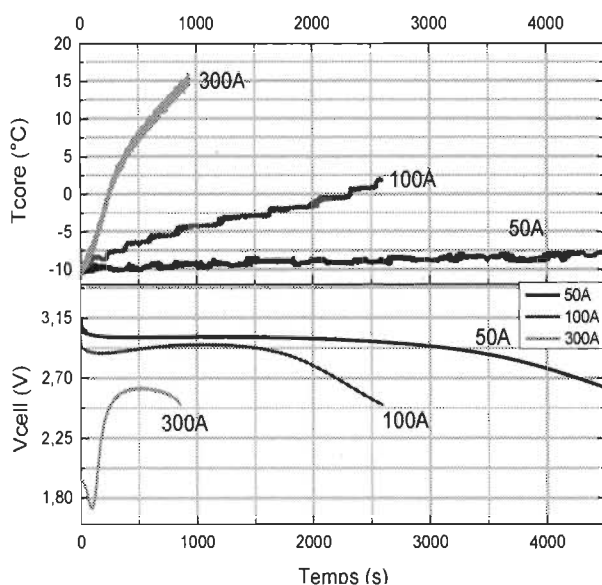


Figure 2. 8 Courbe de décharges pour trois différents courants à une température initiale de -10°C avec l'évolution la température de batterie.

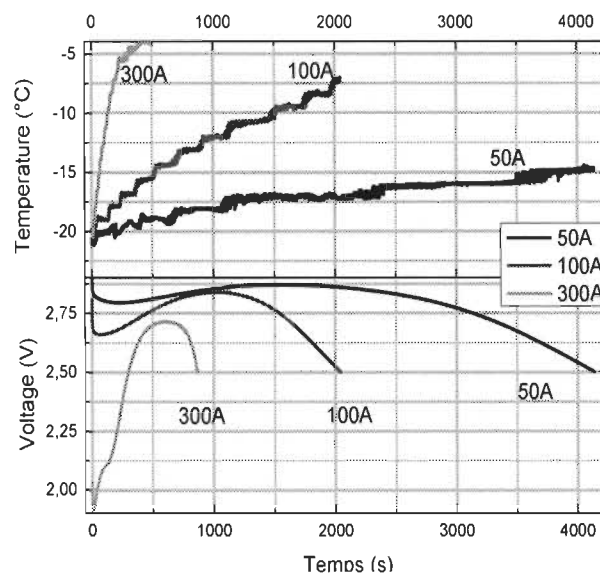


Figure 2. 9 Courbe de décharges pour trois différents courants à une température initiale de -20°C avec l'évolution la température de batterie.

Cependant, plusieurs données ont montré que la cellule se réchauffe d'elle-même pour atteindre une température interne positive comme par exemple, à  $-10^{\circ}\text{C}$ , un courant de 300A a ramené la température de la cellule au-delà de  $15^{\circ}\text{C}$ . En effet, l'échauffement thermique lié sensiblement aux pertes ohmiques [78]–[80] tend à réchauffer la cellule intérieurement, ceci étant que, plus la température de la cellule est basse, plus la résistance interne est importante et plus cet échauffement est significatif. De plus, cet effet d'auto échauffement permet d'aller chercher de l'énergie cachée par les conditions hivernales. Par exemple, l'essai à 100A à  $-20^{\circ}\text{C}$ , délivre plus d'énergie que l'essai à 50A à  $-20^{\circ}\text{C}$ . C'est certainement car l'échauffement est plus important. De cette manière, comme nous l'avons mentionné lors de la présentation des stratégies thermiques (cf. 1.7.4), cet effet d'auto-échauffement tend à rendre utilisable l'énergie des cellules, jusque-là cachée par les réactions chimiques ralenties et donc inefficaces. Ainsi, cet effet peut trouver sa place dans un système hybride où la source de chaleur externe peut éventuellement être remplacée par l'application d'un courant pour le préchauffage d'un véhicule par exemple [81]. Néanmoins, l'application de ce fort courant peut engager d'abord une plus grosse perte d'énergie et surtout de sérieuses dégradations dans la cellule [36], [82]. Aujourd'hui, certaines stratégies de gestion thermique emploient l'auto échauffement [81], [83], [84] entre un système de pack et une charge, en prônant être la solution « low-cost » et la plus simple sans tenir compte de la durée de vie de la cellule.

Tableau 2-2 Récapitulatif des douze essais.

	Température ( $^{\circ}\text{C}$ )	25	0	-10	-20
Courant (A)	50	$E = 0,319 \text{ kWh}$ $C = 98.8 \text{ Ah}$	$0,258 \text{ kWh}$ $87.12 \text{ Ah}$	$0,211 \text{ kWh}$ $74.87 \text{ Ah}$	$E = 0,153 \text{ kWh}$ $C = 64.45 \text{ Ah}$

		$T_{max} = 29,6^{\circ}\text{C}$ $t = 6802\text{s}$	$5,62^{\circ}\text{C}$ $5606\text{s}$	$-5,73^{\circ}\text{C}$ $4564\text{s}$	$T_{max} = -14,95^{\circ}\text{C}$ $t = 4041\text{s}$
	<b>100</b>	$E = 0,293\text{kWh}$ $C = 97.2\text{ Ah}$ $T_{max} = 34^{\circ}\text{C}$ $t = 3424\text{s}$	$0,254\text{ kWh}$ $86.64\text{ Ah}$ $10,45^{\circ}\text{C}$ $3032\text{s}$	$0,212\text{ kWh}$ $74.37\text{ Ah}$ $2,36^{\circ}\text{C}$ $2617$	$E = 0,173\text{ kWh}$ $C = 63.37\text{ Ah}$ $T_{max} = -7,30^{\circ}\text{C}$ $t = 2028\text{s}$
	<b>300</b>	$E = 0,276\text{ kWh}$ $C = 96.6\text{Ah}$ $T_{max} = 53^{\circ}\text{C}$ $t = 1180\text{s}$	$0,241\text{ kWh}$ $84.56\text{ Ah}$ $22,64^{\circ}\text{C}$ $1096\text{s}$	$0,202\text{ kWh}$ $72.03\text{ Ah}$ $15,69^{\circ}\text{C}$ $964\text{s}$	$E = 0,166\text{ kWh}$ $C = 62.3\text{ Ah}$ $T_{max} = -4,7^{\circ}\text{C}$ $t = 876\text{s}$

Avec,  $E$  : énergie délivrée lors du test (kWh),  $C$  : capacité délivrée lors du test (Ah),  
 $T_{max}$  : température maximale atteinte par la cellule lors de l'essai en considérant  $T_{min}$  comme  
la température initiale de la cellule, ici  $-20^{\circ}\text{C}$  et  $t$ : temps de décharge (s)

#### 2.2.4 Résultats de l'étude sur un pack

Dans le chapitre 1, nous nous sommes attachés à définir notre thématique de recherche comme une application de type hybride. Pour affirmer la pertinence d'un tel projet, il est nécessaire donc de considérer une deuxième caractérisation électrothermique plus ciblée par ce projet, c'est-à-dire l'énergie disponible dans un pack de cellules Li-ion à basses températures lors d'une sollicitation à courants variables. Ainsi, des essais additionnels ont été réalisés à plusieurs températures ( $-20^{\circ}\text{C}$ ,  $0^{\circ}\text{C}$  et  $25^{\circ}\text{C}$ ) mais cette fois-ci avec des profils de courant représentatifs de l'usage typique dans un véhicule hybride. Ce profil de courant est un profil d'accélération de 85 secondes mesuré par des capteurs de courant sur un véhicule hybride au sein de l'IRH (présenté en Annexe D). Le profil de courant est représenté sur la figure 2.10 lors de la validation du modèle sur une application hybride. Également, au vu du peu de changements demandés par cette nouvelle campagne de tests, il

nous a semblé plus cohérent d'utiliser le même protocole expérimental et le même banc d'essais que lors de la première caractérisation (cf. 2.2.1).

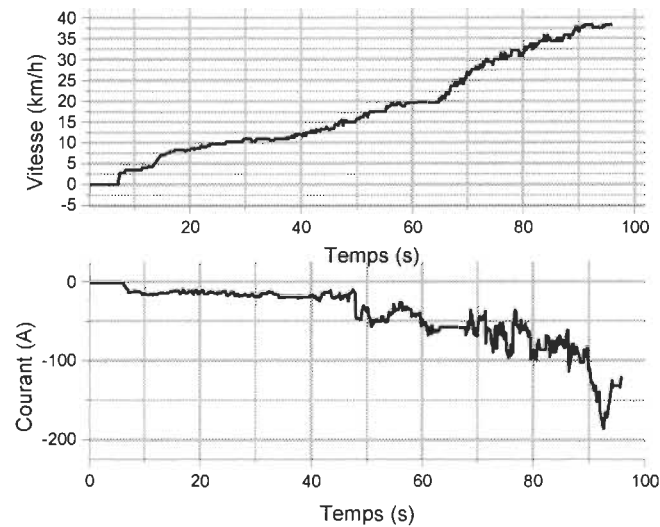


Figure 2. 10 Profil d'accélération utilisé pour la validation du modèle électrothermique.

Néanmoins, le seul changement notable se situe au niveau de la prise de température interne du pack, huit thermocouples sont maintenant nécessaires pour observer le débalancement thermique entre chaque cellule (figure 2.11). Les cellules utilisées sont cette-fois assemblées sous la forme d'un pack de 4 cellules de 100 Ah connectées en série amenant la plage de tension entre 11.2V et 14.4V pour une même capacité nominale.

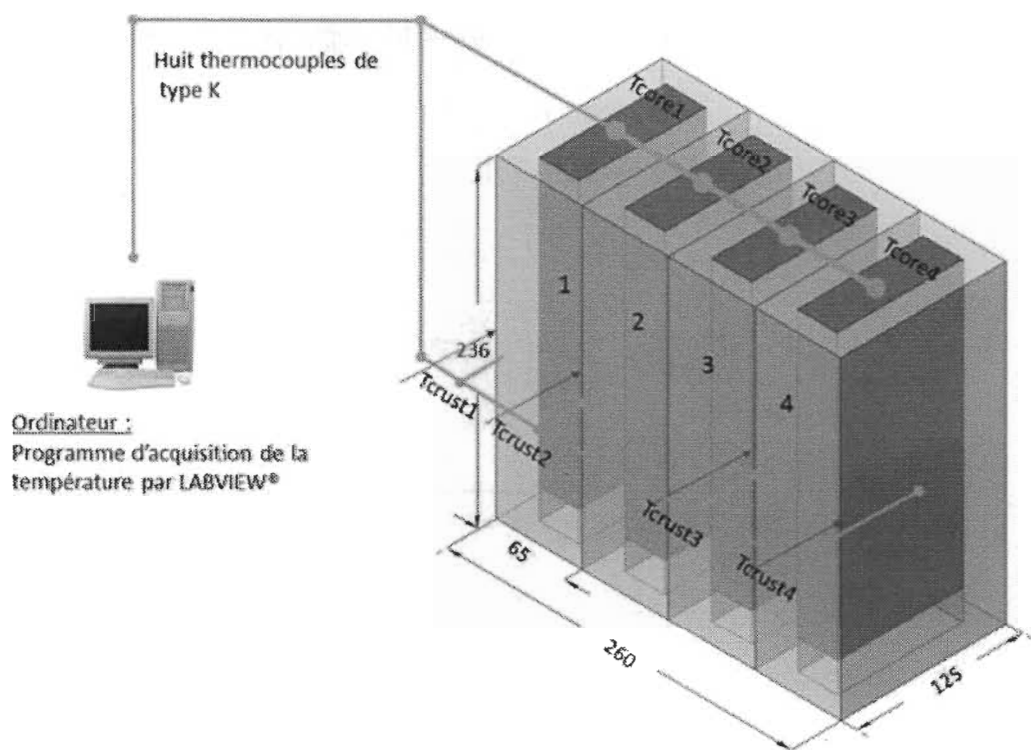


Figure 2. 11 Emplacement des thermocouples sur le pack Li-ion.

De plus, la disposition nous autorise à montrer les résultats des thermocouples 1 et 2 (cellule externe et au centre) car, par hypothèse, un axe de symétrie se trouve entre les cellules 2 et 3 perpétuant les mêmes variations thermiques. Nous avons montré cet axe de symétrie en appliquant un courant constant de 100A (1C) au pack de batterie. Les premières 1200 secondes de la décharge sont affichées sur la figure 2.12. Cette figure assoit à juste titre l'hypothèse suivant laquelle il y a un axe de symétrie verticale au centre du pack puisque les mesures des thermocouples 2 et 3 ont la même dynamique. Les mêmes observations sont faites pour les cellules externes (1 et 4), confortant notre hypothèse.

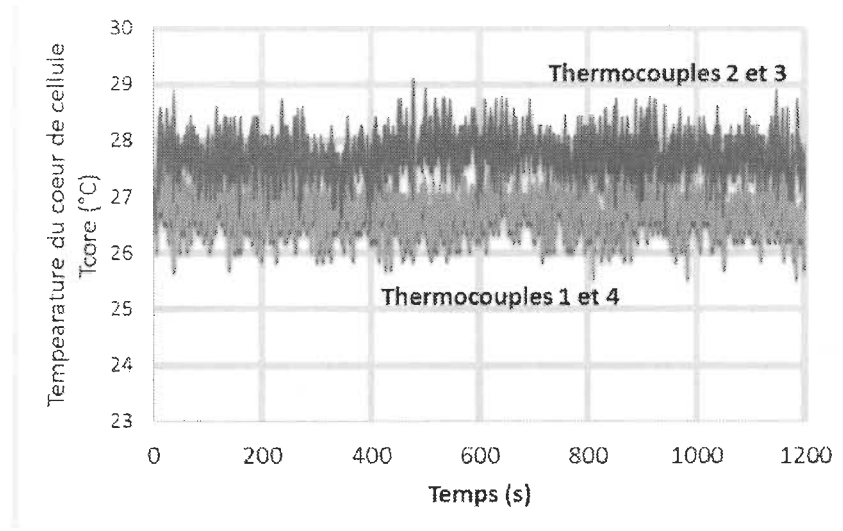


Figure 2. 12 Évolution thermique des quatre thermocouples lors d’une décharge à un courant constant de 100A (1C).

Les résultats ainsi que les réponses en tension et températures de chaque cellule ( $T_{core}$  et  $T_{crust}$ ) de l’étude électrothermique du pack sont respectivement affichés sur la figure 2.13 et 2.14. Concrètement, les mêmes observations sont faites que pour la première caractérisation. Comme le montre la figure 2.13, la température d’opération établit une baisse de la tension du pack à cause d’une part de la chute de la tension à vide due à la baisse des potentiels électrochimiques et d’autre part, à l’augmentation de la résistante interne (cf. 1.5.2). Par exemple, à  $-20^{\circ}\text{C}$ , à la fin du cycle d’accélération (85s) la tension est en dessous de 9V alors qu’au même point, à  $25^{\circ}\text{C}$ , la tension est aux alentours de 12V. Cependant, d’après les analyses de la température du pack (figure 2.14), malgré une résistance interne plus élevée et un cycle très agressif (accélération), la température d’opération est telle que l’échauffement thermique est sans doute trop faible pour amener le pack dans de bonnes conditions opératoires. Nous nous appuyons donc sur ces résultats

pour montrer qu'une cellule non conditionnée pour les basses températures est rapidement atteinte par les conditions hivernales notamment au niveau des performances électriques.

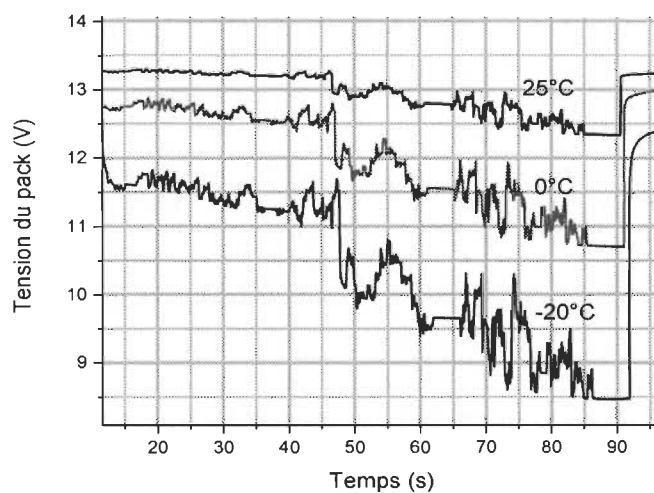


Figure 2.13 Caractérisation par profil de conduite du pack Li-ion à trois températures.

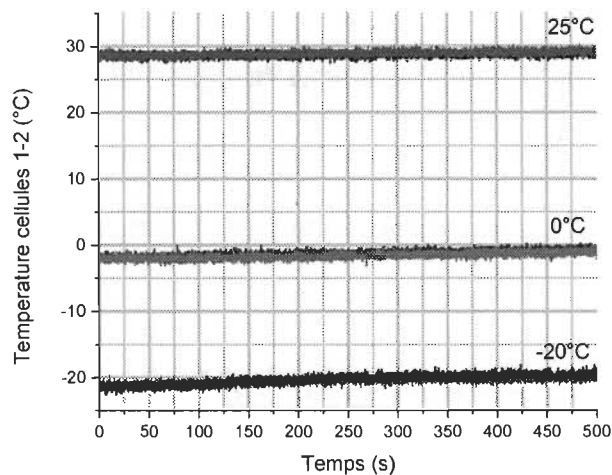


Figure 2.14 Variation de la température des cellules 1 et 2 lors de leur sollicitation à plusieurs températures d'opération.

### 2.2.5 Conclusion sur l'étude électrothermique

Les résultats à basses températures des cellules LFMP à différents courants de décharge ont permis de démontrer que les cellules Li-ion subissent des pertes d'énergie conséquentes. En effet, sur la totalité des échantillons au cours du projet Posiplus®, les cellules engendrent des pertes d'énergie allant jusqu'à 60% de leur énergie initiale à  $-20^{\circ}\text{C}$  à cause d'une chute de la tension et d'une augmentation de la résistance interne. Cependant, les résultats nous ont enseigné également que les réactions internes à la cellule produisent un dégagement de chaleur lors de l'utilisation de celle-ci. Ces pertes de chaleur sont en effet accrues si le courant demandé est important, et si la résistance interne de la cellule est grande. Dans ce contexte, cet auto-échauffement peut permettre à la cellule, avec l'application d'un courant constant, de revenir à une température idéale de fonctionnement, notamment. Ainsi, les mécanismes électrochimiques dominants à basses températures conduisent à montrer qu'il y a une forte interaction entre les phénomènes électriques et thermiques d'une cellule Li-ion.

Après avoir étudié expérimentalement les effets thermoélectriques des cellules, il s'agit maintenant de réaliser une modélisation capable reproduire l'interaction entre ces phénomènes tout en restant dans une approche simplifiée et facile à mettre en place aussi bien pour sa paramétrisation que pour son intégration dans un système automobile.

## 2.3 État de l'art de la modélisation électrothermique des batteries

Afin d'étudier et de simuler le comportement des accumulateurs Li-ion pour notre stratégie, il est nécessaire de développer des modèles tenant compte des caractéristiques technologiques. Ainsi dans le cadre de notre future gestion thermique, notre méthodologie

de recherche passe d'abord par une étude bibliographique approfondie de la modélisation électrothermique des accumulateurs Li-ion poursuivie par une adaptation du modèle choisi dans l'environnement Matlab/Simulink®. Plusieurs modèles ont été proposés dans la littérature pour représenter une batterie, simuler ses performances et estimer ses états (état de charge, état de santé, etc.). En général, c'est l'application souhaitée qui fixe le degré de complexité du modèle.

### *2.3.1 Modèle électrochimique*

Pour commencer, si l'obtention d'une représentation sommaire du comportement des accumulateurs est aisée, la prise en compte fidèle des mécanismes électrochimiques dans les conditions extrêmes – états de charge extrêmes, températures basses, etc. – s'avère très complexe. Ainsi, au niveau de granularité le plus élevé, nous associons les modèles les plus complexes qui peuvent être qualifiés de modèles physiques ou électrochimiques. Ces modèles tiennent compte des réactions régissant le fonctionnement des batteries associées à des paramètres très physico-chimiques tels que la conductivité des ions, la géométrie et les dimensions réelles des électrodes [85]–[87]. Deux avant-gardistes de la modélisation électrochimique des accumulateurs au lithium furent Doyle et Fuller (figure 2.15) [88]. Ces modèles font partis souvent des plus cités dans le domaine de la modélisation électrochimique des accumulateurs Li-ion.

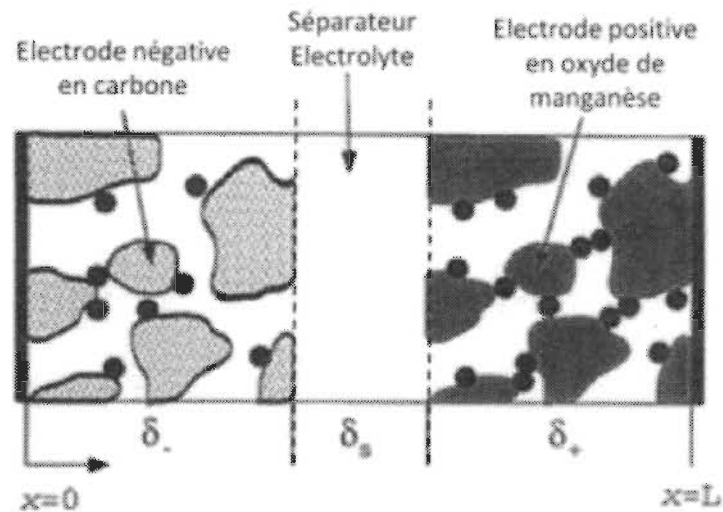


Figure 2. 15 Modélisation de l'électrode poreuse de Doyle et Fuller [88].

La modélisation électrochimique d'une batterie a pour vocation de représenter les mécanismes électrochimiques d'une façon aussi fidèle que possible, aussi, leur développement et leur utilisation nécessite un grand niveau d'expertise dans ce dernier domaine. Notons de plus que ce type de modèle fait souvent appel à des informations à la fois difficiles à mesurer et à la fois difficiles à obtenir des fabricants. L'usage d'une approche électrochimique implique le plus souvent des tests poussés sur chaque cellule pour paramétrer le modèle, ce qui n'est pas envisageable dans un contexte industriel.

Prenons un exemple très simple, chez Dees *et al* [89], pour illustrer le transport des espèces ioniques au sein de l'électrolyte, une modification de la première loi de Fick ( $\vec{j} = -D \cdot \overrightarrow{\text{grad}}C$ ) est appliquée (équation 2.1). On remarque que le système d'équation est assez complexe avec une mise en scène de plusieurs équations aux dérivées partielles. Ainsi pour un modèle complet, il n'est pas rare de se retrouver avec une dizaine de ce type d'équation augmentant alors la précision avec laquelle on veut modéliser.



$$\varepsilon \frac{\delta c}{\delta t} = \frac{\varepsilon}{\tau} \frac{\delta}{\delta x} \left( D \frac{\delta c}{\delta x} \right) + \frac{1}{Z_+ \nu_+ F} \frac{\delta[(1-c\overline{V}_e)(1-t_+^0)i_2]}{\delta x} \quad (2.1)$$

### 2.3.2 *Modèle empirique*

La famille de modèles de type empirique traite la batterie comme un processus accessible uniquement via ses entrées-sorties et en n'observant que des mesures externes prises sur la batterie comme la tension, la température et le courant en termes de stimulus et de réponse respective [90]–[92]. Ils sont ainsi basés sur un principe d'observation. On retrouve dans ce type de modèle les réseaux neuronaux (RNA) ou encore les modèles de logique floue. À titre d'exemple, nous ne détaillerons ici brièvement que les modèles RNA. Ces modèles rassemblent des méthodes statistiques en se basant sur des données pour la simulation d'entrée/sortie du système avec lesquelles on forme un réseau qui met en jeu des équations non-linaires, d'où l'appellation « boîte noire ». La technique de résolution se rapproche très distinctement du fonctionnement des neurones biologiques. Un neurone est une minuscule structure qui traite les influx nerveux qui arrivent, chacun selon son importance relative, et qui émet un (et un seul) signal de sortie. Les neurones artificiels reproduisent le même procédé, recevant chaque signal d'entrée tempéré par un poids. Pour construire le réseau, il faut fournir des données d'entrées et de sorties mesurées, sur une certaine durée qui selon l'application peut être plus moins longue. De façon classique, l'utilisateur choisit la géométrie du réseau (nombre de couches, nombre de nœuds, etc.). Parfois, avec certains logiciels, le réseau se forme et s'adapte de lui-même afin de les faire correspondre entre elles.

Un réseau de neurones est, comme son nom l'indique, un ensemble de neurones en réseau, de sorte que les signaux sortant des neurones deviennent des signaux entrant dans

d'autres neurones. La Figure 2.16 décrit le fonctionnement global d'un réseau des modèles RNA. L'architecture générale des réseaux de neurones consiste en la représentation des neurones en couches (*layers*) successives, la première représentant la couche d'intrants (*input layer*), la dernière étant la couche de sortie (*output layer*), les couches intermédiaires étant les couches cachées (*hidden layers*) du réseau. Ces couches sont dites cachées car de l'extérieur du réseau, on ne peut analyser clairement leur fonctionnement. On ne connaît vraiment que les signaux intrants et extrants du réseau. Dans cette architecture normalisée, les couches de neurones sont totalement interconnectées, c'est-à-dire que les neurones d'une couche sont tous reliés à tous les neurones des couches adjacentes. Cette architecture normalisée peut sembler rigide, mais elle permet une représentation correcte de la plupart des réseaux de neurones.

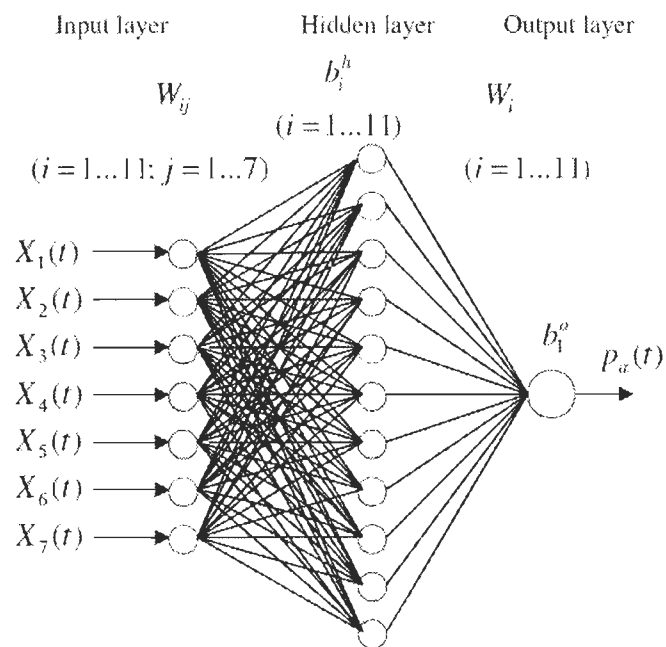


Figure 2. 16 Formation du réseau neuronal [93]

Une fois formé, le réseau doit être testé pour s'assurer de sa validité, il faut alors confronter l'extrapolation d'une série de données (fournies au réseau pour se former) aux véritables données (qui font suite à celles fournies). Une fois validé, le réseau, en entrant la sollicitation future dans le modèle, sera capable d'extrapoler la réponse en donnant les données de sortie. Une des caractéristiques intéressante d'un RNA est qu'une fois formé le réseau ne nécessite plus de nouvelles données.

D'après le fonctionnement de ces méthodes mathématiques/ informatiques, ces réseaux ne semblent pas être limités par une application en particulier, à condition que l'on fournisse des données pour le nouvel usage que l'on souhaite modéliser. Une fois ce réseau neuronal obtenu, la question est de savoir s'il peut être généralisé à d'autres systèmes électrochimiques. À première vue, il semble qu'il faille recommencer tout depuis le début (en recueillant des nouvelles données et en reformant un nouveau réseau neuronal). La même quantité de données, avec une deuxième technologie, semble nécessaire. En ceci, on ne peut pas considérer que ce type de modèle soit généralisable.

Dans la littérature, de multiples modèles de RNA ont déjà été utilisés pour prévoir le comportement par exemple des batteries au plomb [94], [95]. Également, Singh *et al* [96] ont modélisé l'état de charge (SOC) et l'état de santé (SOH) d'une batterie. Mais les modèles existants semblent nécessiter de nombreux et longs essais expérimentaux. On retiendra par exemple Mellit *et al* [97], dont la durée des essais a dépassé 4 ans pour la modélisation d'un RNA capable de façon assez concluante de simuler les tensions et intensités aux bornes d'un pack de batteries.

### 2.3.3 Modèle semi-empirique

Enfin, on peut mentionner la famille des modèles de type semi-empirique où l'approche par circuit équivalent est très souvent utilisée [98]–[100]. Leur approche consiste à considérer les phénomènes physico-chimiques tels que par exemple le transfert de charge, la capacité de double couche et la diffusion via des associations de composants électriques de type résistif, capacitif ou avec des forces électromotrices. Ainsi, l'approche par circuit équivalent se définit comme une approche semi-empirique soulignant ici que ce type de modèle n'est pas basé que sur des résultats expérimentaux mais également sur des lois théoriques qui décrivent un comportement physico-chimique. La structure du circuit équivalent d'une batterie peut s'inspirer du circuit de Randles [101] (figure 2.17).

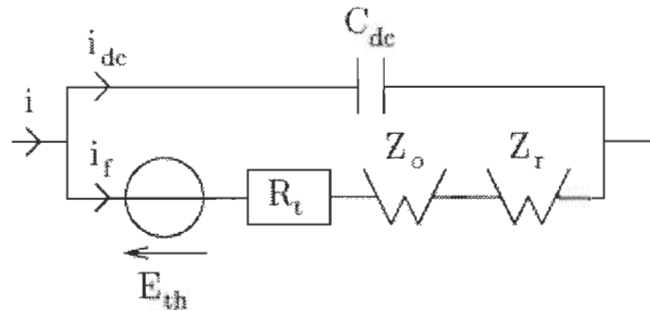


Figure 2. 17 Circuit de Randles [101].

Il peut ainsi juste, de par sa simplicité, permettre d'obtenir de façon rapide l'estimation de l'image électrique et thermique d'un accumulateur Li-ion. En effet, comme le montre la figure 2.17, ces modèles consistent à associer des sources et impédances dont le comportement donne une image électrique/thermique des mécanismes physiques et électrochimiques qui apparaissent au sein des accumulateurs Li-ion. Les éléments du circuit sont en réalité une façon de représenter les phénomènes physiques électrochimiques des

batteries par des éléments d'un circuit électrique. Par exemple, la non-idéalité de la diffusion des espèces au sein de l'électrolyte se représente, par analogie au génie électrique, par un élément résistif. Ces modèles sont donc bien, en partie, basés sur la physico-chimie, même si les composants du modèle sont électriques. De plus, la modélisation par circuit équivalent peut également être introduite dans des algorithmes d'optimisation des accumulateurs Li-ion. De ce fait, dans le cadre de la thèse, nous nous appuierons sur les modèles de type circuit pour l'interprétation du pack de batteries. Par conséquent cette partie est consacrée à la présentation des éléments du circuit équivalent et à la justification de leur usage pour traduire l'effet électrique de ces phénomènes.

#### 2.3.3.1 La tension à vide

La tension à vide (V) correspond à la tension de la batterie en équilibre. La tension à vide est directement liée aux matériaux d'électrode utilisés au sein de l'accumulateur. Pour chaque cellule de batterie, généralement, la tension à vide varie en fonction de l'état de charge et de la température de la cellule [102], [103]. Cependant, nous verrons dans la partie suivante que la température a très peu d'influence sur le comportement de la tension à vide.

#### 2.3.3.2 La résistance interne

La résistance interne globale de l'accumulateur Li-ion a pour origine trois phénomènes résistifs [104]. Le premier est la résistivité électrique intrinsèque appelée résistance ohmique. Elle correspond donc à la résistance ionique de l'électrolyte. En effet, l'électrolyte bien qu'il ne soit pas conducteur électronique, joue néanmoins un rôle très important dans les mécanismes de déplacement de charges (cation  $\text{Li}^+$ ). C'est en effet grâce à son aide

qu'un courant ionique peut s'établir entre l'anode et la cathode. Aussi, lorsque ce courant subit une très forte perte due à une mauvaise « connexion » entre les électrodes, on représente, ces pertes par une résistance ohmique, par analogie à la façon de représenter la non-idéalité de la conductivité électronique.

La seconde résistance est liée au phénomène de transfert de matière du cation  $\text{Li}^+$  dans la cellule. De la même manière, la limitation des mécanismes de transport dans les différents composants de la cellule électrochimique peut aisément être modélisée par une résistance électrique.

Lorsque la polarisation d'une interface électrode/électrolyte conduit à une oxydation ou une réduction ainsi qu'un transfert de charge associé, on parle de processus faradique. Le transfert de charge peut être lui aussi limitant, principalement à l'interface entre la solution et le matériau solide d'insertion. Ces sites réactionnels sont décrits par une relation exponentielle appelée équation de Butler-Volmer [13]. Cependant, dans un but de simplification, la relation de Butler-Volmer est souvent linéarisée, ce qui permettra d'exprimer l'impédance de transfert de charge comme une résistance.

#### 2.3.3.3 La capacitance

Il existe également d'autres phénomènes dont la capacité de double-couche [13], [98] qui peuvent être décrits par des éléments capacitifs dans un accumulateur. Dans un accumulateur, l'interface solide/électrolyte représente une zone de porteurs de charge d'espace positive et négative. Les électrons, du côté solide, et les espèces ioniques du côté électrolyte sont séparés par une fine couche dont l'épaisseur, de l'ordre du rayon atomique des espèces ioniques, leur confère un comportement capacitif marqué. Par exemple, une

cellule Li-ion graphite//LFP de quelques ampères heures peut présenter une capacité de double couche de plusieurs Farads [13].

#### 2.3.4 Modélisation thermique pour application basses températures

Il faut garder à l'esprit que pour notre gestion thermique, l'estimation de la température et de l'énergie des batteries sont des paramètres importants. Ces besoins sont le cœur de la problématique de notre modélisation. Les paragraphes suivants présentent les différents modèles électrothermiques existants pour des applications à basses températures.

De nos jours, il existe différents types de modélisations thermiques pour basses températures qui puissent prédire le comportement thermique des accumulateurs. Avant toute chose, parmi les modèles les plus détaillés existants, au début des années 80-90, deux groupes de recherche ont d'abord établi des modèles thermiques pour batteries à température ambiante autour de la même équation de génération de chaleur [105], [106]:

$$Q = I(U - V - T \frac{dU}{dT}) \quad (2.2)$$

Avec  $Q$  la génération de chaleur,  $I$  le courant,  $T$  la température,  $U$  la tension à vide et  $V$  la tension de la batterie. À partir de là, les bases de la modélisation ont été établies pour la modélisation à basses températures. Dans [107], Gu et Wang ont réalisé un modèle électrochimique combinant un modèle thermique pour la prédiction de la température et des phénomènes électrochimiques d'une cellule Li-ion à basses températures. Également basé sur (2.2), un modèle 2D électrochimique-thermique a été développé par Yi *et al* [108], pour l'estimation de l'image électrique et thermique d'une cellule Li-ion polymère (figure 2.18). La validation du modèle a comparé les résultats de simulation avec des tests à décharge constante dans un environnement froid contrôlé.

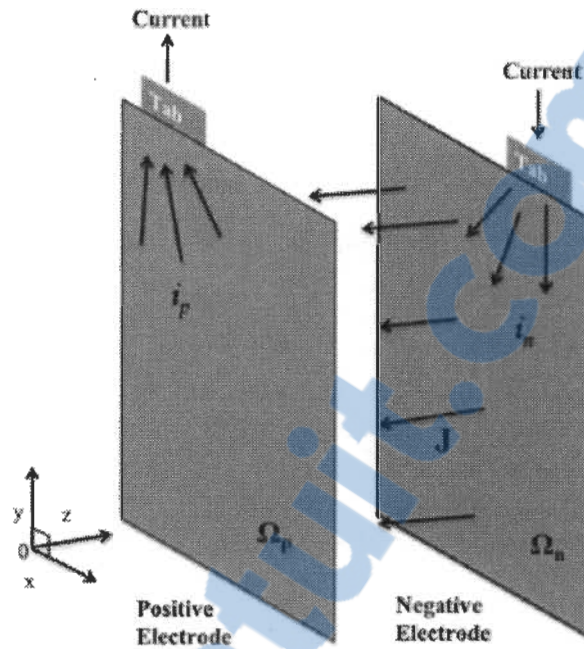


Figure 2. 18 Schémas du modèle 2D de Yi *et al* [108].

Dans presque toutes les études précitées, la modélisation s'est articulée autour de la théorie électrochimique. Cette modélisation met en effet en scène plusieurs des équations de chaleur. Cependant, la mise en place d'un tel modèle s'avère délicate à aborder. Il faut au préalable identifier les phénomènes en jeu que l'on modélisera et ceux que l'on décidera de négliger. Cette identification pouvant se faire à partir de l'expérience ou de la littérature.

De ce fait, depuis quelques années, on retrouve dans la littérature des modèles thermiques simplifiés à basses températures. La plupart des modèles électrochimiques ont intégré une seule source de chaleur, due à la fois à l'extrême complexité des systèmes réels. Cette simplification peut parfois être simpliste et ne pas refléter la théorie électrochimique mais toutefois, elle compense par sa facilité d'utilisation et de représentation, et surtout elle requiert peu de paramétrisation.

Parmi ces modèles simplifiés, on retrouve donc une approche avec une géométrie simple à une seule dimension, et des équations elles aussi très abordables. Par exemple, Bhide et Sachin [109], ont choisi d'ignorer l'effet de la résistance interne et de faire un modèle dépendant seulement de la tension. Aussi, l'aspect électrique des batteries caractérisées par le courant et, la capacité de batterie ainsi que l'effet thermique sont pris en compte. Concernant la modélisation thermique (figure 2.19), le modèle sépare la cellule en deux entités : le « core » et le « crust ». L'élévation de chaleur au sein du cœur de la surface est représentée par un ensemble d'équations de conduction et convection.

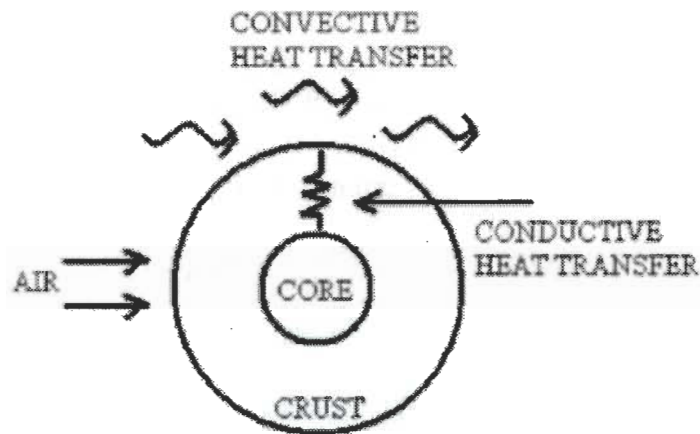


Figure 2. 19 Modèle thermique de Bhide et Sachin [109]

De la même manière, Erdinc *et al* [110] ont développé un modèle par circuit équivalent basé sur une étude du même type [111]. Le circuit est composé de quatre éléments résistifs représentant chacun un phénomène physique particulier de la cellule : transfert de charge, diffusion, conductivité, etc. Des essais d'impulsions de courant ont permis l'obtention des paramètres du circuit électrique. Cette fois, la résistance interne et la tension sont dépendantes de la température et de l'état de charge. D'après leur résultat, l'approche simplifiée permet une bonne estimation de l'image électrique et thermique. De plus, les

auteurs ont décidé d'étendre le champ d'application du modèle en ajoutant un modèle de vieillissement. Comme nous allons le voir dans le chapitre 3, les modèles par circuit équivalent sont tout à fait capables d'assurer la représentation des phénomènes de dégradations électrochimiques.

Ainsi, nos objectifs de modélisation se situent en ligne droite avec le précédent modèle : obtenir un modèle simplifié d'estimation de la température et de l'énergie d'un pack à basses températures capable de simuler au plus près les batteries sans forcément rentrer dans une approche électrochimique et sans impliquer un très grand nombre de paramètres à estimer.

## **2.4 Modélisation électrothermique d'un pack de batteries**

Des mesures expérimentales ont été réalisées sur un accumulateur LFMP prismatique du commerce. Ces mesures servent de référence pour la modélisation électrothermique de cet accumulateur. L'objectif de cette sous-partie consiste au développement d'un modèle électrothermique permettant de simuler la température et la tension de cet accumulateur dans des conditions représentatives des mesures expérimentales.

### *2.4.1 Principe du modèle électrothermique*

Tel que discuté à la section précédente, un système électrochimique, comme une batterie lithium ion, peut être considéré comme un dipôle électrique. De la sorte, on peut modéliser la réponse à une sollicitation à l'aide d'un circuit équivalent en se dédouanant du haut degré de complexité donné et de la prise en compte de nombreux paramètres comme dans un modèle électrochimique. Ce modèle consiste donc à associer des éléments électriques (résistance, condensateur) dont le comportement donne une image des

mécanismes physiques et électrochimiques qui apparaissent au sein des accumulateurs Li-ion, simplement en reliant les paramètres du circuit à des réalités physiques (diffusion, génération de chaleur, etc.) par des mesures faciles à mettre en place.

Comme nous l'avons mentionné dans la section précédente, nos objectifs de modélisation se situent en ligne droite avec une approche par circuit équivalent. Cependant, les études issues de la littérature ont été réalisées majoritairement sur des cellules de petites capacités [110], [111] ce qui en résultent des études limitées à des applications nomades contrairement aux VEHs où la disposition des cellules est le plus souvent en assemblage de type pack car l'énergie requise est très importante. En outre, les données présentées lors des études ne représentent pas une réelle application hivernale car les résultats présentés sont obtenus à des températures considérées relativement hautes pour des conditions hivernales [109], [112] où les températures atteignent ordinairement  $-20^{\circ}\text{C}$  ou  $-30^{\circ}\text{C}$ . Au final, notre modélisation apportera un concept qui permettra de cumuler les contributions individuelles des études antérieures, à savoir un modèle de batteries de larges capacités à basses températures.

Dans notre approche, la modélisation par circuit électrique équivalent a pour objectif de décrire le comportement de la batterie à basses températures par l'intermédiaire de composants électriques. Grâce à l'ajout d'un module thermique, le modèle électrique peut représenter les différents phénomènes électrothermiques réalisés dans une batterie. La connexion entre les différents domaines de la température et le domaine de l'électricité s'établit grâce à l'impédance interne globale; décomposée en deux éléments résistifs et un élément capacitif. Les paramètres de ces modèles sont identiques dans le sens où ils sont tous influencés par les conditions de fonctionnement précises (température, état de charge).

Un schéma décrivant le cheminement du modèle est représenté en figure 2.20. Dans le cadre de notre projet, il convient d'abord de concevoir un modèle d'une cellule Li-ion seule, comme base, pour remonter ensuite à la modélisation complète du pack.

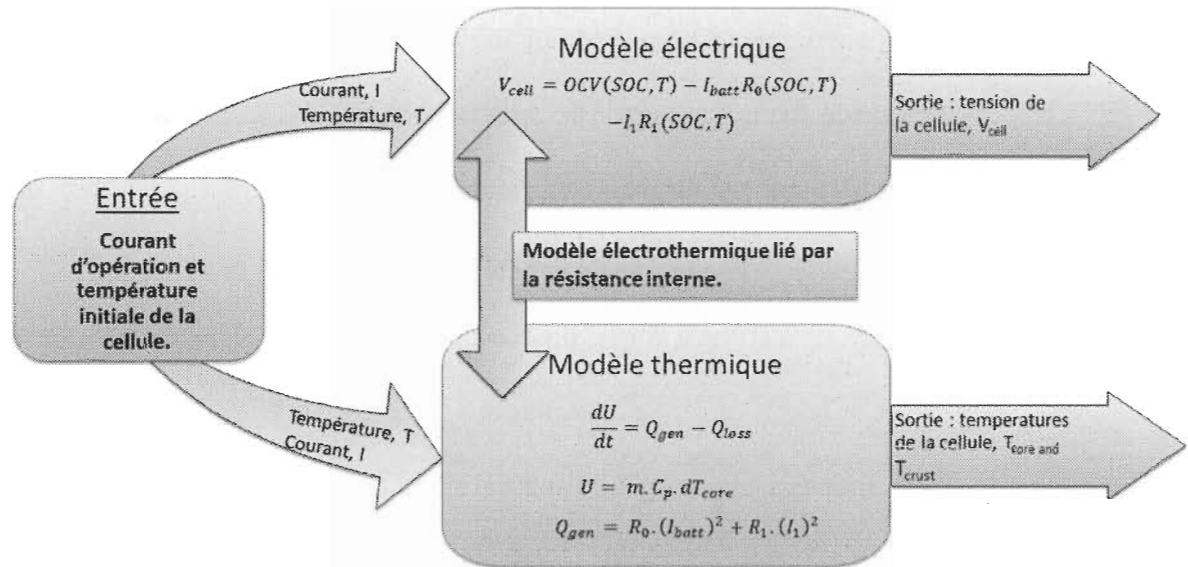


Figure 2. 20 Schéma du modèle électrothermique.

## 2.4.2 Représentation électrique d'une cellule

### 2.4.2.1 Principe

Basé sur la littérature des circuits électriques équivalents [102], le modèle de la batterie présenté sur la figure 2.21, est utilisé pour simuler le comportement électrique de la batterie. Il a été développé sous l'interface Matlab/Simulink®. Le circuit fait appel à un pôle RC, une résistance en série et une tension à vide. Nous avons fait l'hypothèse de choisir une seule branche RC. Des circuits bien plus complexes (plus de branches RC) ont été créés [111] pour simuler au plus près les batteries incluant un très grand nombre de paramètres et permettant notamment de quantifier plus précisément la résistance de transfert de charge et la résistance de diffusion [104]. Néanmoins, une modélisation avec

un seul pôle s'avère plus classique dans la littérature et également tout aussi précise [102], [113].

La partie électrique est donc formée de :

1. Une source de tension continue qui représente la tension à vide  $OCV$  de la batterie en mode statique (absence de sollicitation) [102].
2. Une résistance ohmique  $R_0$  représentant la résistance des collecteurs de courant, des interconnexions et de l'électrolyte [104].
3. Une boucle formée d'une mise en parallèle d'une résistance  $R_1$  variant lentement avec le temps et d'une capacitance  $C_1$  représentant le comportement dynamique lié aux transferts de charge et l'interface SEI [104].

L'équation générale qui dirige le système utilise l'expression [102] :

$$V_{cell} = OCV - R_1 I_1 - R_0 I_{batt} \quad (2.3)$$

Avec  $I_1$  défini comme [113] :

$$\frac{dI_1}{dt} = \frac{(I_{batt} - I_1)}{R_1 C_1} \quad (2.4)$$

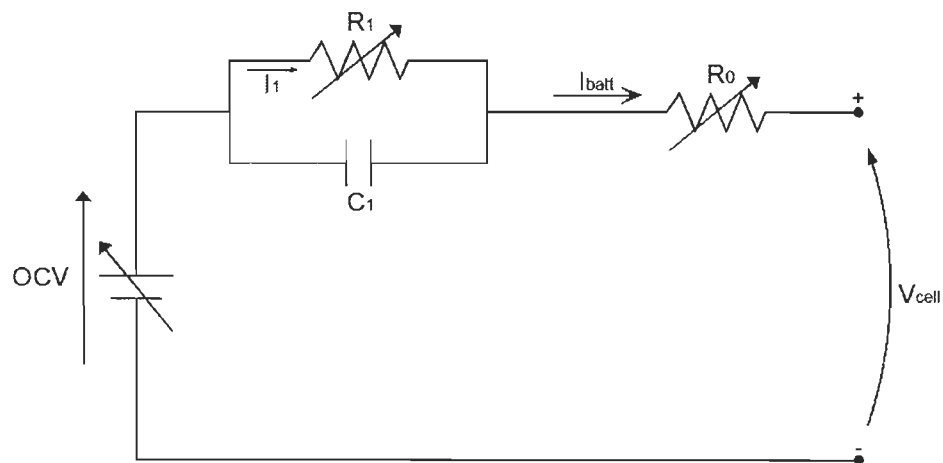


Figure 2. 21 Schéma du circuit équivalent [39].

#### 2.4.2.2 Extraction des paramètres

Dans le cadre de notre projet, les résistances  $R_0$  et  $R_l$ , le paramètre  $C_l$  et la tension OCV dépendent de l'état de charge et de la température. Leurs valeurs sont obtenues par expérience. En effet, des tests de caractérisation par créneaux (ou pulse) sont effectués, la figure 2.22 expose ce type de test. Les cellules sont sollicitées par pulse de courant, 10 pulses sont effectués par test et chaque pulse représente 10% du SOC. Entre chaque pulse, la cellule est laissée au repos, 1 heure de repos est suffisante pour l'inertie thermique et la stabilisation électrique de la cellule. De ce fait, la tension mesurée à la fin du temps de repos représente la tension à vide à chaque état de charge de la cellule. Les tests par pulse ont été réalisés à différents gradients thermiques dans le but d'obtenir également une dépendance à la température. Les valeurs des paramètres du circuit ( $OCV$ ,  $R_0$  et  $R_l$  et  $C_l$ ) ont été obtenues par un algorithme d'estimation du logiciel Simulink (Simulink Design Optimization™) en comparant les tests de pulse avec la simulation. Leurs évolutions sont affichées à travers la figure 2.23.

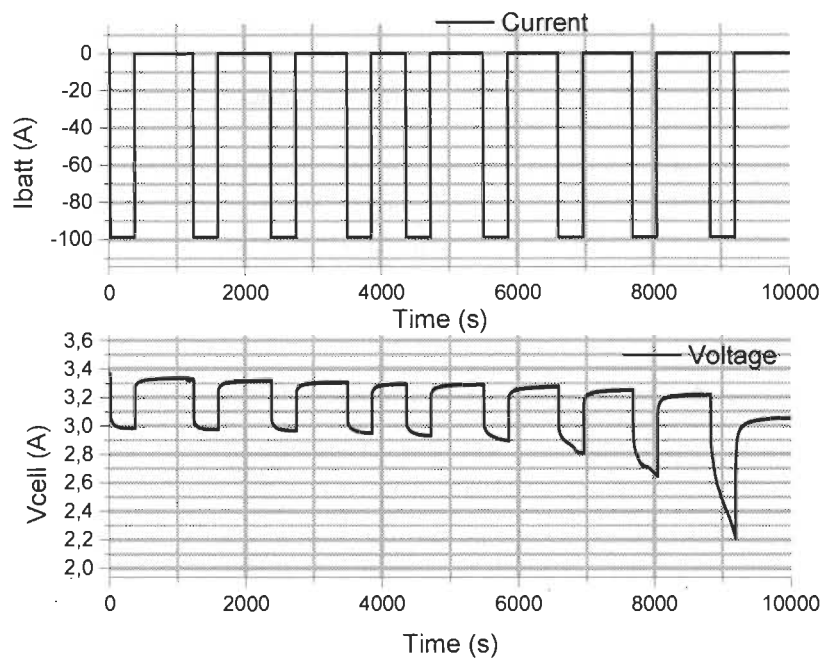
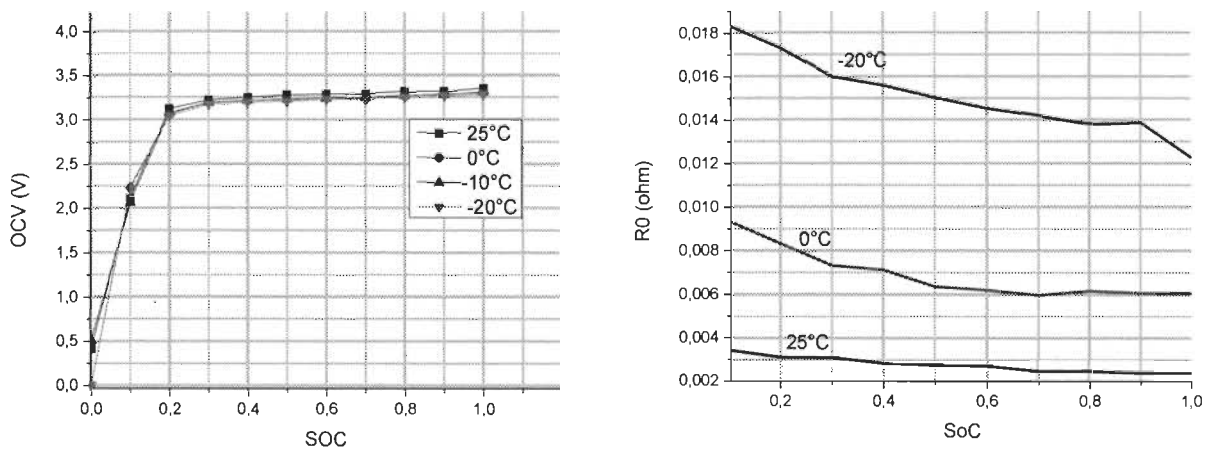


Figure 2. 22 Test de caractérisation par pulse de courant de 100A.



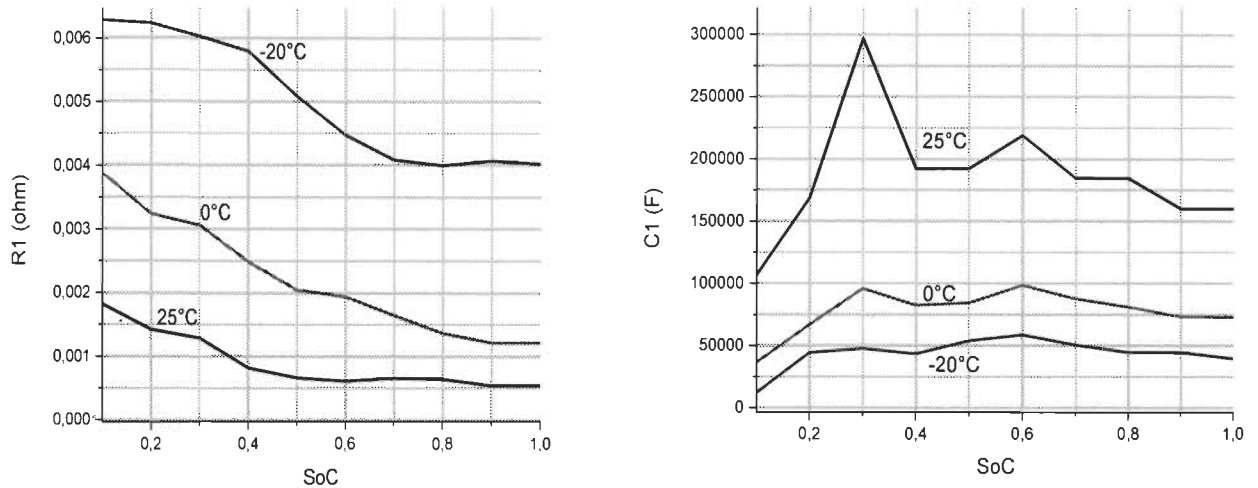


Figure 2. 23 Résultat d'indentification des paramètres du modèle électrothermique. En haut à gauche : courbe tension à vide à différents courants et température. En haut à droite : évolution de la résistance ohmique en fonction de la température et du SOC. En bas : évolution des paramètres du dipôle RC en fonction de la température et du SOC

Au vu de la figure 2.23, les allures des paramètres résistifs semblent être cohérentes avec la littérature : la résistance augmente à basses températures et baisse avec un fort SOC. Néanmoins, l'allure du paramètre capacitif semble évoquer une évolution non monotone. Malheureusement, ce comportement n'est pas clair encore mais une autre étude, menée par Ceraolo *et al* [102], a employé cette même méthode d'extraction et d'identification pour trouver une courbe de l'élément capacitif aussi non-monotone. La justification de l'évolution de notre courbe de la capacitance se défend en s'appuyant sur cette étude, bien que le comportement ne puisse pas être expliqué, ce qui est un des défauts majeurs de l'approche par circuit équivalent.

En outre, d'après la littérature [102], pour les batteries Li-ion, la tension à vide varie peu avec la température mais présente une évolution significative avec l'état de charge. La figure 2.23 montre ce phénomène par expérience. La température influence peu les courbes

de tension à vide en fonction de l'état de charge. Ainsi, contrairement aux autres paramètres, l'*OCV* est défini comme étant seulement dépendant de l'état de charge :

$$\begin{cases} OCV = f(SOC) \\ R_0 = f(SOC, T) \\ R_1 = f(SOC, T) \\ C_1 = f(SOC, T) \end{cases} \quad (2. 5)$$

### 2.4.3 Représentation thermique d'une cellule

#### 2.4.3.1 Principe

Pour arriver à satisfaire l'objectif thermique de ce projet, le modèle thermique résout un problème de génération de chaleur dans une batterie prismatique (figure 2.24). La batterie est découpée en deux parties. Le cœur de la cellule appelée « core », est le théâtre de la génération interne de chaleur. Par opposition, la peau de la cellule ou le « crust » désigne la partie externe de la batterie. Entre les deux parties et le milieu ambiant se disputent des phénomènes thermiques distincts. Les équations suivantes représentent le modèle thermique utilisé avec son système d'équations.

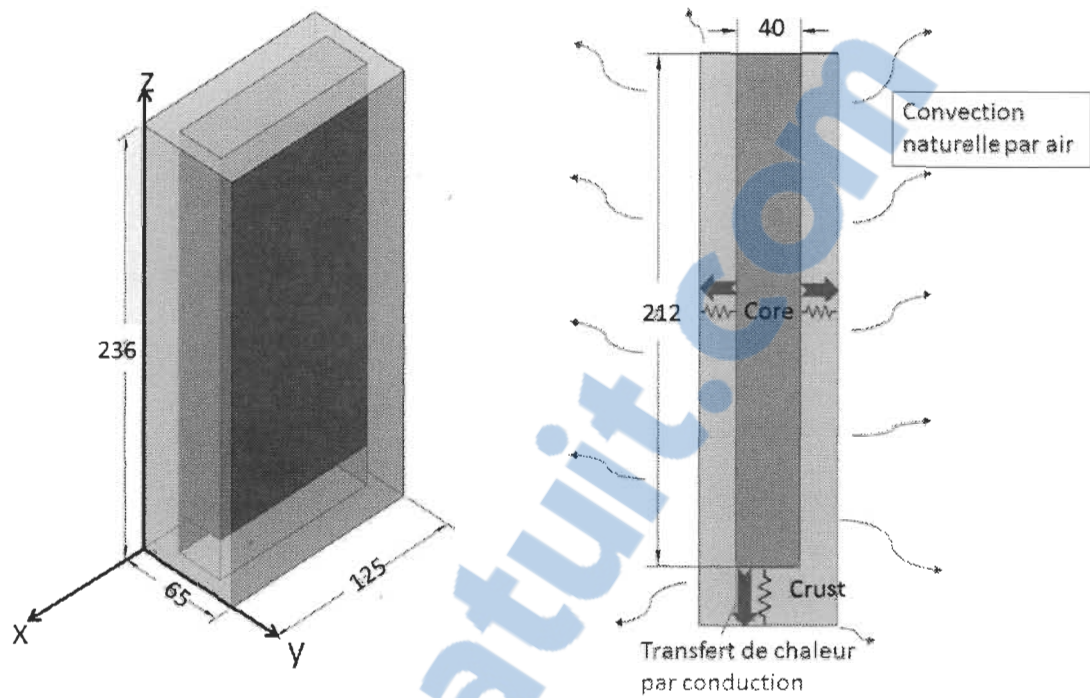


Figure 2. 24 Schéma du modèle thermique.

La première est donnée par le premier principe de la thermodynamique [13], [50] instituant que la variation de l'énergie interne d'un système qui subit une transformation peut s'exprimer selon la relation suivante:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dU_{core}}{dt} = Q_{gen_{core}}(t) - Q_{loss_{core}}(t) \\ \frac{dU_{crust}}{dt} = Q_{loss_{core}}(t) - Q_{loss_{crust}}(t) \\ Q_{loss_{core}}(t) = Q_{gain_{crust}}(t) \end{array} \right\} \quad (2.6)$$

Avec  $U_x$ , l'énergie interne de l'élément  $x$  (« Core » ou « Crust ») exprimée en joules.

$Q_{gen_{core}}$  et  $Q_{loss_{core}}$  les énergies générées et perdues par le cœur de la cellule au « crust » en joules. De la même manière,  $Q_{gain_{crust}}$  et  $Q_{loss_{crust}}$  sont les énergies gagnées ou perdues par le « crust » au milieu ambiant et au cœur. Dans le but de simplifier l'approche, la génération de chaleur est focalisée seulement sur les pertes joules. Les autres pertes, réactionnelles et par entropie, demandent souvent une modélisation thermique plus

détaillée, comme un modèle électrochimique [114], [115]. Les pertes joules apparaissent au cœur de la cellule et sont exprimées en watt : [65]

$$Q_{gen\_core} = R_0 \cdot (I_{batt})^2 + R_1 \cdot (I_1)^2 \quad (2.7)$$

Parallèlement, le flux de chaleur (W) émis dans le cœur de cellule est quantifié par un bilan thermique entre le « core » et le « crust » par conduction ( $Q_{cond}$ ). Ainsi; ce flux de chaleur est « gagné » par le crust; d'où  $Q_{loss\_core}(t) = Q_{gain\_crust}(t)$ . Enfin, l'échange entre le milieu environnement et la surface externe de la cellule se traduit par des pertes par convection ( $Q_{conv}$ ). Ainsi,  $Q_{loss\_crust}$  s'exprime [116]:

$$\begin{cases} Q_{loss\_core} = Q_{cond} \\ Q_{loss\_crust} = Q_{conv} \end{cases} \quad (2.8)$$

#### 2.4.3.2 Extraction des paramètres

Les paramètres physiques des modèles thermiques ont été extraits de la littérature ou de la connaissance des fabricants. Le tableau 2-3 retranscrit la valeur de ces paramètres.

Tableau 2-3 Description des paramètres utilisés pour le modèle thermique.

Paramètres	Symbole	Valeur
$C_p$	Chaleur spécifique (J/kg/°K).	915 [20]
$\lambda$	Conductivité thermique de l'air (W/m.°C)	0.0262 [20]
$h_{cond}$	Coefficient de conduction thermique (W/m.°C)	0.30 à 20°C [20]
$h_{conv}$	Coefficient de convection thermique (W/m².°C)	5 (convection naturelle) [20]
$M$	Masse (kg)	2.1 [74]

#### 2.4.4 Modèle électrothermique d'un pack de cellules Li-ion

Nous le savons, dans la réalité, un pack de cellules n'est pas constitué d'un seul accumulateur Li-ion mais de plusieurs; ainsi pour notre application, un modèle de pack batterie devait être réalisé en prenant en compte la géométrie et l'assemblage d'un pack. Pour réaliser un modèle électrothermique plus proche d'un VEH, une approche plus complète a été réalisée. Avant tout chose, il faut au préalable identifier les phénomènes en jeu que l'on modélisera et ceux que l'on décidera de négliger.

Pour la partie électrique, nous avons ajusté le modèle électrique d'une seule cellule par le nombre de cellules constituant un pack c'est-à-dire quatre cellules en série (voir figure 2.25). Ainsi, pour obtenir la tension globale du pack  $V_{pack}$  il faut considérer l'ajout des quatre tensions des cellules  $V_{cell}$ . Il faut également préciser que la variation des différents états de charge entre cellules au sein d'un pack batterie n'est pas prise en compte (problèmes d'équilibrage [117]). Néanmoins, la prise en compte de ce problème dans notre modélisation nécessite l'entreprise d'autres essais ce qui n'est pas l'objectif de notre projet.

Pour la partie thermique, plutôt que de traiter le pack comme un block, les cellules sont simulées individuellement mais elles sont reliées thermiquement par une nouvelle entité : la résistance de contact [116] comme le montre la figure 2.25. Cela permet de voir les différences thermiques en chaque cellule lorsque le pack est sollicité [59], [60], [118]. Cette résistance est définie par :

$$R_{th} = \frac{\Delta T}{Q/S} \quad (2.9)$$

Avec  $R_{th}$  la résistance de contact en  $\Omega$ ,  $S$  la surface de contact en  $m^2$  et  $\Delta T$  la différence de température entre deux surfaces de contact en  $^{\circ}C$ .

Cette différence thermique confère à notre modèle la possibilité de prendre les débalancements thermiques et leur interaction avec le modèle électrique, par exemple, les tensions des cellules 1 et 2 ne sont pas les mêmes.

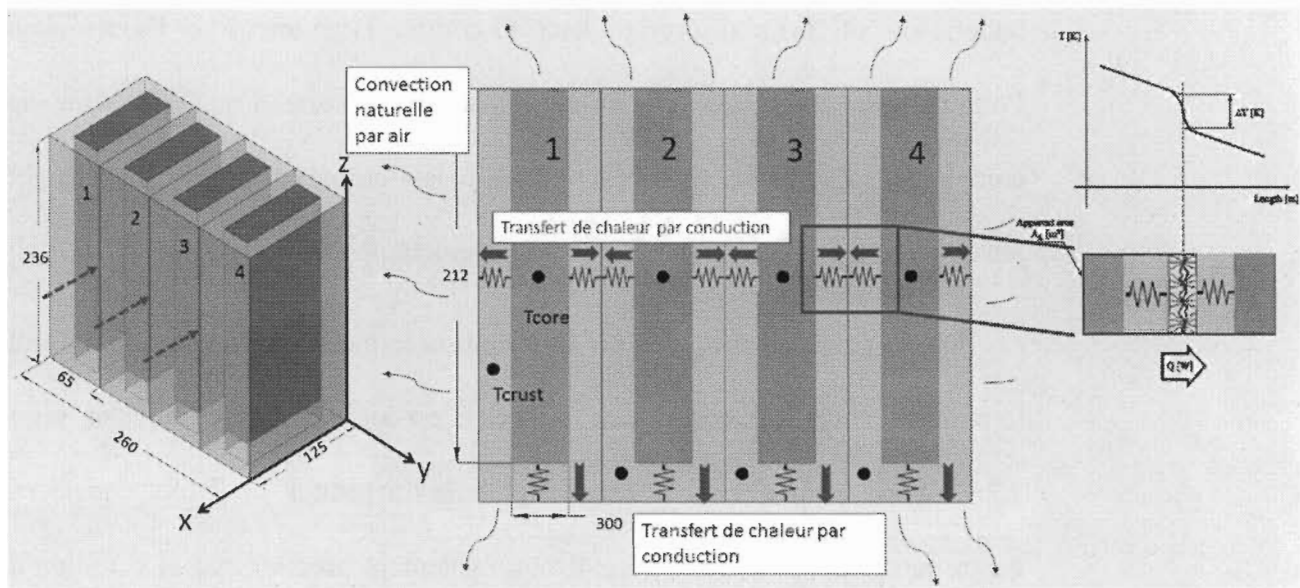


Figure 2.25 Schéma du modèle thermique du pack.

## 2.5 Validation du modèle

### 2.5.1 Modèle électrothermique d'une cellule

À partir des résultats expérimentaux obtenus, la réponse de ce modèle est alors confrontée aux essais à décharges constantes. Les résultats de validation sont présentés sur la figure 2.26

Sur la première partie des résultats, les évolutions thermiques et électriques des essais à courants constants sont comparées à la simulation. Au vue de la figure 2.27, les résultats de modélisation semblent présenter une bonne cohérence avec l'évolution obtenue par l'expérience. Il convient ensuite, pour la thèse et le projet industriel, d'analyser les résultats de simulation de l'estimation de l'énergie d'une cellule à différentes basses températures.

La figure 2.27 se charge de montrer la comparaison entre la simulation et l'expérimentale pour  $0^{\circ}\text{C}$ ,  $-10^{\circ}\text{C}$  et  $-20^{\circ}\text{C}$ . Nous constatons sur cette figure une bonne estimation de l'énergie donnée par le modèle. Par conséquent, le modèle est validé pour une application avec un courant en régime stationnaire, mais dans notre cas, puisque nous ciblons une application hybride, la validation sur des essais avec des dynamiques de courant importantes est nécessaire.

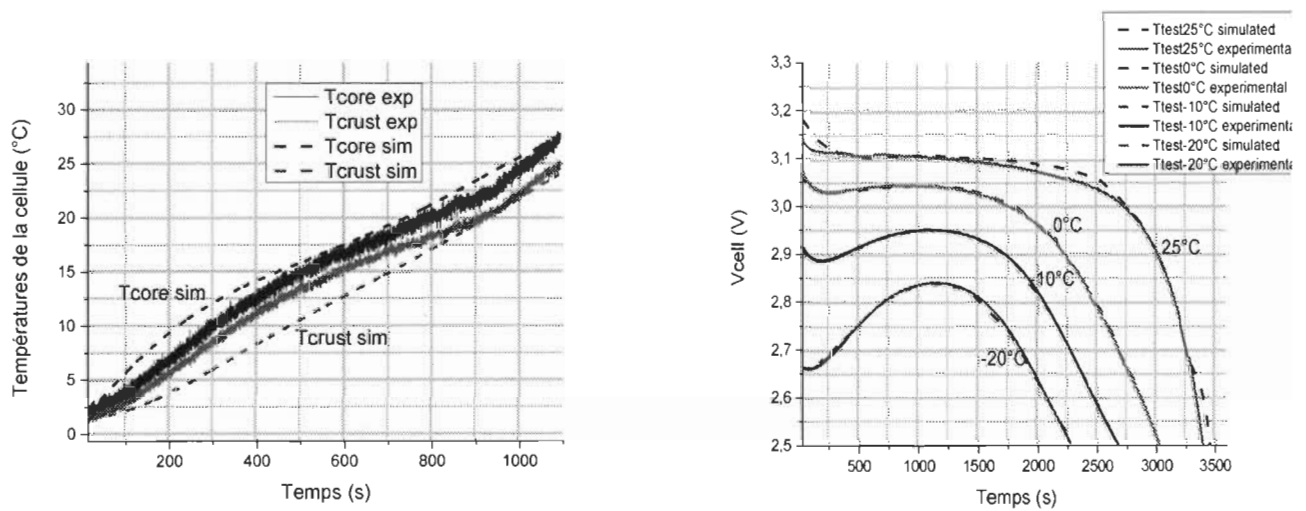


Figure 2. 26 Première validation du modèle. A gauche : courbes expérimentale et de simulation de la température de la cellule et de la surface à  $0^{\circ}\text{C}$  et pour un courant de décharge de 300A. A droite : caractérisation de décharges à 100A pour quatre températures ambiantes.

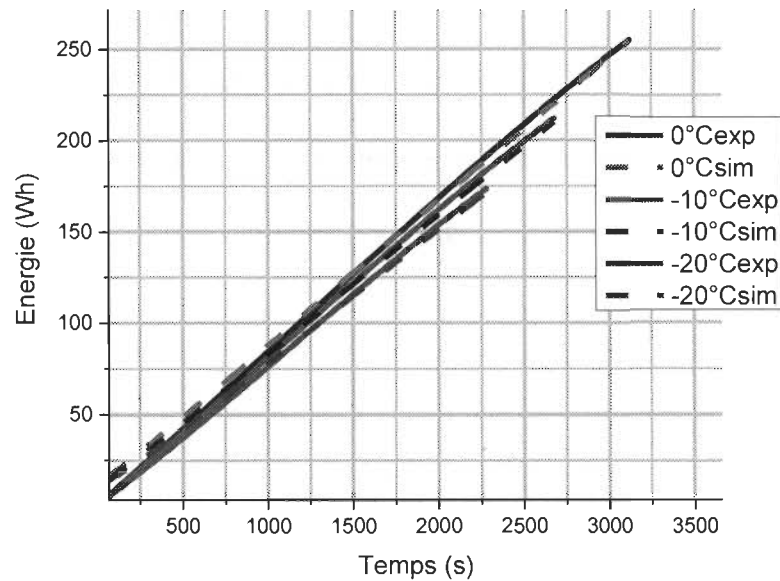


Figure 2. 27 Évolutions de l'énergie d'une cellule à trois températures basses (0°C,-10°C et-20°C) données par la simulation et l'expérience pour une décharge constante de 1C (100A).

### 2.5.2 Modèle électrothermique d'un pack

Quant à la seconde validation, la cellule est sollicitée par un profil de courant issu d'une phase d'accélération obtenue au préalable sur un véhicule hybride (annexe D). Les validations thermiques et électriques de ces essais sont montrées sur la figure 2.28. La comparaison des réponses montre que les modélisations réalisées sur les cellules Li-ion sont tout à fait satisfaisantes. Il semblerait donc que la modélisation simple par circuit équivalent du couple tension/température reste suffisante pour une application VEH.

Au regard de l'évolution thermique et électrique, il est intéressant de souligner que la constante de temps au niveau du gradient thermique est assez faible malgré une dynamique électrique importante (profil d'accélération). En effet, la température de la cellule reste

pratiquement constante alors que la tension de la cellule subit de fortes variations. Ceci signifie que l'auto-échauffement prôné lors des essais à courants constants (cf. 2.2.3) n'a pas d'impact dans ce cas de figure, tout simplement car les dynamiques de constantes de temps électriques sont beaucoup plus rapides que lors d'une décharge constante et que le temps de simulation/test est très court. Ainsi, l'utilisation de l'auto-échauffement pour conditionner les batteries à basses températures doit prendre en compte une constante de temps assez longue.

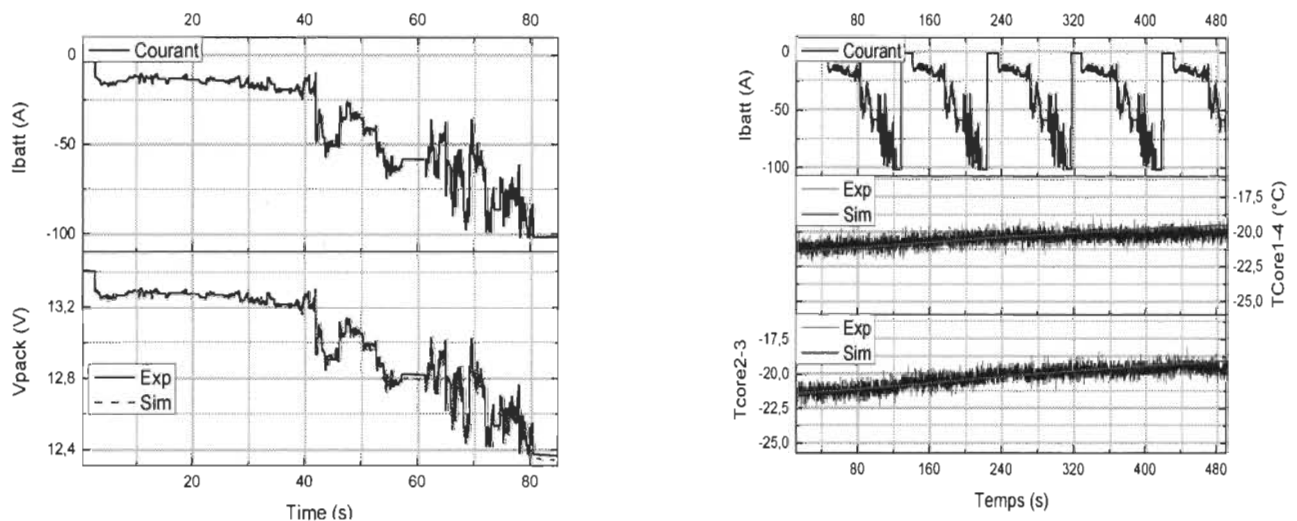


Figure 2. 28 Deuxième validation du modèle. À gauche : courbes expérimentale et de simulation de la tension de la cellule sous un courant aléatoire à 0°C. À droite : courbes expérimentale et de simulation de la température de la cellule sous un courant aléatoire à -20°C.

## 2.6 Conclusion du l'étude expérimentale

Nous connaissons maintenant l'importance de l'influence de la température froide sur le comportement des accumulateurs. De plus, afin d'être capable de reproduire leur comportement thermique et énergétique, nous disposons d'un modèle électrothermique validé grâce à des essais expérimentaux. Néanmoins, lors de ces essais, quelques contraintes sont apparues qui méritent d'être investiguées. En effet, lors des essais, un phénomène ayant

plus d'influence sur le comportement électrothermique est apparu. L'illustration suivante montre l'observation de ce phénomène. La figure 2.29 présente deux profils de courant de décharge de 100A à 0°C pour une même cellule utilisée au début et à la fin de la campagne de test.

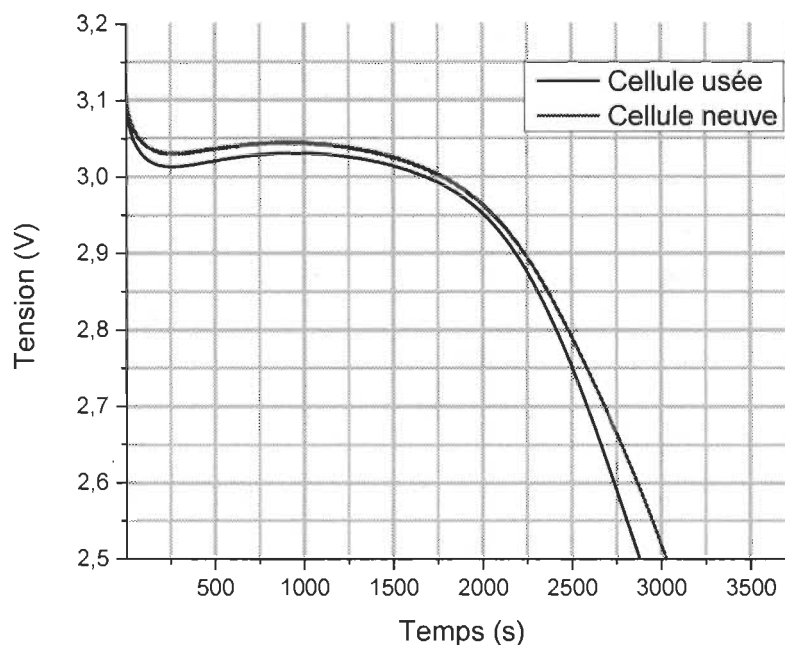


Figure 2. 29 Courbes de décharge de deux cellules, neuve et usée.

En admettant quelques erreurs minimales, les profils de décharge sont supposés être similaires. Or, la comparaison de ces profils montre au contraire une différence significative. Dans l'hypothèse où la température initiale est la même (0°C), la principale raison de cette différence est le phénomène de dégradation. La cellule ayant subi plus de dommages via des tests poussés et agressifs à la fin de la campagne allant même jusqu'à dépasser les tensions limites de fonctionnement, a vu ses caractéristiques physiques (plus

grande résistance, moins de capacité) changées [43], [82] ce qui cause comme montré précédemment une différence de comportement électrique.

Par conséquent, un facteur autre que la température affecte les performances de la cellule, c'est le phénomène de dégradation qui est plus difficile à prendre en compte en raison de sa prédiction souvent hasardeuse.

Cependant, cette diminution de la durée de vie doit être prise en compte pour nos futures stratégies thermiques. Ainsi, il dépend de nous maintenant d'étudier l'influence de la température froide sur l'utilisation. Pour ce faire, une nouvelle campagne expérimentale concernant le vieillissement des accumulateurs à basses températures est lancée.

.

## **Chapitre 3 - Étude de vieillissement d'une cellule Li-ion en conditions hivernales**

Ce chapitre est consacré à un ensemble de travaux portant sur la caractérisation expérimentale puis la modélisation du vieillissement d'accumulateurs Li-ion à basses températures. Le développement de modèles de vieillissement constitue un objectif important de nos travaux, avec pour finalité la prédiction des pertes de capacité et l'augmentation de résistance de différentes batteries Li-ion soumises à différents types de vieillissement. La finalité de ce modèle est de nous permettre de quantifier l'impact du vieillissement pour notre gestion thermique.

Ce chapitre se distingue alors en deux parties. Tout d'abord, il est nécessaire d'appréhender les dégradations dues aux vieillissements sur le composant de stockage lui-même, c'est-à-dire la cellule refroidie. Dans ce contexte, des tests de vieillissement accélérés ont été conçus dans le but de réduire la durée totale des essais tout en gardant, en même temps, un lien avec les applications pratiques des batteries et en respectant leur zone de fonctionnement utile et sûre d'un point de vue thermique et électrique.

À partir des résultats obtenus, la seconde partie est dédiée à l'élaboration d'un modèle de vieillissement capable de prédire les pertes de capacité et l'augmentation de la résistance d'une cellule Li-ion soumise à différents types de vieillissement. En effet, il est nécessaire d'aborder le développement de modèles de vieillissement pour compléter notre modélisation et optimiser notre gestion thermique.

Ce chapitre débute donc par la présentation du contexte de l'étude de vieillissement. Le protocole expérimental du vieillissement à basses températures est ensuite décrit. Les résultats de vieillissement des deux technologies sont alors présentés successivement en termes d'évolution de capacité et de résistance.

Par la suite, nous présentons un modèle de vieillissement. Celui-ci est basé sur une approche semi-empirique pour être couplé au modèle thermo électrique présenté dans le chapitre précédent. Les données de caractérisations périodiques issues de la campagne expérimentale nous permettront de paramétrer ce modèle.

### **3.1 Étude de vieillissement d'une cellule Li-ion**

Les études expérimentales sont menées avec pour visée non seulement de quantifier les pertes attribuables aux phases de repos d'une application, mais également les phases d'actions (cyclage) des accumulateurs à basses températures.

#### *3.1.1 Présentation du banc d'essai*

Des tests de vieillissement accélérés ont été réalisés pour observer la dégradation des accumulateurs Li-ion en conditions hivernales. Ces tests accélérés sont considérés comme un moyen performant pour étudier le vieillissement puisqu'ils réduisent la durée totale des essais tout en gardant, en même temps, un lien avec les applications pratiques des cellules.

Cette partie du projet de recherche a été réalisée au laboratoire AMPERE (France). Sa plateforme de caractérisation dispose du matériel approprié pour des tests de vieillissement à basses températures. Aussi, son équipe de chercheurs a les compétences pour développer les protocoles et analyser les données. Une description complète du banc d'essais est jointe en annexe C et également présentée cet article [5].

En outre, dans le cadre de notre projet de recherche, quatre cellules Li-ion ont été testées. L'ensemble des accumulateurs testés dans ce travail sont les mêmes que ceux utilisés pour l'étude précédente (cf. 2.2.2.1). (Capacité nominale,  $C_{nom}$ , de 100 Ah, technologie LFMP et tension nominale de 3.2 V).

### 3.1.2 Types de vieillissement

L'appellation tests de vieillissement englobe plusieurs types de tests dont les objectifs sont relativement différents, trois classes sont communément utilisées : vieillissement calendaire, vieillissement par cyclage et analyse post-vieillessement. Pour des raisons de disponibilité de matériel, le troisième type de vieillissement n'est pas étudié ici.

Le nombre de cycles est le critère de durée de vie le plus employé par les assembleurs de batteries. Il représente le nombre de cycles réalisables par une batterie soumise à des cycles répétés de charges et de décharges avant d'atteindre une certaine perte de capacité (généralement 20% de la capacité initiale [119]). Le vieillissement par cyclage donne donc une idée réelle du nombre de cycles possibles pour un accumulateur.

En ce qui concerne le vieillissement calendaire, tout accumulateur subit une perte de capacité naturelle lorsque celui-ci n'est pas utilisé [35]. Après une période de stockage, la capacité de la batterie déchargée est en effet bien souvent inférieure à la capacité initiale mesurée avant stockage. Si la période de stockage est trop longue, la capacité de l'accumulateur peut être très faible voire nulle. Une différence entre la capacité après stockage et la capacité avant stockage traduit une perte irréversible de capacité de l'accumulateur, c'est le vieillissement calendaire.

Par ailleurs, selon la littérature, les facteurs les plus influents sur la santé de la batterie en cyclage actif sont: la fenêtre de variation de l'état de charge  $\Delta SOC$  [120], l'état de charge moyen (SOC) [49], la quantité de charge échangée [121], l'amplitude du courant  $I$  [82] et la température  $T$  [51], [122], [123]. Pour le vieillissement calendaire, on retrouve la tension de floating [34], le SOC moyen [49] et la température [18]. Cependant, la quantité limitée de matériel testable nous contraint à observer l'influence que d'un seul paramètre : la température. Il est important de souligner que les expériences qui vont nous permettre d'établir un modèle de vieillissement restent simples et réalistes car l'objectif n'est pas de développer un modèle complet du vieillissement mais à avoir des premiers résultats pour orienter notre gestion thermique sur le domaine. C'est pourquoi dans notre cas d'étude, seule la température est la variable expérimentée. Ainsi, trois températures sont testées : 25°C, 0°C et -20°C. À l'évidence, les valeurs des autres facteurs (SOC,  $\Delta SOC$ ,  $I$ , etc.) ont été choisies pour être des valeurs moyennes [120], [124].

### 3.1.3 Présentation du protocole expérimental pour le vieillissement par cyclage

Pour le protocole des tests de cyclage, les tests consistent usuellement à appliquer un profil de cyclage de manière répétitive. Le profil de cyclage pour ce projet est composé d'une succession de cinq macrocycles dont deux microcycles lors des étapes de décharge (figure 3.1). Le cycle est basé sur une conduite d'un véhicule urbain hybride (VEH), utilisé deux fois par jour, simulant un aller-retour quotidien entre le domicile et le lieu de travail d'une durée typiquement d'une heure. Chaque trajet du véhicule, représenté par une décharge constante sur la figure 3.1A, est en réalité simulé par un profil de pilotage normalisé NEDC (figure 3.1B), cycle plus représentatif d'une conduite d'un VEH. Dans ce profil de courant et non de puissance, une heure de conduite correspond à une diminution

du SOC de 10% et une vitesse moyenne de 33km/h. Aussi, le courant en charge est considéré négativement. Inversement, le courant de décharge est donc considéré positivement.

Les cellules sont cyclées autour d'un état de charge moyen de 50%. Cette valeur d'état de charge moyen est aujourd'hui la valeur cible implémentée dans les véhicules hybrides [125] mais c'est aussi une question de sécurité. En effet, à cause de la température, la résistance interne de la cellule augmente ce qui signifie qu'en appliquant un courant de charge ou décharge assez fort [3], [22], les tensions de seuil minimales et maximales seront atteintes très rapidement endommageant rapidement la cellule [126], [127] et également coupant l'exécution du test. Ainsi, pour ne pas heurter ces seuils, par sûreté, le SOC est à 50 % ( $\Delta 50\%$  de marge de sécurité) et pour une double mesure d'assurance, les courants des profils de conduites sont modérés.

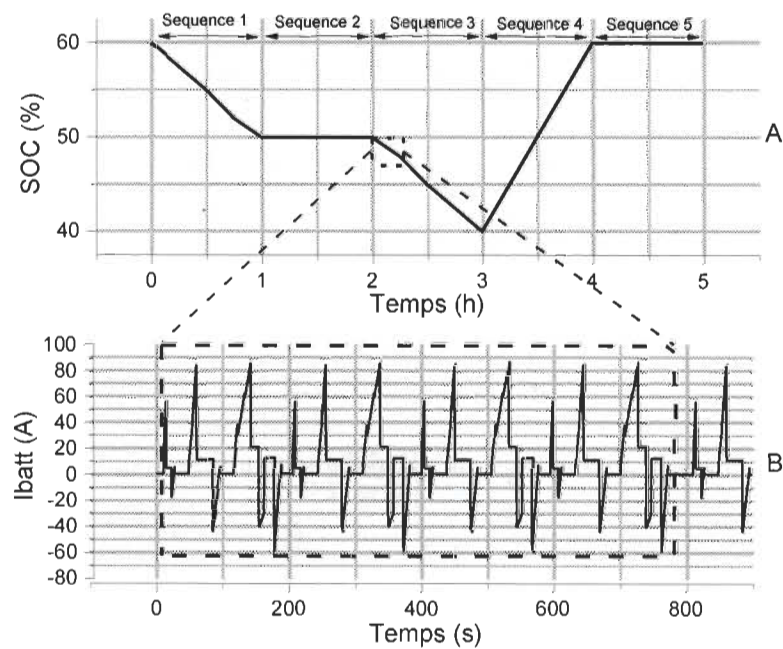


Figure 3. 1 A – Cycle de conduite utilisé pour les tests de vieillissement. B – Microcycle NEDC

### 3.1.4 *Présentation du protocole expérimental pour le vieillissement calendaire*

Dans le cas du calendaire, la cellule Li-ion a été stockée à une température de vieillissement de  $-20^{\circ}\text{C}$ . La cinétique des réactions chimiques dépend également de l'état de charge des cellules, malheureusement pour des raisons de matériel disponible, une seule cellule a pu être testée pour du calendaire. Le seuil d'état de charge choisi a été de 50% sans « floating » (la tension n'est pas maintenue) afin d'établir des comparaisons entre la passivité du calendaire et l'agression du cyclage où la fenêtre d'état de charge se situe autour de 50%.

### 3.1.5 *Caractérisations périodiques*

Les périodes de vieillissement de l'accumulateur doivent régulièrement être entrecoupées de caractérisation permettant de suivre l'évolution de la capacité de la cellule, paramètre représentatif du vieillissement de l'accumulateur. Cette fois encore, il n'est pas possible d'envisager des caractérisations trop coûteuses en temps car celles-ci sont amenées à se réaliser très souvent par semaine. C'est pourquoi nous choisissons un régime de courant de 1C (100A) correspondant à 1h de charge/décharge. Pour ce faire, les cellules maintenues à la température de test,  $T_{test}$ , ( $-20^{\circ}\text{C}$ ;  $0^{\circ}\text{C}$  ou  $25^{\circ}\text{C}$ ), les paramètres mesurés sont le courant, la température et la tension de l'accumulateur. Chacune des cellules suit le protocole de test suivant (figure 3.2).

Après arrêt du cyclage et stabilité thermique, application d'une charge CC-CV (1C ; 3.8V ; 100A) pour charger complètement la cellule. Après 30 min de repos pour stabiliser la température et la tension de l'accumulateur, la capacité est mesurée lors d'une décharge complète au même régime jusqu'à 2.5V. Après décharge, l'élément est laissé au repos 30

min avant d'être rechargé à 1C complètement pour être déchargé à 1C jusqu'à une capacité de 60% de la capacité déchargée dans l'étape précédente. Le temps de décharge est estimé à 24 minutes.

Mesure périodique de la capacité

- Charge CCCV 1C (100A) complète (3,8V);
- Repos 30 min;
- Décharge 1C (100A) complète (2,5V);
- Charge CCCV 1C (100A) complète (3,8V);
- Repos 30 min;
- Décharge jusqu'au SOC souhaité, 1C, 100A;

Figure 3. 2 Protocole pour la caractérisation périodique.

Concernant la fréquence de ces caractérisations périodiques, celles-ci sont amenées à se répéter trois fois par semaine au commencement des tests de cyclage pour évaluer très rapidement les conséquences du vieillissement et de la température. Pour ainsi diminuer progressivement à deux fois par semaine au bout de trois semaines de test.

Autre chose, la résistance interne est également un paramètre important pour quantifier l'évolution de l'usure des accumulateurs. De façon à pouvoir gagner du temps lors des tests, les décharges/charges interrompues effectuées lors des check-up (ou caractérisations périodiques) nous ont permis de déterminer une résistance de pulse à 2 secondes de chacune des cellules calculée par l'équation ci-dessous. La durée des impulsions est donnée par la littérature [16]. Un temps de deux secondes permet d'obtenir une valeur de la résistance interne de la cellule, un des paramètres d'observation du vieillissement.

$$R_p = \frac{V_1 - V_0}{I_{batt}} \quad (3. 1)$$

Pour finir, d'autres tests de caractérisations ont également été effectués pour caractériser l'état initial et l'état final des cellules testées. Le protocole expérimental pour ces caractérisations est à retrouver en annexe D.

### *3.1.6 Résultats du vieillissement par cyclage*

Les premiers résultats des caractérisations périodiques confirment l'impact de la température sur le vieillissement par cyclage des batteries lithium. Trois résultats par cyclage sont présentés dans cette partie, à 25°C, 0°C et -20°C, les valeurs associées aux résultats sont reportées dans les tableaux 3-1 à 3-3.

Tout d'abord, en regardant les résultats du cyclage à 25°C (figure. 3.3), il est important de souligner qu'à température ambiante, 7% de la capacité initiale est perdue après 170 cycles (850 heures). Si on extrapole grossièrement ce résultat (avec toutes les limites que cela implique...), celui-ci est bien éloigné de celui communiqué par le fabricant qui lui considère une durée de vie de 2000 cycles (80% de la capacité initiale à 25°C). Les sources différentes d'obtention des données (constructeur, expérience menée dans différents laboratoires, valeur du courant de cyclage) peuvent être à l'origine de cet écart de tendance car il est difficile de s'approprier les protocoles du constructeur (protection industrielle). Encore une fois, il est cependant de bon ton de rester prudent quant à l'interprétation de cette extrapolation.

Autre chose, la figure 3.3 exprime aussi l'effet de vieillissement sur un autre paramètre puisqu'au fur et à mesure de l'utilisation de la cellule, la résistance interne de celle-ci augmente ce qui se traduit thermiquement par de plus grandes pertes ohmiques et plus de

dégagement de chaleur. Par exemple, à 0 cycle, la cellule atteint 31°C contre 37-38°C après 170 cycles.

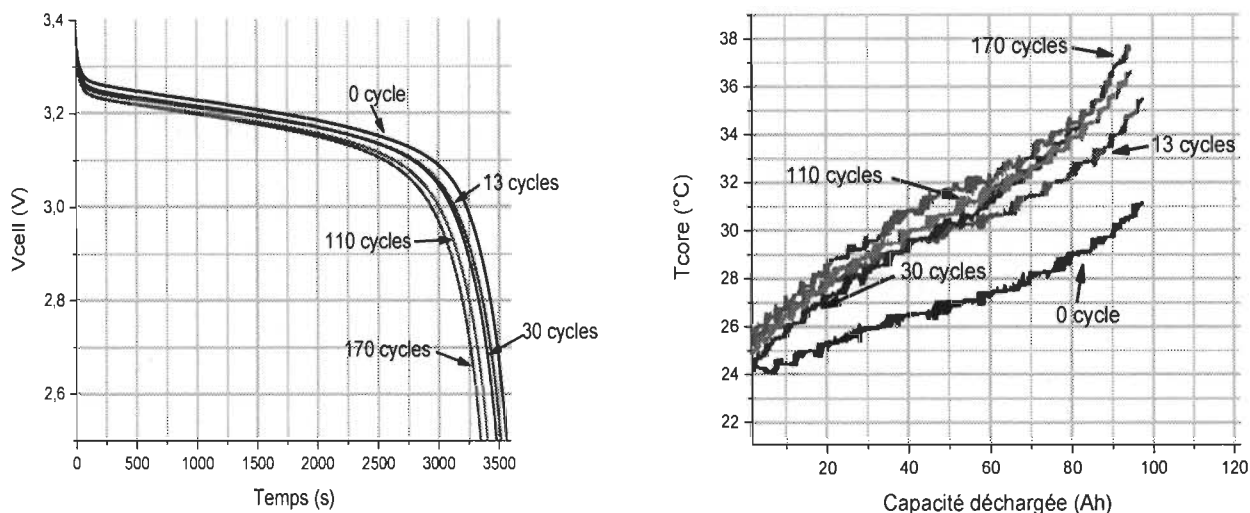


Figure 3. 3 Résultat du vieillissement par cyclage à 25°C. À gauche : évolution des capacités. À droite : évolution de la température.

Tableau 3-1 Récapitulatif des essais de cyclage à 25°C.

Type de caractérisation	Initiale	Initiale	Périodique (dernière réalisée)
Température de test (°C)	25	25	25
Régime de courant	C/4 (25A)	1C (100A)	1C (100A)
Capacité mesurée (Ah)	99.02	99.21	92.07

Lorsqu'il s'agit de basses températures, les résultats sont d'un tout autre ordre. Au vu des résultats de la figure 3.4, on observe déjà à 0°C des pertes de capacité : 111 cycles possibles avant la fin de vie de la cellule. La baisse de température ambiante va dans la continuité de cette observation. Par exemple, dans le cas du vieillissement par cyclage à

-20°C; d'après la figure 3.5; celui-ci a clairement l'effet le plus délétère sur les cellules. Premièrement, sans cyclage (0 cycle), 60% de la capacité initiale mesurée à 25°C est disponible. Secondement, dès que la cellule est en opération: on observe une forte dégradation. Et il ne suffit pas moins de 12 cycles pour dépasser largement le critère de fin de vie (61%), ce qui signifie que l'utilisation d'un accumulateur Li-ion en conditions hivernales est très controversée par la température de fonctionnement.

En outre, pour les essais en cyclage à 0°C (tableau 3-2), lors de la deuxième CF à 25°C à 1C, celle-ci affiche un regain de capacité de 5Ah. Bien que ce regain soit en apparence il est intéressant de le souligner. Celui-ci pourrait être dû à la relaxation de la batterie à une température idéale qui permettrait de récupérer les pertes réversibles [128]. En effet, les perturbations au niveau de la structure cristallographique de la matière active dues à la dégradation à basses températures engendrent une obturation des sites d'intercalation du lithium. Cependant après un temps de relaxation assez long (1 semaine dans notre étude), la structure se réarrange par gradient de concentration et de forces d'interaction, les pertes réversibles sont récupérées, ce qui libère les sites inaccessibles. Cependant, ce regain est éphémère puisque pour un régime en courant de C/4, 38Ah sont délivrés. L'hypothèse de ce faible rendement est que l'exercice d'une cellule au-delà de ces 80% de capacité initiale endommage gravement l'accumulateur. Les résultats de la deuxième CF à C/4 renforcent cette hypothèse où moins de 35Ah sont disponibles. Par conséquent, la cellule perd complètement son utilité.

Les valeurs des évolutions thermiques pour le cyclage à 0°C et -20°C (figure 3.4 et 3.5) apportent les mêmes observations que les valeurs du cyclage à -25°C, dans les sens où la résistance interne augmente au fur et à mesure du vieillissement. Cependant, la basse

température intervient dans la valeur de la résistance interne, qui est bien évidemment plus importante due aux mécanismes internes à la cellule [3], [22] (figure 3.4 et 3.5). Au final, la température de fonctionnement a donc un impact important sur la capacité restituée par la cellule pour une cellule vieillie. L'effet est plus marqué pour la cellule à cyclage à  $-20^{\circ}\text{C}$  où le seuil de fin de vie est atteint en moins de 12 cycles. Ce résultat montre surtout que les cellules utilisées ne sont pas adaptées aux conditions hivernales. Pour finir, la figure 3.6 retranscrit les valeurs de résistances internes pour chaque essai de vieillissement. L'évolution des résistances internes mesurées pour chaque valeur de cycle montre bien que la température influe fortement sur les propriétés physico-chimiques de la cellule. Par exemple ; à 20 cycles et  $-20^{\circ}\text{C}$ , la résistance est 10 fois plus importante qu'à  $25^{\circ}\text{C}$ .

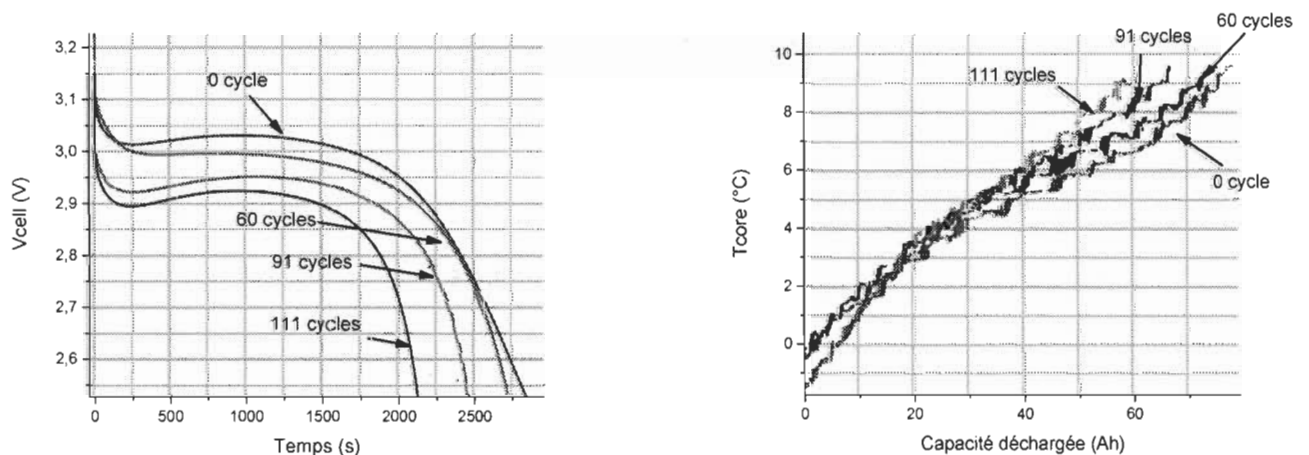


Figure 3. 4 Résultat du vieillissement par cyclage à  $0^{\circ}\text{C}$ . À gauche : évolution des capacités. À droite : évolution de la température.

Tableau 3-2 Récapitulatif des essais de cyclage à 0°C.

Type de caractérisation	$T_{test}$ (°C)	Mesure C/4	Mesure 1C
<b>Caractérisation initiale (CI)</b>	25°C	98.9 Ah	98.92 Ah
<b>CI</b>	0°C	84.8 Ah	80.13 Ah
<b>Caractérisation périodique (dernière)</b>	0°C	/	63.65 Ah
<b>Caractérisation finale (CF)</b>	25°C	77.46 Ah	74.78 Ah
<b>CF</b>	0°C	57.89 Ah	59.79 Ah
<b>2<sup>ème</sup> CF (après 1 semaine)</b>	25°C	38.03 Ah	79.13 Ah
<b>2<sup>ème</sup> CF (après 1 semaine)</b>	0°C	35.18 Ah	34.28 Ah

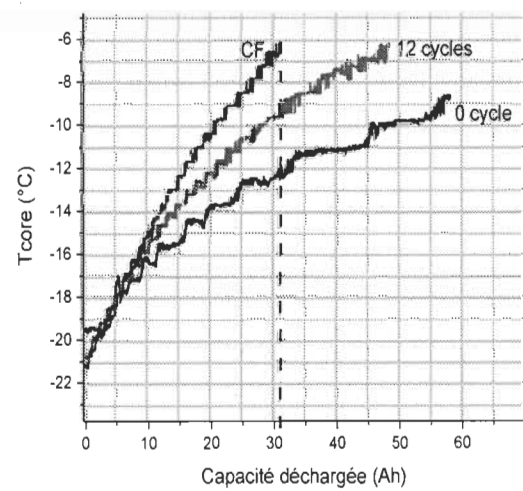
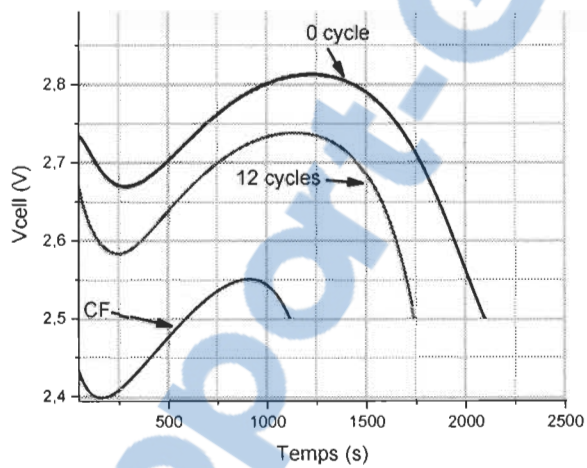


Figure 3. 5 Résultat du vieillissement par cyclage à -20°C. À gauche : évolution des capacités. À droite : évolution de la température.

Tableau 3-3 Récapitulatif des essais de cyclage à -20°C.

Type de caractérisation	CI	CI	CI	CI	CP	CF	CF
Température de test (°C)	25	25	-20	-20	-20	-20	-20
Régime de courant	C/4 (25A)	1C (100A)	C/4 (25A)	1C (100A)	1C (100A)	C/4 (25A)	1C (100A)
Capacité mesurée (Ah)	91.98	88.19	49.05	58.58	48.43	28.8Ah	30.82Ah

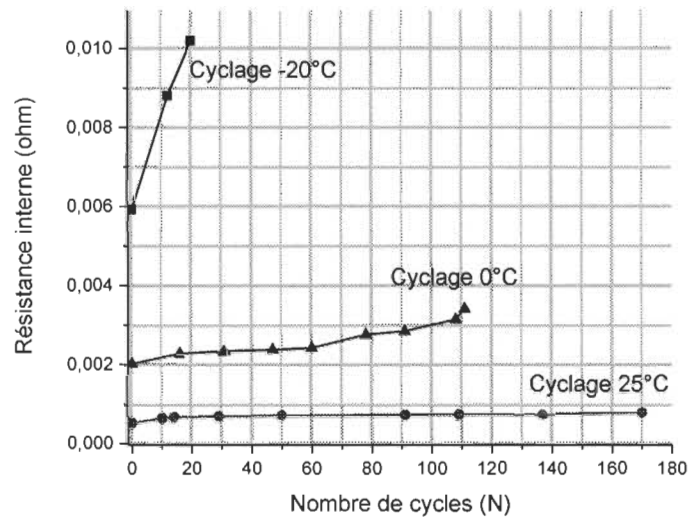


Figure 3. 6 Évolution des résistances internes pour les vieillissements par cyclage (25°C et -20°C).

### 3.1.7 Résultats du vieillissement calendaire

D'après les premières analyses des résultats du vieillissement calendaire issus des caractérisations périodiques (figure. 3.7 et tableau 3-4), l'influence de la température est

notable. À  $-20^{\circ}\text{C}$ , le vieillissement est apparent dès les premières caractérisations, 10% de perdu après 50h et s'ensuivent des dégradations un peu plus lentes mais « continues » pour arriver au critère de fin de vie (80% de la capacité mesurée) en 415h. Ce résultat assoit donc l'hypothèse montrée dans la section 1.6.1.2 (figure 1.15) selon laquelle la tendance du vieillissement calendaire, en accord avec une tendance exponentielle, subit une très forte évolution au départ (beaucoup de changements) pour ralentir ensuite.

Il faut également souligner que ce faible nombre d'heures réalisées au cours du vieillissement est frappant : la cellule a réalisé seulement 415h de calendaire, soit 17 jours et a perdu 20% de sa capacité initiale. Ce qui est plus étonnant est que cela soit arrivé en vieillissement par stockage ou de par son nom, peu de sollicitations sont subies par la cellule, mais la comparaison avec les résultats par cyclage à  $-20^{\circ}\text{C}$  conforte l'idée qu'à très basses températures, les cellules électrochimiques utilisées dans ces tests ne sont pas conditionnées pour ces températures.

De plus, les deux deuxièmes CF à  $25^{\circ}\text{C}$  montrent un regain de 10%, soit 80% de la capacité initiale malheureusement comme pour le cyclage à  $0^{\circ}\text{C}$ , confirmant que la relaxation permet de rendre disponible certains sites d'insertion du lithium. Néanmoins, ce gain est éphémère puisqu'à peine la cellule abaissée à la température de test, seulement entre 20 et 30 Ah sont délivrés. Ceci signifie deux choses, premièrement, la deuxième CF à basses températures montre bien que même après un regain à  $25^{\circ}\text{C}$ , celle-ci n'est plus utilisable à basse température. Et secondement, ce seuil de fin de vie donné par les fabricants n'est pas aléatoire, et que la prolongation de l'utilisation de la cellule après ce critère augmente rapidement les dégradations des cellules.

Comme nous l'avons vu précédemment, le comportement thermique des batteries est très dépendant de leur température, et celui-ci en plus change en vieillissant. La figure 3.8 présente l'évolution de la résistance interne associée aux CP et CF pour le calendrier à  $-20^{\circ}\text{C}$ . On retrouve la logique du vieillissement où plus le vieillissement « avance » plus la résistance interne de la cellule augmente (figure. 3.8) ce qui chauffe plus la cellule :  $\Delta T$  de  $10^{\circ}\text{C}$  pour 0h et de  $12^{\circ}\text{C}$  pour 505h pour une même capacité délivrée.

Nous pouvons donc tirer comme première conclusion au vu des interprétations relatives de ces résultats que l'opération des cellules Li-ion en conditions hivernales reste un problème majeur et qui de surcroît nécessite une attention particulière. De plus, toujours en se reposant sur les données du fabricant, les cellules utilisées dans notre projet sont sur la base d'un coût de cellule de  $\$430/\text{kWh}$  [74], typiquement caractéristique d'une cellule bon marché (un coût de cellule d'environ  $\$500/\text{kWh}$  [2-48]). Ainsi, pour éviter ou diminuer les problèmes liés à la température, augmenter la qualité de cellule serait pertinent. Par exemple, d'autres tests de caractérisations sur des cellules de grades militaires ( $\$2300/\text{kWh}$ ) réalisés à l'IRH ont montré une très bonne résistance face au froid.

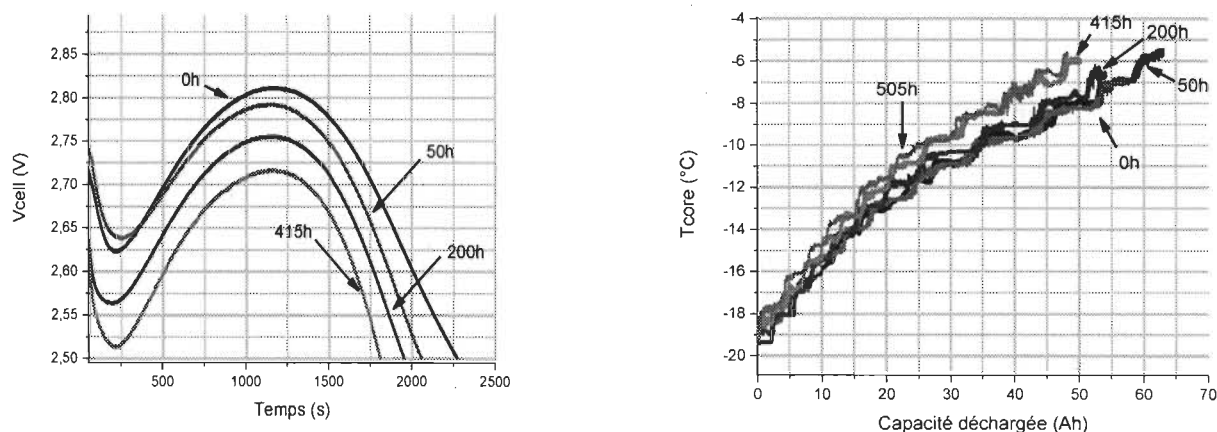


Figure 3. 7 Résultat du vieillissement calendaire à  $-20^{\circ}\text{C}$ . À gauche : évolution des capacités.

À droite : évolution de la température.

Tableau 3-4 Récapitulatif des essais calendaire à -20°C.

Type de caractérisation	$T_{test}$ (°C)	Mesure C/4	Mesure 1C
CI	25°C	99.8 Ah	99.21 Ah
CI	-20°C	56.9 Ah	63.13 Ah
CP (dernière)	-20°C	/	50.29Ah
CF	25°C	79.16 Ah	68.86 Ah
CF	-20°C	43.08 Ah	48.25 Ah
2 <sup>ème</sup> CF	25°C	87.20 Ah	80.05 Ah
2 <sup>ème</sup> CF	-20°C	35.09 Ah	19.65 Ah (limite <2V)

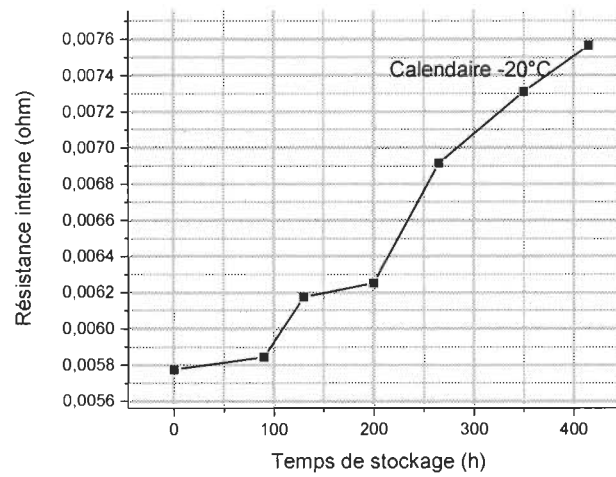


Figure 3. 8 Évolution des résistances internes pour le vieillissement calendaire.

### 3.2 État de l'art de la modélisation du vieillissement des batteries

La modélisation du vieillissement de la batterie lithium n'est pas une tâche aisée car celle-ci s'apparente à un système complexe basé sur des interactions entre différents domaines tels que la thermique, l'électrochimie et la physique. En général, il est possible de proposer des modèles associés à ces différentes approches. On distingue donc plusieurs types de modèles qui peuvent être classés selon l'exigence de l'application visée. Cette sous-partie propose un état-de-l'art des principales familles de modèles de vieillissement avec à la fin, les raisons du choix de notre approche pour notre futur modèle.

#### 3.2.1 *Modèle électrochimique*

L'approche électrochimique intègre le(s) mécanisme(s) de vieillissement par des équations physiques selon différents degrés de compréhension et de complexité [106], [129]–[131]. Les outils de la modélisation électrochimique permettent de simuler les phénomènes physiques, chimiques et électrochimiques qui ont lieu dans une batterie tels que le transfert de charge et la diffusion d'espèces (figure 3.9). En général, la résolution des équations est réalisée numériquement en discrétisant la batterie en volumes d'éléments finis. La grande majorité de ce type de travaux se focalise sur la modélisation de la croissance de la SEI sur l'électrode négative, car celle-ci est identifiée comme le mécanisme responsable majoritairement de la diminution de capacité.

Par exemple, dans [132], la diffusion des molécules de solvant à l'intérieur du film poreux de SEI est considérée, comme le mécanisme limitant de la réaction. En effet, à l'interface graphite/SEI, la dégradation du solvant à la surface de l'électrode négative est considérée immédiate et la diffusion des molécules du solvant est dépendante de l'épaisseur

de la SEI formée. La résolution analytique de ce modèle a conduit à une évolution en  $\sqrt{t}$  de l'épaisseur de la SEI (et donc de la perte de capacité).

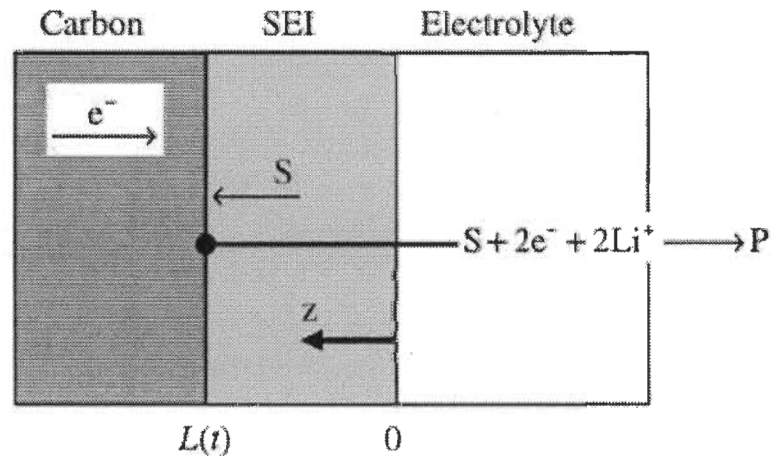


Figure 3. 9 Modèle de vieillissement avec comme facteur limitant la diffusion du solvant au sein de la SEI [132].

À la suite de ces travaux, Colclasure *et al* [133], ont proposé une modélisation du stockage et le cyclage en étudiant à chaque fois la diffusion du solvant à travers l'épaisseur du film en croissance et les différentes réactions de réduction de l'électrolyte (figure 3.10). La comparaison entre les valeurs expérimentales et leur modèle ont conforté l'idée que la vitesse consommation de lithium pour la croissance de la SEI est limitée par la diffusion du solvant au sein de cette couche. En effet, les auteurs ont conclu que la diffusion de la molécule de solvant à travers la SEI décroît avec le temps et l'épaisseur de la couche formée.

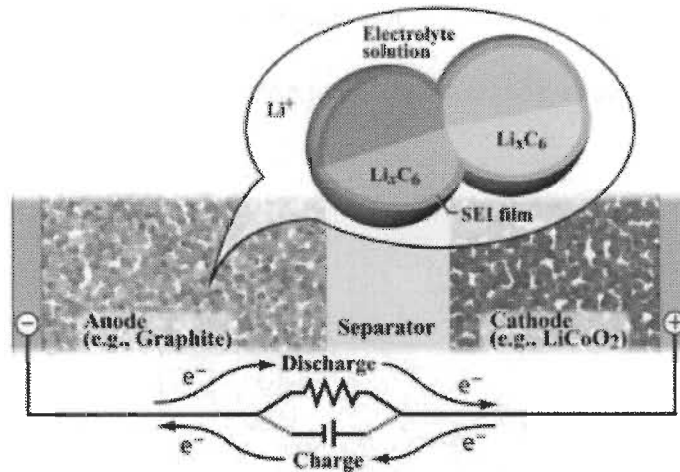


Figure 3. 10 Modèle de vieillissement avec réduction de l'électrolyte [133].

On remarque donc qu'à l'instar des modèles électrochimiques présentés au chapitre 2, ce type de modèle est le plus complexe à mettre en œuvre car beaucoup de paramètres doivent être identifiés. Il faut en effet évaluer l'influence de chaque paramètre en fonction des autres en fonctionnement, mais ce fonctionnement va lui-même évoluer au cours du temps. Par exemple, le coefficient de diffusion des ions Li<sup>+</sup> en phase solide dépend de l'état de charge, mais va également évoluer en fonction du vieillissement. Récupérer ces équations et incrémenter le modèle n'est donc pas chose aisée. Ainsi pour tous ces modèles, cela suppose la connaissance détaillée de la technologie à l'étude et de nombreux tests sont nécessaires quant à l'identification de ces paramètres. De ce fait, le modèle de type électrochimique n'est pas adopté dans ce projet de recherche.

### 3.2.2 Modèle empirique

Une approche empirique exploite directement les résultats obtenus à partir d'essais de vieillissement. Ici, comme pour le type de modèle électrochimique, il s'agit de modéliser les propriétés physiques de la batterie (comme la perte de lithium ou la résistance interne au

fil du temps). Aussi, un certain nombre de lois ont déjà été énoncées comme étant directement des modèles de types boîte noire. La méthode la plus simple consiste à déduire un modèle de vieillissement directement à partir des mesures expérimentales de capacité et/ou de résistance en cours de vieillissement. Ces modèles s'expriment directement en fonction du temps (vieillissement calendaire) et/ou du nombre de cycles (vieillissement en cyclage) [134]–[137].

Par exemple, les derniers modèles de Bloom [138] et de Broussely [139] montrent que les pertes de capacité calendaire varient bien selon  $t^{1/2}$ , (figure 3.11).

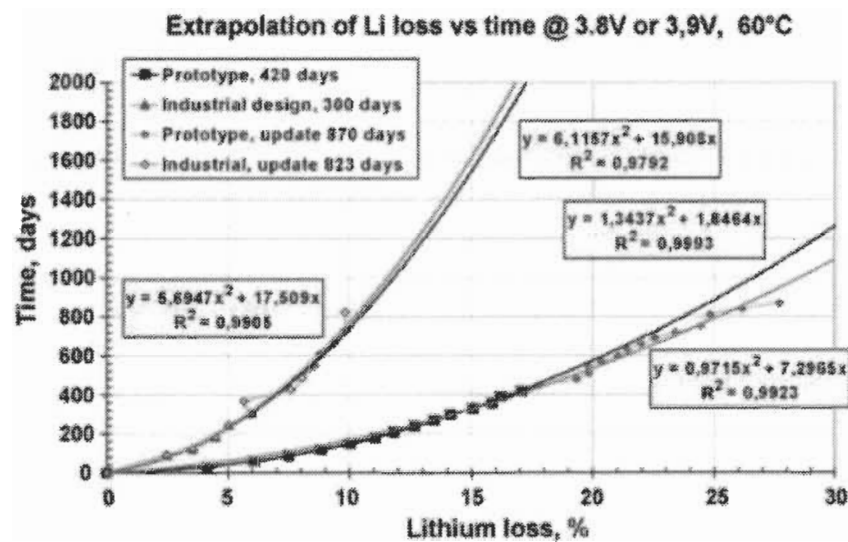


Figure 3. 11 Modélisation empirique des pertes calendaires [139]

C'est en cela que ces modèles empiriques sont utiles. Grâce à une approche assez simple, le modèle permet d'obtenir une prévision avec seulement quelques points, et d'obtenir une équation empirique d'un phénomène difficile à modéliser autrement. Ainsi, un modèle empirique couplé avec un modèle électrochimique permettrait de simuler des

paramètres physico-chimiques qu'il n'aurait pas été possibles de mettre en équation autrement [140].

L'inconvénient des modèles empiriques est que cette méthode est réservée pour une utilisation bien précise et contrôlée. En effet, dès que la sollicitation du vieillissement est complexe, avec de multiples paramètres (courant, température, DOD, SOC...), les dégradations ne peuvent pas être exprimées sur un simple graphique.

### 3.2.3 *Modèle semi-empirique*

En règle générale, selon les travaux [18], [141], [142] un modèle empirique de vieillissement emprunte souvent la loi d'Arrhénius qui s'écrit sous la forme :

$$v = A. \exp\left(\frac{-E_a}{R_m T}\right) \quad (3. 2)$$

Avec  $v$  la vitesse de dégradation,  $R_m$  la constance des gaz parfaits (J/mol/K) et  $E_a$  l'énergie d'activation exprimée en J/mol. Cette dernière est l'énergie qui doit être apportée à un système chimique pour que le milieu réactionnel réagisse. Cependant, nous choisissons de placer la loi d'Arrhenius dans cette sous-partie car celle-ci se rapproche plus d'une approche semi-empirique qu'empirique. Le terme semi-empirique souligne ici que ce type de modèle n'est pas basé que sur des résultats expérimentaux mais également sur des lois théoriques qui décrivent un comportement physique. Parmi elles, on retrouve comme un des premiers modèles dit empirique, la loi de Peukert [13] qui quantifie l'évolution de la capacité en fonction du courant de décharge

$$C_p = I^k \cdot t \quad (3. 3)$$

Avec  $C_p$  la capacité déterminée par Peukert (Ah),  $I$  le courant de décharge (A), et  $k$  le paramètre empirique défini comme la constante de Peukert, et  $t$  le temps de décharge (h).

En outre, une approche complémentaire consiste à modéliser ces dégradations par l'intermédiaire d'un circuit électrique équivalent [42], [143]. Ce circuit électrique équivalent peut avoir différents niveaux de complexité qui dépendent du nombre d'éléments utilisés (capacités, résistances, sources de tension et/ou de courant, inductances). Le vieillissement de la batterie est représenté par l'évolution des paramètres du circuit électrique équivalent suivant des conditions d'usage tels que le mode d'utilisation (cyclage, stockage), l'état de charge, la température, les niveaux de courants de charge et de décharge, etc. Des tests de vieillissement usuellement accélérés permettent l'identification de la variation des paramètres du circuit en fonction de la dégradation subie. De plus, ces dégradations peuvent très bien s'adapter avec les lois courantes empiriques comme Arrhenius [138], [144]. Ainsi, l'avantage de cette approche est sa relative simplicité et également son accord direct avec la modélisation électrothermique détaillée au chapitre 2. Cette approche semble plus intéressante et incite fortement à adopter une approche semi-empirique dans un circuit équivalent.

#### 3.2.4 Modélisation du lithium plating

La méthode utilisée pour prévoir le vieillissement des systèmes électrochimiques en conditions hivernales est constituée des modèles basés sur la détection du mécanisme prépondérant à ces températures : le « lithium plating ». Ainsi, le fer de lance a été d'établir la meilleure modélisation permettant la reproduction du mécanisme électrochimique du

recouvrement métallique sur l'anode. La plus grande partie des modèles utilisés et disponibles dans la littérature est basée sur les propriétés physico-chimiques de la cellule. Le cœur du modèle est constitué par les outils de l'électrochimie.

Tippman *et al* [56], ont été parmi les premiers à proposer un modèle de vieillissement à basses températures. Leur modèle électrochimique pseudo-2D est basé sur la corrélation entre le recouvrement métallique et la perte de potentiel sur l'anode. Bien entendu on imagine que cette modélisation mette en scène plusieurs équations aux dérivées partielles.

Par la suite, d'autres études se sont consacrées à la prédiction du vieillissement. Les derniers modèles de Legrand [145] et Uhlmann [146] utilisent les propriétés physico-chimiques de diffusion et de transfert de charge à l'interface anode/électrolyte pour estimer l'avancement du vieillissement. En effet, d'après les auteurs, l'origine du lithium plating peut être estimée en observant deux différents procédés : le transfert de charge et le transport des ions  $\text{Li}^+$  dans la cellule (figure 3.12). Ces approches ont le mérite d'être innovantes et efficaces puisque les résultats obtenus par simulation sont cohérents avec l'expérience.

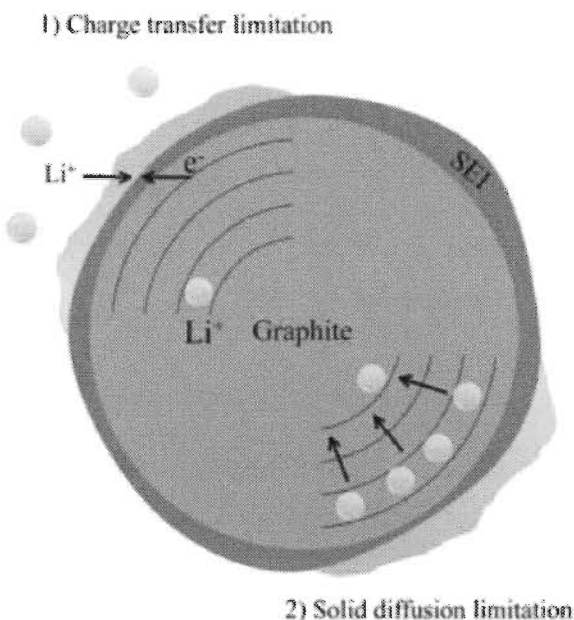


Figure 3. 12 Principe du modèle de vieillissement de Legrand [145].

On voit que l'approche électrochimique est très souvent utilisée pour l'estimation du vieillissement à basses températures. Le lithium plating est, par nature, un phénomène physico-chimique et donc facile à mettre en place dans une approche électrochimique lorsque les équations décrivant ce phénomène sont comprises. En effet, essayer de mettre en équation, de façon exhaustive, l'ensemble des phénomènes physico-chimiques, thermiques et électriques caractérisant le lithium plating est difficile dans une autre approche et pour les non-électrochimistes. Malheureusement, il existe très peu d'autres familles de modèle pouvant estimer précisément ce phénomène de vieillissement à basses températures.

Pour nos travaux, il va falloir évaluer la pertinence des autres modélisations simplifiées destinées au vieillissement à basses températures. Par exemple l'équipe de Omar [147] a proposé un modèle de vieillissement pour cellule Li-ion. Dans ces travaux, le nombre de cycles est directement relié à la température de fonctionnement par une loi empirique

obtenue par expérience. Dans cette hypothèse, le phénomène de lithium plating apparaît comme une conséquence plutôt qu'une cause sur les performances de l'accumulateur. En effet, la perte de lithium directement causée par le lithium plating est mise en relation avec la température de test de l'accumulateur. De cette façon, ce mécanisme est représenté assez simplement mais les conséquences sur les performances de la cellule sont en soi modélisées, à savoir : augmentation de la résistance interne et baisse de la capacité. De plus, dans cette étude, le vieillissement est fonction également du courant, du DOD et du taux de recharge. Ainsi, ils proposent un modèle assez complet du vieillissement des cellules à basses températures. La méthodologie est affichée sur la figure 3.13. Comme nous avons décidé d'écarter la modélisation électrochimique de nos travaux, nous allons donc nous appuyer sur cette méthodologie pour la modélisation du vieillissement par cyclage.

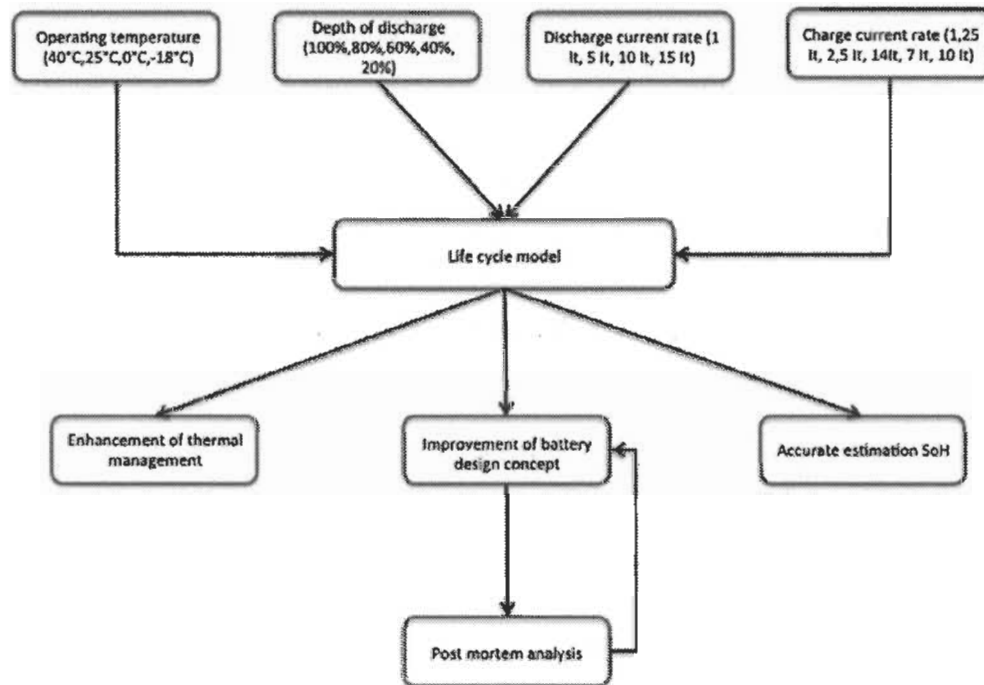


Figure 3. 13 Principe de la méthodologie de l'équipe d'Omar [147]

### 3.3 Modélisation du vieillissement de cellules LFMP

Comme il a été expliqué dans la partie précédente, le modèle par circuit équivalent intègre facilement tous les phénomènes statiques (comportement ohmique) et dynamiques (transfert de charge et capacité double couche) se déroulant au sein d'une batterie sans devenir trop complexe. Cette approche est donc convenable pour notre application. Cette sous-partie décrit le modèle de perte de capacité développé à partir des résultats de vieillissement.

#### 3.3.1 Description générale du modèle

De façon complémentaire, à partir de la modélisation électrochimique (cf. 2.4), un module de vieillissement est intégré pour considérer les variations de la capacité et l'impédance de la cellule.

Comme mentionné dans la section précédente, nous n'avons pas l'utilité d'une modélisation très complexe, nous avons besoin simplement d'un modèle capable de modéliser le comportement et le vieillissement d'une batterie Li-ion sur des temps longs en rentrant une sollicitation (par exemple, une température initiale ou un nombre de cycles). De plus, nous cherchons un modèle permettant de se coupler à notre modèle électrochimique. Ainsi, nos objectifs de modélisation se situent dans une approche semi-empirique.

L'utilisation d'un modèle semi-empirique de vieillissement ne semble pas être une chose courante dans la littérature, encore moins un modèle dépendant de la température basse. Néanmoins, quelques études ont été réalisées majoritairement sur des cellules de petites capacités car à l'évidence, le coût d'un test de vieillissement est moins onéreux.

Mais on retrouve les limitations que nous avons évoquées pour notre modélisation électrothermique, à savoir des études limitées ([18], [144]) contrairement aux VEHs où la disposition des cellules est le plus souvent en assemblage de type pack car l'énergie requise est très importante. Également, les lois semi-empiriques trouvées par l'expérience sur des cellules de petites capacités ne s'adaptent pas forcément sur des cellules avec une large capacité car la matière active est plus importante, et la matière active est l'élément le plus touché par le vieillissement à cause de sa réactivité.

Au final, notre modélisation apportera un concept qui permettra une modélisation simplifiée capable de modéliser les lois d'évolution d'une cellule Li-ion à basses températures. En effet, c'est une approche qui n'a pas encore été bien établie dans la littérature.

Principalement, parmi les éléments d'un modèle par circuit équivalent, on retrouve la tension à vide  $OCV$ , une résistance ohmique  $R_0$ , et un dipôle RC composé d'une résistance  $R_j$  et d'une capacitance  $C_j$ . L'identification de ces paramètres en fonction de la température et du SOC a été décrite dans le chapitre précédent. Les données nécessaires à l'établissement de ce modèle sont les données expérimentales qui font état du vieillissement de la batterie à basses températures. Une fois obtenues, les lois d'évolution de quelques composants du circuit électrique sont déterminées par ces résultats. De ce fait, en appliquant des paramètres d'entrées, le modèle sera capable de modéliser le comportement et le vieillissement d'une batterie à basses températures.

De cette manière, sur la base de la littérature [102], nous incluons le phénomène de vieillissement sur deux facteurs qui sont des observations de la dégradation : la perte de

capacité et l'augmentation d'impédance. Ainsi, une nouvelle entité appelée facteur de correction de la capacité ( $CCF$ ) apparaît dans le système d'équations, elle est définie par :

$$CCF = 1 - k_1(T, N) - k_2(-20^\circ C, t) \quad (3.4)$$

Avec  $k_1$ , les pertes de capacité par cyclage, elles sont dépendantes de la température  $T$  et du nombre de cycles  $N$  et  $k_2$  les pertes de capacité dues au calendaire, dépendantes également de la température  $T$  mais aussi du temps de stockage  $t$ .

Le  $CCF$  intervient directement dans l'équation suivante pour donner à son tour :

$$SOC = SOC_0 - \int \frac{I_{batt}}{C_{av}} dt \quad (3.5)$$

Avec  $C_{av}$ , la capacité utile :

$$C_{av} = C_{init} \times CCF \quad (3.6)$$

En ce qui concerne l'impédance du système, celle-ci se répercute dans l'évolution de la température de la cellule. En effet, l'échauffement de la cellule défini comme l'écart de sa température et de la température ambiante, peut ainsi être considéré comme une conséquence directe de ses pertes ohmiques. Ainsi, comme nous le montre les résultats des tests de vieillissement, les valeurs graduelles et élevées de la température des cellules sont associées à l'augmentation progressive de l'impédance générale du système en fonction du vieillissement. De la même manière que précédemment, pour tenir compte de cette augmentation, une nouvelle entité appelée facteur de correction de la résistance ( $RCF$ ) est introduite dans le modèle thermique :

$$R_{increment} = Z_{eq} \cdot RCF \quad (3.7)$$

Avec  $RCF$  qui comprend l'augmentation de la résistance interne :

$$RCF = 1 + k_3(T, N) + k_4(T, t) \quad (3.8)$$

$k_3$  se positionne comme l'augmentation de la résistance interne due aux pertes par cyclage (dépendant de  $N$  et  $T$ ) et  $k_4$  est l'augmentation de la résistance interne due aux pertes calendaires (dépendant de  $N$  et  $T$ ).

Avec  $Z_{eq}$  exprimé par [113] :

$$Z_{eq} = \frac{R_1}{1+sR_1C_1} + R_0 \quad (3.9)$$

L'objectif général consiste à interpréter une loi de durée de vie autour des quatre paramètres  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  et  $k_4$ . Commençons par les pertes de capacité  $k_1$  et  $k_2$ .

### 3.3.2 Modélisation des pertes calendaire

Dans la littérature, plusieurs modèles basés sur plusieurs approches (électrochimique, semi-empirique, etc.) décrivant le comportement calendaire des batteries lithium ont été discutés. La plupart modélise les pertes dues au vieillissement calendaire par des lois du type Arrhenius, (cf. 3.2.3). En effet, comme nous l'avons exprimé auparavant, généralement, les pertes calendaires peuvent tendre vers une régression exponentielle avec le nombre de cycles (ou le temps de stockage). Ainsi, dans la littérature, la loi d'Arrhenius fait souvent correspondre de la cinétique de dégradation avec le temps [18].

Cependant, d'autres auteurs ont montré que la gamme de validité de la loi d'Arrhenius s'arrêtait pour des températures en dessous de 0°C [53]. En effet, si l'on suit la loi (3.3), la vitesse de dégradation d'un élément ralentit lorsque la température baisse. Or, ces mêmes auteurs ont démontré le contraire en prouvant l'existence d'un autre mécanisme à basse température qui accélère les dégradations des cellules Li-ion et qui change totalement

l'interprétation de la loi d'Arrhenius. En effet, ce phénomène est désigné comme le recouvrement de l'électrode par du lithium (lithium plating [43]) car le potentiel de l'anode est équivalent au potentiel du couple  $\text{Li}/\text{Li}^+$  à basses températures [52]. Par conséquent, pour notre projet de recherche une autre loi d'interprétation est recherchée.

Heureusement, au début des années 2000, une nouvelle approche a été proposée [139], [148]. À hautes températures, la vitesse de consommation du lithium est en effet inversement proportionnelle à l'épaisseur de la SEI et donc aux dégradations des cellules. À la suite de ces travaux, l'équipe NREL [149] évoque un modèle de dégradation qui distingue deux origines de dégradation : une perte de capacité proportionnelle à la racine carrée du temps de stockage et une perte de capacité proportionnelle au nombre de cycles  $N$ . Toutefois, ces modèles ont été établis pour des températures allant de  $25^\circ\text{C}$  à  $60^\circ\text{C}$ , car malheureusement, il existe très peu de modèles de vieillissement de batteries validés pour des températures basses.

Malgré tout, par analogie aux modèles à hautes températures nous avons choisi de reproduire cette régression mathématique pour modéliser les pertes calendaires. Notre position consiste à penser que la croissance de la SEI suit la même évolution à basse comme à haute température. Pour rappel, elle stipule que les pertes calendaires sont fonction de la racine carrée du temps de stockage ou bien, si on place la capacité perdue en fonction du temps, les pertes suivraient une régression exponentielle. La figure 3.14 affiche les résultats du « fitting » (régression exponentielle), on peut observer en effet que la régression n'est pas très précise.

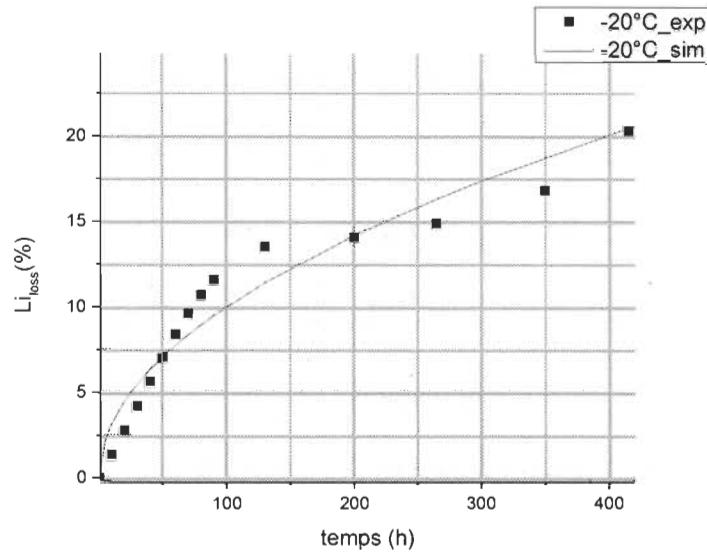


Figure 3. 14 Modélisation des pertes calendaires par « fitting » exponentiel.

De ce fait, nous avons décidé de réaliser notre propre régression (figure 3.15). Grâce à l'outil Matlab « curve fitting tools », nous avons réalisé un « fitting » par une régression polynomiale d'ordre 4 :

$$\%_{loss}(-20^{\circ}\text{C}, t) = k_2(-20^{\circ}\text{C}, t) = (a.t + b.t^2 + c.t^3 + d.t^4) \quad (3.10)$$

Avec  $a = 0.2$ ,  $b = -7.6e^{-4}$ ,  $c = 1.1e^{-6}$ , et  $d = -1.8e^{-10}$ . Au vue de l'évolution des courbes (figure 3.15) et pour notre cas spécifique, l'application d'une régression polynomiale semble plus efficace.

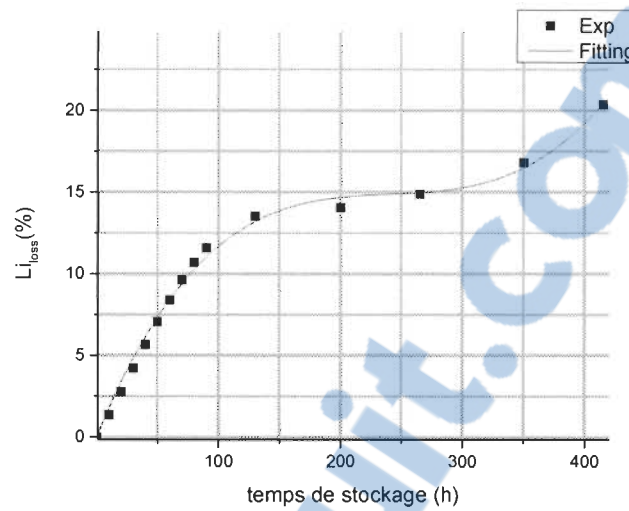


Figure 3. 15 Modélisation des pertes calendaires par « fitting » polynomial.

### 3.3.3 Modélisation des pertes par cyclage

Concernant la modélisation des pertes de cyclage à basses températures, il existe plus de documentation sur ce sujet. Beaucoup reprennent la loi d'Arrhenius mais comme nous l'avons mentionné, souvent il est démontré que celle-ci n'est pas valide à basses températures [142]. Ainsi, de la même manière que le vieillissement calendaire, pour notre système, les pertes de capacité par cyclage vont suivre un point de vue mathématique. Nous reprenons l'idée de l'équipe d'Omar (cf. 3.2.4) en confrontant les pertes par cyclage avec la température de fonctionnement. Seulement, nous avons choisi d'ajouter un élément de progression qui se définit par la perte graduelle de lithium. Cette perte suit une dépendance linéaire avec le nombre de cycles.  $k_l$  est donc exprimé par :

$$\%_{loss}((25^{\circ}C, 0^{\circ}C, -20^{\circ}C), N) = k_1((25^{\circ}C, 0^{\circ}C, -20^{\circ}C), N) = \beta \cdot N \quad (3.11)$$

Avec  $N$  le nombre de cycles et  $\beta$  un coefficient de proportionnalité. Les données acquises lors des expérimentations sont suffisantes pour établir les coefficients de

dégradation du modèle. Pour la simulation des pertes par cyclage, les capacités obtenues lors des caractérisations périodiques pour seulement deux tests de cyclage à 25°C et -20°C nous permettent de tracer une équation de surface en 2D via le logiciel Matlab/Simulink, elle est représentée par la figure 3.16. Le résultat du vieillissement à 0°C est gardé pour la validation du modèle décrite plus loin dans le rapport.

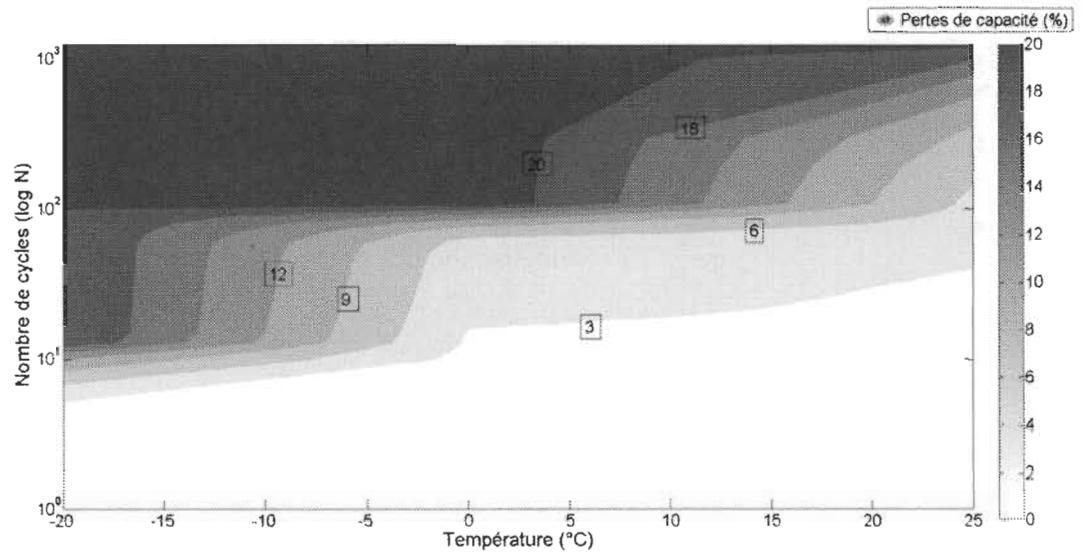


Figure 3. 16 Modélisation des pertes par cyclage. Le modèle n'est plus valide au-delà du critère de fin de vie (pertes de capacité supérieures à 20%).

#### 3.3.4 Modélisation de l'augmentation de la résistance interne

Concernant la résistance interne, dans [149], les auteurs montrent également qu'une loi linéaire intervient dans l'augmentation de l'impédance. L'incrément de la résistance est proportionnelle à la racine carrée du temps de stockage et proportionnelle au nombre de cycles effectués. Ainsi, les paramètres  $k_3$  et  $k_4$  sont définis par :

$$k_3((25^{\circ}\text{C}, 0^{\circ}\text{C}, -20^{\circ}\text{C}), N) = B \cdot N \quad (3.12)$$

$$k_4(-20^{\circ}\text{C}, t) = A \cdot \sqrt{t} \quad (3.13)$$

Avec  $A$  et  $B$ , les coefficients de proportionnalité. Pour l'augmentation de l'impédance par cyclage, à partir d'une riche base de données de caractérisations, nous avons tracé une équation de surface liant l'augmentation de la résistance interne, le nombre de cycles et la température de vieillissement. La figure 3.17 représente cette équation.

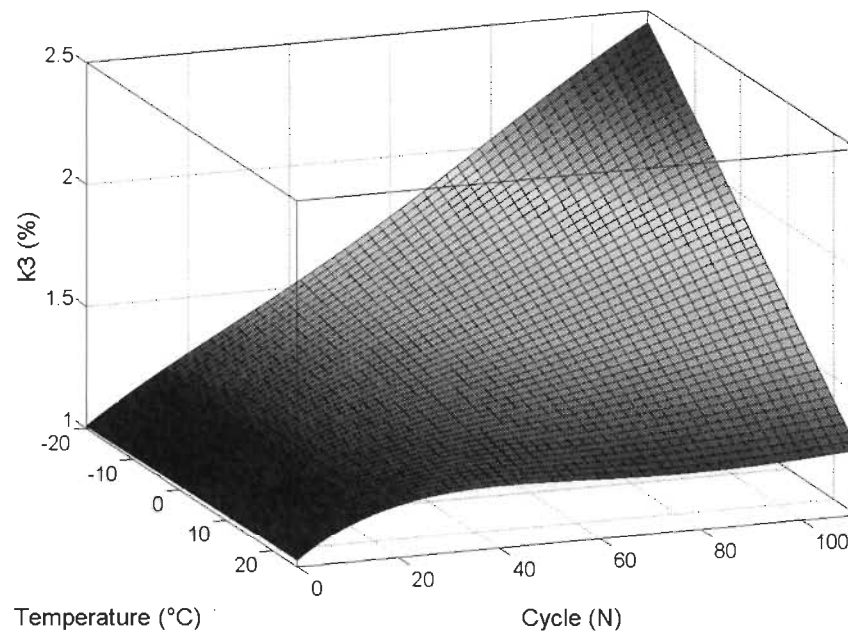


Figure 3. 17 Modélisation de l'augmentation de la résistance interne due aux pertes par cyclage.

Enfin, pour l'augmentation de l'impédance due aux dégradations calendaires, une fonction polynomiale du temps de stockage  $t^{1/2}$  permet d'obtenir une régression polynomiale du 3<sup>ème</sup> ordre au niveau de l'évolution de la résistance. La figure 3.18 montre la résistance interne identifiée par une courbe polynomiale.

$$k_4(-20^{\circ}\text{C}, t) = 6.10^{-5}\sqrt{t}^3 - 2.10^{-4}\sqrt{t}^2 - 9.10^{-4}\sqrt{t} + 1 \quad (3.14)$$



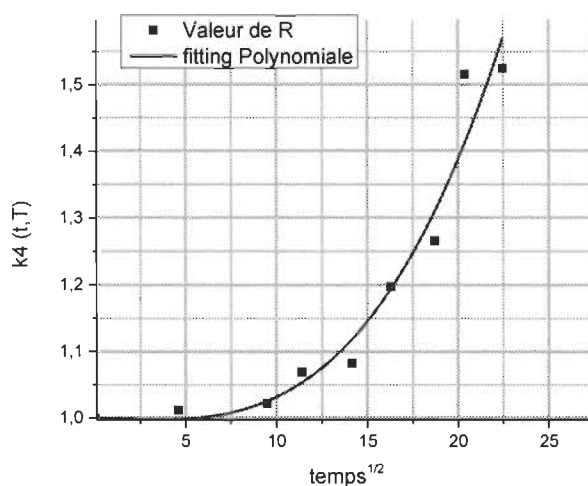


Figure 3. 18 Modélisation de l'augmentation de la résistance interne due aux pertes calendaires.

### 3.4 Validation du modèle

Dans cette partie, la confrontation des résultats de ce modèle avec les tests de vieillissement en condition dynamique est réalisée. Concrètement, nous avons utilisé les données de cyclage à 0°C comme exemple de validation. Cette comparaison a donné une erreur faible. Les figures 3.19 et 3.20 illustrent la validation détaillée de deux points de vue : évolution de la capacité et évolution thermique.

Globalement, le modèle présente un bon compromis entre simplicité et description physique du phénomène de vieillissement (croissance de la couche SEI). Il est donc possible d'utiliser ce modèle pour établir notre future stratégie thermique.

L'approche comparative utilisée dans ce travail consiste à comparer la réponse de l'accumulateur à des profils impulsionnels avec celle associée à des profils à courant constant. Ces profils sont comparés sur la base d'un courant moyen identique.

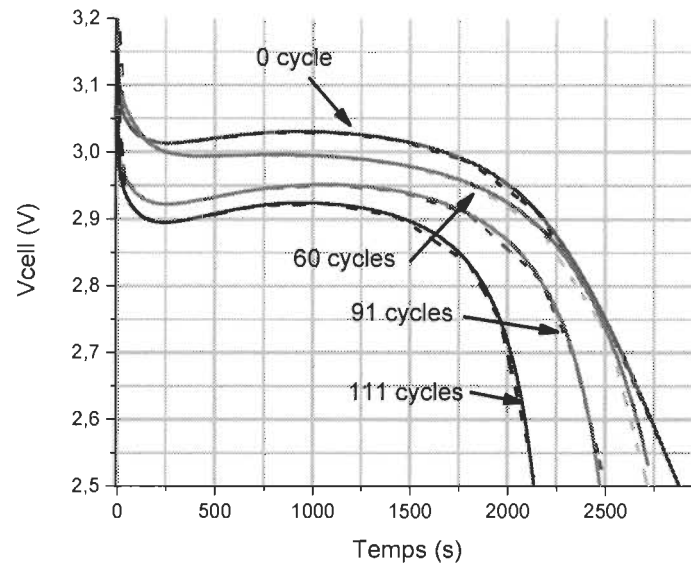


Figure 3. 19 Courbes de décharges 1C modélisées (lignes pleines) et expérimentales (lignes en pointillée) à 0°C.

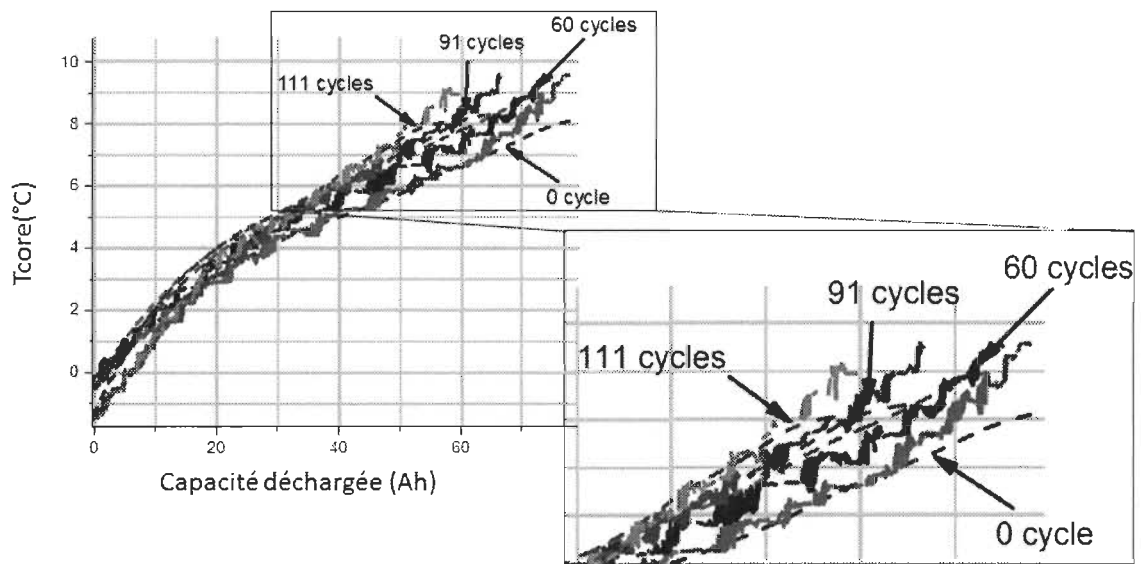


Figure 3. 20 Évolution de la température  $T_{core}$  modélisée (lignes pleines) et expérimentale (lignes en pointillée) à 0°C.

### 3.5 Conclusion de l'étude de vieillissement

En conclusion, ce chapitre expose les résultats de nombreux essais de vieillissement à basses températures effectués sur quatre cellules GBS 100Ah. Ces essais mettent en lumière le comportement de ces accumulateurs usés en conditions hivernales en fonction de deux composantes : le temps et l'utilisation. Tout d'abord, on retrouve le même comportement dans le sens où le temps et l'utilisation influent sur la baisse de capacité et l'augmentation de la résistance à basses températures. La première composante est bien entendu plus agressive que la seconde, avec seulement 12 cycles possibles contre 415 heures de stockage. Bien que la composante utilisation soit quasi inexistante lors des essais calendaires, les résultats montrent une forte contribution de la basse température sur les cellules puisque 415 heures représentent seulement 17 jours de stockage.

À partir des résultats et de l'interprétation physique du vieillissement, un modèle de vieillissement a été paramétré sur des données expérimentales issues de ces tests de vieillissement accélérés. Le modèle reprend l'hypothèse communément admise selon laquelle la réaction de vieillissement est limitée par la croissance de la SEI à l'anode. Cette hypothèse est interprétée par des équations semi-empiriques reprenant les mécanismes de vieillissement électrochimique très complexes à simuler. De plus, cette modélisation apportera à la littérature un concept qui permettra par simplification de modéliser des lois d'évolution d'une cellule Li-ion à basses températures.

La réponse du modèle a été confrontée avec succès à un autre test de vieillissement non-utilisé pour le paramétrage du modèle. En regardant les résultats, les prédictions sont tombées en accord avec les mesures.

Il est important de rappeler que l'objectif de ce modèle est de devenir une base pour l'élaboration d'algorithmes de gestions thermiques. En particulier, pour modéliser les stratégies thermiques de pack Li-ion pour véhicules électrifiés en conditions hivernales. Dans ce but, et dans la suite de ces travaux, nous allons effectuer un travail de généralisation sur les stratégies thermiques des véhicules électrifiés utilisées en conditions hivernales. Cette problématique constitue le cœur du chapitre suivant.

## **Chapitre 4 - Gestions thermiques d'un véhicule hybride**

Les contraintes liées au froid (pertes énergétiques et vieillissement accéléré) représentent un risque majeur pour l'expansion des véhicules électriques et hybrides dans les pays où l'hiver est rude (Canada, Russie, Pays scandinaves, etc.). Toutefois, des stratégies sont actuellement mises en place dans l'automobile électrique mais celles-ci restent basiques. Effectivement, la majeure partie des stratégies existantes considèrent séparément la combinaison de l'aspect thermique à basses températures et de son impact sur le vieillissement ou bien étudient le comportement à hautes températures. Heureusement, grâce à deux études scientifiques présentées dans les chapitres précédents, nous connaissons maintenant l'importance de l'influence de la température basse sur le comportement des accumulateurs. De plus, nous avons à notre disposition maintenant un modèle de pack de cellules Li-ion dépendant de la température et de l'utilisation. Ainsi, une dernière et importante finalité de notre projet réside dans la proposition d'une gestion thermique pour VEHs en conditions hivernales. Cette gestion optimisée viendra dans un premier temps valider notre méthodologie. De plus, elle montrera comment la modélisation utilisée dans ce rapport peut s'insérer dans une démarche pour la conception d'une gestion d'énergie/de température.

Ce chapitre illustre en conséquence la présentation d'un exemple de recherche d'optimisation d'une stratégie thermique adaptée à une étude de cas. Le but étant de trouver

une nouvelle façon de gérer thermiquement un pack Li-ion qui puisse s'inclure dans un système de gestion thermique réel.

#### **4.1 Cadre de l'étude**

Nous avons vu dans le chapitre précédent que la batterie au lithium est sujette à plusieurs types de problèmes à basses températures et qu'à cause de son vieillissement et de sa perte énergétique, elle constitue probablement l'élément faible d'un système automobile électrifié. Les solutions présentes actuellement bien que récurrentes restent malheureusement primitives dans le sens où la majeure partie des stratégies existantes considèrent séparément les difficultés thermiques à basses températures et l'impact de l'environnement froid sur le vieillissement. Par exemple, la solution fonctionnelle sur les véhicules de la société Posiplus®, consiste avant tout de réchauffer le pack de batteries quand la cellule la plus basse atteint 5°C pour éviter de tomber dans des températures limitant l'énergie des cellules.

Or, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la température influence également la durée de vie des accumulateurs Li-ion. Malheureusement, cette diminution de la durée de vie, n'est pas encore prise en compte dans les stratégies thermiques actuelles pour contrer l'influence du climat froid.

Par conséquent, une nouvelle façon de gérer thermiquement un pack Li-ion est nécessaire. Pour ce faire, nous allons prendre pour exemple un cas pratique pour illustrer une gestion thermique améliorée selon un critère précis. Dans ce contexte, nous proposons une étude de cas tirée d'une situation récurrente des véhicules hybrides Posiplus® qui va

mettre en avant l'intérêt de gérer la température interne d'un pack exposé à des conditions hivernales.

## 4.2 Description du problème

Le procédé d'optimisation de notre gestion thermique commence par le choix de l'étude de cas où la gestion va intervenir. Cette étude se focalise sur la dépendance thermique de l'énergie d'un pack et de son vieillissement.

### 4.2.1 Scénario principal

Pour aller dans la continuité de notre projet, le scénario associé à cette étude, tout comme le pack utilisé se rapproche d'une mise en situation actuelle de chez Posiplus®. Le principe de ce scénario est le suivant.

Après une journée de travail, à 17h00, le conducteur d'un camion à nacelle hybride (un pack Li-ion et un MCI) stationne son engin sur un chantier de travail pour reprendre son véhicule le lendemain matin à 8h00. Aucune source externe n'est disponible et la température ambiante ne dépasse pas les -20°C, de cette façon, la température externe contraint l'énergie disponible des cellules Li-ion. Globalement, le besoin principal est d'obtenir le maximum d'énergie disponible du pack le lendemain matin à 8h00 avant de recommencer une journée de travail. Ce scénario est schématisé sur la figure 4.1.

L'objectif est ici d'évaluer la manière de gérer la température du pack pour maximiser son énergie disponible en conditions hivernales au départ du véhicule (le lendemain matin) en tenant compte de la dégradation et de l'énergie consommée au cours des 15 heures pour chauffer le pack. Un exemple serait de maintenir la température du pack à 25°C pour éviter les dégradations mais maintenir cette température demande un coût énergétique. Un autre

serait de ne pas utiliser l'énergie des cellules pour minimiser la dépense, mais le pack serait alors sujet aux pertes énergétiques et dégradations, ce qui maximiserait le coût d'usure des cellules.

Cette gestion thermique nous permettra donc de trouver le meilleur compromis entre les pertes énergétiques et les effets du vieillissement. En conséquence, une contrainte est associée à ce scénario : avoir la meilleure énergie au départ (8h00) associée à la meilleure trajectoire de température pendant que le véhicule est à l'arrêt. Pour trouver cette gestion améliorée, nous allons établir un critère d'optimisation qui traduit ce compromis entre énergie et dégradation pour chercher à le minimiser par la suite.

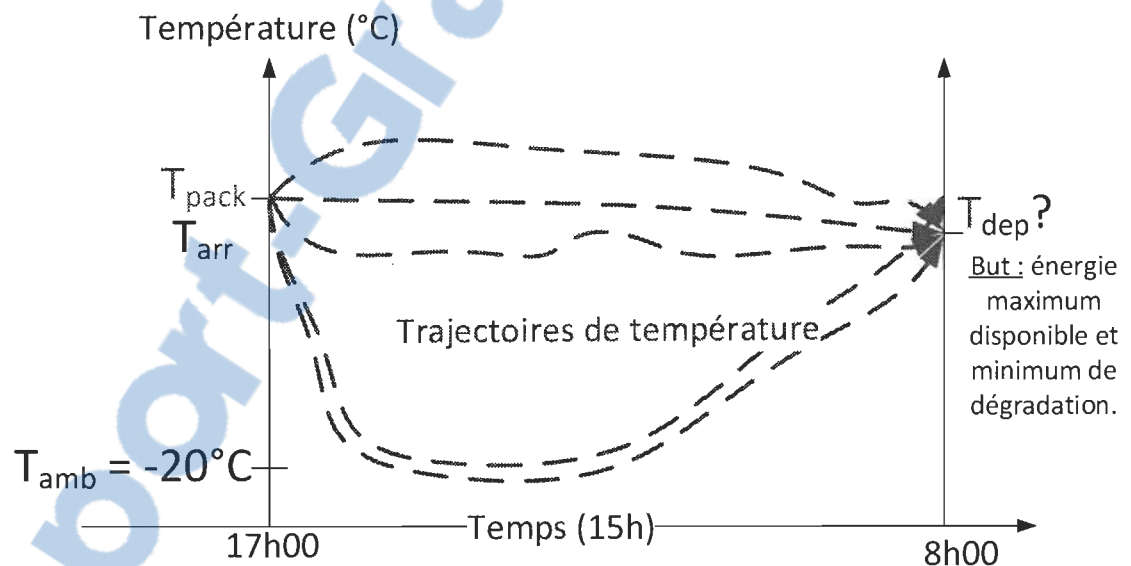


Figure 4. 1 Schéma représentant l'étude de cas numéro 1.

#### 4.2.2 Hypothèses

L'étude de cas peut être résolue en tenant compte de plusieurs hypothèses :

1. Le pack est à un niveau de charge de 90% à 17h00 lorsque l'utilisateur laisse son véhicule sur le chantier.

2. Le pack a été chargé par le MCI ainsi le coût en électricité dépensé du pack revient au coût de production d'un Wh par la combustion de l'essence.
3. La température interne initiale du pack,  $T_{pack}$ , est de 25°C due à la journée d'effort.
4. La notion de température interne du pack est la moyenne arithmétique des températures des quatre cellules (Chapitre 2).
5. Le temps d'arrêt est de 15h et l'évolution de la température d'opération est connue pendant ce temps d'arrêt grâce à notre modèle.
6. Enfin, dans ce scénario, la gestion thermique est réalisée sans source d'appoint, seule l'énergie du pack est utilisée pour alimenter une source de chaleur (résistance chauffante). Cette gestion est d'ailleurs détaillée dans la section suivante.

#### 4.2.3 *Variation des paramètres du scénario*

Par la suite, afin d'identifier les paramètres influents sur la solution, nous allons faire varier certains paramètres du scénario. On cherchera ainsi l'influence de variables sur la solution optimale, à savoir : la température ambiante, le coût en dégradation d'une cellule et le temps d'arrêt.

1. Trois températures ambiantes seront simulées : 25°C, 0°C et -20°C. En effet, la température influencera la vitesse de dégradation des cellules et donc le coût d'usure.
2. Le coût d'un pack de batterie initialement de 612USD sera diminué pour voir l'influence sur la solution. Un coût en dégradation moins cher pénalisera moins l'algorithme à aller à basses températures, comme si les batteries étaient mieux adaptées au froid.

3. La longueur du temps d'arrêt sera testée avec deux autres nouvelles valeurs : 2h et 24h. Le temps d'arrêt donnera certainement un temps d'exposition à l'environnement plus ou moins important au pack ce qui influencera le coût en dégradation.

### 4.3 Modification du modèle électrothermique

Comme nous l'avons présenté au chapitre 1, le rôle de la gestion thermique est de garder la température interne du pack dans une gamme idéale de températures de fonctionnement pour éviter des pertes d'énergie liées aux contraintes de température. La gestion thermique consiste tout d'abord à déterminer le matériel à employer. Dans notre étude de cas, l'équipement de chauffage utilisé est assez commun dans les véhicules électrifiés à savoir un chauffage par pads chauffants alimentés par la batterie. Le but de cette partie est d'expliquer comment cet équipement est intégré au modèle électrothermique.

Dans le chapitre 2, un modèle thermique a été présenté. Il simulait l'évolution thermique d'un pack de 4 cellules LFMP lorsque celui subissait une sollicitation de courant. Le modèle thermique, présenté ici, représente ce même pack avec l'ajout d'un pad chauffant et d'un isolant (figure 4.2). Dans notre étude de cas, deux pads chauffants viennent épouser chaque côté d'une cellule (au total 8 pads chauffants), leurs dimensions sont égales à la surface d'une face d'une cellule. Ensuite, une couche d'isolation de 10 mm entoure le pack Li-ion. Le matériau d'isolation est du polystyrène avec une conductivité de  $0.038 \text{ W/(m.}^{\circ}\text{C)}$ . Les dimensions spécifiques et leurs caractéristiques sont disponibles dans le tableau 4.1. Le modèle reprend bien sûr la même théorie de modélisation que le premier modèle thermique. Le nouveau modèle consiste donc à assimiler une nouvelle entité

génératrice de chaleur avec une couche isolante. Cet ajout apporte de nouvelles relations thermiques au système d'équations thermodynamiques :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dU_{hp}}{dt} = Q_{gen_{hp}}(t) + Q_{gain_{hp}}(t) - Q_{loss_{hp}}(t) \\ \frac{dU_{ins}}{dt} = Q_{gain_{ins}}(t) - Q_{loss_{ins}}(t) \\ \frac{dU_{crust}}{dt} = Q_{gain_{crust}}(t) - Q_{loss_{crust}}(t) \\ \frac{dU_{core}}{dt} = Q_{gen_{core}}(t) - Q_{loss_{core}}(t) \\ Q_{loss_{hp}}(t) = Q_{gain_{ins}}(t) + Q_{gain_{crust}}(t) \end{array} \right\} \quad (4.1)$$

Où  $U_{hp}$  est l'énergie interne du pad chauffant et  $U_{ins}$  celle de l'isolation.

Un autre terme de génération de chaleur intervient donc dans ce système en tant que pad chauffant. Cette source additionnelle de chaleur est perçue comme des pertes ohmiques :

$$Q_{gen_{hp}}(t) = R_{hp} \cdot (I_{hp})^2 \quad (4.2)$$

Avec  $Q_{gen_{hp}}$ , la source de chaleur externe (J).  $R_{hp}$  est l'élément résistif caractéristique du pad chauffant, et  $I_{hp}$  est le courant électrique circulant dans le pad. Il va de soi que si le pad chauffant n'est pas alimenté, la chaleur n'est plus générée au sein du pad mais gagnée par conduction du « crust », ainsi,  $Q_{gen_{hp}} = 0$ ; et  $Q_{gain_{hp}} = Q_{loss_{crust}}$ .

En tenant compte du précédent modèle thermique, les pertes de chaleur issues du pad chauffant sont transférées par conduction, d'une part, à l'isolation mais également au « crust ». Les pertes de l'isolation avec le milieu externe sont bien entendu déterminées par convection naturelle avec l'air ambiant. D'où, ce set d'équations :

$$\left\{ \begin{array}{l} Q_{loss_{hp}}(t) = Q_{cond} \\ Q_{loss_{ins}}(t) = Q_{conv} \end{array} \right\} \quad (4.3)$$

Ensuite, dans le cas général où le pad chauffant est alimenté : le « crust » gagne par conduction la chaleur perdue par le pad chauffant non-plus par le « core ». Enfin, cette chaleur est transmise du « crust » au « core » par conduction. L'image ci-dessous montre l'image 3D du modèle thermique avec l'ajout des composants de gestion thermique.

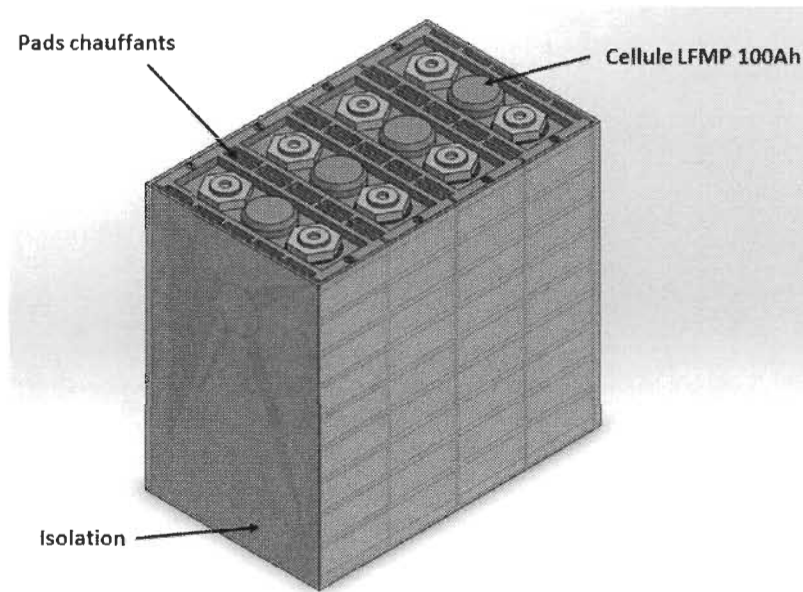


Figure 4. 2 Représentation 3D du modèle thermique avec pads chauffants et isolation.

Tableau 4-1 Caractéristiques des éléments chauffants

<i>Pad chauffant</i> [74]	
<b>Caractéristique principale</b>	<b>Valeur</b>
<i>Densité de puissance (<math>W/cm^2</math>)</i>	0.78
<i>Epaisseur du pad (mm)</i>	1.4
<i>Dimensions (Longueur x largeur) (mm)</i>	212 x 125
<i>Isolation</i> [74]	
<b>Caractéristique principale</b>	<b>Valeur</b>
<i>Type</i>	Polystyrène
<i>Chaleur spécifique (<math>J/kg.K</math>)</i>	920
<i>Conductivité thermique (<math>W/m.°C</math>)</i>	0.038
<i>Densité (<math>kg/m^3</math>)</i>	27
<i>Epaisseur (mm)</i>	10

#### 4.4 Le critère d'optimisation

Les choix de la modélisation thermique et de l'étude de cas étant effectués, nous pouvons procéder à la partie optimisation de la gestion thermique. Pour rappel, dans notre projet, la technique d'optimisation cherche à trouver deux choses :

1. Une gestion thermique qui garde la température interne du pack dans une gamme idéale de températures de fonctionnement (sans dégradation);
2. Atteindre le maximum d'énergie disponible à la fin des 15 heures d'attente.

Ainsi, pour aller dans un sens économique, l'algorithme minimise deux coûts : le coût en dégradation du pack pendant les 15 heures de « nuit » et le coût en énergie perdue à l'étape finale,  $N$ . L'objectif étant d'avoir une trajectoire de température permettant de minimiser les dégradations dues au vieillissement calendaire tout en minimisant l'énergie

perdue due au chauffage des cellules et à la dégradation. Nous obtenons donc comme critère  $J$  :

$$J = \min(c(N) + \sum_{k=1}^N(d(u, k)) \quad (4. 4)$$

Avec  $k$ , l'intervalle discret d'un temps de 360s,  $u$  la variable de contrôle qui minimise/maximise  $J$ , c'est-à-dire le courant  $I_{batt}$ . Chaque terme de ce critère sera expliqué dans les sous-sections suivantes.

#### 4.4.1 Coût en dégradation

$d$  est la fonction de coût associée à la dégradation du pack. Elle est déterminée par le rapport entre le prix du pack (612 USD) sur le pourcentage maximal utilisable d'une cellule (20%) en condition idéale (25°C) : 30,6USD/%loss. La vitesse de dégradation est déterminée par le modèle de vieillissement (Chapitre 3).

Cependant, comme nous pouvons l'observer, le modèle du vieillissement calendaire est basé sur une seule température : -20°C. Or, dans notre étude de cas, la température peut être amenée à varier entre d'autres points de température (20°C, par exemple). Ainsi, les données utilisées pour ce modèle de vieillissement ne sont pas suffisantes. Dès lors, nous avons cherché dans la littérature une vitesse de dégradation pour un autre point de température assez éloigné de -20°C. Parmi les tests que nous avons trouvés, l'équipe d'Omar [150] a réalisé des essais expérimentaux utiles pour notre étude cas. En effet, des tests calendaires à 25°C, et 40°C et 60°C, sans « floating » et à un état de charge de 50% ont été réalisés. Le résultat de leurs essais a donné une vitesse de dégradation de l'ordre de 0,00074%/h (5% en 40 semaines) à 25°C et 0.0044%/h (7% en 40 semaines) à 40°C. Dès

lors, ceci nous a permis de tracer la figure suivante (figure 4.3) avec la vitesse de dégradation trouvée expérimentalement à -20°C et celles de l'équipe d'Omar.

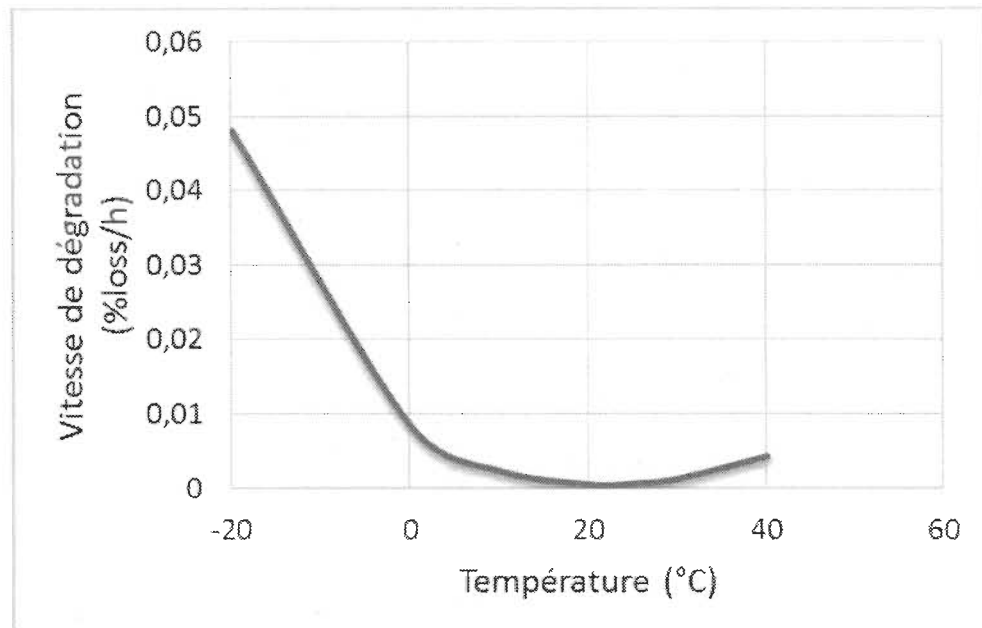


Figure 4. 3 Courbe de la vitesse de dégradation en fonction de deux températures de fonctionnement (25°C et -20°C).

Il est important de souligner que dans cette figure, la vitesse de dégradation donnée à -20°C par nos essais est en réalité une vitesse de dégradation moyenne. Pour la calculer, nous avons repris les données expérimentales : 20% de perdu après 415h donne une vitesse moyenne de 0,048%/h. Grâce à l'outil Matlab « curve fitting tools », nous avons réalisé un « fitting » par une régression polynomiale d'ordre 4 :

$$\%_{loss}(T)/h = (a.T + b.T^2 + c.T^3 + d.T^4 + e) \quad (4.5)$$

Avec  $a = -0.0009224$ ,  $b = -3.71e^{-5}$ ,  $c = -6.6e^{-7}$ , et  $d = 6.23e^{-9}$  et  $e = 0.0086$ .

De plus, nous avons bien conscience que la forme de la courbe polynomiale peut être en effet interprétée par une régression polynomiale avec d'autres coefficients. Cependant,

d'autres tests de vieillissement calendaire sont nécessaires pour obtenir plus de points sur la courbe ce qui peut être à juste titre une perspective à considérer.

Dans le contexte donné par la figure 4.3, la loi polynomiale suivante accompagnée de la température du pack nous donnera le pourcentage de lithium perdu pour chaque intervalle du temps,  $k$ . Ensuite, la sommation de la dégradation pour chaque segment  $k$  donnera la dégradation totale pour une cellule et cette perte sera comptabilisée par le coût  $d$ . À l'évidence, quatre cellules composent le pack, automatiquement, le coût de dégradation total sera l'addition des quatre fonctions de coût.

#### 4.4.2 Coût en énergie perdue après 15h

La deuxième fonction  $c(N)$  est le coût associé à l'énergie disponible à l'étape finale  $N$ . Elle traduit simplement le coût en dollars de l'énergie finale obtenue, donc à la quinzième heure. Dans notre scénario, l'énergie contenue dans le pack provient initialement d'un MCI. Ainsi l'énergie contenue dans le pack est donc l'énergie initialement chargée par ce MCI, de facto par la combustion de l'énergie fossile. L'algorithme va chercher à trouver le maximum d'énergie finale et donc un coût maximum. Cependant, pour normaliser les variables du critère  $J$  et l'algorithme, cette variable de coût doit être en réalité minimisée, comme les autres coûts. Ainsi,  $c(N)$  est en fait le coût relatif au minimum d'énergie perdue à l'étape  $N$ , et de cette façon, l'algorithme va trouver le maximum d'énergie finale en minimisant ce coût. Cette fonction est d'abord calculée avec l'énergie disponible :

$$E_{disp}(N) = E_{av}(N).SOC(N) \quad (4.6)$$

Avec  $SOC$ , l'état de charge du pack et  $E_{av}$ , l'énergie utile qui traduit la quantité d'électricité emmagasinée dans le pack qui est dépendante, à la même manière de la

capacité utile, de la température et de la dégradation. Ensuite, pour obtenir la fonction  $c(N)$  la plus petite qu'il soit, une nouvelle variable est intégrée à l'algorithme,  $E_{loss}$ .  $E_{loss}$  est l'énergie perdue définie par la différence entre la capacité initiale à  $t=0$  et la capacité restante à 15 heures :

$$E_{loss}(N) = (E_{init} - E_{disp}(N)) \quad (4.7)$$

Avec  $E_{init}$  la capacité initiale en Wh, ici 287 Wh par cellule à 25°C, 90% de SOC et 50A. En d'autres termes, l'algorithme recherche le minimum de consommation d'énergie pour retrouver l'énergie initiale à la fin de la nuit. Au final, le coût en énergie finale correspond au coût de production d'un Wh par la combustion de l'énergie fossile, donné à  $4 \times 10^{-4}$  USD/Wh ce qui est représentatif du coût énergétique actuel au Canada en 2015. Ainsi, cette fonction de coût,  $c(N)$ , est définie par :

$$c(N) = E_{loss}(N) \cdot 4e^{-4} \quad (4.8)$$

#### 4.5 Programmation dynamique

De manière à trouver la solution de notre étude de cas, nous devons tenir compte de la méthode de résolution nous aidant à trouver la solution optimale. Plusieurs méthodes de résolutions mathématiques ont été élaborées au fil des années pour des systèmes concernant le stockage électrochimique [151], [152]. Parmi elles, on retrouve une méthode puissante et qui s'adapte facilement à la résolution de modèles non-linéaires, avec un critère d'optimisation également très flexible [153]. Cette méthode s'appelle la programmation dynamique (PD) et était usuellement utilisée dans le domaine de la finance et de l'économie [154]. Elle est aussi la méthode de résolution la plus familière et la plus utilisée au sein de

l'IRH [155] . Ainsi, pour résoudre notre problème thermique, nous nous proposons d'établir un algorithme de gestion thermique basé sur cette méthode de résolution.

La programmation dynamique est une méthode discrète d'optimisation récursive utilisée pour résoudre des problèmes d'optimisation [156]–[158]. Cette méthode consiste à découper un problème en plusieurs étapes, ou décisions, puis à déterminer la série de décisions qui minimise un certain critère  $J$  prédéterminé. Voici un exemple de critère [154], [159]:

$$J = g_n(x_n) + \sum_{k=0}^{n-1} g_k(x_k, u_k) \quad (4.9)$$

Pour un problème donné, la programmation dynamique utilise les variables de contrôle  $u_0, u_1, \dots, u_{n-1}$ , pour minimiser/maximiser le critère  $J$ . Chaque solution a une certaine valeur, et on veut identifier une solution dont la valeur est optimale (minimale ou maximale) par rapport à ce critère  $J$ . On rejette certaines solutions sans les avoir construites explicitement si elles appartiennent à un sous-ensemble qui n'est pas intéressant (optimal).

Dans la programmation dynamique, la suite de prises de décisions correspond à un découpage du problème  $P$  en sous-problème  $(k_n)$  (avec  $n$  de 1 à  $N$ ). Les solutions sont construites graduellement à partir de l'état final : la dernière étape ( $N$ ) où chaque critère  $J$  est testé selon les variables d'états et de contrôle et sauvegardé si le critère  $J$  trouvé est considéré optimal. L'algorithme passe ensuite par chaque sous-problème  $(k_n)$  où la même démarche est effectuée. On cherchera enfin une relation de récurrence entre les sous-problèmes  $k_n$  de sorte à résoudre  $P = k_1$  de proche en proche qui nous donne la solution optimale associée au problème. La figure 4.4 présente un exemple d'étude de cas découpé par la PD.

En outre, si on reporte la méthodologie de cette méthode de résolution mathématique dans notre étude de cas, l'algorithme utilise à sa disposition une seule variable de contrôle : le courant délivré du pack,  $I_{batt}$ , pour alimenter les coussins chauffants.

$$u(k) = I_{batt} \quad (4.10)$$

Également, le problème d'optimisation est un problème avec trois variables d'états :

$$x_T(k) = [x_{T_{core,min}}, x_{T_{core,max}}] \quad (4.11)$$

$$x_d(k) = [x_{CCF_{min}}, x_{CCF_{max}}] \quad (4.12)$$

$$x_{Q_e}(k) = [x_{Q_e,min}, x_{Q_e,max}] \quad (4.13)$$

Où  $x_T$  test la température moyenne du pack,  $x_d$  est le CCF et  $x_{Q_e}$  la charge de la batterie  $Q_e$  (Ah), chacune de ces fonctions est définie à chaque intervalle  $k$ .  $x_{i,min}$  et  $x_{i,max}$  sont les limites minimales et maximales admissibles pour chaque variable d'état  $x_i$ .

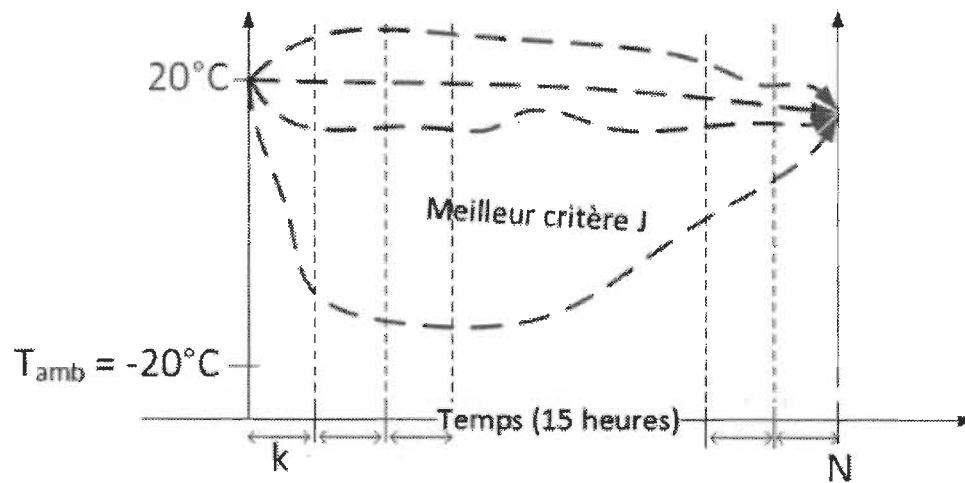


Figure 4. 4 Découpage de l'étude de cas par programmation dynamique.

#### 4.6 Résultat de l'optimisation

Les résultats de l'optimisation constituent le point de départ pour la nouvelle gestion thermique. Il convient de rappeler que notre étude de cas concerne la gestion thermique optimale d'un pack Li-ion issu du véhicule hybride Posiplus® lorsque celui-ci est stationné non-branché la nuit sur un chantier. Afin de montrer l'intérêt de notre nouvelle gestion, nous avons comparé celle-ci avec deux autres gestions thermiques opposées. La première est une gestion un peu triviale dans le sens où l'algorithme contraint le système de chauffage à maintenir la température du pack à 25°C sans regarder l'énergie dépensée. La seconde, quant à elle s'appuie sur une non-utilisation du système chauffant pour éviter les dépenses énergétiques. En d'autres termes, le pack de batterie est laissé à l'air ambiant froid pendant la nuit ce qui engendre des pertes par dégradation.

Les résultats des gestions thermiques sont présentés sur la figure. 4.5 On y retrouve les trajectoires de températures pour les trois gestions thermiques : chauffage constant (ligne bleue), sans stratégie (ligne verte) et la stratégie optimale (ligne rouge).

Afin de montrer les différences entre les trois stratégies, nous allons nous attarder d'abord sur la stratégie optimale. La trajectoire de température décrit un profil composé de trois phases. La première phase est très courte et se situe entre 0 et 1500 secondes ( $\approx 25$ min). Dans cette phase, le système de chauffage n'est pas utilisé, ainsi on observe une baisse de la température due à la convection naturelle entre la température du pack (25°C, initialement) et l'air ambiant (-20°C). Ensuite, cette chute de température est stoppée à une température limite de 21.4°C. D'après le logiciel de simulation, l'algorithme contraint les pads chauffants à délivrer 26 watts pendant 14 heures et 15 min pour maintenir le pack à cette température. Il est intéressant de savoir que cette technique est appliquée dans la

littérature. En effet, d'après [160], cette méthode se nomme la “keep-warm” method”. Cette approche laisse descendre la température puis maintient le système à une température qui dépend de divers facteurs. Dans notre cas, cette température de maintien est un compromis entre l'énergie consommée par la batterie et la dégradation :  $21.4^{\circ}\text{C}$ . Finalement, après 14 heures et 45 minutes, on observe une remontée très rapide en température vers une température plus optimale où la capacité est considérée plus importante :  $25^{\circ}\text{C}$ . Cette hausse de température est également connue dans la littérature comme étant: le “thaw and heat-up at start. [160]. Cette méthode s'emploie principalement au démarrage d'un véhicule et consiste simplement à demander un courant important pour réaliser une montée en température rapide au-dessus d'un point critique pour éviter, par exemple, des problèmes de dégradations. Dans notre étude, cette montée se fait avant le démarrage du véhicule mais se base quand même sur le principe du “thaw and heat-up at start” puisque d'après la figure 4.6, où les profils de courant sont regroupés, ce pic de température demande un courant de 9A.

Comme le précise la littérature [160], l'intégralité de cette remontée, qui consomme environ 30Wh au total, peut également être réalisée pendant le démarrage du véhicule. Dans ce cas, on peut laisser la dernière phase de remontée en température se faire naturellement lorsque le véhicule est opéré. Cette stratégie est intéressante surtout si l'on ne connaît pas la durée de l'arrêt du véhicule. De toutes les manières, l'ensemble de ces méthodes font que nous avons une stratégie qui mène à une énergie disponible à la 15<sup>ème</sup> heure de 746Wh avec un critère  $J$  de 0.8USD, le plus bas des trois stratégies; en d'autres termes, la stratégie optimale dans notre cas.

Concernant maintenant la stratégie à chauffage constant, le profil de courant de maintien conduit à l'évidence à une température de maintien chaude et donc moins sensible aux dégradations dues au froid, mais également à une dépense ininterrompue d'énergie. L'effet direct est une énergie disponible plus faible que la stratégie optimale : 716Wh qui mène à un critère  $J$  légèrement plus important (0.92USD).

Pour la stratégie « sans stratégie », l'impact du facteur de température froide s'avère être néfaste. Bien que le pack ne dépense aucune énergie tout au long de la nuit, malgré tout, les dégradations dues au vieillissement calendaire diminuent la capacité disponible de la cellule. En effet, comme nous l'avons montré dans les chapitres 2 et 3, la température froide et le vieillissement des cellules Li-ion engendrent une baisse de la capacité. Comme de juste, le manque d'apport de chaleur amène une température finale de  $-18^{\circ}\text{C}$  avec une énergie conséquente de 694Wh ce qui en résulte un critère  $J$  plus élevé que la stratégie trouvée par l'algorithme : 11.18USD. Cette valeur de critère très élevée (11 fois supérieur à la stratégie optimale) est due à la mauvaise résistance des batteries face au froid. En effet, la vitesse de dégradation en calendaire des cellules GBS System est très rapide à basses températures. Ainsi, il suffit de rester quelques 12 heures en dessous de  $0^{\circ}\text{C}$  pour dégrader environ 0.4% de la batterie. Les profils de courant sont représentés sur la figure 4.6 et l'ensemble des résultats obtenus pour chaque trajectoire sont répertoriés dans le tableau 4.2.

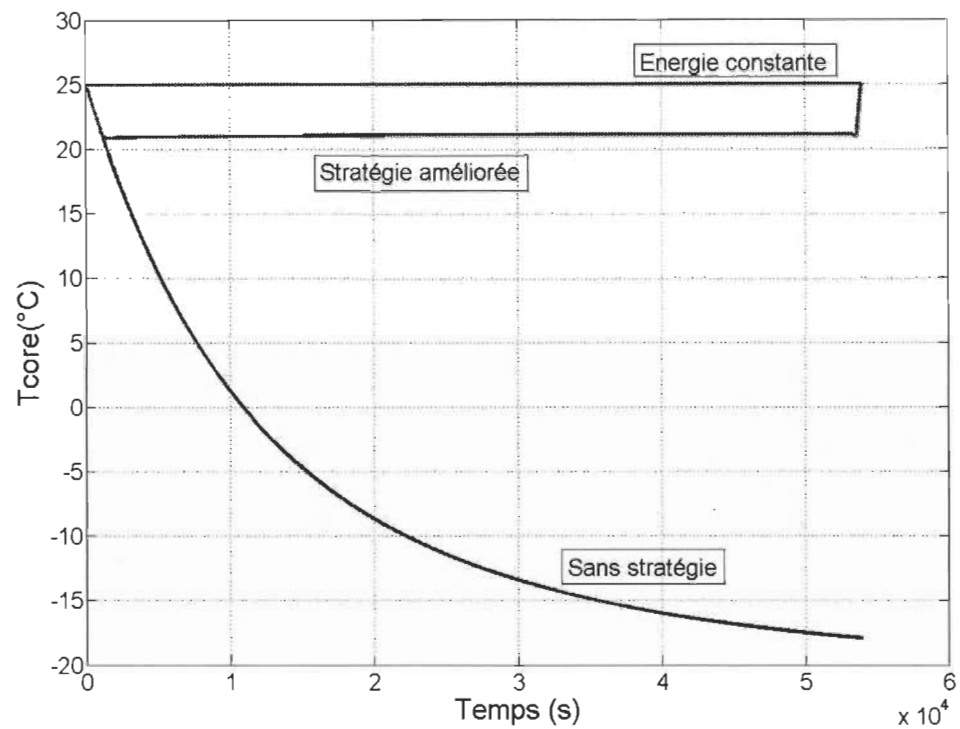


Figure 4. 5 Évolution des trois températures du cœur du pack pour les trois stratégies.

Par conséquent, grâce donc à un algorithme nous sommes arrivés à trouver une trajectoire optimale très simple, qui s'implante très facilement dans un vrai système et qui, en plus, en comparant les coûts en dégradation (tableau 4.2), permettrait de sauver 11USD/nuit, un résultat économique bien évidemment intéressant.

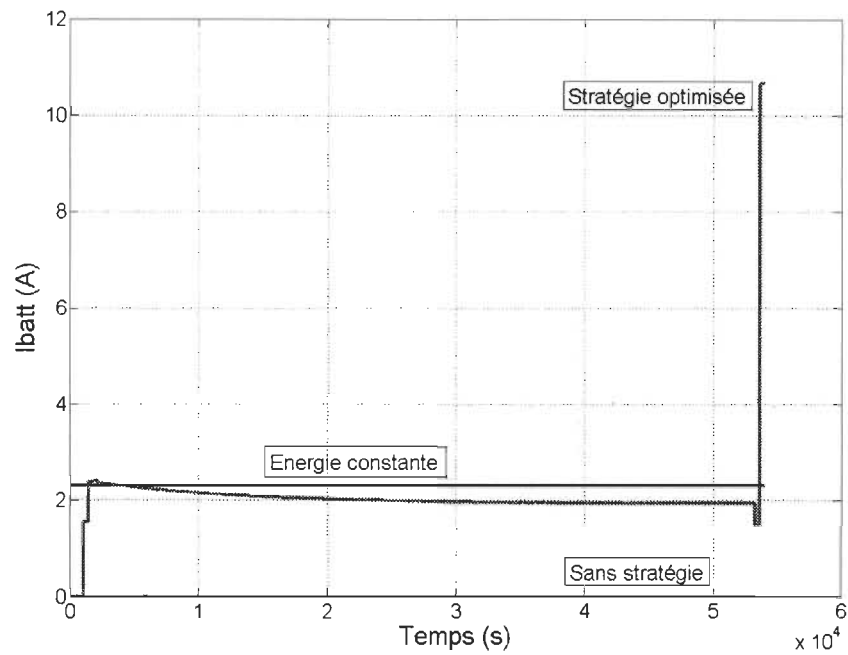


Figure 4. 6 Évolution des courants délivrés par le pack pour les trois stratégies.

Tableau 4-2 Résultats de l'optimisation pour les trois stratégies.

<b>Caractéristiques</b>	<b><i>Chauffage constant</i></b>	<b><i>Pas de stratégie</i></b>	<b><i>Stratégie optimale</i></b>
<i>Energie dépensée pour le chauffage (Wh)</i>	443	0	407
<i>Energie finale (Wh)</i>	716	694	<b>746</b>
<i>Coût de l'énergie perdue (USD)</i>	0.17	0.18	0.16
<i>Coût en dégradation (USD)</i>	0.74	11	0.64
<i>J (USD)</i>	0.92	11.18	<b>0.8</b>

#### 4.7 Autres paramètres influençant la solution

Les tendances des résultats obtenus pour la stratégie optimale restent satisfaisantes pour notre étude de cas. Cependant, afin d'identifier les paramètres influant la solution, certains

paramètres ont été changés dans la simulation. On cherche ainsi l'influence de variables basiques sur la solution optimale : la température ambiante, le coût en dégradation et le temps d'arrêt.

#### *4.7.1 La température ambiante*

Connaissant la relation entre la température d'une cellule et son énergie il nous a semblé intéressant de faire varier la température ambiante. À la base, celle-ci était de  $-20^{\circ}\text{C}$  pour représenter les conditions hivernales canadienne de notre étude. À cette température, l'algorithme limitait la température du pack à  $21.4^{\circ}\text{C}$ , qui était en réalité une médiation entre les dégradations subies par le froid et l'énergie de chauffage dépensée. Afin de voir l'influence de l'environnement externe deux autres températures ont été compilées :  $0^{\circ}\text{C}$  et  $25^{\circ}\text{C}$ . L'ensemble des résultats obtenus suite aux différentes compilations sont présentés sur la figure 4.7.

Tout d'abord à  $25^{\circ}\text{C}$ , les résultats montrent logiquement que l'utilisation des pads chauffants n'est pas nécessaire.

Concernant la température de  $0^{\circ}\text{C}$ , la trajectoire de température semble prendre un chemin déjà entrevu dans ce rapport. Il est en effet possible d'observer sur cette figure une corrélation entre les températures externes de  $0^{\circ}\text{C}$  et  $-20^{\circ}\text{C}$  dans le sens où le chemin optimal réalise trois phases similaires. Cependant, il y a une différence entre les deux températures de maintien. La puissance nécessaire pour tenir la batterie en température à  $0^{\circ}\text{C}$  est moins importante et donc, il va de soi que le compromis énergie/dégradation soit à une température plus élevée :  $21,6^{\circ}\text{C}$ .

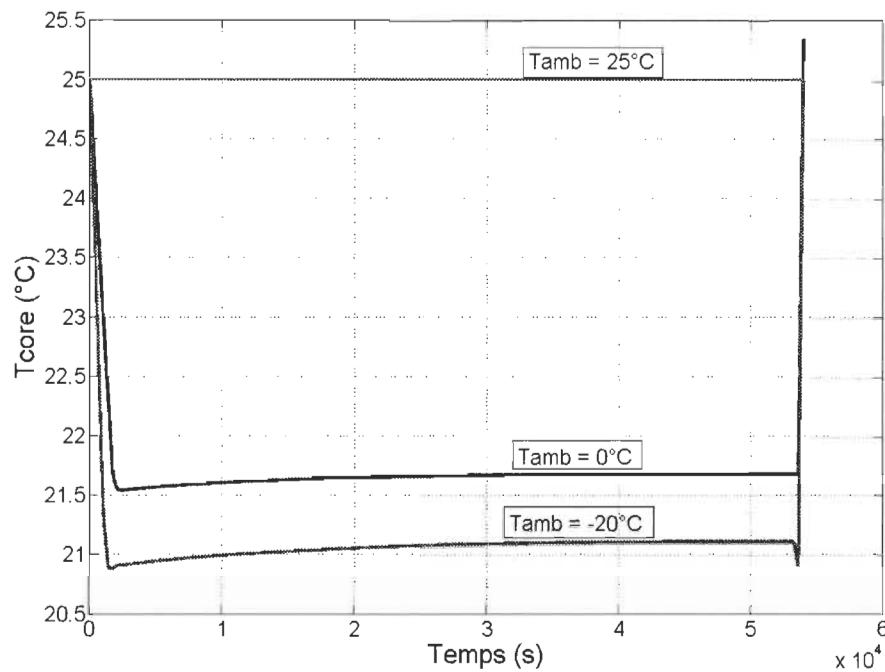


Figure 4. 7 Évolution des températures du cœur du pack pour trois températures ambiantes différentes : -20°C/0°C/25°C.

En conclusion, ces nouvelles solutions illustrent bien que l'on voit le compromis dégradation/énergie évoluer en fonction de la température.

#### 4.7.2 Le coût en dégradation

L'impact de la température ambiante sur la performance des accumulateurs Li-ion et aussi sur la solution optimale a été abordé dans la section précédente. Il est également intéressant de s'attarder sur la fonction de coût de dégradation. Suivant sa valeur, cette fonction agit sur la solution optimale, puisque celle-ci traduit en somme un compromis entre le coût dépensé en énergie de chauffage et en dégradations subies. Dès lors, changer la valeur du coût en dégradation doit changer la solution. De plus, il faut souligner également qu'étudier les résultats avec un coût moindre a du sens dans la mesure où changer de coût de dégradation nous paraîtrait comme ayant changé de batteries pour une

technologie plus robuste à basses températures, tout simplement car l'algorithme sera moins pénalisé à aller à basses températures ce qui correspondrait à une vitesse de dégradation plus lente.

Ainsi, quatre valeurs de coût en dégradation (incluant celui de la solution présentée en 4.6) sont choisies : 30.6USD/%loss; 3.06 USD/% loss; 0.306 USD/% loss et  $4e^{-4}$  (égal au coût en énergie,  $c$ ) USD/Ah. Pour toutes les simulations réalisées à une température ambiante de  $-20^{\circ}\text{C}$ , l'impact des quatre coûts en dégradation est affiché sur la figure 4.8 avec la température limite préconisée par l'algorithme en fonction du coût.

La figure 4.8 montre que lorsque la valeur de  $d$  décroît, la température limite suit la même tendance. Par exemple, avec un  $d = 0.306$  USD/Ah, le seuil est autour de  $7^{\circ}\text{C}$  contrairement à un  $d = 30.6$ , où la limite est de  $21.4^{\circ}\text{C}$ . Par définition, ces seuils sont le coût minimal entre les dégradations et la dépense d'énergie au cours de la nuit. Il est naturel de penser que si le coût en dégradation est moins cher, il est plus facile de descendre en température sans prendre beaucoup de risques financiers d'où cette baisse de limite en température lorsque la valeur du coût diminue. En conclusion, la valeur limite de  $21.4^{\circ}\text{C}$  est bien un compromis entre la dégradation et l'énergie dépensée par le pack et cette solution peut donc changer en fonction de la valeur des coûts.

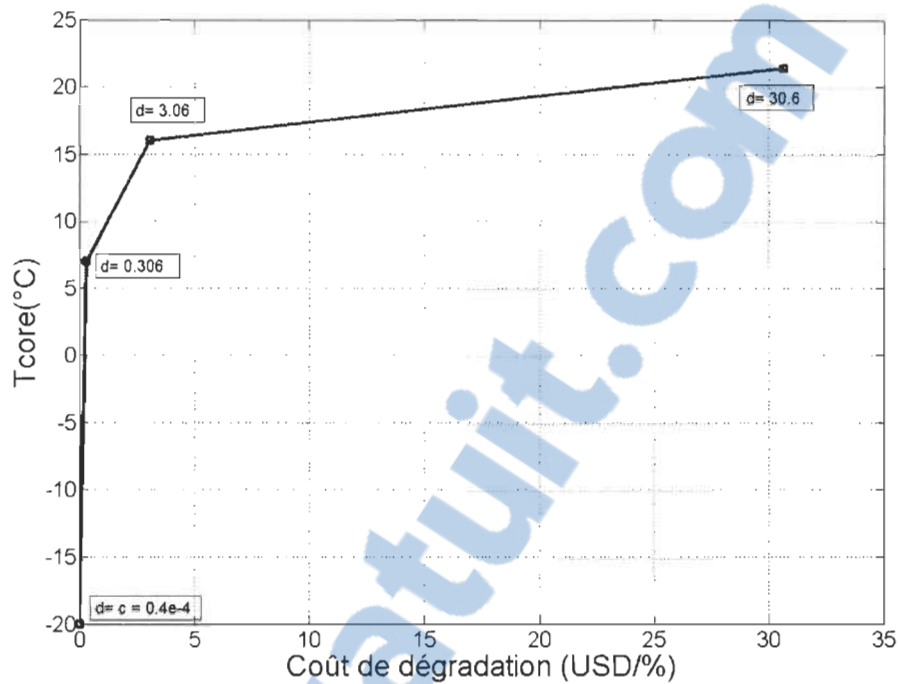


Figure 4. 8 Graphique de la température limite en fonction de la dégradation des coûts.

#### 4.7.3 Le temps d'arrêt

Après avoir fait varier la température ambiante, changer la valeur des coûts, nous nous intéressons ici au temps d'arrêt du véhicule. En règle générale, les utilisateurs des VEs/VEHs stationnent ou arrêtent leur véhicule pour un temps assez court, allant de 2 à 15 heures. Dans notre étude, le temps d'arrêt du véhicule a une nuit de 15 heures. L'idée est donc d'observer l'état de la solution lorsqu'un temps d'arrêt plus court (2h) et plus long (24h) sont compilés. Il va de soi que si le temps d'arrêt du véhicule est plus long, maintenir en température le pack « coûterait » plus en énergie et donc un nouveau compromis serait possible.

Néanmoins, après avoir fait les simulations, nous avons constaté qu'il n'y a pas d'influence du temps d'arrêt sur la solution optimale. Cela vient du fait que le

vieillessement est clairement prépondérant sur l'énergie en termes de coût et donc, l'algorithme préfère décharger complètement plutôt que de laisser tomber la température pour subir des dégradations plus coûteuses. Ainsi, avec des batteries qui seraient plus adaptées aux conditions hivernales, nous aurions eu une toute autre solution.

#### **4.8 Conclusion**

Ce chapitre est dédié à l'établissement d'une nouvelle stratégie thermique pour les véhicules Posiplus®. Grâce aux chapitres précédents, nous avons un modèle capable de prédire sur les performances des accumulateurs Li-ion exposés au froid. Ensuite, nous avons établi une étude de cas reprenant un scénario réel d'un véhicule Posiplus® et avec l'aide de la programmation dynamique nous avons pu établir une solution optimale.

Les principales conclusions de cette partie de l'étude peuvent ainsi être résumées de la façon suivante.

Tout d'abord, sans mentionner les résultats obtenus, la première conclusion importante est que nous avons vu que la modélisation utilisée dans ce rapport (approche par circuit équivalent) peut s'inscrire dans une démarche pour concevoir une gestion d'énergie/thermique.

Ensuite, la stratégie thermique développée par l'algorithme est une stratégie en trois phases qui réunissent deux stratégies connues de la littérature : la méthode "keep-warm" qui maintient le pack à 21.4°C et la méthode "thaw and heat-up at start" qui effectue un appel de puissance de chauffe important pour monter la température à 25°C (température idéale de fonctionnement). La stratégie s'est avérée améliorée car elle a minimisé un critère de coût qui s'est avéré inférieur aux deux autres stratégies. De plus, la stratégie améliorée

trouvée a admis posséder un coût global nettement inférieur (11USD de sauvés par nuit) ce qui constitue un résultat économique intéressant et important pour le développement de futures stratégies thermiques hivernales.

Ensuite, plusieurs paramètres ont été modifiés de façon à identifier les paramètres influents sur la solution. La conclusion principale est que la dégradation due au froid est prépondérante sur la solution et qu'avec des batteries plus adaptées au froid, la stratégie thermique s'en retrouverait différente.

En conclusion, nous retiendrons que les stratégies actuelles ne semblent pas être adaptées aux conditions hivernales surtout lorsque les véhicules électrifiés sont débranchés du réseau électrique. Néanmoins, grâce à une modélisation simplifiée, une autre stratégie thermique plus efficace peut être proposée avec en plus une implantation assez simple sur un système réel et un coût inférieur. Cependant, il est désormais nécessaire d'établir de nouvelles stratégies thermiques lorsque les véhicules électrifiés sont en fonctionnement.

## Chapitre 5 - Conclusion

Le but de cette thèse est d'établir une stratégie thermique pour VEHs en conditions hivernales capable fournir les outils nécessaires à l'évaluation de la durée de vie d'un pack batterie et le comportement thermique. Le travail s'est décliné en quatre chapitres.

Dans le premier chapitre, nous nous sommes attachés à présenter globalement le sujet de thèse en commençant par le contexte et la problématique des véhicules électrifiés. Plus précisément, nous avons présenté l'intérêt des batteries Li-ion dans le domaine de l'électrification. Également, dans un contexte plus particulier, nous avons abordé les différents mécanismes électrochimiques apparaissant à basses températures (pertes énergétiques et vieillissement). Puis une revue des gestions thermiques, palliant ce problème, a été réalisée.

Dans le deuxième chapitre, les travaux décrivent le développement d'un modèle électrothermique d'une cellule puis d'un pack de cellules Li-ion. L'approche a été validée sur deux applications différentes : une application stationnaire à courant constant et une application mobile avec une sollicitation en courant beaucoup plus dynamique (phase d'accélération). Les données de caractérisation sont issues d'un protocole établi à l'IRH qui a porté sur l'étude électrothermique de cellule  $\text{LiFeMnPO}_4$  à basses températures. Le résultat de cette validation a bien confirmé l'influence majeure de la température sur les performances des accumulateurs Li-ion. La campagne expérimentale a également mis en évidence des phénomènes d'auto-échauffement fortement influant sur l'énergie disponible.

Dans le troisième chapitre, une loi de vieillissement a été établie en complément du modèle électrothermique. Pour cela, une autre phase de caractérisations issues d'un protocole réalisé au laboratoire AMPERE (France) a été développée. La validation a été faite sur quatre batteries Li-ion de fortes capacités destinées à des applications véhicule électrique soumises à des vieillissements calendaires et par cyclage à basses températures. Les résultats préliminaires des deux campagnes de test nous ont permis d'évaluer les températures susceptibles d'aggraver les conditions de vie des accumulateurs Li-ion en réalisant un modèle simplifié d'un pack de batterie Li-ion.

De façon complémentaire, le quatrième chapitre s'est focalisé sur la structuration d'une stratégie thermique. En se basant sur une étude de cas réelle d'un camion Posiplus® et notre modèle, nous avons réalisé un algorithme de gestion thermique. L'objectif d'un tel algorithme est de remplacer la solution existante des systèmes hybrides Posiplus® lorsque ceux-ci ne sont pas branchés au réseau pendant une longue période (15 heures) en conditions hivernales.

Dans ce contexte, nous avons évalué l'intérêt technique et économique grâce à des fonctions de coûts. Sur la base des résultats obtenus, la stratégie s'est avérée améliorée car le critère d'optimisation a conduit dans notre étude à un coût d'utilisation inférieur aux autres stratégies, de plus, elle peut convenir aux applications automobile grâce à son implémentation assez simple sur un système réel. De plus, la stratégie améliorée trouvée a admis posséder un coût global nettement inférieur (11USD de sauvés par nuit) ce qui constitue un résultat économique intéressant et important et qui ouvre des portes pour l'optimisation technico-économique des batteries lithium-ion pour la traction automobile. Bien évidemment, les résultats trouvés sont pour une étude de cas particulière avec un pack

de batterie de taille « mild hybrid ». Néanmoins, dans une application automobile, le nombre de cellules augmente et *a fortiori* le coût en dégradation, ainsi cette valeur (11USD/jour) devient encore plus significative.

En complément de notre algorithme, la variation de différents points de fonctionnement a été proposée pour voir les paramètres influençant la validité de solution optimale. Il apparaît que de toutes les manières, la dégradation due au froid est prépondérante sur la solution optimale. Pour finir et toujours sur la base de notre étude de cas, ce chapitre a montré que la modélisation développée dans les deux chapitres précédents peut s'insérer dans une démarche pour la conception d'une gestion énergétique/thermique.

En conclusion, ces résultats montrent que grâce à une réalisation simplifiée d'un modèle électrique, thermique et de vieillissement, une gestion thermique améliorée a pu être proposée. Cette gestion a l'avantage d'être plus efficace économiquement que celles intégrées actuellement dans le cadre de notre étude de cas. Mis à part les résultats, les travaux réalisés dans cette thèse ont montré que l'objectif scientifique principal fixé a été atteint puisque des outils de modélisations ont été proposés, validés et utilisés pour mettre en place une méthodologie pour concevoir un algorithme de gestion thermique. Les objectifs secondaires ont également été atteints puisque la gestion thermique proposée se focalise sur la minimisation des pertes énergétiques et de la durée de vie d'un pack de cellule Li-ion à basses températures. Cependant, ces résultats ouvrent également la porte à de futures investigations comprenant de nouvelles interrogations sur le domaine d'application de cette méthodologie. Par la suite, et dans l'optique d'enrichir et d'aller plus loin dans la concrétisation et l'application des résultats de la thèse, plusieurs perspectives

sont envisageables. D'abord, des perspectives à court terme peuvent être envisagées. Elles viendront compléter le modèle existant pour apporter des analyses supplémentaires.

Nous avons vu que la cinétique des mécanismes de dégradation était une conséquence complexe d'une multitude de facteurs, avec notamment la valeur du courant appliqué. Il serait intéressant de réaliser une approche similaire aux tests de vieillissement à froid mais consacré cette fois-ci à la sollicitation du courant avec des profils jugés plus ou moins sévères afin de jauger l'intérêt d'implémenter de tels facteurs dans le modèle.

De plus, l'analyse des résultats de simulation de notre gestion thermique nous a permis de quantifier l'impact des conditions hivernales sur la solution optimale. Dans ce contexte, il serait intéressant de comparer ces résultats avec des tests expérimentaux pour valider la solution optimale.

Des perspectives à long terme sont également envisageables, elles s'articulent autour de deux axes principaux.

Concernant la modélisation électrothermique, présentement nous avons un modèle thermique représentant une cellule découpée en deux parties (« core » et « crust »), où nous avons choisi d'utiliser une représentation simplifiée de la cellule. Il serait très intéressant de poursuivre la modélisation avec une autre approche plus détaillée comme une approche électrochimique par exemple, où les problèmes de diffusion entre chaque cellule seraient plus précis et capables de donner un aperçu de la solution plus fin. Dans la même optique, bien que nous ayons réalisé un modèle de vieillissement pour une technologie Li-ion, ce dernier a uniquement été validé avec des résultats expérimentaux obtenus d'une seule cellule. Il serait donc intéressant de poursuivre la modélisation du vieillissement de la structure d'observation sur un pack complet de cellules soumises aux conditions réelles

d'utilisation sur véhicule. L'objectif serait d'abord de réaliser une campagne expérimentale sur un pack de batteries en suivant le protocole établi dans ces travaux. Ensuite, pour être en adéquation avec les travaux de cette thèse, il s'agirait de réaliser une modélisation par approche empirique pour reproduire les vitesses de dégradation. En somme, une des perspectives qui s'ouvre, suite à ce travail, serait également d'étudier de façon plus poussée la modélisation afin d'améliorer la prédiction de la température notamment sur le pack de cellules.

Enfin, les simulations menées sur l'optimisation d'une stratégie thermique ont mis en évidence le problème actuel des stratégies thermiques hivernales lorsque les véhicules électrifiés sont débranchés du réseau électrique. Nous avons également montré que notre technique de gestion basée sur la minimisation d'un critère est en adéquation avec les applications automobiles en reprenant un scénario récurrent des véhicules Posiplus®. Par la suite, nous pourrions envisager de réaliser un algorithme de gestion thermique d'un pack dans un environnement représentatif de son utilisation au sein du véhicule, c'est-à-dire lorsque celui-ci est utilisé pour mouvoir le véhicule. Néanmoins, ce genre de gestion ouvre la porte à la gestion d'énergie entre deux sources d'énergie plutôt qu'une seule gestion thermique d'un pack. Il nous appartient donc dans des futurs travaux de concevoir une étude de cas concernant l'utilisation d'une batterie Li-ion, couplée avec une autre source.

## Références

- [1] “Nissan to Warranty LEAF Battery for 8 years, 100,000 Miles,” *Green Car Congr.*, 2010.
- [2] “Chevrolet Volt Battery Pack Carries Standard Eight-Year, 100,000-Mile Warranty,” *Green Car Congr.*, 2010.
- [3] J. Jaguemont, L. Boulon, and Y. Dubé, “Characterization and modeling of a Hybrid Electric Vehicle Lithium – Ion Battery at Low Temperatures,” *IEEE Trans. Veh. Technol.*, vol. PP, no. 99, p. 1, 2015.
- [4] J. Jaguemont, L. Boulon, Y. Dubé, and D. Poudrier, “Low Temperature Discharge Cycle Tests for a Lithium Ion Cell,” *IEEE Veh. Power Propuls. Conf.*, pp. 1–6, 2014.
- [5] J. Jaguemont, L. Boulon, P. Venet, Y. Dubé, and A. Sari, “Low Temperature Aging Tests for Lithium-ion Batteries,” *24th IEEE Int. Symp. Ind. Electron.*, pp. 1–6, 2015.
- [6] J. Jaguemont, L. Boulon, P. Venet, and A. Sari, “Lithium Ion Battery Aging Experiments at Sub- Zero Temperatures and Model Development for Capacity Fade Estimation,” *IEEE Trans. Veh. Technol.*, pp. 1–34, 2015.
- [7] International Energy Agency / OECD, *World Energy Outlook*. 2010.
- [8] I. E. Environnement, “Un point sur les ressources en hydrocarbures,” 2010.
- [9] L. Boulon, D. Hissel, and M.-C. Pera, “Multi Physics Model of a Nickel Based Battery Suitable for Hybrid Electric Vehicle Simulation,” *J. Asian Electr. Veh.*, vol. 6, no. 2, pp. 1175–1180, 2008.
- [10] R. Fonseca, E. Bideaux, B. Jeanneret, M. Gerard, A. Sari, I. National, D. Lyon, and V. C. France, “Energy management strategy for hybrid fuel cell vehicle,” *12th Int. Conf. Control. Autom. Syst.*, pp. 485–490, 2012.
- [11] A. Lièvre, “Développement d’un système de gestion de batterie lithium-ion à destination de véhicules ”mild hybrid” : détermination des indicateurs d’état (SoC, SoH et SoF),” Université de Claude Bernard - Lyon I, 2015.

- [12] C. Pillot, "Battery Market Development for Consumer Electronics , Automotive , and Industrial : Materials Requirements and Trends," 2015.
- [13] D. Linden and T. B. Reddy, *HANDBOOK OF BATTERIES 3rd Edition*. 2002.
- [14] J. Kurzweil and K. Brandt, "Secondary Batteries—Lithium Rechargeable Systems," *Encycl. Electrochem. Power Sources*, pp. 1–26, 2009.
- [15] M. Marcinek and J. Syzdek, "Electrolytes for Li-ion transport – Review," *Solid State Ionics*, vol. 276, pp. 107–126, Aug. 2015.
- [16] D. Anseán, M. González, J. C. Viera, J. C. Álvarez, C. Blanco, and V. M. García, "Electric Vehicle Li-ion Battery Evaluation based on Internal Resistance Analysis," *IEEE Veh. Power Propuls. Conf.*, pp. 0–5, 2014.
- [17] H. N. De Melo, J. P. Trovão, S. Member, and P. G. Pereirinha, "Batteries Usability for Electric Vehicle Powertrain," *3rd Int. Youth Conf. Energ.*, pp. 1–7, 2011.
- [18] R. B. Wright, C. G. Motloch, and J. R. Belt, "Calendar- and cycle-life studies of advanced technology development program generation 1 lithium-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 110, pp. 445–470, 2002.
- [19] Q. Wang, P. Ping, X. Zhao, G. Chu, J. Sun, and C. Chen, "Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery," *J. Power Sources*, vol. 208, pp. 210–224, Jun. 2012.
- [20] Z. Hilmi, C. H. E. Daud, D. Chrenko, E. Aglzim, A. Keromnes, and L. Le, "Experimental Study of Lithium-ion Battery Thermal Behaviour for Electric and Hybrid Electric Vehicles," *IEEE Veh. Power Propuls. Conf.*, pp. 1–6, 2014.
- [21] C. Grosjean, "Usages de batteries lithium-ion comme fonction de stockage d'électricité à la convergence des besoins énergétiques de l'habitat solaire et du transport électrique," Université Pasquale Paoli, 2012.
- [22] S. S. Zhang, K. Xu, and T. R. Jow, "The low temperature performance of Li-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 115, pp. 137–140, 2003.
- [23] Y. Ji, Y. Zhang, and C.-Y. Wang, "Li-Ion Cell Operation at Low Temperatures," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 4, pp. A636–A649, Feb. 2013.
- [24] C. Huang, J. S. Sakamoto, J. Wolfenstine, and S. Surampudi, "The Limits of Low-Temperature Performance of Li-Ion Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, no. 8, pp. 2893–2896, 2000.

- [25] D. Robinson, S. Sun, R. Parashar, and L. Yao, "The Utilisation of Lithium-Ion Batteries in Substations," *Power Energy Eng. Conf. 2009. APPEEC 2009*, pp. 1–4, 2009.
- [26] S. Herreyre, O. Huchet, S. Barusseau, F. Pertion, J. M. Bodet, and P. Biensan, "New Li-ion electrolytes for low temperature applications," *J. Power Sources*, vol. 98, pp. 576–580, 2001.
- [27] E. J. Plichta, M. Hendrickson, R. Thompson, G. Au, and W. K. Behl, "Development of low temperature Li-ion electrolytes for NASA and DoD applications," *J. Power Sources*, vol. 94, pp. 160–162, 2001.
- [28] S. S. Zhang, K. Xu, and T. R. Jow, "Low temperature performance of graphite electrode in Li-ion cells," *Electrochim. Acta*, vol. 48, pp. 241–246, 2002.
- [29] G. Nagasubramanian and D. Doughty, "Improving the interfacial resistance in lithium cells with additives," *J. Power Sources*, vol. 96, no. November 2000, pp. 30–33, 2001.
- [30] J. Remmlinger, M. Buchholz, M. Meiler, P. Bernreuter, and K. Dietmayer, "State-of-health monitoring of lithium-ion batteries in electric vehicles by on-board internal resistance estimation," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 12, pp. 5357–5363, Jun. 2011.
- [31] A. Barré, B. Deguilhem, S. Grolleau, M. Gérard, F. Suard, and D. Riu, "A review on lithium-ion battery ageing mechanisms and estimations for automotive applications," *J. Power Sources*, vol. 241, pp. 680–689, Nov. 2013.
- [32] G. Sarre, P. Blanchard, and M. Broussely, "Aging of lithium-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 127, no. 1–2, pp. 65–71, Mar. 2004.
- [33] J. Belt, V. Utgikar, and I. Bloom, "Calendar and PHEV cycle life aging of high-energy, lithium-ion cells containing blended spinel and layered-oxide cathodes," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 23, pp. 10213–10221, Dec. 2011.
- [34] R. P. Ramasamy, R. E. White, and B. N. Popov, "Calendar life performance of pouch lithium-ion cells," *J. Power Sources*, vol. 141, no. 2, pp. 298–306, Mar. 2005.
- [35] M. Kassem, J. Bernard, R. Revel, S. Péliissier, F. Duclaud, and C. Delacourt, "Calendar aging of a graphite/LiFePO<sub>4</sub> cell," *J. Power Sources*, vol. 208, pp. 296–305, Jun. 2012.
- [36] J. Shim and K. A. Striebel, "Characterization of high-power lithium-ion cells during constant current cycling," *J. Power Sources*, vol. 122, no. 2, pp. 188–194, Jul. 2003.

- [37] R. Spotnitz, "Simulation of capacity fade in lithium-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 113, no. August 2002, pp. 72–80, 2003.
- [38] V. Agubra and J. Fergus, "Lithium Ion Battery Anode Aging Mechanisms," *Materials (Basel)*, vol. 6, no. 4, pp. 1310–1325, Mar. 2013.
- [39] P. Lu, C. Li, E. W. Schneider, and S. J. Harris, "Chemistry , Impedance , and Morphology Evolution in Solid Electrolyte Interphase Films during Formation in Lithium Ion Batteries," *J. Phys. Chem.*, 2014.
- [40] T. Kawamura, S. Okada, and J. Yamaki, "Decomposition reaction of LiPF<sub>6</sub>-based electrolytes for lithium ion cells," *J. Power Sources*, vol. 156, no. 2, pp. 547–554, Jun. 2006.
- [41] B. Stiaszny, J. C. Ziegler, E. E. Krauß, J. P. Schmidt, and E. Ivers-Tiffée, "Electrochemical characterization and post-mortem analysis of aged LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Li(Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.3</sub>Co<sub>0.2</sub>)O<sub>2</sub>/graphite lithium ion batteries. Part I: Cycle aging," *J. Power Sources*, vol. 251, pp. 439–450, Apr. 2014.
- [42] B. Stiaszny, J. C. Ziegler, E. E. Krauß, M. Zhang, J. P. Schmidt, and E. Ivers-Tiffée, "Electrochemical characterization and post-mortem analysis of aged LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-NMC/graphite lithium ion batteries part II: Calendar aging," *J. Power Sources*, vol. 258, pp. 61–75, Jul. 2014.
- [43] J. Vetter, P. Novák, M. R. Wagner, C. Veit, K.-C. Möller, J. O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, and A. Hammouche, "Ageing mechanisms in lithium-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 147, no. 1–2, pp. 269–281, Sep. 2005.
- [44] Q. Zhang and R. E. White, "Calendar life study of Li-ion pouch cells part 2," *J. Power Sources*, vol. 179, no. 2, pp. 785–792, May 2008.
- [45] M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, and J. Garche, "Aging mechanisms of lithium cathode materials," *J. Power Sources*, vol. 127, no. 1–2, pp. 58–64, Mar. 2004.
- [46] M. Koltypin, D. Aurbach, L. Nazar, and B. Ellis, "More on the performance of LiFePO<sub>4</sub> electrodes—The effect of synthesis route, solution composition, aging, and temperature," *J. Power Sources*, vol. 174, no. 2, pp. 1241–1250, Dec. 2007.
- [47] K. Amine, J. Liu, and I. Belharouak, "High-temperature storage and cycling of C-LiFePO<sub>4</sub>/graphite Li-ion cells," *Electrochem. commun.*, vol. 7, no. 7, pp. 669–673, Jul. 2005.
- [48] A. K. Padhi, "Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 4, 1997.

- [49] P. S. Attidekou, S. Lambert, M. Armstrong, J. Widmer, K. Scott, and P. a. Christensen, "A study of 40 Ah lithium ion batteries at zero percent state of charge as a function of temperature," *J. Power Sources*, vol. 269, pp. 694–703, Dec. 2014.
- [50] W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 90th ed. 2011.
- [51] P. Ping, Q. Wang, P. Huang, J. Sun, and C. Chen, "Thermal behaviour analysis of lithium-ion battery at elevated temperature using deconvolution method," *Appl. Energy*, vol. 129, pp. 261–273, Sep. 2014.
- [52] N. Gunawardhana, N. Dimov, M. Sasidharan, G.-J. Park, H. Nakamura, and M. Yoshio, "Suppression of lithium deposition at sub-zero temperatures on graphite by surface modification," *Electrochem. commun.*, vol. 13, no. 10, pp. 1116–1118, Oct. 2011.
- [53] T. Waldmann, M. Wilka, M. Kasper, M. Fleischhammer, and M. Wohlfahrt-Mehrens, "Temperature dependent ageing mechanisms in Lithium-ion batteries – A Post-Mortem study," *J. Power Sources*, vol. 262, pp. 129–135, Sep. 2014.
- [54] M. Petzl, M. Kasper, and M. a. Danzer, "Lithium plating in a commercial lithium-ion battery – A low-temperature aging study," *J. Power Sources*, vol. 275, pp. 799–807, Nov. 2014.
- [55] Z. Li, J. Huang, B. Yann Liaw, V. Metzler, and J. Zhang, "A review of lithium deposition in lithium-ion and lithium metal secondary batteries," *J. Power Sources*, vol. 254, pp. 168–182, May 2014.
- [56] S. Tippmann, D. Walper, L. Balboa, B. Spier, and W. G. Bessler, "Low-temperature charging of lithium-ion cells part I: Electrochemical modeling and experimental investigation of degradation behavior," *J. Power Sources*, vol. 252, pp. 305–316, Apr. 2014.
- [57] X. Han, M. Zheng, and J. Wang, "Fuel suitability for low temperature combustion in compression ignition engines," *Fuel*, vol. 109, pp. 336–349, Jul. 2013.
- [58] B. Zhou, X. Lan, X. Xu, and X. Liang, "Numerical model and control strategies for the advanced thermal management system of diesel engine," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 82, pp. 368–379, May 2015.
- [59] C. Paolo, G. Michele, L. Daniele, and M. Marco, "Virtual prototyping approach to evaluate the thermal management of Li-ion batteries," *IEEE Veh. Power Propuls. Conf.*, 2014.
- [60] T. M. Bandhauer, S. Garimella, and T. F. Fuller, "A Critical Review of Thermal Issues in Lithium-Ion Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, no. 3, p. R1, 2011.

- [61] A. A. Pesaran, "Battery Thermal Management in EVs and HEVs : Issues and Solutions," *Adv. Automot. Batter. Conf.*, 2001.
- [62] Z. Rao and S. Wang, "A review of power battery thermal energy management," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, no. 9, pp. 4554–4571, Dec. 2011.
- [63] Y. Ji and C. Y. Wang, "Heating strategies for Li-ion batteries operated from subzero temperatures," *Electrochim. Acta*, vol. 107, pp. 664–674, Sep. 2013.
- [64] Nissan, "Nissan Leaf OWNER'S MANUAL," 2013.
- [65] A. A. Pesaran, "Battery thermal models for hybrid vehicle simulations," *J. Power Sources*, vol. 110, pp. 377–382, 2002.
- [66] J. Jang and S. Rhi, "Battery Thermal Management System of Future Electric Vehicles with Loop Thermosyphon," *US-Korea Conf. Sci. Technol. Entrep.*, p. 2, 2010.
- [67] Z. Crepinsek, D. Goricanec, and J. Krope, "Comparison of the performances of absorption refrigeration cycles," *WSEAS Trans. Heat Mass Transf.*, vol. 4, no. 3, pp. 65–76, 2009.
- [68] T. Thanh-Ha, "Etude thermiques du stockeur d'énergie électrique automobile," Université de Valenciennes, 2014.
- [69] Chevrolet, "2012 Chevrolet Volt Owner Manual," 2012.
- [70] J. R. Selmán, "A novel thermal management system for EV batteries using phase change material (PCM)," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, pp. 3231–3236, 2000.
- [71] T. a. Stuart and a. Hande, "HEV battery heating using AC currents," *J. Power Sources*, vol. 129, no. 2, pp. 368–378, Apr. 2004.
- [72] R. Bugga, M. Smart, J. Whitacre, and W. West, "Lithium Ion Batteries for Space Applications," *IEEE Aerosp. Conf.*, pp. 1–7, 2007.
- [73] Z. He, M. Gao, C. Wang, L. Wang, and Y. Liu, "Adaptive State of Charge Estimation for Li-Ion Batteries Based on an Unscented Kalman Filter with an Enhanced Battery Model," *Energies*, vol. 6, no. 8, pp. 4134–4151, Aug. 2013.
- [74] GBS System, "LFMP Datasheet," *AA Portable Power Corp*, 2006.
- [75] G. Patry, "Clés de progrès économiques des batteries lithium-ion pour la traction automobile.," l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2015.

- [76] J. Lo, "Effect of Temperature on Lithium-Iron Phosphate Battery Performance and Plug-in Hybrid Electric Vehicle Range," Waterloo, 2013.
- [77] N. Omar and P. Van Den Bossche, "Assessment of Performance of Lithium Iron Phosphate Oxide , Nickel Manganese Cobalt Oxide and Nickel Cobalt Aluminum Oxide Based cells for Using in Plug-in Battery Electric Vehicle Applications," *IEEE Veh. Power Propuls. Conf.*, 2011.
- [78] L. H. Saw, Y. Ye, and a. a. O. Tay, "Electrochemical–thermal analysis of 18650 Lithium Iron Phosphate cell," *Energy Convers. Manag.*, vol. 75, pp. 162–174, Nov. 2013.
- [79] X. Zhang, "Thermal analysis of a cylindrical lithium-ion battery," *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 3, pp. 1246–1255, Jan. 2011.
- [80] V. Srinivasan and C. Y. Wang, "Analysis of Electrochemical and Thermal Behavior of Li-Ion Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, no. 1, p. A98, 2003.
- [81] J. Zhang, H. Ge, Z. Li, and Z. Ding, "Internal heating of lithium-ion batteries using alternating current based on the heat generation model in frequency domain," *J. Power Sources*, vol. 273, pp. 1030–1037, Jan. 2015.
- [82] G. Ning, B. Haran, and B. N. Popov, "Capacity fade study of lithium-ion batteries cycled at high discharge rates," *J. Power Sources*, vol. 117, no. 1–2, pp. 160–169, May 2003.
- [83] S. Mohan, Y. Kim, A. G. Stefanopoulou, and Y. Ding, "On the Warmup of Li-ion Cells from Sub-zero Temperatures," *Am. Control Conf.*, pp. 1547–1552, 2014.
- [84] J. Jaguemont, M. Zuñiga, L. Boulon, and Y. Dubé, "Heating Lithium-ion Batteries with Bidirectional Current Pulses," *IEEE Veh. Power Propuls. Conf.*, 2015.
- [85] R. Zhao, J. Liu, and J. Gu, "The effects of electrode thickness on the electrochemical and thermal characteristics of lithium ion battery," *Appl. Energy*, vol. 139, pp. 220–229, Feb. 2015.
- [86] K. A. Smith, C. D. Rahn, and C.-Y. Wang, "Control oriented 1D electrochemical model of lithium ion battery," *Energy Convers. Manag.*, vol. 48, no. 9, pp. 2565–2578, Sep. 2007.
- [87] U. S. Kim, J. Yi, C. B. Shin, T. Han, and S. Park, "Modelling the thermal behaviour of a lithium-ion battery during charge," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 11, pp. 5115–5121, Jun. 2011.

- [88] M. Doyle, T. F. Fuller, and J. Newman, "Modeling of galvanostatic charge and discharge of the Lithium/Polymer/Insertion Cell," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, no. 6, pp. 1526–1533, 1993.
- [89] D. Dees, "Electrochemical Modeling of Lithium-Ion Positive Electrodes during Hybrid Pulse Power Characterization Tests," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, pp. A603–A613, 2008.
- [90] D. Rakhmatov, S. Vrudhula, and D. A. Wallach, "A Model for Battery Lifetime Analysis for Organizing Applications on a Pocket Computer," *IEEE Trans. Very Large Scale Integr.*, vol. 11, no. 6, pp. 1019–1030, 2003.
- [91] M. Pedram and Q. Wu, "Design Considerations for Battery-Powered Electronics," *ACM/IEEE Conf. Des. Autom.*, pp. 861–866, 1999.
- [92] K. C. Syracuse and W. D. K. Clark, "A statistical approach to domain performance modeling for oxyhalide primary lithium batteries," *Twelfth Annu. Batter. Conf. Appl. Adv.*, pp. 163–170, 1997.
- [93] W. X. Shen, "State of available capacity estimation for lead-acid batteries in electric vehicles using neural network," *Energy Convers. Manag.*, vol. 48, no. 2, pp. 433–442, Feb. 2007.
- [94] P. Hagan and D. Fellowes, "Multivariate statistical methods in battery research," *J. Power Sources*, vol. 122, no. 1, pp. 77–84, Jul. 2003.
- [95] A. J. Salkind, C. Fennie, P. Singh, T. Atwater, and D. E. Reisner, "Determination of state-of-charge and state-of-health of batteries by fuzzy logic methodology," *J. Power Sources*, pp. 293–300, 1999.
- [96] P. Singh, C. Fennie, and D. Reisner, "Fuzzy logic modelling of state-of-charge and available capacity of nickel/metal hydride batteries," *J. Power Sources*, vol. 136, no. 2, pp. 322–333, Oct. 2004.
- [97] A. Mellit, M. Benghaneim, and S. A. Kalogirou, "Modeling and simulation of a stand-alone photovoltaic system using an adaptive artificial neural network: Proposition for a new sizing procedure," *Renew. Energy*, vol. 32, no. 2, pp. 285–313, Feb. 2007.
- [98] L. Gao, S. Liu, R. A. Dougal, and S. Member, "Dynamic Lithium-Ion Battery Model for System Simulation," *IEEE Trans. Components Packag. Technol.*, vol. 25, no. 3, pp. 495–505, 2002.
- [99] K. M. Tsang, W. L. Chan, and Y. K. Wong, "Lithium-ion Battery Models for Computer Simulation \*," *Int. Conf. Autom. Logist.*, no. 2, pp. 98–102, 2010.

- [100] L. H. Saw, Y. Ye, and A. A. O. Tay, "Electro-thermal characterization of Lithium Iron Phosphate cell with equivalent circuit modeling," *Energy Convers. Manag.*, vol. 87, pp. 367–377, Nov. 2014.
- [101] F. M. González-longatt, "Circuit Based Battery Models : A Review," 2006.
- [102] T. Huria, M. Ceraolo, J. Gazzarri, and R. Jackey, "High Fidelity Electrical Model with Thermal Dependence for Characterization and Simulation of High Power Lithium Battery Cells," *IEEE Int. Electr. Veh. Conf.*, pp. 1–8, 2012.
- [103] I. Baghdadi, O. Briat, A. Eddahech, and J. M. Vinassa, "Electro-Thermal Model of Lithium-ion Batteries for Electrified Vehicles Applications," *IEEE Int. Symp. Ind. Electron.*, pp. 1324–1328, 2015.
- [104] S. S. Zhang, K. Xu, and T. R. Jow, "Electrochemical impedance study on the low temperature of Li-ion batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 49, no. 7, pp. 1057–1061, Mar. 2004.
- [105] D. Bernardi, "A General Energy Balance for Battery Systems," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 132, no. 1, p. 5, 1985.
- [106] M. Doyle and J. Newman, "Modeling the performance of rechargeable lithium-based cells: design correlations for limiting cases," *J. Power Sources*, vol. 54, pp. 46–51, 1995.
- [107] W. B. Gu and C. Y. Wang, "Thermal-Electrochemical Modeling of Battery Systems," *Journal*, vol. 147, no. 8, pp. 2910–2922, 2000.
- [108] J. Yi, U. S. Kim, C. B. Shin, T. Han, and S. Park, "Modeling the temperature dependence of the discharge behavior of a lithium-ion battery in low environmental temperature," *J. Power Sources*, vol. 244, pp. 143–148, Dec. 2013.
- [109] S. Bhide and T. Shim, "Novel Predictive Electric Li-Ion Battery Model Incorporating Thermal and Rate Factor Effects," *IEEE Trans. Veh. Technol.*, vol. 60, no. 3, pp. 819–829, 2011.
- [110] O. Erdinc, B. Vural, and M. Uzunoglu, "A dynamic lithium-ion battery model considering the effects of temperature and capacity fading," *Int. Conf. Clean Electr. Power*, pp. 383–386, 2009.
- [111] M. Chen, S. Member, and G. A. Rinc, "Accurate Electrical Battery Model Capable of Predicting Runtime and I – V Performance," *IEEE Trans. Energy Convers.*, vol. 21, no. 2, pp. 504–511, 2006.

- [112] Y. K. Tan, J. C. Mao, and K. J. Tseng, "Modelling of Battery Temperature Effect on Electrical Characteristics of Li-ion Battery in Hybrid Electric Vehicle," no. December, pp. 5–8, 2011.
- [113] M. Daowd, N. Omar, B. Verbrugge, P. Van Den Bossche, and J. Van Mierlo, "Battery Models Parameter Estimation based on Matlab / Simulink ®," *25th Symp. World Batter. Hybrid Fuel Cell Electr. Veh.*, vol. 2, no. C, 2010.
- [114] K.-J. Lee, K. Smith, A. Pesaran, and G.-H. Kim, "Three dimensional thermal-, electrical-, and electrochemical-coupled model for cylindrical wound large format lithium-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 241, pp. 20–32, Nov. 2013.
- [115] Y. Ye, Y. Shi, N. Cai, J. Lee, and X. He, "Electro-thermal modeling and experimental validation for lithium ion battery," *J. Power Sources*, vol. 199, pp. 227–238, Feb. 2012.
- [116] F. P. Incropera and D. P. DeWitt, *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, Fifth. 2001.
- [117] S. M. Salamati, F. R. Salmasi, and T. A. Najafabadi, "Improved Performance of Li-ion Series Connected Cells with the Aim of Adaptive Model Predictive Controller for Active Cell Balancing Process," *IEEE Int. Symp. Ind. Electron.*, pp. 1348–1353, 2015.
- [118] M. Gepp, R. Filimon, S. Koffel, V. R. H. Lorentz, and M. März, "Advanced thermal management for temperature homogenization in high-power lithium-ion battery systems based on prismatic cells," *IEEE Int. Symp. Ind. Electron.*, pp. 1306–1311, 2015.
- [119] S. Karagiannopoulos, "Battery Modeling within Plug-in Vehicle Fleet Simulations in Smart-Grids," *EEH Power Syst. Lab. Rep.*, no. August 2012.
- [120] J. R. Belt, C. D. Ho, C. G. Motloch, T. J. Miller, and T. Q. Duong, "A capacity and power fade study of Li-ion cells during life cycle testing," *J. Power Sources*, vol. 123, no. 2, pp. 241–246, Sep. 2003.
- [121] D. Anseán, M. González, J. C. Viera, V. M. García, C. Blanco, and M. Valledor, "Fast charging technique for high power lithium iron phosphate batteries: A cycle life analysis," *J. Power Sources*, vol. 239, pp. 9–15, Oct. 2013.
- [122] S. Grolleau, A. Delaille, H. Gualous, P. Gyan, R. Revel, J. Bernard, E. Redondo-Iglesias, and J. Peter, "Calendar aging of commercial graphite/LiFePO<sub>4</sub> cell – Predicting capacity fade under time dependent storage conditions," *J. Power Sources*, vol. 255, pp. 450–458, Jun. 2014.

- [123] J. Shim, R. Kostecki, T. Richardson, X. Song, and K. A. Striebel, "Electrochemical analysis for cycle performance and capacity fading of a lithium-ion battery cycled at elevated temperature," *J. Power Sources*, vol. 112, pp. 222–230, 2002.
- [124] K. Kumaresan, Q. Guo, P. Ramadass, and R. E. White, "Cycle life performance of lithium-ion pouch cells," *J. Power Sources*, vol. 158, no. 1, pp. 679–688, Jul. 2006.
- [125] J. Vetter and A. Perner, *Advances in Battery Technologies for Electric Vehicles*. Woodhead Publishing, 2015, p. 546.
- [126] F. German, A. Hintennach, A. LaCroix, D. Thiemig, S. Oswald, F. Scheiba, M. J. Hoffmann, and H. Ehrenberg, "Influence of temperature and upper cut-off voltage on the formation of lithium-ion cells," *J. Power Sources*, vol. 264, pp. 100–107, Oct. 2014.
- [127] M. Ouyang, Z. Chu, L. Lu, J. Li, X. Han, X. Feng, and G. Liu, "Low temperature aging mechanism identification and lithium deposition in a large format lithium iron phosphate battery for different charge profiles," *J. Power Sources*, vol. 286, pp. 309–320, Jul. 2015.
- [128] I. Baghdadi, O. Briat, J. Y. Deléage, and J. M. Vinassa, "Dynamic Battery Aging Model : Representation Of Reversible Capacity Losses Using First Order Model Approach," *IEEE Veh. Power Propuls. Conf.*, pp. 4–7, 2015.
- [129] Y. Ye, Y. Shi, and A. A. O. Tay, "Electro-thermal cycle life model for lithium iron phosphate battery," *J. Power Sources*, vol. 217, pp. 509–518, Nov. 2012.
- [130] J. Wang, P. Liu, J. Hicks-Garner, E. Sherman, S. Soukiazian, M. Verbrugge, H. Tatara, J. Musser, and P. Finamore, "Cycle-life model for graphite-LiFePO<sub>4</sub> cells," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 8, pp. 3942–3948, Apr. 2011.
- [131] K. Tasaki, A. Goldberg, J.-J. Lian, M. Walker, A. Timmons, and S. J. Harris, "Solubility of Lithium Salts Formed on the Lithium-Ion Battery Negative Electrode Surface in Organic Solvents," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, no. 12, p. A1019, 2009.
- [132] H. J. Ploehn, "Solvent Diffusion Model for Aging of Lithium-Ion Battery Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, no. 3, pp. A456–A462, 2004.
- [133] A. M. Colclasure, K. A. Smith, and R. J. Kee, "Modeling detailed chemistry and transport for solid-electrolyte-interface (SEI) films in Li-ion batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 58, pp. 33–43, Dec. 2011.
- [134] P. Singh, R. Vinjamuri, X. Wang, and D. Reisner, "Fuzzy logic modeling of EIS measurements on lithium-ion batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 8–9, pp. 1673–1679, Jan. 2006.

- [135] J. Lampinen and A. Vehtari, "Bayesian approach for neural networks—review and case studies," *Neural Networks*, vol. 14, 2001.
- [136] M. Charkhgard and M. Farrokhi, "State-of-Charge Estimation for Lithium-Ion Batteries Using Neural Networks and EKF," *IEEE Trans. Ind. Electron.*, vol. 57, no. 12, pp. 4178–4187, 2010.
- [137] T. Hansen and C.-J. Wang, "Support vector based battery state of charge estimator," *J. Power Sources*, vol. 141, no. 2, pp. 351–358, Mar. 2005.
- [138] I. Bloom, B. W. Cole, J. J. Sohn, S. A. Jones, E. G. Polzin, V. S. Battaglia, G. L. Henriksen, C. Motloch, R. Richardson, T. Unkelhaeuser, D. Ingersoll, and H. L. Case, "An accelerated calendar and cycle life study of Li-ion cells," *J. Power Sources*, vol. 101, pp. 238–247, 2001.
- [139] M. Broussely, P. Biensan, F. Bonhomme, P. Blanchard, S. Herreyre, K. Nechev, and R. J. Staniewicz, "Main aging mechanisms in Li ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 146, no. 1–2, pp. 90–96, Aug. 2005.
- [140] R. Darling and J. Newman, "Modeling Side Reactions in Composite  $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$  Electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, no. 3, pp. 990–998, 1998.
- [141] B. Y. Liaw, E. P. Roth, R. G. Jungst, G. Nagasubramanian, H. L. Case, and D. H. Doughty, "Correlation of Arrhenius behaviors in power and capacity fades with cell impedance and heat generation in cylindrical lithium-ion cells," *J. Power Sources*, vol. 119–121, pp. 874–886, Jun. 2003.
- [142] L. Lam, P. Bauer, and S. Member, "Practical Capacity Fading Model for Li-Ion Battery Cells in Electric Vehicles," *IEEE Trans. Power Electron.*, vol. 28, no. 12, pp. 5910–5918, 2013.
- [143] P. Röder, B. Stiaszny, J. C. Ziegler, N. Baba, P. Lagaly, and H.-D. Wiemhöfer, "The impact of calendar aging on the thermal stability of a  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ – $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ /graphite lithium-ion cell," *J. Power Sources*, vol. 268, pp. 315–325, Dec. 2014.
- [144] Y. Zhang and C.-Y. Wang, "Cycle-Life Characterization of Automotive Lithium-Ion Batteries with  $\text{LiNiO}_2$  Cathode," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, no. 7, p. A527, 2009.
- [145] N. Legrand, B. Knosp, P. Desprez, F. Lapique, and S. Raël, "Physical characterization of the charging process of a Li-ion battery and prediction of Li plating by electrochemical modelling," *J. Power Sources*, vol. 245, pp. 208–216, Jan. 2014.

- [146] C. Uhlmann, J. Illig, M. Ender, R. Schuster, and E. Ivers-Tiffée, “In situ detection of lithium metal plating on graphite in experimental cells,” *J. Power Sources*, vol. 279, pp. 428–438, Apr. 2015.
- [147] N. Omar, M. A. Monem, Y. Firouz, J. Salminen, J. Smekens, O. Hegazy, H. Gaulous, G. Mulder, P. Van den Bossche, T. Coosemans, and J. Van Mierlo, “Lithium iron phosphate based battery – Assessment of the aging parameters and development of cycle life model,” *Appl. Energy*, vol. 113, pp. 1575–1585, Jan. 2014.
- [148] M. Broussely, S. Herreyre, P. Biensan, and P. Kasztejna, “Aging mechanism in Li ion cells and calendar life predictions,” *J. Power Sources*, vol. 98, pp. 0–8, 2001.
- [149] K. A. Smith, G. Kim, and A. Pesaran, “Modeling of Nonuniform Degradation in Large-Format Li-ion Batteries,” *Natl. Renew. Energy Lab. Rep.*, no. June, 2009.
- [150] N. Omar, Y. Firouz, J. M. Timmermans, M. Abdel, T. Coosemans, and P. Van Den Bossche, “Lithium Iron Phosphate – Assessment of Calendar Life and Change of Battery Parameters,” 2014.
- [151] J. P. Trovão and C. H. Antunes, “A comparative analysis of meta-heuristic methods for power management of a dual energy storage system for electric vehicles,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 95, pp. 281–296, May 2015.
- [152] J. P. Trovão, P. G. Pereirinha, H. M. Jorge, and C. H. Antunes, “A multi-level energy management system for multi-source electric vehicles – An integrated rule-based meta-heuristic approach,” *Appl. Energy*, vol. 105, pp. 304–318, May 2013.
- [153] C. Alan, S. Ali, H. Alaa, B. Eric, U. De Lyon, I. De Lyon, U. Claude, and B. Lyon, “Optimal sizing of an energy storage system for a hybrid vehicle applied to an off-road application,” *IEEE Int. Conf. Adv. Intell. Mechatronics*, 2014.
- [154] Dimitri P. Bertsekas, *Dynamic Programming and Optimal Control*, Third Edit. Athena Scientific, 2005.
- [155] F. Martel, S. Kelouwani, Y. Dubé, and K. Agbossou, “Optimal economy-based battery degradation management dynamics for fuel-cell plug-in hybrid electric vehicles,” *J. Power Sources*, vol. 274, pp. 367–381, Jan. 2015.
- [156] S. Bauer, A. Suchanek, and F. Puente León, “Thermal and energy battery management optimization in electric vehicles using Pontryagin’s maximum principle,” *J. Power Sources*, vol. 246, pp. 808–818, Jan. 2014.
- [157] H. T. Pham and P. P. J. Van Den Bosch, “Integrated Energy and Thermal Management for Hybrid Electric Heavy Duty Trucks,” *IEEE Veh. Power Propuls. Conf.*, pp. 932–937, 2012.

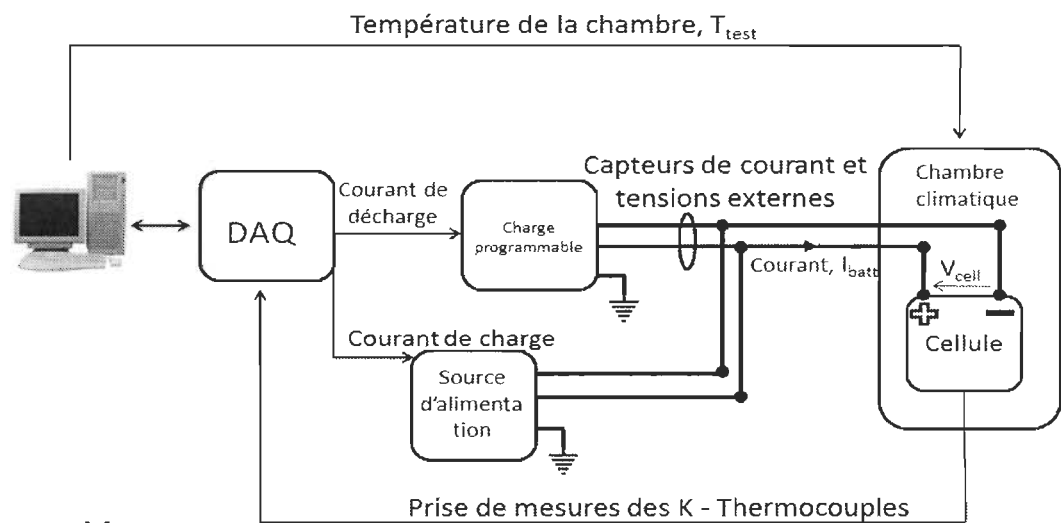
- [158] S. J. Moura, H. K. Fathy, D. S. Callaway, and J. L. Stein, "A Stochastic Optimal Control Approach for Power Management in Plug-In Hybrid Electric Vehicles," *IEEE Trans. Control Syst. Technol.*, vol. 19, no. 3, pp. 545–555, 2011.
- [159] R. Wang, "Dynamic Programming Technique in Hybrid Electric Vehicle Optimization," *IEEE Int. Electr. Veh. Conf.*, pp. 1–8, 2012.
- [160] A. A. Pesaran, G. Kim, and J. D. Gonder, "PEM Fuel Cell Freeze and Rapid Startup Investigation PEM Fuel Cell Freeze and Rapid Startup Investigation," 2005.
- [161] G. Guo, B. Long, B. Cheng, S. Zhou, P. Xu, and B. Cao, "Three-dimensional thermal finite element modeling of lithium-ion battery in thermal abuse application," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 8, pp. 2393–2398, Apr. 2010.
- [162] R. E. Gerver and J. P. Meyers, "Three-Dimensional Modeling of Electrochemical Performance and Heat Generation of Lithium-Ion Batteries in Tabbed Planar Configurations," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, no. A835–A843, 2011.
- [163] A. Samba, N. Omar, H. Gualous, O. Capron, P. Van den Bossche, and J. Van Mierlo, "Impact of Tab Location on Large Format Lithium-Ion Pouch Cell Based on Fully Coupled Tree-Dimensional Electrochemical-Thermal Modeling," *Electrochim. Acta*, vol. 147, pp. 319–329, Nov. 2014.
- [164] R. Kötz, P. W. Ruch, and D. Cericola, "Aging and failure mode of electrochemical double layer capacitors during accelerated constant load tests," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 3, pp. 923–928, Feb. 2010.
- [165] H. Gong, Y. Yu, T. Li, T. Mei, Z. Xing, Y. Zhu, Y. Qian, and X. Shen, "Solvothermal synthesis of LiFePO<sub>4</sub>/C nanopolyhedrons and microellipsoids and their performance in lithium-ion batteries," *Mater. Lett.*, vol. 66, no. 1, pp. 374–376, Jan. 2012.

Articles en cours de révision :

- [160] J. Jaguemont, L. Boulon, and Y. Dubé, "A Comprehensive Review on Lithium Ion Batteries used in Hybrid and Electric vehicle under Cold Temperature," *Appl. Energy*.
- [161] M. Zuñiga, J. Jaguemont, L. Boulon, and Y. Dubé, "Electro-Thermal Performances and Ageing Impact of Lithium-ion Batteries Heating with Bidirectional Current Pulses," *J. Power Sources*, 2015.
- [162] J. Jaguemont, L. Boulon, and Y. Dubé, "Thermal Management of a Hybrid Electric Vehicle in Cold Weather," *IEEE Trans. Energy Convers.*, 2015.

## Annexe A – Banc expérimental pour les essais électrothermiques à basses températures

Dans cette section, la description du banc d'essais est présentée. La figure A.1, ci-dessous, reprend la description du banc de test utilisé :



### Mesures :

- Temperature :  $T_{batt}$  (°C)
- Tension :  $V_{batt}$  (V)
- Courant :  $I_{batt}$  (A)
- DAQ = Carte d'acquisition de données Labview®

Figure A.1 Schéma du banc d'essais pour le projet.

De façon à mieux interpréter cette description, les prochains paragraphes décrivent plus en détails les trois grandeurs physiques.



### La température

Lors de la sollicitation d'une cellule électrochimique aussi bien en recharge qu'en décharge, un dégagement de chaleur produit par les réactions internes à la cellule se manifeste [161], [162]. Ce dégagement de chaleur ou plus exactement, les pertes Joules sont intéressantes à observer particulièrement lors de l'utilisation à froid des cellules en raison du peu d'études réalisées sur ce sujet. De plus, la géométrie rectangulaire de la cellule oblige à surveiller les pertes Joules sur toute la cellule car elles ne sont pas uniformes [80], [162]. En conséquence non seulement, les pertes Joules doivent être surveillées mais aussi plusieurs appareils de mesure sont requis le long de la cellule. Néanmoins, deux thermocouples sont suffisants pour observer le gradient de température. Par ailleurs, un thermocouple est situé sur une des électrodes de la cellule pour la simple raison que l'électrode reliée en interne au centre de la cellule est faite de métal conducteur de chaleur, par conséquent surveiller la température de l'électrode donne un aspect thermique du cœur de la cellule[163]. De plus, de cette manière on peut d'observer le gradient thermique interne sans passer par des méthodes invasives.

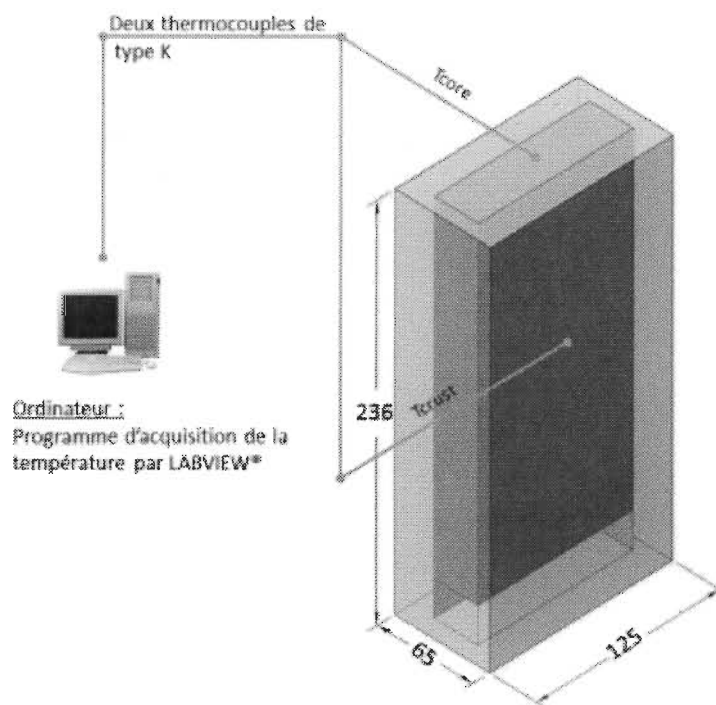


Figure A.2 Emplacement des différents thermocouples sur la cellule  $\text{LiFeMnPO}_4$  avec  $T_{\text{core}}$  : température d'une électrode et  $T_{\text{crust}}$  température de la surface.

Parallèlement, pour recréer un environnement en conditions hivernales qui est le point essentiel du projet, une chambre climatique a été utilisée afin de garantir des conditions expérimentales reproductibles et contrôlées (figure A.3). Cet appareil fonctionne à l'azote liquide et impose une température environnementale contrôlée pouvant descendre à de très basses températures. ( $-100^\circ\text{C}$ ).

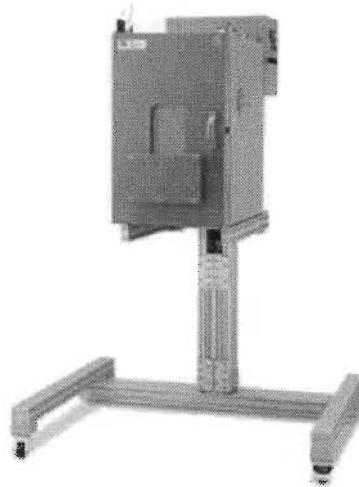


Figure A.3 Représentation de la chambre climatique utilisée (60 L de volume utile).

#### Le courant

Dans le cadre du projet, le courant est piloté à l'aide d'une source et d'une charge programmables (Figures A.4 et A.5). En effet, cette grandeur intervient lors de l'utilisation de la cellule soit en décharge ou recharge ce qui cause la modification des deux autres grandeurs physiques. Les figures A-4 et A-5 illustrent les deux appareils utilisés.

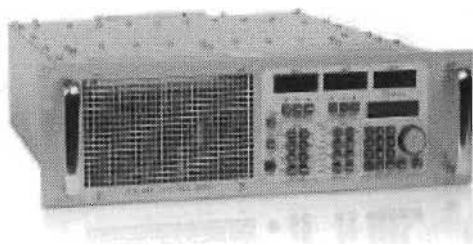


Figure A. 4 Charge programmable Dynaload.



Figure A. 5 Source d'alimentation TS Series IV 15kW

En dépit de la valeur imposée par les deux appareils ; celle-ci est vérifiée par des instruments de mesures extérieurs en raison de sa valeur importante pour déterminer l'énergie délivrée grâce à la relation suivante tirée de la définition de la capacité :

$$W(Wh) = \int \frac{I(t) \times U(t)}{3600} dt \quad (A. 1)$$

Avec :  $I$  : le courant imposé,  $t$  le temps d'échantillonnage en secondes,  $U$  la tension de la cellule en Volts et  $W$  l'énergie délivrée de la cellule (Wh).

### La tension

À propos de la tension, celle-ci est indispensable pour le projet. En effet, pour déterminer l'énergie délivrée par la cellule il faut bien sûr savoir à quel instant la cellule est déchargée ou rechargée. Cette grandeur est le principal indicateur de l'état de charge, si bien que deux tensions sont imposées : la tension de fin de charge,  $V_{charge}$ , et la tension de fin de décharge,  $V_{decharge}$ . Leurs valeurs sont extrêmement importantes pour la sécurité, pour la simple raison qu'au-delà de ces seuils, la cellule subit des dommages importants [164], [165] occasionnant à long terme la destruction de la cellule voire un départ de feu. Pour les valeurs de tensions, les manufacturiers préconisent pour ce type de cellule, 3.8V pour  $V_{charge}$  et 2.5V pour  $V_{decharge}$  [74]. Pour observer ces valeurs, le banc d'essais est équipé d'un capteur de tension possédant une plage compatible avec la carte d'acquisition : entre 0-3.8 V.

## Annexe B – Présentation du véhicule Néo

Le véhicule, *Néo*, un petit utilitaire conçu par un intégrateur québécois, n'est pas, dans sa forme originale, un véhicule électrique hybride, mais un véhicule entièrement électrique, dont les spécifications figurent dans le tableau B-1. Outre son châssis, ses quatre roues et ses accessoires standards à tout véhicule moderne (chauffage de la cabine, phares, essuie-glaces, etc.), il est mû par un moteur électrique, lui-même alimenté par un pack de 9 batteries acide-plomb à décharge profonde de 8V branchées en série. Ce moteur est ensuite couplé directement aux roues par une transmission mécanique à rapport fixe. Il n'inclut donc aucune autre source de puissance que celle des batteries et ne possède aucun moyen efficace de se recharger (excluant l'appui de son freinage régénératif) autre que le branchement sur un réseau électrique externe. Dans sa forme initiale, il présente l'avantage de n'émettre aucune émission polluante et d'être en apparence très peu coûteux à utiliser. Par contre, il présente une autonomie réduite, un temps de recharge entre 6 et 12 heures, une vitesse limitée et, principalement, un problème majeur de durée de vie de pack de batteries qui sont largement à l'origine du présent travail.

Tableau B-1 Spécifications originales du Néo

Physiques	
Dimensions	L 3,48m LA 1,52m H 1,90m
Pneus	175/70R13
Poids	896 kg
Charge maximale	453 kg
Performance	
Vitesse maximale	40 km/h
Accélération (0-40 km/h)	6,5s
Autonomie	115 km
Transmission	
Moteur	ACA-2043, 4,8 kW
Rapport de transmission	12,44:1
Batteries	
Rangée de batteries	9 x 8V
Type de batteries	Acide-plomb, décharge profonde
Chargeur de batteries	1,3 kW

Dans cet objectif, il fut modifié par l'ajout d'une pile PEM à hydrogène. Principalement, la pile à combustible est branchée au circuit par le biais du chargeur de batteries, ce qui semble naturel étant donné qu'il produit un courant alternatif de 110V, similaire au réseau électrique. La Figure B.1 ci-dessous montre une partie des modifications apportées au véhicule. On observe à l'arrière la cage de support de la pile PEM ainsi que le cylindre d'hydrogène gazeux servant à son alimentation.

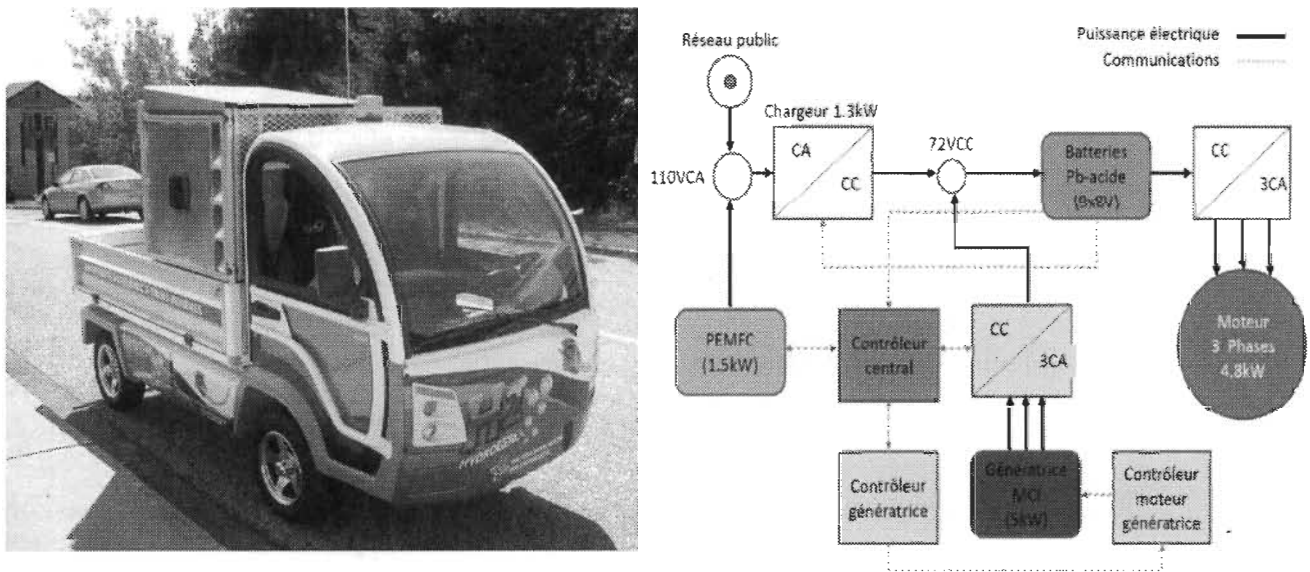


Figure B. 1 À gauche, VEH Némó modifié. A droite, architecture du Némó modifié.

## **Annexe C – Banc expérimental pour les essais de vieillissement à basses température**

Pour arriver à accomplir l'objectif de ces travaux de thèse, le laboratoire AMPERE et sa plateforme de caractérisation disposent du matériel adéquat pour l'étude des systèmes de stockage d'énergie. Tout d'abord, l'équipement indispensable à l'étude des performances, mais également de la durée de vie des accumulateurs, est le banc de cyclage. Cet équipement, fourni par le constructeur américain ARBIN®, et de référence BT2000 (figure. C.1), peut être piloté grâce à une interface homme-machine sous environnement PC. Il permet ainsi d'appliquer des profils de courant, tension, ou puissance prédéfinis à l'accumulateur sous test. Ce banc peut être utilisé communément tant pour faire du cyclage et vieillir des accumulateurs que pour caractériser les éléments dégradés par des manipulations périodiques. Point de vue sécurité, le dispositif de cyclage ARBIN® réalise de façon permanente une surveillance des grandeurs électriques de l'accumulateur. Si ces dernières sortent de la fenêtre définie par l'utilisateur, le contacteur principal s'ouvre et interrompt le fonctionnement du système.



Figure C. 1 Banc d'essai BT 2000 8kW 380V

À sa disposition, le banc est doté de ports d'acquisitions externes. Nous les avons utilisés pour installer des thermocouples afin d'associer l'influence de la température externe au vieillissement des cellules. Au total, deux thermocouples sont disponibles pour chaque cellule. De manière similaire à la première campagne de tests, l'un est disposé sur l'électrode dégageant le plus de chaleur lors de la sollicitation de la cellule [52] évaluant  $T_{core}$  et l'autre sur la surface,  $T_{crust}$ . L'emplacement de ces sondes ainsi que la connectique électrique utilisée sont visibles sur la photo de la figure C.2.

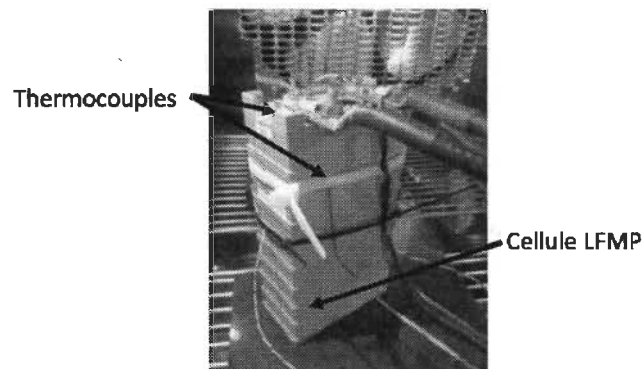


Figure C. 2 Emplacement des différents thermocouples et de la connectique pour les tests de vieillissement.

Afin d'être capable de reproduire la température externe, point essentiel de l'essai, le laboratoire AMPERE dispose d'une enceinte climatique du constructeur Vötsch®, de type VT4011. Ce système permet ainsi d'obtenir une température constante dans une enceinte où l'humidité est contrôlée. La température ambiante de l'enceinte climatique, comme la température de l'échantillon sous test, est acquise et enregistrée en permanence.

Enfin, pour les besoins de caractérisations fines, un spectromètre d'impédance électrochimique IM6 du constructeur allemand Zahner® est disponible. Ce dernier est associé à un potentiostat Zahner® PP240 qui permet dans une gamme de fréquence 10µHz-100kHz, entre autre la mesure de la résistance interne de la cellule. La figure C.3 représente de façon schématique l'organisation de ces différents instruments autour de la cellule lors des tests.

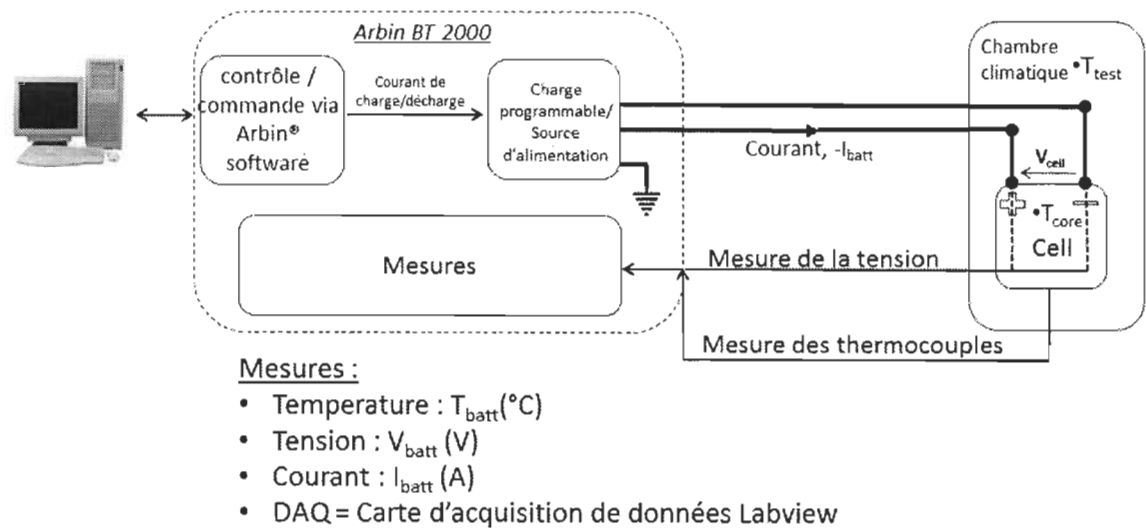


Figure C. 3 Schéma du banc d'essai réalisé pour les tests de vieillissement.

## Annexe D – Autres tests pour les essais de vieillissement à basses températures

Tout au long des tests de vieillissements accélérés, des caractérisations périodiques ont été programmées pour évaluer progressivement l'avancement des dégradations. Également, au commencement et à la fin des tests, il a été important de caractériser les accumulateurs Li-ion pour voir l'impact global du vieillissement. Cette annexe présente les protocoles pour ces caractérisations. Elles ont été effectuées pour les deux types de vieillissement : calendaire et cyclage.

### Rodage

Chacun des échantillons de test avant de se voir appliquer l'ensemble des étapes du protocole de vieillissement est déchargé jusqu'à 2.5V (tension minimale recommandée [74]) au régime de 1C. On lui applique ensuite 2 cycles de charge/décharge au même régime. Cette procédure est assimilée à un « rodage » qui permet de compléter le travail des cycles de formations de la matière active après le temps de stockage post-fabrication. La figure D.1 liste les étapes de la tâche « Rodage ».

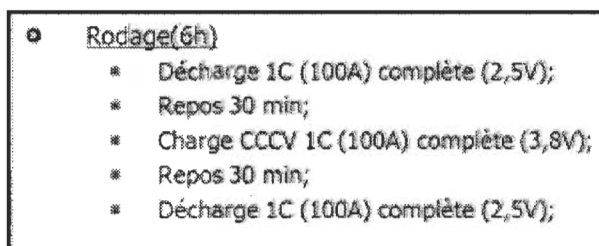


Figure D. 1 Étape de « rodage ».

### Caractérisation initiale / finale

Les cellules complètement déchargées sont ensuite caractérisées par un cycle complet de charge/décharge à faible taux de C. Afin d'être capable d'analyser et de référencer distinctement l'état initial des électrodes avant de subir de « véritables » dégradations, il est de bon ton d'utiliser un faible régime de cycle charge/décharge entre C/10 et C/20. Cependant, pour des raisons liées aux contraintes temporelles de nos expériences, le régime de C/4 (25A) semble être un bon compromis entre le temps de cyclage et la dégradation occasionnelle des électrodes due au régime de courant. De plus, pour être en mesure de réaliser une analyse de capacité incrémentale au cours du vieillissement, l'étape de caractérisation initiale/finale est contrainte de s'ajouter d'un cycle de charge/décharge au même régime de courant (1C) que la caractérisation périodique. À la suite de ces cyclages, le niveau de charge de la cellule est ramené au niveau de charge de début de test ; 60% pour le cyclage par une recharge CC-CV. Entre temps, pour les essais par cyclage, le niveau de la cellule est stoppé à 50% pour réaliser une mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique. À des fins de comparaison, cette étape de caractérisation sera également appliquée à la fois au début et à la fin du protocole.

En outre, à la suite des premières caractérisations finales, deux autres caractérisations finales supplémentaires seront réalisées en laissant l'espace d'une semaine de repos à 25°C pour observer un regain potentiel de capacité.

Enfin, nous avons choisi d'effectuer cette étape pour chaque température de test et température ambiante à des fins de comparaison. La figure D.2 recense la liste des étapes de la caractérisation initiale/finale.

- Initiale et finale à  $T_{amb}$  et  $T_{test}$
- Charge CCCV C/4 (25A) complète (3,8V);
  - Repos 30 min;
  - Décharge C/4 (25A) complète (2,5V);
  - Charge CCCV 1C (100A) complète (3,8V);
  - Repos 30 min;
  - Décharge 1C (100A) complète (2,5V);
  - Charge CCCV 1C (100A) complète (3,8V);
  - Repos 30 min;
  - « Pulse discharge test » à 1C;
  - Charge CCCV 1C (100A) complète (3,8V);
  - Repos 30 min;
  - Décharge 1C jusqu'au SOC souhaité.

Figure D. 2 Caractérisations initiale et finale.

